

## 명태 단백질로 제조한 가식성 필름의 물성 개선

목종수 · 송기철<sup>+</sup> · 강창수\* · 장수현\*\*  
국립수산과학원 서해수산연구소, \*해전대학 제과제빵학부  
\*\*군산대학 해양응용공학부

### Improvement of Physical Properties for Edible Films from Alaska Pollack Protein

Jong-Soo MOK, Ki-Cheol SONG<sup>+</sup>, Chang-Su KANG\* and Soo-Hyun CHANG\*\*

West Sea Fisheries Research Institute, National Fisheries Research & Development Institute, Incheon 400-201, Korea

<sup>+</sup>Department of Baking Technology, Hyejeon College, Hongseong 350-800, Korea

<sup>\*\*</sup>Faculty of Ocean Applied Science & Technology, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

The edible films were prepared from the protein of alaska pollack, *Theragra chalcogramma*. Effects of plasticizer, cross linker and laminated film on physical properties such as tensile strength (TS), elongation (E) and water vapor permeability (WVP) of films were investigated. In adding various kinds of plasticizers, TS of the films prepared with propylene glycol (PG) was the highest, and followed sorbitol, polyethylene glycol 200 (PEG 200) and glycerol. Elongation of the films prepared with glycerol was the highest, then sorbitol, PEG 200 and PG. WVP of films showed lower in order of PG, sorbitol, glycerol and PEG 200. TS decreased with the increment of plasticizer concentration, but elongation increased. The addition of both PG and PEG 200 effected weakly on elongation, so they were inadequate as plasticizer for the film. Mixtures of glycerol and sorbitol, which showed opposing both TS and elongation in the films, could control the physical properties of the films. With increasing relative humidity, TS decreased, while elongation and equilibrium moisture content increased. By adding the cross linkers such as ascorbic acid, citric acid and succinic acid, TS and WVP of films increased, while elongation decreased. Ascorbic acid, citric acid, succinic acid were most effective for TS at 0.2, 0.1 and 0.1%, respectively. Laminated film with alaska pollack protein and corn zein improved TS above two times, reduced WVP about 20~30%, as compared with the film from alaska pollack protein. Two films did not show the difference to oxygen permeability, but they showed about tenfold greater oxygen resistance than polyethylene film. Laminated film showed higher b and ΔE value of color difference, lower a and L value than the film from alaska pollack protein.

Key words: Alaska pollack, Protein film, Physical properties, Plasticizer, Cross linker

### 서 론

가식성 필름 (edible film)은 단백질과 다당류 및 지질을 주원료로 하여 이들의 단독 또는 조합에 의해 만들어지며, 기존의 고분자 물질로 제조된 인공 합성 필름보다 쉽게 분해되고, 직접 식용이 가능한 필름이다. 따라서 가식성 필름은 포장재로 인한 환경오염 문제를 해결할 수 있으며, 식품 표면의 코팅에 의한 소포장이 가능하고, 필름 자체에 영양적, 관능적 및 기능적 특성 등을 부여할 수 있는 등의 장점이 있다 (Gennadios and Weller, 1990; Guilbert et al., 1996).

다당류와 단백질을 주원료로 하여 제조한 필름의 경우 낮은 상대습도에서 산소 및 이산화탄소의 투과에 대하여는 높은 차단성을 나타내지만, 이들의 친수성에 기인하여 수분차단성은 기존의 인공 합성 필름에 비하여 매우 낮다 (Gennadios and Weller, 1990; Guilbert, 1986; Kester and Fennema, 1986). 단백질 소재로는 gelatin, corn zein, wheat gluten, soy protein, collagen 및 casein 등 주로 곡류나 육상동물 기원의 단백질이 이용되고 있으며, 이들 단

백질중 인장강도 및 신장률과 같은 필름의 기계적 성질은 corn zein, wheat gluten 및 casein 등이 대체로 높다고 보고되고 있다 (Gennadios and Weller, 1990; Kester and Fennema, 1986; Krochta, 1992).

한편, 수산물 기원의 단백질을 이용한 가식성 필름 제조 연구는 어분 (You and Shim, 2000) 및 정어리 육 (Cuq et al., 1995) 등 극히 일부에 불과하다. 저자들은 전보 (Song et al., 2002)에서 백색어류와 적색어류의 대표적 어종인 명태와 고등어를 선정하여 이들로부터 최적 단백질 추출조건 및 필름의 제조 조건을 구명하여 보고한 바 있다. 본 연구에서는 명태 단백질을 이용한 가식성 필름의 물성을 개선하기 위하여 필름 제조시 가소제 및 가교제 첨가, 그리고 이중필름에 의한 인장강도, 신장률 및 수분 투과도 등의 영향을 검토하였다.

### 재료 및 방법

#### 명태 단백질 제조

가식성 필름을 제조하기 위하여 사용된 명태 (*Theragra chalcogramma*)는 육만 분리하여 동결한 것을 구입하여 사용하였다. 명

<sup>+</sup>Corresponding author: kcsong@nfrdi.re.kr

태 단백질의 추출은 Song et al. (2002)의 방법에 따라 육과 증류수를 1:9 (w/v)의 비율로 혼합하여 균질화한 다음 pH 12.0으로 조정하여 1시간 동안 교반한 후 원심분리 (10,000×g)하였다. 원심분리후 얻어진 상등액을 pH 4.8로 재조정하여 단백질을 등전점 침전시킨 다음 어육 단백질을 분리하여 동결건조한 것을 필름 제조용 명태 단백질 시료로 사용하였다.

