

국내외기술정보

가식성필름/코오팅을
이용한 식품포장(II)

홍 석 인
산업화연구부

6. 단백질 필름 : 종류, 제조방법,
특성 및 적용

Polypeptide를 가식성 필름 소재로 이용하고자 하는 연구는 다당류만큼 폭넓게 이루어지지는 않았다. 콜라겐의 경우 소세지나 기타 육제품의 껍질로 사용되고 있는데, 가식성이기는 하나 물에 불용성이어서 일반적으로 제품을 먹기전에 제거하는 실정이다. 밀의 불용성 단백질 성분인 wheat gluten은 polypeptide 분자들의 복합체로서 구형단백질(globular proteins)이라고 생각되며, gluten의 응집성(cohesiveness)과 탄성(elasticity)에 의해 밀반죽의 성형 및 필름 제조가 가능하다. Zein은 옥수수 단백질로서 수용성 알코올 용액에 녹였다가 증발시키면 딱딱하고 광택이 나며 기름이 배지 않는 코오팅을 형성할 수 있는 특징이 있다.

1) 젤라틴(gelatin)

젤라틴은 콜라겐에서 유래한 단백질로 18종류의 아미노산이 peptide 결합으로 연결되어 있으며, 염기성 guanidine과 산성 carboxylic기가 노출되어 있는 긴 분지형 분자이다. Deasy에 따르면 등전점은 제조방법에 따라 달라진다고 한다. 따뜻한 수용성 젤라틴 현탁액을 냉각시키면 열 가역성 젤이 형성되는데, 이러한 젤화기작에는 아미노산 측쇄사슬내의 amino

기와 carboxyl기 사이에서의 이온결합 생성과 그에 따른 수소결합의 생성 등이 중요한 역할을 한다.

Klose 등은 절단한 돼지고기를 냉동저장하기에 앞서 표면에 젤라틴을 코오팅하여 제한적이거나 산패방지효과를 거두었으며, 항산화제를 젤라틴 층에 첨가한 경우 효과가 훨씬 향상되었다고 보고하였다.

건조된 gelatin, casein, serum albumin 및 ovaalbumin 필름의 수분차단성을 Guilbert가 측정하였는데, 각 재질 모두가 불량한 차단성을 갖었다. 이에 lactic acid, tannic acid 또는 이온화칼슘을 polypeptide chains과 교차결합시켜 차단성을 향상시키고자 하는 시도가 있었다. 일반적으로 합성고분자에서는 교차결합에 의해 고분자 사슬의 운동성이 저하되고 이로 인해 기체와 수분차단성이 증가한다. 실험결과, 칼슘이온처리는 단백질 필름의 수분차단성에 아무런 영향도 미치지 못하였으나, 산처리는 수분차단성을 향상시켰다. 필름을 성형하기 위해 종종 젤라틴과 아카시아(gum arabic)를 함께 사용하기도 한다. 아카시아는 식물체에서 유래되는 일종의 hydrocolloid로서 주로 L-arabinose(30%), L-rhamnose(11%), D-galactose(37%)와 D-glucuronic acid(14%)의 중합체로 구성되어 있다. 상당량 노출되어 있는 관능기가 오로지 carboxylic acid 뿐으로 pH가 매우 낮은 경우를 제외하고는 고분자가 항상 음전하를 띠게 된다. 등전점이 8~8.5인 돈피 젤라틴 수용액을 pH 4~4.5에서 아카시아와 혼합하면 음 전하를

편 아카시아와 양 전하를 띤 젤라틴 사이에 전기적 인력이 발생하므로서 complex coacervate가 형성된다. 이 필름은 이온화 칼슘과 같은 결합체를 사용하여 고정화시킬 수 있으며, 사용하는 젤라틴과 아카시아의 종류, 성형과정, 고정화 방법 등에 따라 필름의 투과특성이 영향을 받는다. 필름의 성형은 용매증발법으로도 가능하다.

2) 글루텐(gluten)

전체 밀가루 단백질의 80~85%를 차지하는 gluten은 밀가루 반죽을 주무른 다음 산 회석액이나 물로 전분 및 기타 수용성 물질을 서서히 씻어내므로서 얻을 수 있다. Gluten은 다시 거의 동량의 2 물질로 분리할 수 있는데 하나는 70% 알코올에 용해되는 gliadin이고 다른 하나는 알코올에 용해되지 않는 glutenin이다. Gliadin 단백질은 glutenin 단백질보다 분자량이 더 작는데, John 등에 따르면 이들 각각의 분자량이 20,000~40,000과 50,000~1,000,000이라고 한다. Glutenin 내의 분자들은 길게 늘어난 코일형인데 반해 gliadin 내의 분자는 작은 구형이다.

단백질은 아미노산의 구성 성분에 따라 그 성질이 결정되는데, gluten에는 glutamic acid(주로 glutamine으로 존재함)의 함량이 약 37%나 되는 중요한 특징이 있다. 이들 glutamine의 terminal amide 부분에 의해 gluten 내부의 polypeptide chains 사이에서 광범위한 수소결합이 이루어진다. Gluten에 들어 있는 상당량의 아미노산은 leucine, proline, glycine, phenylalanine 및 valine과 같은 aliphatic 혹은 aromatic groups으로 이루어져 있어 소수성을 갖는다. 이들 그룹은 이온화 가능한 아미노산이 거의 없기 때문에 수용액 내에서 소수성 결합을 형성하여 gluten이 물에 녹지 않게 한다.

Gluten 내에 있는 cystine은 비록 소량이지만 매우 중요한 sulfur amino acid이다. Cystine 잔기(residues)는 서로 다른 2개의 polypeptide chain을 연결(intermolecular bonding)시키거나, disulfide(S-S) bonds를 갖고 있는 동일 polypeptide chain 내부의 일부분을 연결(intramolecular bonding)시킨다. 대부분

이들 disulfide bonds의 존재로 인해 gluten이 탄성과 점착성을 갖게 된다. Gliadin 내의 disulfide는 intramolecular bonds만을 형성하고 있으나 glutenin에서는 intramolecular와 intermolecular bonds 모두를 형성한다.

Disulfide bonds는 wheat gluten의 필름 형성시 매우 중요한 역할을 한다고 생각된다. 문헌에 보고된 대부분 gluten의 필름 형성은 같은 원리를 바탕으로 하는 경향이 있다. 먼저 gluten을 다양한 용액에 분산시켜 S-S 결합을 환원·분해한다. 이때 교반 등의 물리적인 힘을 가하면 분산이 더 잘 이루어진다. Disulfide bonds의 sulphhydryl(SH) groups으로 환원은 알칼리 조건하에서 다소 이루어지거나 mercaptoethanol과 같은 환원제를 첨가하여 이루어진다. S-S bonds를 환원에 의해 SH group으로 분해하면 gluten의 polypeptide chains은 분자량이 작아지고 결국 탄성과 점착성을 잃게 된다. 이렇게 분산시킨 gluten을 공기 중에서 다시 재산화시켜 S-S bonds를 재형성시키므로서 필름 구조물을 얻는다.

Gluten 필름 구조물 형성에 영향을 미칠 수 있는 비슷한 류의 반응에는 sulphhydryl-disulfide interchange, disulphide-disulphide interchange 및 thiol-disulphide interchange가 있다. 이들 반응은 분자 사이의 교차결합(cross-linking)을 촉진시켜 고분자 구조를 형성하도록 한다. Schofield 등에 따르면 열을 가할 경우 polypeptide chains의 해리를 통한 sulphhydryl-disulfide interchange가 더욱 용이해진다고 한다.

