

Formaldehyde 처리에 의한 대두단백 필름의 물성 개선

임 중 환

목포대학교 식품공학과

Modification of Soy Protein Film by Formaldehyde

Jong Whan Rhim

Department of Food Engineering, Mokpo National University

Abstract

Two types of formaldehyde-treated soy protein isolate (SPI) films, formaldehyde-incorporated and formaldehyde-adsorbed films, and control SPI films were prepared. Cross-linking effect of formaldehyde on selected film properties such as color, tensile strength (TS), elongation at break (E), water vapor permeability (WVP), and water solubility (WS) were determined. Physical properties of formaldehyde-incorporated films were not generally different from those of control films, while almost all of those among formaldehyde-adsorbed films were significantly different. Through cross-linking development within formaldehyde-adsorbed films, WS decreased significantly ($P < 0.05$) from 26.1% to 16.6%, and TS increased two times while E decreased two times compared with control films. This was caused by insolubilization and hardening of protein by cross-linking most likely attributed to the significant changes in properties of protein films reacted with formaldehyde.

Key words: soy protein film, biodegradable film, formaldehyde, cross-linking

서 론

단백질, 탄수화물, 유지 등과 같은 생고분자를 소재로하여 제조하는 가식성 또는 생분해성 필름은 소비자 측면에서는 간편성과 고품질의 제품을 제공하고, 생산자 측면에서는 제품의 저장수명 연장과 포장의 감량화를 할 수 있는 기회를 제공한다. 또한 이들 생분해성 필름은 사용 후에는 동물사료로 쓰거나 폐기하더라도 쉽게 분해되어 퇴비화가 가능한 환경친화적인 포장재로서 최근 이의 이용 및 개발에 대한 관심이 높아지고 있다⁽¹⁻⁵⁾. 생고분자 필름을 포함한 분해성 필름의 사용 분야나 사용량도 점차 증가하여 2000년까지는 그 요구량이 북미지역에서만 160여 만톤에 이를 것으로 예측된다⁽⁶⁾.

생고분자 필름의 소재로서 단백질은 탄수화물에 비해 그리 널리 이용되지 않았으나⁽¹⁾, 최근에는 옥수수단백⁽⁷⁾, 대두단백^(8,9), 우유단백⁽¹⁰⁻¹³⁾, 계란단백⁽¹⁴⁾, collagen⁽¹⁵⁾ 등의 동식물성 단백질이 가식성 필름의 제조에 이용되었다. 대부분의 단백질은 적절한 용매에 용해시킨

후 용매를 증발시키면 필름이 형성되는데, 이들 필름은 제조방법이나 사용하는 첨가제의 특성에 따라 각기 다른 특성을 갖는 필름의 제조가 가능하다^(16,17). 그런데 대부분의 단백질로 제조한 필름은 산소나 이산화탄소와 같은 가스의 투과성은 매우 낮으나 이들 필름은 소수성 아미노산을 다량 함유하고 있는 옥수수단백(corn zein) 필름을 제외하고는 대부분이 친수성을 나타내므로 수증기의 투과에 대해서는 비교적 낮은 저항성을 갖고 있으며, 범용성 플라스틱 필름에 비해 물리적인 강도가 낮은 것이 문제점으로 지적되고 있다^(18,19). 따라서 이들 단백질을 소재로하여 제조한 생고분자필름의 물리적 강도를 증진시키고 수증기의 투과성을 낮추어 이들 필름의 이용성을 증진시키기 위하여 다양한 방법이 시도되었으며, 이러한 방법들 중에는 대두단백필름의 알칼리 처리⁽²⁰⁾, sodium alginate를 사용한 대두단백필름의 alkylation과 propyleneglycol alginate 처리⁽²¹⁾, acetic anhydride 와 succinic anhydride를 사용한 acylation 및 aldehyde^(22,23)를 사용한 단백질의 가교결합형성, 효소처리^(24,25) 및 단파장의 자외선 조사⁽²⁶⁾, 가열/건조에 의한 가교결합을 형성^(27,28)시키는 방법 등이 알려져 있다. 특히 formaldehyde나 glutaraldehyde 또는 glyoxal과 같은 aldehyde류를 사용하여 단

Corresponding author: Jong Whan Rhim, Department of Food Engineering, Mokpo National University, 61 Dorimri, Chonggyemyon, Muangun, Chonnam 534-729, Korea

