

## 대두박을 이용한 가식성 필름의 제조에 관한 연구

양성범 · 조승용 · 이철\*  
고려대학교 식품공학과

### Preparation of Edible Films from Soybean Meal

Sung-Bum Yang, Seung-Yong Cho and Chul Rhee  
Department of Food Technology, Korea University

#### Abstract

Effect of extraction pH on mechanical properties such as tensile strength (TS) and elongation (E) and on water vapor permeability (WVP) of soybean protein isolate (SPI) edible films extracted from soybean meal was investigated. Five pHs, acidic range (pH 2.0 and pH 3.0), neutral range (pH 7.0) and alkalic range (pH 10.0 and 12.0), were used to extract SPI. TS of the film extracted at pH 7.0 was the lowest, and WVP of SPI<sub>3</sub> (SPI extracted at pH 3) film was the lowest value among the films. The WVP of SPI<sub>1</sub> films was  $3.349 \times 10^{-10}$  g m<sup>-2</sup>·s·Pa and increased to  $3.871 \times 10^{-10}$  g·m/m<sup>2</sup>·s Pa as film thickness increased from 55 μm to 72 μm thickness. Three different plasticizers (glycerol, polyethylene glycol and propylene glycol) were used for SPI<sub>2</sub> (SPI extracted at pH 2) film. TS of SPI<sub>2</sub> films was 12.297 MPa and decreased to 1.356 MPa for glycerol and showed the same trend in other two plasticizers. The SPI films extracted at acidic range were shown higher mechanical properties and lower water vapor permeabilities than those of extracted at neutral and alkalic ranges. The difference of SPI film properties seemed to be attributed by 11S/7S ratio as well as protein content.

Key words: soy protein isolate, plasticizer, film, tensile strength, elongation, water vapor permeability

## 서 론

가식성 필름(edible film)은 식품 표면을 코팅하거나, 식품의 내부에 사용하여 식품을 외부의 충격으로부터 보호하고 식품의 저장 수명을 증가시키는 동시에 수분, 기체 및 용질의 이동을 방지하는 기능을 한다. 이러한 가식성 필름은 기존의 고분자 재질보다 쉽게 분해되며, 또는 포장 재질에 flavor, 색소, 감미료 등의 성분을 첨가하여 내용물에 관능적(organoleptic) 특성을 부여하며, 콩류 및 쌀기와 같이 실용적 이유로 인해 개별적으로 포장할 수 없는 제품들을 개별적으로 소포장 할 수 있는 장점이 있다<sup>(1,2)</sup>.

이런 가식성 필름 중에서 흥미로운 것은 단백질 필름으로써 gelatin, corn zein, wheat gluten, soy protein, collagen 및 casein 등을 소재로 하며, 이들 중 비교적 가격이 저렴한 곡류 단백질들이 가식성 필름에 많이 이용되고 있다<sup>(3,4)</sup>. 특히, 대두박에 풍부한 대두 단백질을 소재로 한 가식성 필름의 제조는 큰 관심을 끌고

있다. 이러한 대두 단백질 필름의 주원료인 대두 단백질은 극성 아미노산의 함량이 높아 친수성을 나타내고 있어 필름 제조용 용액 제조시 물을 용매로 사용할 수 있으므로 필름 제조에 비용이 적게 들고, 산소 이동의 차단막(barrier)으로서의 품질이 우수한 장점이 있으나, 친수성 필름이므로 수증기 투과도가 높고, 함황 아미노산인 methionine과 cystein의 함량이 낮아 단백질 분자내에 disulfide 결합이 약하여 corn zein이나 wheat gluten보다 인장 강도가 약한 것이 단점으로 보고되고 있다<sup>(3,5)</sup>.

