

식품 · 산업에의 생체고분자 필름의 필요성 및 가능성

Curtis L. Weller/ University of Nebraska-Lincoln

이 글은
 서남권 식품연구 및
 기술지원센터와
 한국포장학회가
 지난 3월 29일부터
 30일 양일간에 걸쳐
 목포대학교 내에서
 개최한 생분해성 필름의 식품과
 산업에의 이용에 관한
 국제 심포지움에서
 소개된 내용을 간추린 것이다.

1. 서 론

세계적으로 환경에 대한 인식이 급격히 대두됨에 따라 산업체에서는 매년 재활용이 가능한 자원을 이용하여 환경친화적 제품 및 공정을 개발하는 경향이 짙어지고 있다. 현재 생산되는 대부분의 제품들은 이들의 원료자원의 종류 혹은 최종 폐기 기능성의 유무에 대한 점이 별로 고려되지 않은 채 제품들이 기획되었다. 그 중 특히 중요한 것이 일회용 포장, 서비스 품목, 일회용 부직포, 코팅류, 접착제 그리고 해양용 플라스틱 등에 사용되는 플라스틱이다. 더욱이 이러한 물질들은 재활용이 불가능한 석유화학 원료로부터 만든 것이다. 환경에 대한 새로운 인식에 따라 매년 재활용이 가능하고 본질적으로 분해성 원료로부터 제품을 생산하는 새로운 시장이 최근 개척되고 있다.

이 글의 총괄적인 목표는 생체고분자 필름에 대한 기술현황을 개괄적으로 설명하는데 있으며, 이를 위해서 ▲현재 생체고분자 필름의 사용의 필요성에 대한 고찰 ▲필름의 일반적 분류 ▲필름의 일반적 제조법 ▲현재 존재하는 생체고분자필름의 일반적 특성에 관한 고찰 ▲생체고분자 필름

의 이용성을 확대하기 위해 연구가 더 필요한 분야에 대한 소개에 대해 언급하기로 하겠다.

전세계적으로 환경조절(environmental regulation)과 환경에 대한 사회적 관심이 새로와짐에 따라 산업체에서는 환경친화적 제품 및 공정을 개발하는 쪽으로 관심이 전환되었다. 이런 관심의 전환(paradigm shift)은 두가지의 기본적인 방향성을 지닌다.

- 자원 보존/고갈 - 석유원료를 대신하여 매년 재생가능한 자원을 사용하여 잠재적인 환경적, 경제적 이익 생김

- 환경에 대한 관심 - 환경친화적 제품과 공정의 사용. 환경친화적이란 폐기물을 환경 및 생태학적 면에서 올바른 방법으로 폐기하여야 한다는 폐기물 관리 문제와 결부된다. 이로부터 물질과 제품의 재활용과 생분해성이란 문제가 제기된다.

최근 Rotterdam에서 열린 international companies and industrial organization 회의에서는 21세기를 대비하는 환경보호에 관한 몇가지 기본원칙을 포함하는 헌장이 만들어졌다. 이 헌장의 몇가지 기본원칙은 다음과 같다.

- 재사용 가능한 자원을 지속적으

로 사용할 수 있는 에너지 효율적 활동의 수행 및 설비의 개발 및 조작

- 원료물질, 제품, 공정, 배기가스 및 폐기물에 의한 영향을 최소화하는 연구의 수행 및 지원

- 제조법, 판매방식, 제품사용 등을 환경에 심각한 비가역적인 손상을 주지 않도록 수정한다.

- 환경친화적 기술의 이전에 기여한다.

국제표준협회(ISO)는 환경관리분야의 표준화를 수행하고 산업계에서 생산한 제품과 공정이 환경에 어떠한 영향을 주는가와 관련한 여러 문제점들을 처리하기 위해 기술위원회(ISO/TC207)를 구성하였다. ISO 14000은 1) 환경관리, 2) 환경심사, 3) life cycle 평가의 세 개의 장으로 구성된 자발적인 참여를 유도하는 환경표준이다. 이러한 표준이 ISO 9000 품질보증표준과 같이 산업계에 크게 영향을 미칠 것으로 기대된다.

