

## 도복미를 이용한 쌀 단백질 복합 필름의 제조

한운정 · 이원종<sup>1</sup> · 신진철<sup>2</sup> · 김영준<sup>3</sup> · 김석신\*

가톨릭대학교 식품영양학과, <sup>1</sup>강릉원주대학교 식품영양학과, <sup>2</sup>농촌진흥청 국립식량과학원,  
<sup>3</sup>연세대학교 생명과학기술학부

## Rice Protein Composite Films from Lodged Rice

Youn-Jeong Han, Won-Jong Lee<sup>1</sup>, Jin-Chul Shin<sup>2</sup>, Young-Joon Kim<sup>3</sup>, and Suk-Shin Kim\*

Department of Food Science and Nutrition, The Catholic University of Korea

<sup>1</sup>Department of Food and Nutrition, Gangneung-Wonju National University

<sup>2</sup>National Institute of Crop Science, RDA

<sup>3</sup>Division of Bioscience and Technology, Yonsei University

**Abstract** This study was performed to extract rice protein from milled rice that is either lodged or unlodged, in order to prepare composite films by mixing the protein with curdlan or  $\kappa$ -carrageenan (3:0, 2:1, 1.5:1.5, 1:2, 0:3), and to compare the physical properties of the films. In the case of rice protein/curdlan composite films, tensile strengths increased with increasing curdlan content but water vapor permeabilities decreased, while, elongations showed a maximum at a mixing ratio of 1.5:1.5. In the case of rice protein/ $\kappa$ -carrageenan composite films, tensile strengths increased with increasing  $\kappa$ -carrageenan content but elongations decreased, while water vapor permeabilities showed no tendency. Overall, there were no significant differences in the physical properties of composite films between lodged rice and unlodged rice.

**Key words:** lodged rice, rice protein composite films, physical properties, curdlan,  $\kappa$ -carrageenan

## 서 론

우리나라의 경우 태풍 등 풍수해에 의해 수확을 앞둔 벼가 쓰러지는 도복 피해를 입는 경우가 많으며, 도복은 쌀의 수확량 감소를 초래할 뿐만 아니라 쌀의 품질과 식미에도 좋지 않은 영향을 끼친다(1,2). 최근의 지구 온난화에 따른 기상이변과 풍수해 발생은 앞으로도 계속 일어날 것이며 풍수해에 따른 벼의 도복 피해도 자주 반복될 것으로 예상된다. 이에 따라 품질이 저하된 도복미를 가공하여 다른 용도로 활용하기 위한 다각적인 연구가 필요한 실정이다.

쌀의 부산물 활용과 관련된 연구로서, 쉐미를 이용한 고단당 쌀 물엿과 고단백질 쌀 분말 제조 연구(3), 쌀가루를 이용한 가식성 필름 연구(4), 미강에서 기름과 단백질의 추출 연구(5), 미강 단백질을 이용한 단백질 자원의 개발(6), 미강에서 추출한 식이섬유를 이용한 제빵 연구(7), 미강 단백질을 이용한 가식성 필름 연구(8-10), 미강 단백질을 이용한 현미 코팅 연구(11) 등이 있다. 그러나 도복미를 이용한 쌀 단백질 복합 필름 제조 연구는 시도된 바 없다.

이에 따라 본 연구에서는 도복 백미로부터 쌀 단백질을 추출하고 이를 이용하여 가식성 필름을 제조하였다. 다만, 쌀 단백질

단독 필름은 PVDC와 같은 플라스틱 필름이나 대두 단백질 필름보다도 물리적 강도가 작기 때문에(8), 물리적 강도와 더불어 유연성을 보완하기 위한 목적으로 curdlan(12) 또는  $\kappa$ -carrageenan(13)을 혼합하여 물리적 성질을 개량한 쌀 단백질 복합 필름을 제조하였다. 또한 무도복 백미에서 추출한 쌀 단백질로 복합 필름을 제조하여 물리적 성질도 비교하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

출수 후 30일부터 15일 동안 인위적으로 도복한 다산벼와 도복하지 않은 다산벼를 수확하여 수분함량 15%로 일광 건조한 벼 시료를 농촌진흥청으로부터 제공받았다. 이 벼를 현미기(Satake, THU35A, Satake Corp., Hiroshima, Japan)와 정미기(Satake, MCM250, Satake Corp., Hiroshima, Japan)로 도정하여 백미 시료로 만들어 실험에 사용하였다.

고온액화용  $\alpha$ -amylase (Termamyl 120L, enzyme activity 120 KNU/g, Novozymes A/S, Bagsvaerd, Denmark)는 Novo Nordisk Korea에서 구입하였고, curdlan은 Takeda화학(Takeda Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan)에서 구입하였으며,  $\kappa$ -carrageenan은 (주)한국카라겐(순천, 한국)에서 제공받았고, polyethylene glycol(PEG) 400은 Sigma사(St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 실험에 사용하였다.

### 쌀 단백질 복합 필름 제조

백미에서 쌀 단백질을 추출하기 위해 Morita와 Kiriyama의 방법(14)을 사용하였다. 우선 백미를 Udy cyclone mill(Udy Corpo-

\*Corresponding author: Suk-Shin Kim, Department of Food Science and Nutrition, The Catholic University of Korea, Buchon, Gyeonggi 422-743, Korea

