

유청분말을 이용한 생고분자 필름의 제조

조승용 · 박장우* · 이철

고려대학교 응용생명환경화학과, *안성산업대학교 식품공학과

Preparation of Whey Powder-Based Biopolymer Films

Seung-Yong Cho, Jang-Woo Park* and Chul Rhee

Department of Agricultural Chemistry, Korea University

*Department of Food Technology and Science, Ansung National University

Abstract

Whey powder, a by-product of milk industry, was utilized to produce biopolymer film with the combination of film matrix supporting material, sodium caseinate. Biopolymer films were prepared from whey powder-sodium caseinate mixtures at several mixing ratios. The effects of pH, plasticizers and cross-linkers on tensile strength (TS) and elongation (E) of films were investigated. The films could be formed by use of whey powder up to 70%. As the whey powder content was increased, TS of the film decreased while E increased. Films containing more than 70% of whey powder could not be formed due to the stickiness of lactose in whey powder. The optimum pH of the film solution was found to be 10. Among the plasticizers tested, sorbitol was found to be the most effective plasticizer while glycerol was inadequate for the film. Tensile strengths of films containing 30~40% whey powder were higher than 10 MPa with relatively high E, when the films were plasticized with 30% (w/w) and 40% sorbitol. TSs of the relatively weak films containing 50~60% whey powders were improved by the addition of small amount of sodium citrate for 30% sorbitol plasticized films, and by the addition of sodium chloride for 40% sorbitol plasticized films. It was concluded that up to 70% of whey powder could be utilized to produce biopolymer films by adding sorbitol and cross linkers at pH 10.

Key words: whey powder, sodium caseinate, biopolymer film, plasticizer, cross linker

서 론

생고분자 필름은 식품과 외부와의 물질이동을 차단함과 동시에 식품을 외부의 충격으로부터 보호하는 일차적 포장기능을 부여해주며 이로 인한 식품의 저장성을 연장시켜주는 이차적 포장기능이 있다. 이러한 생고분자 필름은 단백질과 다당류 및 지질을 주원료로 하여 이들의 단독 또는 조합에 의해 만들어지며, 단백질 및 다당류를 주원료로 하여 만들어진 필름의 경우 낮은 상대습도에서 산소 및 이산화탄소의 투과에 대해서는 높은 차단성을 나타내지만 이들의 친수성에 기인하여 수분차단성은 기존의 석유화학 고분자에 비하여 매우 낮다^(1,2). 또한 인장강도와 신장률과 같은 필름의 기계적 성질은 다당류 중 cellulose계통의 필름이 높으며, 단백질 중에는 corn zein과 wheat gluten 및 casein

이 높다고 보고되고 있다^(2,3).

단백질을 주원료로 한 생고분자 필름은 가공식품의 저장 수명을 늘릴 목적으로 물질이동 차단 수단 및 외부 충격에 의한 식품 보호 수단으로써 식품 표면을 코팅하거나 겉 싸기(wrapping)에 이용되었다^(4,5). 옥수수 단백질인 corn zein의 경우 이를 땅콩류의 식품표면을 코팅함으로써 산화 방지 목적으로 산소 차단막으로 사용되었으며⁽⁶⁾, 기름이 다량 함유된 즉석식품에 겉 싸기(wrapping)를 함으로써 기름 이동 차단막으로 사용되었다⁽⁵⁾. 또한 우유 단백질 중 casein은 신선편의 식품의 유통기간을 연장시키는데 사용되었다⁽⁶⁾. 이러한 단백질을 주원료로 하여 필름을 제조하는 경우 저가의 곡류단백질 및 산업 부산물을 이용하는 빈도가 증가하고 있는 실정이다.

유청(whey)은 치즈나 카제인 제조과정 중 발생하는 산업 부산물로서 건조하였을 때 70%이상이 유당이며 11% 정도가 단백질로 구성되어있다. 이 중 유청단백

Corresponding author: Chul Rhee, Department of Agricultural Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

질(whey protein)은 총 우유 단백질의 20%를 차지하고 있으며⁷⁾, 이것을 이용하여 제조된 생고분자 필름 역시 산소나 이산화탄소에 대해 높은 차단성을 보이지만 인장강도와 신장률 등의 기계적 성질은 매우 낮게 나타났다. 이러한 유청단백질 필름의 기계적 성질에 대한 문제점을 보완하기 위한 연구가 여러 연구자들에 의해 진행되었다⁽⁸⁻¹³⁾. 일반적으로 생고분자 필름의 기계적 성질에 영향을 미치는 요인들로는 원료를 용해하는 용매체계, 필름용액의 pH 및 가소제의 종류와 농도를 들 수 있다. 첫째 용매체계는 필름 제조시 건조속도 및 건조된 필름의 matrix에, 둘째 필름용액의 pH는 필름내의 결합형성에, 셋째 가소제의 종류와 농도는 필름의 유연성에 영향을 주는 것으로 알려졌다⁽⁹⁾.

최근까지 유청단백질을 이용하여 제조된 생고분자 필름에 대한 연구는 주로 농축 유청단백질이나 또는 분리 유청단백질과 같은 상업적으로 시판되는 원료를 사용하였으며⁽⁹⁻¹³⁾, 산업 부산물로 발생된 유청분말을 그대로 이용한 것은 없었다. 따라서 본 연구에서는 산업 부산물인 유청분말과 필름 matrix를 보조하는 sodium caseinate를 혼합 이용하여 생고분자 필름을 제조하였으며 이때 필름용액의 pH, 가소제 및 가교제(cross linker)의 영향을 조사하여 최대한 유청분말을 이용할 수 있는 혼합비율과 제조조건을 결정하고자 하였다.

재료 및 방법

실험 재료

시판되는 유청분말과 sodium caseinate를 구입하여 이를 재료로 하였으며, 가소제는 glycerol (Showa Chemical Inc., Japan), sorbitol (Junsei Chemical Co., Ltd. Japan), PEG 400 (Showa Chemical Inc., Japan)을 사용하였으며 cross linker는 sodium chloride, citric acid, sodium citrate (Junsei Chemical Co., Ltd. Japan)를 사용하였다.

필름 제조

필름의 제조 공정은 Fig. 1에 나타내었다. 즉, 유청분말과 sodium caseinate의 혼합비를 달리하여 제조한 혼합원료(whey-sodium caseinate mixture, WCM) 10 g을 95% 에탄올 60 mL와 증류수 40 mL의 혼합 용매 체계에 넣어 용해시킨 후 가소제 및 cross linker를 첨가하고 균질기(T-25, IKA Labortechnik, Germany)로 6,000 rpm에서 2분 동안 혼합한 다음 이 용액을 1.0 N HCl과 1.0 N NaOH를 이용하여 pH를 조절하면서

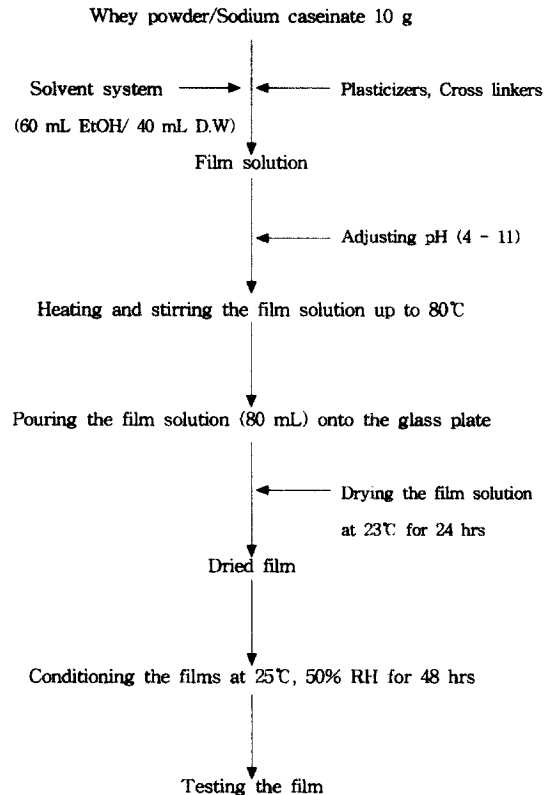


Fig. 1. Preparation procedure for biopolymer films made from whey powder with various pHs, plasticizers, and cross linkers.

