

포도종실 추출물이 Methylcellulose 필름 성질에 미치는 영향

유승모 · 박준서* · 정하열 · 심재용 · 김병호 · 박장우
한경대학교 식품공학과 및 식품생물산업연구소, *화학공학과

Effect of Grape Seed Extract on Methylcellulose Film Characteristics

Seung-mo Yoo, Jun-seo Park*, Ha-yull Chung, Jae-yong Shim,
Byung-ho Kim and Jang-woo Park

Department of Food Science and Technology and Food and Bio-industrial Research Center,
Hankyong National University

*Department of Chemical Engineering, Hankyong National University,

Abstract

The film with methylcellulose(MC) and grape seed extract(GSE) were prepared by casting their aqueous solution at 80°C and drying at 23°C for 48 hrs. Effect of grape seed extract (GSE) on the barrier permeabilities and the thermomechanical property of methylcellulose(MC) film was studied. The barrier permeabilities and the thermomechanical property of MC films containing various contents of GSE were evaluated in terms of water vapor, oxygen permeabilities, and dynamic mechanical analysis(DMA). The rate of water vapor permeability of MC films decreased with GSE contents in the MC films. Also, the rate of oxygen permeability also decreased with GSE contents indicating higher oxygen barrier property of the MC film. The results showed that GSE had a good miscibility with MC and acted as a plasticizer for MC films resulting in lowering the glass transition temperature of the film.

Key words: methylcellulose, grape seed extract, barrier properties, miscibility

서 론

가식성 필름(edible film)에 대한 관심은 환경친화적인 포장을 찾고, 식료품의 품질향상과 현존하는 재료의 신 시장 개척을 위한 노력에서부터 시작한다. 산업의 발달과 더불어 일회용품의 사용빈도가 증가함에 따라 플라스틱 포장 폐기물에 의한 환경 오염 문제가 대두되면서 생물자원을 이용한 분해성 포장재의 개발에 관한 관심이 증대되었으며, Ukai 등(Ukai *et al.*, 1976)에 의해 특허가 출원된 이래, 최근 30년 동안 가식성 필름 및 코팅의 개발에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다.(Gennadios *et al.*, 1990) Fennema와 Kamper(Fennema와 Kamper, 1987)는 국제특허를 출원하는 등 그 연구가 활발히 진행

되고 있다. 가식성 필름은 식품에 직접 접촉하여 수분, 기체 및 기타 향미 성분의 이동에 대한 차단막 역할을 할 수 있어 첨가제 등을 사용하지 않고 식품의 저장기간을 연장할 수 있는 새로운 저장 수단으로 주목받고 있다(Kester *et al.*, 1986; Gennadios와 Weller, 1990).

일반적으로 가식성 필름은 주 구성 성분에 따라 크게 친수성 콜로이드(hydrocolloid), 지질(lipid), 친수성 콜로이드와 지질의 복합물(composite)로 분류할 수 있다. 가식성 필름의 성질로서 첫째, 낮은 수분 투과성 둘째, 낮은 산소투과성과 셋째, 높은 기계적 성질을 지녀야 한다. 위의 세 가지 조건을 만족시켜주는 원료로서 hydrocolloid 중 protein과 polysaccharide를 들 수 있다. 단백질 필름으로써 casein을 주 원료로한 필름 성질이 우수하게 나타나고 polysaccharide 필름을 주 원료로 한 가식성 필름의 경우 methylcellulose(MC)와 carageenan이 가식성 필름의 제조에 큰 관심을 끌고 있다(Park *et al.*,

Corresponding author: Jang-woo Park, Department of Chemical Engineering, Hankyong National University, Ansong, Korea
Phone: 031) 670-5157 Fax:
E-mail: jwpark@hnu.hankyong.ac.kr

1994; Donhowe와 Fennema, 1994).