Tel & Fax: 82-2-2164-4316

E-mail: kimsukshin@catholic.ac.kr

Received April 28, 2010; revised July 2, 2010;

accepted July 2, 2010

ration, Fort Collins, CO, USA)로 60 mesh로 분쇄한 후, 얻어진 쌀가루 400 g을 물 1,200 mL와 혼합하고(쌀가루:물 1:3) Termamyl 120 L 효소 5 mL를 가하여 97°C에서 2시간동안 액화와 호화를 동시에 행하였다. 이때 Termamyl 120 L 효소의 안정성을 위하여  $Ca^{++}$ 이온을 50 ppm 첨가하였다. 전분 분해 종료 후 cheese cloth로 여과하여 잔사를 얻었고, 이 잔사를 끓는 물로 3회 세척하여 잔존 유리당과 효소를 제거하였으며, 99% ethanol로 3회 세척하여 잔존 지질을 제거한 다음 실온에서 건조하여 농축 쌀 단백질(rice protein concentrate, RPC)로 하였다. RPC의 단백질 함량은 도복 백미의 경우 65.3%, 정상 백미의 경우 66.1%이었다. 우리나라 백미의 단백질은 알칼리 용해성 glutelin 70-85%, 염 용해성 globulin 10-12%로 구성되어 이들이 전체 단백질의 85-92%를 차지한다(15). RPC 1 kg을 물 2 L에 넣고, 혼합액의 pH를 Paraman 등(16)이 쌀 단백질 추출의 최적 pH라고 보고한 pH 11로 조절한 후 homogenizer(model DTAX600, Heidolph, Co., Kelheim, Germany)로 20,000 rpm에서 5분간 교반하여 고르게 분산시킴으로써 glutelin이 잘 추출되도록 하였다. 그 다음 hot plate에서 계속 가열 교반하면서 온도를 측정하여 85°C에 도달하였을 때 RPC의 1%에 해당하는 양의 NaCl을 첨가하여 globulin이 잘 추출되도록 하였다. NaCl 첨가 후 hot plate에서 가열 없이 5분간 계속 교반한 다음 원심분리기(Biofuge Stratos D370520, Heraeus, Hanau, Germany)를 이용하여 15,000 rpm에서 8분간 원심 분리하여 쌀 단백질 상정액 1 kg을 분리하였다.

쌀 단백질 복합 필름은 curdlan 복합 필름과  $\kappa$ -carrageenan 복합 필름으로 구분하여 Table 1과 같이 혼합하여 제조하였다. 즉, 쌀 단백질/curdlan 복합 필름을 제조하기 위하여 가소제로 glycerol: PEG400(1:1) 1.2 g을 적정량의 증류수에 가하여 섞고 curdlan 일정량을 혼합하여 homogenizer로 20,000 rpm에서 1분간 분산시킨 후 쌀 단백질 상정액 일정량과 혼합하여 100°C에서 15분간 가열 교반하였다. 이때 쌀 단백질 상정액과 curdlan의 비율을 3:0, 2:1, 1.5:1.5, 1:2, 0:3으로 조절하였다. 전체 양이 약 300 g이 되도록 증류수의 양을 조절하고 90°C까지 15분간 가열 교반한 후 homogenizer로 20,000 rpm에서 15분간 분산시킨 후 vacuum pump(model DDA-V152-AA, Diversified Equipment Co. Inc., Lorton, VA, USA)로 탈기한 다음 teflon(BYTAC, Norton, Akron, OH, USA)으로 코팅한 30 cm×30 cm 크기의 유리판에 붓고 35°C incubator에서 건조한 후 떼어내어 사용하였다.

또한 쌀 단백질/ $\kappa$ -carrageenan 복합 필름을 제조하기 위하여 가소제로 glycerol:PEG400(1:1) 1.2 g을 적정량의 증류수에 가하여 섞고  $\kappa$ -carrageenan 일정량을 혼합하여 가열 교반한 후 위의 쌀

단백질 상정액 일정량과 혼합하여 가열 교반하였다. 이때 쌀 단백질 상정액과  $\kappa$ -carrageenan의 비율을 3:0, 2:1, 1.5:1.5, 1:2, 0:3으로 조절하였다. 전체 양이 약 300 g이 되도록 증류수의 양을 조절하고 90°C까지 가열 교반한 후 약 5분간 방치하고나서 teflon(BYTAC, Norton, USA)으로 코팅한 30 cm×30 cm 크기의 유리판에 붓고 35°C incubator에서 건조한 후 떼어내어 사용하였다.

### 쌀 단백질 복합 필름의 물리적 성질 측정

#### 두께 측정

필름의 두께는 1  $\mu$ m의 정밀도를 가진 micrometer(Mitutoyo Co., Tokyo, Japan)로 중심과 주위부분을 10회씩 측정하고 측정결과 각 부위의 상대오차가 5% 이내인 필름만을 물리적 성질 측정에 사용하였다.

#### 인장강도 및 신장율 측정

필름의 인장강도와 신장율은 ASTM D882-88 표준시험법(17)에 따라 폭 2.54 mm×길이 100 mm로 절단하고 25°C, 50% RH 조건에서 48시간 평형 시킨 후 texture analyzer(TX-HD, Stable Micro System, Surrey, UK)를 사용하여 측정하였다. 측정 시 cross head speed는 8.3 mm/sec(500 mm/min), grip separation은 50 mm로 하였다. 9회 반복 실험하여 평균 및 표준편차를 산출하고 인장강도는 MPa로, 신장율은 %로 표시하였다.

#### 수증기 투과도 측정

필름의 수증기 투과도는 일정한 시험조건 하에서 평행한 두 표면 사이에 있는 필름의 단위면적을 통과하는 수분의 시간당 투과속도를 말하는 것으로 투습컵법(18)을 적용하였다. 이때 황산 칼륨을 사용하여 50% RH로 조절한 데시케이터 내에 필름을 25°C에서 48시간 보관한 후 실험에 사용하였다. 증류수를 투습컵 내부에 넣어 RH 100%로 조절하고 각각의 필름을 투습컵에 고정시켰는데 이때 필름과 투습컵 사이의 공기누출을 방지하기 위해 high vacuum grease로 밀봉하였다. 장치된 투습컵을 25°C, 50% RH로 조절한 데시케이터에 보관하면서 시간당 투습컵의 무게감소를 측정함으로써 필름을 투과하는 수증기의 양을 파악하였고 투습컵의 무게 변화는 0.1 mg 단위까지 측정하였다. 수증기 투과 곡선의 기울기를 다음 식에 대입하여 필름의 수증기 투과도를 계산하였으며 3회 반복 실험한 평균값을 취하였다.