이와 같이 환경보존에 관한 분위기가 고조되었을 때 생체고분자들은 매우 중요한 역할을 할 수 있다. 물론 재사용가능한 자원을 사용하는 공정, 제품, 기술을 채택, 개발한다는 것은 환경에 부합되어야 할 것이다. 더욱이 배출된 쓰레기는 재활용되어야 할 것이며 환경에 무해한 것으로 전환되어야 할 것이다.

그러므로, 농산자원 및 생물자원으로 부터 만든 물질 및 제품들이 현재 석유원료자원이 차지하고 있는 시장으로 진출할 적절한 시기인 것이다. 생체고분자 필름의 미국내 잠정적인 시장규모는 [표 1]에 나타내었다. 그러나, 산업계에서 낮은 비용으로 생산되고 다량 판매되어 수익성이 높은

플라스틱과 같은 물질을 대체하기란 어려운 일이며, 이러한 산업체들의 자본이 이미 적어지고 있어 이들 산업체들은 수익성을 위해 지속적으로 공장을 가동하려 한다는 점에서 문제는 복잡해지고 있다.

불행하게도 미국의 생분해성 관련 산업체들은 초창기에 전분충진(6-15%) polyolefin류를 생분해성물질로 소개함으로써 실패를 겪었다. 이들은 기껏해야 생분괴성이라 할 수 있으며 진정한 의미의 생분해성이라고는 할 수 없다. 연구결과에 의하면 표면의 전분만 생분해될 뿐 polyethylene(PE) 물질은 분해되지 않은채 남아있었으며 PE matrix 내의 전분들은 분해되지 않은 것으로 나타났다.

이러한 물질들이 환경친화적 제품으로 널리 인정받지 못한데에는 여러 원인이 있으나 그 중 중요한 이유는 다음과 같다.

- 그 당시에는 분해성에 관한 ASTM 규격과 연방 무역 위원회(Federal Trade Commission)의 지침이 정해져 있지 않았으므로 업체들에게 분해성에 관한 기준이 없었음

- 환경과 생태계와 관련하여 생분해성 물질의 필요성에 관한 인식이 결여되어 있었음

- 과학적인 실험결과 없이 제품의 분해능력을 지나치게 강조하여 판매함으로써 야기된 비현실적인 기대

- 플라스틱업체의 반대

오늘날, 여러 회사들이 완전히 생분해성이거나 부분적으로 생분해성인 제품들을 현재 생산중이거나 곧 생산할 예정이다. 폐기물 관리 시설과 관련하여 퇴비와 같이 생분해성 물질 사용의 필요성이 인식되었으며 또한

[표 1] Potential Markets for Biopolymer-based Films in the United States

Market	Amount(Million lb)
Agricultural	221
Diaper Backing	235
Household	181
Industrial Sheeting	238
Non-woven Disposables	53
Trash Bags	1,322
Packaging	
HDPE	682
LDPE	3,740
PP	654
PS	210
PVC	240
Miscellaneous	336

활발히 모색되어지고 있다. 본질적인 생분해성, 퇴비화 조건 혹은 그외 환경 조건에서의 생분해성 및 분해된 제품의 최종 분해산물에 대한 ASTM 규격이 제정되었으며, 이외에도 여러 규격들이 정해지고 있다. 생분해성, compostability, 재활용성 및 다른 환경관련 요건에 관한 몇가지 규정이 논의되어지고 있다. 퇴비와 같이 특정 폐기물관리시설에서 새로운 제품의 생분해성에 관한 상세한 과학적 입증자료가 얻어지고 있다. 따라서 오늘날의 시장에서는 분해성 및 생분해성 제품에 대한 기호도가 매우 높으며 폐기물 처리에 있어서 이러한 물질들의 역할에 대한 인식이 향상되었다. 그러나 초창기의 생분해성 제품이 가졌던 문제점들이 이제 막 걸음마단계에 있는 분해성 물질 산업계에 계속 저해요인으로 남아있어 이를 극복하기 위해 필름형성, 필름특성 및 필름의 적용에 대한 지속적인 연구가 필요하다.