#### 가소제의 영향 시험

가소제 종류와 농도가 필름의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 glycerol, sorbitol, propylene glycol (PG) 및 polyethylene glycol 200 (PEG 200) 등 4종의 가소제 (Showa Chemical Inc., Japan)를 단백질에 대하여 10~70%로 각각 달리 첨가하여 필름을 제조한 다음 이들의 기계적 특성 및 수분투과도를 측정하였다. 필름 제조는 증류수 100 mL에 단백질 분말 4g과 4종의 가소제를 각각 다른 농도로 첨가하여 pH 10.0으로 조절한 후 90°C로 가열한 다음 성형 및 건조하여 제조하였다. 또한, 가소제 조합에 따른 필름의 물성 변화를 알아보기 위하여 증류수 100 mL에 명태 단백질 분말 4g과 가소제로 glycerol과 sorbitol을 조합하여 단백질에 대하여 30, 40 및 50%의 농도로 첨가하여 제조한 필름의 물성을 측정하였다.

#### 상대습도의 영향 및 등온흡습곡선 작성

100 mL에 명태 단백질 4g을 첨가한 후 가소제 (glycerol/sorbitol=1/1)를 시료 단백질에 대하여 30, 50 및 70%로 각각 달리 첨가하여 필름을 제조하였다. 상대습도별 기계적 특성을 알아보기 위하여 상대습도 11, 23, 32, 43, 52, 67, 75 및 83%로 조절된 25°C 항온항습조에 7일간 방치하여 필름의 수분함량이 주위 상대습도와 평형이 되게 한 후 필름의 기계적 특성을 조사하였다. 또한, 등온흡습곡선을 작성하기 위해서는 상대습도가 일정하게 조절된 25°C 항온항습조에 필름 시편 0.5g씩을 넣은 후 일정시간마다 무게를 측정하여 평형수분함량을 구하고 이때의 수분활성도를 측정하여 수분활성도와 평형수분함량과의 관계를 등온흡습곡선 (adsorption isotherm curve)으로 나타내었다.

#### 가교제의 영향 시험

증류수 100 mL에 명태 단백질 4g과 가소제 (glycerol/sorbitol=1/1) 2g을 첨가하여 필름을 제조하였다. 이때, 필름의 물성을 개선하기 위하여 ascorbic acid, citric acid 및 succinic acid 등의 가교제 (cross linker, Sigma, USA)를 명태 단백질에 대하여 0.1~0.5%의 비율로 첨가하여 제조한 필름의 물성을 측정하였다.

#### 이중필름 제조

증류수 100 mL에 명태 단백질 농축물 4g과 가소제 (glycerol/sorbitol=1/1) 2g을 첨가하여 명태 단백질 필름을 제조하였다. 그리고 에탄올 300 mL에 옥수수 단백질 (corn zein) 36g을 넣고 glycerol과 PEG를 5:6의 비율로 혼합한 가소제를 옥수수 단백질에 대하여 30, 35, 40, 45 및 50%로 각각 달리 첨가하여 필름 제조용 용액을 제조한 다음 비등점까지 가열하였다. 가열한 용액을 40~

50°C까지 냉각하여 명태 단백질 필름 위에 20 mL를 casting한 다음 실온에서 건조하여 제조한 이중필름의 물성을 측정하였다.

#### 필름의 물성 측정

##### 1) 두께

제조한 가식성 필름의 기계적 특성을 측정하기 위한 필름의 두께는 80×25 mm로 절단한 필름을 두께 측정용 Micrometer (Teclock, Japan)를 이용하여 5회 측정 후 평균값으로 나타내었으며, 수분 및 산소 투과도 측정을 위한 필름의 두께는 필름을 70×70 mm 및 10×10 mm로 절단한 후 9회 측정하여 평균값으로 나타내었다.

##### 2) 기계적 특성

필름의 기계적 특성을 측정하기 위하여 80×25 mm로 절단한 필름을 상대습도가 50%로 조절된 25°C의 항온항습조에 48시간 방치하여 필름의 수분함량을 조절한 후 ASTM 표준 시험법 (ASTM, 1995a)에 따라 Texture analyzer (TA-XT2, Stable Micro Systems, England)를 이용하여 필름의 인장강도 (tensile strength, TS)와 신장률 (elongation, E)을 3회 측정하였다. 이때 초기 grip간의 거리는 50 mm로, crosshead 속도는 500 mm/min으로 조절하였다.

##### 3) 수분 및 산소 투과도

수분 투과도 측정을 위하여 70×70 mm 크기로 절단된 필름을 일정한 상대습도로 조절된 25°C의 항온항습조에 48시간 방치하여 필름의 수분함량을 조절한 후 ASTM 표준 시험법 (ASTM, 1995b)에 따라 컵 방법 (cup method)을 이용하여 측정하였다. 수분 투과율 (water vapor transmission rate, WVTR)은 시간에 따른 컵의 무게 감소율을 필름의 면적으로 나누어 구하였으며, 이 수분 투과율로부터 수분 투과도 (water vapor permeability, WVP)를 구하였다.