$$WVP = \frac{(W \cdot X)}{A \cdot T \cdot (P_1 - P_2)}$$

**Table 1. Experiments for preparing composite films of rice protein extracted from lodged or unlodged milled rice with curdlan or  $\kappa$ -carrageenan**

Fims	Rice protein (g)	Curdlan (g)	$\kappa$ -carrageenan (g)	Glycerol (g)	PEG (g)	Final solution (g)
Rice protein/ curdlan	A	3	0	0	0.6	300
	B	2	1	0	0.6	300
	C	1.5	1.5	0	0.6	300
	D	1	2	0	0.6	300
	E	0	3	0	0.6	300
Rice protein/ $\kappa$ -carrageenan	A	3	0	0	0.6	300
	B	2	0	1	0.6	300
	C	1.5	0	1.5	0.6	300
	D	1	0	2	0.6	300
	E	0	0	3	0.6	300

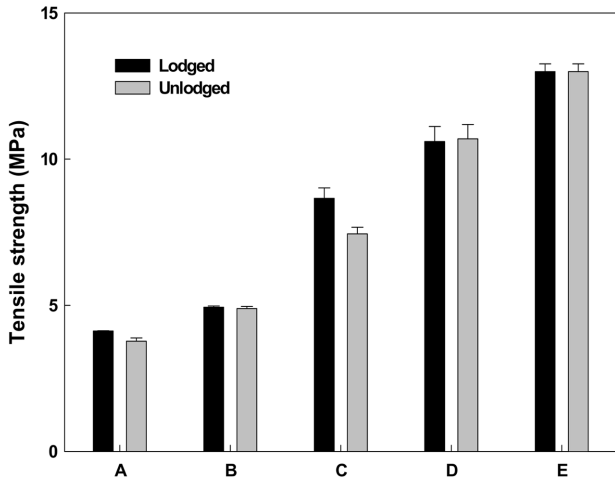


Fig. 1. Tensile strength of composite film of curdlan and rice protein extracted from lodged or unlodged milled rice (ratio of rice protein to curdlan: A=3:0, B=2:1, C=1.5:1.5, D=1:2, E=0:3).

여기서 WVP는 수증기 투과도( $g \cdot mm/m^2 \cdot 24 hr \cdot kPa$ ), W는 24 시간당 필름을 투과하는 수증기의 양(g), X는 필름의 두께(mm), A는 필름의 수증기 투과면적( $m^2$ ), T는 시간(24 hr),  $P_1$ - $P_2$ 는 필름 양면의 수증기압 차이(kPa)이다.

통계 처리

SigmaPlot 9.0판(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 사용하여 유의차( $p < 0.05$ ) 검정 등 통계분석을 행하였다.

결과 및 고찰

쌀 단백질 curdlan 복합 필름의 물리적 성질 비교

Fig. 1에 도복 백미 및 무도복 백미로부터 추출한 쌀 단백질에 curdlan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하고 동일한 양의 glycerol과 PEG를 가소제로 첨가하여 제조한 쌀 단백질/curdlan 복합 필름의 인장강도를, 쌀 단백질(3:0)에 glycerol과 PEG를 첨가하여 제조한 단독 필름과 curdlan(0:3)에 glycerol과 PEG를 첨가하여 제조한 단독 필름의 인장강도와 비교하여 나타내었다.

쌀 단백질 단독 필름의 인장강도는 도복 백미 단백질의 경우  $4.12 \pm 0.01$  MPa, 무도복 백미 단백질의 경우  $3.77 \pm 0.11$  MPa로서 도복 백미 단백질로 제조한 필름의 인장강도가 0.35 MPa만큼 큰 것으로 나타났다. Gnanasambandam 등(9)은 pH 9.5에서 제조한 미강 단백질 필름의 인장강도를 16.44 MPa로 보고하였는데, 이 수치는 본 연구의 인장강도보다 약 4배 큰 것으로 나타났다. 이러한 차이는 본 연구의 쌀 단백질 curdlan 복합 필름의 두께가  $50 \pm 2 \mu m$  수준인데 비해 Gnanasambandam 등(9)의 필름 두께는  $190 \mu m$ 로서 거의 4배나 두껍기 때문이라고 생각되었다. Shih(10)는 쌀 단백질:pullulan을 7:2로 혼합한 복합 필름의 인장강도를 1.2 MPa로 보고하였는데, 이는 오히려 본 연구의 쌀 단백질 단독 필름의 인장강도보다 작은 수치이다. 이러한 차이의 원인으로 본 연구에서는 RPC로부터 쌀 단백질을 추출하여 필름을 제조하였지만, Shih(10)는 단백질 함량 53%의 RPC 자체를 첨가하여 필름을 제조하였기 때문일 것으로 생각되었다. 하지만 본 연구의 쌀 단백질 단독 필름의 인장강도는 Gennadios 등(19)이 보고한 밀 gluten 필름의 인장강도 2.6 MPa보다는 높았다. 이에 비해 curdlan 단독 필름의 인장강도는  $12.99 \pm 0.27$  MPa로서 LDPE 필름의 인장

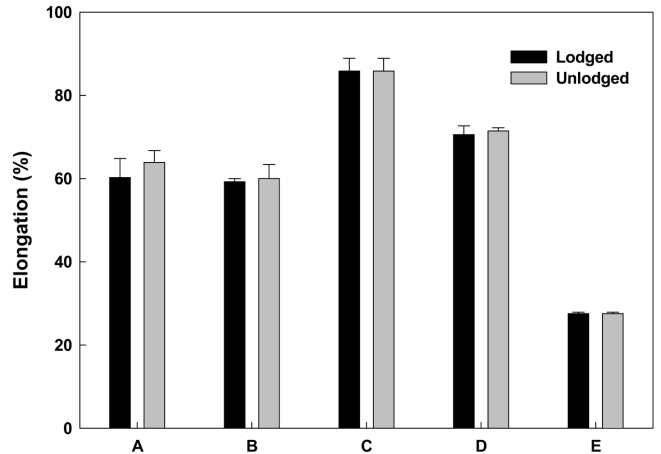


Fig. 2. Elongation of composite film of curdlan and rice protein extracted from lodged or unlodged milled rice (ratio of rice protein to curdlan: A=3:0, B=2:1, C=1.5:1.5, D=1:2, E=0:3).

