

분리 대두 단백질과 옥수수 전분을 혼합하여 제조한 복합 필름의 특성

김재연 · 박상규* · 정종훈** · 이종욱

전남대학교 식품공학과
*광주 과학기술원 신소재공학과
**전남대학교 생물산업공학과

Properties of Composite Films Manufactured with Soy Protein Isolate and Corn Starch

Jae-Youn Kim, Sang-Kyu Park*, Jong-Hoon Chung** and Chong-Ouk Rhee

Department of Food Science and Technology & Institute of Agricultural Science and Technology,
Chonnam National University

*Department of Material Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology

**Department of Biosystems and Agricultural Engineering, Chonnam National University

Abstract

This study was to investigate the effect of physical properties of composite films manufactured from soy protein isolate(SPI) solution and corn starch solution. For all types of films, tensile strength(TS), percent elongation at break(E), water vapor permeability(WVP), Hunter color values and puncture strength were determined. TS of composite films was higher than SPI film, but not significantly different($p < 0.05$). E and WVP of composite films decreased significantly($p < 0.05$) as the concentration of corn starch increased. Puncture strength of composite films was more significantly increased($p < 0.05$) than that of SPI film.

Key words: corn starch, soy protein isolate, composite films

서 론

식품포장재는 외부환경으로부터 식품을 보호하여 화학적 변화나 미생물들의 위험성을 줄일 수 있다(Kester와 Fennema, 1989). 대부분 사용하고 있는 식품 포장재는 플라스틱 재료를 사용하고 있다. 플라스틱 용기는 폐기할 때에도 분해되지 않아 소각이나 매립에 따른 환경호르몬 누출, 매립지 확보의 어려움 등 심각한 환경오염의 문제를 야기 시킨다(Garcia *et al.*, 1992). 이러한 플라스틱 포장재에 의한 환경오염문제가 심각하게 대두되면서 생분해성 소재를 활용하여 폐기 후 자연 중에서 분해가 가능

한 생분해성 포장재의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(Park과 Chinnan, 1995). 단백질, 지방, 탄수화물 등이 단일 또는 복합으로 제조된 가식성 필름(edible films)은 식용이 가능하며 쉽게 생분해되고 사용 후에는 동물 사료로도 이용될 수 있다(Rhim, 1998; Cho *et al.*, 1998). 또한 식품 표면을 코팅하거나 식품의 내부에 사용하여 식품을 외부의 충격으로부터 보호하고 식품의 저장 수명을 증가시키는 동시에 수분, 기체 및 용질의 이동을 방지하는 기능을 한다(Gennadios와 Weller, 1990). 그러나 플라스틱 포장재에 비해 물리적 강도가 낮아 사용에 제약을 받고 있다.

가식성 필름 재료 중에서 대두 분리단백질은 단백질의 함량이 90% 이상이 되도록 제조한 분말 콩 제품을 말하며 지방이 전혀 없고 섬유질의 함량이 극히 적다. 분리 대두단백질 필름은 극성 아미노산의 함량이 높아 친수성이 높으므로 필름 제조시 물

Corresponding author: Chong-Ouk Rhee, Department of Food Science and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea.
Phone: 062-530-2142, Fax: 062-530-2142
E-mail : corhee@chonnam.ac.kr

을 용매로 사용하기 때문에 필름 제조에 비용이 적게 들 뿐만 아니라 이산화탄소, 산소와 같은 가스의 투과성이 매우 낮은 장점을 지니고 있다. 그러나 친수성이 강해 수증기 투과도가 높고, 물리적 강도가 낮은 것이 단점이다(Guilbert, 1986; Krochta, 1992; McHugh *et al.*, 1993).

전분은 대부분의 식물에 존재하고 적은 비용으로 쉽게 추출할 수 있으며, 좋은 필름 형성 능력을 지닌다(Rindlav-Westling *et al.*, 1998; Hermansson과 Svegmak, 1996). 전분 필름은 우수한 기계적 특성과 산소 저해성을 가지고 있다(Forsell *et al.*, 2002). 그 중에서도 옥수수 전분은 비교적 가격이 저렴하며, 가장 많이 생산되고 있는 전분 재료 중의 하나이다. 그러나 옥수수 전분은 가열하여 호화 시킨 후 냉각하면 불투명하고 탄력성이 적은 겔이 된다. 이러한 성질은 필름 제조시 불리한 점으로 작용한다(Yook *et al.*, 1991).

