

# 생물고분자 물질의 기능과 물성

이 철 호

(고려대학교 식품공학과)

## I. 서 론

20세기의 플라스틱 문명이 그 성장 한계에 부딪히면서 자연계의 순환과정에서 재생산 될 수 있는 생물소재에 대한 관심이 고조되고 있다. 특히 석유 플라스틱을 대체할 수 있는 생물 고분자의 생산과 이용기술은 21세기의 기술문명을 판가름하는 핵심기술로 부상하고 있다. 이미 생분해성 필름 및 포장재와 생체 적응성 의약 및 의공재료와 같은 고부가가치의 산업용 소재들이 생물 고분자 물질로부터 만들어지고 있다<sup>1)</sup>. 이들 생물 고분자 물질들은 전혀 새로운 물질들이 아니며, 대부분 전통적인 식품소재로 사용되어 온 단백질이나 탄수화물들이며, 따라서 식품가공에 사용되어 온 방법이나 이론들이 이들 생물 신소재 생산기술에 상당 부분 적용되고 있다<sup>2)</sup>. 그러므로 21세기의 생물 소재 문명 발달에는 식품공학분야의 기여가 클 것으로 판단된다.

본 고에서는 현재 개발되고 있는 생물 고분자 물질의 종류와 특징을 개관하고 식품공학분야에서 발전시켜온 고분자물질 조직화 기술에 대하여 고찰하고자 한다.

### 생물 고분자 물질의 분류

생물 고분자 물질은 그 목적에 따라 두 가지 방법으로 정의될 수 있다. 즉 생체내에서 만들어지는 모든 고분자 물질(Biological macromolecules)을 의미하는 경우와 고분자 화학에서 처럼 생명체에서 발견되는 monomer unit를 이용하여 특정 고분자 물질로 합성된 물질(협의의 Biopolymer)을 지칭하는 경우이다<sup>3)</sup>. 전자는 광의의 biopolymer라고 말할 수 있으며 현재 산업적으로 중요하게 사용되는 생물 고분자 물질들이 대부분 이 부류에 속하는 것이다. Table 1은 현재 산업적으로 이용되는 주요 biopolymer의 종류를 분류한 것으로 단백질, 다당류, 핵산, 생체합성 polymer로 대별된다<sup>4)</sup>. 이 중 식품공학분야의 조직화 기술에 주로 사용되어온 재료는 단백질과 전분이다.

### 단백질의 분자구조적 특징

단백질의 분자간 결합, 펩타이드 전위 및 가수분해 반응 양식과 이들 반응 생성물들의 기능적 특성은 일차적으로 원료 단백질의 분자구조에 의존하게 된다. 20여종의 아미노산들이 일정한 배열순서에 의하여 아마이드 결합을 하고있는 단백질의 1차 구조는 단백질의 기능성을 결정하는 가장 기본적인 요소이다. 단백질의 아마이드 결합은 다른 플라스틱 중합체와는 달리  $\alpha$ -탄소를 중심으로

표 1. Types of some important biopolymers

Type	Structural unit	Generic names
Protein	$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{H} \\ \parallel & &   \\ -\text{C}- & \text{CH}- & \text{N}- \\ &   & \\ & \text{R} & \end{array}$	Casein, collagen, glycinin, albumin, actomyosin, immunoglobulin, myoglobin, enzymes, hormones
Polysaccharide	$\text{-O-} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Starch, cellulose, chitin, hyaluronic acid, dextran, pullulan, xanthan, gellan, glucan, zooglan, algin, karageenan, agar, plant gums
Nucleic acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{-O-}$	DNA, RNA
Polyester	$\text{-O-} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{-} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{-}$	polyhydroxybutyrate(PHB) polyhydroxyvalerate(PHV) polycaprolactone(PCL) polyglycolic acid(PG) polylactic acid(PL)

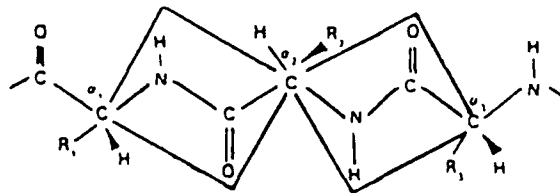


그림 1. A planar representation of the atoms around the peptide bond. The oxygen atom and the hydrogen atom are in a trans positions and are part of a rigid plane that exhibits limited rotation around the  $\alpha$ -carbons.

하여 일정 각도로 회전할 수 있으며(Fig. 1), 이 회전성이 단백질분자의 유연성과 2차 구조를 형성하는 원인이 된다<sup>5)</sup>.  $\alpha$ -탄소를 중심으로한 양쪽의 회전각  $\Phi$ 와  $\psi$ 의 크기에 따라  $\alpha$ -helix,  $\beta$ -sheet 등 다양한 단백질의 2차 구조가 결정된다(Table 2). 또한 각각의 아미노산은 그들의 측쇄구조에 따라 특징적인 분자 구조적 기능을 나타낸다. Glycine과 alanine은 측쇄가 없거나 아주 짧으므로 펩타이드 골격에 유연성을 증가시키는 역할을 한다. Proline은 측쇄가 펩타이드 골격에 다시 결합하는 형태를 취함으로써 나선형 2차 구조의 방향을 바꿈과 동시에 구조적 결속을 강화한다. Cysteine은 S-S 결합을 형성하며 serine, threonine, tyrosine 의 OH기와 asparagine, glutamine의 acid amide들이 2차 구조의 안정화에 필요한 수소결합을 제공하고 있다. Valine, isoleucine, leucine, phenylalanine 등은 소수성 측쇄를 가지므로 분자내부로 모여 소수성 영역(hydrophobic domain)을 형성함으로써 3차 구조에 기여하고 있다<sup>6)</sup>.

