

비지 단백질로 제조한 가식성필름의 기계적 및 물질투과특성

조 승 용, 박 장 우*, 이 철**
고려대학교 자연자원연구소, *국립 한경대학교 식품공학과,
**고려대학교 응용생명환경화학과

Mechanical and Barrier Properties of Soybean Curd Residue Protein Films

Seung-Yong Cho, Jang-Woo Park* and Chul Rhee**

Institute of Natural Resources, Korea University

**Department of Food Science and Technology, Hankyong National University*

***Department of Agricultural Chemistry, Korea University*

Abstract

Edible films were prepared from proteins extracted from soybean curd residue by alkaline extraction and isoelectric precipitation. Effects of film forming solution pH and plasticizers on mechanical and barrier properties of edible films were studied. Films were formed within pH 7~11 with tensile strength (TS) of 2.9~3.3 MPa. Films produced under pH 10 had the highest TS and Elongation (E) (3.3 MPa and 60.1%) but no significant difference was observed among water vapor permeabilities (WVP) of film. Glycerol, sorbitol and its mixture (1:1, w/w) were added as plasticizers. The concentration and mixing ratio of plasticizers also affected the TS, E and WVP of films. TS of films decreased from 15.0 MPa to 2.9 MPa as plasticizer concentration increased from 0.4 to 0.8 g plasticizer/g protein. At a plasticizer concentration, the highest TS was observed when sorbitol was used whereas the highest E was measured when mixture of glycerol and sorbitol was used as plasticizer. WVP of films increased as the plasticizer concentration increased. Films plasticized with glycerol showed the highest WVP among the films with the same plasticizer concentrations. Edible films prepared from soybean curd residue protein showed very low oxygen permeabilities (29.5~61.1 aL·m/m²·s·Pa) and oil resistance at all plasticizer concentration level tested.

Key words : edible film, protein film, soybean curd residue, plasticizer

서 론

두부는 예로부터 우리나라, 중국, 일본 등지에서 널리 소비되어 온 영양가가 높은 양질의 단백질식품으로 대두의 수용성 물질을 추출하여 염으로 단백질을 응고시켜 제조한다. 이때 사용된 대두의 15 - 20%는 부산물인 비지로 남게되어 우리나라의 경우 연간 15만톤 이상의 비지가 부산물로 생성되고 있다. 두부비지의 일반성분은 대두의

품종과 비지의 회수방법에 따라 많은 차이가 있으나 건물량을 기준으로 하여 조단백함량이 38%, 조지방이 15%, 회분 5%, 탄수화물 40%를 함유하여 영양적으로 우수하지만 수분함량이 많아 쉽게 부패되기 때문에 현재 일부가 건조상태로 지부가가치의 동물사료로 이용되고 있기는 하지만 대부분 부패된 상태로 폐기되고 있는 실정인어서 심각한 환경문제를 야기하고 있다.

이는 기본적으로 비지의 이용 방안이 저부가가치의 사료산업 등에 국한되어 비지의 수요가 많지 않은데 기인하므로 비지를 식품자원으로서의 이용방안들이 여러 연구자들에 의해 모색되어 왔다. 예로부터 우리나라에

Corresponding author : Chul Rhee, Department of Agricultural Chemistry, Korea university, Seoul, 136-701, Korea

서는 비지를 이용하여 비지장을 담아 이를 식용으로 하였는데 이 등⁽¹⁾은 비지의 재래식 발효과정 중 발효 미생물 및 성분의 변화에 대하여 조사하였으며, 전 등⁽²⁾은 비지를 비지찌개의 상태로 retort 식품을 제조하였다. 한편 비지의 유용성분의 활용도를 높이기 위하여 김 등⁽³⁾은 효소를 이용한 비지의 가용화를 시도하였으며, 조와 이⁽⁴⁾는 비지를 빵에 첨가하여 고식이섬유 빵을 제조하여 보고하였다.

비지의 또 다른 이용방안으로 건물량의 약 38%를 차지하는 단백질을 이용하여 고부가가치의 가식성필름을 제조할 수 있다. 생물 고분자들 중 단백질은 가식성필름의 형태로 식품의 수분손실을 억제하거나, 종이코팅, 인쇄용 잉크, 염료 및 사진용 필름 등에 코팅제로 이용되어 왔으며, 포장재로서의 특성외에도 식품 중의 특정 영양소가 결핍된 경우 부족한 영양소가 함유된 가식성필름을 사용함으로써 보완해 줄 수 있으며, 이들의 낮은 산소 및 유지투과특성을 이용하여 산패되기 쉬운 식품의 저장성을 향상시킬 수 있다⁽⁵⁾. 그러나, 단백질로부터 생산된 가식성 필름은 기존의 식품 포장재로 쓰이는 합성 고분자 필름에 비해 가격 경쟁력이 뒤지는 단점을 가지고 있어 널리 상업적으로 이용되지 못하고 있다. 따라서 비지와 같이 단백질함량이 높지만 현재 폐기되고 있는 자원을 이용하여 이로부터 가식성 필름을 제조하게 되면 저가의 가식성필름이 제조가능하고 산업폐기물에 의한 환경 오염을 줄일 수 있는 장점을 지닌다.