2. 필름의 형태

생체고분자필름의 구성성분은 친수성콜로이드(hydrocolloid), 지질,

복합체(composite)의 세가지로 분류할 수 있다. 필름제조에 알맞은 친수성콜로이드에는 단백질, 셀룰로오스 유도체, alginates, 펙틴류, 전분류 및 이 외의 다당류가 포함되며, 지질류에는 왁스류, acylglycerols 및 지방산류가 포함된다. 복합체는 지질과 친수성콜로이드를 함유하거나 친수성콜로이드와 석유화학성분을 포함할 수 있다. 복합필름에는 한 층이 친수성콜로이드이고 다른 층이 지질로 이루어진 이중층(bilayer) 필름과 필름 전체에 여러 가지 성분들이 산재하는 conglomerate 필름이 있다. [표 2]에 전세계의 몇몇 주요 분해성 고분자 제조업체의 목록을 나열하였다.

2-1. 친수성콜로이드류

친수성콜로이드 필름은 사용목적에 수분이동을 막는 것이 아닌 경우에 사용할 수 있다. 이러한 필름은 산소, 이산화탄소, 지질의 이동에 대한 차단성이 우수하며, 이의 대부분은 바람직한 기계적특성을 지니므로 부서지기 쉬운 제품의 견고성을 향상시키는데 유용하다. 다당류필름의 물에 대한 용해성은 가열하여 먹는 제품과 함께 필름이 소비되는 경우나, 필름의 형태를 잃음으로써 그 내용물이 외부로 방출되는 경우에 그 장점이 있다. 가열이나 수화시 친수성콜로이드 필름은 용해된다.

필름에 사용되는 친수성콜로이드는 이들의 조성(composition), 분자의 대전상태(molecular charge), 용해도에 따라 분류되어질 수 있다. 조성에 따라서 친수성콜로이드는 탄수화물과 단백질로 나뉘어진다. 필름제조용 탄수화물에는 전분류, 식물성

검류(예를 들어 alginates, 펙틴류, 아라비아 검류) 그리고 변성전분류가 있으며, 필름제조용 단백질에는 젤라틴, 카제인, 대두단백질, 유청단백질, 밀 글루텐, 옥수수 제인(Zein) 등이 있다. 그러나 훌륭한 성상의 필름을 얼마나 쉽게 제조할 수 있는가의 여부는 이들 물질들 간에 큰 차이가 있다는 것에 유의하여야 한다.

친수성콜로이드의 대전상태는 필름제조에 유용하게 이용될 수 있다. Alginates와 펙틴류를 사용하여 필름을 제조할 때 필름제조가 용이하게 하기 위하여 주로 칼슘이온과 같이 다가의 이온을 첨가하여야 한다. 단백질과 마찬가지로 이들은 대전상태 때문에 pH의 변화에 민감하다. 어떤 응용분야에서는, 젤라틴과 아라비아 검과 같이 반대의 극성을 지닌 친수성콜로이드를 결합함으로써 이점을 얻을 수도 있다.

비록 친수성콜로이드 필름은 친수성이라는 특성 때문에 일반적으로 수분투과에 대한 차단성이 약하지만, ethylcellulose, 밀 글루텐, zein과 같이 물에 대한 용해도가 약한 물질들은 수용성 친수성콜로이드에 비해 수분투과에 대한 저항성이 우수하다.

2-2. 지질류

지질 필름은 수분 차단막이나 광택 코팅제로 주로 사용된다. 순수한 지질만을 사용하였을 때에는 구조의 내구성이 약하여 film을 형성하는데 한계가 있다. 왁스류는 과채류의 코팅제로 사용되어 호흡을 순화시키고 수분 손실을 막는다. 왁스코팅의 제조법은 매우 다양하며 종종 코팅의 조성이 특허권으로 보호되고 있다. 코팅

에 pliability를 부여하기 위하여 wax 코팅 제조시 acetylated monoglyceride를 첨가한다. Shellae coating을 지지체에 형성시켜 기체와 수분을 효과적으로 차단한다. Sucrose fatty acid ester는 스낵식품의 crispness를 유지시키며 효과적인 수분 차단막으로 보고되고 있다.

