

## 가공조건이 명태어분단백질 필름의 인장강도와 색에 미치는 영향

유병진 · 심재만  
강릉대학교 식품과학과

### Effects of processing conditions on tensile properties and color of Alaska Pollack meal protein isolate film

Byeong-Jin YOU and Jae-Man SHIM  
Department of Food Science, Kangnung National University,  
Kangnung 210-702, Korea

The tensile properties and color of fish meal film under various processing conditions were measured to obtain basic data for biodegradable Alaska Pollack meal protein isolate (APMPI) film. The tensile strength and the elongation of APMPI film were increased with casting volume of APMPI solution but those of APMPI film were weakened with the addition of glycerol amount as well as reduction of pH values. In case of adding various plasticizer, the tensile strength of film was increased in order as follows: sorbitol, polyethylene glycol and glycerol. The elongation was increased in order of polyethylene glycol, sorbitol and glycerol. The tensile strength of film increased with increment of APMPI concentration, but the elongation of film was not affected by APMPI concentration. The tensile strength of APMPI film was decreased with the increment of relative humidity but its elongation was increased with the increment of relative humidity. Not only lightness and yellowness of film added with sorbitol but also redness and total different color of film added with polyethylene glycol showed the highest value in Hunter color system.

**Key words:** Tensile strength, Elongation, Fish protein film

#### 서 론

오늘날 인류가 처한 가장 심각한 문제중의 하나가 환경문제이다. 환경파괴의 원인은 각종 폐기물로부터 야기되며 인구증가와 소득증대에 따른 생활수준 향상으로 쓰레기 배출량이 매년 큰 폭으로 증가되고 있어 전세계적으로 심각한 문제로 부상되고 있다. 각종 폐기물이나 쓰레기 중에서 플라스틱 포장재의 오염문제가 대두되면서 세계 여러 나라에서는 플라스틱 포장재의 사용 및 폐기에 관한 법적인 규제를 강화하고 있다 (Weller, 1996).

플라스틱 포장재에 의한 공해 문제의 해결을 위한 대안중의 하나는 생분해성 포장재의 이용이다. 생분해성 포장재는 토양에서 유기적으로 분해되는 환경 친화성 소재로 근래에 광범위하게 연구되고 있고, 플라스틱 포장재의 사용에 따른 쓰레기 문제와 환경오염에 대한 문제점을 해결할 수 있어 생분해성 포장재의 사용이 관심을 끌고 있다 (Taylor, 1979).

현재 생분해성 필름을 형성할 수 있는 protein hydrocolloids의 소재로 연구되고 있는 단백질로는 소맥 gluten, 옥수수 zein, 대두 단백질, 쌀단백질, 콜라겐, 젤라틴, 유청단백질, 달걀 albumin, 우유카세인, 면실단백질 등이 있다 (Gennadios, 1996).

단백질 필름의 인장강도는 단백질 사슬 상호간의 결합력에 따라 영향을 받으므로 단백질 분자 상호작용에 관련된 결합에 영향을 미치는 pH의 변화, 염과 용매의 첨가, 열처리 등이 단백질필름의 인장강도에 영향을 미치는 요인으로 작용한다 (Cheftel et al., 1985). Lieberman and Gilbert (1973)는 sorbitol, glycerol 및 polyethylene glycol같은 가소제를 생분해성 필름 제조 시에 첨가하면 단백질분자간의 수소결합을 감소시키고 분자상호간의 공간을 증가시켜 인장강도를 감소시킨다고 하였다. 또한 소맥 gluten 필름에

서는 단백질의 측쇄결합제로 알려진 glutaraldehyde를 필름 제조 시에 첨가하면 필름의 인장강도를 증가시킨다고 하였다 (Gennadios and Waller, 1992), Gennadios et al. (1993)은 단백질 hydrocolloid를 알칼리용액 (pH 9~13)으로 조절하여 제조한 필름이 산성 (pH 2~4)으로 조절하여 제조한 필름보다 인장강도가 높다고 하여 단백질 필름의 인장강도에 영향을 미치는 주된 요인들이 단백질 분자의 용해도라고 보고하고 있다.