가식성 단백질 필름의 부서짐성(brittleness)을 줄이기 위해서는 가소제의 첨가가 필수적이라고 생각된다. 단백질 필름의 부서짐성은 광범위한 분자간의 결합력에 기인하므로 가소제는 이러한 결합력을 감소시켜 필름 구조의 경직성을 연화시키고, biopolymer chains의 유동성을 증대시키므로서 최종적으로 필름의 기계적성을 향상시킨다. 한편 구조가 느슨해짐에 따라 여러가지 기체 및 수증기에 대한 확산차단재로서의 필름 기능이 떨어지게 된다. 그러므로 가식성 필름에 첨가되는 가소제의 종류 및 사용량은 매우 중요한 의미를 갖는다. Lactic acid를 가소제로 사용하여 상업용 gluten, 정제 gluten, gliadin 및 glutenin으로 부터 필름을 제조한 결

과, 정제 gluten으로 만든 필름은 투명한데 반해 상업용 gluten 필름은 반투명이며 약간 옅도톨하였다. 필름들 모두가 공통적으로 부서짐성이 매우 컸으며, 그 중 glutenin 필름이 가장 큰 인장력을 갖는 것으

로 밝혀졌다(표 2). 또한 정제 glu-ten으로 성형한 필름의 인장력이 상업용 gluten 성형 필름보다 더 컸다. Sulfite(HSO_3^-) 처리는 S-S bonds를 환원시키므로서 필름의 강도를 감소시킨다. 더우기, 일부

표 2. Properties of wheat protein, corn protein, and polymeric films

Type of film	Thickness (μm)	Tensile strength (MPa)	Water vapor permeability $10^{-9} \times \left\{ \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \right\}$
Wheat protein			
Purified wheat gluten ^a	—	12.1×10^{-6}	—
Commercial wheat gluten ^a	—	6.1×10^{-6}	—
Wheat gliadin ^a	—	9.8×10^{-6}	—
Wheat glutenin ^a	—	23.3×10^{-6}	—
6 : 1 wheat gluten hydrolysate : ethylenimine ^b	—	10.34	—
5% wheat gluten urea solution + mercaptoethanol ^c	—	0.31	—
5% wheat gliadin urea solution + mercaptoethanol ^c	—	0.37	—
5% wheat glutenin urea solution + mercaptoethanol ^c	—	0.33	—
Commercial wheat gluten ^d	140	1.8	2256 ^e
Corn protein			
Corn zein ^f	36	—	53 ^g
Unplasticized corn zein ^h (30 g zein + 100 mL ethanol)	33	—	31 ^g
Plasticized corn zein ^h (30 g zein + 100mL ethanol + 3 g glycerol)	41	—	43 ^g
Commercial corn zein coating solution ^d	89	0.4	731 ^e
Polymeric films			
Polyethylene (high density)	114 ⁱ	20.7—34.5 ^j	35 ^{ik}
Polyvinylchloride (plasticized)	64 ⁱ	13.8—20.7 ^j	0.05 ^{ik}
Cellophane	36 ^d	114 ^d	730 ^{ed}
^a From Wall and Beckwith(1969)		^g Measured at 37.8°C	
^b From Krull and Inglett(1971)		^h From Mendoza(1975)	
^c From Okamoto(1978)		ⁱ From Seaborne and Egberg (1987)	
^d From Aydt et al.(1990)		^j From Lever and Rhys(1968)	
^e Measured at 26°C		^k Measured at 0°C	
^f From Kanig and Goodman(1962)			

amide groups을 methoxyl groups으로 전환되도록 촉진하는 0.6N HCl이 있는 상태에서 methanol로 처리할 경우에는 필름 강도에 아무런 변화가 없었다. 압연(rolling)기술은 다양한 필름의 특성을 향상시키기 위해 합성 고분자 산업에서 널리 사용해진 방법으로 단백질 필름을 압연하여 단백질 분자배향을 이루면 필름의 강도가 증가하게 된다.

Gluten 가수 분해물도 필름을 형성할 수 있는 잠재력이 있는 것으로 알려져, 이들 polypeptides로 부터 가소제를 사용하지 않고 필름을 만들어 본 결과 지극히 부서지기 쉬운 필름이 성형되었다(표 2). 그러나 이러한 무처리 polypeptides를 epoxidized polypeptides와 1:1로 혼합하여 성형하면 가소효과를 볼 수 있는 대신 필름이 불투명해진다. Ethylenimine으로 처리한 polypeptides도 무처리 polypeptides와 혼합할 경우 가소효과를 나타낸다. Polypeptides와 ethylenimine 처리된 polypeptides를 6:1로 혼합하여 성형한 필름은 PVC와 견줄만한 인장력을 갖고 있으며, 유지는 투과할 수 없으나 물에서는 즉각 용해된다.

Wheat gluten을 알칼리 조건에서 가열하거나 적정 용매에 용해시켜 표면 필름을 성형할 수도 있다(Okamoto). 적정 pH 범위는 10~11이고, 용매로는 3.3~4.0M urea 용액이나 0.3% sodium dodecylsulfonate 용액을 사용한다. Okamoto는 5% gluten urea 용액을 가열하여 약한 신축성 필름을 만들었다. N-ethymaleimide(NEMI)를 첨가하면 필름 구조 내의 disulfide bonds 형성을 방해하여 약한 필름이 된다. 반대로 mercaptoethanol을 첨가하면 필름의 강도가 증가한다. 이러한 현상은 mercaptoethanol 때문에 free sulphhydryl 부분이 증가하므로서 disulfide bonds의 형성이 증대되는 것으로 설명할 수 있다. Mercaptoethanol과 NEMI를 동시에 첨가하면 필름의 인장력이 감소한다.

Okamoto의 실험결과에 의하면 glutenin과 gliadin으로 만든 필름은 각각이 다른 특성을 나타내었다. Gliadin을 gluten과 동일방법, 즉 urea 용액에서 가열하여 필름을 성형하면 투명하고 끈끈한 신축성 필름을 얻을 수 있지만 glutenin 필름은 깨어지기 쉽고 신축력이 없다. 또한 Okamoto는 glia-

din과 keratin의 혼합용액을 가열하여 필름을 만들고자 시도하였으나 실패하였는데, 이는 이들 2가지 polypeptide chains 사이에 매우 제한된 가교결합이 이루어졌음을 의미한다.

Anker 등은 알칼리성의 비교적 균일한 wheat gluten 분산액으로 강하고 유연한 필름 및 코오팅을 만들 수 있는 방법을 개발하였다. 알칼리성 알코올-물 혼합물을 가열하여 상업용 gluten 분산액을 준비한다. 알코올-물의 비율(부피기준)은 5:2~1:15이며, 단백질-용액 비율(질량기준)은 1:20~1:6이다. 혼합물의 pH는 NH₄OH, NaOH, KOH와 같은 무기염을 첨가하여 조절한다. 혼합용매로 사용한 적정 알코올은 탄소수가 1~4인 monohydroxy aliphatic류이다. 필름의 유연성을 높이기 위해 혼합물에 glycerol, diglycerol, polypropylene glycol 및 polyethylene glycols과 같은 가소제를 사용할 수도 있다. 또한 Anker 등은 필름 제조용 혼합물에 옥수수 zein을 20%까지, 콩 단백질분리물(SPI)을 50%까지 대체하여 사용할 수 있다고 하였다.

Aydt와 Weller 등은 Anker 등의 실험 방법을 이용하여 새로운 wheat gluten 필름을 개발하고자 하였다. 필름제조용 혼합물은 95% 에탄올 72ml에 15g의 gluten을 용해시켜 만들었고, 가소효과를 얻기 위해 6g의 glycerin을 첨가하였다. 혼합물에 48ml의 증류수와 14ml의 6N NH₄OH를 첨가하여 끓는 정도까지 가열하면서 교반하였다. 얻어진 분산액을 TLC spreader에 충전하여 평판 유리표면에 도포한 다음 실온에서 24시간 건조하면 필름을 얻을 수 있다. 이렇게 성형된 필름은 강하고 유연하며 반투명한데, 필름이 투명하지 않은 원인은 원료로 사용한 상업용 gluten 내에 소량의 전분이 들어 있어 이들이 가열 중에 호화되었기 때문으로 생각된다.

표 2에는 위의 방법으로 제조한 필름의 기본적인 물성(두께, 인장력, 파열강도, 인열강도)과 차단성(투습도, O₂ 및 CO₂ 투과도)의 측정 결과를 일반 고분자 필름의 측정값과 함께 나타내었다. Wheat gluten 필름을 실용화하는데 있어서 가장 큰 걸림돌은 바로 필름의 투습도가 매우 크다는 점으로 현

재 이러한 친수성을 줄이기 위해 많은 노력을 기울이고 있다.

Noznick과 Bundus는 vital wheat gluten으로 건조볶음(dry-roasted) 땅콩을 가열하기 전에 코오팅할 수 있는 방법을 고안하였고, Baker 등은 vital wheat gluten을 prebrowned fried chicken 조각에 대한 predust 물질로 사용하는 것을 시험하였다. 이와 다른 측면에서 Noznick과 Tatter는 vital wheat gluten을 이용하여 제빵 제품에 첨가되는 향미제와 색소같은 첨가물을 미세캡슐화할 수 있다고 제안하였다. Iwami 등도 비슷하게 분무건조한 gliadin 분말로 불포화 지방산을 미세캡슐화할 수 있는 가능성을 시험해 보았는데, 이런 방법으로 만들어진 미세캡슐은 지방의 산패를 효과적으로 방지하는 결과를 나타내었다.

