

고압균질처리가 전분필름의 물성에 미치는 영향

강은정 · 이재권*

경기대학교 식품생물공학과

Effects of High Pressure Homogenization on Physicochemical Properties of Starch Films

Eun-Jung Kang and Jae-Kwon Lee*

Department of Food Science and Biotechnology, Kyonggi University

Abstract

The effects of high pressure homogenization (microfluidization) on physicochemical properties of normal maize and oxidized maize starch film were studied. The molecular dispersibility of amylose and amylopectin and the disintegration of granular structure had a marked effect on the physicochemical properties of starch films. The high pressure homogenized starch films showed increased solubility and transmittance due to the absence of gelatinized starch granules. The tensile strength of starch film increased significantly with decreasing oxygen permeability after high pressure homogenization, indicating that starch molecules were more uniformly and fully dispersed during the film formation. As a result, a clear starch film with improved mechanical properties was obtained after high pressure homogenization due to the increased interactions between the uniformly dispersed starch molecules.

Key words: starch films, microfluidizer, high pressure homogenization, film properties

서 론

전분은 자체의 필름형성 기능성과 함께 천연소재로서 낮은 가격, 원료공급 및 작업 용이성 등의 장점으로 인하여 식품포장재, 코팅제 및 가식성 필름의 제조에 널리 이용되어 왔으며, 최근에는 환경문제가 되고 있는 합성수지 필름을 대체하는 생분해성 필름과 포장재(Funke et al., 1998; Lu et al., 2005) 등에 사용되고 있다. 전분필름은 전분의 가열호화과정에서 분산된 아밀로오스가 수소결합을 통하여 형성한 network에 팽윤된 전분입자와 수용성 아밀로펙틴이 결합하여 형성된다. 일반적으로 전분필름의 물성은 전분종류, 분자량, 아밀로오스/아밀로펙틴 조성비율, 호화도 등에 영향을 받으며(Elder & Schoch, 1959; Swinkles, 1985; Takahashi & Nakamura, 1970), 전분 분자간의 과도한 내부 결합으로 단단하고 부서지기 쉬운 물성을 갖는다. 이러한 전분필름 물성은 glycerol과 같은 가소제 첨가로 필름의

유연성과 신장성은 개선되나(Gaudin et al., 1999), 합성수지 필름에 비하여 부적합한 기계적 물성과 전분의 친수성으로 인한 낮은 수분투과억제력 및 기체투과억제력으로 인하여 사용에 제한이 되고 있다. 따라서 전분필름의 물성 개선을 위하여 다양한 변성전분이 필름제조에 사용되었으며(Mark & Mehlretter, 1963; Fringant et al., 1998), 셀룰로오스유도체, carrageenan 등의 다양한 hydrocolloid를 혼합한 합성필름의 제조와 물성에 관한 연구(Lafargue et al., 2007; López-Rubio et al., 2007; Han & Kim, 2008)가 보고되고 있다.

고압유화기의 일종인 Microfluidizer는 고압과 전단력에 의한 유화의 안정화 이외에 미생물 살균, 단백질과 전분의 기능성 조절작용 등이 보고되면서, 최근 식품가공의 여러 분야에서 주목 받고 있다. 특히 단백질과 전분과 같은 biopolymer는 고압균질처리에 의한 구조변화와 함께 새로운 기능성을 나타내어, 가열 변성된 불용성 유청단백질의 재용해(Iordache & Jelen, 2008), 난소화성 저항전분(resistant starch)의 용해도 및 점도 증가(Augustin et al., 2003) 등이 보고되고 있다.

현재 전분필름의 물성연구는 대부분 전분의 화학적 변성과 혼합필름에 국한되어 있으며, 물성에 직접적인 영향을 미치는 필름형성 과정에서의 전분분산 및 구조변화에 관한 연구는 보고되지 않고 있다. 특히 고압균질처리과정에서의

Corresponding author: Jae-Kwon Lee, Department of Food Science and Biotechnology, College of Natural Science, Kyonggi University, San 94-6, Iui-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 443-760, Korea