75~80°C의 온도에서 가열교반하였다. 필름용액 80 mL을 Teflon 필름으로 코팅한 고무 테두리가 있고 수평이 조절된 유리판(27×27 cm)에 위에 부운 후, 23°C에서 24시간 동안 건조시켜 생고분자 필름을 제조하였다. 이때 필름은 1 처리구 당 3개씩 제조하였다.

pH의 효과

유청분말과 sodium caseinate를 40:60 (w/w)으로 혼합하여 이를 필름제조에 사용하였다. 가소제로는 glycerol, PEG 400 및 sorbitol을 각각 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 및 0.5 g plasticizer/g WCM의 농도로 첨가하였다. 가소제를 첨가한 필름용액의 pH를 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0 및 11.0으로 조절한 후 필름을 제조하여 각각의 가소제 종류 및 농도에서 필름용액의 pH에 따른 필름의 기계적 성질을 조사하였다.

가소제의 효과

유청분말과 sodium caseinate를 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40 및 70:30 (w/w)으로 혼합비를

달리한 혼합원료(whey-sodium caseinate mixture, WCM)를 제조하여 각각의 혼합비율로 필름을 제조하였을 때 필름의 기계적 성질에 대한 가소제의 영향을 sorbitol 혹은 sorbitol과 PEG 400의 혼합물을 첨가하여 조사하였다. 이때 가소제는 0.3 및 0.4 g plasticizer/g WCM의 농도로 첨가하였으며, sorbitol과 PEG 400의 혼합비율은 가소제를 0.3 g plasticizer/g WCM의 농도로 첨가한 경우 3:0, 2:1, 1.5:1.5, 및 1:2 (w/w)의 비율로 혼합하여 첨가하였으며, 가소제를 0.4 g plasticizer/g WCM의 농도로 첨가한 경우 4:0, 3:1, 2:2 및 1:3 (w/w)의 비율로 혼합하여 첨가하였다. 가소제를 첨가한 필름용액의 pH는 10.0으로 조절하여 필름을 제조하였다.

Cross linker의 효과

유청분말과 sodium caseinate의 혼합원료 중 유청분말이 50%이상 사용된 시료 즉, 유청분말과 sodium caseinate를 50:50, 60:40 및 70:30 (w/w)으로 혼합하여 제조한 시료의 낮은 기계적 특성을 개선하고자 cross linker로써 sodium chloride, citric acid 및 sodium citrate를 각각 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 및 1.1 g/g WCM 수준으로 첨가하였다. 이 때 가소제는 sorbitol을 0.3, 0.4 g/g WCM의 농도로 첨가하였으며, 필름용액의 pH는 10.0으로 고정시켜 필름을 제조하였다.

필름의 두께 측정

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

인장강도 및 신장률 측정

형성된 필름은 길이 7.0 cm, 너비 2.54 cm로 처리구 1개당 12개 이상으로 절단한 다음 상대습도가 50%로 조절된 25°C의 항온항습조에 48시간 방치하여 필름의 수분함량을 조절한 후 ASTM D882-90 표준 시험법⁽¹⁴⁾에 따라서 Texture analyser (TA-XT2, Stable Micro Systems, England)를 이용하여 필름의 인장강도와 신장률을 측정하였다. 이때 Texture analyser 측정을 위하여 초기 grip간의 거리 차이는 50 mm로, crosshead 속도는 500 mm/min으로 조절하였다. 인장강도와 신장률은 각각 다음 식 (1)과 (2)를 이용하여 구하였다.

$$TS = \text{Maximum tensile force} / \text{Cross sectional area} \quad (1)$$

$$\text{Elongation} = (\Delta L / L) \times 100 \quad (2)$$

식 (1)에서의 maximum tensile force는 필름을 잡아

늘릴 때 필름이 절단될 때까지 작용한 가장 큰 힘을 말하며 cross sectional area는 필름의 평균 단면적을 의미한다. Tensile strength의 단위는 MPa로 나타내었다. 식 (2)에서의 L은 Texture analyser 초기의 grip 사이의 거리, ΔL 은 필름이 절단될 때까지 움직인 grip 간의 거리를 의미한다. Elongation의 단위는 %로 나타내었다.

신장특성의 판별

필름의 기계적 성질 중 연 포장재의 전형적인 신장률 경향을 나타내는 가소성(plasticity)을 판별하기 위하여 본 연구에서는 가소율(plasticity ratio)을 사용하였다. 가소율은 전체 측정 시료 중 필름을 잡아당길 때 인장강도의 최대치를 나타내는 항복력을 지나서 필름이 파열되는 현상, 즉 가소성 변형 현상을 나타내는 표본의 수를 백분율로 나타낸 것으로, 식 (3)과 같은 방법으로 구하였다⁽¹²⁾.

$$\text{가소율 (\%)} = \frac{\text{가소성변형을 나타내는 표본수}}{\text{처리구의 전체 표본수}} \times 100 \quad (3)$$

결과 및 고찰

pH의 효과

필름의 기계적 성질에 미치는 필름용액의 pH는 Table 1에 나타낸 바와 같이 필름형성에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 즉, 필름용액의 pH가 5.0 이하이었을 때 필름용액의 겔화(gelation)가 일어나서 유리판에 부을 수가 없었으며, pH 6.0과 7.0일 경우에는 필름용액 중 원료단백질의 용해가 완전히 일어나지 않아 입자가 존재하였다.

가소제로 glycerol을 0.1 g/g WCM의 농도로 첨가하였을 때에는 필름이 너무 부서지기 쉬운 성질을 나타내어 기계적 성질을 측정할 수 없었으며, glycerol 0.2~0.4 g/g WCM 수준에서는 pH 10.0과 11.0에서만, glycerol 0.5 g/g WCM 수준에서는 pH 11.0에서만 필름의 기계적 성질을 측정할 수 있었다. 그 결과, 필름의 인장강도는 필름이 형성된 pH 수준에서 glycerol의 농도가 0.2 g/g WCM에서 pH 10일 때 가장 높게(6.3 MPa) 나타났으며, 형성된 필름의 신장률은 모두 50% 이상으로 나타났다. 그러나 인장강도에 대한 이 수치는 일반적으로 필름의 기계적 성질로 합당한 인장강도인 10 MPa에는 크게 미치지 못하는 것이었다.