단백질의 분자구조를 형성하는 데에는 여러가지 결합형태가 작용하며(Fig. 2) 그 결합력은 S-S 결합과 같은 공유결합의 330~380 KJ/mole에서 van der Waals 인력의 1~9 KJ/mole로 다양하다 (Table 3)<sup>9)</sup>. 단백질 분자내 결합 형태는 단백질 가공 과정에서 분자간 결합(cross-link)형태로 나타나기도하며 이들 분자간 결합방식에 따른 결합력의 차이는 단백질 조직화물의 구조형성에 커다란

표 2. Properties of some standard polypeptide conformations

Structure	Symmetry <sup>a</sup>	Peptides/turn(n) <sup>b</sup>	Residue repeat(Å)
$\alpha$ Helix	18 <sub>5</sub>	3.06	1.50
$\beta$ Parallel	2 <sub>1</sub>	2.0	3.25
Antiparallel	2 <sub>1</sub>	2.0	3.5
$\gamma$ Helix		5.14	0.98
$\pi$ Helix		4.40	1.15
$\omega$ Helix	4 <sub>1</sub>	-4.0	1.325
Polyglycine II	3 <sub>1</sub>	$\pm$ 3.0	3.10
Poly-L-proline II	3 <sub>1</sub>	-3.0	3.12
2 <sub>7</sub> Helix	2 <sub>1</sub>	2.0	2.80
Poly-L-proline I ( <i>cis</i> peptide bond)	10 <sub>3</sub>	3.33	1.9

<sup>a</sup>Rational helices quoted.

<sup>b</sup>Positive values for right-hand, negative for left-hand helices.

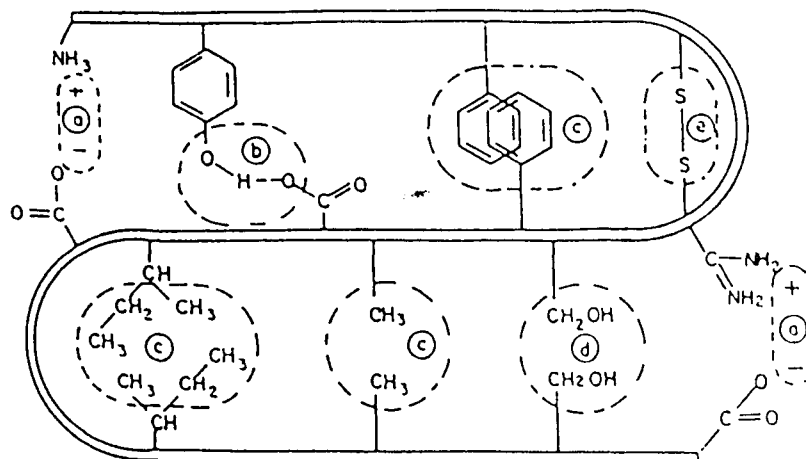


그림 2. Bounds which stabilize protein structure. (a) Electrostatic interaction; (b) hydrogen bonding between tyrosine hydroxyl and carboxyl groups on side chains; (c) hydrophobic interaction of nonpolar side chains caused by mutual repulsion of solvent; (d) dipole-dipole interaction (e) disulfide linkage, a covalent bond. Hydrogen bonding between carbonyl and amide groupings of peptide bonds is exist.

영향을 미치게 된다<sup>7)</sup>. 단백질 분자간에 작용하는 이들 반응력들은 단백질의 수용성, 유화성, 젤화 능력과 같은 기능성을 좌우하는 요소가 된다<sup>8)</sup>.

단백질 조직화 기술

단백질의 조직화 기술은 이미 서양의 치즈나 동양의 두부 제조에서부터 시작되었다고 볼 수 있다. 일본의 전통식품인 고리두부는 두부를 빙점 부근의 저온(-5°C 내외)에서 냉동 저장하였다가

표 3. Linkages and interactions involved in stabilizing protein conformation

	Energy, KJ/mol	Distance of interaction(Å)	Disrupting agents
Covalent bonding (-S-S-)	330-380	1-2	Reducing agents
Electrostatic interactions	42-84	2-3	Salts, high or low pH
Hydrogen bonding	8-30	2-3	Urea, detergents, heat
Hydrophobic interactions	4-12		Detergents, organic solvents, urea, guanidine-HCl, cooling
van der Waals attractive forces	1-9	3-5	

해동시킴으로서 스폰지 형태의 조직화 단백질을 얻는 것으로 동결 조직화 기술의 효시가 되고 있다<sup>9)</sup>. 1907년 Kellogg는 밀 글루텐, 카제인, 식용유를 혼합하여 가열처리 함으로써 인조육을 만드는 최초의 미국 특허를 받았다<sup>10)</sup>. 1930년대에는 미국의 Ford 자동차 회사에서 콩단백질로부터 plastic을 만들어 Ford Model A 승용차의 계기판 제작과 차체까지도 만들었던 기록이 남아있다<sup>11)</sup>. 1954년에는 Boyer가 방적기술을 이용한 콩단백질 섬유제조방법으로 미국 특허를 받았으며<sup>12)</sup> 그 후 plastic 공업에서 사용되던 extruder를 개조하여 압축성형에 의한 단백질 조직화 기술이 개발되었다<sup>13)</sup>.

단백질의 조직화는 넓은 의미로 보면 단백질분자의 분자간 결합이나 중합에 의한 분자량의 증가와 용해도의 감소로 나타나는 모든 변형을 포함할 수 있다. 여기에는 단백질 중합 플라스틱, 단백질(protein fiber), 단백질 필름, 인조육 등을 들 수 있다. 단백질 polymer 가공법은 고분자물질을 일단 용융상태로 만든 후 분자간 cross-link를 형성시키고 원하는 형태로 성형한다는 점에서 plastic 가공원리와 동일하다. 그러나 단백질은 용점이 합성 polymer보다 높고 균일하지 않으며 열용융점과 분해점의 한계가 명확하지도 않다. 따라서 단순한 extrusion-casting에 의하여 필름형성이나 plastic sheet를 만들어낼 수 없다. 또한 단백질분자는 친수성이 강하므로 일반 plastic의 소수성 재질과는 커다란 물성차이를 나타낸다.