3) 제인(zein)

옥수수 단백질은 그 용해도에 따라 4가지로 구분되는데, albumins은 수용성, globulins은 saline에 용해되며, prolamine인 zein은 70% 에탄올에 용해되고, glutelin은 알칼리 희석액에 녹는다. Zein은 상업적으로 계속 생산되고 있는 유일한 단백질로서 수용성 알코올 용액에 녹였다가 증발시키면 딱딱하고 광택이 나며 기름이 배지 않는 코오팅을 형성할 수 있는 특징이 있다.

Zein은 천연상태에서 45,000의 평균 분자량을 갖는 단백질 혼합물이다. 그러나 상업적으로 추출할 때 일부 polypeptide chains 사이의 disulfide bonds가 깨어져 25,000~35,000의 분자량을 갖는 제품이 된다. Zein은 다시 용해도 차에 의해 2가지로 분리되는데, 95% 알코올에 용해되는 α -zein과 60% 알코올에 용해되는 β -zein으로 구분된다. 아미노산 구성 측면에서 zein은 leucine, alanine, proline과 같은 비극성의 소수성 아미노산의 함량이 매우 높다. 이러한 이유 때문에 zein은 물이나 무수알코올에는 녹지 않고 이들의 혼합물에만 녹는다. 또한 zein은 glutamic acid의 함량도 약 20~22%로 높은 편이며, 이는 대부분 glutamine으로 존재하므로써 수소결합에 의해 zein이 물에 용해되

지 않도록 작용한다.

과거에는 zein의 코오팅 형성능력을 주로 비가식성 적용분야에서 이용하였는데, 예를 들어 인쇄용 flexographic inks의 코오팅제로서 사용되었으며, cap liners나 사진 필름의 특수 코오팅, 직물섬유질이나 마루바닥의 코오팅 및 can linings 등에도 사용되었다. 현재는 zein의 주요 사용용도가 알약 및 과자류의 가식성 코오팅제로서, 대부분 shellac(제과 또는 의약품 광택제)의 대체품으로 사용되고 있다. Zein 소재 코오팅은 Shellac에 비해 건조속도가 빠르고 고온습 조건에서의 장기간 저장에도 안정성이 높다는 장점이 있다. Zein은 일반적으로 그 사용량에 상관없이 안정한 것으로 FDA에 의해 승인되어 vegetable protein coating, vegetable protein glaze, corn protein coating으로 폭넓게 통용되고 있다.

알약이나 사탕류의 zein 코오팅은 수용성 에탄올이나 isopropyl alcohol zein용액에 제품을 담그거나, 제품에 용액을 분무하여 성형시킨다. 물론 용액에는 FDA 인증 가소제인 glycerin, propylene glycol, acetylated glycerides 등이 함유되어 있으며, 흔히 BHA 및 BHT와 같은 항산화제도 색소와 함께 사용된다. 용매가 증발되고 나면 광택이 나는 zein 보호층이 제품표면에 형성되는데, 종종 식물성 유지(대두유나 면실유)를 코오팅 혼합물에 첨가하기도 한다. 이들 유지는 용매가 증발한 다음 zein과 소수성 결합을 하게 된다. Alikonis와 Cosler는 볶은 가열 견과류에 zein을 코오팅하여 산패를 줄이므로써 제품의 유통기간을 최소 3~5배 가량 증대시켰다고 보고하였다. Alikonis에 따르면 땅콩 당과, 버터크림을 바른 캔디콘, 초코 과자류, 하드껌 캔디와 같은 각종 캔디류에 zein 코오팅을 유용하게 쓸 수 있다고 하였다. 또한 zein 코오팅은 강화 쌀(fortified rice)에도 사용되었다. Winters와 Deardorff는 비장용성 알약의 코오팅제로서 91% isopropyl alcohol zein 용액의 효율성을 연구하였다. 여러가지 색소와 음이온 계면활성제도 함께 용액에 첨가하였는데, 내구성, 항습성, 자외선 가열 등의 측면에서 zein 코오팅제가 당 코오팅제보다 우수하였다. 수용성 알코올 zein 용액으로도 평균

필름(cast film)을 성형할 수 있으며, 이러한 필름은 매우 깨지기 쉽기 때문에 유연성을 갖게 하기 위해 가소제가 필수적이다. Kanig과 Goodman은 수용성 알코올 zein 용액에 oleic acid를 가소제로 첨가하여 동종의 필름을 제조하였다. 필름을 51°C에서 6~10분간 건조한 후 여러가지 물성을 측정하였는데 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 필름이 인공 위액에서는 불용성이나 장액에서는 급속히 용해되었다.
- 2) 12주간 저장 후 변색 및 부서짐성 증가 등의 물성변화가 발생하였다.
- 3) 태양광선에 노출되었을 경우 6주만에 변색 및 부서짐성이 증가하였다.
- 4) 수분투과도가 지극히 낮다.
- 5) RH 10% 및 52%에서는 수분흡습이 1.5% 혹은 그 이하이지만 RH 93%에서는 1주후 명백하게 필름의 연화가 일어날 정도로 되었다.

Mendoza는 에탄올 zein 용액을 평판 유리위의 PE sheet상에 부어 필름을 성형하였다. 가소제를 첨가하지 않은 필름과 glycerol을 가소제로 첨가한 필름 2가지 모두를 성형하여 물성을 측정하였는데, 가소제가 없는 것은 노란색의 투명과 반투명 사이였으나 가소제가 있는 것은 예상대로 불투명한 노란색으로 투습도와 산소투과도가 높은 편이었다. Zein 필름의 각종 물성과 차단성은 다른 PE나 PP 필름과 비교할 때 성능이 뒤떨어지는 것으로 나타났다. Guilbert는 중량비 1~2% zein, 55~80% 에탄올, 나머지는 물로 구성된 용액으로 부터 필름을 성형한 후 35°C에서 24시간 동안 건조함으로써 표면에 돌기가 있고 불투명한 노란색의 유연성 필름을 얻을 수 있었다. Aydt와 Weller, Aydt 등은 zein, 가소제(glycerin), 항생제(citric acid), 항산화제(BHA나 BHT)로 구성된 용액을 알루미늄틀에서 캐스팅하여 zein 필름을 성형하였다. 실온에서 24시간 건조한 후 금속 표면으로 부터 필름을 떼어내면 제한적 유연성을 갖는 노란색의 불투명 필름을 얻을 수 있는데, 물성측정 결과 산소와 이산화탄소 투과성은 낮으나 수분투과도는 높았다.

다소 다른 측면에서의 활용방안으로 Meyer와

Spencer는 계란에 zein 코오팅을 하여 껍질 강도와 품질에 대한 영향을 실험하였다. 그 결과 zein으로 코오팅할 경우 계란의 품질 및 향미가 더욱 보존되었다. 또한 Tryhnew 등의 연구 결과에 따르면 zein 코오팅에 의해 계란이 상당히 효과적인 미생물 침투 저항성을 갖는다고 한다. 한편 식품산업에서는 zein 코오팅을 이용한 미세캡슐화도 제안된 바 있다. Brynko와 Bakan은 물과 섞이지 않는 물질을 zein으로 미세캡슐화할 수 있는 방법을 개발하였다. Cea 등은 인공감미료인 L-aspartyl-L-phenylalanine methyl ester를 zein으로 구성된 코오팅제로 캡슐화하였다. Torres 등은 또 다른 개념으로 zein 코오팅을 이용하였는데, 고농도 보존제층과 식품표면 사이에 zein 코오팅을 적용하여 중간수분식품(IMF)의 표면 미생물 안정성을 향상시킬 수 있었다고 한다. 즉, 코오팅 처리에 의해 보존제가 전체 식품으로 확산되는 속도를 줄이므로서 오랫동안 표면에서 적정 보존제 농도를 유지할 수 있었다.

7. 지질필름 : 종류, 제조방법, 특성 및 적용

과자류(예, 초코렛 코오팅)나 신선 식품(예, 과일의 왁스 코오팅)에 지방질을 입히는 방법은 매우 역사가 오래된 것으로, acetylated monoglycerides, 천연왁스, 계면활성제 등을 포함한 다양한 지질혼합물을 보호층막으로서 사용하여 왔다. 일반적으로 비교적 극성이 작기 때문에 지질 코오팅의 우선 기능은 수분의 이동을 차단하는 것이다. 그러나, 과일류의 지질 코오팅은 유통중의 표면마찰 파손억제나 저장사과의 '멍'(soft scald) 발생 조절과 같은 부가기능을 갖을 수 있다. 특히 사과의 '멍'은 저온저장시 과피와 과육의 갈변을 야기하는 생리적 이상증세인데, Wills 등은 수확직후 Jonathan 사과를 지방산 methyl ester나 각종 가식성 지질류로 코오팅했을 때 저온저장기간 동안 사과의 '멍' 발생이 감소하는 것을 알았다. 지질은 에탄올 용액이나 O/W(oil-in-water) 에멀전 형태로 과일류 표면에 입혀진다. Lauric, palmitic, stearic,

oleic, linoleic acid의 methyl esters는 물론 팜유, 해바라기유, 홍화유(safflower), 코코 유, 돼지기름, 레시딘 등의 화합물도 위의 생리적 이상 증세를 감소시킬 수 있다. 이러한 지질이 '멍'의 발생을 어떻게 억제하는지 그 기작은 아직 밝혀지지 않았으나, 아마도 기본적으로 대사과정중의 독성물질인 hexanol의 합성을 간접적으로 방지한다고 생각된다.

