

식품 가공 부산물을 이용한 친환경 생고분자 식품 필름

Food process byproduct-based biopolymer films

이한빛, 양희재, 민세철*

Hahn-Bit Lee, Hee Jae Yang, Sea Cheol Min

서울여자대학교 식품공학전공

Division of Food Science and Technology, Seoul Women's University

I. 서론

1. 친환경 생고분자 포장

친환경 포장(sustainable packaging)은 재사용 또는 재활용이 가능한 포장, 재활용 재료를 이용하여 만든 포장, 청정 생산을 통해 만들어진 재료를 이용하여 만든 포장, 그리고 에너지 최적화를 이룬 생산을 통해 얻어진 재료로 제작된 포장 등을 말한다(1).

<친환경 생고분자 포장재의 필요조건>

식품 포장에 사용되는 기존 재료들의 재활용의 난점과 난분해성 폐기물질의 증가로 인하여 친환경 생고분자 포장의 개발과 사용이 요구되고 있다. 친환경 생고분자 포장재로 이용되기 위해서는 다음과 같은 요건들이 필요한데, 재활용이 가능하고 생분해 시간이 길지 않아야 하며 친환경적인 용매에 잘 녹아 제품 생산 라인에서의 위해적 요소가 적어야 한다(2). 시중에 판매되는 초콜릿 땅콩 제품들의 경우에는 shellac을 이용하여 그 표면을 코팅한다. 하지만 shellac을 이용할 때 에탄올을 용매로 사용함으로써 비 친환경적이고

제품 생산 라인에서도 위해적 요소가 크기 때문에 친환경 포장이라고 말하기 어렵다. 또 다른 요건으로서 이들을 제조할 때 사용되는 여러 첨가물들(process aids)이 식품이나 인체로 이동하지 않아야 한다. 이는 여러 첨가물들이 인체로 이동하여 일어날 수 있는 독성 유발을 방지하기 위해서이다. 친환경 생고분자 포장재로 이용되기 위해서는 또한 적절하게 설계된 소각 시설에서 환경적(재사용/생분해)으로 유용한 에너지를 빠르고 효과적으로 획득할 수 있어야 하고, 마지막으로 합성 고분자 포장재와 대등한 물리적 특성을 보유해야 한다(3).

II. 농산물 가공 부산물을 이용한 생고분자 식품 필름

농산물 가공 부산물(예, 감자껍질, 사과껍질 등)은 식물 기반이며 미생물에 의해서 분해되고 특정 부산물들은 포장재 형성 과정에서 사용되는 용매로 에탄올을 사용하지 않아도 되며 또한 좋은 물리적 특성을 갖는 포장재를 형성하기에 적합한 화학적 조성을 가지고 있으므로 물질에 따라 친환경 생고분자 포장의

Corresponding author: Sea Cheol Min
Division of Food Science and Technology, Seoul Women's University
623 Hwa rang-ro, Nowon-gu, Seoul 139-774, Korea
Tel: +82-2-970-5635
Fax: +82-2-970-5977
email: smin@swu.ac.kr

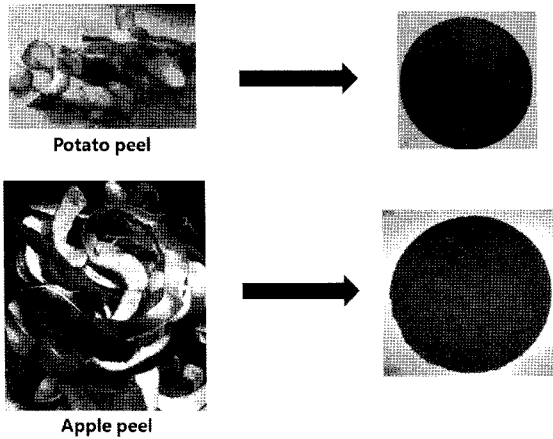


그림 1. 농산 가공 부산물을 이용한 생고분자 필름들의 예

재료가 될 수 있다.