산소 투과도는 OX-Tran 100 (Mocon Inc., Minneapolis, MN, USA)을 사용하여 ASTM 표준 시험법 (ASTM, 1989)에 준하여 측정하였으며, 이때 필름 시료 (10×10 cm)를 상대습도 0%, 온도 25°C에서 측정하여 표준 필름 (polyester 0.92 mil, polyester 5 mil)의 투과도와 비교하여 계산하였다.

##### 4) 색도

색도는 색차계 (Minolta, model CR-300)를 이용하여 백열램프 (2854°K)를 광원으로 가식성 필름 표면의 L, a, b 및 ΔE값을 측정하였다.

## 결과 및 고찰

#### 가소제의 영향

가소제 첨가에 따른 명태 단백질 필름의 기계적 특성 및 수분투과도의 변화를 살펴본 결과는 Fig. 1과 같다. 가소제 첨가 농도가 증가함에 따라 필름의 인장강도는 감소하고 신장률은 증가하는 경향을 나타내었다. Yang et al. (1997)의 보고에 의하면 이와 같은 결과는 가소제가 단백질 고분자 내의 무정형 부분과 분자간 이차결합력에 의해 복합체를 형성함으로써 무정형 영역내 고분자사슬

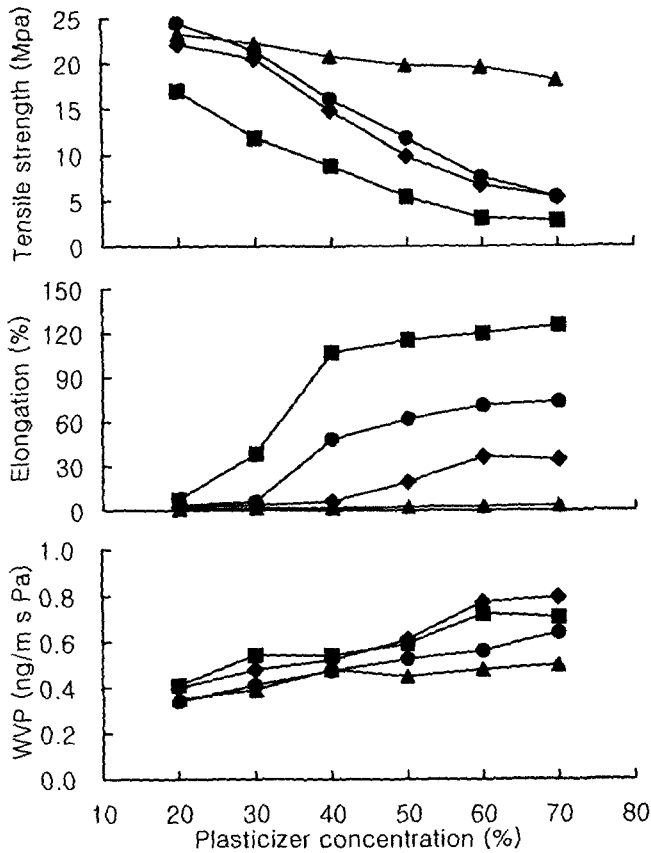


Fig. 1. Effects of plasticizer on the physical properties of edible films prepared with alaska pollack protein. Glycerol (■), sorbitol (●), PG (▲) and PEG 200 (◆) were used as plasticizer.

간의 수소결합을 감소시켜 인장강도를 감소시키고, 유리전이온도를 낮추어서 유연성을 부여하기 때문이라고 하였다.

가소제 종류에 따른 영향을 보면 인장강도는 PG, sorbitol, PEG 200 및 glycerol의 순으로 높았으며, 신장률은 glycerol, sorbitol, PEG 200 및 PG의 순으로 높았고, 수분투과도는 PG, sorbitol, glycerol 및 PEG 200의 순으로 낮았다. 주박 단백질 (Cho et al., 1998a) 및 대두 단백질 (Yang et al., 1997)을 이용한 가식성 필름 제조에 있어서 가소제로 glycerol을 첨가하였을 때 인장강도가 가장 높았다고 보고하여 본 결과와 상이한 경향을 나타내었으나, 명태 어분을 이용한 단백질 필름제조 연구 (You and Shim, 2000)에서는 glycerol을 첨가한 필름보다 sorbitol을 첨가한 필름의 인장강도가 높았다고 보고하여 본 실험과 같은 경향을 나타내었다. 이와 같이 제조원료나 가소제에 따른 기계적 특성의 차이에 대하여 Banker (1966)는 필름 제조에 사용되는 물질과 가소제의 구조 형태에 크게 영향을 받기 때문이라고 하였다.

또한 신장률의 경우, 가소제로 glycerol과 sorbitol을 단백질에 대하여 40% 첨가시까지는 농도가 증가함에 따라 신장률이 급격하게 증가하여 첨가농도에 따라 신장률에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었으나, PG와 PEG 200은 신장률에 큰 영향을 미치지

못하였다. 따라서 식품의 내포장재나 코팅용으로 주로 이용되는 가식성 필름의 특성상 가소제로서는 glycerol과 sorbitol이 적당할 것으로 판단되었다.