따라서 본 연구에서는 두부비지를 이용하여 단백질을 추출하고 이로부터 가식성필름을 제조하여 제조된 가식성 필름의 기계적 및 투과특성에 미치는 가소제의 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 대두박은 두부공장(풀무원, 춘천)에서 두부제조 후 부산물로 생성된 것을 수거하여 -20℃에서 냉동 보관한 것을 해동하여 사용하였다. 가식성 필름 제조에 첨가되는 가소제로는 glycerol (GLY) (Showa Chemical Co., Japan) 및 sorbitol (Junsei Chemical Co., Ltd. Japan)을 사용하였다.

단백질 농축물의 제조

건조하지 않은 두부비지에 10배(w/w)의 증류수를 가하여 믹서로 혼합한 후, 이를 1.0 N NaOH 용액으로 pH 11로 조절하여 25℃에서 60분간 교반시켜 가용성분을 추출하였다. 이 추출액을 10분간 원심분리(10,000 ×g)한 후, 상등액을 1.0 N HCl로 대두 단백질의 등전점인 pH 4.3으로 조정하여 단백질을 침전시킨 후, 10분간 원심 분리(10,000 ×g)하여 두부비지 단백질 침전물을 분리하였다. 이를 냉동건조한 후 5 배의 n-Hexane으로 2회 탈지한 후 마쇄하여 80 mesh의 표준체를 통과시킨 것을 시료로 사용하였다.

가식성필름의 제조

농축단백질 시료 4.0 g과 가소제로 사용된 glycerol과 sorbitol을 각각의 비율에 따라 증류수 100 mL에 분산시킨 후 homogenizing하였다. 암모니아수(Showa Chemical Inc., Japan)를 사용하여 용액의 pH를 조절한 후, 용액을 90℃에 도달할 때까지 가열교반하여 필름 제조용 용액을 제조하였다. 가열 교반시 교반이 끝난 용액을 거품을 제거하기 위해서 실온에서 약 5분간 방치시킨 후, Teflon[®] 필름으로 coating한 수평이 조절된 유리판(25cm×25cm) 위에 부은 후 실온에서 건조시켜 가식성 필름을 제조하였다.

이때, 필름용액의 pH의 영향을 조사하기 위해서 가소제로 glycerol과 sorbitol을 1:1(w/w)로 혼합하여 0.8 g plasticizer/g protein의 농도로 첨가한 후 필름 용액을 각각 pH 7.0, pH 8.0, pH 9.0, pH 10.0 및 pH 11.0으로 조절하여 필름을 제조하였으며, 가소제의 영향을 조사하기 위해서 첨가된 가소제의 농도는 0.4, 0.6, 0.8 g plasticizer/g protein이었으며, 각각의 가소제 농도에서 glycerol과 sorbitol을 100:0, 50:50 및 0:100의 비율로 첨가하여 각각 필름을 제조하였다.

필름의 두께 측정

형성된 가식성 필름은 기계적 특성의 측정을 위해서 80 mm × 25 mm로 절단하고 두께 측정용 micrometer (Teclock, Japan)를 이용하여 필름의 두께를 5회 측정 후 평균값으로 나타내었다. 수분투과도의 측정을 위한 필름의 두께는 필름을 70 mm × 70 mm로 절단하였으며, 산소 및 유지투과도의 측정을 위해서는 필름을 100 mm × 100 mm로 절단한 후 이들을 9회 측

정하여 평균값으로 나타내었다.

기계적 특성의 측정

절단한 가식성 필름을 상대습도가 50%로 조절된 25℃의 항온항습조에 48시간 방치하여 필름의 수분함량을 조절한 후 ASTM D882-90 표준 시험법⁽⁶⁾에 따라 Texture analyzer (TA-XT2, Stable Micro Systems, England)를 이용하여 필름의 인장강도(tensile strength, TS)와 신장률(elongation, E)을 측정하였다. 이때 초기 grip간의 거리는 50mm로, crosshead 속도는 500 mm/min으로 조절하였다. 인장 강도와 신장률은 각각 다음 식 (1)과 (2)를 이용하여 구하였다.

$$TS = \frac{\text{Maximum tensile force}}{\text{Cross sectional area}} \quad (1)$$

$$\text{Elongation} = \frac{\Delta L}{L} \times 100 \quad (2)$$

식 (1)에서의 maximum tensile force는 필름을 잡아늘릴 때, 필름이 절단될 때까지 작용한 가장 큰 힘을 말하며, cross sectional area는 필름의 평균 단면적을 의미한다. 식(2)에서의 L은 Texture analyzer 초기 grip 사이의 거리, ΔL은 필름이 절단될 때까지 움직인 grip간의 거리를 나타낸다.