단백질 polymer의 용융은 수분을 다소 함유한 상태에서 열처리를 하거나 알칼리 수용액이나 친수성 용제를 이용하여 용해하는 과정을 거치게 된다. 단백질의 열용융 과정을 보면 70~80°C에서 분자내의 S-S 결합이 끊어지기 시작하며 나선형구조가 개열된다<sup>14)</sup>. 이 때 일부 열에 민감한 단백질은 불용성이 된다. 80~100°C에서는 단백질의 2차 구조까지 크게 개열되며 S-S 결합은 대부분 상실된다. 100~150°C에서 lysine과 cysteine이 분해되며 serine과 threonine이 손상되고 lysine과 arginine의 측쇄는 glutamic acid와 aspartic acid의 카복실기와 반응하거나 amide와 반응하여 isopeptide cross-link를 형성한다. 또한 분자간 S-S 결합이 형성된다. 200~250°C에서는 모든 아미노산이 pyrolysis되며 300°C 이상에서는 발암성 pyrolysis 산물들이 형성된다. 대두단백질의 경우 가열 105°C까지는 수용성이 급격히 감소하나 105°C에서 150°C까지의 가열에 의하여 수용성이 서서히 증가하며 150°C 이상에서는 수용성이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있으며 이것은 150°C 이상에서 pyrolysis가 일

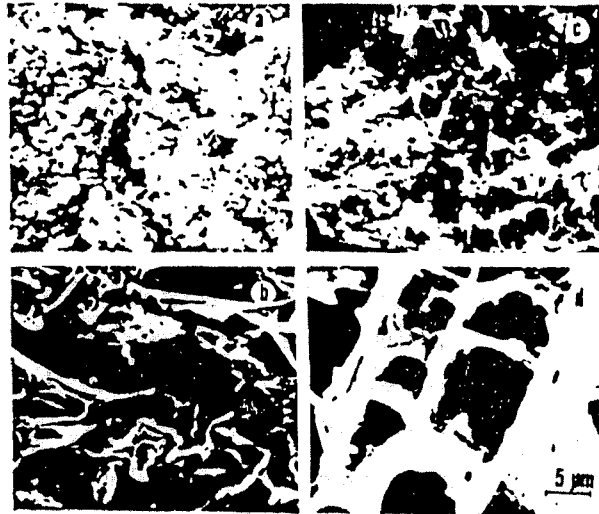


그림 3. Soybean aggregates freeze-dried without glutaraldehyde fixation as observed through SEM. (a) Unheated protein, isoelectric precipitates (b) Unheated protein, calcium precipitates (c) Heated protein, isoelectric precipitates (d) Heated protein, calcium precipitates. All are in the same magnitude

어니는 것을 입증하고 있다<sup>15)</sup>. Extrusion에 의한 단백질의 조직화 공정에 적용되는 온도가 150°C 내외인 것은 바로 단백질의 열용융과 분자간 cross-link 형성이 최대가 되고 pyrolysis가 일어나지 않는 점을 선택하고 있는 것이다.

단백질의 알카리 용융은 단백질섬유나 필름의 제조에 널리 이용되는 공정이다. 단백질은 강산이나 알카리 용액에 용해되나 강산에서는 단백질분자의 손상이 크게 일어나므로 일반적으로 알카리 용액을 이용한다<sup>16)</sup>. 대부분의 구형 단백질은 pH 11 부근에서 unfolding 되어 random coil로 되며 pH가 11 이상이 되면 용액의 점도도 급격하게 증가한다. 이 상태에서 단백질의 소수성 영역은 대부분 노출되거나 일부 해체되어 섬유 spinning 과정이나 film casting 과정에서 분자간 소수성 연합이 크게 일어날 수 있다. 그러나 pH 12.8에 도달하면 점도는 다시 급격하게 감소되는데 이는 소수성 영역이 완전히 해체되고 peptide 결합이 일부 붕괴되는 것을 의미한다<sup>17)</sup>.

현재 주로 사용되고 있는 단백질 조직화 기술을 상술하면 아래와 같다.

#### (1) 동결 조직화 기술

동결과정에서 미동결수 중의 이온농도가 급격히 증가함으로 이와 접촉한 단백질은 크게 변성을 일으키게 되며 용해도는 감소하게 된다. 단백질젤을 빙점 부근(-5°C)에서 서서히 동결하면 변성된 단백질들은 어름결정이 성장함에 따라 한쪽으로 몰리게 되며 어름의 부피증가에 의하여 증가된 내부 압력이 단백질의 분자간 결합을 촉진하게 된다. 이와 같이 고착된 단백질 구조가 해동 후 어름 결정이 녹아 제거된 뒤에도 그대로 남아 해면상의 단백질 망상구조를 만들게 된다<sup>18,19)</sup>. 이때 형성되는 망상구조의 형태와 강도는 단백질의 분자량과 unfolding 정도 및 젤형성에 작용하는 반

응력의 크기에 좌우된다. Fig. 3은 열처리 정도와 응고체의 종류가 다른 대두단백질 젤(두부)로 만든 냉동 조직화물의 주사식 전자현미경 사진이다<sup>20</sup>. 열처리 되지않은 구형단백질에서는 망상구조가 형성되지 않으며 열처리하여 unfolding된 단백질의 경우 van der Waals force에 주로 기인되는 등전점 침전 젤보다 공유결합에 의한 칼슘 침전 젤이 더 굵고견실한 망상구조를 형성함을 알 수 있다.

## (2) Spinning 기술

섬유산업의 방적기술을 식품에 도입한 단백질 섬유 제조 기술은 1954년 Boyer가 개발한 후 꾸준히 발전하여 현재 미국에서는 이 기술에 의한 인조햄, 베이컨, 런천미트 등이 산업적으로 생산되고 있다<sup>21</sup>. 강알칼리용액(pH 10~11)에 15~18%의 분리대두단백을 용해하여 만든 alkaline dope를 직경 0.01 cm 내외의 구멍을 가진 spinneret를 통하여 응고조로 뽑아낸다. 식염(20%)과 초산(1 N) 혼합액으로된 응고조에서 단백질은 응고되어 섬유화되며 응고조 반대쪽에서 감아 올리게 된다<sup>22</sup>. 단백질 섬유의 물성은 원료단백질의 분자량, alkaline dope의 pH, 단백질 농도, 응고조의 조성, 감개의 신연도(잡아 당기는 정도) 등에 따라 변한다. 단백질 농도가 증가할 수록, 신연도가 증가할 수록 섬유의 견고성, 인장강도 및 안정성이 증가한다<sup>23</sup>. 단백질 섬유로 인조육을 만들기 위하여 이들 섬유들을 결합제로 결합하고 색, 향미, 안정제, 영양소 등을 첨가하여 육질과 유사하게 만든다.