백질 분자간이나 분자내에 가교결합을 형성하는 방법이 잘 알려져 있다^(29,31). 단백질을 구성하는 아미노산 중 lysine의 ϵ -amino기, arginine의 guanidino기, histidine의 imidazole고리 및 tyrosine의 phenol고리 등이 aldehyde들과 반응하며⁽²⁹⁾, 특히 lysine의 ϵ -amino기가 단백질과 aldehyde 사이의 반응에 주로 관여하는 것으로 알려져 있다^(32,33). Aldehyde의 이러한 특성을 이용하여 formaldehyde나 glutaraldehyde, glyoxal 및 dialdehyde starch 등이 콜라겐^(34,35), 젤라틴⁽³⁵⁾, corn zein⁽³⁶⁾, 면실단백^(37,38), 대두단백 필름^(22,39) 등과 같은 단백필름의 물성개선에 이용된 바 있다. 이는 Aldehyde기가 단백질의 아미노기나 아미노기와 반응하여 가교결합을 형성하여 단백질의 경화와 불용성화시키는 성질을 이용한 것이다. 단백필름에 aldehyde를 처리하는 방법은 aldehyde를 단백질 제조용액에 직접 첨가하여 필름을 제조하는 방법(incorporation method)과 일단 단백필름을 제조한 후 이를 aldehyde 용액에 침지하는 방법(immersion method)이 있다⁽⁴⁰⁾.

본 연구의 주 목적은 formaldehyde를 사용하여 대두단백필름의 물리적 강도를 높이고 수증기 투과성을 개선하기 위한 것으로, formaldehyde의 처리방법에 따른 대두단백 필름의 특성 변화를 필름의 색깔, 인장강도 및 연신율, 투습도, 수분용해도 등을 측정하여 조사하였다.

재료 및 방법

재료

대두단백(ARPRO 1100)은 Archer Daniels Midland Company (Decatur, IL)로부터 구입하여 4°C의 냉장고에 보관하면서 필름 제조용 시료로 사용하였다. Glycerol과 NaOH는 J.T. Baker (Phillipsburg, NJ)에서 구입하였으며, formaldehyde는 Fisher Scientific (Fair Lawn, NJ)에서 구입하여 사용하였다.

필름의 제조

대두단백 필름의 제조는 Gennadios 등⁽²⁸⁾의 방법에 따라 제조하였다. 대두단백 5 g을 100 mL의 증류수와 2.5 g의 glycerol에 용해 시킨 후, 1 N NaOH용액을 사용하여 pH를 10±0.1이 되도록 조절하였다. 이 용액을 70°C의 수욕조 중에서 20분간 가열하여 단백질을 열변성 시킨 후 8겹의 cheese cloth (garde 40, Fisher Scientific)로 걸러서 거품을 제거한 후 이 용액 80 mL를 취하여 테플론을 코팅한 수평의 유리판(21 cm×35 cm)에 부어 두께가 균일하게 되도록 부운 후 상온에서

약 20시간 건조하였다. 건조가 끝난 후에는 대두단백 필름을 유리판으로부터 떼어내어 실험용 필름으로 사용하였다. 실험용 필름은 필름의 특성 측정항목에 따라 투습도 측정용, 수분용해도 측정용, 색도 측정용 및 인장강도 측정용 시료로 구분하여 각각 7×7 cm, 2×2 cm, 7×7 cm 및 10×2.5 cm의 크기로 절단하였다.

Formaldehyde 처리 필름은 두 가지 방법으로 제조하였는데, 하나는 formaldehyde를 필름제조용액에 직접 첨가하는 방법이고, 다른 하나는 앞의 방법으로 제조한 대두단백필름에 formaldehyde 증기를 흡착시키는 방법을 사용하였다. 본 연구에서는 전자를 formaldehyde 첨가필름(formaldehyde incorporated film), 후자를 formaldehyde 흡착필름(formaldehyde adsorbed film)이라 명하였다. Formaldehyde 첨가필름의 제조는 대두단백필름의 제조시와 같은 양의 대두단백(5 g)과 glycerol(2.5 g)을 37% w/w formaldehyde 1 mL를 1000 mL의 증류수에 녹인 용액 30 mL와 증류수 70 mL의 혼합용액에 용해시킨 후 실온에서 20분간 교반하면서 대두단백과 formaldehyde 사이의 반응을 유도하였으며, 이 후로는 대두단백필름의 제조방법에 따랐다. Formaldehyde 흡착필름은 앞의 방법에 따라 제조하여 측정항목 별로 절단한 대두단백 필름을 formaldehyde(37% w/w) 약 500 mL정도를 넣어 그 내부를 formaldehyde 증기로 포화시킨 진공 데시케이터(NALGENE, Nalge Nunc International)내에 펼쳐 놓고 2시간 동안 그 증기를 흡착시킨 후 데시케이터로부터 꺼내어 측정용 시료로 사용하였다. 반복실험을 위하여 각 필름은 3회씩 제조하였으며, 개개의 필름을 실험단위(experimental unit)로 사용하였다.