기체 투과도 이론

기체의 투과과정은 Fick's first law에 의해서 수학적으로 나타낼 수 있다. 농도변화에 비례하는 flux (J)는 다음과 같이 정의된다⁽⁷⁾.

$$J = -D \left(\frac{dC}{dX} \right) \quad (3)$$

J는 단위시간 당 일정 면적 (g/m²·s or mL/m²·s)을 통과한 기체의 총합이다. D는 확산계수이며, C는 물질의 확산에 의한 농도변화이고 X는 film의 두께를 의미한다. 정상상태에서 확산이 일어나며 필름 층을 통과하는 기체의 농도 변화가 일정하다는 가정 하에 flux (J)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = -D \left(\frac{C_2 - C_1}{X} \right) = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (4)$$

Q는 필름을 통과하여 확산하는 기체의 양의 합 (g 또는 mL)이며, A는 필름의 면적 (m²), t는 시간(s)을 의미한다. Henry의 법칙을 적용하면, 기체의 농도 차를 기체의 부분압 차이로 표현할 수 있다. 이를 다시 정리하면 다음과 같은 투과도 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{Q}{A \cdot t} = D \cdot S \left(\frac{p_2 - p_1}{X} \right) = P \cdot \frac{\Delta p}{X} \quad (5)$$

S는 Henry의 법칙에서의 용해도계수(mole/atm)이며, Δp는 기체가 필름을 통과하는 부분압력의 차(Pa), P는 투과도(mL·m/m²·s·Pa 혹은 g·m/m²·s·Pa)이다. 따라서 수증기 투과도와 산소투과도는 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$P = \frac{Q \cdot X}{A \cdot t \cdot \Delta p} \quad (6)$$

P = Permeability (mL·m/m²·s·Pa
혹은 g·m/m²·s·Pa)

Δp = 개스 또는 수증기 부분압력차 (Pa)

Q = 필름을 통과한 개스 또는 수증기의 양 (mL 혹은 g)

X = 필름두께 (m)

A = 필름면적 (m²)

t = 시간 (s)

수분투과도의 측정

수분 투과도 측정은 절단된 가식성 필름을 상대습도가 50%로 조절된 25℃의 항온 항습조에 48시간 방치하여 필름의 수분함량을 조절시킨 다음, ASTM E96-90 표준 시험법⁽⁸⁾에 따라 cup method를 이용하여 수증기 투과도를 측정하였다. 이때 cup은 공기의 누출을 방지하기 위해 고무 O-ring을 장착시켰으며, 외경이 6.7 cm, 내경이 4.6 cm, 깊이가 2.1 cm인 poly (methyl methacrylate) (Piedmont Plastics, Inc., Greenville, SC)재질로, cup 내부에 증류수를 넣고 이를 필름으로 덮은 후, 용기의 직경과 같은 직경을 가진 뚜껑으로 덮고, 대칭으로 놓여 있는 4개의 나사를 조여 용기내의 수증기가 직경 4.6 cm의 원형 필름층을 통해서만 외부로 이동하도록 하였다. 이를 상대습도가 50%로 조절된 25℃의 항온 항습조에 방치하면서, 이때 필름층을 통한 cup 내부의 수증기의 이동에 기인한 cup의 무게 감소를

측정하였다. 시간에 따른 cup의 무게 감소의 관계로부터 cup의 시간에 따른 무게 감소율을 구하였다. 수증기 투과율(water vapor transmission rate, WVTR)은 식(7)와 같이 cup의 시간에 따른 무게 감소율을 필름의 면적으로 나누어 구하였으며, 이 수증기 투과율로부터 다음 식(8)를 이용하여 수분투과도(water vapor permeability, WVP)를 구하였다.

$$WVTR = \frac{\text{Slope}}{\text{Film area}} \quad (7)$$

$$WVP = WVTR \left(\frac{L}{\Delta p} \right) \quad (8)$$

이때, 식(7)에서의 slope는 시간에 따른 cup의 무게 감소율을, film area는 수분 이동이 일어나고 있는 필름의 넓이를 말하며, 식(8)에서의 L은 필름의 평균 두께, Δp 는 필름을 사이에 둔 cup 내부와 외부의 수증기 부분압의 차이이다.