본 연구는 어분단백질을 가식성이면서 생분해성의 필름으로 제조하기 위한 기초자료를 얻음 목적으로 필름가공조건에 따른 어분단백질 필름의 인장강도와 색에 미치는 영향을 검토하였기에 보고하는 바이다.

#### 재료 및 방법

##### 재 료

명태어분단백질 (Alaska Pollack meal protein isolate, AP-MPI)의 제조; 현대 특수사료 주식회사 (강원도 강릉시 하시동 소재)에서 구입한 명태어분을 재료로하여 Wolf and Cowan (1975)의 방법에 따라 Fig. 1에 도시한 공정으로 제조하였다. 곧, 명태어분에 0.2N NaOH 용액을 가하여 60°C 항온수조에서 3시간 가열 추출한 뒤 원심분리 하였다. 원심 분리하여 얻은 상층액은 pH를 조절하여 단백질을 침전시킨 후에 원심분리하여 단백질을 회수하고, 다시 pH 11로 조절된 물에 회수된 단백질을 용해시키고 2N HCl로 중화한 후에 진공 동결하여 본 실험에 사용하였다.

APMPI 필름의 조제; 필름은 Fig. 2에 나타난 방법에 따라 제조하였다. 곧, APMPI를 일정한 농도별로 용해시킨 후 pH를 조절하고 가소제를 첨가하여 100 ml로 정용한 용액을 60°C 항온수조에

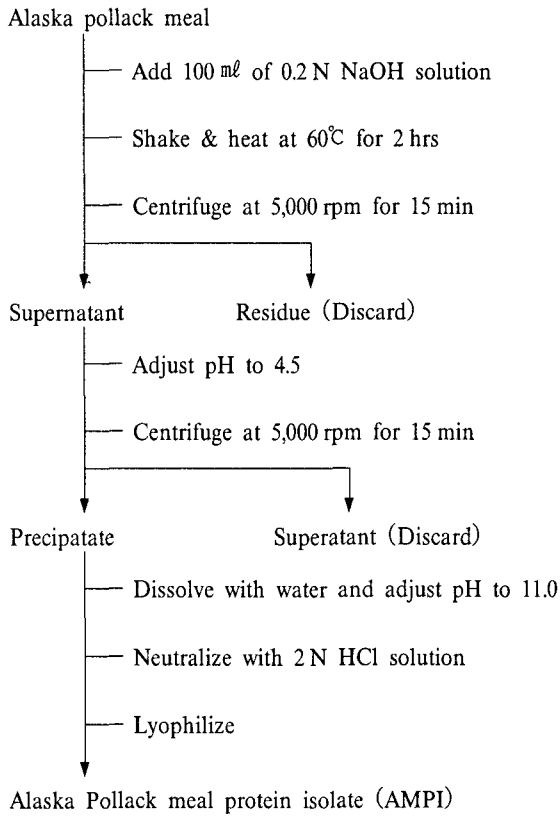


Fig. 1. Diagram for preparation of Alaska Pollack meal protein isolate.

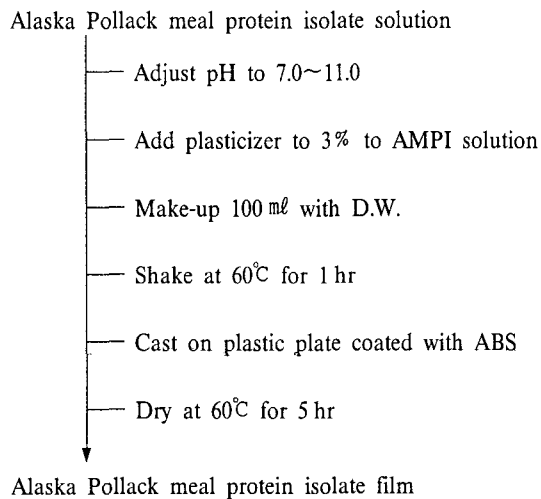


Fig. 2. Diagram for preparation of Alaska Pollack meal protein isolate film.