수분투과도는 가소제 첨가농도가 높을수록 증가하는 경향을 나타내었다. Sorbitol과 glycerol을 단백질에 대하여 20% 첨가한 필름의 수분투과도는 각각 0.34 및 0.41 ng/m<sup>2</sup>·s·Pa이었으나, 첨가된 가소제의 농도가 70%로 높아짐에 따라 이들의 수분투과도는 각각 0.64 및 0.71 ng/m<sup>2</sup>·s·Pa로 증가하여, 필름의 수분 차단성은 가소제의 함량이 높아짐에 따라 낮아지는 것으로 나타났다. 일반적으로 고분자 필름의 수분투과도는 고분자의 화학적 특성과 orientation, 결정성 부분의 정도, 가교결합의 정도와 같은 고분자의 구조적 특성에 영향을 받으며 (Mchugh and Krochta, 1994), 단백질과 같은 친수성 고분자 필름에 가소제가 첨가됨에 따라 무정형 부분 고분자 사슬의 밀집된 정도가 약해져 수분투과도는 증가하는 것으로 알려져 있다 (Stannett, 1986).

인장강도와 신장률이 서로 상반되는 sorbitol과 glycerol를 적절하게 조합하면 보다 효율적인 필름을 제조할 수 있을 것으로 판단되어, 이들 가소제를 조합하여 제조한 필름의 기계적 특성과 수분투과도에 미치는 영향을 알아본 결과는 Fig. 2와 같다. Glycerol과

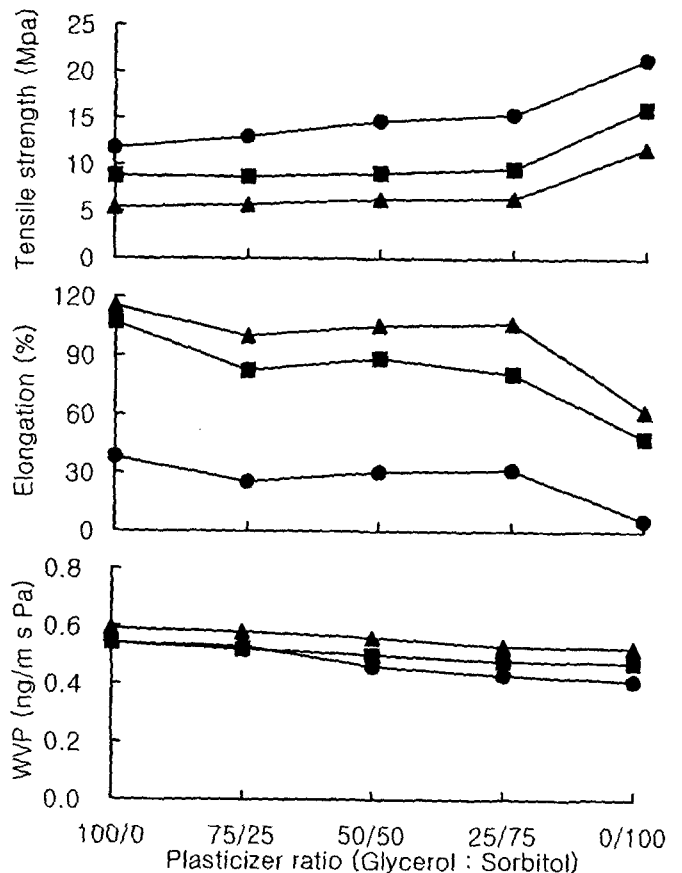


Fig. 2. Effects of plasticizer mixture on the physical properties of edible films prepared with alaska pollack protein. Plasticizer mixture was added to 30 (●), 40 (■), 50% (▲) of concentration on protein.

sorbitol의 첨가비율을 3:1로 하였을 때 필름의 인장강도는 13.0~5.7 MPa, 신장률은 25.4~99.8%, 수분투과도는 0.53~0.58 ng/m<sup>2</sup>·s·Pa이었으며, 첨가비율을 1:1로 하였을 때 인장강도는 14.7~6.3 MPa, 신장률은 30.4~105.2%, 수분투과도는 0.46~0.56 ng/m<sup>2</sup>·s·Pa이었고, 첨가비율을 1:3으로 하였을 때 인장강도는 15.4~6.4 MPa, 신장률은 31.5~106.2%, 수분투과도는 0.43~0.53 ng/m<sup>2</sup>·s·Pa이어서 glycerol 만을 첨가하였을 때에 비하여 인장강도는 높고, 신장률은 낮았으며, sorbitol 만을 첨가하였을 때에 비하여 인장강도는 낮고, 신장률은 높았다.

따라서 제품의 용도에 따라 sorbitol과 glycerol을 조합하여 농도를 달리함으로써 필름의 물성을 조절할 수 있을 것으로 사료되며, 향후 단백질 필름 제조시에는 이에 대한 충분한 검토가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

#### 습도의 영향

상대습도 변화에 따른 필름의 인장강도 및 신장률의 변화를 Table 1에 나타내었다. 상대습도 11%에서 인장강도는 6.8~26.3 MPa, 신장률은 4.0~65.8% 범위였으나, 상대습도가 높아질수록 인장강도는 감소하고 신장률은 증가하여 상대습도 83%에서는 인장강도 2.7~12.2 MPa, 신장률 126.5~158.7% 범위였다. 이러한 경향은 You and Shim (2000)의 명태 어분을 이용한 단백질 필름

