

가공조건이 명태어분단백질 필름의 수증기 투과도와 용해도에 미치는 영향

유병진 · 심재만
강릉대학교 식품과학과

Effects of processing conditions on water vapor permeability and solubility of Alaska Pollack meal protein isolate film

Byeong-Jin YOU and Jae-Man SHIM
Department of Food Science, Kangnung National University,
Kangnung 210-702, Korea

The effects of film processing conditions on the water vapor permeability (WVP), the solubility of film's protein (SFP) and the soluble film's materials amount (SFMA) were investigated to establish the conditions for preparing biodegradable and edible Alaska Pollack meal protein isolate (APMPI) film. WVPs of film were decreased with increasing plasticizer concentration but those were decreased with decrement of APMPI's pH values. SFPs were decreased with increasing APMPI's pH and plasticizer concentration. SFMAs were also strongly affected by plasticizer concentration and APMPI's pH. In the case of adding different plasticizers, WVP was increased in order as follows: glycerol, polyethylene glycol and sorbitol but SFMA showed inverse order.

Key words: Water vapor permeability (WVP), Total solubilized matter, Solubilized protein, Fish protein film

서 론

최근 환경문제로 인하여 식품의 포장재로 사용되던 플라스틱 포장재를 대신할 수 있는 생분해성 필름의 필요성이 크게 대두됨에 따라서 생분해성 필름 혹은 가식성 필름에 대하여 연구가 진행되고 있다.

생분해성 포장재의 원료로 사용되고 있는 hydrocolloid를 형성하는 물질은 주로 필름의 원료로 이용되거나 코팅제로 사용되고 있는데, 생고분자로 제조된 생분해성 포장재는 사용재질이나 목적에 따라 이산화탄소, 수증기, 산소, 향기성분 등의 기체의 선택적인 이동이 가능하고, 수분 및 유지의 이동을 차단할 수 있다 (Kester and Fennema, 1986; Krochta and Mulder-Johnston, 1997). 또한 필름에 식품보전료, 항산화제, 향, 색소 등을 첨가하여 식품 저장 중 품질을 장기간 유지할 수 있으며, 식품과 직접 접촉할 수 있는 포장재의 사용이 가능하다는 장점이 있어 식품분야에서 널리 사용될 것으로 기대된다 (Gontard and Guilbert, 1994; Guilbert et al., 1996; Callegarin et al., 1997).

소수성 아미노산을 다량 보유하고 있는 옥수수 단백 필름을 제외한 대부분의 단백질을 소재로한 필름은 친수성의 특성으로 인하여 수분의 차단성은 낮고, 수분에 대한 용해도는 높기 때문에, 이는 가식성 필름이나 포장재료로서는 바람직하지 않은 단점이다 (Krochta, 1992; Mchugh et al., 1993; Herald et al., 1995). 그러나 탄수화물이나 단백질 필름은 지방에 대하여 높은 차단성을 나타내어 지방성분이 많은 식품에서 지방의 전이를 억제시켜 영양적, 관능적 품질을 유지하고, 산소와의 접촉을 억제하여 산패에 의한 식품의 변질을 막을 수 있으며, 친수성으로 인하여 가스 이동을 억제하는 효과가 크다고 보고되어 있다 (Andres, 1984). 따라서 수증기의 차단성을 높이고, 용해도를 낮추기 위한 방법으로 이들

을 단독으로 사용하기 보다는 서로의 장단점을 보완하기 위하여 유화, 분자구조의 변형, 그리고 적층법을 응용하여 수증기의 차단성과 용해도를 개선하고자 하는 연구 (Shih, 1994; Stuchell and Krochta, 1994; Ghorpade et al., 1995; Yildirim and Hettiarachchy, 1997)가 진행되고 있다.

현재 이용 가능한 천연자원 중에 비교적 생산량이 많고 가격이 저렴하여 원료공급과 취급이 용이한 어분을 생분해성 포장재의 원료로 사용하는 것은 사료로만 사용되고 있는 어분단백질의 부가가치를 높일 뿐 아니라, 간접적으로 일시 다획성 어종의 처리를 위한 어분생산을 긍정적으로 촉진할 수 있는 계기가 될 수 있을 것이다. 따라서 본 실험은 어분으로부터 단백질을 추출하고 추출된 어분단백질을 필름가공조건에 따라 가식성, 혹은 생분해성 필름으로 제조하고, 필름의 여러 가공조건이 수증기 투과도와 용해도 개선에 미치는 영향을 검토하였다.