서 10분 동안 교반하였다. 그 다음 ABS로 코팅된 플라스틱 판에 캐스팅하여 60°C에서 건조 시켰다. 조건을 달리하여 필름을 제조할 때의 기본적인 조건은 각각 APMPI 7%, 가소제 (glycerol, D-sorbitol, polyethylene glycol) 3%, pH 11, 캐스팅량 40 ml로 하였다. 가소제 종류별 필름의 제조는 glycerol (Sigma Co., MW=92.09),

D-sorbitol (Sigma Co., MW=182.12), polyethylene glycol (Sigma Co., MW=400)을 사용하여 APMPI 5%, 가소제 2.5%, pH 11로 하여 40 ml씩 캐스팅하였다.

방 법

인장강도와 신장률의 측정; 인장강도 및 신장률은 ASTM (1995)의 방법에 따라 rheometer (Fudo, VRN 2010J, Japan)로써 측정하였다. 조제된 필름을 가로 1.5 cm, 세로 3 cm의 실험규격으로 조정하고 부란기 (상대습도 53%, 25°C)에서 24시간 동안 안정화시킨 후 측정하였다. 특히 신장률은 필름을 신장시켜 절단될 때까지 늘어난 필름의 길이 (길이의 증가분)에 대한 원래 필름의 길이의 백분율로 나타내었다. 또한 상대습도에 따른 필름의 인장강도와 신장률은 20°C의 부란기에서 포화염용액 (Lithium Chloride, Magnesium Nitrate, Sodium Chloride)으로 상대습도를 각각 11, 54 및 75%로 조절하여 측정하였다.

필름의 두께와 색도의 측정; 필름의 두께는 Micrometer (Teclock, Jeweled, Japan)로써 원반모양의 필름의 중심으로부터 5 mm 떨어진 위치와 이것의 대칭되는 8곳을 반복 측정하여 평균하였다. 또한 조제된 필름의 표면의 색도는 직시 색차계 (CR-300, Minolta, Japan)로 L (명도), a (적색도), b (황색도), ΔE (전체적 색차) 값을 측정하여 산출하였다.

실험 data 통계처리; 모든 실험 data의 통계처리는 Duncan's multiple range test로 평균간의 유의성, 표준편차 및 상관성을 SPSS (SPSS inc., USA, 1997) program을 사용하여 검정하였다.

결과 및 고찰

캐스팅량과 APMPI의 농도에 따른 인장강도와 신장률  
캐스팅량과 APMPI의 농도에 따른 필름의 인장강도의 변화를 각각 Fig. 3에 나타내었다. 캐스팅량이 20 ml일 때 인장강도는 0.167 Mpa로 가장 낮은 값을 나타내다가 30, 40 및 50 ml로 증가함에 따라 0.223, 0.246 및 0.435 Mpa로 증가하였다.

APMPI의 농도가 5와 7%일 때 인장강도는 각각 0.102 및 0.156 Mpa로 약간 증가를 보이다가 10와 12%일 때 각각 0.462 및 0.942 Mpa로 급격한 증가를 보였다. Gennadios와 Weller (1992)은 소맥 gluten 필름에서 단백질 함량이 높을 때 인장강도가 높다는 보고로 미루어보아 캐스팅량의 증가와 APMPI의 농도가 증가할수록 캐스팅된 필름용액이 건조될 때 단백질 polymer chains의 상호분자간 결합이 증가하여 인장강도가 증가하는 것으로 판단된다.