산소투과도의 측정

산소투과도는 OX-Tran100 (Mocon Inc., Minneapolis, MN, USA)을 사용하여 ASTM D-3985-81 표준시험법⁹⁾으로 측정하였다. 본 산소 투과기는 2개의 시료를 측정할 수 있는 2개의 측정 cell이 장착되어 있으며 산소투과도는 표준 필름(polyester 0.92 mil, polyester 5 mil)의 투과도와 비교하여 계산된다. 필름 시료(10 cm×10 cm)를 2장의 aluminum foil mask (5 cm² uncovered area) 사이에 접착시키고 이를 testing cell에 넣어 산소투과도를 측정하였다. Aluminum foil mask는 기계적인 지지체이며 필름 시료에 보다 일정한 면적과 두께를 유지하는데 도움이 된다. 측정온도는 25℃로 유지하였다. 산소투과도 측정기는 시료가 장착된 후에 일단 질소로 측정 cell 내부 양면을 16시간 정도 분사하며, 이후 산소를 상층부에 flushing 하여 시료를 통과한 산소는 산소 농도측정 센서에 의해 측정된다. 투과 cell 상층부에 노출된 산소의 유량은 150 cc/min이며 질소의 유량은 14 cc/min으로 고정한다. 산소투과도의 측정은 1시간 동안에 1% 이하로 측정이 변화되지 않을 때의 값을 측정하였다. 이때 필름을 사이에 둔 산소의 부분 압력을 1기압으로 가정하였는데 이는 순수한 산소가 필름을 통과한 후 대기압 상태로 노출되기 때문이다. 산소투과도는 식 (6)을 이용하여

계산하였다.

유지투과도의 측정

가식성 필름의 유지 투과도는 Trezza와 Vergano¹⁰⁾가 corn zein coating paper의 유지 투과도 측정에 사용한 TAPPI test T 507 방법¹¹⁾에 따라 측정하였다. 이 방법은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 10×10 cm 크기의 코팅면이 위로 향하도록 설치한 가식성 필름의 상부에는 9×9 cm, 하부에는 10×10 cm 크기의 여과지를 겹쳐 놓고, 상부의 여과지에 0.1 mL의 용해된 쇠기름을 균일하게 가하여 상부의 여과지를 쇠기름으로 포화시켰다. 이때 사용한 쇠기름은 투과된 유지의 확인을 쉽게 하기 위하여 Oil red O (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO)로 염색하여 사용하였다. 상하 여과지의 바깥쪽에는 분리용 aluminum foil (12×12 cm)과 1 mm 두께의 stainless steel plate (12×12 cm)를 순서대로 올려놓아 유지투과도 측정용 세트를 만들었으며, 이러한 세트 10개를 겹쳐서 상하에 15×15 cm 크기의 나무판지를 올려놓고 이들 두 나무판지의 네 귀퉁이에 구멍을 뚫어 유지투과도 측정용 세트와 나무판지를 볼트와 너트로 고정시켜 이를 60℃의 oven에 보관하면서 1시간 간격으로 시료를 꺼내어 가식성 필름의 유지투과도를 측정하였다. 가식성 필름의 유지투과도는 필름 상부의 유지로 포화된 여과지로부터 필름을 통과하여 하부에 장착된 여과지에 투과된 면적을 point-counting method¹²⁾에 따라 전체 투과 면적에 대한 비율로서 표시하였다. 투과면적의 계측은 1 mm 간격의 모눈종이를 OHP 필름에 복사하여 이를

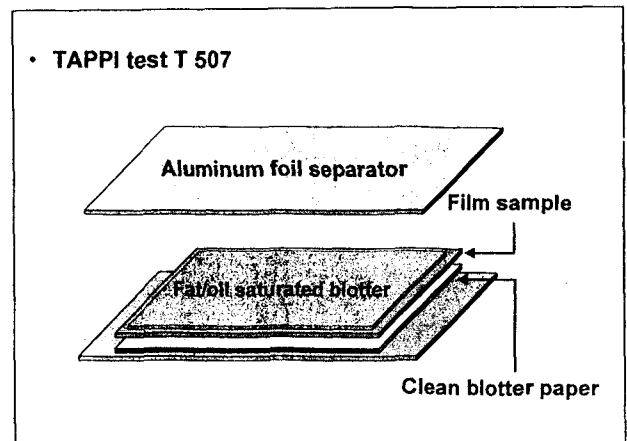


Fig. 1. Schematic of TAPPI test method T 507 used for testing oil resistance of edible film.