본 연구에서 사용한 주원료인 Methylcellulose는 셀룰로즈 유도체(cellulose derivatives)로 셀룰로즈는 D-glucose가 β -1, 4 glycoside 결합으로 연결된 화합물로 천연상태에서는 anhydroglucose 잔기를 갖는 hydroxymethyl 관능기가 고분자 골격평면의 상하로 번갈아 교차하며 존재한다. 이는 결과적으로 고분자 사슬이 치밀하게 채워져서 수용성 매체에 잘 녹지 않는 결정성 구조를 갖게 한다. 셀룰로즈를 알카리로 처리하여 구조를 느슨하게 한 다음, chloroacetic acid, methyl chloride나 propylene oxide로 반응시켜 CMC(carboxymethyl cellulose), MC(methylcellulose), 또는 HPC(hydroxypropyl cellulose)를 만들면 수용성이 증가한다. 이것은 셀룰로즈 분자내의 반응성 hydroxyl기에 에테르 결합형태로 거대분자를 대체 시키므로서 고분자 사슬이 분리되어 결정화가 방해되기 때문이다.

또한 첨가물로써 사용된 포도 종실 추출물은 주성분으로 polyphenol이며, 이는 flavonoids가 주류를 이루고 있으며, 또한 항산화성, 항균성 등의 여러 가지 생리적인 활성을 보이는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 flavonoid의 생리활성에 대해서는 많은 보고가 이루어지고 있다(Funayama와 hikono, 1979).

식품원료 또는 부 재료에 대한 각종 활성능을 미국에서는 기존에 이미 식용되고 있는 천연물을 그대로 사용하거나 추출하여 사용할 경우 이들의 사용량이나 대상 식품들을 규제하지 않기로 규정하였으며, 이를 generally recognized as safe(GRAS)로 분류하고 있으므로(Kim와 Park, 1995), 우리의 인류가 수세기 동안 안전하게 섭취해온 포도나 포도부산물의 활성능을 가식성 필름에 적용하여 연구하는 것은 의미가 있다고 사료된다.

이에 본 실험은 항산화 효과와 항균효과가 있는 포도종실 추출물(grape seed extract, GSE)을 첨가한 methylcellulose(MC)필름을 제조하였을 때, 기체 투과성으로서 산소투과도, 수분투과도를 그리고 GSE와 베이스 재료인 MC의 상용성을 측정하기 위하여 열동적 분석기를 실험하여 GSE가 MC 필름에 첨가되었을 때 그 성질에 대하여 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 포도 종실은 국내의 음료 제조

업체에서 포도음료 제조시에 수거된 원료를 세척, 건조한 후 마쇄하여 밀봉후 $4 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 보관하여 실험 재료로 사용하였으며, 필름 제조용 Methylcellulose (MC)는 Aldrich Chemical Company, Inc., USA에서 구입하여 사용하였다. 가소제는 Polyethylene Glycol 400(PEG 400)은 Showa Chemicals, Inc., Japan에서 구입하여 사용하였다.

포도종실 추출물의 제조

포도종실을 세척, 건조 후 분쇄한 후 밀봉하여 보관하며 사용하였다. 포도 종실 에탄올 추출물의 추출효율을 높이기 위하여 포도종실 분말 300g을 소포대에 담아 증류수 2L와 함께 100°C 로 미리 가온된 증숙기에 넣어 70분간 증숙 후, 증숙액에 열수 700 mL 넣고 극초단파(2450MHz)로 25분간 처리하였다. 이 후 이들 시료를 80% 에탄올로 2시간씩 2회 환류 추출한 다음, 추출액을 합쳐 여과 후 진공감압농축기로 용매를 제거하였으며, 용매가 제거된 농축액은 동결건조하여 그것을 GSE(A)라 하고, 동결건조 전에 Hexane으로 탈지하여 동결건조한 것을 GSE(B)라 하였다.

GSE 일반성분 분석

본 실험에서 사용된 GSE에 대한 일반성분 분석은 AOAC법(AOAC, 1980)에 의해 분석하여 백분율로 나타내었다. 시료중 수분함량은 105°C 상압가열 건조법으로 측정하였고, 조지방질은 Soxhlet추출법으로 SOXITEC SYSTEM HT 1043(Teator, Sweden) 장치를 사용하여 측정하였다. 조 단백질 함량은 Autokieldahl B-426(Buchi, Sweden) 질소분석기를 사용하여 총 질소를 정량하고 질소계수 6.25를 곱하여 산출하여 조 단백질로 하였다. 조 회분은 직접 회화법으로 회화용기에서 일정량의 시료를 취하여 $520\sim 600^\circ\text{C}$ 로 연소하여 유기물을 제거하고 잔존하는 전무기물의 중량을 회분으로 하였다.