## (3) Extrusion 기술

Extrusion-cooking에 의한 조직화 방법은 분말상태의 단백질원료를 extruder에 투입하여 고온, 고압, 강한 증밀압하에서 열용융시키고 일정 형태의 die를 통하여 밀어냄으로서 분자간 cross-link의 형성, 분자 배열 및 성형이 동시에 이루어지게 하는 조작이다<sup>24</sup>. 주로 탈지대두박분이나 분리대두 단백을 이용하여 조직화 식물단백(Texture Vegetable Protein, TVP)을 만드는 대표적인 공정이다. 우리나라에서도 현재 3개 이상의 제조회사에서 TVP가 생산되고 있으며 돼지고기등 육류 대용품으로 여러가지 식품에 첨가 이용되고 있다<sup>25</sup>.

Extrusion에 의한 조직화를 위한 원료 단백질의 조건은 원료의 단백질함량이 50% 이상이 되어야하며 단백질 수용도(NSI)가 50~70%의 비교적 열처리를 덜 받은 원료이어야 한다. 또한 원료중 수용성 탄수화물 함량은 30% 이하, 지방함량 1% 이하인 것이 바람직하다. 그러나 최근에는 twin-screw extruder를 이용하여 지방함량 20% 수준을 함유하고 있는 전지대두(whole soybean)로부터 조직화 단백질을 얻거나 생선육(surumi)를 원료로한 재조합 고급식품을 생산하는 기술이 개발되고 있다<sup>26</sup>.

Extrusion cooking에 의한 조직화 과정에서 단백질은 대부분 불용성이 되며 가수복원하면 육질과 유사한 점탄성을 나타낸다. 이러한 구조적 결속력은 주로 열가소성 압출공정에서 형성되는 단백질 분자간 소수성 연합, 수소결합 및 S-S 공유결합에 의한다. 그러나 온도가 180°C 이상이 되면 분자간 peptide 결합에 의한 중합(polymerization)이 일어난다<sup>27</sup>.

## (4) 단백질 필름 제조기술

단백질 필름 제조기술의 기원은 아마도 중국에서 전통적으로 만들어온 유바(yuba)에서 찾을 수

표 4. Permeabilities of protein films

	Thickness <sup>a</sup>	O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	water, vapor <sup>c</sup>
corn-zein	0.1-0.31	0.15-0.52	1.71-3.71	0.089-0.133
wheat protein	0.23-0.42	0.11-0.28	0.70-3.56	0.603-0.630
low density polyethylene	-	11.3-37.2	22.3-22.34	0.00055
polyvinyl chloride	-	1.80-6.52	12.4-23.6	0.00071

<sup>a</sup>Thickness for water vapor varies slightly, see ref. 32

<sup>b</sup>Unit of permeability, 10<sup>-15</sup> lm/m<sup>2</sup>

<sup>c</sup>Unit of permeability, ngm/m<sup>2</sup>

있을 것 같다. 유바는 두유를 대기 중에서 가열할 때 표면에 형성되는 단백질막을 걷어내어 말린 것으로 일종의 protein-lipid film인데 이것을 여러겹 포개어 조미한 것을 대용육으로 사용하여 왔다<sup>9)</sup>. 최근에는 단백질로부터 식용필름(edible film)을 만들어 과채류의 저장등 특수 목적의 고부가가치 제품으로 개발하는데 관심이 모아지고 있다.

소세지 케이싱으로 사용되는 콜라겐 필름이 대표적인 것이며 collagen을 가수분해하여 만든 젤라틴도 gel화 능력이 우수하여 coating 재료 혹은 캡슐제조에 사용되고 있다<sup>28)</sup>.

그러나 젤라틴, 카제인, serum albumin, ovalbumin 등으로 만든 필름들은 수분차단능력이 불량하여 그 용도에 크다란 제한을 받고 있다. 수분차단능력을 개선하기 위하여 젖산이나 탄닌산을 첨가하여 cross-link의 수를 증대시키는 방안이 연구된 바 있다<sup>29)</sup>. 또한 gelatin에 gum arabic을 첨가하여 coacervate complex를 만들고 calcium 이온을 가하여 cross-link를 형성시키는 방법들도 연구되고 있다<sup>30)</sup>. 밀 글루텐이나 옥수수 zein을 이용한 film 제조에서는 단백질을 알콜용매에 녹인 후 glycerin과 같은 plasticizer를 첨가한다<sup>31)</sup>. Table 4는 이들 edible film의 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 투과율을 합성수지 film과 비교한 것이다. 단백질 필름은 O<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub> 투과율이 plastic film 보다 낮으나 수분투과율은 매우 큰 것을 알 수 있다. 이중 zein 필름은 수분투과율이 비교적 낮아 토마토의 포장저장에 효과가 있는 것으로 보고되고 있다<sup>32)</sup>.

최근 생분해성 고분자 필름의 제조에 세계적인 관심이 집중되고 있어 이 분야의 연구가 크게 활성화 될 것으로 기대된다. 그러나 이들 생물고분자들은 용점이 일정하지 않아 extruder를 이용한 film 성형이 어려워 아직 회분식 용매증발방식의 실험실규모 연구 수준을 벗어나지 못하고 있다.

#### 전분의 분자 구조적 특징

전분은 식물체 세포내 저장 에너지 원으로 존재하는 amylopectin과 amylose의 복합물로서 이들은 모두 glucan polymer이다. 아밀로즈는 α-1,4-glucopyranose의 선형 고분자 물질이며 아밀로펙틴은 α-1,4 결합의 직쇄에 glucose 단위 24~30개 마다 α-1,6 결합의 분자를 가지고 있는 polymer로서 Fig.4와 같이 cluster model의 구조로 설명되어지고 있다<sup>33)</sup>.