필름의 두께

각 필름시료의 두께는 2.54 μ m (0.1 mil)의 정밀도를 갖는 마이크로미터(B.C. Ames, Co., Waltham, MA)를 사용하여 측정하였다. 투습도 측정용 시료는 중심부와 4개의 주위 부분의 두께를 측정하여 그 평균값을 사용하여 투습계수의 계산에 사용하였으며, 인장강도 측정용 시료 역시 길이 방향으로 5부위의 두께를 측정하여 그 평균값을 사용하여 필름의 인장강도 계산에 사용하였다.

Conditioning

필름의 투습도와 인장강도 및 연신도 측정용 시료는 25°C, 50% RH로 조절된 항온항습기(Model RC-5492, PGC Parameter Generation & Control Inc., Black Mountain, NC)에서 2일간 저장하여 수분함량을 조절한 후

필름의 특성 측정에 사용하였다⁽⁴¹⁾. 색도와 수분용해도 측정용 시료도 시험전에 같은 조건에서 수분을 조절하여 사용하였다.

투습계수

필름의 투습계수(Water Vapor Permeability; WVP)는 Gennadios 등⁽²⁸⁾의 방법에 따라 25°C와 50% (100/50%) RH 구배 하에서 측정하였다. Poly (methylacrylate)로 제작한 투습컵에 상부까지 약 1 cm의 공간이 생기도록 약 18 mL의 증류수를 넣고, 투습도측정용 필름을 투습컵의 입구(지름 4.6 cm)에 밀착시켜 밀봉한 후 무게를 측정하여 25°C와 50% RH로 조절되고 198 m/min의 속도로 공기가 순환되는 항온항습기(Model RC-5492, PGC Parameter Generation & Control Inc., Black Mountain, NC)에 넣고 8시간 동안 매 1시간 간격으로 투습컵의 무게를 0.0001 g의 정밀도로 측정하였다. 시간변화에 따른 투습컵의 무게감소값으로부터 필름의 투습도(water vapor transmission rate)를 구한 후, 다음 식에 따라 투습계수를 결정하였다.

$$WVP=(WVTR \times L)/\Delta p \quad (1)$$

여기서 WVTR은 필름의 투습도(g/m²·s), L은 필름의 평균 두께(m), p는 필름의 양쪽의 수증기압차(Pa)를 나타낸다. 이때 필름하부의 수증기압은 필름의 하부와 증류수의 표면 사이에 있는 공기의 저항에 의한 영향을 McHugh 등⁽¹⁹⁾과 Gennadios 등⁽⁴¹⁾의 방법에 따라 보정하였다. 초기의 평균 공기층의 간격(1 cm)과 최종 공기층의 간격을 투습계수의 계산에 사용하였으며, 각 필름의 투습계수는 3회 반복실험을 실시하여 평균값으로 나타냈다.

용해도

필름의 용해도(Water Solubility; WS)는 Rhim 등⁽³⁹⁾의 방법에 따라 측정하였다. 먼저 수분용해도측정용 필름 3매를 취하여 105°C의 건조기에서 24시간 건조하여 초기의 건물함량을 측정하고, 수분용해도 측정용 필름 3매를 따로 취하여 50 mL용량의 비이커에 증류수 약 30 mL와 함께 넣고 입구를 parafilm으로 밀봉한 후 25°C의 정온기에 넣고 이따끔 흔들어 주면서 24시간 동안 저장하였다. 24시간 후에 물에 용해되지 않은 필름을 꺼내어 105°C의 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 건물함량을 측정하였다. 필름의 용해도는 초기의 건물에 대한 물에 용해된 양의 백분율로 나타났다. 각 필름의 용해도는 3회 반복실험을 실시하여 평균값으로 나타냈다.

인장강도 및 연신율

필름의 인장강도(Tensile Strength; TS)와 연신율(Elongation at Break; E)은 Instron Universal Testing Machine (Model 5566, Instron Corp., Canton, MA)을 사용하여 측정하였다. 이 때 초기의 grip간의 거리는 5 cm 이고, cross-head의 속도는 500 mm/min 이었다. 필름의 인장강도는 필름이 끊어질 때까지 기록된 최대의 장력을 필름의 초기의 단면적으로 나누어 계산하였으며, 필름의 연신성은 필름이 끊어질 때까지 늘어난 길이를 초기의 grip간거리(5 cm)에 대한 백분율로 나타냈다.