Tel: +82-31-249-9654; Fax: +82-31-249-9650

E-mail: jglee@kyonggi.ac.kr

Received November 9, 2010; revised February 11, 2011; accepted February 22, 2011

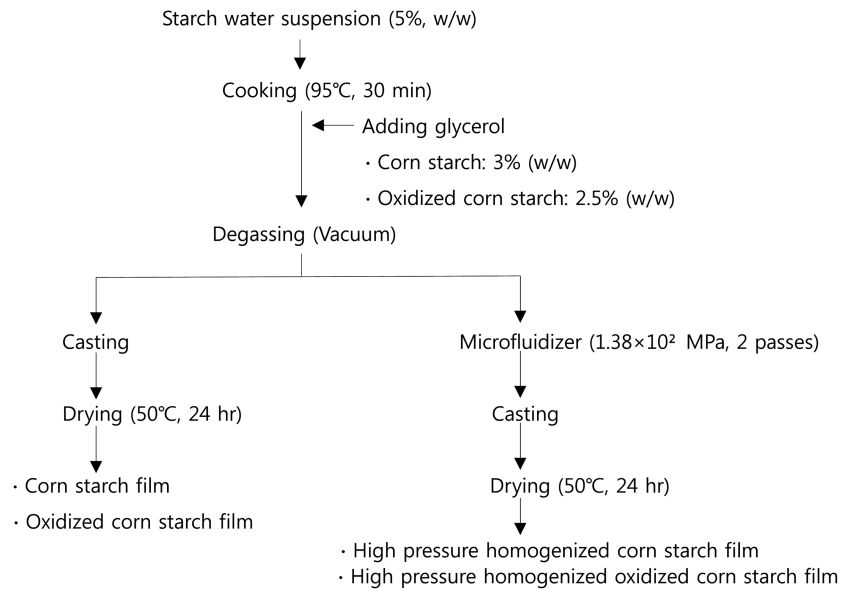


Fig. 1. Flow chart for production of starch films.

압력과 전단력에 의한 전분의 물리적 변성과 필름물성에 미치는 영향에 대한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 고압균질처리에 의한 전분의 물리적, 구조적 변화가 필름물성에 미치는 영향을 검토하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

필름제조에 사용한 옥수수전분은 Sigma사(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였으며 옥수수 산화전분(Oxistar No.100)은 (주)대상(Icheon, Korea)에서 제공받아 사용하였다.

필름 제조

시료 필름은 옥수수전분과 산화전분을 사용하여 고압균질 처리 및 비처리구로 나누어 제조하였다(Fig. 1). 비처리구 시료필름은 전분 현탁액(5%, w/w)을 95°C에서 20 분간 교반하면서 호화 후, 예비실험 결과를 바탕으로 옥수수전분과 산화전분 용액에 각각 2.5, 3%(w/w)의 glycerol을 첨가하고, 진공탈기 후 성형틀(25 cm × 30 cm × 1 cm)에 부어 50°C 오븐에서 12 시간 건조하여 제조하였다. 고압균질처리 필름은 동일한 조건으로 호화, 탈기한 전분용액을 Microfluidizer (M-110L, Microfluidics, Newton, MA, USA)를 사용하여 20,000 psi에서 2 회 통과시킨 후 비처리구 시료와 동일한 조건으로 성형, 건조하여 제조하였다.

인장강도 및 신장율 측정

인장강도와 신장율은 필름시료를 2 cm × 5 cm 크기로 절단하여 25±1°C의 데시케이터에서 24 시간 평형 후 Rheometer(Model Compac-100, Sun Scientific Co., Tokyo,

Japan)를 사용하여 측정하였다. 이때, 측정조건은 cross head 이동속도는 5 mm/min, 초기 grip separation은 50 mm 로 하였으며, 3 회 반복 측정하여 인장강도와 신장율을 산출하였다.

투명도 측정

투명도는 BSI 표준시험법(BSI, 1968)에 따라 일정 크기 (1 cm × 2 cm)의 필름을 cuvette 한쪽 벽면에 부착한 후 분광광도계(Genesys 5, Milton Roy, NY, USA)를 사용하여 660 nm에서 투과도를 측정하여 구하였다.

수분함량 및 두께측정

수분함량은 시료필름을 105°C 오븐에서 48 시간 건조 후 무게 감소량을 측정하여 구하였으며, 필름의 두께는 micrometer(Mitutoyo Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 필름 중심과 주위 부분을 5 회씩 측정하여 구하였다.