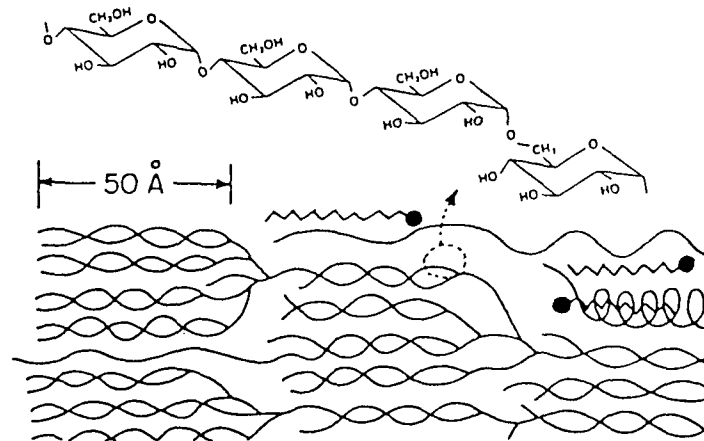


그림 4. structure of starch molecule.

표 5. Properties of Commercial Starches

Source	Amylose	Length	Granule Size Range( $\mu\text{m}$ )
	%		Diameter
Barley	22	2-3, 35-40	16.5
Waxy Barley	0	—	—
Corn	28	5-30	14.3
Amylomaize	70-75	4-22	10.0
Waxy maize	0.8	5-28	14
Potato	20	10-100	35
Rice	18.5	—	—
Waxy Rice	0	2-13	5.5
Waxy Sorghum	0	4-27	16.5
Tapioca	16.7	3-28	14
Wheat	26	3-35	16.5

전분의 종류에 따라 amylose와 amylopectin의 함량비는 다양하며 대개 20 : 80 수준이나 찹쌀, 찰옥수수, 차조 등은 100% amylopectin으로 되어 있다. 최근에는 amylose 함량이 특이적으로 높은 옥수수(Amylomaize) 변이종이 만들어져 생분해성 포장 재료 제조에 이용되고 있다(Table 5)<sup>34)</sup>.

전분입자의 크기와 모양은 식물의 종류에 따라 크게 다르나 공통적으로 결정구조 사이에 비결정구조를 가지므로 birefringent이며 편광(polarizing) 현미경 밑에서 특징적인 십자 모양(maltese cross)을 나타낸다<sup>35)</sup>.

전분의 가공에서 호화현상(gelatinization)은 대단히 중요하다. 고수분계에서 전분의 호화는 2단계로 일어나는데 1단계로 50~60°C 에서 전분입자의 팽윤현상이 일어나고 2차적으로 80~95°C 에서 팽윤된 입자의 파열과 수용화(solubilization)가 일어난다. Amylopectin의 함량이 높으면 호화된



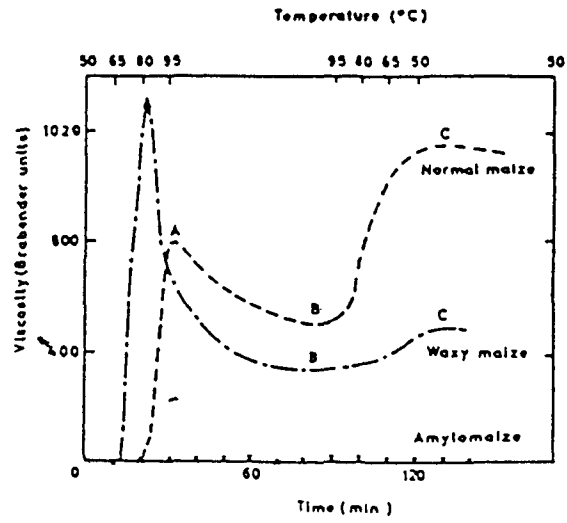


그림 5. Paste Viscosity measured in a Brabender amylograph, for normal maize, waxy maize and amylo-maize.

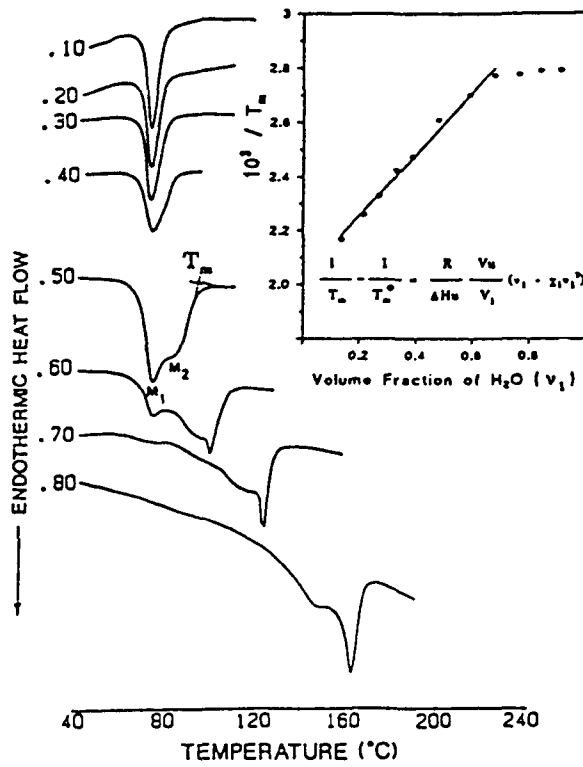


그림 6. Melting Profiles of Waxy Rice Starch at various weight fractions of starch solids. Inset shows plot of melting data according to the Flory theory.

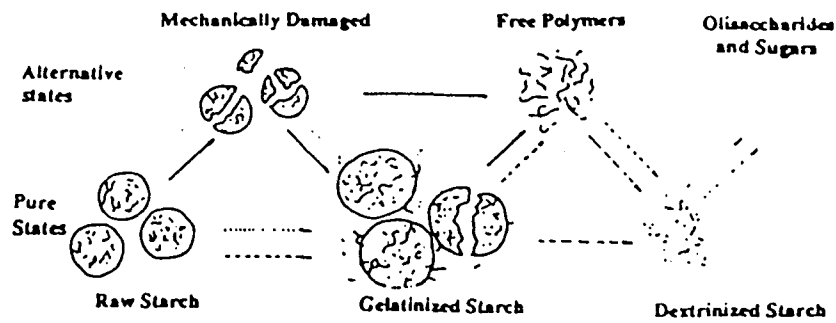


그림 7. Proposed Model of starch degradation during extrusion.