강도 8.6-17.3 MPa(20)의 범위에 드는 것으로 나타났다. 또한 이는 Han 등(12)이 curdlan:PEG 3:1.5로 제조했던 필름의 인장강도 15.51 MPa보다 2.52 MPa 적은 정도의 수준이었다. 이는 본 연구에서 가소제로서 PEG와 glycerol을 함께 사용했기 때문에 인장강도가 더 적은 것으로 생각되었다.

도복미 쌀 단백질에 curdlan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하여 제조한 복합 필름의 인장강도는 curdlan의 혼합비율이 증가할수록  $4.94 \pm 0.04$ ,  $8.66 \pm 0.36$ ,  $10.60 \pm 0.52$  MPa로 증가하는 경향을 보였다. 무도복미 쌀 단백질에 curdlan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하여 제조한 복합 필름의 인장강도 역시 curdlan의 혼합비율이 증가할수록  $4.89 \pm 0.07$ ,  $7.44 \pm 0.23$ ,  $10.70 \pm 0.49$  MPa로 증가하는 경향을 보였다. Shih(10)도 쌀 단백질:pullulan 복합 필름의 경우 pullulan의 혼합비율이 증가할수록 필름의 인장강도가 증가하는 경향을 보였다고 보고하였다. 한편 쌀 단백질 대 curdlan의 비율 1.5:1.5인 경우를 제외하고는 도복미와 무도복미의 인장강도 값 사이에 유의차는 없는 것으로 나타났다. 또한 쌀 단백질 대 curdlan의 비율이 1.5:1.5 및 1:2인 경우의 인장강도는 LDPE 필름의 인장강도 8.6-17.3 MPa(20)의 범주에 드는 것으로 나타났다.

Fig. 2에 도복 백미 및 무도복 백미로부터 추출한 쌀 단백질에 curdlan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하고 동일한 양의 glycerol과 PEG를 가소제로 첨가하여 제조한 쌀 단백질/curdlan 복합 필름의 신장율을 나타내었다. 또한 쌀 단백질(3:0)에 glycerol과 PEG를 첨가하여 제조한 단독 필름과 curdlan(0:3)에 glycerol과 PEG를 첨가하여 제조한 단독 필름의 신장율도 함께 나타내었다.

쌀 단백질 단독 필름의 신장율은 도복 백미 단백질의 경우  $60.25 \pm 4.58\%$ , 무도복 백미 단백질의 경우  $63.89 \pm 2.85\%$ 로서 무도복 백미 단백질로 제조한 필름의 신장율이 3.64%만큼 컸지만 유의차는 없는 것으로 나타났다. Shih(10)는 쌀 단백질:pullulan을 7:2로 혼합한 복합 필름의 신장율을 4%로 보고하였는데, 이는 오히려 본 연구의 쌀 단백질 단독 필름의 인장강도보다 훨씬 작은 수치임을 알 수 있었다. 이러한 차이는 앞서 인장강도의 경우 살펴본 것처럼 본 연구에서는 RPC로부터 쌀 단백질을 추출하여 필름을 제조하였지만, Shih(10)은 단백질 함량 53%의 RPC 자체를 첨가하여 필름을 제조하였기 때문일 것으로 생각되었다. 한편 다른 종류의 필름의 신장율과 비교해 볼 때 쌀 단백질 단독 필름의 신장율은 cellophane의 신장율(20) 15-25%, methyl cellulose 필름의 신장율(21) 14%, 우유단백질 필름의 신장율(22) 22.1-38.5%

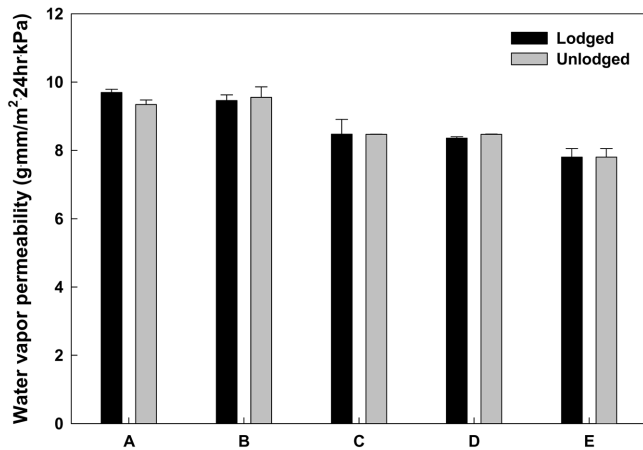


Fig. 3. Water vapor permeability of composite film of curdlan and rice protein extracted from lodged or unlodged milled rice (ratio of rice protein to curdlan: A=3:0, B=2:1, C=1.5:1.5, D=1:2, E=0:3).

보다 큰 것으로 나타나 본 연구의 쌀 단백질 필름의 유연성이 상대적으로 좋은 것을 알 수 있었다. 그러나 LDPE의 신장율(20) 500%, 밀 gluten 필름의 신장율(22) 237.9%보다는 크게 미치지 못하는 것으로 나타났다. 이에 비해 curdlan 단독 필름의 신장율은  $27.53 \pm 0.37\%$ 로서 우유단백질 필름의 신장율(19) 22.1-38.5%의 범위에 드는 정도로 유연성이 부족한 것으로 나타났다. 또한 Han 등(12)이 curdlan:PEG 3:1.5로 제조했던 필름의 신장율도 62.21%로서 본 연구의 curdlan 단독 필름의 신장율과 거의 같은 정도의 수준을 보이는 것으로 나타났다.