용해도측정

용해도는 Anderson et al.(1971)의 방법을 변형하여 측정하였다. 일정량의 시료를 원심분리 튜브에 취하고 증류수 25 mL를 가한 후 60°C 항온수조에서 1 시간 동안 가열, 교반한 다음 원심분리 하였다. 분리한 상등액은 알루미늄 접시에 부어 105°C 오븐에서 24 시간 건조 후 고형물의 무게를 측정하여 시료무게에 대한 건조 후 고형물의 중량 백분율로 용해도를 측정하였다.

산소투과도 측정

산소투과도는 Kim et al.(2005)의 방법에 따라, 시료필름을 상온의 데시케이터에서 48 시간 평형 후 gas투과 cell에

Table 1. Moisture content and solubility of various starch films

Film Components	Glycerol content (% w/w)	Moisture Content (%)	Film Solubility (%)
Corn starch	3	27.92±0.92	11.74±2.91
High pressure homogenized corn starch	3	32.29±1.47	37.75±1.01
Oxidized corn starch	2.5	29.29±1.01	53.26±4.61
High pressure homogenized oxidized corn starch	2.5	30.91±1.12	57.08±4.12

부착하고 진공이 되도록 1 시간 탈기한 다음 30°C의 산소를 upstream 1 기압으로 하여 2 시간 동안 필름에 유출시켜 투과된 산소 양과 압력변화를 측정하여 아래의 식으로 투과도계수(P, permeability coefficient)를 구하고 Barrer($Barrer = 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)로 표시하였다.

$$P = \frac{22,411 L V \Delta p}{RT A P_1 \Delta t}$$

R: 기체상수 T: 절대온도 L: 필름의 두께 A: 필름의 단면적

p_1 : 투입 산소 압력(upstream pressure)

$\Delta p/\Delta t$: 통과산소의 압력변화 속도(rate change in downstream pressure)

결과 및 고찰

필름의 수분함량 및 용해도

필름의 수분함량과 용해도를 측정한 결과는 Table 1에 나타내었다. 수분함량은 옥수수전분필름이 27.9±0.92%로 가장 낮았으며 초산전분필름, 고압균질처리 초산전분필름, 고압균질처리 옥수수전분필름의 순으로 증가하였다. 일반적으로 필름의 수분함량은 glycerol의 친수성으로 인하여 glycerol함량이 높을수록 증가한다. Lopez et al.(2008)는 초산전분필름에 glycerol 함량을 단계적으로 증가하였을 때 수분함량이 11.8에서 57.3%까지 증가한다고 보고하였다. 본 실험의 결과에서는 옥수수전분필름(3%) 보다 glycerol 함량이 낮은 산화전분필름(2.5%)의 수분함량이 더 높았으며, 이는 산화전분의 산화과정에서 생성된 카복실기의 높은 친수성 때문인 것으로 사료된다. 한편, 고압균질처리에 의한 필름의 수분함량 증가는 고압균질처리로 인하여 전분의 분산도가 높아짐으로써 전분분자와 수분과의 결합이 증가하였기 때문으로 예상된다.

전분필름의 용해도는 옥수수전분필름이 11.74±2.91%로 가장 낮았으나, 고압균질처리로 37.75±1.01%로 증가하였으며 산화전분필름의 경우, 고압균질처리에 의해 용해도가 다소 증가하는 경향을 보였으나 상호 유의차는 없는 것으

로 조사되었다(Table 1). 용해도는 방수성과 상관된 중요한 필름물성으로서, 용해도가 높을수록 방수성은 낮다. 필름의 높은 용해도는 수분과 직접 접촉하는 경우 또는 수분활성도가 높은 식품에서는 적합하지 않으나 필름의 생분해성, 가식성 및 미세캡슐화 등의 관점에서는 바람직한 것으로 알려져 있다(Bertuzzi et al., 2007). 옥수수전분필름의 낮은 용해도는 필름 형성과정에서 전분 matrix가 아밀로오스 분자간의 수소결합으로 부분적인 결정성이 증가하였기 때문인 것으로 예상된다. 반면 고압균질처리한 경우, 호화전분 입자 내에 아밀로펙틴이 아밀로오스와 함께 분산되어 아밀로오스 분자간의 과도한 수소결합이 아밀로펙틴에 의해 희석됨으로써 결정성이 감소하여 용해도가 증가하는 것으로 판단된다. 한편 산화전분필름은 산화과정 중에 전분분자 내에 생성된 카복실기의 상호 전기적 반발력과 입체구조(steric hindrance)로 분자간의 결합이 제한되어 높은 용해도를 나타내며, 옥수수전분과 달리 호화과정에서 전분입자 대부분이 형태를 유지하지 못하고 분산되는 산화전분 특성으로 인하여 고압균질처리에 따른 용해도 증가가 미미한 것으로 사료된다.