본 연구에서는 대두 분리단백질과 옥수수 전분 용액을 혼합하여 가식성 필름을 제조함으로써 단일 재료로 필름을 제조하였을 때보다 강도를 증진시키고 탄력성을 부여하여 필름의 물성을 개선하고자 할 목적으로 색깔, 인장강도 및 연신율, 수증기 투과도 등을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 분리 대두단백질(soy protein isolate, SPI)은 ADM Company의 PRO FAM 974를 사용하였으며, 옥수수 전분(corn starch, CS)는 Sigma사에서 구입한 S-4126을 사용하였다.

SPI 필름의 제조

분리 대두단백질 필름의 제조는 Gennadios 등(1996)의 방법을 변형하여 제조하였다. 시료 5 g을 100 mL의 증류수와 2.0 g의 glycerol에 용해시킨 후, 1N NaOH용액을 사용하여 pH를 10이 되도록 조절하였다. 이 용액을 85°C의 water bath에서 30분간 가열하여 단백질을 열 변성시킨 후, 이 용액 8 el을 취하여 직경 8.7 cm의 ETRI dish에 두께가 균일하게 되도록 부운 후 45°C에서 약 12시간 동안 건조하였다.

필름의 두께

각 필름의 두께는 microcaliper(Mitutoyo, Japan)를

사용하여 측정하였다. 투습도 측정용 시료는 중심부와 4개의 주위 부분의 두께를 측정하여 그 평균값을 구하여 투습도 계산에 사용하였으며, 인장강도 측정용 시료 역시 길이 방향으로 5부위의 두께를 측정하여 그 평균값을 구하여 필름의 인장강도 계산에 사용하였다.

복합 필름의 제조

5%(w/w)대두 분리단백질 용액에 옥수수전분 용액 5, 6%(w/w)을 각각 1:1 비율로 혼합하고, 이 혼합용액 100 mL에 glycerol 1 g를 첨가하여 85°C의 water bath에서 30분간 가열한 후 상온에서 냉각시켜 건조 조제하였다.

필름의 conditioning

모든 시료는 25±2°C, 50±2% RH로 조절된 항온습기에서 48시간 동안 두어 수분함량을 평형하게 한 후 필름의 특성을 측정할 때 사용하였다(Gennadios *et al.*, 1994).

수증기 투과도

필름의 수증기 투과도는 미국의 표준방법(ASTM, 1991a)에 따라 cup method를 변형하여 측정하였다. 투습 컵은 공기 누출을 방지하기 위해 고무 O-ring을 장착하였으며, 외경이 2.4 cm, 내경이 1.7 cm, 깊이가 7.9 cm로 투습 컵 내부에 증류수를 넣고 이를 필름으로 덮은 후, 용기의 직경과 같은 직경을 가진 뚜껑을 덮은 후 용기 내 수증기가 직경 1.7 cm의 원형 필름 층을 통해서만 외부로 이동하도록 하였다. 이를 25±2°C, 50±2% RH로 조절된 항온 항습기에서 2시간 동안 안정화시킨 후, 2시간 간격으로 투습 컵의 무게를 0.001 g의 정밀도로 측정하였다. 수증기 투과율(water vapor transmission rate, WVTR)은 시간에 따른 무게 감소율을 필름의 단면적으로 나누어 구하였으며, 이 수분 투과율로부터 수증기 투과도(water vapor permeability, WVP)는 다음 식에 따라 계산하였다.

$$WVP=(WVTR \times L)/\Delta p$$

여기서 WVTR은 필름의 투습도(g/m²·s), L은 필름의 두께(m), Δp는 필름 양쪽의 수증기압차(Pa)를 나타낸다. 각 필름의 수증기 투과도는 3회 반복 실험하여 평균값으로 나타내었다.

인장강도 및 신장률

필름의 인장강도(Tensile strength: TS)와 신장률(Elongation at break: E)은 미국의 표준시험법(ASTM, 1991b)에 따라 실험하였다. 필름을 폭 2 mm×길이 70 mm로 절단하여 conditioning 시킨 후 texture analyzer(TA-XT2, UK)를 사용하여 측정하였다. 이 때 초기의 grip간의 거리는 5 cm이고, crosshead의 속도는 500 mm/min으로 조절하였으며, 10회 반복 실험하여 평균 및 표준편차를 산출하였다. 인장강도(TS)는 필름이 끊어질 때까지 기록된 최대의 장력을 필름의 초기 단면적으로 나누어서 인장강도 값은 MPa로 나타내었고, 신장률(E %)은 필름이 끊어질 때까지 늘어난 길이를 초기의 grip간 거리에 대한 백분율로 나타내었다.