도복미 쌀 단백질에 curdlan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하여 제조한 복합 필름의 신장율은 curdlan의 혼합비율이 1.5:1.5일 때  $85.85 \pm 3.07\%$ 로서 가장 큰 것으로 나타났다. 또한 무도복미 쌀 단백질에 curdlan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하여 제조한 복합 필름의 신장율 역시 curdlan의 혼합비율이 1.5:1.5일 때  $85.85 \pm 3.07\%$ 로 가장 큰 값을 보였다. Shih(10)는 쌀 단백질:pullulan 복합 필름의 경우 pullulan의 혼합비율이 증가할수록 필름의 신장율이 감소하는 경향을 보였다고 보고하였는데, 신장율의 수치로 볼 때 4%에서 2.9%로 감소한데다가 그 변화량의 유의차도 거의 없는 것을 알 수 있었다. 한편 도복미와 무도복미 사이에 신장율의 유의차는 없는 것으로 나타났다. 일반적으로 신장율은 필름의 유연성과 직접적인 관계가 있으므로 유연성이 좋은 필름을 제조하려면 쌀 단백질과 curdlan의 혼합비율이 1.5:1.5의 경우가 바람직할 것으로 생각되었다.

Fig. 3에 도복 백미 및 무도복 백미로부터 추출한 쌀 단백질에 curdlan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하고 동일한 양의 glycerol과 PEG를 가소제로 첨가하여 제조한 쌀 단백질 curdlan 복합 필름의 수증기투과도를 나타내었다. 그리고 쌀 단백질(3:0)에 glycerol과 PEG를 첨가하여 제조한 단독 필름과 curdlan(0:3)에 glycerol과 PEG를 첨가하여 제조한 단독 필름의 수증기투과도도 함께 비교하였다.

쌀 단백질 단독 필름의 수증기투과도는 도복 백미 단백질의 경우  $9.69 \pm 0.09 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ , 무도복 백미 단백질의 경우  $9.34 \pm 0.13 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로서 도복 백미 단백질로 제조한 필름의 수증기투과도가  $0.35 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 만큼 큰 값을 보였지만 유의차는 없는 것으로 나타났다. Shih(10)는 쌀 단백질:pullulan을 7:2로 혼합한 복합 필름의 수증기투과도를 12.54

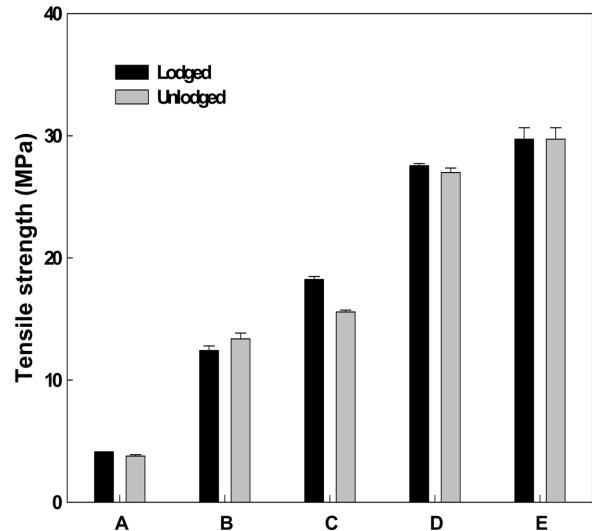


Fig. 4. Tensile strength of composite film of  $\kappa$ -carrageenan and rice protein extracted from lodged or unlodged milled rice (ratio of rice protein to  $\kappa$ -carrageenan: A=3:0, B=2:1, C=1.5:1.5, D=1:2, E=0:3).

$\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로 보고하였는데, 이는 오히려 본 연구의 쌀 단백질 단독 필름의 수증기투과도보다 큰 수치임을 알 수 있었다. 이러한 차이의 원인으로 본 연구에서는 RPC로부터 쌀 단백질을 추출하여 필름을 제조하였지만, Shih(18)는 단백질 함량 53%의 RPC 자체를 첨가하여 필름을 제조하였기 때문일 것으로 생각되었다. 한편 쌀 단백질 필름의 수증기투과도는 LDPE 필름의 수증기투과도(20)  $0.08 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 보다 훨씬 크므로 수증기 차단성은 지질소재를 사용하여 보완해야 한다고 생각된다. Shih(10)도 쌀 단백질:pullulan 복합 필름의 수증기투과도가 canola 유와 lecithin을 가했을 때 감소하였다고 보고한 바 있다. 한편 curdlan 단독 필름의 수증기투과도는  $7.81 \pm 0.25 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로서 Han 등(12)이 제조했던 curdlan 단독 필름의 수증기투과  $7.88 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 와 거의 같은 수준을 나타냈지만, 이 값들은 LDPE 필름의 수증기투과도(20)  $0.08 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 보다 훨씬 큰 것이므로 향후 지질소재를 혼합하여 방습성을 향상시켜야 함을 알 수 있었다.

도복미 쌀 단백질에 curdlan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하여 제조한 복합 필름의 수증기투과도는 curdlan의 혼합비율이 증가할수록  $9.46 \pm 0.17$ ,  $8.47 \pm 0.43$ ,  $8.36 \pm 0.04 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로 감소하는 경향을 보였지만 감소폭은 크지 않은 것으로 나타났다. Shih(10)도 쌀 단백질:pullulan 복합 필름의 경우 pullulan의 혼합비율이 증가할수록 필름의 수증기투과도가 감소하는 경향을 보였다고 보고하였다. 한편 무도복미 쌀 단백질에 curdlan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하여 제조한 복합 필름의 수증기투과도 역시 curdlan의 혼합비율이 증가할수록  $9.55 \pm 0.30$ ,  $8.47 \pm 0.01$ ,  $8.47 \pm 0.01 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로 감소하는 경향을 보였지만 감소폭은 크지 않은 것으로 나타났으며, 도복미와 무도복미 사이에도 수증기투과도가 유의차를 보이지 않았다.