1) 아세틸화글리세라이드 (Acetoglycerides)

Glycerol monostearate를 acetic anhydride와 반응시켜 아세틸화하면 1-stearodiacetin을 생성하는데, 이 아세틸화 monoglyceride는 용융상태에서 유연성이 있는 왁스같은 고체로 고형화되는 독특한 특성을 나타낸다. 대부분 고체상태의 지질은 원래 길이에 대해 겨우 약 102% 정도의 신축성을 갖으나, 아세틸화 glycerol monostearate는 원래의 약 800%까지 늘어날 수 있다. 이러한 고 신축성 고체 아세틸화 monoglycerides는 α -고분자 형태로 존재하고, α -결정성 구조의 아세틸화 monoglycerides는 불순물이 있을 경우에도 상온에서는 예외적으로 우수한 안정성을 갖는다.

α -고분자 형태인 아세틸화 glycerol monostearate의 유연성은 맞물려 연결된 리본형 결정질의 무질서한 구조에 기인한다. 이 고분자를 잡아당기면 서로 근접해 있는 결정질의 정렬에 의해 결정성 구조의 질서도가 향상된다.

Feuge 등과 Lovegren 등은 아세틸화 glycerol monostearate 코오팅의 수분투과도에 대해 연구하였다. 연구결과 아세틸화의 정도가 높아질수록 차단성이 향상되었는데, 물론 이는 이동성 물분자가 직접 상호작용하는 자유 hydroxyl기를 제거해 주기 때문이다. 공업용 제품과 순수한 glycerol monostearate로 만든 필름의 수분투과도는 25°C, 100%RH 구배에서 각기 10.1~14.0과 34.3~67.4 g H₂O·mil/m²·day·mmHg였다. 공업용 monoglycerides로 제조한 acetoglyceride 필름의 수분투과도가 더 낮은 것은 결정질의 짜임새나 자유 hydroxyl기의 갯수차에 따른 결과라고 볼 수 있다.

비록 아세틸화 monoglyceride 필름의 수분투과도가 대부분의 다당류 필름에서 보다 상당히 낮은 편이나, ethyl 및 methyl cellulose의 투과도에 비해서는 더 높은 편이다.

아세틸화 monoglycerides의 수분차단성은 측정하고자 하는 필름 양단의 수분분압차에 의해 크게 좌우된다. 필름의 한쪽면을 0mmHg로 유지시키고 다른 쪽면은 6.2에서 18.2mmHg로 수분분압을 증가시키면 투과도가 3배정도 증가한다. 이어서 저압부의 수분분압을 14.1mmHg로 증가시키면 필름사이에는 4.1mmHg의 수분분압차가 발생하는데, 이때 제3요인에 의해 투과도가 증가하게 된다. 예상한 바와 같이 아세틸화 monoglycerides 필름을 통한 수분의 이동은 Fick's 확산법칙을 따르지 않으며, 이러한 양상은 친수성 필름, 코오팅의 전형적인 특성으로 밝혀졌다. 아세틸화 monoglycerides 코오팅을 정육제품에 적용하여 저장기간중 탈습을 방지하고자 하는 연구가 있었는데, Woodmansee와 Abbott에 따르면 10일간의 냉장보관시 아세틸화 monoglycerides 코오팅처리에 의해 32.0%의 중량손실을 6.3%로 줄일 수 있었다고 한다.

2) 왁스(wax)

가식성 왁스는 다른 어느 지질 또는 비지질 소재의 필름보다도 수분차단성이 우수하다. Schultz 등은 건조 펙틴 필름표면에 지질을 코오팅하여 수분차단성을 평가한 결과 왁스류가 수분이동을 가장 효과적으로 차단하였으며, 그 중에서도 paraffin wax가 가장 우수하고 beeswax가 그 다음이라는 사실을 알아냈다.

Landmann 등과 Kamper 및 Fennema도 비슷한 수치의 결과를 보고한 바 있으며, Feuge는 25°C, 100%RH 구배의 조건에서 paraffin wax 코오팅의 수분투과도가 0.1 g H₂O·mil/m²·day·mmHg이라고 하였다. Watters와 Brekke는 beeswax 코오팅의 수분차단성을 다른 가식성 필름과 비교하였는데, beeswax 필름의 투과도가 아세틸화 monoglyceride 필름에 비해서는 약 10배, 펙틴과 카제인 필름에 비해서는 100~200배 가량

더 낮은 것을 알아냈다. Paraffin이나 beeswax 코오팅의 수분확산저항성이 큰 것은 이들의 분자 구성과 깊은 관계가 있다. 즉, paraffin은 long-chain의 포화탄화수소(hydrocarbon)로 구성되어 있으나, beeswax는 소수성의 long-chain ester 화합물이 71%, long-chain 탄화수소가 15%, long-chain 지방산이 8%, 그 밖에 나머지 6%가 미확인 물질로 구성되어 있다. 이와 같이 paraffin에는 극성기가 없고 beeswax에는 매우 소량의 극성기가 존재하므로 수분이동의 억제능력이 큰 것은 두 말할 나위가 없다.

또한 왁스필름은 benzoate 음이온의 확산에 대해서도 매우 저항성이 높는데, 지질 코오팅을 통한 benzoate의 이동에 관한 연구에 따르면 stearyl alcohol은 확산저항성이 거의 없으나, stearic acid는 다소 있고, 왁스는 가장 확산 저항성이 높은 차단재인 것으로 밝혀졌다. Paraffin과 carnauba 왁스필름의 benzoate 확산차단성이 가장 우수한 것에 반해 beeswax는 다소 차단성이 떨어지는 편이다. 결국 왁스 코오팅은 식품표면에 보존제를 고농도로 유지시키는데에도 유용하게 사용될 수 있다. 전통적으로 왁스 코오팅은 신선한 과채류의 표면에 적용하여 수확후 저장수명을 연장하는 목적으로 사용되어 왔다. 과채류 표면에 지질층을 코오팅하면 세척과정에서 일부 제거된 표피조직의 천연왁스질을 보충하게 된다. 천연의 표면왁스층이 제거될 경우 조직체로부터의 수분 손실율이 몇배나 증가하게 되고 신속한 산소의 유입으로 인해 생체의 호흡율도 증가하게 된다(Kaplan).

Paraffin, beeswax, carnauba, candelilla 및 rice bran wax를 신선 식품에 적용하여 증발에 의한 건조를 지연시키고자 하는 시도가 여러차례 있었다. 예를 들어 감귤류, 사과, 배, 바나나, 아프리카트, 복숭아, 매론, 아보카도, 순무, 당근, 고구마, 오이, 호박, 감자, 토마토, 후추 등의 과채류에 수분차단성 왁스를 입혀 유통시키는 것이다(Lawrence와 Iyengar, Hardenburg 등). Paredes-Lopez 등도 과일의 수분손실을 억제하는 수단으로 왁스를 처리하여 그 효과 여부를 확인하였다. 즉, candelilla 왁스의 O/W 에멀전으로 라임을 코오팅

하여 실온에서 저장하였을 때 비처리 대조구 과일에 비해 코오팅 처리구의 수분증발손실이 거의 절반에 불과하다는 사실을 알아냈다.

왁스나 기타 지질물질의 필름을 신선 식품류에 사용하고자 할 때 주의할 점은 표면 코오팅으로 인해 기체투과가 제한되어 지나치게 호기적 호흡이 억제될 수도 있다는 것이다. 다시 말해서 코오팅에 의해 산소의 유입이나 이산화탄소의 배출이 과도하게 제한되므로서 혐기적 호흡이 유발되고, 그로 인해 각종 생리적 이상증세들이 발생하여 저장수명이 단축될 가능성이 있다는 사실이다. 또한 일부 건조 과일류를 왁스나 유지로 처리하여 더 이상의 수분증발을 억제하므로서 당분의 표면 결정화나 바람직스럽지 않은 조직감의 발생을 줄일 수도 있다(Kochhar과 Rossell). Watters와 Brekke, Lowe 등은 건조 씨리얼 제품에 들어가는 건포도에 얇은 beeswax 코오팅을 입혀 건포도에서 씨리얼로 수분의 이동을 최소화하므로서 제품의 바삭거리는 특성을 유지하고자 하였다. Beeswax 코오팅을 건포도에 적용한 결과 복합성분으로 이루어진 씨리얼 제품의 저장수명이 3배가량 연장되었다.