유지가 투과된 여과지의 상부에 겹쳐 놓고 투과면적을 계측하였다.

통계적 분석

SAS(Statistical Analysis System) 통계 package⁽¹³⁾를 사용하여 분산 분석 및 Duncan 다범위 검정(Duncan's multiple range test)을 실시하였다.

결과 및 고찰

필름용액 pH의 영향

필름형성용액의 pH가 가식성 필름의 인장강도, 신장률 및 수분투과도에 미치는 영향을 Table 1에 나타내었다. 필름용액의 pH는 필름의 형성 여부에 영향을 미쳤다. 즉, pH 6.0 이하에서는 단백질이 용해되지 않아 필름의 형성이 안되거나 또는 일부만 용해되어 필름 내에 용해되지 않은 단백질 입자들이 존재하였다. 균일한 상태의 필름은 필름용액의 pH를 7.0이상의 알칼리로 조절했을 때 제조가 가능하였다.

제조된 필름 중에서 필름용액의 pH를 7.0으로 조절하여 제조한 필름의 인장강도는 2.8 MPa로 가장 낮은 값을 나타내었으며, pH 8.0 ~ 11.0로 조절하여 제조한 필름들의 인장강도는 3.1 ~ 3.3 MPa로서 5%의 유의 수준에서 유의차가 없는 것으로 나타났다. 또한 필름의 신장률은 pH를 10.0으로 조절하여 제조한 필름이 60.1%로 가장 높았으며, pH 11.0으로 조절하여 제조한 필름이 51.6%로서 가장 낮은 값을 나타내었다. 한편, 수분투과도는 필름용액의 pH에 따라 0.42 ~ 0.50

ng·m/m²·s·Pa의 범위를 보였으나 유의적인 차이를 보이지는 않았다. 이상과 같은 결과로 부터 필름용액의 pH를 10.0으로 조절하였을 때, 가장 기계적 특성이 좋은 필름을 제조할 수 있는 것으로 사료되었다.

**가소제의 영향
기계적 특성**

두부비지로부터 추출한 단백질을 원료로 필름을 제조하고 가소제의 농도 및 혼합에 따른 필름의 기계적 특성을 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. 가소제의 농도를 0.2 g plasticizer/g protein으로 첨가한 필름은 너무 부서지기 쉬운 성질을 나타내었으며 신장률도 거의 보이지 않아 기계적 특성을 측정할 수 없었다. 가소제의 농도를 0.4 g plasticizer/g protein의 수준으로 첨가하였을 때 필름의 인장강도는 10 MPa이상의 높은 값을 보였으며 특히 sorbitol을 가소제로 사용한 필름의 경우 15.0 MPa으로 가장 높은 인장강도를 보였다. 그러나 신장률은 2.5 ~ 5.7%의 범위를 보여 유연성이 약한 것으로 나타났다. 가소제의 첨가량을 높임에 따라 필름의 유연성이 개선되어 인장강도는 감소한 반면 신장률은 증가하였다.

일정 가소제 농도에서 필름의 인장강도는 sorbitol을 가소제로 사용한 필름이 가소제로 glycerol을 단독으로 사용하거나 혹은 glycerol과 sorbitol을 혼합하여 사용한 필름보다 높은 것으로 나타났으며, 신장률은 가소제로 glycerol과 sorbitol을 50:50으로 혼합하여 사용한 필름이 가장 높았으며 sorbitol을 첨가한 필름의 신장률이 가장 낮은 것으로 나타났다.

이러한 가소제의 역할은 가소제가 단백질 분자내에 침투하여 단백질 분자들과 수소결합을 이룸으로써 단백

Table 1. Effect of film forming solution pH on tensile strength, elongation and water vapor permeabilities of edible films from soybean curd residue protein

pH	Thickness (μm)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	WVP ¹⁾ (ng·m/m ² ·s·Pa)
pH 7.0	57.9 ± 4.6 ²⁾	2.8 ± 0.3 ^b	53.8 ± 8.7 ^{ab}	0.45 ± 0.05 ^a
pH 8.0	64.6 ± 8.0	3.1 ± 0.2 ^a	54.8 ± 6.8 ^{ab}	0.42 ± 0.04 ^a
pH 9.0	65.3 ± 4.2	3.2 ± 0.3 ^a	58.4 ± 9.1 ^{ab}	0.47 ± 0.01 ^a
pH 10.0	67.1 ± 5.5	3.3 ± 0.2 ^a	60.1 ± 7.4 ^a	0.50 ± 0.07 ^a
pH 11.0	69.2 ± 8.4	3.2 ± 0.2 ^a	51.6 ± 4.9 ^b	0.48 ± 0.05 ^a

¹⁾Water vapor permeability

²⁾Mean ± Standard deviation

^{a)}Superscriptive letters in a column indicate significant difference at p<0.05 by Duncan's multiple comparison.