캐스팅량과 APMPI의 농도에 따른 필름의 두께와 신장률을 Table 1에 나타내었다. 캐스팅량이 20, 30, 40 및 50 ml로 증가함에 따라 필름의 두께는 0.131, 0.309, 0.346 및 0.421 mm로 증가하고 두께가 증가함에 따라 신장률도 증가하는 경향을 보였다. 그리고 APMPI의 농도가 5, 7, 10 및 12% 증가함에도 불구하고 필름의 두께는 0.274~0.368 mm 사이로 일정한 경향을 나타내지 아니하였으며 신장률은 58.34~78.34% 사이를 나타내었다.

Glycerol 농도와 pH에 따른 인장강도와 신장률

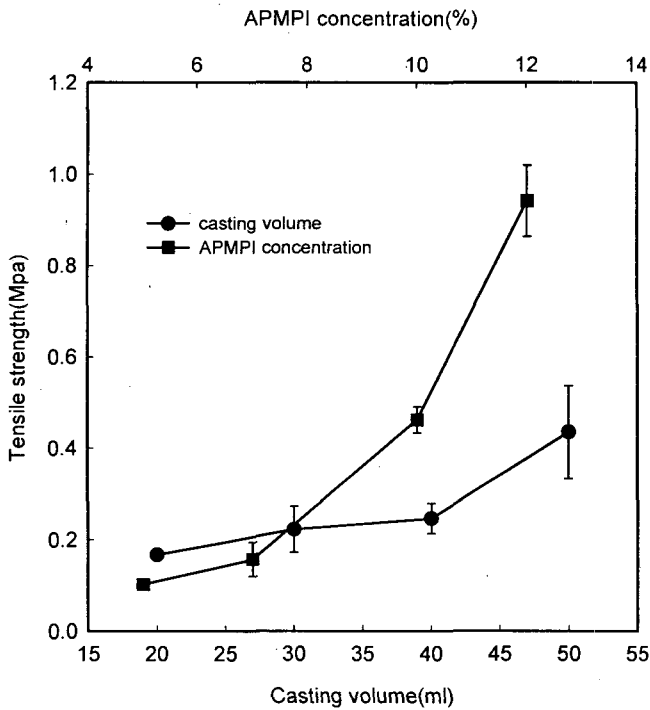


Fig. 3. Effects of casting volume and APMPPI concentration on tensile strength of fish meal protein isolate film.

Table 1. Thickness and elongation of APMPPI films with different preparation conditions.

Condition	Film thickness (mm)	Elongation (%)	
Casting volume (ml)	20	0.131 <sup>1)</sup> ± 0.029 <sup>2)</sup>	77.50 ± 3.54
	30	0.309 ± 0.058	70.00 ± 5.77
	40	0.346 ± 0.031	76.67 ± 5.77
	50	0.421 ± 0.046	100.00 ± 0.00
APMPPI concentration (%)	5	0.368 ± 0.009	73.33 ± 3.34
	7	0.288 ± 0.050	58.34 ± 4.72
	10	0.307 ± 0.019	72.22 ± 5.09
	12	0.274 ± 0.006	78.34 ± 2.35
Glycerol (%)	1.5	0.314 <sup>1)</sup> ± 0.048	41.67 ± 5.98
	2.0	0.330 ± 0.012	66.67 ± 4.72
	2.5	0.345 ± 0.010	71.67 ± 7.08
	3.0	0.359 ± 0.010	56.67 ± 5.77
pH	7.0	0.355 ± 0.016	36.37 ± 4.72
	8.5	0.347 ± 0.005	40.00 ± 4.71
	9.5	0.309 ± 0.016	68.34 ± 8.24
	11.0	0.375 ± 0.004	60.00 ± 4.71

Values represent means of three replicates<sup>1)</sup> and standard deviation<sup>2)</sup>

가소제의 농도와 pH가 필름의 인장강도에 미치는 영향을 조사한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 가소제인 glycerol 농도가 1.5 및 2.0%일 때 0.878 Mpa에서 0.412 Mpa로 급격한 감소를 보였고, 2.5