→ represents shear, ----→ heat, .....→ moisture. From Gomez and Aguilera (1984).

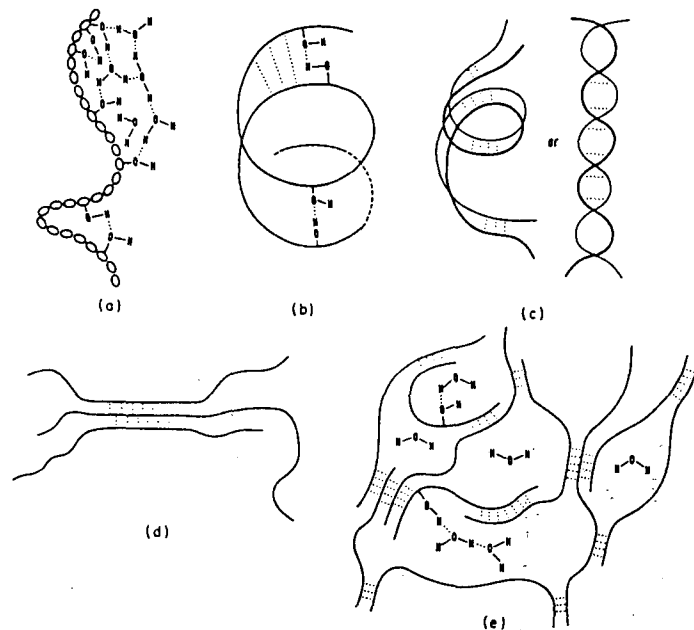


그림 8. Schemes of intermolecular hydrogen bonding of polysaccharides.

전분용액의 점도는 대단히 높으나 곧 약화되며, amylose 함량이 높으면 Fig. 5에 보이는 바와 같이 setback 현상이 크게 일어난다. Amylomaize에서는 paste viscosity가 나타나지 않는다<sup>36)</sup>.

저수분계에서는 호화가 크게 저해를 받는데 수분함량 50% 이하에서는 DSC의 endotherm peak가 두개 이상이 나타나며 수분함량이 낮아질수록 endotherm이 나타나는 온도가 높아진다<sup>33)</sup>. Fig. 6에서  $M_1$ 은 전분의 비결정부위가 호화되는 점이며  $M_2$ 는 결정부위가 용융되는 점이라고 생각한다. 또한 저수분계에서는 glass transition temperature( $T_g$ )를 가지는데 이것은  $T_m$ (용융점) 보다 낮은 온도 즉 endotherm이 나타나기 전에 생기는 변곡점이라고 보고있다. 저수분계에서 전분입자는 강한 shear field에 의하여 분자간 결합의 기계적 붕괴가 일어난다. 강한 충밀림 변형력은 온도보다 더욱 강력하게 분자 절단을 일으키며 이것은 호정화(dextrinization)현상으로 나타난다. 따라서 저수분

표 6. Comparison of Extrude Starches with Commercial Styrofoam Loose Fill

Sample	Cell Structure by SEM	Resilience (%)	Compressibility (g/cm <sup>2</sup> )
Waxy Starch(0%)*	open	brittle	>1000
Corn Starch (20%)	open	brittle	>1000
Hylon V(50%)	sl. closed	0.0(crushed)	192
Hylon VII (70%)	sl. closed	68.3	128
Hylon V, 5% P.O.**	closed	66.4	703
Hylon VII, 5% P.O.	closed	73.2	508
EPS Loose Fill***	closed	73.8	588

계에서 강한 충밀림이 적용되는 extrusion 공정에서 전분의 수용성은 증가하나 점도는 감소하게 된다. Fig. 7은 이러한 현상을 도식으로 나타낸 것이다<sup>37)</sup>.

### 전분 조직화 기술

전분의 조직화는 호화된 전분 분자의 삼차원적 구조를 고정화시키는 이른바 젤화 기작이 주를 이룬다. 고수분계에서 호화된 전분은 분자간 수소결합에 의하여 cross-link를 형성하며 이들 cross-link된 분자들이 나란히 배열되면 결정성 마이셀(micelle)을 형성하게 되며 이 부위는 소수성을 띄며 전분젤의 삼차원적 network을 형성하는 접합점(Junction jone)이 된다(Fig 8)<sup>38)</sup>.

젤이 형성되면 분자간 수소결합의 수는 더 증가하게 되며 젤의 부피가 감소하고 경도가 증가하는 syneresis 현상이 일어난다. 이 현상을 retrogradation이라 하며 이 현상은 amylose 함량이 높을수록 커지며 amylopectin에 의하여 저해 받는다.

고수분계에서는 전분젤이나 전분 필름이 만들어지나 저수분계에서는 extrusion 혹은 puffing에 의하여 다양한 조직화 물질이 제조된다.

#### (1) Extrusion process

Extrusion puffing의 경우 전분입자는 저수분 상태에서 고온의 강한 충밀림과 급격한 압력 저하를 경험하게 된다. 이 과정에서 전분분자는 부분 호화 및 덱스트린화를 동반하는 열용융 상태가 되면서 일정 방향으로 배열되고 annealing 현상과 분자간 수소결합에 의한 강한 cross-link를 형성하게 되며 냉각 건조에 의하여 그 구조가 고정된다. 이 공정은 1950년대 이후 식품공업에서 extrusion-cooking에 의한 스펙 식품 제조에 널리 사용되고 있다<sup>39)</sup>.