필름의 투명도

필름의 중요한 외관 특성인 투명도를 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 옥수수전분필름은 67.4±1.9%의 투과도로 가장 낮은 투명도를 보였으나 고압균질처리에 의해 88.6±2.0%로 증가하여 산화전분필름과 근사한 투명도를 나타내었다. 산화전분필름은 고압균질처리에 의해 투과도가 86.5±1.0에서 93.0±0.6%로 증가하여, 고압균질처리가 옥수수전분필름의 투명도를 산화전분필름의 투명도 수준으로 높이며, 산화전분필름의 투명도 또한 증가시키는 것을 확인하였다. Mark & Mehltretter(1969)는 고아밀로오스 초산전분을 jet-cooking 하였을 때 필름 내에 호화전분 입자의 부재로 인하여 투명도가 증가한다고 보고하였다. 이러한 결과는 필름 투명도가 구성입자 크기에 영향을 받는 사실에 근거하며, 따라서 고압균질처리에 따라 필름 투명도가 높아지는 것은 용액 내 팽윤된 호화전분 입자가 붕괴, 소실되기 때문인 것으로 판단된다.

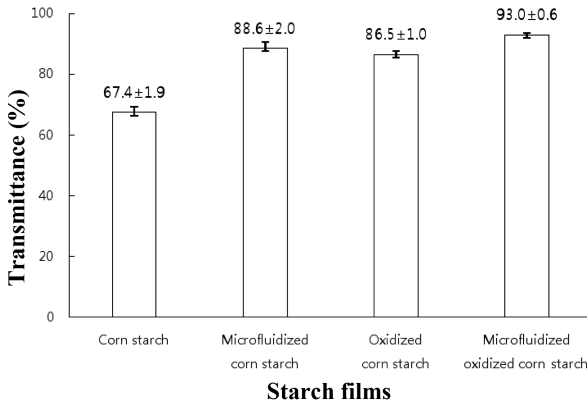


Fig. 2. Effect of High pressure homogenized treatment on the transmittance of various starch films.

산소투과도

전분필름의 산소투과도를 측정 한 결과, 옥수수전분필름과 산화전분필름의 산소투과계수는 각각 0.191±0.002, 0.184±0.024 Barrer로서 상호 유의적 차이가 없었으나 고압균질처리에 의해 0.141±0.015 및 0.161±0.013 Barrer로 감소하여, 고압균질처리에 의해 필름의 산소투과역제력이 증가하였다 (Fig. 3). 기체 투과도는 식품의 저장기간과 연관된 중요한 물성으로 필름을 형성하는 전분 matrix의 구조와 형태에

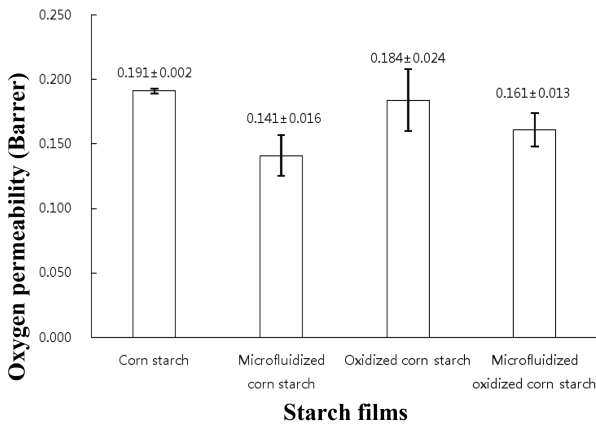


Fig. 3. Effect of High pressure homogenized treatment on the oxygen permeability of various starch films.