사과의 저장 수명을 연장시키는 지방산과 fatty alcohol이 효과적인 수분 차단막이기는 하지만 필름 형성시 부서지기 쉬우므로 지지체와 연합하여 사용해야 할 것이다. 많은 지질류는 정화 형태로 존재하며 각각의 결정체는 기체와 수분의 투과도가 매우 낮다. 투과하는 물질은 결정 사이를 통과할 수 있으므로 결정상태의 지질의 barrier properties는 결정체와 결정체 사이에 존재하는 물질의 배열 및 밀집도에 크게 영향을 받는다. 고도로 밀집된 결정으로 구성된 지질에 비해 기체 확산에 대한 저항성이 강하다. 또한 결정의 주평면이 투과물질의 흐름에 수직 방향인 결정이 다른 방향으로 된 것보다 더 좋은 barrier properties를 가진다.

액체 상태로 존재하거나 액체 성분의 비율이 높은 지질은 고체 상태에 있는 것보다 기체나 수분 투과에 대한 저항성이 약하며, 이는 지질의 분자유동성이 차단성을 감소시킨다는 것을 의미한다. 결정 특성을 지닌 지질의 차단성의 tempering과 polymorphic form에 둘다 영향을 받을 수 있다.

2-3. Composites(복합필름)

복합필름은 지질, 친수성 콜로이드 및 어떤 석유화학 성분도 이들의 장점

(표 2) A Partial List of Major Degradable Material Producers

Company	Base Polymer	Feedstock	Cost, \$/lb	Capacity, Million LB/YR
Cargill, Minneapolis, Mn	Poly lactide(PLA)	Renewable resources(Corn)	1.00~3.00	10('94 scaleup);250(mid-1996)
Ecochem, Wilmington, DE	Poly lactide copolymers	Renewable resources(Cheese whey, corn)	<2.00 prof'd	0.15('94 scaleup)
Flexcel, Atlanta, GA	Cellophane(Regenerated cellulose)	Renewable resources	2.15	100
Zeneca(business unit of ICI)	Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), PHBV	Renewable resources(Carbohydrates, glucose, organic acids)	8.00~10.00; 4.00 prof'd	0.66, additional capacity slated for '96 is 11-22
Novamont, Montedison, Italy	Starch-synthetic polymer blend containing approx. 60% starch	Renewable resources and petrochemical	1.60~2.50	50, in Tumi, Italy
Novon Products(Wamer-Lambert), Morris Plains, NJ*	Thermoplastic starch polymer compounded with 5-25% additives	Renewable resources(Starch)	2.00~3.00	100
Union Carbide, Danbury, CT	Polycaprolactone(Tone polymer)	Petrochemical	2.70	<10
Air Products & Chemical, Allentown, PA	Polyvinyl alcohol(PVOH)& Thermoplastic PVOH alloys (VINEX)	Petrochemical	1.00~1.25 (PVOH); 2.50~3.00 (VINEX)	150-200(water sol.PVOH);5 (VINEX)
National Starch & Chemical, Bridgewater, NJ	Low ds starch ester	Renewable resources(Starch)	2.00~3.00	Not available
Evercom, Inc.	Water repellent, thermoplastic modified starches	Renewable resources(Starch)	1.00~1.50	0.1(pilot scale), 150 slated for early '96
Planet Packaging Technologies, San Diego, CA	Polyethylene oxide blends (Enviroplastic)	Petrochemical	3.00	10
Showa Highpolymer Co., Ltd.	Condensation polymer of glycols with aliphatic dicarboxylic acids(BIONELLE)	Petrochemical	approx. 3.00; 800 yen per kg	0.2(pilot); 7 (semi-commercial end '94)
BioPlastics, Inc.	Starch-Polycaprolactam blends	Renewable resources and petrochemical	N/A	Not available
Freeman Industries, Inc. Tuckahoe, NY	Zein	Renewable resources(Corn)	7.50	Not available
Showa Sangyo, Inc	Zein	Renewable resources(Corn)	23.00	0.044
Watson Foods Co. Inc., West Haven, CT	Vital Wheat Gluten	Renewable Resources(Wheat)	1.00~1.50	Not available