최근 감자껍질, 사과껍질, 그리고 생선 껍질의 gelatin 등 부산물을 이용한 생고분자 필름이 가식성 필름 제작을 위해 개발되었다(그림 1).

1. 감자껍질을 이용한 생고분자 식품 필름

1) 감자껍질을 이용한 가식성 필름 제작 배경

대부분의 감자껍질 가공 부산물은 프렌치 후라이의 필렛과 감자튀김 같은 제품들을 만들 때 생성된다. 감자껍질 가공 부산물은 처리와 운반에 비용이 많이 들며, 대부분 동물의 먹이로 사용되고 그 경제적 가치가 매우 낮다. 이러한 이유로 감자껍질에 대한 새로운 사용이 간구되고 있다(5).

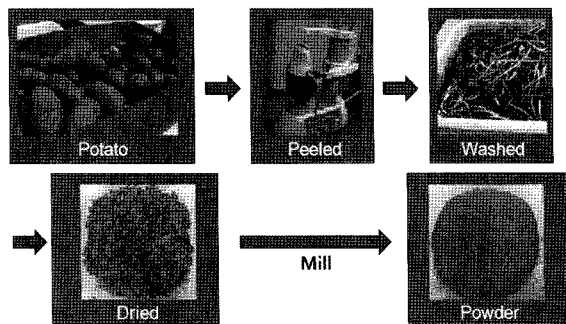


그림 2. 감자껍질 재료 준비과정

감자껍질은 탄수화물, 지방, 단백질이 각각 약 75%, 15%, 2%로 구성되어 있어 적절한 고분자 분해 방법과 유화 기술을 사용하면 식품 포장에 사용되기에 적절한 물리적 성질을 갖는 필름을 생산할 수 있을 것으로 고려되었다(4). 또한 감자껍질에는 천연 페놀릭 항산화 물질과 향암 물질들이 들어있어 감자껍질로 만들어진 필름을 식품에 사용할 때에 필름이 이러한 물질들을 식품에 전달하는 전달체 역할도 할 수 있을 것으로 기대되었다(4).

2) 재료 및 방법

감자껍질을 이용한 필름을 만들기 위해 먼저 젖은 감자껍질 가공 부산물을 건조시키고 분말화 하였다(그림 2). 감자껍질 가루를 물과 유연제(glycerol), 그리고 유화제(soy lecithin)와 혼합시켜 콜로이드(colloid) 용액을 만들고 이를 고분자 분해 기술들(고압 균질, 방사선 조사, 초음파)을 이용해 고분자들의 크기를 작게 하거나 그들의 뭉침을 풀었다(deagglomeration). 고압 균질 처리는 25-30°C에서 138 MPa의 압력으로 이루어졌다. 그 이후 90°C에서 30분간 열처리하여 필름 형성 용액을 제조하였다. 필름 형성 용액이 만들어지면 펌프를 이용해 공기를 빼내고 건조시켜 필름을 얻었다(그림 3).

3) 연구결과

고분자 분해 처리들(고압 균질, 방사선 노출, 초음파 처리)을 하지 않고 제조된 필름은 표면이 매끄럽지 않

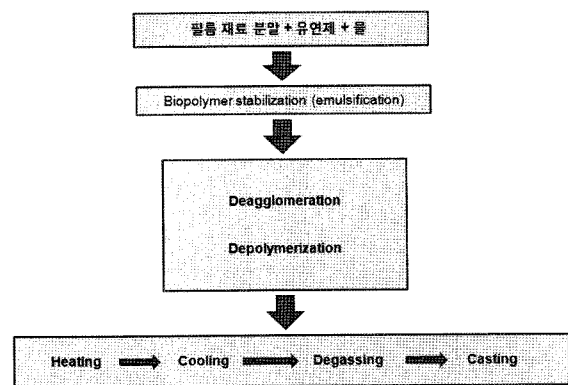


그림 3. 감자껍질과 사과껍질을 이용한 생고분자 필름 연구 결과들 (4, 16)에 소개된 일반적인 필름 제조 순서

고 울퉁불퉁하고 거칠었던 반면 고분자 분해 처리를 한 필름, 특히 고압 균질 처리를 하여 만든 필름은, 표면에 거친 aggregate이 없는 매끄러움과 상대적으로 좋은 인장 특성, 수분 투과율, 색 등의 물리적 특성을 보여주었다.