그러나 현재까지 분리 대두 단백질을 이용한 가식성 필름에 관한 연구들은 상업적으로 시판되는 분리 대두 단백질을 사용하고 있으며<sup>(6-8)</sup>, 대두 단백질 필름이 가지는 단점의 개선 방법으로 대두박으로부터 단백질을 추출할 때의 추출 방법에 따른 필름 형성 능력의 변화에 대한 연구들은 이루어져 있지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 현재 극히 제한된 용도로 사용되고 있는 탈지 대두박으로부터 여러 추출 pH 조건에서 분리 대두 단백질을 추출하여, 이 추출 pH가 제

Corresponding author: Chul Rhee, Department of Food Technology, Korea University, Seoul 136-701, Korea

조된 분리 대두 단백질 필름의 인장 강도(tensile strength, TS), 신장률(elongation, E), 및 수증기 투과도(water vapor permeability, WVP)에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 그 중 필름 물성이 우수하고, 단백질 추출 수율이 높은 추출 pH를 선택하여, 필름 제조시 첨가되는 가소제의 종류와 첨가 농도가 필름의 인장 강도, 신장률 및 수증기 투과도에 미치는 영향에 대해서 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 실험 재료

시판되는 탈지 대두박(주) 개미산업)을 구입하여 이를 재료로 하였으며, 가식성 필름 제조에 첨가되는 가소제로는 glycerol (Showa Chemical Inc., Japan), propylene glycol (Junsei Chemical Co., Ltd. Japan), polyethylene glycol 200 (Fluka, Switzerland)을 사용하였다.

### 분리 대두 단백질 제조

배<sup>(9)</sup>의 방법에 의해 탈지 대두박에 30배(w/w)의 증류수를 가한 후, 이를 1.0 N HCl과 1.0 N NaOH 용액으로 pH 2.0, pH 3.0, pH 7.0, pH 10.0 및 pH 12.0으로 각각 조절하여 25°C에서 60분간 교반시켜 대두 단백질을 추출하였다. 이 추출액을 15분간 2회 원심분리(1,300×g)한 후, 상침액을 1.0 N HCl로 대두 단백질의 등전점인 pH 4.3으로 조정하여 단백질을 침전시킨 후, 1,300×g로 10분간 원심 분리하여 대두 단백질 침전물을 분리하였다. 이를 동결 건조한 후 마쇄하여 100 mesh의 표준체를 통과시킨 것을 시료로 사용하였다. 이때, pH 2.0, pH 3.0, pH 7.0, pH 10.0 및 pH 12.0에서 추출한 분리 대두 단백질을 각각 SPI<sub>1</sub>, SPI<sub>3</sub>, SPI<sub>7</sub>, SPI<sub>10</sub> 및 SPI<sub>12</sub>로 명명하였다.

### 11S와 7S 단백질 분획(protein rich fraction, PRF)의 제조

Saio와 Watanabe<sup>(10)</sup>의 방법에 의해 대두박에 10배(w/w)의 10 mM CaCl<sub>2</sub>를 가한 후, 2시간 교반시키고 5,000×g로 10분간 원심 분리하여 상침액과 침전물로 분리하였다. 이 중 상침액을 pH 4.3으로 조정하여 단백질을 침전시켜 7S protein rich fraction (7S PRF)을 분리하였다. 침전물에 10배(w/w)의 40°C 증류수를 가하여 현탁시킨 후, 이 현탁액의 pH를 8~8.5로 조정하여 30분간 교반하고 5,000×g에서 10분간 원심 분리하여 이때의 상침액의 pH를 4.3으로 조정하여 단백질을 침전시켜 11S protein rich fraction (11S PRF)을 분

리하였다. 이를 동결 건조하고 마쇄하여 100 mesh의 표준체를 통과시킨 것을 시료로 사용하였다. 한편 각각의 SPI로부터 7S 및 11S PRF의 분리는 위의 방법에 준하여 실시하였다.

### 일반 성분 분석

분리 대두 단백질의 일반성분분석은 A.O.A.C. 표준 시험법<sup>(11)</sup>에 의하여 수분은 105°C 상압건조법, 조단백질은 Semimicro Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 조회분은 건식 회화법으로 측정하였다.