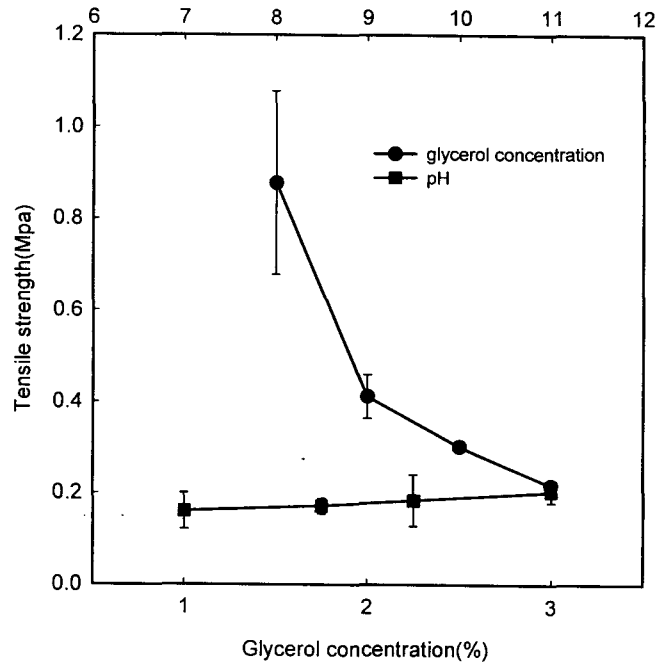


Fig. 4. Effects of glycerol concentration and pH on tensile strength of APMPPI films.

및 3.0%일 때 0.302 Mpa에서 0.217 Mpa로 약간 감소를 보였다. 이와 같은 결과로 미루어보아 가소제는 분자 상호간의 공간을 증가시키고 중합체 사슬간의 결합력을 감소시키기 때문에 (Banker, 1996) 단백질 필름의 인장강도는 가소제인 glycerol 농도가 증가할수록 감소된 것으로 사료된다. 그리고 glycerol이 가소제로써의 작용뿐만 아니라 보습제로도 작용하므로 보습력으로 인한 필름의 수분량을 증가시키는 효과에서도 또한 기인되는 것으로 생각된다. 가소제의 양이 증가할수록 인장강도가 소맥분리단백질이나 소맥 gluten 필름에서 감소한다고 보고하고 있어 본 실험의 결과를 뒷받침해 준다 (Mchugh and Krochta, 1994 ; Park et al., 1992).

필름 용액을 pH 7, 8.5, 9.5 및 11로 조절하고 필름의 인장강도를 측정된 결과 각각 0.161, 0.172, 0.184 및 0.203 Mpa로 다소 증가하는 경향을 보였다. pH 4, 5 및 6에서는 APMPPI의 등전점이 가까와 단백질 응고가 일어나기 때문 (Cheftel et al., 1985)에 필름을 형성하기 위한 콜로이드 용액을 제조할 수 없었다. 인장강도에 영향을 주는 것으로는 단백질 분자 상호간의 disulfide결합, 소수성 상호작용 및 수소결합으로 (Farnun et al., 1976) 알려져 있는 것으로 미루어 볼 때 pH 7~11 범위에서 pH가 증가함에 따라 필름의 인장강도가 증가하는 것은 pH가 등전점에서 멀어질수록 단백질의 용해도 증가와 unfolding의 증가로 인한 sulfurhydryl기와 소수성 그룹들이 노출로 인해 필름용액 건조 시에 disulfide와 소수성 결합을 형성하여 (Gennadios et al., 1993) 치밀한 필름 조직을 형성하기 때문으로 생각된다.