색도

필름의 색도는 color and color difference meter (model TC-3600, Tokyo Denshoku CO., LTD)를 사용하여 Hunter의 L값(lightness), a값(redness), b값(yellowness)을 측정하였고, 이 때 사용된 표준 백색 판의 L, a, b값은 각각 96.77, -0.3, -0.14 이었다. 이들 L, a, b값으로부터 색차(Total color difference; ΔE)를 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{0.5}$$

Puncture strength

필름의 puncture strength는 직경 8.5 cm인 원형 필름의 중심 5부위와 중심부에서 3 cm 떨어진 양쪽 2부위를 texture analyzer(TA-XT2, UK)로 3회 반복 측정하였다. 측정 조건은 load cell이 5 kg이고 deformation rate는 10%이며 측정 speed는 1.0 mm/sec로 하였고 probe diameter는 2 mm를 사용하였다.

통계처리

본 실험은 전체적인 실험을 3회 반복하여 평균편차를 구하였으며, 각 평균값의 유의적인 차이를 SPSS program의 분산분석(ANOVA) 및 Duncan's multiple range test로 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

색도

분리 대두단백질 용액과 옥수수 전분 용액을 혼합하여 제조한 필름은 황색을 띠는 불투명한 필름이 형성되었으며, 색도를 측정한 결과는 Table 1과 같다. 백색도를 나타내는 L값에서 6% 옥수수 전분 필름이 30.13으로 가장 높았다. 이는 옥수수 전분을 가열하고 냉각시키면 불투명한 하얀 겔을 형성하기 때문이다. SPI와 옥수수 전분을 농도별로 혼합한 복합필름들 간에는 L값의 차이(p<0.05)를 볼 수 없었으나 SPI 필름보다는 백색도가 증가함을 알 수 있었다. 황색도를 나타내는 b값에서도 복합필름간에는 차이(p<0.05)가 없었지만 옥수수 전분 필름의 b값 0.84 보다는 월등하게 높은 2.82와 2.84의 값이 측정되었다. 이는 옥수수 전분의 본연의 색깔인 하얀색에 SPI의 황색이 가미된 효과로 보여진다. ΔE 값에서도 마찬가지로 복합필름간에는 차이가 없었지만, 옥수수 전분 필름의 66.64 보다 상승한 69.42와 69.40의 값을 보였다. 이와같이 ΔE 값의 상승 요인은 b값이 상승한 결과로 사료된다.

인장강도 및 신장률

복합필름의 인장강도 측정값은 Fig. 1에 나타난 바와 같다. SPI와 6% corn starch 필름의 인장강도는 각각 2.49, 3.18 MPa이며, SPI와 5% 옥수수 전분 및 6% 옥수수 전분을 이용한 복합필름의 인장

Table 1. Color value and total color difference of composite films made with SPI and corn starch(CS)

Films	Color			
	L	a	b	E
SPI	21.90 ^a ±1.55 ¹⁾	-0.31 ^a ±0.22	3.34 ^a ±0.56	74.84 ^a ±1.54
6-CS ²⁾	30.13 ^b ±1.82	0.03 ^b ±0.06	0.84 ^b ±0.19	66.64 ^b ±1.82
SPI/5-CS ³⁾	27.39 ^c ±1.35	-0.12 ^b ±0.10	2.84 ^c ±0.15	69.42 ^c ±1.50
SPI/6-CS ⁴⁾	27.45 ^c ±1.50	-0.11 ^b ±0.13	2.82 ^c ±0.20	69.40 ^c ±1.50

¹⁾Mean tandard deviation

²⁾6% corn starch film

³⁾Composite film using 5% SPI solution and 5% corn starch solution

⁴⁾Composite film using 5% SPI solution and 6% corn starch solution

^{a-c}Means with different superscripts in each column are significantly different(p<0.05)