한편 아세틸화 monoglycerides는 고유의 유연성 때문에 종종 왁스 코오팅에 혼합되어 소재 자체의 수분차단성은 감소시키지 않으면서 가스성을 부여하는데, 이는 저온에서 저장하는 식품에 적용될 경우 실용적인 가치가 상당히 있다고 본다.

3) 계면활성제(surfactant)

계면활성제로 식품을 코오팅하여 표면 Aw와 증발에 따른 수분손실율을 감소시키는 방법을 Roth와 Loncin이 연구한 바 있다. 표면 Aw는 식품표면에서 직접 작용하는 수분의 활성도로서 식품 내부의 Aw와는 전혀 다를 수 있으며, 식품의 수분증발율과 상당한 상관관계를 갖고 있다. Roth와 Loncin은 모형식품(한천 젤)의 표면에 얇은 지질 계면활성제 필름을 형성시켜 표면 Aw와 증발속도를 감소시켰는데, 필름이 효과적으로 증발속도를 감소시킬 수 있는지는 계면활성제의 구조에 의해 영향을 받는 것으로 나타났다(Fig. 2). 그림에서

알 수 있듯이 glycerol monopalmitate나 glycerol monostearate 뿐만 아니라 탄소수 16, 18인 지방 알코올도 매우 효과적이었다. 모형식품으로서 한천 젤을 1% monoglyceride의 isopropanol 용액에

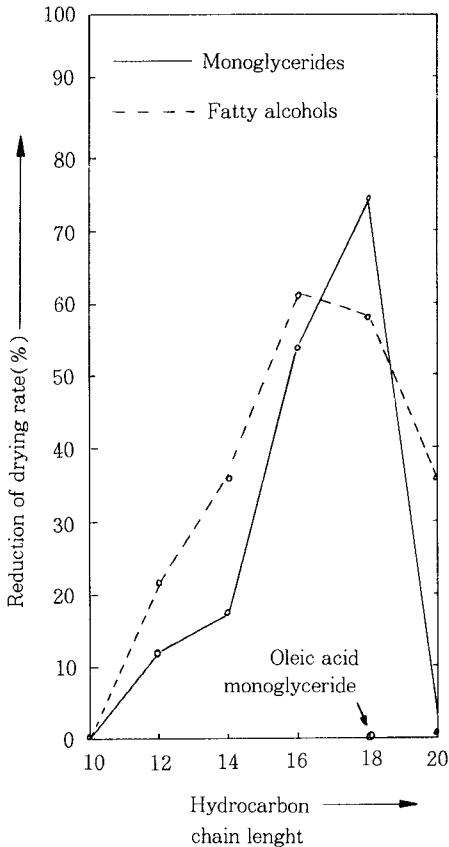


Fig. 2. Inhibition of Water Evaporation from agar gels by films of surface-active agents. From Roth and Loncin(1985)

담그어 glycerol monostearate 필름을 형성시키므로서 표면 Aw가 1.0에서 0.53으로 감소되었고, 동시에 한천 젤에서의 수분손실율이 75% 정도 감소되었다. Monoglycerides의 탄화수소 사슬에 이중 결합을 도입시키면 계면활성제의 차단특성이 현저하게 감소되며, 이는 인공 2층 지질막이나 지질소재 가식성 필름의 투과성에 대한 탄화수소 사슬의 불포화도 영향과 관련한 다른 연구결과와 본질적으

로 일치하는 것이다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 지방 알코올이나 monoglycerides의 탄화수소 사슬 길이가 16-18로 증가하면 수분차단성이 매우 향상되다가 탄소수 20에서는 현저하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 단일층(monolayer)의 실험결과와는 상반되는 것으로서 지방산이나 지방 알코올 단일층 필름의 수분차단성은 탄화수소 사슬길이에 따라 대수적으로 증가하였다고 한다(LaMer 등).

표면 Aw는 증발에 따른 수분손실 이외의 기타 품질변화 기작에도 영향을 미친다. 즉 표면 Aw가 낮으면 식품표면에서의 화학적, 효소적 반응은 물론 미생물의 생육도 지연되므로 계면활성제 필름으로 식품을 코오팅하는 기술은 식품의 품질열화방식을 조절하는데에도 도움이 될 것으로 판단된다. 예로서 얇은 계면활성제 필름을 이용하여 햇빛에 의해 유발되는 감자의 녹색색을 억제하고자 시도하였다. 일반적으로 감자는 chlorophyll의 함량이 지극히 적은 편이나, 햇빛에 노출되면 chlorophyll의 생합성이 촉진되고 이와 함께 독성이 있는 glycoalkaloids가 형성된다. Poapst 등에 따르면 감자를 lecithin, hydroxylated lecithin이나 Tweens(non-ionic polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester)으로 코오팅하면 chlorophyll의 생합성과 동반되는 glycoalkaloids의 합성을 효율적으로 방지할 수 있다고 한다. 이들 계면활성제 필름은 감자의 표피를 통한 CO₂ 배출을 억제하여 chloroplast를 갖는 조직체내에 CO₂를 일정수준까지 축적시켜 chlorophyll의 합성을 저지하도록 하는 역할을 한다(Poapst와 Forsyth). Tweens 계면활성제의 경우 임계 미셀 형성농도(CMC) 이상으로 수용액을 제조할 때만 실제 효과를 거둘 수 있는 것으로 보아 계면활성제의 미셀 구조가 CO₂의 투과를 제한한다고 판단되며, Tweens의 CMC를 낮추어 주는 보조제를 혼입하면 효과가 더욱 향상된다고 한다.

8. 복합 필름

가식성 필름 및 코오팅은 다당류, 단백질, 지질 등의 혼합물로 구성되는 천연의 이질성 복합물로도

만들 수 있으며, 이러한 복합 필름은 각 소재의 독특한 기능특성을 함께 이용할 수 있는 장점이 있다. 예를들어 지질과 고분자 하이드로콜로이드로 구성된 필름은 long-chain 고분자에서 기인하는

구조적 결합력과 지질에서 기인하는 수분차단성을 고루 갖추게 된다. 이후의 복합 필름부분은 기체, 수분, 용질에 대한 차단성을 중심으로 설명하고자 한다.

Table 3. Internal Carbon Dioxide and Oxygen Concentrations of Cox's Orange Pippin apples 21 days after coating with CMC-sucrose fatty acid ester. From Smith and Stow(1984)

Concentration of coating dispersion ^a	Concentration (%) at various temperatures					
	3.5°C		10°C		18°C	
	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂
0(control)	0.98	18.00	1.51	17.82	2.94	18.21
1	1.67	17.50	3.28	16.62	4.83	16.41
2	1.89	17.30	4.58	15.72	5.70	14.97
3	3.74	16.04	4.70	14.90	8.94	10.24
4	4.16	14.90	6.75	11.52	9.90	10.73
0+8% CO ₂ ^b	—	—	—	—	7.90	13.17

^ag CMC-sucrose fatty acid ester per 100 mL of dispersion

^bUncoated, control fruit held in an 8% external carbon dioxide atmosphere at 18°C

1) 수분차단성

Schultz 등은 low-methoxyl pectinate 필름에 지질을 혼입하여 수분차단성을 향상시키는 연구를 하였다. 천연왁스 및 지방산을 포함한 모든 지질성분이 필름성형용액내에 현탁되어 있는 것 보다는 기층 필름을 우선 형성시킨 후 표면에 지질을 입힐 때 더 효과적이었다. 표면 코팅 필름의 수분차단성이 더 우수한 것은 아마도 지질층이 표면에서 연속상을 이루고 있기 때문일 것이다.

수용성 셀룰로즈 에테르(예, HPMC)와 palmitic 및 stearic acid의 혼합물로 구성된 2층(bilayer) 필름이 Kamper와 Finnema에 의해 개발되었는데, 이전의 연구결과와는 달리 지방산을 이미 형성된 필름표면에 입힐 때 보다 필름성형용액내에 혼입하였을 때 약 10배 가량 수분투과도가 감소되었다. 이것과 Schultz 등의 결과와의 차이는 필름성형용액에서의 지질상태가 다르기 때문으로, Sch-

ultz 등은 수용액내에 지질을 분산시켰으나 Kamper와 Finnema는 에탄올-물 용매를 사용하여 지방산을 용해시켰다.