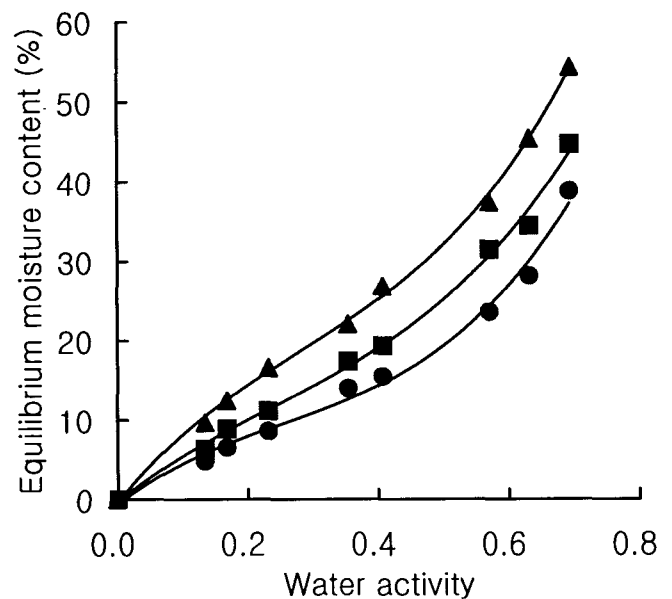
**Table 1. Effects of relative humidity (RH) on the mechanical properties of edible films prepared with alaska pollack protein**

Plasticizer (protein)	RH (%)	Thickness (μm)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
30%	11	69.7 ± 3.9	26.3 ± 1.3	4.0 ± 0.7
	23	69.2 ± 7.4	24.0 ± 2.0	32.7 ± 2.5
	32	67.4 ± 2.2	19.9 ± 0.1	45.2 ± 16.8
	43	75.4 ± 1.3	14.4 ± 0.3	43.7 ± 14.5
	52	72.6 ± 2.4	13.9 ± 0.4	61.9 ± 10.6
	67	68.0 ± 4.4	7.5 ± 0.3	76.8 ± 7.1
	75	69.6 ± 10.1	4.3 ± 0.4	124.9 ± 39.1
	83	69.2 ± 9.2	2.7 ± 0.2	126.5 ± 23.4
	50%	11	74.1 ± 3.6	12.2 ± 0.2
23		78.3 ± 6.0	10.7 ± 0.1	80.1 ± 0.3
32		81.8 ± 3.4	8.3 ± 0.1	82.4 ± 21.9
43		81.5 ± 3.5	6.9 ± 0.2	98.8 ± 37.2
52		85.7 ± 10.5	5.8 ± 0.2	76.2 ± 8.7
67		82.9 ± 5.5	3.2 ± 0.3	106.3 ± 27.5
75		83.9 ± 8.6	1.9 ± 0.2	154.0 ± 46.7
83		74.4 ± 6.1	1.6 ± 0.1	158.4 ± 24.9
70%		11	101.1 ± 0.9	6.8 ± 0.1
	23	95.3 ± 1.5	5.5 ± 0.2	57.5 ± 12.0
	32	93.5 ± 1.6	5.2 ± 0.1	81.1 ± 46.9
	43	85.0 ± 0.8	4.2 ± 0.1	102.1 ± 10.7
	52	83.9 ± 5.0	3.8 ± 0.3	88.9 ± 49.0
	67	85.2 ± 4.1	2.3 ± 0.1	111.7 ± 16.1
	75	87.2 ± 7.5	1.3 ± 0.2	154.1 ± 30.6
	83	92.5 ± 4.7	1.2 ± 0.2	158.7 ± 34.5

Plasticizer was prepared as the mixtures of glycerol and sorbitol (1:1).

에서도 유사한 경향을 나타내었으며, 상대습도의 증가에 따른 필름의 인장강도의 감소와 신장률의 증가는 단백질 필름과 같은 친수성 필름에 있어 수분이 필름에 대하여 plasticizing 효과를 나타내기 때문이다 (Gennadios et al., 1993). 따라서 친수성 필름의 물성은 외부습도 및 수분함량에 따라 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다 (Table 1과 Fig. 3). 또한, 가소제 (glycerol/sorbitol = 1/1) 농도를 달리하여 제조한 필름을 다양한 상대습도에서 인장강도와 신장률을 측정된 결과, 단백질에 대하여 가소제를 30% 첨가한 시험구에서 인장강도는 2.7~26.3 MPa, 신장률은 4.0~126.5% 범위였으나, 가소제를 70% 첨가한 시험구에서는 인장강도 1.2~6.8 MPa, 신장률 65.8~158.7% 범위로서 가소제 첨가농도가 높을수록 인장강도는 감소하고 신장률은 증가하는 경향을 나타내었다.

수분활성도 (Aw)에 따른 단백질 필름의 평형수분함량의 변화를 등온흡습곡선으로 Fig. 3에 나타내었다. 수분활성도 (상대습도)가 증가할수록 필름의 평형수분함량은 일정하게 증가하였으며, Aw 0.4 이상에서는 평형수분함량의 증가폭은 더욱 컸다. 이러한 결과는 corn zein, wheat gluten, methylcellulose 및 hydroxypropyl cellulose 등 (Gennadios et al., 1993)의 다른 친수성 필름에서도 유사한 경향을 나타내었다.