색도

필름의 색도는 색차계(CR-300 Minolta Chroma Meter, Minolta Camera Co., Osaka, Japan)를 사용하여 Hunter L, a 및 b 값을 측정하였다. 여기에서 L값은 색의 밝기를 나타내는 것으로 L=0 (black)에서 L=100 (white)을 나타내고, a값은 색의 초록과 홍색도를 나타내는 것으로 a=-80 (greenness)에서 a=100 (redness)을 나타내고, b값은 청색과 황색도를 나타내는 것으로 b=-80 (blueness)에서 b=70 (yellowness)을 나타낸다⁽⁴²⁾. 색도 측정은 필름 시료를 색차표값이 L=96.86, a=-0.02 및 b=1.99인 표준백색판(Calibration Plate CR-143) 위에 놓고 필름의 중심과 주변 네 부위를 포함하여 다섯 부위의 색도를 측정하여 평균값으로 표시하였다. 이들 Hunter L, a 및 b 값으로부터 색차(Total Color Difference; E)와 황색지표(Yellowness Index; YI)를 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\Delta E=[(L_{\text{film}}-L_{\text{standard}})^2+(a_{\text{film}}-a_{\text{standard}})^2+(b_{\text{film}}-b_{\text{standard}})^2]^{0.5} \quad (2)$$

$$YI=142.86 b/L \quad (3)$$

통계처리

각 필름의 색도, 인장강도 및 연신율, 투습도, 수분용해도는 각각 따로 제조한 필름을 실험단위로 하여 3회 반복 측정하였다. 각 필름의 특성치의 평균값과 표준편차를 SAS의 General Linear Model을 사용하여 계산하였으며, 각 평균값의 유의적인 차이 검정은 Duncan's multiple range test를 사용하여 조사하였다⁽⁴³⁾.

결과 및 고찰

대두단백 필름

대조구인 대두단백 필름은 연록색을 띄는 투명한 필름이 만들어졌다. Formaldehyde를 첨가한 대두단백

Table 1. Color values of soy protein films¹⁾

SPI Film	L	a	b	E	YI
Control	93.4±0.2 ^b	-2.53±0.08 ^c	12.88±0.58 ^b	11.69±0.06 ^b	19.69±0.98 ^b
FA ²⁾ incorporated	93.1±0.2 ^c	-2.37±0.10 ^b	13.99±0.45 ^a	12.78±0.49 ^a	21.46±0.77 ^a
FA ²⁾ adsorbed	94.3±0.2 ^a	-0.98±0.02 ^a	7.84±0.23 ^c	6.48±0.26 ^c	11.89±0.39 ^c

¹⁾Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means in the same column followed by the same letter are not significantly (P>0.05) different by Duncan's multiple range test.

²⁾Formaldehyde.

필름은 대조구에 비해 현격하게 두꺼웠으며(Table 2) 필름의 표면색깔에 황색이 다소 증가한 반면, formaldehyde흡착필름은 필름의 표면색이 탈색된 투명한 필름이 얻어졌다. Ghorpade 등⁽²²⁾은 12 g의 대두단백을 37% w/w formaldehyde 2 mL/100 mL 용액, 즉 0.74%의 formaldehyde용액 100 mL에 5 mL의 glycerol을 첨가한 용액에 용해시켜 formaldehyde를 첨가한 대두단백 필름을 제조하였다. 이는 본 연구의 결과와 큰 차이를 보이고 있는데, 예비실험 결과에 의하면 Ghorpade 등이 사용한 바와 같은 높은 농도의 formaldehyde용액을 직접 필름 제조용액에 첨가하였을 때에는 필름의 제조가 전혀 불가능하였다. 점차 formaldehyde의 농도를 낮춰가면서 필름의 제조를 시도한 결과, 본 연구에서 사용한 바와 같이 formaldehyde의 농도가 0.01%가 되도록 조절한 용액을 사용하였을 때 대조구인 대두단백필름보다 두꺼우나 균일한 필름의 제조가 가능하였다. 이러한 차이는 Ghorpade 등은 본 연구에서 사용한 것 보다 많은 양(2.4배)의 대두단백을 사용하였으며, 필름용액의 pH를 본 연구에서는 10으로 조절한데 비해 그들은 8.5로 조절하여 필름을 제조하였기 때문으로 생각된다. 실제로 aldehyde와 단백질의 반응성은 pH에 크게 영향을 받으며, 특히 용액의 pH가 알칼리성인 경우 그 점도가 크게 증가하는 것으로 알려져 있다⁽⁴⁴⁾. 필름 제조용 용액의 점도가 커지게 되면 표면장력이 증가하여 casted film의 제조가 어려워진다.

색도

대두단백필름의 Hunter L, a, b값은 각각 93.4, -2.54 및 12.88 이었으며(Table 1), 이 값들은 Gennadios 등⁽²⁸⁾의 결과와 유사하였다. Formaldehyde첨가 필름은 대조구인 대두단백필름에 비해 노랑색이 다소 증가하였는데, 이는 색차계로 측정된 Hunter b값의 증가로도 확인할 수 있었으며 황색도(YI) 역시 대조구에 비해 유의적인 차이(P<0.05)를 보이며 증가하였다. 일반적으로 단백질과 aldehyde의 반응에 의하여 황색 또는 갈색의 반응물질이 생성되는 것으로 알려져 있는데⁽⁴⁵⁾, for-

Table 2. Water vapor permeability (WVP) and RH inside cup (RH_i) of soy protein films¹⁾

SPI Film	Thickness (μm)	WVP (×10 ⁹ g·m/m ² ·s·Pa)	RH _i (%) ²⁾
Control	74.1±0.4 ^b	1.96±0.13 ^b	70.8±0.8 ^a
FA ³⁾ incorporated	93.5±1.0 ^a	2.27±0.11 ^a	71.8±0.6 ^a
FA ³⁾ adsorbed	73.3±1.5 ^b	1.80±0.19 ^b	71.6±1.2 ^a

¹⁾Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means in the same column followed by the same letter are not significantly (P>0.05) different by Duncan's multiple range test.