Kamper-Fennema 필름의 수분차단성은 90% RH에서도 우수하였으며, Aw 0.9 이상에서는 필름의 수화(hydration)로 인해 구조적 강도가 떨어졌다. 25°C, 86%RH 조건에서의 수분투과도는 약 0.3 g H₂O·mil/m²·day·mmHg이었고, 고압부의 RH를 97%로 증가시키자 투과도는 6배 늘어난 1.8이 되었다. 더우기 저압부의 RH를 65%로 증가시키면 수분투과도는 다시 5배 늘어난 10.1로 증가하였다.

Fennema는 수분활성도 0.9 이하의 조건에서 HPMC-지방산 2층 필름의 효과를 모형식품의 저장성 연구를 통해 확인한 바 있다. 고수분 및 저수분활성도 성분으로서 토마토 페이스트와 크래커 분쇄물로 구성된 모형식품을 -20°C에서 저장하였을 때 토마토 페이스트는 동결된 상태로 0.82의 Aw 값을 나타내었고, 그로 인해 페이스트와 크래커 분

쇄물 사이에는 0.78의 A_w 차이가 발생하였다. 그러나 성분간의 접촉면에 HPMC-지방산 필름을 놓으면 페이스트에서 크래커로의 수분 이동을 현저하게 방지할 수 있었다(Fig. 3). 실험에 사용된 크래커의 임계 A_w 를 0.39로 가정한다면 가식성 필름을 사용하므로써 -20°C에서 모형식품의 저장수명을 약 21일에서 70일 이상으로 연장시킬 수 있다고 한다.

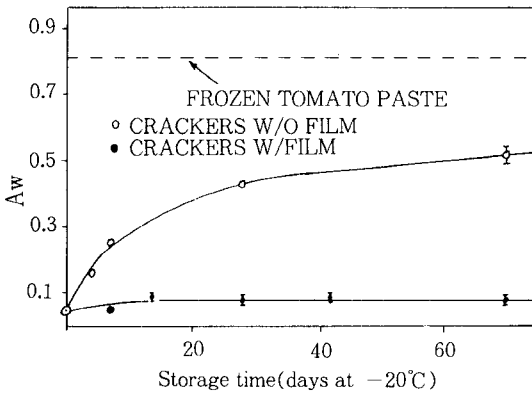


Fig. 3 Moisture Transfer. expressed in terms of A_w at -20°C, from tomato paste to saltine crackers, with the two components separated by either an edible film (W/film) or a filter paper (W/O film). Edible film was HPMC-fatty acid film, 0.85 mg lipid/cm² film area, 1.3-1.7mil thick. Experiment was conducted in duplicate. From Kamper and Fennema(1985)

Kester와 Fennema는 A_w 0.9이상에서 가식성 필름의 수분차단성을 향상시킬 목적으로 소수성의 천연왁스와 beeswax를 혼입하였다. 즉, 식품용 백색 beeswax를 stearic과 palmitic acid가 함유되어 있는 셀룰로즈 에테르 혼합물(MC/HPMC) 필름의 표면에 라미네이트하였고(LAM), 이러한 표면처리에 의해 필름의 수분차단성이 매우 우수하게 향상되어 25°C, 97% RH의 구배 조건에서도 평균 0.3 g H₂O·mil/m²·day·mmHg의 수분투과도를 나타내었다. 이 수치는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 일반 합성고분자의 수분투과도와 비교했을 때

PVC나 LDPE의 투과도치와 비슷한 수준임을 알 수 있다. 그러나 고온이나 저온의 온도조건에서는 이들 관계가 변화하는데, 이는 LAM 가식성 필름의 수분투과시 활성화 에너지(14.5kcal/mole)가 일반적으로 알려진 PVC(4.0kcal/mole)나 LDPE(8.0kcal/mole)에 비해 더 크기 때문이다. LAM

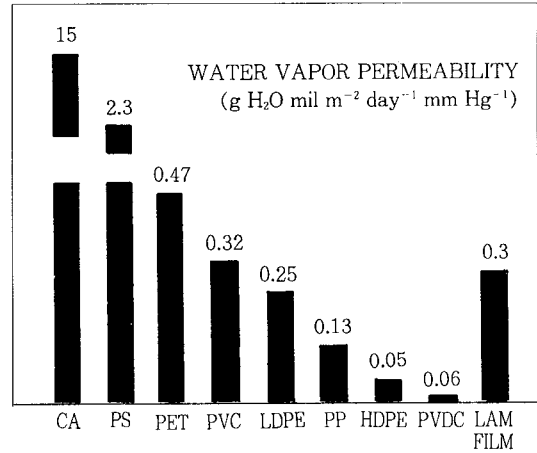


Fig. 4 Comparison of Water Vapor Permeability at 25°C through and edible, beeswax/fatty acid/cellulose ether-laminated film(LAM FILM) with various nonedible packaging films. Cellulose acetate(CA), polystyrene(PS), polyethylene tere-phthalate(PET), polyvinyl chloride(PVC), low-density polyethylene(LDPE), polypropylene(PP), high-density polyethylene(HDPE), and polyvinylidene chloride(PVDC). All permeability data were obtained with one side of the film maintained at 0% RH and the other side at 90-100% RH. Data for CA and LDPE are from Myers et al. (1961); data for PS, PVC, and PVDC are from Doty et al. (1946); and data for PET, PP, and HDPE are from Davis et al. (1960)

에 보고된 식물체의 큐우티클층막을 통한 수분증산시 활성화 에너지값과 일치한다. 가식성 필름과 마찬가지로 식물의 큐우티클층막도 소수성 고분자 구조층과 복합성분의 비극성 지질이나 왁스층으로 구성되는 라미네이트 구조물이라고 생각된다.

한편 LAM 필름의 저압부측의 RH를 65%로 증가시켜도(즉, 32% RH 구배를 조성) 평균 수분투과도는 겨우 $0.8 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \text{mil}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{mmHg}$ 으로 증가할 뿐이었다. 이는 가식성 필름의 실제 사용시 적용되는 RH 구배가 더 작은 조건과 연관하여 볼때 특히 중요한 사실이다.

Guilbert도 지방산과 천연왁스를 수분차단층으로 사용한 복합성분의 가식성필름을 실험하였다. Stearic과 palmitic acids 및 carnauba wax의 혼합물로 한층을 이루고 젤라틴이나 카제인으로 한층을 이루는 2층막을 제조하였는데, 제조방법으로는 수용성 단백질 분산액에 지방질을 에멀전화하여 얇은 에멀전 막을 침전시킨 후 건조하여 필름을 성형하였다. 필름의 수분차단성이 우수하다고 보고되었으나 구체적인 자료는 공개되지 않았다. 그밖에 Ukai 등도 수용성 하이드로콜로이드 용액에 천연 왁스를 에멀전화하여 수분차단성 복합필름을 성형한 바 있다.

2) 기체차단성

신선한 생체 식품을 가식성 필름이나 코오팅으로 포장하면 호흡가스교환을 조절하여 호기적 호흡을 억제하므로써 저장수명을 연장시킬 수 있다. 이러한 개념은 이미 오래전 Platenius에 의해 제안되었으나 최근에 들어서야 코오팅의 기체투과도를 바람직한 수준으로 조절할 수 있게 되었다. 신선한 과일이나 채소를 CMC sodium salt와 sucrose fatty acid esters로 구성된 반투과성 복합필름으로 코오팅하는 방법이 Lowings과 Cutts에 의해 제안되었다. 이들에 따르면 복합필름은 이산화탄소보다 산소의 이동차단성이 더 우수하여 과일 내부조직의 이산화탄소농도를 비교적 적게 증가시키면서 산소농도를 감소시킬 수 있다고 하였는데, 사실상 경우협기적 호흡의 유발을 줄일 수 있어 매우 바람직하게 기여할 것으로 판단된다.

Banks는 CMC-sucrose ester 코오팅이 前-호흡상승기(pre-climacteric)의 녹색바나나 내부 기체농도에 어떠한 영향을 미치는지를 연구하였다. 수용성 필름성형용 분산액을 과일 표면에 입혀 실

온에서 건조하였는데, 코오팅된 과일표피의 평균 산소투과도는 비처리구에 비해 거의 5배 감소하였으나 이산화탄소투과도는 2배 이하로 감소하였다. 결과적으로 코오팅된 바나나의 내부 산소농도는 현저하게 감소하였으나 내부 이산화탄소의 농도증가는 만족스러울만큼 크지 않았고, 이로 부터 CMC-sucrose ester 코오팅의 산소, 이산화탄소 투과도가 다르다는 사실이 입증되었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 CMC-sucrose ester로 코오팅된 바나나의 내부기체 조성변화는 호기적 호흡속도를 감소시켰고 속성과 연계되어 있는 호흡급상승기를 지연시켰으며, 이에 따라 chlorophyll 분해속도가 느려지고 적정 속성단계에서 추속단계로의 이동속도가 지연되었다.