Glycerol의 농도와 단백질용액의 pH에 대한 필름의 두께와 신장률을 Table 1에 나타내었다. Glycerol 농도가 1.5, 2.0, 2.5 및 3.0%일 때 필름의 두께는 0.314~0.359 mm이고 신장률은 각각 41.67, 66.67, 71.67 및 56.67%로 나타나 glycerol 농도가 2.5%일 때 필름

의 신장률이 가장 큰 것으로 나타났다. 가소제의 첨가량이 증가할 수록 소맥 분리단백질과 소맥 gluten 필름에서도 신장률이 증가한다는 보고 (Muchugh and Krochta, 1994 ; Park et al., 1992)는 본 실험의 결과를 보충해주었다. 단백질용액의 pH가 7.0, 8.5, 9.5 및 11.0일 때 필름의 두께는 0.309~0.375 mm로 나타났으며 신장률은 각각 36.37, 40.00, 68.34 및 60.00으로 pH가 증가함에 따라 증가하다가 pH 11에서는 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

가소제의 종류에 따른 인장강도와 신장률의 변화

가소제 종류에 따른 필름의 인장강도와 신장률의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Glycerol과 polyethylene glycol 첨가 필름에서는 각각 90 및 177 Kpa를 나타내었지만 sorbitol 첨가 필름에서는 524 Kpa로 가장 높은 인장강도를 보였다.

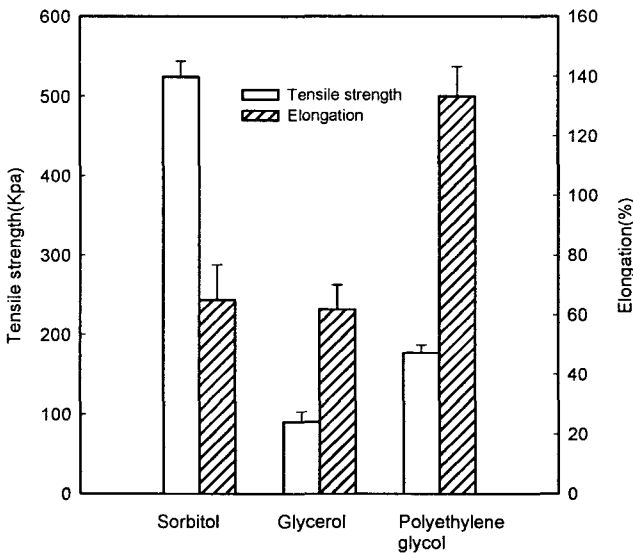


Fig. 5. Effects of plasticizers on tensile properties of AP-MPI films.

신장률은 sorbitol, glycerol 및 polyethylene glycol 첨가 필름에서 각각 65.0, 61.7 및 133.3%를 나타내었다. 소맥 gluten과 옥수수 zein 단백질 필름에서 같은 농도의 glycerol, polyethylene glycol 첨가 필름에서 polyethylene glycol 첨가 필름이 인장강도와 신장률이 높았다는 보고 (Park et al., 1994)는 본 실험과 같은 경향을 보였다. 그러나 달걀알부민 필름에서는 polyethylene glycol 첨가 필름이 sorbitol 첨가 필름보다 인장강도가 높다고 하여 본 실험의 결과 (Gennadios et al., 1996)와는 차이가 있었다. 이와 같은 필름의 기계적 성질에 대한 가소제의 효과는 필름과 가소제의 구조 형태에 크게 영향을 받으며 (Banker, 1966) 이는 가소제의 분자량, 사슬내의 탄소 수, OH기의 수 등에 의해 결정된다고 보고되고 있다 (Park et al., 1993). 본 실험에서 sorbitol이 첨가된 필름이 glycerol이 첨가된 필름보다 인장강도가 크게 나타난 이유는 glycerol과 sorbitol 분자량, 탄소수 때문으로 생각된다.