가소제로써 PEG 400을 농도별로 첨가하였을 경우 0.5 g/g WCM의 농도 수준을 제외하고는 모두 pH를

Table 1. Effects of film solution's pHs on mechanical properties of the films made with 40% whey powder and 60% sodium caseinate

Plasticizer conc. (g/g WCM)	pH	Thickness (μm)	Tensile strength (MPa)		Elongation (%)			
			Mean	Range	Mean	range		
Glycerol	0.2	4-9	-	-	-	-		
		10	100.3 \pm 6.0 ¹⁾	6.3 \pm 0.7	5.1- 7.5	84.5 \pm 10.9	70.9-102.8	
	0.3	11	100.0 \pm 11.0	4.2 \pm 0.7	3.2- 5.6	153.6 \pm 23.3	118.3-188.3	
		4-9	-	-	-	-	-	
		10	114.0 \pm 19.3	2.8 \pm 0.4	2.3- 3.2	120.7 \pm 13.6	107.6-139.5	
	0.4	11	113.1 \pm 7.5	4.4 \pm 0.3	3.9- 4.7	144.9 \pm 12.3	131.8-154.4	
		4-9	-	-	-	-	-	
		10	116.6 \pm 3.6	1.6 \pm 0.1	1.5- 1.8	134.7 \pm 7.8	125.1-142.4	
	0.5	11	114.7 \pm 13.2	1.5 \pm 0.2	1.2- 1.8	136.9 \pm 13.2	129.5-160.4	
		4-10	-	-	-	-	-	
		11	121.7 \pm 5.2	1.6 \pm 0.5	1.6- 1.7	170.2 \pm 23.7	153.4-187.0	
	PEG 400	0.1	4-6	-	-	-	-	
7			122.7 \pm 2.6	7.4 \pm 1.6	5.3- 9.7	1.3 \pm 0.9	0.3- 2.9	
8			111.9 \pm 6.0	7.0 \pm 2.3	4.1-11.4	2.1 \pm 2.7	0.2- 8.8	
9			95.6 \pm 14.1	6.2 \pm 0.8	5.1- 7.2	109.1 \pm 30.9	56.3-143.9	
10			92.6 \pm 14.1	4.9 \pm 0.2	4.7- 5.1	119.6 \pm 12.9	104.7-127.3	
11			101.2 \pm 5.7	5.3 \pm 1.3	3.9- 7.8	110.3 \pm 29.8	70.6-155.6	
0.2		4-6	-	-	-	-	-	
		7	111.8 \pm 8.8	7.2 \pm 0.9	5.9- 8.5	1.3 \pm 0.4	0.8- 2.0	
		8	103.1 \pm 6.2	7.9 \pm 2.9	2.9-12.5	0.9 \pm 0.4	0.3- 1.9	
		9	103.5 \pm 8.0	12.3 \pm 3.0	7.1-15.8	1.2 \pm 0.7	0.4- 2.9	
		10	100.3 \pm 3.3	5.4 \pm 1.3	4.4- 7.2	125.6 \pm 24.0	95.6-151.6	
		11	104.4 \pm 0.7	5.3 \pm 0.9	4.6- 6.3	70.4 \pm 22.6	46.8- 97.8	
0.3		4-6	-	-	-	-	-	
		7	155.1 \pm 13.4	6.2 \pm 0.7	4.9- 7.4	5.1 \pm 3.9	0.9- 11.5	
		8	126.9 \pm 3.4	5.5 \pm 1.8	3.5- 9.4	32.2 \pm 20.2	3.1- 62.6	
		9	121.4 \pm 7.0	7.6 \pm 1.7	4.8- 9.6	1.2 \pm 0.7	0.4- 2.9	
		10	116.1 \pm 6.0	4.0 \pm 1.7	2.2- 7.6	88.1 \pm 32.2	7.9-116.2	
		11	105.1 \pm 8.0	7.1 \pm 0.4	6.6- 7.6	5.1 \pm 5.7	2.0- 16.4	
0.4		4-6	-	-	-	-	-	
		7	155.7 \pm 15.8	2.4 \pm 0.3	2.0- 2.7	0.5 \pm 0.1	0.3- 0.6	
		8	138.8 \pm 11.3	5.0 \pm 1.2	2.8- 6.4	1.9 \pm 1.3	0.5- 3.4	
		9	140.0 \pm 14.2	3.7 \pm 0.7	2.9- 4.9	63.5 \pm 21.6	31.6- 90.6	
		10	135.7 \pm 14.0	3.6 \pm 1.3	2.5- 6.5	66.8 \pm 22.7	24.7- 94.0	
		11	133.6 \pm 14.1	3.2 \pm 1.3	2.0- 6.3	128.3 \pm 47.7	57.3-185.0	
0.5		4-9	-	-	-	-	-	
		10	112.8 \pm 8.9	7.2 \pm 1.3	5.0- 8.8	3.5 \pm 3.5	1.4- 13.8	
		11	117.8 \pm 9.5	7.3 \pm 0.7	6.0- 8.7	6.6 \pm 6.3	1.7- 21.8	
		Sorbitol	0.1	4-10	-	-	-	-
				11	79.4 \pm 9.2	13.9 \pm 6.3	5.3-22.2	0.6 \pm 0.4
			0.2	4-9	-	-	-	-
10				107.4 \pm 6.6	9.6 \pm 3.7	3.0-15.2	0.7 \pm 0.4	0.2- 1.3
0.3			11	93.2 \pm 8.1	15.1 \pm 2.1	10.0-17.7	5.2 \pm 1.9	2.2- 9.1
			4-6	-	-	-	-	-
0.4		7	119.1 \pm 8.1	11.4 \pm 2.7	6.0-15.2	1.9 \pm 0.7	0.8- 3.1	
		8	115.5 \pm 7.1	11.0 \pm 1.7	8.6-14.4	9.2 \pm 8.8	2.3- 35.9	
		9	105.5 \pm 13.3	8.8 \pm 1.3	7.3-12.0	68.1 \pm 15.1	54.3- 98.3	
	10	105.9 \pm 9.3	8.7 \pm 1.3	7.2-10.8	60.9 \pm 27.0	20.8- 96.5		
	11	107.0 \pm 17.5	5.9 \pm 0.9	4.8- 7.2	121.3 \pm 20.6	98.7-159.8		
	4-7	-	-	-	-	-		
0.5	8	138.2 \pm 7.8	4.2 \pm 0.8	3.1- 5.2	71.6 \pm 13.9	49.2- 86.9		
	9	118.8 \pm 12.8	6.9 \pm 1.6	5.7-10.5	82.5 \pm 24.1	50.0-117.3		
	10	137.4 \pm 11.8	6.2 \pm 0.2	6.0- 6.6	115.5 \pm 15.6	88.7-149.7		
	11	152.0 \pm 16.7	5.2 \pm 0.3	4.7- 5.9	111.7 \pm 28.6	54.3-138.5		
	4-7	-	-	-	-	-		
	8	152.9 \pm 7.6	3.9 \pm 0.4	3.4- 4.6	101.8 \pm 17.0	80.5-121.2		
9	125.7 \pm 11.2	4.3 \pm 0.5	3.8- 5.3	126.6 \pm 16.6	100.6-154.2			
10	126.1 \pm 7.5	4.8 \pm 0.5	4.2- 5.5	154.7 \pm 20.5	126.5-191.8			
11	128.1 \pm 3.3	3.5 \pm 0.8	3.0- 4.7	154.7 \pm 9.2	141.5-162.7			

¹⁾Mean \pm standard deviation.

7.0 이상으로 조절하면 필름이 형성되었다. 그 결과, 필름의 인장강도는 PEG 400을 0.2 g/g WCM의 농도로 첨가하고 필름용액을 pH 9.0으로 조절하였을 때 가장 높게(12.3 MPa) 나타났다. 그러나, PEG 400을 가소제로 첨가한 경우 비록 3개의 처리구에서 인장강도의 최대값이 10 MPa 이상을 보였지만 이때의 신장률은 너무 낮은(2.1% 이하) 것으로 나타났다.