**Fig. 3. Adsorption isotherm curve of edible films prepared with alaska pollack protein at the different water activity. The mixture of glycerol and sorbitol (1:1) was used as plasticizer, and added to 30 (●), 50 (■), 70% (▲) of concentration on protein.**

#### 가소제의 영향

명태 단백질 필름의 물성을 증진시키기 위하여 가소제로서 유기산을 첨가하여 필름을 제조하고 필름의 인장강도, 신장률 및 수분투과도를 알아보았다 (Table 2와 3). Ascorbic acid를 첨가하였을 때 인장강도는 2.9~3.6 MPa, 신장률은 92.1~120.6%, 수분투과도는 0.25~0.30 ng/m<sup>2</sup>·s·Pa이었으며, citric acid를 첨가하였을 때

**Table 2. Effects of cross linker on the mechanical properties of edible films prepared with alaska pollack protein**

Cross linker (% /protein)	Thickness (μm)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	
Ascorbic acid	0.0	76.5 ± 4.9	2.5 ± 0.1	121.3 ± 12.1
	0.1	78.4 ± 3.1	2.9 ± 0.2	113.4 ± 32.3
	0.2	80.0 ± 7.1	3.6 ± 0.1	114.6 ± 28.6
	0.3	76.6 ± 4.4	3.5 ± 0.2	94.7 ± 11.7
	0.4	75.0 ± 6.1	3.5 ± 0.4	92.1 ± 22.7
	0.5	78.3 ± 3.4	3.6 ± 0.1	120.6 ± 62.6
Citric acid	0.0	76.5 ± 4.9	2.5 ± 0.1	121.3 ± 12.1
	0.1	75.9 ± 11.4	3.4 ± 0.3	96.8 ± 12.0
	0.2	82.4 ± 3.9	3.1 ± 0.0	83.1 ± 10.6
	0.3	77.4 ± 6.2	3.5 ± 0.2	104.4 ± 18.7
	0.4	83.4 ± 3.0	3.3 ± 0.1	101.8 ± 53.3
	0.5	78.5 ± 7.2	3.3 ± 0.3	106.4 ± 21.9
Succinic acid	0.0	76.5 ± 4.9	2.5 ± 0.1	121.3 ± 12.1
	0.1	77.9 ± 4.9	3.2 ± 0.2	138.8 ± 19.1
	0.2	74.3 ± 8.5	2.5 ± 0.1	96.4 ± 8.9
	0.3	70.9 ± 3.1	2.6 ± 0.2	118.1 ± 31.1
	0.4	70.6 ± 3.1	3.0 ± 0.2	122.5 ± 20.1
	0.5	78.9 ± 3.9	2.2 ± 0.0	82.2 ± 9.9

**Table 3. Effects of cross linker on the water vapor permeability of edible films prepared with alaska pollack protein**

Cross linker (% /protein)	Thickness (μm)	Water vapor permeability (ng/m·s·Pa)	
Ascorbic acid	0.0	71.1 ± 3.4	0.20 ± 0.00
	0.1	80.7 ± 3.2	0.27 ± 0.01
	0.2	84.6 ± 4.0	0.30 ± 0.04
	0.3	78.8 ± 5.4	0.26 ± 0.01
	0.4	80.2 ± 6.4	0.25 ± 0.01
	0.5	75.4 ± 1.7	0.25 ± 0.05
Citric acid	0.0	71.0 ± 3.4	0.20 ± 0.00
	0.1	81.1 ± 3.6	0.26 ± 0.03
	0.2	81.8 ± 3.2	0.26 ± 0.01
	0.3	80.3 ± 7.7	0.24 ± 0.01
	0.4	80.1 ± 4.6	0.25 ± 0.03
	0.5	77.5 ± 8.7	0.24 ± 0.02
Succinic acid	0.0	71.0 ± 3.4	0.20 ± 0.00
	0.1	75.9 ± 5.4	0.23 ± 0.04
	0.2	74.3 ± 9.8	0.23 ± 0.01
	0.3	72.3 ± 2.4	0.23 ± 0.01
	0.4	70.6 ± 3.9	0.21 ± 0.01
	0.5	71.5 ± 4.3	0.21 ± 0.03

인장강도는 3.1~3.5 MPa, 신장률은 83.1~106.4%, 수분투과도는 0.24~0.26 ng/m·s·Pa이었고, succinic acid를 첨가하였을 때 인장강도는 2.2~3.2 MPa, 신장률은 82.2~122.5%, 수분투과도는 0.21~0.23 ng/m·s·Pa을 나타내어 가교제 비첨가 필름에 비하여 인장강도와 수분투과도는 증가하고, 신장률은 감소하는 경향을 나타내었다 (Table 2와 3). 이러한 결과는 가교제의 이온과 생고분자 사이에 새로운 가교결합이 일어나므로써 나타나는 것으로 사료되

었다. 그러나 가교제 첨가농도에 비례하여 변화하지는 않았으며, 가교제로서 ascorbic acid는 0.2%, citric acid는 0.1%, succinic acid는 0.1% 첨가하는 것이 바람직할 것으로 판단되었고 이때 인장강도는 44%, 40%, 28% 증가하였다. Cho et al. (1998a)의 주박 단백질을 이용한 필름제조에 있어서는 succinic anhydride를 사용하였을 때 인장강도가 가장 높았다고 하였다. 그리고 유청 단백질을 이용하여 제조한 생고분자 필름의 인장강도는 sorbitol을 30% 첨가하였을 때는 sodium citrate가, sorbitol을 40% 첨가하였을 때는 sodium chloride가 가장 효과적이었다고 보고되어 (Cho et al., 1998b), 가교제는 제조 필름의 원료나 가소제 등에 따라 많은 영향을 받으므로 향후 단백질 필름 제조시에는 이에 대한 검토가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