#### 쌀 단백질 $\kappa$ -carrageenan 복합 필름의 물리적 성질 비교

Fig. 4에 도복 백미 및 무도복 백미로부터 추출한 쌀 단백질에  $\kappa$ -carrageenan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하고 동일한 양의 glycerol과 PEG를 가소제로 첨가하여 제조한 쌀 단백질/ $\kappa$ -carrageenan 복합 필름의 인장강도를 나타내었다. 동시에 쌀 단백질

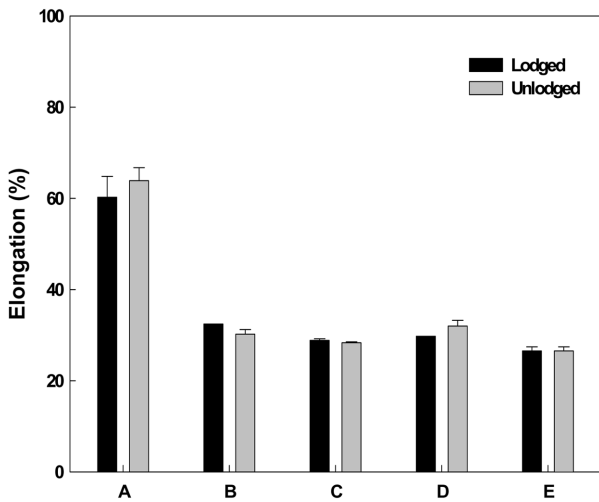


Fig. 5. Elongation of composite film of  $\kappa$ -carrageenan and rice protein extracted from lodged or unlodged milled rice (ratio of rice protein to  $\kappa$ -carrageenan: A=3:0, B=2:1, C=1.5:1.5, D=1:2, E=0:3).

질(3:0)에 glycerol과 PEG를 첨가하여 제조한 단독 필름과 curdlan(0:3)에 glycerol과 PEG를 첨가하여 제조한 단독 필름의 인장강도도 함께 나타내었다.

쌀 단백질 단독 필름의 인장강도는 앞서 살펴본 바와 같이 도복 백미 단백질의 경우  $4.12 \pm 0.01$  MPa, 무도복 백미 단백질의 경우  $3.77 \pm 0.11$  MPa로서 도복 백미 단백질로 제조한 필름의 인장강도가 0.35 MPa만큼 큰 것으로 나타났다. 이에 비해  $\kappa$ -carrageenan 단독 필름의 인장강도는  $29.72 \pm 0.93$  MPa이었다. Han과 Kim(13)은 가소제를 첨가하지 않은  $\kappa$ -carrageenan 필름의 인장강도를  $93.44 \pm 2.84$  MPa로, 가소제로 PEG를 첨가하여 제조한 경우는  $18.75 \pm 0.55$  MPa로 보고하였다. 본 연구의  $\kappa$ -carrageenan 단독 필름의 인장강도는 위 인장강도 값 사이를 보이는 것으로 나타났고, 또한 LDPE 필름의 인장강도 8.6-17.3 MPa(20) 보다도 큰 것으로 나타났다. 따라서  $\kappa$ -carrageenan 단독 필름의 인장강도는 유연성 포장재로는 적합하지 못한 것으로 생각되었다.

도복미 쌀 단백질에  $\kappa$ -carrageenan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하여 제조한 복합 필름의 인장강도는  $\kappa$ -carrageenan의 혼합비율이 증가할수록  $12.41 \pm 0.38$ ,  $18.23 \pm 0.23$ ,  $27.55 \pm 0.17$  MPa로 증가하는 경향을 보였다. 앞서 살펴본 바와 같이 Shih(10)도 쌀 단백질:pullulan 복합 필름의 경우 pullulan의 혼합비율이 증가할수록 필름의 인장강도가 증가하는 경향을 보였다고 보고하였다. 한편 무도복미 쌀 단백질에  $\kappa$ -carrageenan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하여 제조한 복합 필름의 인장강도 역시  $\kappa$ -carrageenan의 혼합비율이 증가할수록  $13.36 \pm 0.49$ ,  $15.57 \pm 0.14$ ,  $26.98 \pm 0.38$  MPa로 증가하는 경향을 보였다. 쌀 단백질 대  $\kappa$ -carrageenan의 비율이 1.5:1.5인 경우를 제외하고는 도복미와 무도복미 사이에 인장강도의 유의차는 없는 것으로 나타났다. 또한 쌀 단백질 대  $\kappa$ -carrageenan의 비율이 1.5:1.5 및 1:2인 경우의 인장강도는 LDPE 필름의 인장강도 8.6-17.3 MPa(20)의 범주에 드는 것으로 나타났다.

Fig. 5에 도복 백미 및 무도복 백미로부터 추출한 쌀 단백질에  $\kappa$ -carrageenan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하고 동일한 양의 glycerol과 PEG를 가소제로 첨가하여 제조한 쌀 단백질  $\kappa$ -carrageenan 복합 필름의 신장율을, 쌀 단백질(3:0)에 glycerol과 PEG를 첨가하여 제조한 단독 필름과  $\kappa$ -carrageenan(0:3)에 glycerol과 PEG를 첨가하여 제조한 단독 필름의 신장율과 비교하여 나

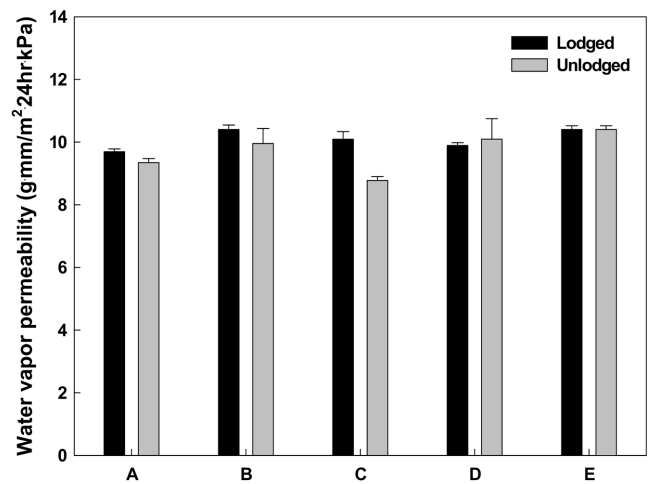


Fig. 6. Water vapor permeability of composite film of  $\kappa$ -carrageenan and rice protein extracted from lodged or unlodged milled rice (ratio of rice protein to  $\kappa$ -carrageenan: A=3:0, B=2:1, C=1.5:1.5, D=1:2, E=0:3).