### Gel permeation chromatography (GPC)

분리 대두 단백질 과 7S 및 11S 단백질 분획물의 분자량분포는 시료 3 mg을 3 mL의 borate buffer (pH 9.0)에 용해시키고 이를 Sepharose 2B 컬럼으로 분석하였다. 분석조건은 컬럼(1.9×66 cm)에 40 mM borate buffer (pH 9.0)를 12 mL/hr의 속도로 용출시키면서 3 mL씩 분획하였다. 각 분획을 280 nm에서의 단백질 흡광도를 조사하였다.

### 추출 pH에 따른 분리 대두 단백질 필름 제조

각각의 pH에서 추출한 분리 대두 단백질 시료 6.0 g과 가소제로 glycerol 3.6 g을 증류수 120 mL에 용해시킨 후, 이 용액의 온도를 70°C로 조절하면서 20분간 교반하여 필름제조용 용액을 제조하였다. 가열 교반시 용액의 pH는 암모니아수를 사용하여 pH 10으로 유지하였다. 교반이 끝난 용액을 거품을 제거하기 위해서 실온에서 약 2내지 3분간 방치시킨 후, Teflon 필름으로 coating한 수평이 조절된 30 cm×30 cm 유리 판 위에 부은 후, 40°C에서 20시간 동안 건조시켜 분리 대두 단백질 필름을 제조하였다. 가소제의 종류에 따른 분리 대두 단백질 필름을 제조하기 위해 glycerol (GLY), propylene glycol (PG), polyethylene glycol 200 (PEG)를 각각 가소제로 사용하였다. 이때 첨가한 가소제의 농도는 시료 단백질에 대해 각각 0.2, 0.33, 0.4, 0.5, 0.6, 0.67 및 0.80 g plasticizer/g SPI 이었으며, 이를 시료 단백질과 함께 증류수 120 mL에 용해시킨 후, 추출 pH에 따른 분리 대두 단백질 필름을 제조하는 방법과 동일하게 가식성 필름을 제조하였다.

### 분리 대두 단백질 필름의 두께 측정

형성된 가식성 필름은 인장 강도의 측정을 위해서 100 mm×25 mm로 절단하고 두께 측정용 micrometer (Teclock, Japan)를 이용하여 필름의 두께를 5회 측정 한 후 평균값으로 나타내었으며, 수증기 투과도 측정

을 위한 필름의 두께는 필름을 70 mm × 70 mm로 절단한 후 9회 측정하여 평균값으로 나타내었다.

#### 인장 강도 및 신장률 측정

절단된 가식성 필름을 상대습도가 52%로 조절된 25°C의 항온 항습조에 48시간 방치하여 필름의 수분 함량을 조절한 후, ASTM D882-90 표준 시험법<sup>(12)</sup>에 따라 Instron (Model 1101, Instron Engineering Corp., USA)을 이용하여 필름의 인장 강도와 신장률을 측정하였다. 이때 Instron 측정을 위하여 초기 grip간의 거리 차이는 50 mm로, crosshead 속도는 500 mm/min으로 조절하였다. 인장 강도와 신장률은 각각 다음 식 (1)과 (2)를 이용하여 구하였다.

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

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

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. 식 (2)에서의 L은 Instron 초기 grip 사이의 거리,  $\Delta L$ 은 필름이 절단될 때까지 움직인 grip간의 거리를 나타낸다.