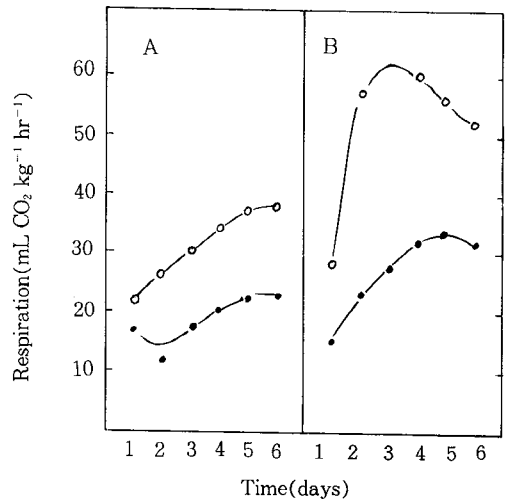


Fig. 5 Respiration Rate of Bananas at 15°C (A) and 20°C (B). Uncoated (○) and coated with CMC-sucrose fatty acid ester (●). Bananas were removed from ethylene treatment on day 0. Continuous lines represent fitted polynomials. From Banks (1984).

또한 CMC-sucrose ester 코오팅은 Smith와 Stow에 의해 사과에도 적용되었다. 앞서 바나나의 결과와는 달리 Cox's Orange Pippin 사과를 이것으로 코오팅하면 내부 조직의 이산화탄소농도는 현저히 증가하고 산소농도는 상당히 감소하였다. 표

3에는 사과를 코오팅한 후 21일째의 내부기체조성을 나타내었는데, 코오팅 분산액의 CMC-sucrose ester 농도를 증가시킬수록 산소농도는 감소하고 이산화탄소 농도는 증가하였다. 18℃에서 8%의 이산화탄소농도를 유지하는 환경기체조절(CA)저장시 사과 내부의 기체조성은 3% CMC-sucrose ester로 처리하였을 때와 비슷하였으며, 비록 코오팅된 사과 내부의 이산화탄소농도가 급격히 증가하였으나 혐기적 호흡은 유발되지 않고 호기적 호흡율이 충분히 억제되어 저장수명이 연장되었다. 특히 코오팅 처리 사과에서는 chlorophyll 분해에 따른 표피의 황색화와 과육의 조직감 저하를 현저하게 줄일 수 있었다.

동일한 CMC-sucrose ester 코오팅에 의해 바나나와 사과의 내부 이산화탄소농도가 달라지는 것은 코오팅의 양상이 부분적으로 코오팅 재질과 과일 외피사이의 상호작용에 의해 좌우되기 때문으로 추측된다. Banks는 과일의 종류에 따른 차이외에 사과의 재배지에 따라서도 내부 기체조성에 대한 코오팅 효과가 달라진다는 사실을 관찰하였다. 그의 결과에 의하면 CMC-sucrose ester 코오팅이 특정한 품종과 재배지 품목에 한해서 효과적임을 알 수 있었다.

신선 과채류의 값비싼 CA 저장을 가식성 코오팅으로 대체하고자 하는 시도 및 그 가능성은 많으나, 온도에 따른 코오팅 기능성의 영향 등 아직까지 해결해야 할 문제가 많은 것도 사실이다. 즉 표 3에서도 알 수 있듯이 온도가 증가할수록 내부기체조성의 변화폭이 더욱 커지며, 그로인해 냉장온도에서 저장이 연장되도록 적정 기체조성을 조절할 수 있게 만든 코오팅이 상품의 유통시 고온 노출에 의해 예상외의 불리한 기체조성을 야기하게 된다. 이러한 이유로 신선 식품의 코오팅 처리에 의한 호기적 호흡조절은 수확후, 특히 소매 유통기간만으로 국한할 필요성이 있다고 본다.

3) 용질차단성

Torres 등이 사용한 가식성 복합필름은 중간수분의 치즈 유사물 표면에 고농도 sorbic acid를

유지시킬 수 있었다고 한다. 이 필름은 zein과 아세틸화 monoglycerides로 구성되었으며, 가소제로서 glycerol을 사용하였다. 치즈 유사물을 필름으로 싼 다음 표면에 sorbic acid 용액을 분무하였는데, 이러한 zein 코오팅에 의해 보존제의 식품내부로 확산이 현저하게 지연되었다. 즉, zein 코오팅을 통한 sorbic acid 이동의 걸보기 확산계수는 식품내부에서 보다 150-300배 가량 낮아졌으며, *Staphylococcus aureus*를 이용한 표면 미생물의 생육억제 효과도 확인되었다.

9. 결 론

가식성 필름 및 코오팅을 이용하여 식품의 품질, 안정성, 안전성을 유지하거나 높일 수 있는 가능성이 많은 것이 사실이나, 아직까지 상업적으로 실용화된 예는 거의 없는 형편이다. 그러나 이러한 상황은 향후 필름 제조기술의 개선과 규격화된 식품의 증가에 따라 상당히 변화가 있을 것으로 예상되므로 가식성 필름에 대한 기초 연구가 더욱 필요로 된다. 즉, 하이드로콜로이드 구조와 화학적 성질, 지질의 결정성, 필름 성형기술 등이 필름의 투과성, 내구성, 유연성 및 응집성 등에 미치는 영향을 더 잘 이해할 수 있어야 하며, 이들 연구를 바탕으로 여러가지 다양한 특정 적용예에 맞도록 가식성 필름의 기능성을 조절할 수 있어야 한다.

참 고 문 헌

1. Torres, J.A., Motoki, M. and Karel, M.: Microbial stabilization of intermediate moisture food surface. I. Control of surface preservative concentration. *J. Food Proc. Pres.* 9, 75(1985)
2. Guilbert, S.: Technology and application of edible protective films. In "Food packaging and preservation. Theory and Practice", ed. M. Mathlouthi, Elsevier Applied Science Publishing Co., London, p. 371(1986)

3. Pickard, J.F., Rees, J.E. and Elworthy, P. H.: Water vapour permeability of poured and sprayed polymer films. *J. Pharm. Pharmac.* 24(Suppl.), p. 130(1972)
4. Lazarus, C.R., West, R.L., Oblinger, J.L. and Palmer, A.Z.: Evaluation of a calcium alginate coating and a protective plastic wrapping for the control of lamb carcass shrinkage. *J. Food Sci.* 41, 639(1976)
5. William, S.K., Oblinger, J.L., and West, R. L.: Evaluation of a calcium alginate film for use on beef cuts. *J. Food Sci.* 43, 292 (1978)
6. Wanstedt, K.G., Seideman, S.C., Donnelly, L.S., and Quenzer, N.M.: Sensory attributes of precooked, calcium alginate-coated pork patties. *J. Food Protec.* 44, 732(1981)
7. Schultz, T.H., Miers, J.C., Owens, H.S. and Maclay, W.D.: Permeability of pectinate films to water vapor. *J. Phys. Colloid Chem.* 53, 1320(1949)
8. Torres, J.A. and Karel, M.: Microbial stabilization of intermediate moisture food surfaces. III. Effects of surface preservative concentration and surface pH control on microbial stability of an intermediate moisture cheese analog. *J. Food Proc. Pres.* 9, 107 (1985)
9. Wolff, I.A., Davis, H.A., Cluskey, J.E., Gundrum, L. J. and Rist, C.E.: Preparation of film from amylose. *Ind. Eng. Chem.* 43, 915(1951)
10. Mark, A.M., Roth, W.B., Mehlretter, C.L., and Rist, C.E.: Oxygen permeability of amylo maize starch films. *Food Technol.* 20, 75(1966)
11. Jokay, L., Nelson, G.E., and Powell, E.L.: Development of edible amylaceous coating for foods, *Food Technol.* 21, 1064(1967)
12. Allen, L., Nelson, A.I. Steinberg, M.P. and McGill, J.N.: Edible corn carbohydrate food coating. I. Development and Physical testing of a starch-algin coating. *Food Technol.* 17, 1437(1963)
13. Murray, D.G. and Luft, L.R.: Low-D.E. corn starch hydrolysates. *Food Technol.* 27 (3), 32(1973)
14. Kanig, J.L. and Goodman, H.: Evaluation procedures for film-forming materials used in pharmaceutical applications. *J. Pharm. Sci.* 51, 77(1962)
15. Gold, W.L.: Hydrocolloid surface treatment to yield french fried potato products. U.S. Patent No. 3, 424, 591(1969)
16. Deasy, P.B.: "Microencapsulation and Related Drug Processes", Marcel Dekker, Inc., New York, NY.(1984)
17. Klose, A.A., Mecchi, E.P. and Hanson, H. L.: Use of antioxidants in the frozen storage of turkeys. *Food Technol.* 6, 308(1952)
18. Guilbert, S., Giannakopoulos, A. and Cheftel, J.C.: Diffusivity of sorbic acid in food gels at high-and intermediate-water activity. In "Properties of Water in Foods and Relation to Quality and Stability", ed. D. Simatos and J.L. Multon, Martinus Nijhoff Publishing, Dordrecht, p. 343(1985)
19. Wills, R.H.H., Hopkirk, G., and Scott, K.J.: Use of fatty acid methy esters and edible fats and oils to reduce soft scald of apples. *J. Sci. Food Agric.* 31, 663(1980)
20. Feuge, R.O., Vicknair, E.J., and Lovegren, N.V.: Modification of vegetable oils. VIII. Some additional properties of acetostearin products. *JAOCS.* 30, 283(1953)
21. Lovegren, N.V. and Feuge, R.O.: Permeability of acetostearin products to water vapor. *J. Agric. Food Chem.* 2, 558(1954)
22. Woodmansee, C.W. and Abbott, O.J.: Coating sub-scalded broiler parts in order to af-