²⁾Actual RH values at film undersides calculated to account for resistance of stagnant air layer between film and water surface in testing cups. RH outside of cups was 50%.

³⁾Formaldehyde.

maldehyde첨가 필름에서 황색이 증가한 것은 formaldehyde와 대두단백이 반응하였음을 나타내는 간접적인 증거이다⁽²³⁾. 반면에 formaldehyde흡착필름은 Hunter a값은 증가하고, b값은 감소하였는데 이는 필름의 녹색과 황색이 감소함을 의미하는 것으로 필름의 탈색에 기인한다. 일반적으로 단백질 필름은 aldehyde와의 반응에 의하여 황색이 증가하나⁽⁴⁶⁾, formaldehyde 흡착 필름의 경우 오히려 필름의 색깔이 탈색되어 필름이 투명해지는 것은 특이한 현상이다.

투습도

대두단백필름의 투습계수는 대조구가 1.96×10⁻⁹ g·m/m²·s·Pa, formaldehyde첨가필름이 2.27×10⁻⁹ g·m/m²·s·Pa, formaldehyde흡착필름이 1.80×10⁻⁹ g·m/m²·s·Pa이었다(Table 2). Formaldehyde첨가필름의 투습계수는 대조구에 비해 유의적인 차이(P<0.05)를 보이며 증가하였으며, formaldehyde흡착필름은 투습계수가 다소 감소하기는 하였으나 유의적인 차이는 없었다. 일반적으로 formaldehyde 처리에 의하여 대두단백필름의 수증기 투과특성은 큰 변화가 없었다. Ghorpade 등⁽²²⁾은 formaldehyde의 첨가에 의해 대두단백필름의 투습도는 0.84×10⁻⁹ g·m/m²·s·Pa에서 0.79×10⁻⁹ g·m/m²·s·Pa로 다소 감소하였음을 보고하였다. 일반적으로 필름을 통한 수증기의 이동은 활성화(activated

diffusion)에 의해 일어나는데, 이에 의하면 수증기는 필름 양면의 수증기압차에 따라 수증기압이 높은 쪽에서 필름에 용해된 후 확산에 의하여 수증기압이 낮은 쪽으로 이동하고, 다시 증발에 의하여 이동하게 된다. 그런데 필름에 미세공이나 작은 균열 등이 있을 때에는 기체의 이동은 주로 capillary diffusion에 의하여 일어난다⁴⁶⁾. formaldehyde첨가 대두단백필름의 투습도가 대조구에 비해 높은 것은 앞서 언급한 바와 같이 알칼리 조건하에서 formaldehyde와 대두단백이 강하게 반응하여 부분적으로 균일하지 못한 필름이 만들어졌기 때문으로 생각된다.

수분용해도

대두단백필름의 수분용해도는 Table 3에서 보는 바와 같이 formaldehyde처리에 의하여 유의적인 차이(P < 0.05)를 보이며 감소하였다. 수분용해도는 대조구가 26.1%인데 비하여 formaldehyde첨가필름이 24.5%, formaldehyde흡착필름이 16.6%를 나타내어 formaldehyde흡착 방법이 대두단백필름의 수분용해도를 낮추는데 보다 효과적임을 알 수 있다. 필름의 용해성 물질이 주로 필름의 제조시 가스제로 첨가된 glycerol과 수용성 단백질임을 감안하면, formaldehyde흡착필름의 경우 대부분의 단백질이 불용화 되었음을 알 수 있다. 필름의 수분용해도는 투습도와는 달리 수분에 대한 내성을 나타내는 것으로 이는 필름의 화학적인 구조에 의해 결정된다. 대두단백에는 다량의 lysine (64 mg/g), arginine (72 mg/g), tyrosine (31 mg/g) 및 histidine (25 mg/g)이 함유되어 있어⁴⁷⁾, 이들이 aldehyde와 반응하여 단백질내에 가교결합을 형성하므로 단백질을 불용화하고 수분용해도를 감소시키는 것으로 알려져 있다²²⁾.