**이중필름의 영향**

명태 단백질과 옥수수 단백질로 제조한 이중필름이 명태 단백질 단독으로 제조한 필름에 비하여 인장강도는 2배 이상 높았고, 신장률은 1/20 이하로 낮았으며, 수분투과도는 0.36 ng/m·s·Pa에서 0.25~0.28 ng/m·s·Pa로 약 20~30% 낮았다. 한편, 산소투과도는 두 필름간에 차이는 없었으나, polyethylene film에 비하여는 10배 정도 산소차단효과가 우수함을 알 수 있었다 (Table 3과 4). 이중 필름 제조시 옥수수 단백질 필름의 가소제 함량을 달리하여 제조하였을 때 가소제 첨가량이 많을수록 인장강도는 낮아졌으나, 신장률과 수분투과도에는 큰 영향이 없었다. Kester and Fennema (1989)는 hydroxypropyl methylcellulose와 beeswax의 laminated film은 hydroxypropyl methylcellulose 단독으로 사용한 것보다 수분차단성이 향상되었다고 보고하여 본 실험과 유사한 결과를 나타내었다.

색도를 보면, 명태와 옥수수 단백질을 이용하여 제조한 이중필름이 명태 단백질 단독으로 제조한 필름에 비하여 L값과 a값은 낮았으며, b값과 ΔE값은 높아, 옥수수 단백질에 의해 필름의 색이 황색으로 변화되는 것을 알 수 있었다. 그러나 옥수수 단백질 필름의 가소제 첨가량에 따른 색도의 차이는 크지 않았다 (Table 5).

한편, You et al. (2000)의 명태어분을 이용한 단백질 필름의 색도값과 비교할 때 명태 단백질 단독으로 제조한 필름이 L값은 높고, a값, b값, ΔE값은 낮았으며, 명태와 옥수수 단백질을 이용한 이중필름에서는 L값은 높고, a값과 ΔE값은 낮았으며, b값은 유사한 경향을 나타내었다. 즉 명태어분으로 제조한 필름에 비하여 보다 투명한 필름을 제조할 수 있었다.

**Table 4. Mechanical properties of laminated films prepared with alaska pollack protein and corn zein**

Plasticizer (/corn zein)	Thickness (μm)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	
Control	71.6 ± 3.7	5.8 ± 0.6	64.3 ± 20.8	
Laminated film	30%	75.9 ± 2.2	14.8 ± 1.5	3.2 ± 0.3
	35%	68.2 ± 2.3	13.8 ± 1.1	2.9 ± 0.1
	40%	77.3 ± 3.0	12.7 ± 1.5	3.2 ± 0.5
	45%	68.7 ± 2.9	15.9 ± 0.8	3.3 ± 0.2
	50%	73.4 ± 11.4	12.8 ± 1.1	3.1 ± 0.4

**Table 5. Water vapor and oxygen permeability of laminated films prepared with alaska pollack protein and corn zein**

	Plasticizer (/corn zein)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Water vapor permeability ( $\text{ng/m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ )	Oxygen permeability ( $\text{L}\cdot\text{m/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ )
Control		70.4 $\pm$ 1.9	0.36 $\pm$ 0.02	0.0043
Laminated film	30%	74.6 $\pm$ 3.2	0.26 $\pm$ 0.01	0.0048
	35%	71.7 $\pm$ 8.1	0.25 $\pm$ 0.01	0.0040
	40%	77.7 $\pm$ 4.1	0.28 $\pm$ 0.01	0.0030
	45%	80.7 $\pm$ 16.3	0.28 $\pm$ 0.02	0.0040
	50%	68.4 $\pm$ 7.4	0.25 $\pm$ 0.01	0.0063
Polyethylene film		—	—	0.0409

**Table 6. Colors of laminated films prepared with alaska pollack protein and corn zein**

	Plasticizer (/corn zein)	L	a	b	$\Delta E$
Control		95.33 $\pm$ 0.14	-1.26 $\pm$ 0.01	8.01 $\pm$ 0.06	6.44 $\pm$ 0.09
Laminated film	30%	93.69 $\pm$ 0.12	-4.12 $\pm$ 0.23	23.04 $\pm$ 0.83	21.77 $\pm$ 0.85
	35%	93.73 $\pm$ 0.15	-3.88 $\pm$ 0.12	22.57 $\pm$ 1.01	21.27 $\pm$ 1.03
	40%	93.81 $\pm$ 0.12	-4.04 $\pm$ 0.05	22.93 $\pm$ 0.62	21.63 $\pm$ 0.62
	45%	93.65 $\pm$ 0.15	-4.17 $\pm$ 0.02	24.98 $\pm$ 0.38	23.67 $\pm$ 0.39
	50%	94.14 $\pm$ 0.33	-3.36 $\pm$ 0.44	18.72 $\pm$ 2.93	17.37 $\pm$ 2.97

## 요 약

명태 단백질을 이용하여 제조한 가식성 필름의 물성을 개선하기 위하여 필름 제조시 가소제 및 가교제 첨가, 그리고 이중필름에 의한 인장강도, 신장률 및 수분 투과도 등의 영향을 검토하였다.