가소제로써 sorbitol을 농도별로 첨가하였을 때 필름이 형성된 pH 조건에서 sorbitol을 0.1 또는 0.2 g/g WCM의 농도로 첨가하였을 때에는 각각 pH 10.0과 9.0까지 매우 부서지기 쉬운 성질을 나타내어 기계적 성질을 측정할 수 없었다. 또한 이들 가소제 농도에서는 비록 pH 11.0에서 모두 높은 인장강도(13.9 MPa과 15.1 MPa)를 보였지만 신장률은 매우 낮은 것(0.6%와 5.2%)으로 나타났다. 한편, sorbitol을 0.3 g/g WCM의 농도로 첨가하였을 때에는 필름용액의 pH가 증가함에 따라 인장강도는 감소하는 반면 신장률은 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 pH를 9.0과 10.0으로 조절하였을 때 제조된 필름의 인장강도는 각각 8.8 MPa 및 8.7 MPa, 신장률은 각각 68.1%와 60.1%로 나타났으며, 0.4 g/g WCM의 농도로 첨가한 경우 pH를 9.0과 10.0에서 제조된 필름의 인장강도는 각각 6.9 MPa 및 6.2 MPa이며 신장률은 모두 50% 이상으로 나타나, 유청분말-sodium caseinate 혼합필름 제조시 가소제로써 sorbitol을 사용한 경우, 이를 0.3과 0.4 g/g WCM의 농도로 첨가하고 필름용액의 pH를 9.0과 10.0으로 조절하였을 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

필름용액의 pH의 변화에 대한 필름의 기계적 성질의 위와 같은 결과는 Park 등⁽¹⁵⁾이 보고한 sodium caseinate 필름의 기계적 성질에 미치는 pH의 영향과 거의 유사한 것으로 나타났다. 또한 Brandenburg 등⁽¹⁶⁾은 알칼리 조건 (pH 10과 11)에서 만든 대두 단백질 필름의 신장률이 pH 6과 7에서 만든 필름의 신장률 보다 높게 나타났다고 보고하였다.

따라서 이 결과를 종합하여 볼 때 필름의 인장강도 및 신장률 등의 기계적 성질은 필름용액의 pH를 10.0으로 조절하고 가소제를 0.3 혹은 0.4 g/g WCM의 농도로 첨가하였을 때 가장 적합한 것으로 나타났으며, glycerol은 가소제로 사용하기에 부적합한 것으로 나타났다.

가소제의 효과 및 신장특성의 판별

각기 다른 혼합비로 제조한 유청분말과 sodium caseinate의 혼합물을 원료로 필름용액의 pH를 10.0으

로 조절하여 제조한 혼합필름의 인장강도와 신장률에 미치는 가소제의 효과를 Fig. 2에 나타내었다. 혼합원료 중 유청분말의 비율이 80% 이상인 경우 필름은 형성되었지만 유청분말 중 70% 이상을 차지하는 lactose에 의해 끈적끈적 거리는 성질을 나타내어 필름으로서의 기능을 부여하지 못하였다.

가소제를 0.3 g/g WCM의 농도로 첨가하였을 때 혼합원료 중 유청분말의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하며 신장률은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 혼합원료 중 단백질 함량의 감소에 기인하는 것으로 생각된다. 유청분말의 비율을 50% 까지 첨가하였을 때, 유청분말을 40% 포함하고 가소제로써 sorbitol과 PEG 400을 1:2의 비율로 혼합하여 첨가한 필름(4.5 MPa)과 유청분말을 50% 포함하고 가소제로써 sorbitol과 PEG 400을 2:1의 비율로 혼합하여 첨가한 필름(9.6 MPa)을 제외한 대부분의 처리구에서 인장강도의 평균값은 10 MPa이상으로 나타났으며, 유청분말의 비율이 50~70%로 혼합하여 제조한 필름의 경우도 평균값은 10 MPa보다 낮게 나타났지만 인장강도가 10 MPa 이상인 필름시료가 30%이상으로 나타났다. 또한

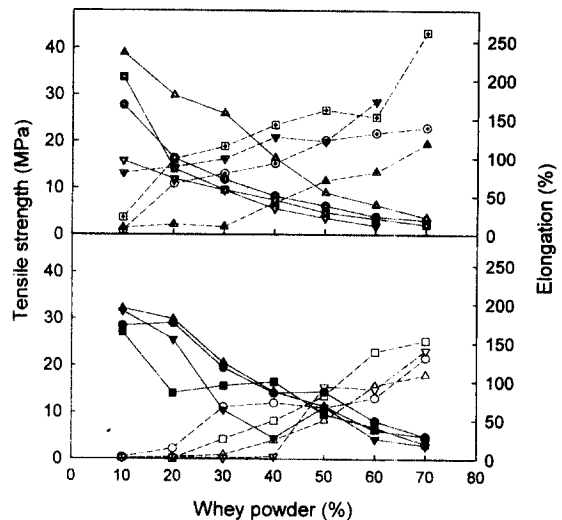


Fig. 2. Effects of plasticizers on tensile strength (filled symbol, solid line) and elongation (hallow symbol, dashed line) of films with various proportions of whey powder at pH 10. (SOR=sorbitol; PEG=polyethylene glycol 400)
 ●—●: 0.4 g SOR/g WCM, ●---●: 0.3 g SOR/g WCM,
 ■—■: 0.3 g SOR+0.15 g PEG/g WCM, ■---■: 0.2 g SOR+0.15 g PEG/g WCM,
 ▲—▲: 0.2 g SOR+0.15 g PEG/WCM, ▲---▲: 0.15 g SOR+0.15 g PEG/WCM,
 ▼—▼: 0.1 g SOR+0.3 g PEG/g WCM, ▼---▼: 0.1 g SOR+0.2 g PEG/g WCM

50% 이상의 신장률을 보이기 시작하는 처리구는 sorbitol을 가소제로 첨가한 경우 유청분말과 sodium caseinate의 비율을 30:70에서 나타냈다.

가소제를 0.4 g/g WCM의 농도로 첨가하였을 때 유청분말의 혼합비율에 따른 인장강도와 신장률의 변화는 가소제를 0.3 g/g WCM의 농도로 첨가하였을 때와 동일한 경향을 나타내었지만 가소제의 첨가량이 높아짐에 따라 낮은 인장강도와 높은 신장률을 보였다. 가소제로 sorbitol과 PEG 400을 2:2의 비율로 혼합하여 첨가한 필름의 경우 가장 높은 인장강도를 보였으나 신장률은 유청분말이 40% 혼합하였을 때부터 50% 이상을 보여 유청분말이 20% 혼합되었을 때부터 높은 신장률을 보인 다른 필름들에 비해 낮은 값을 보였다. 한편 이외의 가소제 혼합비에서는 PEG 400의 함량이 증가할수록 인장강도가 감소하는 것으로 나타났으며, 신장률은 증가하는 것으로 나타났다. 가소제로 sorbitol과 PEG 400을 1:3의 비율로 혼합한 경우 혼합원료 중 유청분말의 함량을 70%로 하였을 때 필름 형성은 일어나지만 그 성상이 너무 부드러워서 필름의 기계적 성질을 측정할 수가 없었다.