#### 수증기 투과도 측정

수증기 투과도 측정은 인장 강도 측정에서와 같은 방법으로, 절단된 가식성 필름을 상대습도가 52%로 조절된 25°C의 항온 항습조에 48시간 방치하여 필름의 수분 함량을 조절시킨 다음, ASTM E96-90 표준 시험법<sup>(13)</sup>에 따라 cup method를 이용하여 수증기 투과도를 측정하였다. 이때 cup은 공기의 누출을 방지하기 위해 고무 O-ring을 장착시켰으며, 외경이 6.7 cm, 내경이 4.6 cm, 깊이가 2.1 cm인 poly(methyl methacrylate) (Piedmont Plastics, Inc., Greenville, SC)재질로, cup 내부에 증류수를 넣고 이를 필름으로 덮은 후, 용기의 직경과 같은 직경을 가진 뚜껑으로 덮고, 대칭으로 놓여 있는 4개의 나사를 조여 용기내의 수증기가 직경 4.6 cm의 원형 필름 층을 통해서만 외부로 이동하도록 하였다. 이를 포화 염용액을 이용하여 상대습도가 52%로 조절된 25°C의 항온 항습조에 방치하면서, 이때 필름 층을 통한 cup 내부의 수증기의 이동에 기인한 cup의 무게 감소를 측정하였다. 시간에 따른 cup의 무게 감소의 관계로부터 cup의 시간에 따른 무게 감소율을 구하였다. 수증기 투과율(water vapor

transmission rate, WVTR)은 식 (3)과 같이 cup의 시간에 따른 무게 감소율을 필름의 면적으로 나누어 구하였으며, 이 수증기 투과율로부터 다음 식 (4)을 이용하여 수증기 투과도를 구하였다.

$$WVTR = \frac{\text{Slope}}{\text{Film area}} \quad (3)$$

$$WVP = WVTR \left( \frac{L}{\Delta p} \right) \quad (4)$$

이때, 식(3)에서의 slope는 시간에 따른 cup의 무게 감소율을, film area는 수분 이동이 일어나고 있는 필름의 넓이를 말하며, 식 (4)에서의 L은 필름의 평균 두께, p는 필름을 사이에 둔 cup 내부와 외부의 수증기 부분압의 차이이다.

#### 통계적 분석

SAS (Statistical Analysis System) 통계 package<sup>(14)</sup>를 사용하여 분산 분석 및 Duncan 다범위 검증(Duncan's multiple range test)을 실시하였다.

## 결과 및 고찰

#### 분리 대두 단백질 조성

일반 성분 분석: Table 1에 의하면 산성에서 추출한 분리 대두 단백질이 중성 혹은 알칼리성에서 추출한 분리 대두 단백질보다 높은 단백질 함량을 보이고 있다. 특히 대두 단백질의 등전점(pH 4.0~pH 4.5) 근처인 pH 3.0에서 추출한 분리 대두 단백질은 94.4%의 가장 높은 단백질 함량과 1.3%의 가장 낮은 회분 함량을 나타내었으며, pH 7.0에서 추출한 대두 단백질은 73.9%의 가장 낮은 단백질 함량과 4.5%의 가장 높은 회분 함량을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 분리 대두 단백질의 화학적 조성은 추출 pH에 따라 크게 영향을 받을 수 있으며, 이렇게 서로 다른 화학적 조성은 이들로부터 가식성 필름을 제조하였을 때

**Table 1. Chemical composition of soybean protein isolates**

| Constituent                 | Soybean protein isolate |                  |                  |                   |                   |
|-----------------------------|-------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
|                             | SPI <sub>2</sub>        | SPI <sub>3</sub> | SPI <sub>7</sub> | SPI <sub>10</sub> | SPI <sub>12</sub> |
| Moisture                    | 4.3                     | 2.2              | 3.6              | 2.5               | 2.8               |
| Crude protein <sup>1)</sup> | 89.4                    | 94.4             | 73.9             | 82.2              | 82.9              |
| Crude ash                   | 2.5                     | 1.3              | 4.5              | 3.4               | 2.5               |
| Crude lipid                 | 0.0                     | 0.0              | 0.0              | 0.0               | 0.0               |

<sup>1)</sup>Calculation of protein content: N(%) × 5.71.

필름의 기계적 성질과 물질 투과도가 상이하게 나타날 가능성을 시사한다.