Glycerol과 soy lecithin의 농도가 증가할수록 필름의 tensile strength가 71%까지 감소하였으나, % elongation은 glycerol과 soy lecithin의 유효제 효과로 161%까지 증가하였다. Glycerol과 soy lecithin의 농도는 감자껍질로부터 생고분자 필름을 형성할 때, 중요한 변수로 확인되었다.

감자껍질 가식성 필름의 형성을 위해 필요한 glycerol의 농도는 gellan 필름(60%, 건량기준), methylcellulose 필름(30%, 건량기준)(6), wheat gluten 필름(17%, 건량기준)(7), 그리고 whey protein 필름(WPI) (30-50%, 건량 기준)(8)과 같은 다른 생고분자 필름에 사용된 농도 범위 내에 있었다.

■수분 투과율: Sodium caseinate 필름, calcium caseinate 필름, cold-water fish gelatin 필름, high density polyethylene (HDPE) 필름, polyester 필름, corn zein 필름, wheat gluten 필름과 WPI 필름(WPI:glycerol = 1:1)에 관한 연구에서 보고된 수분 투과율 값은 각각 0.93, 7.91, 1.48, 0.0012, 0.0091, 0.32-0.48, 4.52와 5.16 $g \cdot mm/m^2/h/kPa$ 이다(9-11). 이를 감자껍질 가식성 필름의 수분 차단 특성과 비교하면, 감자껍질의 수분 차단 특성이 calcium caseinate, wheat gluten, 감자전분 또는 옥수수전분, 갈조류 alginate, 그리고 WPI를 기초로 한 필름들보다 더 높았다. 필름 내 glycerol의 양이 증가함에 따라 수분 투과율도 증가했다(표 1). Glycerol의 농도가 높아질수록 필름의 친수성이 높아지고 glycerol이 밀집함으로써 필름 내 고분자 matrix가 열려 필름의 수분 투과성이 상승되었을 것으로 사려되었다(12). 수분 투과율에 대한 연구 결과는 감자껍질 필름이 높은 수분 식품들보다는 수분이 적거나 중간 정도인 식품들에 적용하는 것이 적합함을 말해준다(13).

■인장 특성: 일반적으로 glycerol과 soy lecithin이 필름 matrix에 유효 효과를 주어 glycerol과 soy lecithin의 농도가 증가할수록 tensile strength와 elastic modulus는 감소하고 % elongation은 증가하는 결과를 가져다주었다(표 1). Glycerol 농도의 증가로 인한 tensile strength의 감소는 WPI 필름(8), wheat gluten 필름(14), 그리고 chitosan 필름(15)과 같은 다른 생고분자 필름에 관한 연구 문헌에도 보고되어 있다.

■전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용한 필름 단면 관찰: 감자껍질을 이용한 필름의 횡단면 현미경 이미지에는 불연속적이거나 갈라진 부분이 보이지 않았다. 필름의 표면은 일반적으로 균일하였다.

2. 사과껍질을 이용한 생고분자 식품 필름

1) 사과껍질을 이용한 가식성 필름 제작 배경

사과 주스의 생산 과정에서 만들어지는 부산물(주로 껍질, 속, 씨, 줄기)은 사과 무게의 30% 정도이다. 예를 들면, 브라질에서는 사과 주스 생산 공정에서 만들어지는 부산물이 매년 8 만 톤에 달한다(17). 이러한 부산물들을 버리지 않고 부가가치가 높은 제품으로 변화시키기 위한 노력이 요구되고 있다. 사과껍질은 quercetin glycoside, procyanidin과 같은 phytochemical들을 다량 함유하고 총 항산화 능력이 과육보다 2배 이상 높기 때문에(18) 사과껍질로 필름을 제작하여 식품에 적용하면 식품의 산화를 줄이고 식품에 항산화성을 부여할 수 있을 것으로 기대된다(16).