가소제의 비율 및 농도 수준에 대한 필름의 기계적 성질의 위와 같은 결과는 McHugh 등⁽⁹⁾이 보고한 40% sorbitol을 가소제로 첨가하였을 때의 인장강도가 가소제로서 30%와 50%의 sorbitol을 첨가했을 때 보다 더 높은 수치를 나타냈다는 보고와는 반대되는 것으로 나타나지만 신장률에 있어서는 동일한 결과를 보였다. 이는 McHugh 등⁽⁹⁾이 사용한 시료는 분리 유청단백질로써 단백질 함량이 90%이상인 것으로서 본 실험에서 사용한 것과 다른 것에 기인하는 것으로 판단된다.

필름의 신장특성 판별에 대한 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 가소제로 sorbitol을 0.3 g/g WCM의 농도로 첨가하였을 때 혼합원료 중 유청분말의 비율이 30%부터 70%이상의 가소율(plasticity ratio)을 나타냈으며, 가소제의 농도가 0.4 g/g WCM인 경우는 가소제로 sorbitol과 PEG 400을 2:2의 비율로 혼합하여 첨가하였을 때만 제외하고 모든 처리구에서 혼합원료 중 유청분말의 비율이 20%부터 90%이상의 가소율을 나타냈다. 이러한 결과는 생고분자 필름의 제조에 있어서 다른 석유화학 고분자들과 달리 이들 원료의 불균일성, 즉 필름형성시 필름내의 구조의 불균일성에 기인하는 것으로 사료된다. 따라서 위의 결과를 볼 때 필름의 기계적 성질에 대한 가소제의 비율 및 농도 수준의 영향은 sorbitol을 단독으로 사용하면서 농도를 0.3 혹은 0.4 g/g WCM으로 첨가한 경우 모두 필름형

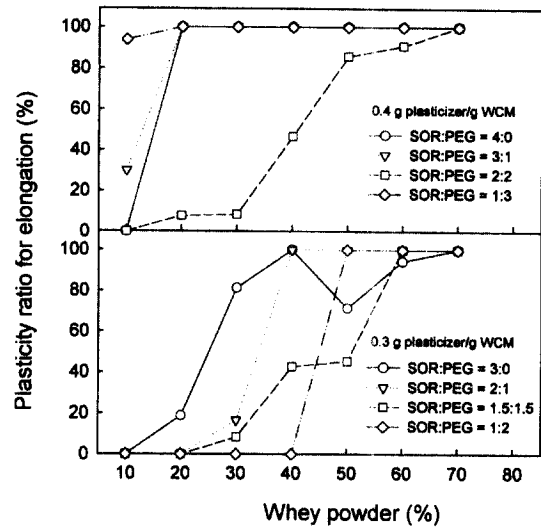


Fig. 3. Effects of plasticizers on plasticity ratio of the films with various whey powder contents at pH 10. (SOR=sorbitol; PEG=polyethylene glycol 400)

성에 적합한 것으로 나타났다.

가교제의 효과 및 신장특성의 판별

유청분말과 sodium caseinate를 각각 50:50, 60:40, 70:30의 비율로 혼합한 필름형성용 용액의 pH를 10.0으로 조절하고 이에 가소제로써 sorbitol을 0.3 혹은 0.4 g/g WCM의 농도로 첨가하여 제조한 필름의 기계적 성질에 미치는 가교제의 효과를 Table 2와 3에 나타내었다.

가소제로 sorbitol을 0.3 g/g WCM의 농도로 사용한 필름의 경우 첨가한 가교제 중 sodium citrate가 인장강도의 향상에 가장 효과가 좋은 것으로 나타났다. 즉, 유청분말과 sodium caseinate의 비율이 50:50인 경우 첨가된 sodium citrate의 함량이 0.9%까지 인장강도 10 MPa이상인 비율이 증가된 것으로 나타났으며, 유청분말과 sodium caseinate의 비율이 60:40인 경우는 첨가된 sodium citrate 함량이 0.7%에서 인장강도가 최대치(8.5 MPa)를 나타냈다. 또한 유청분말과 sodium caseinate의 비율이 70:30인 경우, 첨가된 sodium citrate의 함량이 0.3%까지 인장강도가 증가된 것으로 나타났다. 신장률에 있어서는 가교제를 첨가한 처리구 모두 첨가하지 않은 처리구보다 더 낮은 수치의 신장률을 나타내었다. 이러한 결과는 첨가된 가교제의 이온과 생고분자 사이에 새로운 가교결합이 일어나므로 나타나는 것으로 사료된다.

가소제로써 sorbitol을 0.4 g/g WCM의 농도로 사용한

Table 2. Effects of cross linkers on mechanical properties of the films plasticized with 30% (w/w WCM) sorbitol

Whey : SC ¹⁾	Cross linker Conc. (%)	Thickness (μm)	Tensile strength (MPa)		TS ₁₀ ²⁾ (%)	Elongation (%)		E ₅₀ ³⁾ (%)
			Mean	Range		Mean	Min.	
50 : 50	0	99.2± 6.4 ⁴⁾	14.4±4.6	8.8-20.7	71.4	66.8±51.7	1.3-169.8	50.0
	NaCl 0.1	120.7±14.0	8.1±4.3	1.8-13.3	55.6	20.2±25.1	0.3- 64.0	22.2
	NaCl 0.5	122.3±18.0	8.7±2.7	3.0-15.4	27.8	38.5±48.2	0.5-120.2	38.9
	NaCl 0.9	109.9±10.3	9.2±3.6	1.2-13.1	52.6	31.6±37.6	0.3-102.2	21.1
60 : 40	0	104.0±15.1	8.1±1.9	5.4-11.9	11.1	79.1±33.4	38.9-142.2	77.8
	NaCl 0.1	123.8±10.3	6.2±2.1	1.1- 9.5	0.0	68.0±58.7	0.3-162.8	58.8
	NaCl 0.5	115.6±10.6	5.9±2.8	1.3-11.3	7.1	48.4±53.5	0.3-126.6	42.9
	NaCl 0.9	102.0±15.8	6.9±2.4	2.7-10.8	9.1	14.6±27.5	0.4- 71.4	18.2
70 : 30	0	100.5±13.9	4.8±1.6	2.8- 7.7	0.0	130.9±37.7	78.3-193.7	100.0
	NaCl 0.1	116.9± 3.1	7.3±3.7	1.0-13.5	11.8	24.7±42.9	0.2-119.6	23.5
	NaCl 0.5	110.1± 9.3	5.9±1.5	3.6- 8.9	0.0	60.6±64.8	0.6-176.3	47.4
	NaCl 0.9	121.4±22.1	4.9±1.6	2.2- 8.9	0.0	86.9±47.6	1.4-151.7	80.0
50 : 50	C.A. ⁵⁾ 0.1	115.9± 5.2	3.1±2.2	1.1- 7.0	0.0	0.8±1.1	0.2- 3.3	0.0
	C.A 0.5	116.6±8.8	8.4±2.9	1.8-12.2	33.3	8.0±19.8	0.3- 86.3	5.6
	C.A 0.9	117.0±16.3	6.5±2.2	1.1- 9.4	0.0	5.7±11.5	0.4- 49.5	0.0
60 : 40	C.A 0.1	113.4± 8.9	7.3±1.5	3.2-10.1	5.0	41.9±45.9	0.4-121.7	40.0
	C.A 0.5	117.5±14.8	7.2±1.7	2.2-10.6	5.0	59.5±53.3	0.3-144.7	55.0
	C.A 0.9	124.0± 8.4	4.4±2.0	1.7-7.8	0.0	27.4±44.0	0.2-110.5	26.3
70 : 30	C.A 0.1	115.8±14.6	5.0±1.1	2.9- 7.3	0.0	70.0±54.8	0.5-151.0	65.0
	C.A 0.5	114.0±15.9	5.4±1.5	3.0- 8.1	0.0	92.9±44.0	0.8-148.6	83.3
	C.A 0.9	118.9±14.6	3.7±0.7	3.0- 5.2	0.0	123.1±35.5	37.3-169.5	94.1
50 : 50	Sc ⁶⁾ 0.1	114.9±12.1	11.6±3.0	6.7-15.9	71.4	0.9± 0.3	0.4- 1.5	0.0
	Sc 0.3	121.9±14.9	12.8±3.2	8.6-20.7	86.7	3.1± 3.1	1.2- 6.2	0.0
	Sc 0.5	116.1±13.0	12.5±2.5	7.5-17.4	87.5	19.5±27.4	0.5- 83.0	12.5
	Sc 0.7	119.4±10.6	12.3±2.8	9.4-18.2	73.3	36.6±35.8	1.3- 97.8	40.0
	Sc 0.9	115.3±12.2	14.3±3.1	9.1-18.1	87.5	3.7± 2.2	0.8- 8.1	0.0
	Sc 1.1	117.9± 7.9	14.2±2.6	5.9-12.9	12.5	10.7±21.2	0.6- 3.8	0.0
								0.0
60 : 40	Sc 0.1	112.8± 7.9	7.7±1.7	5.9-12.9	12.5	1.8± 1.0	0.6- 3.8	
	Sc 0.3	112.1±13.2	6.4±2.3	3.3-12.8	10.0	2.7± 2.4	0.6- 8.0	0.0
	Sc 0.5	115.5±14.1	7.7±1.9	5.1-11.6	15.0	39.1±38.1	0.9- 99.8	50.0
	Sc 0.7	119.1±15.3	8.5±2.8	5.7-18.2	21.1	68.9±51.9	1.8-128.3	63.2
	Sc 0.9	117.4±10.6	7.3±1.4	4.8-11.2	5.3	64.5±49.9	0.8-133.8	63.2
	Sc 1.1	115.1±12.6	7.9±2.1	4.5-14.2	11.8	57.1±51.4	0.7-136.0	52.9
70 : 30	Sc 0.1	114.8±15.6	7.3±2.1	3.8-10.6	6.7	11.6±28.1	0.7-110.1	6.7
	Sc 0.3	114.0±18.7	5.1±2.1	2.9-10.6	5.0	95.2±39.4	4.7-167.4	90.0
	Sc 0.5	121.9± 9.1	4.3±1.5	3.4- 9.0	0.0	111.9±36.5	8.6-157.5	94.1
	Sc 0.7	108.4±13.2	4.8±1.3	3.6- 9.2	0.0	112.8±46.3	1.7-166.7	88.2
	Sc 0.9	113.7± 8.4	4.2±0.9	3.2- 6.4	0.0	117.3±27.7	65.5-159.3	100.0
	Sc 1.1	112.0± 8.0	4.5±1.3	3.3- 8.0	0.0	126.4±36.0	34.5-166.3	88.9