**분리 대두 단백질 수율 및 11S와 7S 단백질 분획:** 각 pH에서 추출한 분리 대두 단백질의 수율은 Table 2에 나타내었다. 이에 의하면 대두 단백질의 등전점에 가까운 pH에서 추출한 SPI<sub>3</sub>는 탈지 대두박 내에 존재하는 단백질 중에서 0.36%가 추출되어 가장 낮은 추출율을 나타내었으며, 강알칼리성에서 추출한 SPI<sub>12</sub>는 47.54%가 추출되어 가장 높은 추출율을 나타내었다. 또한 산성에서 추출한 분리 대두 단백질이 중성이나 알칼리성에서 추출한 분리 대두 단백질보다 11S와 7S 단백질 분획의 비가 높게 나타났다(Table 2). 특히 SPI<sub>3</sub>는 4.03의 가장 높은 11S/7S 비를 나타냈으며, SPI<sub>7</sub>은 0.07로 가장 낮은 비를 나타냈다. Saio 등<sup>(13)</sup>은 7S 분획이 11S 분획에 비해 S-S 결합을 형성하는 능력이 낮다고 보고하였다. 따라서 분리 대두 단백질 내의 11S와 7S 단백질 분획의 함량비가 필름의 물성에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

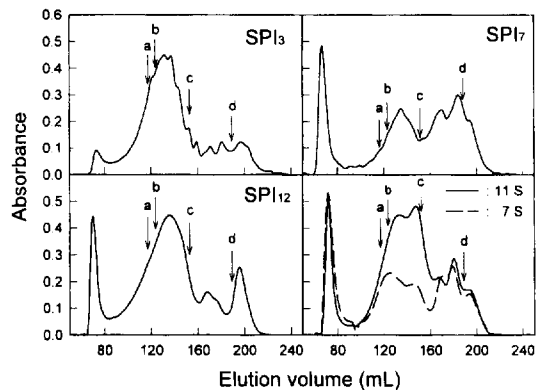
**분리 대두 단백질의 분자량 분포:** 분리 대두 단백질과 7S 및 11S PRF를 GPC를 이용하여 분자량분포를 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 11S PRF는 7S PRF에 비해 분자량 150,000이상의 고분자량을 지닌 단백질의 함량비가 높은 것으로 나타났다. 또한, 산성에서 추출한 단백질인 SPI<sub>3</sub>가 SPI<sub>7</sub> 및 SPI<sub>12</sub>에 비해 가장 구성단백질이 고분자분포를 하고 있으며, SPI<sub>7</sub>의 경우가 가장 저분자들로 이루어진 단백질인 것으로 나타났다. 이는 Table 2에서의 11S/7S 비가 SPI<sub>3</sub>가 가장 높았으며 SPI<sub>7</sub>가 가장 낮았다는 결과와 일치하고 있다.

**추출 pH에 따른 분리 대두 단백질 필름**

**인장 강도 및 신장률:** 일정량의 분리 대두 단백질과 glycerol로 가식성 필름을 제조하였을 때, 필름의 인장

강도는 Table 3에 나타낸 바와 같이, 산성에서 추출한 분리 대두 단백질로 제조한 가식성 필름이 중성 또는 알칼리성에서 추출한 단백질로 제조한 가식성 필름보다 높은 인장 강도를 나타냈다. 특히 pH 2에서 추출한 SPI<sub>3</sub>를 이용하여 제조한 가식성 필름은 2.881 MPa로 가장 높은 인장 강도를 나타내었으며, pH 7에서 추출한 SPI<sub>7</sub>를 이용하여 제조한 가식성 필름은 1.452 MPa로 가장 낮은 인장 강도를 나타내었다. 본 실험에서의 SPI<sub>2</sub>와 SPI<sub>3</sub> 필름의 인장 강도는 유의수준 5%에서 유의차를 보이지 않았다. 분리 대두 단백질 필름의 신장률은 SPI<sub>3</sub> 필름이 150.8%로 가장 높았으며, SPI<sub>12</sub> 필름이 102.3%로 가장 낮은 것으로 나타났다.