필름제조

MC 4.5 g과 PEG400 0.5 g에 GSE(A/B) 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20%를 각각 넣은 후, 95% 에탄올 75 mL 과 증류수 75 mL를 용매로 넣었다. 이 혼합물을 다시 균질기를 이용하여 6000rpm에서 1분간 혼합하였다. 이 용액을 hot plat stirrer를 이용하여 약 80°C 에서 10분동안 반응을 시켰다. 이렇게 얻은 필름 용액 130mL를 고무테두리가 부착된 유리판

(27 cm × 27 cm)에 부은 후, 실온(약 23°C)에서 24시간 동안 건조시킨 후에 유리판으로부터 떼어내어 실험용 MC/GSE(A/B) 필름을 제조하였다.

필름의 두께 측정

형성된 필름의 두께는 1 μm의 정밀도를 가진 두께 측정용 micrometer(Tecklock, Japan)를 이용하여 측정하였다. 필름의 두께는 5회 측정하여 평균값과 표준편차로 나타내었다.

수증기 투과도 측정

수증기 투과도 (water vapor permeability, WVP)의 측정은 절단된 가식성 필름을 상대습도가 50%로 조절된 25°C의 항온항습조에 48시간 방치하여 필름의 수분함량을 조절시킨 다음, ASTM E97-90 표준 시험법(ASTM, 1991a)에 따라 cup method를 이용하여 수증기 투과도를 측정하였다. 수증기 투과도 측정에 사용된 cup은 외경이 6.7 cm, 내경이 4.6 cm, 깊이가 2.1 cm인 poly methyl methacrylate (Piedmont plastics, Inc., Greenville, SC)로 제작되었으며 공기의 누출을 방지하기 위해 고무 O-ring을 장착하였다. 투습컵에 상부까지 약 1 cm의 공간이 생기도록 증류수를 넣고, 투습도 측정용 필름은 투습컵의 입구에 밀착시켜 밀봉한 후 무게를 측정하여 항온항습기에 넣고 12시간 동안 매 2시간 간격으로 투습컵의 무게를 0.0001 g의 단위까지 측정하였다. 시간의 변화에 따른 투습컵의 무게 감소 값으로부터 필름의 수증기 투과도 계수를 구하였다. 이때 필름의 하부와 증류수의 표면 사이에 있는 공기의 저항에 의한 영향을 Krochta(Krochta, 1992)의 방법에 따라 보정하였다. 초기 컵 내부의 평균 공기층의 간격과 최종 공기층의 간격을 수증기 투과도의 계산에 사용하였으며, 각 필름의 수증기 투과도 계수는 3회 반복 실험을 실시하여 평균값으로 나타내었다.

산소투과도 측정

산소투과도(oxygen permeability)는 OX-Tran 100A (Mocon Inc. Minneapolis, MN, USA)을 사용하여 ASTM D-3985-81 표준시험법(ASTM, 1991b)으로 측정하였다. 필름 시료(70 mm × 70 mm)를 1장의 aluminum foil mask(5 cm² uncovered area) 사이에 접착시키고 이를 testing cell에 넣어 산소투과도를 측정하였다. Aluminum foil mask는 기계적인 지지

체이며 필름 시료에 보다 일정한 면적과 두께를 유지하는데 도움이 된다. 측정온도는 25°C로 유지하였다. 투과 cell 상층부에 노출된 산소의 유량은 15 cc/min이며, 질소의 유량은 10 cc/min으로 고정한다. 산소투과도의 측정은 1시간 동안에 1% 이하로 측정이 변화되지 않을 때의 값을 측정하였다.

열분석

재료의 dynamic-mechanical analysis는 DMA-2980 (TA Instruments)을 이용하여 필름형태의 시료로 하여 측정하였다. 측정은 인장형태(tensile mode)로 하여 특별한 언급이 없으면 1HZ, 5 μm amplitude로 하여 -20°C에서 260°C까지 2°C/min의 가열속도로 측정하였다. 시료필름은 진공상태에서 3시간 동안 100°C에서 건조하였다. 사용된 시료의 두께는 50~65 μm로 하였다.