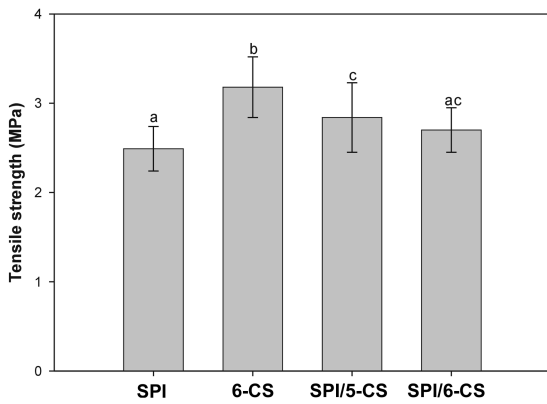


Fig. 1. Tensile strength (TS) of composite films made with SPI and corn starch (CS).

^{a,b}Means with different superscripts in each column are significantly different ($p < 0.05$), Abbreviation are the same as at Table 1.

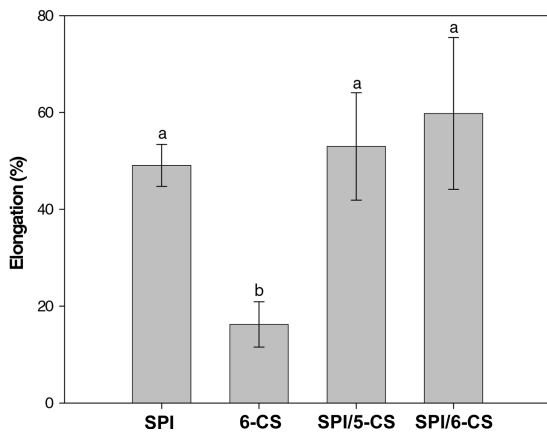


Fig. 2. Elongation at break (E) of composite films made with SPI and corn starch (CS).

^{a,b}Means with different superscripts in each column are significantly different ($p < 0.05$), Abbreviation are the same as at Table 1.

강도는 각각 2.84, 2.70 MPa로 나타났다. 그중 6% 옥수수 전분 필름의 인장강도가 가장 높았으며, 복합필름들 간에는 인장강도의 차이($p < 0.05$)는 나타나지 않았다. SPI 필름과 SPI와 6% 옥수수 전분을 이용한 복합필름사이에서는 유의적 차이($p < 0.05$)는 없었지만, SPI와 5% 옥수수 전분을 이용한 복합필름 사이에서는 유의적 차이($p < 0.05$)가 나타났다. 분리 대두단백질과 옥수수 전분을 혼합해 필름을 제조할 경우 옥수수 전분의 인장강도까지는 못 미치지만 SPI 필름 보다는 더 우수한 인장강도를 가질 수 있음을 확인할 수 있었다.

각 필름의 신장률은 Fig. 2와 같이 나타났다. 옥수수 전분은 가열하여 호화시킨 후 냉각시키면 탄력성이 적은 겔이 형성된다. 이러한 성질은 필름 형성시 단점으로 작용한다. 본 연구에서도 나타났듯이 옥수수 전분 필름의 경우 신장률이 다른 필름에 비해 16.22%로 아주 낮았다. 복합필름들의 신장력은 SPI와 5% 옥수수 전분 필름을 이용한 복합필름은 52.98%, SPI와 6% 옥수수 전분을 이용한 복합필름은 59.79%로 측정되었다. 하지만 이들 필름간의 유의적인 차이($p < 0.05$)는 없었다.

Pol 등(2002)의 실험에서는 분리 대두 단백질과 옥수수 단백질을 겹층시킨 필름을 제조하여 물리적 특성을 측정 한 결과 인장력은 증가하였고 신장력은 크게 감소 하였다. 본 실험에서는 인장력, 신장력이 같이 증가하는 결과를 얻었다. 또한 Jagannath 등(2003)은 starch에 여러 가지 단백질 중 gelatin, albumin, casein을 혼합하여 복합필름을 제조하여 물성을 측정한 결과 TS 값은 각각 3.4, 3.4, 4.0 MPa 값을 얻었다.

본 실험의 결과로 분리 대두단백질과 옥수수 전분을 혼합하여 필름을 제조할 경우 SPI 필름의 낮은 인장강도와 옥수수 전분의 적은 탄력성을 각각 보완 할 수 있음을 확인 할 수 있었다.