**수증기 투과도:** 분리 대두 단백질 필름의 수증기 투과도는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 필름의 두께가 증가함에 따라 수증기 투과도가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 산성 영역에서 추출한 분리 대두 단백질로 제조한 필름의 수증기 투과도가 중성이나 알칼리성에서



**Fig. 1.** Gel permeation chromatography of SPI on Sepharose-2B. The column (1.9×6.6 cm) was eluted with 40 mM borate buffer (pH 9.0) at a flow rate of 12 mL/hr; 3 mL fractions were collected. a: Thyroglobulin (M.W. 669,000), b: Apoferritin (M.W. 443,000), c: Alcohol dehydrogenase (M.W. 150,000), d: Carbonic anhydrase (M.W. 29,000).

**Table 2.** Extraction yields of soybean protein isolates and ratio of 7S and 11S protein rich fractions

|                   | Extracted SPI(%) <sup>1)</sup> | % to total protein <sup>2)</sup> | 11S/7S <sup>3)</sup> |
|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| SPI <sub>2</sub>  | 11.09                          | 22.82                            | 2.30                 |
| SPI <sub>3</sub>  | 0.16                           | 0.36                             | 4.03                 |
| SPI <sub>7</sub>  | 2.11                           | 3.60                             | 0.07                 |
| SPI <sub>10</sub> | 8.74                           | 16.54                            | 0.69                 |
| SPI <sub>12</sub> | 24.92                          | 47.54                            | 1.83                 |

<sup>1)</sup>  $\frac{\text{Weight of extracted SPI}}{\text{Weight of defatted soybean meal}} \times 100$

<sup>2)</sup>  $\frac{\text{Weight of protein in extracted SPI}}{\text{Weight of protein in defatted soybean meal}} \times 100$

<sup>3)</sup>  $\frac{\text{Weight of extracted 11S protein rich fractions}}{\text{Weight of extracted 7S protein rich fractions}}$

**Table 3.** Tensile strength and elongation of soybean protein isolate films

|                   | Thickness (μm) | Tensile strength (MPa)     | Elongation (%)            |
|-------------------|----------------|----------------------------|---------------------------|
| SPI <sub>2</sub>  | 76.47 ± 6.87   | 2.881 ± 0.169 <sup>a</sup> | 103.1 ± 15.7              |
| SPI <sub>3</sub>  | 73.13 ± 5.02   | 2.804 ± 0.168 <sup>a</sup> | 150.8 ± 21.5 <sup>a</sup> |
| SPI <sub>7</sub>  | 74.76 ± 15.82  | 1.452 ± 0.035 <sup>c</sup> | 145.7 ± 32.1 <sup>a</sup> |
| SPI <sub>10</sub> | 65.91 ± 6.71   | 2.000 ± 0.182 <sup>b</sup> | 123.1 ± 27.9 <sup>b</sup> |
| SPI <sub>12</sub> | 77.52 ± 16.31  | 2.119 ± 0.115 <sup>b</sup> | 102.3 ± 17.4 <sup>a</sup> |

<sup>a,b,c</sup> Means with the same superscript letter are not significant (p>0.05) using Duncan's multiple range test. Values are means of at least 18 replicates ± 95% confidence interval.

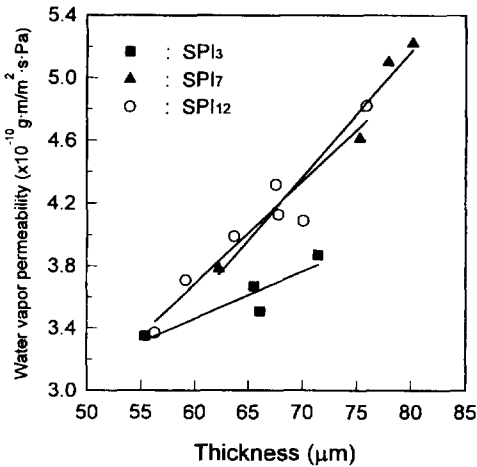


Fig. 2. Effect of thickness on water vapor permeability of soybean protein isolate films.