재료 및 방법

재 료

명태어분말단백질 (Allaska Pollack meal protein isolate, APMPI)의 제조; APMPI의 제조는 전보 (You and Shim, 2000)에 나타난 방법으로 제조하였다.

필름의 조제; 필름의 조제는 전보 (You and Shim, 2000)에 나타난 방법으로 제조하였다.

방 법

필름의 수증기 투과도; 필름의 수증기 투과도는 ASTM (1995)의 방법을 약간 수정하였는데 ASTM (1995)에서는 흡습제를 활성실리카겔을 사용하였으나 본 실험에서는 흡습제로 CaCl₂를 사

용하였다. 조제된 필름을 25°C, 52% 상대습도의 항온항습 incubator에서 24시간 동안 방치시킨 후 필름을 수증기 투과 측정용 cup에 밀착시켰는데, 이때 공기 누출을 방지하기 위하여 바세린을 사용하였다. 필름을 밀착시킨 후 일정량의 CaCl₂를 컵용기에 넣고 필름이 밀착된 뚜껑으로 컵을 밀폐시키고 상대습도가 75%로 조절된 chamber에 넣었다. 그리고 Chamber를 25°C로 유지되는 incubator속에서 시간에 따른 무게의 증가율이 일정해 지는 시간에서부터 일정시간어. 경과됨에 따라 무게의 변화량으로써 수증기 투과도 (water vapor permeability, WVP)을 계산하였다 (식 (1))

$$WVP = \frac{C \Delta X}{A \Delta P} = \frac{(g)(mil)}{(m^2)(day)(mmHg)} \quad (1)$$

식 (1)에서 C, ΔX, A 및 ΔP는 각각 시간에 따른 cup의 무게 증가량, 필름의 두께, 필름의 면적 및 필름을 사이에 두고 cup 내부 (0% RH)와 외부 (75% RH)의 수증기압차이다.

필름의 두께측정; Micrometer (Teclock, Jeweled, Japan)로써 원반모양의 필름의 중심으로부터 5 mm 떨어진 위치와 이것의 대칭되는 8곳을 반복 측정하여 평균하였다.

필름의 용해도; 필름의 용해도는 Stuhell와 Krochta (1994)의 방법에 따라 측정하였는데 측정하는 필름의 크기를 Stuhell와 Krochta (1994)의 방법에서 보다 크게 절단하여 사용하였다. 즉, 제조된 필름을 가로 1.5 cm, 세로 2.5 cm로 절단하여 진공 건조시킨 후 증류수에 용해되는 양은 semi-microkjeldahl법 (AOAC, 1994)에 의하여 단백질 용해도를 측정하였다. 또한 총 용해도는 증류수에 용해시킨 필름을 다시 진공 건조시켜 처음 필름의 무게와의 차이에 의한 백분율 (%)로 나타내었다.

실험 data 통계처리; 모든 실험 data의 통계처리는 Duncan's multiple range test로 평균간의 유의성, 표준편차 및 상관성을 SPSS (SPSS inc., USA, 1997) program을 사용하여 검정하였다.

결과 및 고찰

단백질용액의 pH와 농도, 가소제의 농도와 종류가 필름의 수증기 투과도에 미치는 영향

단백질용액의 pH에 따른 수증기 투과도를 Fig. 1a에 나타내었다. 단백질용액의 pH가 7, 8.5, 9.5 및 11에서 수증기 투과도는 각각 215, 208, 207 및 200 g·mils/m²·day·mmHg로서 pH가 상승함에 따라 조금씩 감소하는 경향을 보였다. 단백질용액의 pH는 단백질의 용해도에 영향을 미치기 때문에 pH가 등전점에 가까울수록 unfolding되는 정도가 약하여 단백질의 용해도가 낮아져 콜로이드 용액을 형성하지 못하므로 망상구조의 필름을 형성하는 과정에서 견고한 필름을 형성하지 못하는 것 (Mchugh et al., 1993)으로 알려져 있다. 따라서 pH가 감소함에 따라 수증기 투과도가 높아지는 이유는 등전점이 pH 4.5부근인 APMPI가 등전점에 가까울수록 thiol-disulfide의 상호작용과 thiol oxidation의 반응이 부분적으로 제한되어 polymer chains간의 상호작용하는 힘이 약하게 되어 (Mchugh et al., 1994) 필름의 조밀도가 낮아지기 때문이다.