* Wamer Lambert has recently closed its Novon Products Division

을 결합하거나 단점을 줄이기 위해 제조할 수 있다. 수분 투과에 대한 차단성이 필요한 경우 지질 성분은 이러한 역할을 담당하며 반면에 친수성 콜로이드 성분은 필요한 필름의 견고성을 제공해 준다. 카제인과 acetylated monoglyceride의 conglomerate로 구성된 복합 필름에 대해 연구된 바 있다. 이러한 필름은 가공과 채류의 코팅제로서 사용될 수 있다. 아카시아 검과 glycerolmonostearate의 복합 필름은 43.8~23.6%의 상대습도구배에서 훌륭한 수분 차단성질을 지니고 있다고 보고되었으며, 이외의 예들은 [표 2]에 나타내었다. 아마도 복합 필름의 전망이 더 밝지만 현재까지는 지질 필름과 친수성 콜로이드 필름만큼 연구의 관심을 끌지는 못하고 있다.

3. 제조방법

3-1. Coacervation

Coacervation은 가열, pH 변화, 용매첨가, 고분자의 대전 상태를 변화시켜 고분자 코팅 물질을 용액으로부터 분리하는 것이다. 그 한 예가 가열한 대두유의 표면에 형성되는 대두 필름이다.

단순 Coacervation에는 하나의 고분자만이 사용된다. 복합 Coacervation은 적어도 두 개의 반대로 대전된 거대 분자가 결합하여 Charge neutralization 기작을 통해 불용성 혼합 고분자를 성형한다. 또한 Coacervation은 상분리 형태에 따라서도 수용성(aquous)과 비수용성(nonaquous)으로 분류할 수 있다.

수용성 상분리는 수용성 core particle 위에 형성된 젤라틴 혹은 젤라틴

아카시아 검과 같이 친수성 코팅을 필요로 하며, 비수용성(nonaquous) 상분리는 대개 수용성이거나 불용성 core에 형성된 소수성 코팅을 포함한다. 비록 Coacervation이 특히 encapsulation과 같은 제약 산업에 광범위하게 사용되고 있지만 다른 산업계에 적용된 바는 거의 없다. 이는 아마 장비의 부족, 필요한 공간의 부족, 어떤 encapsulation 물질의 식용가능량의 제한 때문인 것으로 보고되고 있다.

3-2. Solidification of Melt

용융상태의 물질을 냉각하여 고화하는 것이 지질 필름을 만드는 일반적인 방법이다. 용매제거 속도와 마찬가지로 냉각 속도는 형성된 필름의 전체적인 물리적 특성에 중요한 역할을 한다.

고화시킨 필름의 재결정화도(degree of recrystallization) 뿐만 아니라 냉각 속도도 이의 주된 polymorphic state에 영향을 미친다. 지질 필름의 수분 차단성과 산소 차단성은 지질의 polymorphic state에 의해 결정된다. 초기고화가 일어난 후 지질 필름의 수분과 산소에 대한 차단성은 굳히기(tempering)에 의해 변화된다.

3-3. Casting

수용액 혹은 유기용매에 용해된 필름 형성물질은 고체 상태의 필름을 제조하기 위해 용매를 제거하여야 한다. 건조 속도와 건조 온도가 셀룰로오스나 그외 필름의 결정성과 기계적 특성에 영향을 미친다는 것이 알려져 있다.

Casting은 두께를 조절하여 펼치기(controlled-thickness spreading)방

법이나 붓기(pouring)를 통해 이루어진다.

Controlled-thickness spreading은 박막 크로마토그래피(TLC) 판 제조기처럼 저장 용기와 조절가능 출구를 가진 spreader를 사용하므로, 이는 높이를 재현성이 높고 정밀하게 조절할 수 있다. Spreader를 필름 제조판 위에 놓고 간단히 잡아 당기면 원하는 두께의 필름 형성용 용액의 층을 만드며 이를 건조하여 필름을 제조한다.

또는 필름 형성용 용액을 일정면적의 표면 위에 부어 이를 건조할 수도 있다.

3-4. Extrusion

Extrusion은 필름 형성용 물질을 혼합 및 충전 밀 정도를 달리하면서 열교환 barrel을 통과시키고 die를 통해 사출하는 방법이다. 작동 온도, 압력, 원료주입속도 및 원료 수분함량 등을 적절히 조합하고 여러 가지로 고안된 extruder의 부품을 사용하여 압출 필름의 성질을 조절한다.