결과 및 고찰

GSE의 일반성분 분석

포도 종실 추출물 GSE(A)와 (B)의 일반성분 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 포도 종실 추출물(GSE)에 대한 결과는 GSE(A)가 조 지방 20.84 %, 조 단백질 9.18% 였으며 수분과 회분은 각각 1.27 %, 3.58%였다. GSE(B)는 조 지방 0.16%, 조 단백질 12.65%였으며 수분과 회분은 각각 3.98%, 6.9%를 나타내었다. 일반성분에서는 조지방의 차이가 크게 나타났는데, 이는 GSE(B)가 Hexane으로 탈지를 시킨 것이기 때문이다.

수분 투과도

GSE(A), (B)를 농도별로 첨가한 MC필름의 수분 투과도를 Fig. 1에 나타내었다. 제조된 MC필름에 GSE를 0%에서 20% 농도로 첨가하였을 때 GSE(A)의 실제 수분투과도 측정치는 0.27에서 0.25(ng.m/m².sec.Pa)으로 수분투과도가 낮아지는 경향을 나타냈고, GSE(B)의 경우 실제 수분투과도 측정치는 0%

Table 1. Proximate compositions of grape seed extracts

	C-fat	C-protein	Moisture	Ash
GSE(A)	20.84	9.18	1.27	3.58
GSE(B)	0.18	12.65	3.98	6.9

단위 (%)

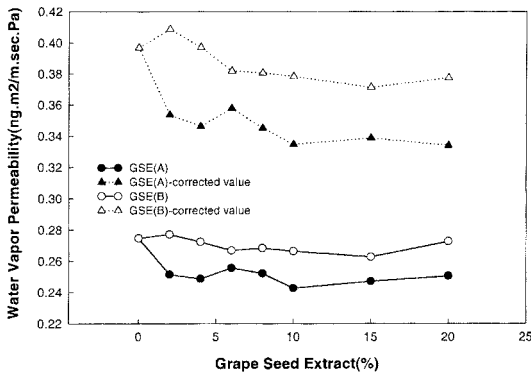


Fig. 1. Effects of GSE content on water vapor permeability of methylcellulose films

에서 20%로 농도가 첨가하였을 때 $0.27(\text{ng} \cdot \text{m}^2/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 부근에서 수분투과도가 작게나마 낮아지는 경향을 나타냈다. 전체적인 수분투과도는 GSE(A)가 GSE(B)보다 더 낮은 수치를 나타냈다. 또한 이들의 보정값(corrected value)들은 실제 측정값보다 높은 값을 보였으며 비슷한 감소 경향을 보였다. 기존의 연구에서 친수성 필름의 경우 수분투과도가 높게 나오므로 이를 낮추기 위한 방법들이 연구되었는데 필름의 제조시에 지방산이나 왁스 또는 중성지방과 같은 소수성의 유지를 첨가시켜 복합필름을 만들었다(Park *et al.*, 1994).

본 실험에서 포도종실 추출물의 농도가 증가함에 따라 GSE(A), GSE(B) 둘다 수분 투과도가 낮아지는 경향을 보였으며, 그중 GSE(A)가 GSE(B)보다 수분투과도가 낮게 나온 것은 사용된 포도종실 추출물에 함유된 조지방이 GSE(A)가 20.84%로 GSE(B)의 0.16%보다 높은 함량의 영향으로 생각된다. 이러한 결과는 Park등(Park *et al.*, 1994)이 Fatty acids에 대해 연구 보고한 결과와 유사한 것으로 나타났다.

산소투과도

GSE를 농도별로 첨가한 MC필름의 산소투과도를 Fig. 2에 나타내었다. 산소투과도는 GSE의 농도가 0%에서 20%로 증가함에 따라 GSE(A)는 1.6047 에서 $1.3251(\text{mL} \cdot \mu\text{m}^2/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 로 낮아졌으며, GSE(B)는 1.6047 에서 $0.7406(\text{mL} \cdot \mu\text{m}^2/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 로 낮아졌다. GSE(A)는 산소 투과율을 조금 낮추는 효과를 보였지만, GSE(B)는 GSE(A)보다 낮은 산소 투과율을 나타내었다.