¹⁾Sodium caseinate.

²⁾Percent of films showed over 10 MPa of tensile strength.

³⁾Percent of films showed over 50% of elongation.

⁴⁾Mean ± standard deviation. ⁵⁾Citric acid. ⁶⁾Sodium citrate.

필름의 경우 첨가한 가교제 모두가 인장강도 향상에 효과가 있는 것으로 나타났으며, 유청분말과 sodium

caseinate의 비율이 50:50인 경우 sodium chloride, sodium citrate, citric acid 순으로 그 효과가 나타났다.

Table 3. Effects of cross linkers on mechanical properties of the films plasticized with 40% (w/w WCM) sorbitol

Whey : SC ¹⁾	Cross linker Conc. (%)	Thickness (μ m)	Tensile strength (MPa)		TS ₁₀ ²⁾ (%)	Elongation (%)		E ₅₀ ³⁾ (%)
			Mean	Range		Mean	Range	
50 : 50	0	121.9 \pm 10.7 ⁴⁾	6.3 \pm 1.0	5.2- 8.8	0.0	122.6 \pm 14.3	100.4-153.7	100.0
	NaCl 0.1	131.1 \pm 12.9	12.0 \pm 2.9	3.8-16.7	85.0	39.6 \pm 43.8	0.4-113.3	40.0
	NaCl 0.3	117.7 \pm 18.5	10.4 \pm 4.5	6.2-22.0	40.0	83.5 \pm 50.7	3.9-139.3	75.0
	NaCl 0.5	117.3 \pm 11.6	8.07 \pm 2.2	5.5-12.5	25.0	84.7 \pm 43.5	2.2-145.2	80.0
	NaCl 0.7	141.2 \pm 5.6	7.9 \pm 2.6	5.0-13.6	25.0	110.0 \pm 50.7	14.1-193.3	90.0
	NaCl 0.9	129.8 \pm 18.0	7.7 \pm 2.1	6.0-13.4	20.0	105.2 \pm 29.7	5.2-139.7	95.0
	0	171.3 \pm 15.8	3.9 \pm 0.9	2.9- 6.2	0.0	131.9 \pm 32.9	86.1-171.3	100.0
60 : 40	NaCl 0.1	130.8 \pm 12.6	5.1 \pm 2.0	3.4-10.6	5.0	111.0 \pm 39.0	18.2-163.9	95.0
	NaCl 0.3	140.7 \pm 9.1	4.7 \pm 2.0	3.1-11.0	5.0	110.7 \pm 32.6	49.7-172.0	95.0
	NaCl 0.5	148.8 \pm 8.0	5.3 \pm 2.3	3.0-10.3	10.0	85.7 \pm 37.9	3.1-132.4	80.0
	NaCl 0.7	115.5 \pm 13.5	10.4 \pm 2.6	6.9-16.1	50.0	53.8 \pm 47.8	1.5-142.3	50.0
	NaCl 0.9	133.4 \pm 9.8	7.3 \pm 1.9	4.3-11.1	15.0	58.1 \pm 58.6	0.6-151.8	50.0
	0							
70 : 30	0	114.5 \pm 10.7	3.1 \pm 1.0	1.4- 5.1	0.0	139.0 \pm 18.3	118.4-176.5	100.0
	NaCl 0.1	134.1 \pm 19.2	4.1 \pm 1.8	2.1- 8.0	0.0	100.1 \pm 47.8	4.2-166.4	90.0
	NaCl 0.3	118.3 \pm 29.5	4.7 \pm 2.4	1.9- 8.6	0.0	104.8 \pm 49.9	4.6-176.8	88.9
	NaCl 0.5	124.1 \pm 28.2	4.4 \pm 2.1	2.2-10.0	0.0	120.4 \pm 64.0	1.0-189.8	83.3
	NaCl 0.7	103.5 \pm 16.3	4.3 \pm 1.8	2.6- 8.3	0.0	97.5 \pm 59.0	1.7-158.3	66.7
	NaCl 0.9	127.0 \pm 29.2	4.1 \pm 2.2	1.6- 9.7	0.0	85.5 \pm 55.3	0.6-164.9	69.3
	0							
50 : 50	C.A ⁵⁾ 0.1	134.9 \pm 17.3	7.6 \pm 1.6	4.7-10.4	5.0	68.5 \pm 59.5	1.4-175.2	55.0
	C.A 0.3	119.2 \pm 13.9	8.0 \pm 1.1	5.0- 9.7	0.0	82.1 \pm 48.8	2.2-141.1	75.0
	C.A 0.5	123.2 \pm 10.3	7.5 \pm 1.4	3.8-9.2	0.0	67.0 \pm 58.0	0.8-146.3	57.9
	C.A 0.7	125.7 \pm 10.7	7.7 \pm 1.6	4.0-10.3	5.0	75.1 \pm 55.5	1.4-145.1	65.0
	C.A 0.9	130.4 \pm 13.1	7.4 \pm 1.2	5.1- 9.4	0.0	83.9 \pm 52.8	3.5-155.8	75.0
	0							
60 : 40	C.A 0.1	123.5 \pm 23.1	5.2 \pm 1.2	3.4- 7.9	0.0	125.4 \pm 19.2	87.3-160.4	100.0
	C.A 0.3	127.7 \pm 12.1	4.8 \pm 1.2	3.2- 6.9	0.0	112.0 \pm 36.1	5.7-165.1	95.0
	C.A 0.5	122.8 \pm 12.2	5.4 \pm 1.5	3.5- 7.8	0.0	95.0 \pm 59.9	4.2-171.7	70.0
	C.A 0.7	115.8 \pm 13.6	8.1 \pm 1.9	4.1-13.0	10.0	37.2 \pm 45.2	0.5-139.1	40.0
	C.A 0.9	119.0 \pm 13.2	6.4 \pm 1.2	4.3- 8.4	0.0	86.4 \pm 55.6	1.3-173.6	75.0
	0							
70 : 30	C.A 0.1	126.2 \pm 13.7	3.6 \pm 1.3	2.5- 7.0	0.0	127.2 \pm 47.8	56.4-202.6	100.0