질 분자간의 분자내 수소결합을 방해하므로 유연성을 부여하는 것으로⁽¹⁴⁾, 가소제의 효과는 가소제의 분자량 및 친수성의 정도와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있다⁽¹⁵⁾.

수분 및 산소투과 특성

두부비저로부터 제조된 가식성 필름의 수분투과도와 산소투과도는 Table 2에 나타내었다. 수분투과도는 가소제의 농도가 0.4 에서 0.8 g plasticizer/g protein으로 높아질수록 가소제의 혼합비에 따라 0.48~0.62의 범위에서 0.62~0.83의 범위로 증가하였다. 이는 가소

제는 친수성이 높아서 가소제의 함량이 증가함에 따라 필름의 친수성이 증가하므로 필름의 수분에 대한 용해도가 증가한다. 따라서 용해도와 확산도의 곱으로 나타나는 수분 투과도가 증가하는 것으로 설명할 수 있다. 또한 일정 가소제 농도에서는 가소제로서 glycerol을 사용한 필름의 수분투과도가 다른 필름들에 비해 유의적으로 높은 것으로 나타났으며, 이는 glycerol의 hydrophilicity가 sorbitol보다 높는데 기인하는 것으로 사료된다. 한편, sorbitol을 사용한 필름과 가소제로 glycerol과 sorbitol을 50:50으로 혼합하여 사용한 필름들의 수분투과도는 5%의 유의수준에서 유의차를 보

Table 2. Effect of plasticizer ratio on tensile strength and elongation of edible films from soybean curd residue protein

Plasticizer conc (g/g sample)	Mixing ratio (GLY : SOR)	Thickness (µm)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
0.4	100 : 0	65.2 ± 11.3 ¹⁾	11.1 ± 1.3 ^b	5.5 ± 2.0 ^e
	50 : 50	56.2 ± 8.2	10.3 ± 2.2 ^{bc}	2.5 ± 0.3 ^e
	0 : 100	76.5 ± 12.5	15.0 ± 1.5 ^a	5.7 ± 1.7 ^e
0.6	100 : 0	60.5 ± 10.6	7.2 ± 1.3 ^d	18.9 ± 11.2 ^d
	50 : 50	69.5 ± 7.1	7.0 ± 0.4 ^b	36.6 ± 9.6 ^{bc}
	0 : 100	73.7 ± 19.4	9.8 ± 1.0 ^{bc}	9.8 ± 1.1 ^e
0.8	100 : 0	76.2 ± 5.2	2.9 ± 0.3 ^f	41.2 ± 8.1 ^b
	50 : 50	76.2 ± 11.0	3.3 ± 0.6 ^f	58.3 ± 7.0 ^a
	0 : 100	68.3 ± 7.7	4.7 ± 0.4 ^e	28.4 ± 5.2 ^c

¹⁾Mean ± Standard deviation (n=10)

^{abcd}Superscriptive letters in a column indicate significant difference at p<0.05 by Duncan's multiple comparison.

Table 3. Effect of plasticizer ratio on water vapor and oxygen permeabilities of soy protein films from soybean curd residue protein

Plasticizer conc.	Mixing ratio (GLY : SOR)	Thickness (µm)	WVP ¹⁾ (ng·m/nm ² ·s·Pa)	OP ²⁾ (aL ³ m/m ² ·s·Pa)
0.4 g/g protein	100 : 0	58.5 ± 8.4 ¹⁾	0.62 ± 0.12 ^{bc}	-
	50 : 50	48.9 ± 6.7	0.47 ± 0.06 ^d	30.9 ± 17.8 ^a
	0 : 100	59.9 ± 3.9	0.48 ± 0.04 ^d	42.2 ± 18.7 ^a
0.6 g/g protein	100 : 0	62.2 ± 5.2	0.71 ± 0.06 ^{abc}	36.4 ± 3.9 ^a
	50 : 50	65.5 ± 5.2	0.67 ± 0.07 ^{bc}	29.5 ± 10.6 ^a
	0 : 100	68.9 ± 9.8	0.58 ± 0.12 ^{cd}	39.3 ± 18.2 ^a
0.8 g/g protein	100 : 0	64.4 ± 5.7	0.83 ± 0.03 ^a	61.1 ± 17.3 ^a
	50 : 50	63.1 ± 8.3	0.74 ± 0.15 ^{ab}	37.2 ± 16.3 ^a
	0 : 100	64.7 ± 1.4	0.62 ± 0.07 ^{bc}	56.7 ± 39.1 ^a

¹⁾Water vapor permeability (n=3)

²⁾Oxygen permeability

³⁾1 aL (atto liter) = 1 × 10⁻¹⁸ L

⁴⁾Mean ± standard deviation

^{abcd}Superscriptive letters in a column indicate significant difference at p<0.05 by Duncan's multiple comparison.