가소제의 농도를 달리했을 때의 수증기 투과도에 영향을 미치는

효과를 Fig. 1b에 도시하였다. 가소제의 농도가 1.5%일 때 수증기 투과도는 163 g·mils/m²·day·mmHg로 가장 낮았고, 2.0%, 2.5% 및 3.0%로 증가함에 따라 각각 209, 217 및 247 g·mils/m²·day·mmHg로 가소제의 농도가 증가함에 따라 수증기 투과도는 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 가소제가 단백질 분자간의 수소결합을 감소시키고 단백질 분자상호간의 공간을 증가시킴으로 느슨해진 구조사이로 수증기가 많이 투과되기 때문 (Stannett, 1986; Lieberman and Gilbert, 1973)으로 생각된다.

APMPI의 농도를 달리했을 때 수증기 투과도에 대한 효과를 Fig. 1c에 나타내었다. APMPI의 농도가 5%일 때 수증기 투과도는 274 g·mils/m²·day·mmHg로 가장 높았으며, 7%, 10% 및 12%로 농도가 증가함에 따라 각각 202, 188 및 144 g·mils/m²·day·mmHg로 급격한 감소를 보여 APMPI의 농도가 증가함에 따라 수증기 투과도는 감소된다는 것을 알 수 있었다. 이것은 단백질의 농도가 증가하면 단백질 분자간 상호 결합력이 증가하므로 필름의 조밀도가 증대되기 때문 (Mchugh et al., 1993)으로 생각된다. 또한 APMPI의 농도가 12% 이상되면 단백질 용액의 점성이 증가하여 단백질용액 중 함유되어 있는 공기방울을 제거하기 어려워 균일한 두께의 필름 제조가 힘들다. 그러므로 APMPI의 농도가 12% 이상으로 필름을 조제할 경우 공기방울을 제거할 수 있는 특별한 제조법이 필요할 것으로 생각된다.

가소제의 종류에 따른 수증기 투과도를 Fig. 1d에 나타내었다. sorbitol 및 polyethylene glycol을 가소제로 사용할 경우 필름의 수증기 투과도는 78.16 및 88.36 g·mils/m²·day·mmHg로 비슷한 수치를 나타내었고, glycerol의 경우는 159 g·mils/m²·day·mmHg로 수증기 투과도가 가장 높았다. Mchugh et al. (1994)의 보고에 의하면 whey protien 필름에서도 가소제의 농도가 같을 때 sorbitol 첨가 필름이 glycerol이나 polyethylene glycol 첨가 필름보다 수증기 투과도가 낮다고 보고하였다. 또한 Labuza (1984)는 등온 흡수곡선에서 가소제 종류별 친수성은 sorbitol이 glycerol이나 polyethylene glycol보다 크다는 보고로 미루어 볼 때 가소제 종류별 수증기 투과도에 차이가 나타나는 이유는 sorbitol이 glycerol이나 polyethylene glycol보다 친수성이 크므로 필름에 흡수된 수분의 증발 속도가 glycerol 첨가 필름이나 polyethylen glycol 첨가 필름보다 sorbitol 첨가 필름에서 더 낮아지기 때문으로 생각된다.