타내었다.

쌀 단백질 단독 필름의 신장율은 앞서 살펴본 바와 같이 도복 백미 단백질의 경우  $60.25 \pm 4.58\%$ , 무도복 백미 단백질의 경우  $63.89 \pm 2.85\%$ 로서 무도복 백미 단백질로 제조한 필름의 신장율이 3.64%만큼 컸지만 유의차는 없는 것으로 나타났다. 이에 비해  $\kappa$ -carrageenan 단독 필름의 신장율은  $26.53 \pm 0.93\%$ 이었다. Han과 Kim(13)은 가소제를 첨가하지 않은  $\kappa$ -carrageenan 필름의 신장율을  $1.69 \pm 0.3\%$ , 가소제로 PEG를 첨가하여 제조한 경우는  $23.78 \pm 1.38\%$ 로 보고하였다. 본 연구의  $\kappa$ -carrageenan 단독 필름의 신장율은 가소제 첨가여부와 관계없이 Han과 Kim(13) 결과보다 큰 것으로 나타났으나 LDPE 필름의 신장률 500%(20)에 크게 미치지 못하는 것으로 나타났다. 따라서  $\kappa$ -carrageenan 단독 필름의 인장강도는 유연성 포장재로는 적합하지 못한 것으로 생각되었다.

도복미 쌀 단백질에  $\kappa$ -carrageenan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하여 제조한 복합 필름의 신장율은  $\kappa$ -carrageenan의 혼합비율이 증가할수록  $32.45 \pm 0.00$ ,  $28.83 \pm 0.35$ ,  $29.77 \pm 0.00\%$ 로 감소하는 경향을 보였으나 유의차는 없는 것으로 나타났다. 앞서 살펴본 바와 같이 Shih(10)도 쌀 단백질:pullulan 복합 필름의 경우 pullulan의 혼합비율이 증가할수록 필름의 신장율이 감소하는 경향을 보였다고 보고하였다. 한편 무도복미 쌀 단백질에  $\kappa$ -carrageenan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하여 제조한 복합 필름의 신장율 역시  $\kappa$ -carrageenan의 혼합비율이 증가할수록  $30.21 \pm 1.01$ ,  $28.32 \pm 0.19$ ,  $31.98 \pm 1.27\%$ 로 감소하는 경향을 보였으나 유의차는 없는 것으로 나타났다. 또한 도복미와 무도복미 사이에는 신장율의 유의차는 없는 것으로 나타났다. 일반적으로 신장율은 필름의 유연성과 직접적인 관계가 있으므로 유연성이 좋은 필름을 제조하고자 할 때  $\kappa$ -carrageenan은 적절한 소재가 아니라고 생각되었다.

Fig. 6에 도복 백미 및 무도복 백미로부터 추출한 쌀 단백질에  $\kappa$ -carrageenan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하고 동일한 양의 glycerol과 PEG를 가소제로 첨가하여 제조한 쌀 단백질  $\kappa$ -carrageenan 복합 필름의 수증기투과도를 나타내었다. 또한 쌀 단백질(3:0)에 glycerol과 PEG를 첨가하여 제조한 단독 필름과  $\kappa$ -carrageenan(0:3)에 glycerol과 PEG를 첨가하여 제조한 단독 필름의 수증기투과도도 함께 나타내었다.

쌀 단백질 단독 필름의 수증기투과도는 앞서 살펴본 바와 같이 도복 백미 단백질의 경우  $9.69 \pm 0.09 \text{ g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ , 무도복 백미 단백질의 경우  $9.34 \pm 0.13 \text{ g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로서 도복 백미 단백질로 제조한 필름의 수증기투과도가  $0.35 \text{ g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 만큼 큰 것으로 나타났다. 한편  $\kappa$ -carrageenan 단독 필름의 수증기투과도는  $10.40 \pm 0.12 \text{ g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로서 Han 등(12)이 제조했던  $\kappa$ -carrageenan 단독 필름의 수증기투과  $17 \text{ g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 보다 작은 수준을 나타냈지만, 이 값들은 LDPE 필름의 수증기투과도(20)  $0.08 \text{ g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 보다 훨씬 큰 것이므로 향후 지질소재를 혼합하여 방습성을 향상시켜야 함을 알 수 있었다.

도복미 쌀 단백질에  $\kappa$ -carrageenan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하여 제조한 복합 필름의 수증기투과도는  $\kappa$ -carrageenan의 혼합비율이 증가할수록  $10.40 \pm 0.14$ ,  $10.09 \pm 0.24$ ,  $9.89 \pm 0.09 \text{ g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로 변화하면서 어떤 일정한 경향을 보이지 않았다. 무도복미 쌀 단백질에  $\kappa$ -carrageenan을 일정 비율(2:1, 1.5:1.5, 1:2)로 가하여 제조한 복합 필름의 수증기투과도 역시  $\kappa$ -carrageenan의 혼합비율이 증가할수록  $9.95 \pm 0.48$ ,  $8.78 \pm 0.12$ ,  $10.09 \pm 0.65 \text{ g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로 변화하였지만 어떤 일정한 경향은 보이지 않았다. 또한 도복미와 무도복미 사이에 수증기투과도의 유의차도 없는 것으로 나타났다. 앞서 살펴본 바와 같이 Shih(10)는 쌀 단백질:pullulan 복합 필름의 경우 pullulan의 혼합비율이 증가할수록 필름의 수증기투과도가 감소하는 경향을 보였다고 보고하였는데, 수증기투과도의 수치로 볼 때  $12.54 \text{ g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 에서  $6.2 \text{ g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로 감소한 정도이었음을 알 수 있었다.