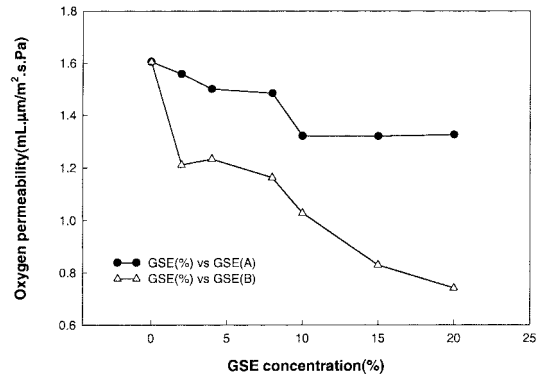


Fig. 2. Effects of GSE content on the oxygen permeability of methylcellulose films

이러한 결과는 포도추출물 내에서의 단백질 함량에 기인되는 것으로 사료가 되어진다. 즉, 현재까지의 가식성 필름을 제조하는데 있어서 주 원료로 단백질을 사용하여 제조된 필름에 대한 산소투과도는 매우 낮은 결과를 나타냈다. 이러한 이유로 인해 생고분자 필름의 식품산업에의 응용분야 중 하나를 산소차단막으로 사용하는 부문을 지적하고 있는 이유이다. 따라서, 단백질 함량이 많은 GSE(B)경우가 산소차단능이 더 우수한 것으로 나타났다고 사료되어진다.

열동적 분석(dynamic mechanical analysis, DMA)

열동적분석방법은 고분자의 분자전이(molecular relaxation)에 관한 정보를 주고 이를 통하여 고분자의 구조를 연구할 수 있다. 특히 DMA는 고분자와 고분자사이에서 5용성을 평가하는데 고분자-고분자 사이의 상호작용을 연구할 수 있는 정밀한 기기이다(Park *et al.*, 2001). MC는 수용성의 고분자이고 주쇄인 anhydroglucose 반복단위에 있는 수산기는 분자사이와 분자간에 수소결합을 하고 있다. GSE 또한 수용성이며, 수산기가 있는 생체고분자(bio-polymer)이다. Fig. 3과 4는 온도에 따른 MC와 GSE(A/B)가 함유된 MC의 $\tan\delta$ 곡선을 나타내고 있다. 이러한 전이곡선(relaxation curves)은 크기와 특히 폭(width)은 거의 유사하게 나타나고 GSE(A/B)의 함량이 증대될수록 낮은 온도로 이동을 하고 있다. 이것은 두 생체고분자 사이는 우수한 상용성을 갖고 있고 동시에 GSE는 견고한(rigid) 구조를 갖은 MC를 부드럽게 하는 가소효과(plasticizing effect)를 나타내고 있다.

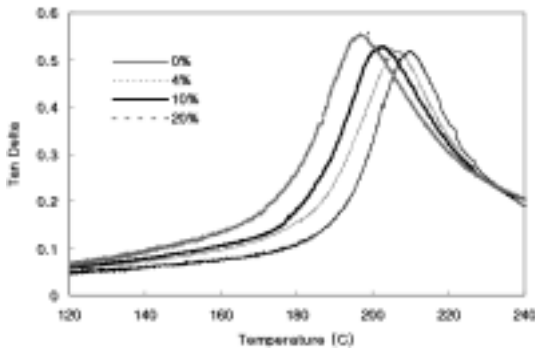


Fig. 3. Effect of GSE(A) content on dynamic mechanical analysis of methylcellulose films

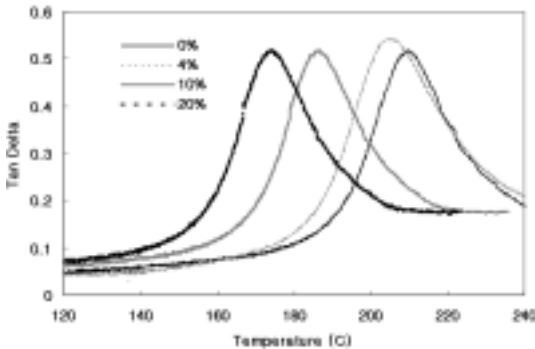


Fig. 4. Effect of GSE content(B) on dynamic mechanical analysis of methylcellulose films

Klose(Klose *et al.*, 1952)등은 고기의 표면에 젤라틴 코팅을 적용하였는데 항산화제를 첨가한 경우 고기의 산패방지 효과가 향상되었다고 보고하였다. 따라서, 본 실험의 결과는 첫째, 항산화 및 항균효과가 있는 포도종실 추출물을 MC필름 제조 시 첨가하였을 때 이는 식품의 내포장목적으로 적용시 외부에서의 산소 차단에 의한 식품의 산패방지 효과와 항균작용을 기대할수 있으며, 둘째, 필름의 성질에 있어서 단일곡선 형태 및 유리전이온도와 용융점의 저하를 통해 두 물질 사이의 상용성에 의한 열적 안정성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