단백질용액의 농도와 pH, 가소제의 농도와 종류가 필름의 용해도에 미치는 영향

APMPI의 농도를 달리하여 제조된 필름의 용해도를 Fig. 2a 그래프에 나타내었다. APMPI의 농도가 5, 7, 10 및 12%로 제조된 필름의 용해된 단백질은 각각 14.49, 15.34, 17.24 및 18.68%로 증가하는 경향을 나타내었다. 전체 용해된 물질은 APMPI의 농도가 5, 7, 10 및 12%로 증가함에 따라 각각 56.07, 48.81, 47.86 및 46.92%로 APMPI의 농도가 낮은 5~7% 경우에는 감소하였으나 7% 이상에서는 거의 변화하지 않았다. 전체 용해된 물질의 용해도가 APMPI의 농도가 낮을 때는 감소하다가 APMPI의 농도가 높은 곳에서는 큰 변화가 없는 이유는 APMPI의 농도가 낮은 5%일 때는 APMPI의 농도가 낮기 때문에 가소제인 glycerol과 모두 결

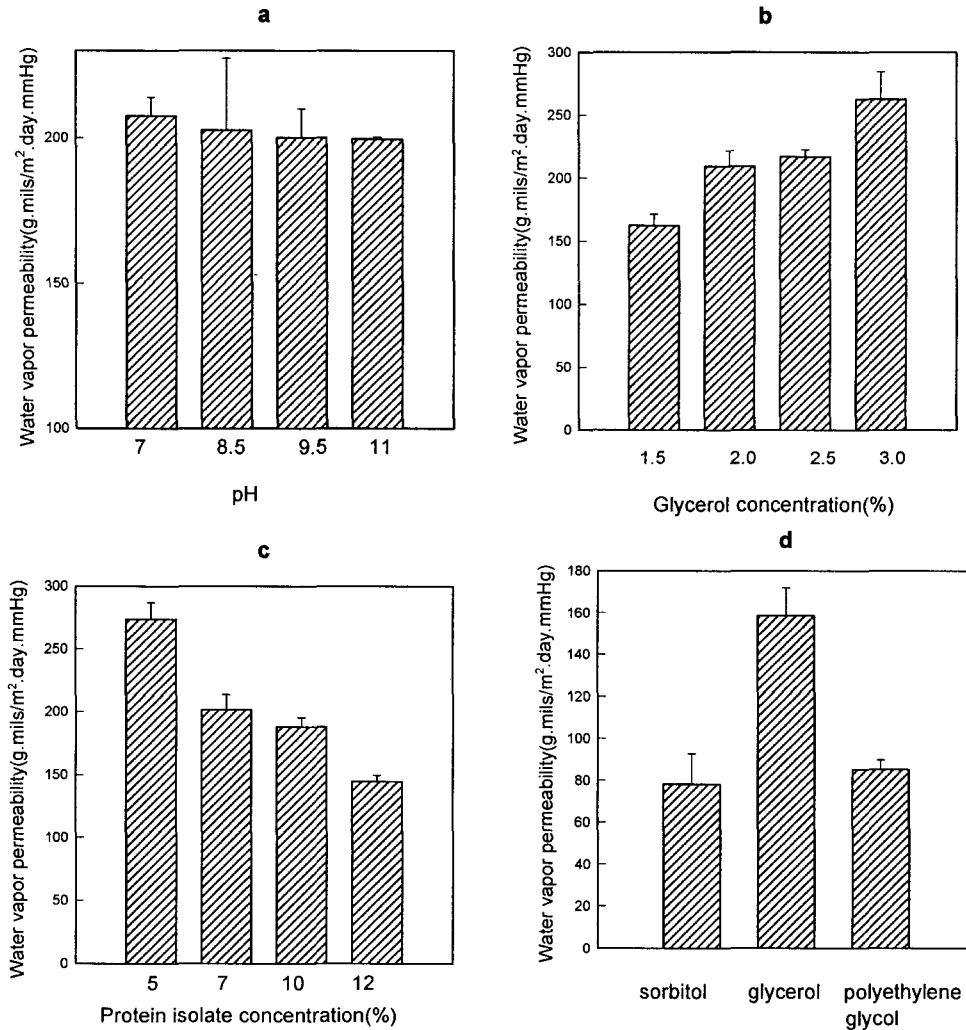


Fig. 1. Changes of water vapor permeability of fish meal protein isolate film as related to pH of APMPI solution, glycerol concentration, APMPI concentration and plasticizers.