석유화학 유도체와 혼합한 생체고분자나 비슷한 반복단위(repeated chain)로 구성된 생체 고분자에 대한 필름 압출이 더 진보되어 있으며, 단백질과 같은 여러 종류의 단량체로 이루어진 생체 고분자를 성공적으로 압출하는 기술은 그리 잘 알려져 있지 않다.

생체 고분자 물질이 플라스틱 시장에서 가격 경쟁을 하여 성공하기 위해서는 Extrusion을 이용한 필름의 제조가 필요하다. Extrusion은 자본 및 작동에 필요한 비용이 비교적 낮고 경쟁력이 있어 필름의 대량생산이 가능케 해 준다.

4. 물질 투과특성 및 기계적 특성

식품 및 산업체에서 사용하는 필름은 그 용도가 매우 다양하므로 필름의 특성은 그 사용 목적에 부합되어야 한다. 따라서 특정 목적에 알맞게 필름의 성질을 조절하는 능력이 중요하게 되었다.

이것이 바로 필름 화학, 필름 형성, 필름 특성간의 관계를 더 많이 이해하고자 현재 많은 연구가 이루어지고 있는 이유이다. 현재 존재하는 천연 분해성 고분자들의 몇 가지 공통적 성질은 다음과 같다.

- 수분 투과 속도가 빠르다.
 - 낮은 온도와 낮은 습도에서 기체 (O₂와 CO₂)투과에 대한 차단성이 우수하다(높은 온도 및 습도에서는 이 성질을 잃는다).
 - 낮은 상대 습도에서는 부서지기 쉽다(brittle).
- 생분해성이란 사실만으로 생체 고

분자 필름을 판매할 수는 없다. 즉, 생체 고분자 필름 또한 석유화학제품의 특성과 비견될 만큼 이의 적용분야에 대해 우수한 성질을 가져야 한다.

5. 연구가 필요한 분야

이 글에서 필름의 성질을 개선하고 적용 분야를 조사하는 최근 연구들에 대한 논문 발표가 있을 것이지만 아직 연구가 필요한 일반적인 분야 중 몇 가지를 짚고 넘어가는 것도 중요한 일이다. 이러한 분야에는 다음과 같은 것들이 있다.

- 필름 성질 및 필름 형성과 관련한 필름의 화학적인 이해 Extrusion법에 의한 필름 제조 공정의 개선
- 생체 고분자 필름의 성분비율과 석유화학물 성분의 비용이 서로 비슷해질 수 있게 해줄 Life Cycle 분석 모델의 개발
- 생분해성 필름의 적용 분야의 확대

6. 결 론

결론적으로 세계는 매년 재사용이 가능한 자원으로부터 제조한 요람에서 무덤까지 사용하도록 고안된 환경 친화적 제품을 요구하고 있다. 매년 재사용 가능한 자원으로 제조한 제품은 life cycle 평가 기준으로 볼 때 상당한 이익을 제공한다. 매년 재사용한 원료로부터 새로운 제품을 상업화할 기회가 바로 지금이다. 따라서 앞으로 발표될 논문 중의 생체 고분자 필름에 관한 예를 보면서 이 분야에 좀 더 관심을 가져야 할 것이다. [K]

◆ 월간 포장정보 일림글 ◆

(사)한국포장협회에서 발행하고 있는 월간포장정보는 그동안 회원사들과 유관단체, 관련업계의 성원에 힘입어 포장업계 발전에 기여하는 매체로서의 기능을 성실하게 수행하여 왔습니다. 월간포장정보는 이같은 성원에 조금이나마 보답하고자 회원소식란을 확대, 강화하고 있습니다. 회원사의 신제품, 이전소식, 인사, 설비중실 등을 널리 알리어 정보를 공유하는 란을 신설했습니다. 많은 관심과 협조로 회원사의 발전은 물론 월간 포장정보의 발전에 앞장서 주실 것을 기대합니다.

월간포장정보 편집실 TEL : (02)780-9782 FAX : (02)786-0468