Puncture strength

분리 대두단백질 필름의 puncture strength는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 약 0.35 gf로 나타나 옥수수 전분 필름과 복합 필름들보다 낮았다. SPI와 5% 옥

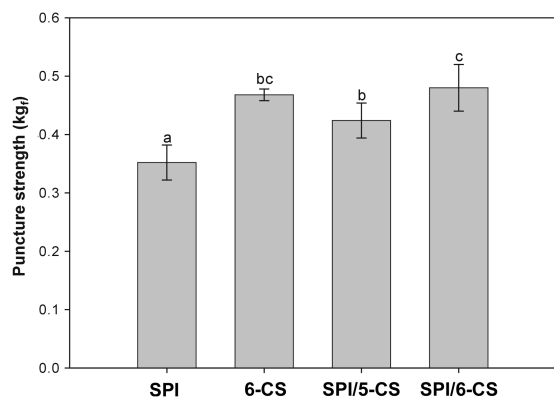


Fig. 3. Puncture strength (PS) of composite films made with SPI and corn starch (CS).

^{a,c}Means with different superscripts in each column are significantly different ($p < 0.05$), Abbreviation are the same as at Table 1.

수수 전분을 이용한 복합필름과 6% 옥수수 전분을 이용한 복합필름들의 각각의 PS 값은 0.42, 0.48 kgf로 측정되어 SPI와 6% 옥수수 전분을 이용한 복합필름의 PS 값이 더 높은 것으로 나타났다. 옥수수 전분 필름과 SPI와 6% 옥수수 전분을 이용한 복합필름 사이의 PS 값에서는 유의적인 차이($p < 0.05$)가 나타나지 않았다. 따라서 분리 대두단백질과 옥수수 전분을 혼합한 복합필름은 인장강도의 경우와 마찬가지로 SPI의 물성을 증진시키는 방법임을 확인 할 수 있었다.

수증기투과도

분리 대두단백질과 옥수수 전분을 혼합한 복합필름들의 수증기 투과도 측정값은 Fig. 4와 같다. SPI와 옥수수 전분 필름은 모두 친수성이 강해 높은 수증기 투과도 값을 나타낸다. 그 중 SPI 필름의 수증기 투과도($\times 10^{-11} \text{g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)가 5.61로 가장 높았고, 옥수수 전분 필름의 경우는 2.94로 SPI 필름보다 낮은 수증기 투과도 값을 나타내었다. 복합필름들의 수증기 투과도 값은 각각 3.38과 3.54로 유의적인 차이($p < 0.05$)가 없었다. 옥수수 전분 필름과 복합필름의 수증기 투과도 값에서는 유의적인 차이($p < 0.05$)를 볼 수 없었지만, SPI 필름과 비교했을 때에는 유의적($p < 0.05$)인 감소 경향을 나타내었다. 이는 단백질과 전분을 혼합했을 때 가교결합이 일어나 단일로 존재 했을 때 보다 더 단단한 분자 구조를 형성하기 때문이다. 따라서 SPI 단일 필름보다는 SPI/corn starch를 혼합하여 복합필름을 제조했을

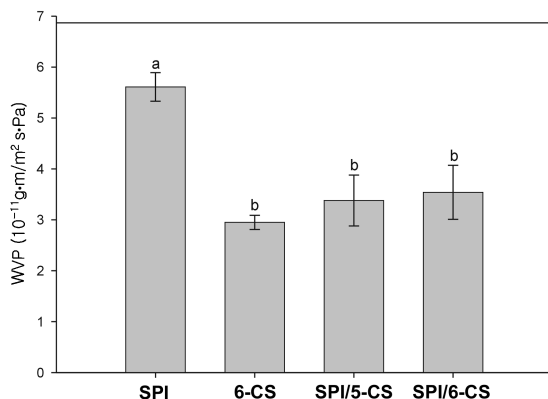


Fig. 4. Water vapor permeability (WVP) of composite films made with SPI and corn starch (CS).

^{a,b}Means with different superscripts in each column are significantly different ($p < 0.05$). Abbreviation are the same as at Table 1.

때 수증기 투과도를 낮출 수 있음을 확인 할 수 있었다. Jagannath 등(2003)은 starch에 여러 가지 단백질 중 gelatin, albumin, casein을 혼합하여 제조한 필름의 수증기 투과도를 측정한 결과 낮은 수증기 투과도 값을 얻었다. 이 결과는 본 실험과 같은 경향이였다.