2) 재료 및 방법

사과껍질을 이용한 필름을 만들기 위해 사과껍질 가공 부산물을 건조시키고 분말화 하였다. 사과껍질 가루를 물과 유연제(glycerol), 그리고 유효제(soy lecithin) 등과 혼합시켜 콜로이드 용액을 만들고 고압 균질 처리를 하였다(138, 172, 207 MPa). 그 이후 필름 형성 용액의 열처리부터는 감자껍질을 이용한 필름을 만드는 방법과 같은 방법으로 진행되었다(그림 3).

3) 연구 결과

Glycerol의 농도 차(23%, 33%, 44%(w/w, 건량기준))는 고압 균질 처리의 압력들(138, 172, 207 MPa)보다 수분-산소 차단 특성과 인장 특성에 더 많은 영

향을 미쳤다. 사과껍질 필름 특성은 필름 형성 변수들(고압 균질 공정 변수와 유연제, 유화제의 종류와 농도 변수 등)의 필름 특성에 대한 최적화를 통하여 향상될 수 있을 것이다.

표 1. 가식성 필름의 수분 투과율, 산소 투과율, 인장 특성들(tensile strength, elastic modulus, % elongation)

참고문헌	가식성 필름의 재료	가식성 필름의 조성 및 조건		수분 투과율 (g·mm/m ² ·hPa)	산소 투과율 (mL·mm/m ² ·hPa)	TS (MPa)	EM (MPa)	% E (%)		
		감자껍질	유연제/유화제							
Kang 과 Min (4)	감자껍질 (고압 균질 처리)		0	2.99		9.48	366.37	5.33		
		3	0.3	0.005	3.81		5.94	188.2	8.7	
				0.02	3.99		6.55	179	11.2	
				0	4.04		3.99	85.44	14.35	
		5	0.5	0.005	3.88		4.17	75.91	17.2	
				0.02	3.94		3.67	66.15	15.94	
				0	3.17		9.92	471.5	7.54	
			0.3	0.005	3.63		8.87	378.07	6.76	
				0.02	4.12		7.36	308.28	9.28	
		Sablani 등 (2009)	사과껍질		0	4.05		5.36	107.44	19.69
				0.5	0.005	4.6		2.54	33.1	16.9
					0.02	5.3		2.53	39.42	19.85
					138 Mpa, 23% glycerol	4.52	0.0065	9.18	149.76	11.34
	138 Mpa, 33% glycerol			6.49	0.0089	3.2	41.85	16.14		
	138 Mpa, 44% glycerol			6.19	0.0201	1.85	17.62	11.55		
	172 Mpa, 23% glycerol			4.75	0.0149	5.94	122.79	10.89		
Arvanitoyannis와 Biliaderis (19)	Starch and MC with 30% glycerol		0.75	0.01692	33.5		34.2			
						0.076	13.9	13.9	30.8	
					0.16		9.7	9.7	21.1	
						0.38	0.01-0.1			
McHugh와 Krochta (8)	Whey protein									
Zhang과 Whistler (20)	Corn Hull arabinoxylan									
Vargas 등 others (21)	HPMC (E464) from cellulose									
Vargas 등 others (21)	MC (E461) from cellulose									
Vargas 등 others (21)	Potato and corn starch									
Vargas 등 others (21)	Alginate from brown seaweeds									

* 감자껍질, 사과껍질을 이용한 필름 형성에 사용된 유연제는 glycerol이며, 유화제는 soy lecithin이다. 사과껍질의 산소 투과율은 상대습도 50%, 23°C에서 측정되었음. (TS = Tensile strength; EM = Elastic modulus; % E = % Elongation)

■수분 투과율: 필름 형성 용액을 처리한 각기 다른 수준의 압력(138, 172, 207 MPa)과 필름 형성 용액에 첨가된 glycerol 농도에 따른 필름의 수분 투과율의 값은 4.5-8 g · mm/m²/h/kPa 이었다 (표 1). 수분 투과율은 methyl cellulose (MC), arabinoxylan, 그리고 hydroxypropyl methyl-cellulose (HPMC)의 그 값보다 더 높았다(19-21). 압력의 차이는 필름의 수분 투과율에 영향을 미치지 않았다.