- ford protection against dehydration and skin darkening in fresh storage. *Poultry Sci.* 37, 1367(1958)
23. Schultz, T.H., Owens, H.S., and Maclay, W. D.: Pectinate films. *J. Colloid Sci.* 3, 53 (1948)
 24. Landmann, W., Lovegren, N.V., and Feuge, R.O.: Permeability of some fat products to moisture. *JAOCS.* 37, 1(1960)
 25. Kamper, S.L. and Fennema, O.: Water vapor permeability of edible bilayer films. *J. Food Sci.* 49, 1478(1984)
 26. Feuge, R.O.: Acetoglycerides-New fat products of potential value to the food industry. *Food Technol.* 9, 314(1955)
 27. Watters, G.G. and Brekke, J.E.: Stabilized raisins for dry cereal products. *Food Technol.* 15, 236(1961)
 28. Kaplan, H.J.: Washing, waxing, and color-adding. In "Fresh Citrus Fruits", ed. W.F. Wardowski, S. Nagy, and W. Grierson, AVI, p. 379(1986)
 29. Lawrence, J.F. and Iyengar, J.R.: Determination of paraffin wax and mineral oil on fresh fruits and vegetables by high temperature gas chromatography. *J. Food Safety*, 5, 119(1983)
 30. Hardenburg, R.E.: Wax and related coatings for horticultural products. A bibliography. Agricultural Research Service Bullitin 51-15, USDA,(1967)
 31. Paredes-Lopez, O., Camargo-Rubio, E. and Gallardo-Navarro, Y.: Use of coatings of candelilla wax for the preservation of limes. *J. Sci. Fd. Agric.* 25, 1207(1974)
 32. Kochhar, S.P. and Rossell, J.B.: A vegetable oiling agent for dried fruits. *J. Food Technol.* 17, 661(1982)
 33. Lowe, E., Durkee, E.L., Hamilton, W.E., Watters, G.G. and Morgan, A.I.: Continuous raisin coater. *Food Technol.* 17, 1447 (1963)
 34. Roth, T. and Loncin, M.: Fundamentals of diffusion of water and rate of approach of equilibrium of A_w . In "Properties of Water in Foods and Relation to Quality and Stability", ed. D. Simatos and J.L. Multon, Martinus Nijhoff Publishing, Dordrecht, p. 331(1985)
 35. LaMer, V.K., Healy, T.W. and Aylmore, L. A.G.: The transport of water through monolayers of long-chain n-paraffinic alcohols. *J. Colloid Sci.* 19, 673(1964)
 36. Poapst, P.A., Price, I. and Forsyth, F.R.: Prevention of post storage greening in table stock potato tubers by application of surfactants and adjuvants. *J. Food Sci.* 43, 900 (1978)
 37. Poapst, P.A. and Forsyth, F.R.: The role of internally produced carbon dioxide in the prevention of greening of potato tubers. *Acta Hortic.* 38, 277(1974)
 38. Kamper, S.L. and Fennema, O.: Use of an edible film to maintain water vapor gradients in foods. *J. Food Sci.* 50, 382(1985)
 39. Fennema, O.: Water activity at subfreezing temperatures. In "Water Activity: Influences on Food Quality", ed. L.B. Rockland and G.F. Stewart, Academic Press, Inc., p. 713 (1981)
 40. Ukai, N., Ishibashi, S., Tsutsumi, T. and Marakami, K.: Preservation of agricultural products, US patent No. 3,997, 674(1976)
 41. Platenius, H.: Wax emulsions for vegetables. Bulletin 723, Cornell Univ. Agricultural Experiment Station, Ithaca, (1939)
 42. Lowings, P.H. and Cutts, D.F.: The preservation of fresh fruits and vegetables. Proc. Inst.Food Sci. Tech.Ann.Symp., July, 1981, Nottingham, p. 52(1982)

43. Banks, N.H.: Evaluation of methods for determining internal gases in banana fruit. *J. Exper. Bot.* 34, 871(1983)
44. Smith, S.M. and Stow, J.R.: The potential of a sucrose ester coating material for improving the storage and shelf-life qualities of Cox'Orange Pippin Apples. *Ann. Appl. Biol.* 104, 383(1984)
45. Banks, N.H.: Internal atmosphere modification in Pro-Long coated apples. *Acta Hort.* 157, 105(1985)
46. John, R.W., Babcock, G.E., Taylor, N.W. and Senti, F.R.: Molecular Weights of wheat gluten fraction. *Arch. Biochem. Biophys.* 94, 483(1961)
47. Schofield, J.D., Bottomley, R.C., Timms, M. F. and Booth, M.R.: The effect of heat on wheat gluten and the involvement of sulphhydryl-disulphide interchange reactions. *J. Cereal Sci.* 1, 241(1983)
48. Okamoto, S.: Factors affecting protein film formation. *Cereal Sci. Today.* 23(5), 256 (1978)
49. Anker, C.A., Foster, G.A. and Loader, M. A.: Method of preparing gluten containing films and coatings. US patent 3, 653, 925 (1972)
50. Ayt, T.P., Weller, C.L. and Testin, R.F.: Mechanical properties of edible corn and wheat protein films. Paper No. 89-6621. Presented at the 1989 International Winter Meeting, ASAE, New Orleans, Dec. 12-15 (1989)
51. Noznick, P.P. and Bundus, R.H.: Process for coating hot dry roasted nuts and the resulting product. US patent 3,314,800 (1967)
52. Baker, R.C., Darfler, J.M. and Vadehra, D. V.: Prebrowned fried chicken. Evaluation of pre dust materials. *Poultry Sci.* 51(4), 1220(1972)
53. Noznick, P.P. and Tatter, C.W.: Wheat gluten-encapsulated dried oil-in-water dispersions of fat-soluble food, medicaments, flavoring agents, or food coloring. US patent 3, 351, 531(1967)
54. Iwami, K., Hattori, M., Yasumi, T. and Ibuki, F.: Stability of gliadin-encapsulated unsaturated fatty acids against autoxidation. *J. Agric. Food. Chem.* 36, 160(1988)
55. Alikonis, J.J. and Cosler, H.B.: Extension of shelf life of roasted and salted nuts and peanuts. *Peanut J. Nut World.* 40(5), 16(1961)
56. Winters, E.P. and Deardorff, D.L.: Zein as a film-type coating for medicinal tablets. *J. Amer. Pharm. Assn.* 47, 608(1958)
57. Mendoza, M.: Preparation and physical properties of zein based films. M.S. thesis, Univ. of Massachusetts, Amherst.(1975)
58. Meyer, R. and Spencer, J.V.: The effect of various coatings on shell strength and egg quality. *Poultry Sci.* 52(2), 703(1973)
59. Tryhnew, L.J., Gunaratne, K.W.B. and Spencer, J.V.: Effect of selected coating materials on the bacterial penetration of the avian egg shell. *J. Milk, Food Technol.* 36(5), 272(1973)
60. Brynko, C and Bakan, J.A.: Encapsulation process and its product. US patent 3,116, 206(1963)
61. Cea, T., Posta, J.D. and Glass, M.: Encapsulated APM and method of preparation. US patent 4,384,004(1983)