합할 수 없으므로 단백질과 결합되지 않고 남아있는 glycerol이 상당량 물에 용해되기 때문이며 APMPI의 농도가 7% 이상에서는 APMPI의 농도가 높아 glycerol이 APMPI와 거의 결합하므로 물에 용해되는 glycerol량이 적어지기 때문으로 생각된다.

Glycerol 농도를 달리하여 제조된 필름의 용해도를 Fig. 2b에 나타내었다. Glycerol 농도가 1.5, 2.0, 2.5 및 3.0%로 제조된 필름의 전체 용해된 물질은 53.64, 55.84, 59.15 및 59.52%로 증가하는 경향을 나타내었으나 용해된 단백질은 17.00, 15.64, 15.52 및 15.34%로 거의 변화가 없었다. 이와 같은 경향은 glycerol이 일반적으로 높은 온도에서도 비휘발성, 수용성이므로 (Banker, 1966) glycerol의 농도가 증가함에 따라 glycerol보다 소수성이 높은 APMPI와 결합하지 못하고 물에 용해된 양의 glycerol 농도가 증가하기 때문에 총 용해된 물질의 양이 증가한 것으로 생각된다.

단백질용액의 pH에 따른 필름의 용해도를 Fig. 2c에 나타내었다. pH가 7, 8.5, 9.5 및 11로 증가함에 따라 필름의 총 용해된 물

질은 59.44, 47.78 및 42.93%로 감소하다가 pH 11에서는 42.52%로 거의 변화가 없었다. pH가 높아짐에 따라 APMPI의 등전점과 멀어지기 때문에 APMPI의 용해도가 증가하여 용해된 단백질의 양도 증가할 것으로 예측하였으나 본 실험의 결과는 이와 반대로 나타났다. Boldwell and Hopkins (1988)는 대두단백질 필름형성 과정 중 단백질 내의 염기성 아미노산이 망상구조를 형성하는 결합에 참여하여 단백질이 불용화되므로 필름의 용해도가 감소한다고 하였으며 Ghorpade and Gennadios (1995)는 필름의 용해도는 수분에 대한 내성을 나타내는 것으로 이는 필름의 화학적 구조에 의해 결정된다고 하였다. 이와 같은 보고를 미루어 볼 때 pH가 증가함에 따라 필름단백질의 용해도가 증가하지 않는 것은 APMPI에 존재하는 염기성 아미노산이 pH가 증가함에 따라 아미노기가 활성화되어 단백질 분자간의 망상구조 형성에 참여하므로써 단백질이 불용화되기 때문으로 생각된다.

가소제의 종류에 따른 필름의 용해도를 Fig. 2d에 나타내었다.