요 약

분리 대두단백질과 옥수수 전분을 혼합하여 가식성의 생분해성 필름을 제조하고 이들 필름의 특성에 대하여 연구하였다. 분리 대두단백질의 인장강도는 2.49 MPa로 측정되었으며, 복합 필름의 경우에는 옥수수 전분의 농도가 증가할수록 각각 2.84, 2.70 MPa로 인장강도가 감소하였으나 유의적 차이는 없었다. 연신율에서는 분리 대두단백질 필름이 49.07%로 가장 높았으며, 옥수수 전분 필름이 16.22%로 가장 낮았다. 복합 필름의 puncture strength는 인장강도와 마찬가지로 분리 대두단백질 필름의 낮은 puncture strength를 보완해줄 수 있음을 확인하였다. 분리 대두단백질의 수증기 투과도는 $5.6 \times 10^{-11} \text{g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 옥수수 전분필름 및 복합 필름들보다 수증기 투과도가 높게 나타났다. 혼합 필름의 경우에는 각각 3.38, $3.54 \times 10^{-11} \text{g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 분리 대두단백질 필름보다 유의적으로 감소함을 보여주었다. 분리 대두단백질에 옥수수 전분을 혼합하여 필름을 제조하면 분리 대두단백질의 유연성을 유지하면서 옥수수 전분의 높은 인장강도를 유지할 뿐만 아니라 분리 대두단백질의 수증기 투과도를 낮출 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 전남대학교 특별연구사업비에 의하여 수행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

- ASTM. 1991. Standard test methods for water vapor transmission of materials (E 96-90). In: *Selected ASTM Standard on Packaging*, 3rd ed., American Society for Testing and Materials, PA, p. 299
- ASTM. 1991. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting(D 882-90). In: *Selected ASTM Standard on Packaging*, 3rd ed., American Society for Testing and Materials, PA, p. 31

- Cho, S.Y., J.W. Park and C. Rhee. 1998. Edible Films from Protein Concentrates of Rice Wine Meal. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**: 1097-1106
- Forssell, P., R. Lahtinen, M. Lahelin and P. Myllarinen. 2002. Oxygen permeability of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers* **47**(2): 125-129
- Garcia, C., T. Hernandez and F. Costa. 1992. Comparison of humic acids derived from city refuse with more developed humic acids. *Soil Sci. Plant Nutr.* **38**: 339-346
- Gennadios, A. and C.L. Weller. 1990. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Technol.* **44**: 63-69
- Gennadios, A., V.M. Ghorpade, C.L. Weller and M.A. Hanna. 1996. Heat curing of soy protein films. *Trans. ASAE.* **39**: 575-579
- Gennadios, A., C.L. Weller and C.H. Gooding. 1994. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *J. Food Engr.* **21**: 395-399
- Guilbert, S. 1986. Technology and application of edible protective films. In: *Food Packaging and Preservation: Theory and Practice*, Mathlouthi, M. (Ed.), Elsevier Applied Science Publisher, London pp. 375-380
- Hermansson, A.M. and K. Svegmarmark. 1996. Developments in the understanding of starch functionality. *Trends in Food Sci. and Technol.* **7**: 345-353
- Jagannath, J.H., C.D. Nanjappa, K. Das Gupta and A.S. Bawa. 2003. Mechanical and barrier properties of edible starch-protein-based films. *J. of Appl. Polymer Sci.* **88**: 67-71
- Kester, J.J. and O.R. Fennema. 1989. Edible films and coating. A review. *Food Technol.* **43**: 47-59
- 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. 517-538
- 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**: 899-903
- Park, H.J. and M.S. Chinnan. 1995. Gas and vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. *J. Food Engr.* **25**: 497-507
- Pol, H., P. Dawson, J. Acton and A. Ogale. 2002. Soy protein isolate/corn-zein lamiated films: transport and mechanical properties. *J. Food Sci.* **29**: 212-217
- Rhim, J.H. 1998. Modification of Soy Protein Film by Formaldehyde. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**: 372-378
- Rindlav-Westling, A., M. Stading, A-M. Hermansson and P. Gatenholm. 1998. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydr. Polymers* **36**: 217-224
- Yook, C., U.H. Pek and K.H. Park. 1991. Physicochemical properties of hydroxypropylated com starches. *Korean J. Food Sci. Technol.* **23**: 175-182