인장강도 및 연신율

대두단백필름의 인장강도는 대조구가 4.81 MPa, formaldehyde첨가필름이 3.51 MPa, formaldehyde흡착필름이 10.03 MPa 이었다(Table 4). 인장강도는 formal-

dehyde의 처리에 의하여 formaldehyde첨가필름은 감소하였으나, formaldehyde흡착필름은 대조구에 비해 2배 이상 증가하였다. 특히 상업적으로 널리 사용되고 있는 LDPE (low density polyethylene)의 인장강도가 9~15 MPa 범위인 것을 고려하면 formaldehyde흡착필름은 LDPE에 비교할 만한 높은 강도를 갖음을 알 수 있다. 이와같이 formaldehyde흡착필름의 인장강도가 대조구에 비해 2배 이상 증가한 것은 대두단백필름내에 가교결합이 형성되어 필름의 구조가 더욱 견고하게 되어 인장강도가 증가하게 된 것이다. 실제로 aldehyde처리에 의하여 콜라겐³⁴⁾, 대두단백²²⁾, 면실단백^{37,38)}, 옥수수단백^{23,36)} 등과 같은 단백질의 물리적 강도가 증가하는 예가 보고된 바 있다. 이와같이 formaldehyde 처리에 의하여 단백질의 물리적 강도가 증가하는 현상을 이용하여 제약공업에서는 젤라틴 캡슐의 경화에 이용하고 있으며, 피혁공업에서는 가죽을 무두질할 때 이용하고 있다⁴⁸⁾.

일반적으로 필름의 인장강도와 연신율 사이에는 반비례관계가 있는데, 가교결합에 의하여 단백질의 인장강도가 증가하게 되면, 반대로 필름의 연신율이 감소하게 된다. formaldehyde첨가필름은 대조구에 비해 연신율의 변화가 없었으나, formaldehyde흡착필름은 대조구에 비해 약 절반의 수준으로 감소하였다(Table 4). 이러한 현상은 glutaraldehyde와 가열 및 UV처리에 의하여 가교결합을 유도한 콜라겐 필름³⁴⁾ 및 가열에 의해 가교결합을 유도한 대두단백필름²²⁾ 등에서 관찰된 바 있다.

이상의 결과로 보아 formaldehyde흡착 방법은 대두단백필름내에 가교결합을 형성하여 단백질을 불용화시켜 필름의 수분용해에 대한 저항성을 증가시키고 필름의 물리적인 강도를 증진시킬 수 있는 방법임을 알 수 있다. Formaldehyde는 비교적 값이 싸고 처리효과가 높아 피혁, 제지, 제약, 또는 접착제 제조 등과 같은 산업분야에서 단백질의 경화 및 불용화 처리를 위

Table 3. Moisture content (MC) and water solubility (WS) of soy protein films¹⁾

SPI Film	MC (%)	WS (%)
Control	27.3 ± 0.1 ^b	26.1 ± 0.2 ^a
FA ²⁾ incorporated	26.6 ± 0.2 ^c	24.5 ± 0.4 ^b
FA ²⁾ adsorbed	28.6 ± 0.2 ^a	16.6 ± 0.4 ^c

¹⁾Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means in the same column followed by the same letter are not significantly (P>0.05) different by Duncan's multiple range test.

²⁾Formaldehyde.

Table 4. Tensile strength (TS) and elongation at break (E) of soy protein films¹⁾

SPI Film	Thickness (μm)	TS (MPa)	E (%)
Control	70.0 ± 3.9 ^b	4.81 ± 0.51 ^b	93.2 ± 40.8 ^a
FA ²⁾ incorporated	91.1 ± 2.3 ^a	3.51 ± 0.17 ^c	96.7 ± 35.1 ^a
FA ²⁾ adsorbed	75.7 ± 3.0 ^b	10.03 ± 1.12 ^a	50.0 ± 14.9 ^b

¹⁾Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means in the same column followed by the same letter are not significantly (P>0.05) different by Duncan's multiple range test.

²⁾Formaldehyde.

해 널리 사용되어 왔으나, 고온의 건조공정에서 발생하는 증기가 건강에 위해를 끼칠 수 있음이 지적되어 왔다. 따라서 formaldehyde를 사용하여 제조한 필름은 식품의 포장에는 직접 사용할 수 없으며, 농업용 mulching 필름이나 기타 분해성 필름으로 사용이 기대된다.

요 약

Formaldehyde첨가 대두단백필름과 formaldehyde흡착 대두단백필름을 대조구용 대두단백필름과 함께 제조하여 각 필름의 색깔, 인장강도, 연신율, 투습도 및 수분용해도 등을 측정하여 제조방법에 따른 효과를 조사하였다. formaldehyde의 처리방법에 따라 필름의 특성은 크게 영향을 받았다. formaldehyde첨가 대두단백필름의 물리적 특성은 대조구인 대두단백필름에 비해 큰 차이가 없었으나 formaldehyde흡착 대두단백필름은 그 특성이 크게 변화하였다. Formaldehyde흡착 필름은 가교결합이 형성되어 필름의 수분용해도가 26.1%에서 16.6%로 크게 감소하였으며, 인장강도는 2배가 증가한 반면 필름의 연신율은 2배로 감소하였다. 이는 formaldehyde와 반응하여 단백질 분자 사이에 가교결합이 형성되면서 단백질이 불용화 및 경화되었기 때문이다.