	C.A 0.3	115.2 \pm 17.3	3.9 \pm 1.6	2.4- 9.3	0.0	22.4 \pm 7.2	13.4-46.2	0.00
	C.A 0.5	120.4 \pm 9.4	3.7 \pm 1.5	2.4- 8.5	0.0	125.0 \pm 48.7	22.3-185.2	90.0
	C.A 0.7	124.1 \pm 12.0	4.0 \pm 1.7	2.0- 8.3	0.0	119.1 \pm 52.2	3.6-200.1	94.7
	C.A 0.9	124.8 \pm 13.5	4.0 \pm 1.7	1.1- 8.8	0.0	100.9 \pm 60.5	0.4-198.6	80.0
	0							
50 : 50	Sc ⁶⁾ 0.1	137.7 \pm 10.0	9.3 \pm 2.2	6.9-13.9	38.9	98.0 \pm 39.7	33.7-153.2	77.8
	Sc 0.3	107.1 \pm 9.9	9.5 \pm 1.5	7.5-12.4	37.5	95.7 \pm 31.5	44.2-150.3	93.8
	Sc 0.5	114.5 \pm 10.7	8.5 \pm 1.4	6.2-11.0	20.0	94.7 \pm 27.4	28.8-134.5	93.3
	Sc 0.7	108.9 \pm 12.5	8.3 \pm 1.0	6.8-10.0	0.0	87.6 \pm 23.2	50.7-132.5	100.0
	Sc 0.9	107.9 \pm 9.9	8.6 \pm 1.6	6.4-12.5	23.5	81.1 \pm 35.4	10.87-139.7	82.4
	0							
60 : 40	Sc 0.1	126.5 \pm 17.6	9.2 \pm 2.0	6.3-12.8	25.0	75.9 \pm 40.7	1.9-141.7	80.0
	Sc 0.3	118.4 \pm 12.7	5.9 \pm 0.9	4.6- 8.7	0.0	127.3 \pm 38.0	8.7-170.0	95.0
	Sc 0.5	122.3 \pm 10.8	7.0 \pm 1.0	5.8- 9.9	0.0	126.2 \pm 16.4	95.1-152.7	100.0
	Sc 0.7	121.4 \pm 15.5	5.6 \pm 1.1	4.3- 8.3	0.0	129.1 \pm 23.6	69.8-158.0	100.0
	Sc 0.9	120.8 \pm 12.6	5.4 \pm 1.2	4.0- 7.6	0.0	134.3 \pm 22.8	109.1-174.7	100.0
	0							
70 : 30	Sc 0.1	120.4 \pm 6.8	4.2 \pm 1.0	2.6- 5.3	0.0	147.9 \pm 20.1	121.0-176.2	100.0
	Sc 0.3	118.0 \pm 10.2	4.4 \pm 1.0	3.0- 5.6	0.0	168.8 \pm 18.3	138.1-198.0	100.0
	Sc 0.5	112.4 \pm 11.8	2.9 \pm 0.8	1.9- 4.5	0.0	144.6 \pm 22.8	101.7-182.8	100.0
	Sc 0.7	115.7 \pm 11.2	2.7 \pm 0.9	1.6- 4.4	0.0	120.2 \pm 17.3	94.5-148.2	100.0
	Sc 0.9	119.2 \pm 2.8	3.3 \pm 1.1	2.1- 5.4	0.0	113.9 \pm 29.2	89.47-175.3	100.0
	0							

¹⁾Sodium caseinate.²⁾Percent of films showed over 10 MPa of tensile strength.³⁾Percent of films showed over 50% of elongation.⁴⁾Mean \pm standard deviation.⁵⁾Citric acid. ⁶⁾Sodium citrate.

즉, sodium chloride를 0.1%와 0.3%를 첨가했을 때 평균 인장강도는 모두 10 MPa 이상으로 나타났으며, 10 MPa 이상의 인장강도를 나타낸 비율은 각각 85%와 40%로 나타났다. 또한 sodium citrate를 0.1%에서 0.5%까지 첨가했을 때 평균 인장강도는 모두 10 MPa 이하로 나타났으나 10 MPa 이상의 인장강도를 나타낸 비율은 각각 38.9%, 37.5% 및 20.0%로 나타났다. 이외의 유청분말과 sodium caseinate의 비율에 있어서는 유청분말과 sodium caseinate의 비율이 60:40에서 sodium chloride를 0.7%첨가했을 때만 제외하고 첨가된 cross linker의 종류와 농도에 상관없이 평균 인장강도 값이 모두 10 MPa 이하로 나타났다. 신장률에 있어서는 가소제로써 sorbitol을 0.3 g/g WCM의 농도로 첨가했을 때의 결과와 동일한 경향을 보였다.

필름의 기계적 성질 중 신장특성 판별에 대한 실험 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 첨가된 가소제가 0.3 g/g WCM의 sorbitol인 경우 혼합원료 중 유청분말의 함량이 증가할수록 가소율이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 가교제로써 sodium citrate를 첨가한 처리구의 경우 유청분말과 sodium caseinate의 비율이 50:50인 경우만 제외하고는 sodium citrate 0.5%이상에서 가소율이 50%이상으로 나타났다. 가소제로써 sorbitol을 0.4 g/g WCM의 농도로 첨가한 경우 가교제가 %가소성에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 판단

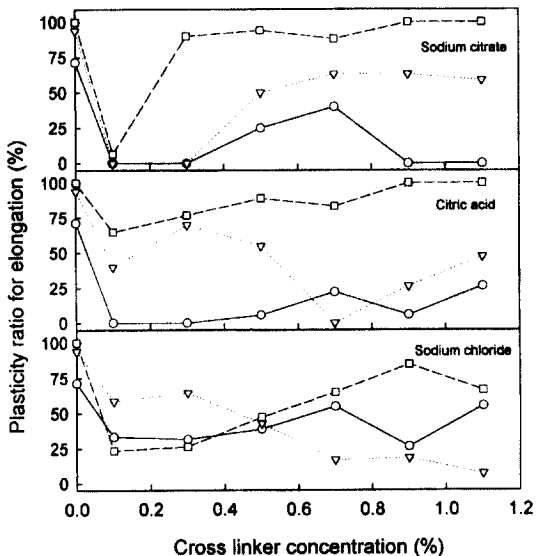


Fig. 4. Effects of cross linkers on plasticity ratio of the films with various whey powder contents and sorbitol 30% at pH 10. ○—○: whey powder:sodium caseinate=50:50, ▽—▽: whey powder:sodium caseinate=60:40, □—□: whey powder:sodium caseinate=70:30