상대습도 변화에 따른 필름의 인장강도와 신장률의 변화

상대습도 변화에 따른 필름의 인장강도와 신장률을 Fig. 6에 나타내었다. 상대습도가 11%일 때 인장강도가 4.08 Mpa이었던 것이 54 및 75%로 증가함에 따라 각각 0.58 및 0.07 Mpa로 급격한 감소를 보였다. 그러나 신장률은 상대습도가 11, 54 및 75%일 때 각각 15.00, 63.33 및 78.89%로 증가하여 인장강도와 상반된 결과를 보였다. 상대습도의 증가에 따른 필름의 인장강도의 감소와 신장률의 증가는 높은 상대습도에서 필름제조시 첨가한 가소제의 높은 친수성으로 인하여 필름의 수분함량이 증가하였기 때문이라 사료되며 친수성 단백질 필름의 물리적 성질은 외부습도 및 수분함량에 따라 크게 변함을 알 수 있었다.

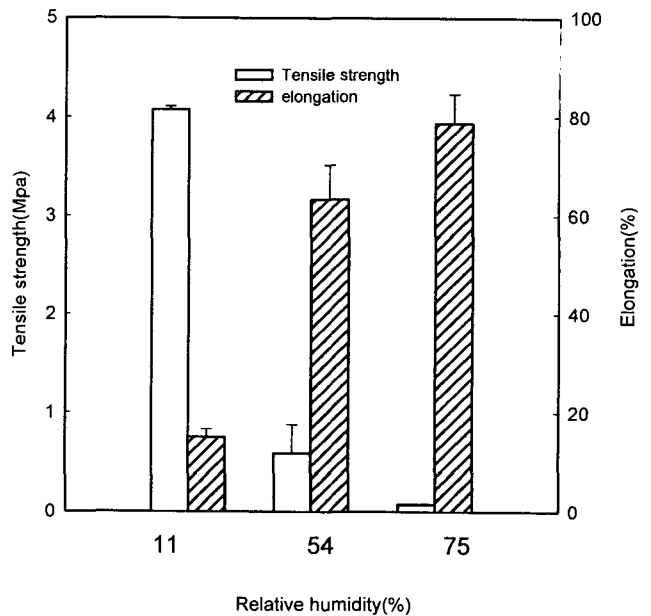


Fig. 6. Effects of relative humidity on tensile properties of AP-MPI films.

필름의 색

가소제 종류별 조건에 따라 만들어진 필름을 Hunter system에서 L (밝기), a (적색도), b (황색도) 및 전체적인 색차 ( $\Delta E$ )의 측정결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타나 색의 L (밝기)은 sorbitol, glycerol, polyethylene glycol 첨가 필름이 각각 50.17, 46.76 및 43.41로 sorbitol 첨가 필름이 가장 높았고, a (적색도)

Table 2. Hunter color values (L, a, and b) and total color differences ( $\Delta E$ ) of AP-MPI films with addition of various plasticizers.

Plasticizer	L	a	b	$\Delta E$
Sorbitol	50.17	8.57	24.16	31.07
Glycerol	46.76	10.14	22.45	54.70
Polyethylene glycol	43.41	11.07	21.54	57.20

는 각각 8.57, 10.14 및 11.07로 polyethylene glycol 첨가 필름이 가장 높았다. 그리고 b (황색도)는 각각 24.16, 22.45 및 21.54로 sorbitol 첨가 필름이 가장 높았었다. 전체적인 색의 차이 ( $\Delta E$ )는 sorbitol, glycerol, polyethylene glycol 첨가 필름이 각각 31.07, 54.70 및 57.20으로서 sorbitol을 첨가하여 만든 필름이 가장 밝은 색을 보였다.

## 요 약

생분해성이며 가식성 어분 단백질 필름을 가공하기 위한 기초 자료로써 명태어분 단백질 필름의 가공조건에 따른 인장강도, 신장률 및 색의 변화를 측정된 결과는 다음과 같다.