감사의 글

본 연구를 지원해 준 한국학술진흥재단과 식품산업 기술연구 센터에 깊이 감사사를 드립니다.

문 헌

1. Kester, J.J. and Fennema, O.R.: Edible films and coatings: a review. *Food Technol.* **40**(12), 47 (1986)
2. Gennadios, A. and Weller, C.L.: Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Technol.* **44**(10), 63 (1990)
3. Gontard, M. and Guilbert, S.: Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. In 'Food Packaging and Preservation', Mathlouthi, M. (Ed.), Blackie Academic & Professional, London, pp.159-181 (1994)
4. Guilbert, S., Gontard, N. and Gorris, L.G.M.: Prolonging the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensm.-Wiss -Technol.* **29**, 10 (1996)
5. Krochta, J.M. and Mulder-Johnston, C.D.: Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technol.* **51**(2), 61 (1997)

6. Anonymou: North American demand for degradable plastics. *Polym. News* **17**, 150 (1992)
7. Aydt, T.P., Weller, C.L. and Testin, R.F.: Mechanical and barrier properties of edible corn and wheat protein films. *Trans. ASAE* **34**(1), 207 (1991)
8. Brandenburg, A.H., Weller, C.L. and Testin, R.F.: Edible films and coatings from soy protein. *J. Food Sci.* **58**(5), 1086 (1993)
9. Gennadios, A., Brandenburg, A.H., Weller, C.L., and Testin, R.F.: Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films. *J. of Agric. Food Chem.* **41**(11), 1835 (1993)
10. Avena-Butillos, R.J. and Krochta, J.M.: Water vapor permeability of caseinate-based edible films as affected by pH, calcium crosslinking and lipid content. *J. Food Sci.* **58**(4), 904 (1993)
11. Maynes, J.R. and Krochta, J.M.: Properties of edible films from total milk protein. *J. Food Sci.* **59**(4), 909 (1994)
12. McHugh, T.H. and Krochta, J.M.: Milk-protein-based edible films and coatings. *Food Technol.* **48**(1), 97 (1994)
13. McHugh, T.H., Aujard, J.F. and Krochta, J.M.: plasticized whey protein edible films: water vapor permeability properties. *J. Food Sci.* **59**(2), 416 (1994)
14. Gennadios, A., Weller, C.L., Hanna, M.A. and Froning, G.W.: Mechanical properties of egg albumen films. *J. Food Sci.* **61**, 1 (1996)
15. Lieberman, E.R.: Method of producing an edible, tubular collagen-gellan sausage casing. U.S. patent 3,346,402 (1967)
16. Gennadios, A., McHugh, T.H., Weller, C.L., and Krochta, J.M.: Edible coating and films based on proteins. In "Edible Coatings and Films to Improve Food Quality", Krochta, J.M., Baldwin, E.A., and Nispero-carriedo, M. (eds.), Technomic Publishing Company, Lancaster, PA. pp. 201-277 (1994)
17. Torres, J.A.: Edible films and coatings from proteins. In "Protein Functionality in Food Systems", Hettiarachchy, N.S., Ziegler, G.R. (eds.), Marcel Dekker, New York, pp. 467-507 (1994)
18. Krochta, J.M.: Control of mass transfer in foods with edible coatings and films. In 'Advances in Food Engineering', Singh, R.P. and Wirakartakusuma, M.A. (Eds.), CRC Press, Boca Raton, FL. pp.517-538 (1992)
19. McHugh, T.H., Avena-Bustillos, R. and Krochta, J.M.: Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *J. Food Sci.* **58**, 899 (1993)
20. Brandenburg, A.H., Weller, C.L. and Testin, R.F.: Edible films and coatings from soy protein. *J. Food Sci.* **58**, 1086 (1993)
21. Shih, F.F.: Interaction of soy isolate with polysaccharide and its effect on film properties. *J. Agric. Food Chem.*, **71**, 1281 (1994)
22. Ghorpade, V.M., Li, H., Gennadios, A., and Hanna, M. A.: Chemically modified soy protein films. *Trans. ASAE* **38**, 1805 (1995)
23. Spence, K.E., Jane, J.L. and Pometto, A.L.: Dialdehyde starch and zein plastic: mechanical properties and biodegradability. *J. Environ. Polym. Degrad.* **3**, 69 (1995)
24. Stuchell, Y.M. and Krochta, J.M.: Enzymatic treatments and thermal effects on edible soy protein films. *J. Food*