가소제 첨가에 따른 가식성 필름의 인장강도는 PG, sorbitol, PEG 200 및 glycerol의 순으로 높았고, 신장률은 glycerol, sorbitol, PEG 200 및 PG의 순으로 높았으며, 수분투과도는 PG, sorbitol, glycerol 및 PEG 200의 순으로 낮았다. 또한 가소제의 농도가 증가함에 따라 필름의 인장강도는 감소하고 신장률은 증가하는 경향을 나타내었다. PG와 PEG 200은 신장률에 큰 영향을 미치지 못하여 명태단백질 필름의 가소제로 적절하지 못하였으며, 인장강도와 신장률이 서로 상반되는 glycerol과 sorbitol을 조합함으로써 필름의 물성을 조절할 수 있었다. 한편, 필름은 상대습도가 높을수록 인장강도는 감소하고 신장률과 평형수분함량은 증가하는 경향을 나타내었다.

Ascorbic acid, citric acid 및 succinic acid 등의 가교제를 첨가하여 제조한 필름이 가교제 비첨가 필름에 비하여 인장강도와 수분투과도는 증가하고 신장률은 감소하는 경향을 나타내었으며, ascorbic acid는 0.2%, citric acid는 0.1%, succinic acid는 0.1% 첨가하는 것이 바람직하였다.

명태 단백질과 옥수수 단백질로 제조한 이중필름은 명태 단백질 단독으로 제조한 필름에 비하여 인장강도를 2배 이상 향상시켰고, 수분투과도를 약 20~30% 감소시켰다. 한편, 산소투과도는 두 필

름간에 차이는 없었으나, polyethylene film에 비하여는 10배 정도 산소차단효과가 우수하였다. 색도를 보면 명태와 옥수수 단백질을 이용하여 제조한 이중필름이 명태 단백질 단독으로 제조한 필름에 비하여 L값과 a값은 낮고 b값과  $\Delta E$ 값은 높았다.

## 감사의 글

본 연구는 국립수산물과학원 연구과제 “가식성 필름 제조 연구”의 일부로 수행된 것입니다.

## 참 고 문 헌

- ASTM. 1989. Standard methods for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor (D 3985-81). In *Annual Book of ASTM Standards*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- ASTM. 1995a. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting (D882-95a). In *Annual Book of American Standard Testing Methods*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- ASTM. 1995b. Standard test methods for water vapor transmission of materials (E96-95). In *Annual Book of American Standard Testing Methods*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- Banker, G.S. 1966. Film coating theory and practice. *J. Pharm. Sci.*, 55, 81~87.
- Cho, S.Y., J.W. Park and C. Rhee. 1998a. Edible films from protein concentrations of rice wine meal. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30, 1097~1106 (in Korean).
- Cho, S.Y., J.W. Park and C. Rhee. 1998b. Preparation of whey powder-based biopolymer films. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30, 1285~1294 (in Korean).
- Cuq, B., C. Aymard, J.L. Cuq and S. Guilbert. 1995. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: Formulation and functional properties. *J. Food Sci.*, 60, 1369~1374.
- Gennadios, A. and C.L. Weller. 1990. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Technol.*, 44, 63~69.
- Gennadios, A., H.J. Park and C.L. Weller. 1993. Relative humidity and temperature effects on tensile strength of edible protein and cellulose ether films. *American Soc. Agric. Engineers*, 36, 1867~1872.
- Guilbert, S. 1986. Technology and application of edible protective films. In *Food Packaging and Preservation, Theory and Practice*. M. Mathlouthi, ed. Elsevier Applied Science Pub. Co., London, England, 371pp.
- 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.
- Kester, J.J. and O. Fennema. 1986. Edible films and coatings: A review. *Food Technol.*, 40, 47~59.
- Kester, J.J. and O. Fennema. 1989. An edible film of lipids and cellulose ethers: Barrier properties to moisture vapor transmission and structural evaluation. *J. Food Sci.*, 54, 1383~1389.
- Krochta, J.M. 1992. Control of mass transfer in foods with edible

- coatings and films. In *Advances in Food Engineering*. R.P. Singh and M.A. Wirakartakusumah, eds. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 517pp.
- Mchugh, T.H. and J.M. Krochta. 1994. Permeability properties of edible films. In *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. J.M. Krochta, E.A. Baldwin and M.O. Nisperos-Carriedo, eds. Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, USA, 174 pp.
- Song, K.C., J.S. Mok, C.S. Kang and S.H. Chang. 2002. Preparation of edible film from fish protein. *J. Korean Fish. Soc.*, 35, in Printed (in Korean).
- Stannett, V. 1986. Simple gases. In *Diffusion in Polymers*. J. Crank and G.S. Park, eds. Academic Press. Inc., London, 41pp.
- Yang, S.B., S.Y. Cho and C. Rhee. 1997. Preparation of edible films from soybean meal. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 29, 452~459 (in Korean).
- You, B.J. and J.M. Shim. 2000. Effects of processing conditions on tensile properties and color of alaska pollack meal protein isolate film. *J. Korean Fish. Soc.*, 33, 418~422 (in Korean).

---

2002년 4월 25일 접수

2002년 7월 16일 수리