■산소 투과율: 필름 형성 용액에 가해진 압력의 차이는 (138, 172, 207 MPa)은 산소 투과율에도 유의적인 영향을 주지 않았다($p>0.05$). 사과껍질을 이용한 필름의 산소 투과율은 표 1에 나와 있는 생고분자 물질을 이용하여 만든 다른 필름의 값들보다 낮았다. Glycerol을 첨가하여 만든 가식성 사과껍질 필름은 연구 발표된 다른 생고분자 필름들에 비해 산소 차단 특성이 높은 것으로 보였다(표 1).

■인장 특성: 압력 변수는 glycerol의 농도 변수보다 인장 특성에 크게 영향을 미치지 못했다. 대체적으로 압력이 138 MPa에서 207 MPa로 증가함에 따라 elastic modulus와 tensile strength는 감소하였고 % elongation는 증가하였다(표 1).

3. 앞으로의 과제

1) 생고분자 식품 필름의 물리적 특성 향상을 위한 연구

생분해성 포장 물질이 상업적으로 식품 포장에 적용되기 위해서는 인장 특성, 광학적 특성, 그리고 수분-산소 차단 특성들이 합성 플라스틱 필름과 비교했을 때 필적해야 한다. 필름 특성들을 향상시키기 위한 방법으로 앞선 두 연구에서는 고압 균질 처리 등을 사용하였다. 또한 필름 특성 향상을 위해 필름 형성 시 nano-clay, 천연 cross-linker등을 첨가하는 composite 필름 제조 방법도 이용될 수 있을 것이다.

2) 생고분자 식품 필름의 상업적 생산과 적용

감자껍질이나 사과껍질 등과 같은 천연 생고분자 물질로 식품을 코팅하는 방법으로는 pan coating이나 fluidized bed coating이 사용될 수 있을 것이다. 또한 식품에 적용할 필름을 제조할 때에는 다양한 종류의 압출성형 방법이 사용될 수 있을 것이나, 만약 기능성 물질을 함유한 재료의 필름 소재화를 통하여 그 기능성을 얻어내고자 한다면 상대적으로 열 유입이 낮은 건조기를 이용해 필름 형성 용액을 건조시키고 압축하여 필름을 제작해야 할 것이다.

III. 결론

농산물 가공 회사는 가공 부산물을 처리(운반, 매립 등)하는데 환경 정책 관점에서 점점 더 많은 비용을 지불해야 할 것으로 사려 된다. 대부분의 농산물 가공 부산물들이 비료나 동물 사료로 사용되고 버려지는데 (22), 이러한 부산물들을 이용해 상업적으로 사용가능한 저렴한 식품 포장재를 만들 수 있다면 농산물 가공 회사로서는 부산물 처리 비용을 절감할 수 있고 부가가치를 창출하게 되어 많은 이윤을 얻을 수 있게 될 것이다. 많은 식품 기업들이 기업의 이익을 사회에 환원한다는 슬로건 아래 생분해성 친환경 물질들을 그들의 제품에 직접 사용하거나 포장에 사용하는 것을 원하고 있다. 농산물 가공 부산물의 새로운 이용은 에코 (Eco) 산업과 정부의 친환경정책에 편승하여 부가가치가 높은 자연친화적 소재사업을 창출할 기회를 제공할 것이다. 식품 가공 부산물을 이용한 생고분자 필름의 개발에 있어 필름 특성들의 향상과 필름들의 상업적 생산을 위한 생고분자 가공 및 필름 형성 재료들의 제형 등에 대한 기술적 개발이 필요하다.