의해 직접적인 영향을 받는다. 일반적으로 구성분자간의 결합력, 전분 matrix의 치밀성 및 균일도가 높을수록 기체 투과도는 낮다(Bultler et al., 1996). 또한 필름 구성물질의 입체 구조특성과 기체투과도는 밀접한 연관성을 나타내어, 공간 용적이 큰 분자의 경우 분자사슬간의 거리가 멀어짐에 따라 free volume이 증가되며 그 결과, 분자간의 결합력과 강도가 감소하여 기체투과도가 증가하는 것으로 보고되고 있다(Huang & Lai, 1995). 따라서 본 실험에서 고압균질 처리에 의한 전분필름의 산소투과계수 감소는 고압균질 처리로 인하여 호화전분입자가 균질화되어, 분자간의 free volume이 감소하고 분자 운동성과 유연성이 증가함에 따라 상호결합이 증가하여 치밀한 필름matrix가 형성되기 때문인 것으로 예상된다. 한편, 산화전분필름은 고압균질처리에 의해 산소투과계수가 감소되는 정도가 옥수수전분필름 보다 낮았으며, 이는 산화전분의 카복실기로 인한 분자사슬간에 전기적 반발력 때문인 것으로 사료된다.

전분필름의 인장강도 및 신장률

전분필름의 인장강도와 신장율을 측정 한 결과, 옥수수전분필름은 1.42±0.14 MPa로 가장 낮은 인장강도를 나타냈으나 고압균질 처리에 의해 1.90±0.03 MPa로 증가하였고, 산화전분필름은 3.80±0.63 MPa에서 고압균질처리에 의해 6.00±0.07 MPa로 인장강도가 증가하였다(Table 2). 이러한 결과는 산화전분필름이 일반 전분필름 보다 균일하고 질긴 필름을 형성한다는 Fuller(1939)의 보고와 고전단력(high shear)에 의해 옥수수전분의 용해도 증가하여 필름의 인장강도가 다소 증가한다는 Lloyd & Kirst(1963)의 연구결과와 일치하였다. 신장율은 옥수수전분필름이 65.33±0.92%로 가장 높았으며 고압균질처리 옥수수전분필름, 산화전분, 고압균질처리 산화전분필름의 순으로 감소하여, 인장강도와 부의 상관관계를 나타내었다.

Koskinen et al.(1996)은 가열온도 세기에 따라 보리전분의 분산 미세구조가 변화하여, 180°C로 가열 호화한 보리전분필름의 경우, 전분입자가 소실되고 연속상 아밀로펙틴에 아밀로오스가 분산상을 이루어, 121°C에서 제조한 필름과 큰 기계적 물성 차이를 나타낸다고 보고하였다. 또한 Takahashi & Nakamura(1970)는 호화 전분입자가 최적으로

Table 2. Effect of High pressure homogenized treatment on the tensile strength and elongation of various starch films

Film Components	Thickness (µm)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
Corn starch	110.00±13.33	1.42±0.14	65.33±0.92
High pressure homogenized corn starch	95.56±10.72	1.90±0.03	55.60±2.93
Oxidized corn starch	105.83± 5.89	3.79±0.63	34.98±2.77
High pressure homogenized oxidized corn starch	100.00±10.00	6.00±0.07	21.13±3.35

분산되었을 때 필름의 인장강도가 최대 값을 가지며 전분 입자의 분산에 따라 신장율이 증가한다고 보고하였다. 이러한 연구결과는 필름의 기계적 물성이 열 또는 기계적 요인에 의해 영향을 받는 것을 의미하며, 따라서 고압균질처리에 의한 필름의 기계적 물성변화는 고압과 전단력의 물리적 요인으로 호화전분입자의 소실과 전분 용해도 및 분산성 증가 및 아밀로펙틴이 연속상을 이루는 새로운 분산계(dispersed system)의 형성에 기인하는 것으로 사료된다.