최근에는 식품공업에서 발전하여 온 extrusion 전분 가공 방법을 이용하여 여러가지 생분해성 플라스틱 소재를 제조하고 있다. 그 중에서 대표적인 것이 포장충진재(loose-fill)이다. 여기에는 새로 육종된 High amylose 옥수수 전분이 주로 이용되며 90% 이상의 옥수수 전분과 소량의 첨가제를 혼합하여 extruder 내에서 고온, 고압, 고충밀림 변형을 일으켜 사출하여 낸다. 이와 같이 만든 loose-fill은 air-cell이 잘 막혀진 저밀도 팽화물질로서 탄력성이 높아 충격 흡수용 포장재의 기능을

할 수 있게 된다<sup>40)</sup>. 물성 조절용 첨가제에는 비수용성 물질이나 소수성 재질을 사용하여 제품의 흡습성과 수용성을 낮추고 탄력성과 신축성을 향상시키고 있다(Table 6). Extruder를 이용한 전분 loose-fill은 기존의 expanded poly styrene loose-fill과 비교하여 생산비가 경쟁할 수 있는 정도이며 현재 미국이나 유럽에서 대량생산되고 있다<sup>41)</sup>. 충격흡수용 포장재는 loose-fill 이외에도 골판지 대용으로 사용하는 foamed sheet와 성형구조물(molded goods) 등이 사용되고 있으며 1990년 미국내에서 이들 제품의 시장 규모는 약 3억 5천 불로 추산되고 있다.

## (2) Biodegradable starch film process

전분을 이용한 생분해성 필름 제조 기술에 관하여 지난 10여년 동안 많은 연구가 이루어졌다. 이들 방법을 크게 두 가지로 나누면 기존의 PE 및 PVC 필름 제조에 생전분 입자를 석유 합성 폴리머의 6~20% 첨가하여 생분해성 필름을 만드는 것과 호화 및 부분 변성된 전분을 50% 이상 이용하여 필름을 만드는 방법이 있다<sup>42)</sup>.

생전분 첨가법은 값싼 옥수수 전분에 실리콘 처리를 하여 수분을 흡수하지 못하도록 한 후 수분함량 1% 수준으로 건조한 후 자동산화제(auto oxidant) 등으로 표면처리하였다. 이와 같이 처리된 전분입자를 polyolefin의 6~20% 수준 첨가하여 필름을 제조하면 필름의 강도나 소수성에 큰 변화를 주지 않으면서 토양내에서 빨리 분해되는 생분해성 필름을 제조할 수 있다.

첨가된 자동산화제는 토양내의 금속 이온과 작용하여 과산화물을 만들고 이것이 polyolefin 분자의 결합을 끊어주는 역할을 하므로써 석유 고분자물의 분해를 촉진하여 그대로는 100년 이상이 걸리는 분해 기간을 4년 이내로 줄일 수 있다고 한다<sup>43)</sup>.

변성된 호화 전분을 주성분으로 하여 생분해성 필름을 제조하는 방법에는 polyethylene-co-acrylic acid(EAA)나 저밀도 polyethylene 에 40~60% 량에 해당하는 호화전분을 첨가하여 PE-호화전분 혼합 수용액을 전통적인 방법으로 film casting을 하거나 extrusion 또는 blowing 방법으로 성형하는 것이다. Starch/polyethylene alcohol 필름도 연구되고 있는데 64% 전분, 16% polyvinylalcohol, 20% glycerol을 혼합하여 필름을 만들고 PVC로 coating한 농업용 생분해성 필름도 제시되고 있다<sup>44)</sup>.

## (3) Injection molding process

전분을 extrusion한 후 injection mold에 투입하여 성형제품을 만드는 공정은 최근 급속히 발전하고 있다. 일반 전분이나 고아밀로즈 전분을 extruder 내의 고온, 고압에서 열용융시킨 후 특정 구조를 가진 injection mold 에 투입하여 전분 캡슐, 일회용 컵, 접시, 골프팁 같은 제품을 만들 수 있다<sup>45,36)</sup>. 현재 controlled-release drug 제조용 전분 캡슐 제조는 실용화되고 있으며 전분막의 쉽게 깨어지는 성질을 개선하기 위하여 glycerol이나 sorbitol과 같은 plasticizer를 첨가한다.

# III. 결 론

전통적으로 식품공업에서 사용하여 온 다당류, 단백질, 지질 등의 생물고분자 물질들이 타분야의 산업 소재로 가공되고 이용되는 추세가 급속히 진전되고 있다. 셀룰로오즈, 카이틴 등 식품산업

폐기물로 버리던 재료들이 생분해성 필름, 인조 피부, 폐수 처리제 등 고부가가치의 제품으로 만들어지고 있다. 스낵용 과자를 만들던 extrusion 공정이 생분해성 포장재나 일회용 식기를 만드는데 이용되고 있다. 이와 같이 현재의 plastic 문명을 대치할 21세기의 생물소재문명은 식품공학분야에서 서서히 나타나고 있다. 생물소재의 이용과 가공을 주 연구 대상으로 하여온 식품공학분야 특히 식품 extrusion 기술, 식품조립기술, 생물고분자공학 분야는 앞으로 전개되는 생물학적 산업혁명의 모체가 될 것으로 기대되고 있다.