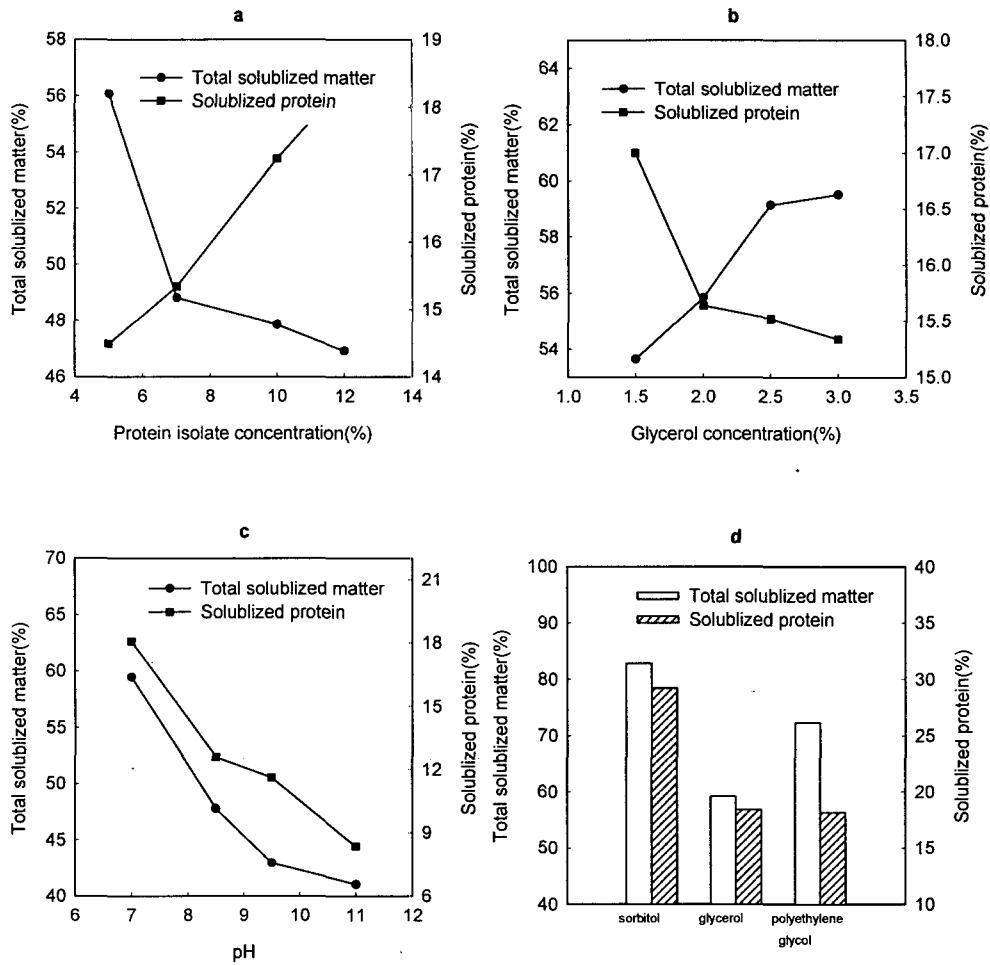


Fig. 2. Changes of total soluble matter and soluble protein of fish meal protein isolate film as related to APMPI concentration, glycerol concentration, pH of APMPI solution and plasticizers.

총 용해된 물질은 sorbitol, glycerol 및 polyethylene glycol이 첨가된 필름에서 각각 82.83, 59.15 및 72.30%로 sorbitol 필름이 가장 높은 값을 나타내었다. 그리고 용해된 단백질도 각각 29.23, 18.42 및 18.15%로 sorbitol 경우가 가장 높은 값을 나타내었다. 이와 같이 가소제의 종류에 따라 필름의 용해도의 차이가 나타나는 이유는 가소제의 종류에 따른 친수성이 sorbitol, polyethylene glycol, glycerol 순으로 낮아진다는 보고 (Labuza, 1984)로 미루어 볼때 sorbitol을 첨가하여 제조된 필름은 sorbitol이 APMPI와 결합하여 불용화 되기보다는 높은 친수성으로 인하여 수용액에 용해되는 양이 다른 가소제보다 많기 때문으로 생각된다.

요 약

생분해성이면서 가식성인 어분 단백질필름 제조를 목적으로 필름의 가공조건이 단백질필름의 성질에 미치는 영향을 밝히기 위하여 명태어분으로부터 단백질을 추출하고, 가공조건을 달리하여

제조한 필름의 수증기 투과도와 용해도의 변화를 측정 한 결과는 다음과 같다.

APMPI 필름의 수증기 투과도는 가소제 glycerol의 첨가량이 증가함에 따라 증가했으나, pH 7 이상에서는 pH의 증가에 따라 감소하였다. 필름단백질의 용해도는 pH 및 가소제의 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 필름의 총용해량은 가소제의 농도가 증가함에 따라 증가하였으나 pH가 증가할수록 감소하였다. 가소제의 종류를 달리하여 필름을 제조할 때 수증기 투과도는 glycerol, polyethylene glycol 및 sorbitol 첨가 필름의 차례로 높게 나타났다. 또한 총용해량은 반대의 순서를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단지정 강릉대학교 동해안 해양생물자원 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