참고문헌

1. Min SC. 향미생물-환경친화 생고분자 식품필름 연구. Food and Machinery. 6: 14-7 (2009)
2. Evans JD, Sikdar SK. Biodegradable plastics: An idea whose time has come? Chem. Tech. 20: 38-42 (1990)
3. Rowatt RJ. The plastics waste problem. Chem. Tech. 23: 56-60 (1993)
4. Kang HJ, Min SC. Potato peel-based biopolymer film devel-

- opment using high-pressure homogenization, ultrasound treatments and irradiation. Institute of Food Technologists Annual Meeting, New Orleans, LA, USA. (2008)
5. Rogols S, Sirovatka DM, Widmaier RG. Non-edible composite material comprising potato peel product. US 20030034129A1. (2003)
 6. Donhowe G, Fennema O. The effects of plasticizers on crystallinity, permeability, and mechanical properties of methylcellulose films. *J. Food Process. Preserv.* 17: 247-57 (1993)
 7. Gontard N, Gylbert S, Cuq JL. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat film. *J. Food Sci.* 58: 206-11 (1993)
 8. McHugh TH, Krochta JM. Sorbitol- vs glycerol - plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *J. Agr. Food Chem.* 42: 841-5 (1994)
 9. Avena-Bustillos RJ, Olsen CW, Olsson DA, Chiou B, Yee E, Bechtel PJ, McHugh TH. Water vapor permeability of mammalian and fish gelatin films. *J. Food Sci.* 71: E202-07 (2006)
 10. Chick J, Ustunol Z. 1998. Mechanical and barrier properties of lactic acid and rennet precipitated casein-based edible films. *J. Food Sci.* 63: 1024-7 (2006)
 11. McHugh TH, Avena-Bustillos R, Krochta JM. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *J. Food Sci.* 58: 899-903 (1993)
 12. Were L, Hettiarachchy NS, Coleman M. Properties of cysteine-added soy protein-wheat gluten films. *J. Food Sci.* 64: 514-8 (1999)
 13. Yang L, Paulson AT. Mechanical and water vapor barrier properties of edible gellan films. *Food Res Int.* 33: 563-70 (2000)
 14. Park HJ, Bunn JM, Weller CL, Vergano PJ, Testin RF. Water vapor permeability and mechanical properties of grain protein-based films as affected by mixtures of polyethylene glycol and glycerin plasticizers. *Trans ASAE.* 3: 1281-5 (1994)
 15. Butler BL, Vergano PJ, Testin TF, Bunn JM, Wiles JL. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *J. Food Sci.* 61: 953-5 (1996)
 16. Sablani SS, Dasse F, Bastarrachea L, Dhawan S, Hendrix KM, Min SC. Apple peel-based edible film development using a high-pressure homogenization. *J. Food Sci.* 74: E372-81 (2009)
 17. Vendruscolo F, Albuquerque PM, Strelt F, Esposito E, Ninow JL. Apple pomace: a versatile substrate for biotechnological applications. *Crit Rev Biotechnol.* 28: 1-12 (2008)
 18. Chinnici F, Bendini A, Gaiani A, Riponi C. Radical scavenging activities of peels and pulps from cv. Golden Delicious apples as related to their phenolic composition. *J. Agr. Food Chem.* 52: 4684-9 (2004)
 19. Arvanitoyannis I, Biliaderis CG. Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. *Carbohydr Polym.* 38: 47-58 (1999)
 20. Zhang P, Whistler RL. Mechanical properties and water vapor permeability of thin film from corn hull arabinoxylan. *J. Appl Polym Sci.* 93: 2896-902 (2004)
 21. Vargas M, Pastor C, Chiralt A, McClemensts DJ, González-Martínez C. Recent advances in edible coatings for fresh and minimally processed fruits. *Crit Rev Food Csi Nutr.* 48: 496-511 (2008)
 22. Chae HJ, Han MS, In MJ. Study on Utilization of Vegetable By-product from Food Processing by Enzyme Treatment. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 47: 146-148 (2004)