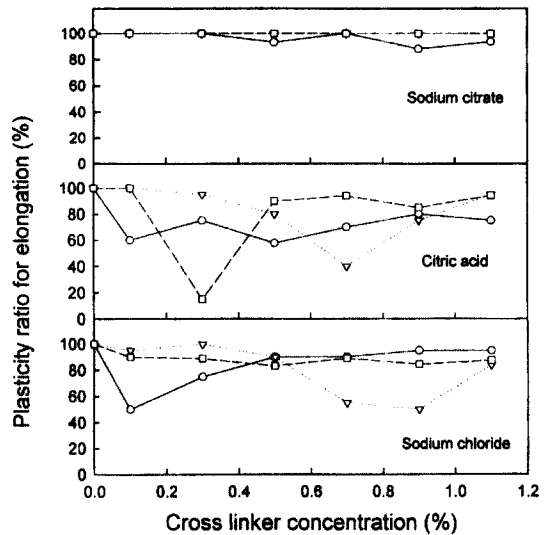


Fig. 5. Effects of cross linkers on plasticity ratio of the films with various whey powder contents and sorbitol 40% at pH 10. ○—○: whey powder:sodium caseinate=50:50, ▽—▽: whey powder:sodium caseinate=60:40, □—□: whey powder:sodium caseinate=70:30

되어진다.

따라서 위의 결과를 볼 때 필름의 기계적 성질 중 인장강도에 대한 가교제의 영향은 sorbitol을 0.3 g/WCM의 농도로 첨가하여 제조한 필름의 경우 sodium citrate의 효과가 가장 컸으며, sorbitol을 0.4 g/g WCM의 농도로 첨가하여 제조한 필름의 경우에 있어서는 sodium chloride의 효과가 가장 큰 것으로 나타났다.

요 약

본 연구는 산업 부산물인 유청분말과 필름 matrix를 보조하는 sodium caseinate를 혼합 이용하여 생고분자 필름을 제조하기 위한 필름용액의 최적 pH를 결정하였으며, 각기 다른 혼합비의 유청분말-sodium caseinate 혼합물로 제조한 생고분자필름의 기계적 성질에 미치는 가소제의 영향을 조사하고, 유청분말의 혼합비율을 높게 하였을 때 나타나는 낮은 필름의 기계적 성질을 가교제를 첨가하여 개선함으로써 최대한 유청분말을 이용할 수 있는 혼합비율과 제조조건을 결정하였다. 필름제조 결과, 유청분말과 sodium caseinate의 혼합비율이 70:30까지 필름으로써의 기계적 기능을 부여했으며, 그 이상의 유청분말 함량에서는 유청분말 중의 높은 lactose의 함량에 기인한 끈적거리는 현상이 나타나 기계적 성질에 대한 실험을 할 수 없었다. pH에 따른 필름의 성상은 필름의 pH가 5.0 이하이었

을 때에는 필름용액이 겔화되어 유리판에 부을 수가 없었으며, pH 6.0과 7.0일 경우에는 필름용액 중 원료 단백질이 완전히 용해되지 않아 입자가 존재하였다. 필름용액의 pH를 10.0으로 조절하였을 때 최대 인장강도(TS)와 최대 신장률(E)이 각각 15.2 MPa과 191.8 %를 보여 가장 필름형성에 적합한 pH로 나타났다. 가소제로서 glycerol의 사용은 부적합한 것으로 나타났으며, 가소제로서 sorbitol을 필름원료 혼합물의 30%와 40%로 첨가하였을 때 제조된 필름의 최대 인장강도는 각각 10.8 MPa과 6.6 MPa로, 또한 최대 신장률은 각각 96.5%와 149.7%로 나타나 가장 필름형성에 적합한 것으로 나타났다. 필름의 기계적 성질에 미치는 가교제의 영향은 가소제로서 sorbitol 30%를 사용하였을 때에는 sodium citrate가, 가소제로서 sorbitol 40%를 사용하였을 때는 sodium chloride가 가장 많은 영향을 주는 것으로 나타났다. 결론적으로 본 연구에서는 필름용액의 pH를 10.0으로 조절하고 가소제와 가교제를 첨가함으로써 혼합원료 중 유청분말의 비율을 70%까지 사용하여 양호한 기계적 성질을 지닌 생고분자 필름을 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 농림부에서 시행한 1996년도 농림수산특정연구사업의 지원으로 수행된 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

문헌

- Guilbert, S.: Technology and application of edible protective films. In *Food Packaging and Preservation, Theory and Practice*. Mathlouthi, M. (ed.). Elsevier Applied Science Pub. Co., London, England, p. 371. (1986)
- Gennadios, A. and Weller, C.L.: Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Technol.*, **44**, 63-69 (1990)
- Kester, J.J. and Fennema, O.: Edible films and coatings: a review. *Food Technol.*, **40**, 47-59 (1986)
- Cosler, H.B.: Prevention of staleness, rancidity in nut meats and peanuts. *The Peanut J. and Nut World*, **37**, 10-11, 15 (1958)
- Trezza, T.A. and Vergano, P.J.: Grease resistance of corn zein coated paper. *J. Food Sci.*, **59**, 912-915 (1994)
- Avena-Bustillos, R.J., Cisneros-Zevallos, L.A., Krochta, J.M. and Saltveit, M.E.: Optimization of edible coatings on minimally processed carrots using response surface methodology. *Trans. ASAE*, **36**, 801-805 (1993)
- Dagleish, D.G.: Milk proteins-chemistry and physics. In *Food Proteins*. P.F. Fox and J.J. Condon (ed.). Appl. Sci. Publ., London, England, p. 155. (1982)
- Maynes, J.R. and Krochta, J.M.: Properties of edible films from total milk protein. *J. Food Sci.*, **59**, 909-911 (1994)
- McHugh, T.H. and Krochta, J.M.: Milk-protein-based edible films and coatings. *Food Technol.*, **48**, 97-103 (1994)
- McHugh, T.H. and Krochta, J.M.: Sorbitol- vs glycerol-plasticized whey protein edible films: Integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 841-845 (1994)
- Parris, N., Coffin, D.R., Joubran, R.F. and Pessen, H.: Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic films. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1432-1465 (1995)
- Chen, H.: Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *J. Dairy Sci.*, **78**, 2563-2583 (1995)
- Fairly, P., Monahan, F.J., German, J.B. and Krochta, J. M.: Mechanical properties and water vapor permeability of edible films from whey protein isolate and sodium dodecyl sulfate. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 438-443 (1996)
- ASTM: 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 (1991)
- Park, J.W. and Park, H.J.: Effect of solvent, pH and salt on water vapor permeability and mechanical properties of sodium caseinate films. *Foods and Biotechnology*, **6**, 256-260 (1997)
- Brandenburg, A.H., Weller, C.L. and Testin, R.F.: Edible films and coatings from soy protein. *J. Food Sci.*, **58**, 1086-1089 (1993)

(1998년 3월 5일 접수)