명태어분단백질 용액의 캐스팅량이 증가할수록 명태어분단백질 필름의 인장강도와 신장률은 증가하였다. 반면 glycerol의 첨가량이 증가하고, 명태어분단백질 용액의 pH가 낮을수록 필름의 인장강도와 신장률은 떨어졌다. 가소제의 종류별에 따른 인장강도는 sorbitol, polyethylene glycol 및 glycerol 첨가 필름의 순으로 높게 나타났으며, 신장률은 polyethylene glycol 첨가 필름이 가장 높았고 sorbitol 및 glycerol 첨가 필름은 서로 비슷하였다. 명태어분단백질 용액의 농도가 진할수록 필름의 인장강도도 증가하였으나, 신장률은 비슷한 경향을 나타내었다. 상대습도를 달리하여 필름을 저장한 결과 상대습도가 높을수록 인장강도는 감소하였고 신장률은 증가하였다. 가소제의 종류가 필름의 색에 미치는 효과에서 L (밝기)과 b (황색도)는 sorbitol 첨가 필름이 가장 높았고, a (적색도)와 전체적인 색의 차이 ( $\Delta E$ )는 polyethylene glycol 첨가 필름이 가장 높았다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단지정 강릉대학교 동해안 해양생물자원 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

## 참 고 문 헌

- ASTM. 1995. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-95a. In Annual Book of American Standard Testing Method, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- Banker, G.S. 1996. Film coating theory and practice. J. Pharm. Sci., 55, 81~86.
- Cheftel, J.C., J. Cuq and D. Lorient 1985. Amino acids, peptides, and protein. In *Food Chemistry*, 2nd ed. Fennema, O.R. (Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 245.
- Farnun, C., D.W. Stanley and J.J. Gray. 1976. Protein-lipid interactions in soy films. Can. Inst. J. Food Sci. Technol., 9, 201~207.
- Gennadios, A. 1996. Protein-based film and coating technology. Food Sci. Ind., 29, 9~14.
- Gennadios, A. and C.L. Weller. 1992. "Tensile strength increase of wheat gluten film." ASAE Paper No. 92-6517, presented at the 1992 International Winter Meeting, American Society of Agricultural Engineers, December 15~18, Nashville, TN.
- Gennadios, A., A.H. Brandenburg, C.L. Weller and R.F. Testin. 1993. Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films. J. Agric. Food Chem., 41, 1835~1838.
- Gennadios, A., C.L. Weller, M.A. Hanna and G.W. Froning. 1996. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. J. Food Sci., 61, 585~588.
- Lieberman, E.R. and S.G. Gilbert. 1973. Gas permeation of collagen films as affected by cross-linkage, moisture, and plasticizer content. J. Polymer Sci., 41, 33~39.
- Mchugh, T.H. and J.M. Krochta. 1994. Sorbitol vs glycerol plasticized whey protein edible films: Integrated oxygen permeability and tensile strength property evaluation. J. Agric. Food Chem., 42, 841~845.
- Park, H.H., C.L. Weller, P.J. Vergano and R.F. Testin. 1992. Factors affecting barrier and mechanical properties of protein-based edible, degradable films. Presented at Ann. Mtg., Inst. of Food Technologists, New Orleans, LA, June 20~24.
- Park, H.J., C.L. Weller, P.J. Vergano and R.F. Testin. 1993. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. J. Food. Sci., 58, 1361~1364.
- Park, H.J., J.M. Bunn, C.L. Weller, P.J. Vergano and R.F. Testin. 1994. Water vapor permeability and mechanical properties of grain protein-based films as affected by mixtures of polyethylene glycol and glycerin plasticizers. Trans. ASAE, 37, 1281~1285.
- SPSS Inc. 1997. SPSS base 7.5 for window, SPSS inc., Chicago, IL., USA.
- Taylor, L. 1979. Degradable plastics solution or illusion. Chemtech., September, 542~547.
- Weller, C.L. 1996. An overview on the need and potential of biopolymer-based films for food and industrial uses. Korean Food Sci. & Ind., 29, 2~8.
- Wolf, W.J. and J.C. Cowan. 1975. Soybeans as a food source. ed. CRC. Press, Cleveland, OH.

2000년 7월 6일 접수

2000년 9월 16일 수리