- Andres, C. 1984. Natural edible coating has excellent moisture and grease barrier properties. *Food Proc.*, 45, 48~51.
- AOAC. 1990. Nitrogen (total) in fertilizers. in "*Official Methods of Analysis*", 15th ed. Assoc. of Offic. Anal. Chem., Arlington, p. 17.
- ASTM. 1995. Standard test methods for water vapor transmission of materials. E-96-95. In *Annual Book of American Standard Testing Methods*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.
- Banker, G.S. 1966. Film coating theory and practice. *J. Pharm. Sci.*, 55, 81~87.
- Boldwell, C.E. and D.T. Hopkins. 1988. Nutritional characteristics of oilseed proteins. In "*New Protein Foods*", vol. 2. Altschul, A.M. and Wilcke, H.L. (Eds.), Orlando, FL., Academic Press Inc.
- Callegarin, F., J.Q. Gallo, F. Debeaufort and A. Voilley. 1997. Lipids and biopackaging. *JAOCS*, 74(10), 1183~1186.
- Gennadios, A. 1996. Protein-based film and coating technology. *Food Sci. Ind.*, 29, 9~14.
- Ghorpade, V.M., H. Li, A. Gennadios and M.A. Hanna. 1995. Chemically modified soy protein films. *Trans. ASAE*, 38, 1805~1809.
- Gontard, N. and S. Guilbert. 1994. Biopackaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. In *Food Packaging and Preservation*, M. Mathlouthi (Ed.), Blakie Academic & Professional, London, p. 169.
- Guilbert, S., N. Gontard and L.G.M. Gorris. 1996. Prolonging the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 29, 10~16.
- Herald, T.J., R. Gnanasambandam, B.H. Mcguire and K.A. Hachmeister. 1995. Degradable wheat gluten films: Preparation, properties and application. *J. Food Sci.*, 60, 1147~1150.
- Kester, J.J. and O. Fennema. 1986. Edible films and coatings: a review. *Food Technol.*, 40(12), 47~56.
- Krochta, J.M. 1992. Control of mass transfer in foods with edible coatings and films. In *Advances in Food Engineering*, Singh, R. P. and Wirakartakusumah, M.A. (Eds), CRC Press, Boca Raton, FL. p. 517.
- Krochta, J.M. and C.D. Mulder-Johnston. 1997. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technol.*, 51(2), 61~70.
- Labuza, T.P. 1984. Moisture Sorption: Practical aspects of isotherm measurements and use. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN.
- Lieberman, E.R. and S.G. Gilbert. 1973. Gas permeation of collagen films as affected by cross-linkage, moisture, and plasticizer content. *J. Polymer Sci.*, 41, 33~38.
- Mchugh, T.H., J. Aujard and J.M. Krochta. 1994. Plasticized whey protein edible films: Water vapor permeability properties. *J. Food Sci.*, 59(2), 416~419.
- Mchugh, T.H., R. Avena-Bustillos and J.M. Krochta. 1993. Hydrophilic edible films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *J. Food Sci.* 58, 899~902.
- Shin, F.F. 1994. Interaction of soy isolate with polysaccharide and its effect on film properties. *J. Agric. Food Chem.*, 71, 1281~1285.
- SPSS In. 1997. SPSS base 7.5 for window, SPSS inc., Chicago, IL, USA.
- Stannett, V. 1986. Simple gases. In *Diffusion in polymers*, Crank, J. and Park, G.S (Ed.), Academic Press Inc., London, p. 41.
- Stuchell, Y.M. and J.M. Krochta. 1994. Enzymatic treatments and thermal effects on edible soy protein films. *J. Food Sci.*, 59, 1332~1335.
- Weller, C.I. 1996. An overview on the need and potential of biopolymer-based film for food and industrial uses. *Food Sic. Ind.*, 29, 2~13.
- Wolf, W.J. and J.C. Cowan. 1975. Soybeans as a food source. ed. CRC Press, Cleveland, OH. p. 127.
- Yildirim, M. and N.S. Hettiarachchy. 1997. Biopolymer produced by cross-linking soybean 11S globulin with whey proteins using trans-glutaminase. *J. Food Sci.*, 62, 270~273.
- You, B.J. and J.M. Shim. 2000. Effects of processing conditions on tensile properties and color of Alaska Pollack meal protein isolate film. Submitted to the *J. Korean Fish. Soc.*, 33.

2000년 7월 6일 접수

2000년 9월 16일 수리