요약 및 결론

포도 종실을 가열 증숙, 극초단파 처리, 1차 추출, 2차 추출, 농축, 동결건조하여 제조한것과 Hexane으로 탈지한 것을 동결건조하여 포도종실 추출물을 제조한 것으로 나누었다. GSE의 일반성분 분석결과 GSE(A)가 조지방 20.84 %, 조단백질 9.18%였

으며 수분과 회분은 1.27%, 3.58%이고 GSE(B)는 조지방 0.16%, 조단백질 12.65%였으며 수분과 회분은 3.98%, 6.9%를 나타내었다.

제조한 MC필름의 기체 투과성 측정결과, 첫 번째로 수분투과도는 제조된 MC필름에 GSE를 0~20% 농도로 첨가하였을 때 GSE(A)는 0.27~0.25($\text{ng} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$)으로 수분투과도가 낮아지는 경향을 나타냈고, GSE(B)는 0.27($\text{ng} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$) 부근에서 수분투과도가 작게나마 낮아지는 경향을 나타냈으며, GSE(A)가 GSE(B)보다 더 낮은 수분투과도 수치를 나타내었다. 두 번째로 산소투과도는 GSE의 농도가 0~20%로 증가함에 따라 GSE(A)는 1.61~1.33 ($\text{mL} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$), GSE(B)는 1.61~0.74($\text{mL} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)로 두가지 모두 낮아졌다.

DMA 분석결과로 필름은 하나의 $\tan\delta$ 를 보여 두 biopolymer사이에 훌륭한 상용성이 있음을 나타내며, GSE는 필름의 유리전이온도를 저하시키는 가소효과를 보였다.

문헌

1. AOAC. 1980. "Official Methods of Analysis". 13th ed., Association of official Analysis Chemists, Washington, D.C.
2. ASTM. 1991a. Standard test methods for water vapor transmission of materials(E 97-90). In Selected ASTM Standard on Packaging, 3rd ed., American Society for Testing and Materials. PA, p 299
3. ASTM. 1991b. 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.
4. Donhowe, I. G. and Fennema. 1994. Testing methods. In Edible coatings and films to improve food quality, ed. J.M. Krochta, E.A. Baldwin and M.O. Nisperos-Carriedo, I. Lancaster. Technomic Publishing Co., Inc.
5. Fennema, O.R. and Kamper, S.L. 1987. Edible films barrier resistant to water vapor transfer. International Patent, WO 87/03453
6. Funayama, S. and hikono, H. 1979. Hypotensive principles of Diospyros kaki Leaves. Chem. Pharm. Bull, **27**: 2865-2869
7. Gennadios, A. and Weller, C.L. 1990. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. Food Technol. **44**: 63-69
8. Jun-Seo Park, Jang-Woo Park, Eli Ruckenstein. 2001. A Dynamic Mechanical and Thermal Analysis of Unplasticized and Plasticized Poly(vinyl alcohol) Methylcellu-

- lose Blends. *Journal of Polymer Science*. **80**: 1825-1834
9. Kester, J.J. and Fennema, O.R. 1986. Edible films and coatings: A review. *Food Technol.* **40**: 47-59
10. Klose, A.A., Mecchi, E.P., and Hanson, H.L. 1952. Use of antioxidants in the frozen storage of turkeys. *Food Technol.* **6**: 308-314
11. 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 (Ed.), p. 517-538. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
12. Park, J.W., Testin, R.F., Park, H.J., Vergano, P.F., and Weller, C.L. 1994. Fatty acid concentration effect on tensile strength, elongation and water vapor permeability of Laminated edible films. *J. Food Sci.* **59**: 916-919
13. Seon-Jae Kim, Keun-Hyung Park. 1995. Antimicrobial Activities of the Extracts of Vegetable Kimchi Stuff. *Korean J. Food Sci. Technol.* VOL. 27, NO. 2, pp. 216-220
14. Ukai, N.Y., Ishibachi, S., Tsutsumi, T. and Marakami, K. 1976. Preservation of agricultural products. U.S. Patent, 3, 997, 674