이지 않았다.

두부비지에서 추출한 대두단백질 필름의 산소투과도는 29.5~61.1 aL·m/m²·s·Pa범위를 보였으며 이 값들은 본 연구에 사용된 산소투과도 측정기의 최소 측정치에 해당하는 값으로 비지 단백질로 제조한 필름의 산소투과도는 Adyt 등⁽¹⁶⁾이 보고한 옥수수 단백질 및 밀 단백질 생고분자 필름의 산소투과도에 비하여 낮은 것으로 나타났다. 가소제로 사용된 glycerol과 sorbitol의 농도와 혼합비에 따른 필름의 산소투과도는 5%의 유의수준에서 유의차를 보이지 않았다. 이러한 결과는 비지 단백질로 제조한 필름의 산소차단제로서의 응용 가능성을 시사한다.

유지투과 특성

두부비지에서 추출한 생고분자로부터 제조한 가식성 필름의 유지투과도는 Table 3에 나타내었다. 이에 나타난 바와 같이 두부비지에서 추출한 단백질필름의 유지투과도는 단백질의 친수성에 기인하여 매우 낮거나 거의 투과되지 않는 것으로 나타났으며 가소제로 sorbitol을 0.6 g/g protein의 농도로 첨가한 필름의 경우 3시간 후부터 0.04~1.1cm²의 면적이 염색되었으며, glycerol을 0.8 g/g protein의 농도로 첨가한 필름의 경우 4시간 후 6.7 cm², 5시간 후 4.1 cm²의 면적에 oil이 투과되는 것으로 나타났다. 이외의 필름에서는 염색된 정도는 시간에 비례하지 않았거나 초기에 약간의 면적이 염색되었으나 시간이 지남에 따라 염색되지 않는 경우이다. 그 예로 glycerol을 0.4 g/g protein의 농도로 첨가한 필름의 경

우 1시간 후 1.2 cm² 및 2시간 후 0.3 cm²의 면적이 염색되었으며 sorbitol을 0.4 g/g protein의 농도로 첨가한 필름의 경우 4시간 후 2.2 cm²의 면적이 염색되었다. Glycerol을 0.6 g/g protein의 농도로 첨가한 필름의 경우 1시간 후 0.5 cm² 및 4시간 후 4.2 cm²의 면적이 염색되었다. Glycerol과 sorbitol을 혼합하여 0.8 g/g protein의 농도로 첨가한 필름에서는 1시간 후 0.2 cm², 3시간 후에는 0.1 cm²의 면적이 염색되었다. 필름은 그 내부에는 수많은 bubble과 pinhole을 갖고 있어 casting 방법으로 생산된 가식성 필름에서 취한 시료가 다른 필름시료들에 비하여 bubble과 pinhole을 많이 갖고 있는 경우에는 염색된 정도가 시간에 비례하지 않으며 초기에 필름의 표면이 염색되더라도 4~5 시간 후에는 전혀 염색되지 않는 경우가 있다⁽¹⁸⁾.

요약

두부생산시 부산물로 다량 생산되는 두부비지를 효과적으로 이용하기 위해 이로부터 가식성 필름을 제조하였으며, 가소제로서 glycerol과 sorbitol을 사용하였을 때 필름형성용액의 pH와 가소제의 농도가 가식성필름의 기계적특성(인장강도와 신장률), 수분투과도, 산소투과도 및 유지투과도에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 건조하지 않은 두부비지에 10배의 물을 가하여 pH 11에서 1시간동안 교반하면서 단백질을 추출한 후, 등전점(pH 4.3) 처리하고 동결건조하여 농축단백질 시료

Table 4. Effect of plasticizer ratio on oil resistance of edible films from soybean curd residue protein

Plasticizer (g/g sample)	Mixing ratio (GLY:SOR)	Stained area (cm ²) ^a					
		0hr	1hr	2hr	3hr	4hr	5hr
0.4	100 : 0	0.00 ± 0.00	1.23 ± 2.12	0.28 ± 0.49	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
	50 : 50	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
	0 : 100	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	2.17 ± 3.32	0.00 ± 0.00
0.6	100 : 0	0.00 ± 0.00	0.48 ± 0.46	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	4.20 ± 4.10	0.00 ± 0.00
	50 : 50	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
	0 : 100	0.00 ± 0.00	0.27 ± 0.39	0.00 ± 0.00	1.14 ± 1.0	0.04 ± 0.07	0.37 ± 0.63
0.8	100 : 0	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.35 ± 0.60	0.00 ± 0.00	6.76 ± 11.53	4.08 ± 7.06
	50 : 50	0.00 ± 0.00	0.22 ± 0.38	0.00 ± 0.00	0.13 ± 0.22	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
	0 : 100	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00