## 참고문헌

1. Evans, J.D. and Sikdar, S.K., Biodegradable plastics; An idea whose time has come ?, *Chemtech* **1**: 38-42 (1990).
2. Sandford P.A. and Baird J., Industrial utilization of polysaccharides, in G.O. Aspinall, *The Polysaccharides*, Vol. 2, Academic Press, New York, p.411-490 (1983).
3. Walton, A.G. and Blackwell, J., *Biopolymers*, Academic Press, New York (1973).
4. Lee, C.H., New frontiers in biopolymer production and processing, *Proceeding of The 1st International Symposium on the Development of Natural Resources and Environmental Preservation*, Korea University, Seoul, October 13-18, p.91-103 (1992).
5. Walton, A.G. and Blackwell, J., *Biopolymers*, Academic Press, New York, p.19-32 (1973).
6. Schulz, G.E. and Schirmer, R.H., *Principles of Protein Structure*, Springer-Verlag, New York (1979).
7. Lee, C.H. and Rha, C.K., Microstructure of soybean protein aggregates and its relation to the physical and textural properties of the curd, *J. Food Sci.*, **43**, 79 (1978).
8. Yada, R.Y., Proteins; denaturation and food processing, in Ref. 2, p.2191.
9. Watanabe, T., Ebine, H. and Okada, H., 1974, New protein food technologies in Japan, in *New Protein Foods*, ed. A.M.Altschul, Vol.1A, Academic Press, New York.
10. Kellog, J.H., *Food Product*, U.S. Patent **868**, 371.
11. Spaeth, R.S., 1974, Vegetable proteins, Part III, early soy protein research, *Food Product Development*, **8**(3), 41-42.
12. Boyer, R.A., 1954, High protein food product and process for its preparation, U.S. Patent **2**, 682, 466.
13. Harper, J.M., 1981, *Extrusion of Foods*, Vol.1, CRC Press.
14. Richardson, T. and Finley, J.W., 1985, Chemical changes in Food During Processing, AVI, Conn. USA, p.453.
15. Saio, K., Terashima, M. and Watanabe, T., 1975, Food use of soybean 7s and 11s proteins changes in basic groups of soybean proteins by high temperature heating, *J. Food Sci.*, **40**, 541.
16. Lee, C.H. and Rha, C.K., 1979, Rheological Properties of proteins in solution, in *Food Texture and Rheology*, ed. P. Sherman, Academic Press, p.245.
17. Ishini, K. and Okamoto, S., 1975, Molecular interaction in alkali denatured soybean proteins, *Cereal Chem.*, **52**, 9.
18. Lee, C.H. and Rha, C.K., Application of scanning electron microscopy for the development of materials for food, in *Studies of Food Microstructure*, ed. D.N. Holcomb and M. Kalab, Scanning Electron Microscopy, Inc., IL, USA, p.17 (1981).
19. Lawrence, R., Consolacion, F. and Jelen, P., Formation of structured protein foods by freeze texturiza-

- tion, *Food Technol.*, **40**(3) 77 (1986).
20. Lee, C.H. and Rha, C.K., Microstructure of soybean protein aggregates and its relation to the physical textural properties of the curd, *J. Food Sci.* **43**, 79 (1978).
  21. Horan, F.E., Protein texturization, in Food Proteins, ed. J.R. Whitaker and S.R. Tannenbaum, AVI, Westport, Conn. USA, p.484 (1977).
  22. Pearson, A.M., Soy proteins, in Developments in Food Proteins-2, ed. B.J.F. Hudson, Applied Science Publ., London, p.67 (1983).
  23. Byun, S.M., Kwon, J.H., Kim, C.J. and Lee, Y.H., Soy protein fiber formation, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **10**, 143 (1978).
  24. Noguchi, A. and Isobe, A., Protein texturization by extruder, in Food Extrusion Technology vol.2, YuRim MoonHwasa, p.125 (1988).
  25. Lee C.H., Application of extrusion cooking to traditional Korean foods, in Food Extrusion Science and Technology, ed. J.L. Kokini, C.T. Ho and M.V. Karwe, Marcel Dekker, Inc., New York, p.711 (1992).
  26. Noguchi, A., Extrusion cooking of high-moisture protein foods, in Extrusion Cooking, ed. C. Mercier P. Linko and J.M. Harper AACC, p.321 (1989).
  27. Stanley, D.W., Protein reactions during extrusion cooking, in Ref., **26**, p.343, (1989).
  28. Kester, J.J. and Fennema, O.R., Edible films and coatings, a review, *Food Technol.*, **40**(12) 47 (1986).
  29. Kumins, C.A., Transport through polymer films, *J. Polymer Sci., Part C.* **10**:1 (1965).
  30. Deasy, P.B., Microencapsulation and Related Drug Processes, *Marcel Dekker Inc.*, New York (1984).
  31. Gennadios, A. and Weller, C.C., Edible films and coatings from wheat and corn proteins, *Food Technol.*, **44**(10) 63 (1990).
  32. Park, H.J., Edible coatings for fruits and vegetables, Determination of gas diffusivities, prediction of internal gas composition and effects of the coating on shelf life, Ph.D. Thesis, Univ. of Georgia (1991).
  33. Biliaderis, C.G., Structure and phase transitions of starch in food systems, *Food Technology*, **46**(6), 98-109 (1992).
  34. American Excelsior Co., Eco-Foam TM, AEC Form #045 (1990).
  35. Hodge, J.E. and Osman, E.M., Carbohydrates, pp 102-114, In: OR Fennema (ed), Food Chemistry, Marcel Dekker Inc., New York (1976).
  36. Kokini, J.L., Lai, L-S and Chedid, L.L., Effect of starch structure on starch rheological properties, *Food Technology*, **46**(6), 124-139.
  37. Gomez, M.H. and Aguilere, J.M., A physico-chemical model of corn starch, *J. Food Sci.*, **49**, 40-43.
  38. Rees, D.A., Structure, conformation and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, **24**, 267-331 (1969).
  39. 이철호, 김동철, 전제현, 김철진, 김종배, 김재득, 손중천, 식품 Extrusion 기술, 유림문화사 (1987).
  40. Altieri, P.A. and Lacourse, N.L., Starch-based protective loose fill material, U.S. Patent **4**, 863, 655 (1990).
  41. Frey, H.E. and Star, S., *Chemical Economic Handbook*, **580**, 1501, December (1988).
  42. Roper, H. and Koch, H., The role of starch in biodegradable thermoplastic materials, *Starch*, **42**: 123-130.
  43. Evans, J.D. and Sikdar, S.K., Biodegradable plastics; An idea whosetime has come ?, *Chetech*, **1**: 38-42.
  44. Orey, F.H., Westhoff, R.P. and Russell, C.R., Biodegradable films from starch and ethylene-acrylic acid copolymer, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **16**: 305-308.
  45. Eith, L., Stepto, R.F.T., Tomka, I. and Wittwer, F., The injection-moulded capsule, *Drug Development*

- and Industrial Pharmacy, **12**: 2113-2126.
46. Stepto, R.F.T. and Tomka, I., Injection moulding of natural hydrophilic polymers in the presence of water, *Chimia*, **41**: 76-81.