요 약

전분필름의 물성에 미치는 고압균질 처리의 영향을 검토한 결과, 고압균질처리 옥수수전분필름은 산화전분필름과 유사한 투명도를 가지며, 용해도와 산소투과억제력의 증가와 함께 인장강도가 다소 높아지는 것을 확인하였다. 이러한 고압균질처리 옥수수전분필름의 물성변화는 고압균질기의 고압과 전단력에 의해 호화전분입자가 완전히 소실되고 전분의 용해도 증가와 보다 균일한 분산상이 형성되기 때문으로 판단되었다. 일반적인 호화과정을 통해 형성되는 전분필름의 구조는 연속상의 아밀로오스에 팽윤된 접분입자가 분산되어 있는 network 형태에서 형성된다. 반면 고압균질처리의 경우, 호화전분입자의 붕괴로 아밀로펙틴이 연속상을 이루고 여기에 아밀로오스가 분산상으로 존재하는 새로운 분산계(dispersed system)가 형성되어, 기존 호화방법으로 제조한 필름과 다른 물성을 나타내는 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 경기대학교 연구년 수혜로 연구되었 으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Anderson RA, Pfeifer VF, Bookwalter GN, Griffin EL. 1971. Instant CSM food blends for worldwide feeding. *Cereal Sci. Today* 16: 5-8.
- Augustin MA, Sanguansri P, Htoon A. 2003. Functional performance of a resistant starch ingredient modified using a microfluidizer. *Innov. Food Sci. Emerg.* 4: 367-376.
- Bertuzzi MA, Armada M, Gottifredi JC. 2007. Physicochemical characterization of starch based films. *J. Food Eng.* 82: 17-25.
- BSI. 1968. Optical methods for measuring brightness, whiteness, reflectance and opacity for paper. British Standards Institutions (B.S.4432), London, UK.
- Butler BL, Vergano PJ, Testin RF, Bunn JM, Wiles JL. 1996. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *J. Food Sci.* 61: 953-955.
- Elder AL, Schoch TJ. 1959. Measuring the useful properties of starch. *Cereal Sci. Today* 4: 202-208.
- Fringant C, Rinaudo M, Foray MF, Bardet M. 1998. Preparation of mixed esters of starch or use of an external plasticizer: Two different ways to change the properties of starch acetate films. *Carbohydr. Polym.* 35: 97-106.
- Fuller AD. 1939. Manufacture of gum confections. U.S. Patent 2173878.
- Funke U, Berghaller W, Lindhauer MG. 1988. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polym. Degrad. Stabil.* 59: 293-296.
- Gaudin S, Lourdin D, Le Boltan D, Ilari JL, Colonna P. 1999. Plasticization and mobility in starch-sorbitol films. *J. Cereal Sci.* 29: 273-284.
- Han YJ, Kim SS. 2008. Physical properties of mixed κ/λ - and κ/λ -carageenan films. *Korean J. Food Sci. Technol.* 40: 42-46.
- Huang SL, Lai YJ. 1995. On the gas-permeability of hydroxyl terminated polybutadiene based polyurethane membranes. *J. Membrane Sci.* 105: 137-145.
- Huller GA, Schoch TJ. 1959. Molecular association of starch films. *Tappi* 42: 438-445.
- Iordache M, Jelen P. 2008. High pressure microfluidization treatment of heat denatured whey proteins for improving functionality. *Innov. Food Sci. Emerg.* 9: 224-231.
- Kim HJ, Lim CW, Hong SI. 2005. Gas permeation properties of organic-inorganic hybrid membranes prepared from hydroxyl-terminated polyether and 3-isocyanatopropyltriethoxysilane. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 36: 213-221.
- Koskinen M, Suortti T, Autio K, Myllarinen P, Poutanen K. 1996. Effect of pretreatment on the film forming properties of potato and barley starch dispersions. *Ind. Crop Prod.* 5: 23-34.
- Lafargue D, Lourdin D, Doublier, J. 2007. Film forming properties of a modified starch/ κ -carrageenan mixture in relation to its rheological behavior. *Carbohydr. Polym.* 70: 101-111.
- Lloyd NE, Kirst LC. 1963. Some factors affecting the tensile strength of starch films. *Cereal Chem.* 40: 151-161.
- López OV, Garcia MA, Zaritzky NE. 2008. Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydr. Polym.* 73: 573-581.
- López-Rubio A, Lagaron JM, Ankerfors M, Lindström T, Nordqvist D, Mattozzi A, Hedenqvist MS. 2007. Enhanced film forming and film properties of amylopectin using micro-fibrillated cellulose. *Carbohydr. Polym.* 68: 718-727.
- Lu YS, Tighzerta L, Dole P, Erre D. 2005. Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources. *Polymer* 46: 9863-9870.
- Mark AM, Mehlretter CL. 1969. Water-soluble films from partially acetylated high amylose corn starch. *Die Stärke* 21:92-96.
- Swinkels, JM. 1985. Sources of starch. In: Starch conversion technology. Van Beynum GM, Roels JA (ed). Marcel Dekker, New York, NY, USA, pp 15-46.
- Takahashi R, Nakamura A. 1970. Properties of starch films and their improvement. *Die Stärke* 22: 309-313.