^aStained area (cm²) per ream (278 cm²); TAPPI test T 507 for biopolymer films at 60 °C

를 만들고, 이로부터 solution casting 법으로 가식성 필름을 제조하였다. 필름용액의 pH를 10으로 조절하여 제조한 가식성필름의 인장강도와 신장률이 우수한 것으로 나타났으며, 제조된 가식성필름의 인장강도는 가소제의 농도가 증가함에 따라 15.0 MPa에서 2.9 MPa로 감소하였으며 특히 sorbitol을 첨가하였을 때 가장 높은 인장강도와 신장률을 보였으며, 수분투과도는 첨가된 가소제의 양과 종류에 따라 $0.48 \sim 0.83 \text{ nm} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 의 범위를 보였으며 많은 양의 가소제가 사용될수록 수분투과도가 높았다. 또한 가소제로서 sorbitol을 사용하였을 때가 glycerol을 사용하였을 때보다 수분투과에 대한 차단효과가 전 가소제 농도 범위($0.4 \sim 0.8 \text{ g plasticizer} / \text{g protein}$)에 걸쳐 우수하였다. 또한 이들 필름들은 낮은 산소투과도($29.5 \sim 61.1 \text{ aL} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)와 유지투과도를 보여 산소와 유지의 투과에 대한 차단성이 높은 것으로 나타났다.

문 헌

1. Lee, M.S., Kim, K.H and Lee, G.J: Microbiological studies and biochemical changes in fermenting soybean curd residue during fermentation (In Korean). Korean J. Food Sci. Technol., **19**, 520(1987).
2. Chun, K.H., Kim, B.Y and Hahm, Y.T.: Production of retort food using soybean curd residue (In Korean). Korean J. Food Sci. Technol., **30**, 1327(1998).
3. Kim, K.S., Park, E.H., Choi, Y.B., Kim, K.C., Lee, S.H. and Sohn, H.S.: Solubilization of Tofu-residue using multienzume derived from *Aspergillus niger* CF-34 (In Korean). Korean J. Food Sci. Technol., **26**, 484 (1994).
4. Cho, M.K. and Lee W.J.: Preparation of high-fiber bread with soybean curd residue and Makkolli (rice wine) residue (In Korean). J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., **25**, 632(1996).
5. Park, J.W., Testin, R.F., Vergano, P.J., Park, H.J. and Weller, C.L.: Applications of laminated edible films to potato chip packaging. J. Food Sci., **61**, 766 (1996).
6. ASTM: Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting (D 882-90). In Selected ASTM Standard on Packaging, 3rd ed., American Society for Testing and Materials, PA, p. 31 (1991).
7. Crank, J. and Park, G.S.: Methods of measurement. In Diffusion in Polymer. Crank, J. and Park, G.S. (Ed), Academic Press, London and New York. p.1-39(1968).
8. ASTM: Standard test methods for water vapor transmission of materials (E 96-90). In Selected ASTM Standard on Packaging, 3rd ed., American Society for Testing and Materials, PA, p.299(1991).
9. ASTM: Standard methods for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor (D3985-81). In Annual Book of ASTM Standard American Society for Testing and Materials, PA, (1991).
10. Trezza, T.A. and Vergano, P.J.: Grease resistance of corn zein coated paper. J. Food Sci., **59**, 912(1994).
11. TAPPI: TAPPI Test Methods. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, GA, USA (1991).
12. Howard, R.T. and Cohen, M.: Quantitative metallography by point-counting and linear analysis. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, **172**, 413(1947).
13. SAS Institute: SAS/STAT User Guide, Release 6.30 edition (1998).
14. Banker, G.S.: Film coating theory and practice. J. Pharm. Sci., **55**, 81(1966).
15. Yang, S.B., Cho, S.Y. and Rhee, C.: Preparation of edible films from soybean meal (In Korean). Korean J. Food Sci. Technol., **29**, 452(1997).
16. Aydt, T.P., Weller, C.L. and Testin, R.F.: Mechanical and Barrier Properties of Edible corn and wheat protein films. Trans ASAE., **34**, 207(1991).
17. Park, H.J. and Chinnan, M.S.: Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. J. Food Eng., **25**, 497(1995).