- Sci. **59**, 1332 (1994)
25. Yildirim, M. and Hettiarachchy, N.S.: Biopolymers produced by cross-linking soybean 11S globulin with whey proteins using transglutaminase. *J. Food Sci.* **62**, 270 (1997)
 26. Rubin, A.L., Riggio, R.R., Nachman, R.L., Schwartz, G. H., Miyata, T. and Stenzel, K.H.: Collagen materials in dialysis and implantation. *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Org.* **14**, 169 (1968)
 27. Yannas, I.V. and Tobolsky, A.V.: Cross-linking of gelatine by dehydration. *Nature* **215**, 509 (1967)
 28. Gennadios, A., Ghorpade, V.M., Weller, C.L. and Hanna, M.A.: Heat curing of soy protein films. *Trans. ASAE* **39**, 575 (1996)
 29. Habeeb, A.F.S.A. and Hiramoto, R.: Reaction of proteins with glutaraldehyde. *Arch. Biochem. Biophys.* **126**, 16 (1968)
 30. Feeney, R.E., Blankenhorn, G. and Dixon, H.B.F.: Carbonyl-amine reactions in protein chemistry. *Adv. Protein Chem.* **29**, 135 (1975)
 31. Richards, F.M. and Knowles, J.R.: Glutaraldehyde as a protein cross-linking reagent. *J. Mol. Biol.* **37**, 231 (1968)
 32. Nayudamma, Y., Joseph, K.T. and Bose, S.M.: Studies on the interaction of collagen with dialdehyde starch. *Am. Leather Chem. Assoc. J.* **56**, 548 (1961)
 33. Quijoch, F.A. and Richards, F.M.: The enzyme behavior of carboxypeptidase-A in the solid state. *Biochem.* **5**, 4062 (1966)
 34. Weadock, K., Olson, R.M. and Silver, F.H.: Evaluation of collagen crosslinking techniques. *Biomater. Med. Dev. Art. Org.* **11**, 293 (1984)
 35. Tomihata, J.A., Burczak, K., Shiraki, K. and Ikada, Y.: Crosslinking and biodegradation of native and denatured collagen. *Polymer Reprints* **33**, 534 (1992)
 36. Clark, R.L. and Galow, R.C.: Zein: Versatile packaging resin. *Modern Packag.* **22**, 122 (1949)
 37. Marquie, C., Aymard, C., Cuq, J.L. and Guilbert, S.: Biodegradable packaging made from cottonseed flour: formation and improvement by chemical treatments with gossypol, formaldehyde, and glutaraldehyde. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 2762 (1995)
 38. Marquie, C., Tessier, A.M., Aymard, C. and Guilbert, S.: HPLC determination of the reactive lysine content of cottonseed protein films to monitor the extent of cross-linking by formaldehyde, glutaraldehyde, and glyoxal. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 922 (1997)
 39. Rhim, J. W., Gennadios, A., Weller, C.L., Cezeirat, C. and Hanna, M.A.: Soy protein isolate-diadehyde starch films. *Industr. Crops Products* (in press) (1998)
 40. Gennadios, A. and Weller, C.L.: Tensile strength increase of wheat gluten films. ASAE Paper No. 92-6517, presented at the International Winter Meeting, December 15-18, Nashville, TN. (1992)
 41. Gennadios, A., Weller, C.L., and Gooding, C.H.: Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *J. Food Engr.* **21**, 395 (1994)
 42. Clydesdale, F.M.: Color measurement. In 'Food Analysis Principles and Techniques' Vol 1. Gruenwedel, D.W. and Whitaker, J.R. (Eds.), Marcel dekker, Inc., NY., pp. 95-150 (1984)
 43. Littell, R.C., Freund, R.J., and Spector, P.C.: SAS Systems for Linear Models, 3rd ed. SAS Institute, Inc., Cary, NC. pp.137-153 (1991)
 44. Davis, P. and Tarbor, B.E.: Kinetic study of the crosslinking of gelatin by formaldehyde and glyoxal. *J. of Polym. Sci. (Part A)* **1**, 799 (1963)
 45. Cheftel, J.C., J-L. and Lorient, D.: Amino acids, peptides and proteins. In "Food Chemistry", Fennema, O. (Ed.), Marcel Dekker, new York, pp. 245-369 (1985)
 46. Donhowe, I.G. and Fennema, O.: Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods. In "Edible Coatings and Films to Improve Food Quality", Krochta, J.M., Baldwin, E.A., and Nispero-Carriedo, M. (Eds.), Technomic Publishing Company, Lancaster, PA. pp. 1-24 (1994)
 47. Boldwell, C.E. and Hopkins, D.T.: Nutritional characteristics of oilseed proteins. In "New Protein Foods", vol. 2. Altschul, A.M. and Wilcke, H.L. (Eds.), Orlando, FL., Academic Press Inc.
 48. Tabor, B.E.: Crosslinking efficiency of gelatin hardeners. *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 1967 (1968)

(1997년 12월 22일 접수)