이상을 종합해 볼 때 쌀 단백질 단독 필름은 인장강도가 부족하므로 다른 소재와 혼합한 복합 필름으로 제조하는 것이 바람직하다.  $\kappa$ -carrageenan은 curdlan에 비해 인장강도를 더 크게 증가시켜 줌으로써 물리적 강도 면에서는 유리하되, curdlan에 비해 신장율이 작아 유연성이 떨어지므로 유연성 면에서는 curdlan이 더 바람직하다. 하지만  $\kappa$ -carrageenan과 curdlan은 둘 다 수증기투과도가 크므로 향후 지질소재를 추가로 혼합하여 방습성을 향상시킬 필요가 있다. 또한 도복미와 무도복미로 제조한 쌀 단백질 필름의 물리적 성질 사이에 유의차가 없으므로 도복미를 원료로 쌀 단백질을 추출하여 쌀 단백질 필름으로 제조하는 것이 가능하다.

## 요 약

도복 백미와 무도복 백미로부터 쌀 단백질을 추출하고 쌀 단백질과 curdlan 또는  $\kappa$ -carrageenan을 일정 비율(3:0, 2:1, 1.5:1.5, 1:2, 0:3)로 혼합하여 복합 필름을 제조한 후 물리적 성질을 비교하였다. 쌀 단백질/curdlan 복합 필름의 경우 인장강도는 curdlan의 혼합비율이 증가할수록 증가하였고, 신장율은 혼합비율이 1.5:1.5일 때 가장 큰 것으로 나타났으며, 수증기투과도는 curdlan의 혼합비율이 증가할수록 감소하는 경향을 보였지만 감소폭은 크지 않았다. 도복미와 무도복미 사이에 물리적 성질의 유의차는 없었다. 쌀 단백질/ $\kappa$ -carrageenan 복합 필름의 경우 인장강도는  $\kappa$ -carrageenan의 혼합비율이 증가할수록 증가하였고, 신장율은 감소하였다. 수증기투과도는 일정한 경향을 보이지 않았다. 또한 도복미와 무도복미로 제조한 쌀 단백질 복합 필름의 물리적 성질 사이에 유의차는 없었다.

## 감사의 글

본 연구는 2010년도 가톨릭대학교 교비연구비의 지원으로 이루어졌음.

## 문 헌

1. Kang YS. Wind and flooding damages of rice plants in Korea. Korean J. Crop Sci. (Special ed.: Quality Res.): 45-65 (1989)
2. Yamamoto H, Iwaya K. Influence of typhoon on the paddy rice production in Kyushu and Yamaguchi districts in 2004 and salty wind damage of rice caused by typhoon 0418 (Songda). Japan J. Crop Sci. 75: 535-541 (2006)
3. Chen WP, Chang YC. Production of high-fructose rice syrup and high-protein rice flour from broken rice. J. Sci. Food Agr. 35: 1128-1135 (1984)
4. Dias AB, Muller CMO, Larotonda FDS, Laurindo JB. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. J. Cereal Sci. in press (2010)
5. Hanmoungjai P, Pyle DL, Niranjan K. Enzyme-assisted water-extraction of oil and protein from rice bran. J. Chem. Technol. Biot. 77: 771-776 (2002)
6. Bae D, Jang IS. Development of new food protein through chemical modification of rice bran proteins. Agric. Chem. Biotechnol. 42: 180-185 (1999)
7. Kim YS, Ha TY, Lee SH, Lee HY. Properties of dietary fiber extract from rice bran and application in bread-making. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 502-508 (1997)
8. Adebisi AP, Adebisi AO, Jin DH, Ogawa T, Muramoto K. Rice bran protein-based edible films. Int. J. Food Sci. Tech. 43: 476-483 (2008)
9. Gnanasambandam R, Hettiarachchy NS, Coleman M. Mechanical and barrier properties of rice bran films. J. Food Sci. 62: 395-398 (1997)
10. Shih FF. Edible films from rice protein concentrate and pullulan. Cereal Chem. 73: 406-409 (1996)
11. Kim KM, Jang IS, Ha SD, Bae DH. Improved storage stability of brown rice by coating with rice bran protein. Korean J. Food Sci. Technol. 36: 490-500 (2004)
12. Han YJ, Roh HJ, Kim SS. Preparation and physical properties of curdlan composite edible films. Korean J. Food Sci. Technol. 39: 158-163 (2007)
13. Han YJ, Kim SS. Physical properties of mixed  $\kappa/\lambda$ - and  $\kappa/\iota$ -carrageenan films. Korean J. Food Sci. Technol. 40: 42-46 (2008)
14. Morita T, Kiriyama S. Mass production method for rice protein isolate and nutritional evaluation. J. Food Sci. 58: 1393-1396 (1993)
15. Kim M, Jeong Y. Extraction and electrophoretic characterization of rice proteins. Nutraceuticals Food 7: 437-441 (2002)
16. Paraman I, Hettiarachchy NS, Schaefer C. Preparation of rice endosperm protein isolate by alkali extraction. Cereal Chem. 85: 76-81 (2008)
17. ASTM. Annual Book of ASTM Standards, Destination D882-01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA (1989)
18. ASTM. Annual Book of ASTM Standards, Destination E96-80, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA (1989)
19. Gennadios A, Weller CL, Testin RF. Modification of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films. Cereal Chem. 70: 426-429 (1993)
20. Salame M. Barrier polymers. pp. 48-54. In: The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, Bakker M (ed). John Wiley and Sons, New York, NY, USA (1986)
21. Turhan KN, Sahbaz F. Water vapor permeability, tensile properties, and solubility of methylcellulose-based edible films. J. Food Eng. 61: 459-466 (2004)
22. Maynes JR, Krochta JM. Properties of edible films from total milk protein. J. Food Sci. 59: 909-911 (1994)