Table 4. Water vapor permeability of soybean protein isolate films

|                   | Thickness (μm) | WVP (× 10 <sup>-10</sup> g·m/m <sup>2</sup> ·s·Pa) |
|-------------------|----------------|--|
| SPI <sub>2</sub>  | 68.39 ± 3.98   | 3.977 ± 0.059 <sup>ab</sup>                        |
| SPI <sub>3</sub>  | 67.24 ± 2.81   | 3.720 ± 0.165 <sup>b</sup>                         |
| SPI <sub>7</sub>  | 70.98 ± 7.54   | 4.436 ± 0.481 <sup>a</sup>                         |
| SPI <sub>10</sub> | 68.68 ± 5.70   | 4.343 ± 0.254 <sup>a</sup>                         |
| SPI <sub>12</sub> | 69.18 ± 1.66   | 4.104 ± 0.136 <sup>ab</sup>                        |

<sup>a,b</sup>Means with the same superscript letter are not significant (P>0.05) using Duncan's multiple range test. Values are means of at least five replicates ± 95% confidence interval.

서 추출한 분리 대두 단백질로 제조한 필름보다 낮은 것으로 나타났다. 특히 SPI<sub>3</sub> 필름의 수증기 투과도는 필름 두께 55 μm~72 μm 범위에서 3.349 × 10<sup>-10</sup>~3.871 × 10<sup>-10</sup> g·m/m<sup>2</sup>·s·Pa를 나타내어 수분 차단력이 가장 우수한 것으로 나타났다. 이론적으로 수증기 투과도의 계산에는 Fick의 법칙이 적용되어, 수증기 투과도는 필름의 두께와 무관하여야 하지만<sup>(16)</sup>, 단백질 필름과 같은 친수성 필름은 수증기 투과도가 두께의 함수일 수 있으며, 필름 두께와 수증기 투과도 사이에 종종 양의 상관 관계를 나타낸다고 한다<sup>(17,18)</sup>.

일정 두께에서의 분리 대두 단백질 필름의 수증기 투과도를 Table 4에 비교하였다. 이에 의하면 산성 영역에서 추출한 SPI<sub>2</sub>와 SPI<sub>3</sub>로 제조한 필름의 수증기 투과도가 각각 3.977, 3.720 × 10<sup>-10</sup> g·m/m<sup>2</sup>·s·Pa로 중성 또는 알칼리 영역에서 추출한 단백질로 제조한 필름보다 낮게 나타났다. 이로부터 산성 영역에서 추출한 분리 대두 단백질이 중성이나 알칼리성에서 추출한 것에 비해 가식성 필름 제조시 높은 기계적 성질과

Table 5. Tensile strength, elongation and water vapor permeability of 11S and 7S protein rich fraction films<sup>1)</sup>

|         | TS (MPa)      | E (%)       | WVP (× 10 <sup>-10</sup> g·m/m <sup>2</sup> ·s·Pa) |
|---------|---------------|-------------|--|
| 11S PRF | 1.538 ± 0.145 | 75.7 ± 21.0 | 3.739 ± 0.202                                      |
| 7S PPF  | 0.931 ± 0.030 | 39.9 ± 4.9  | 4.003 ± 0.103                                      |

<sup>1)</sup>TS and E values are means of 12 replicates and WVP are means of 6 replicates.

우수한 수분 차단력을 갖는 것을 알 수 있다.

11S와 7S PRF 필름: 탈지 대두박에서 추출한 11S PRF와 7S PRF를 사용하여 가식성 필름을 제조하였을 때, 필름의 인장 강도와 신장률은 Table 5에 나타내었다. 11S PRF로 제조한 식용 필름의 인장 강도와 신장률이 각각 1.538 MPa, 75.7%로서 7S PRF로 제조한 식용 필름의 0.931 MPa, 39.9%보다 높은 기계적 특성을 나타내었다. Okamoto<sup>(19)</sup>는 11S와 7S 단백질로부터 필름 형성시, 11S 단백질로부터 제조한 필름의 인장 강도가 7S의 것보다 약 2~3배 정도 높았다고 보고하였다.

수분 투과도의 경우 필름 두께가 80 μm~90 μm의 범위에서 11S PRF와 7S PRF로 제조한 식용 필름의 수분 투과도는 각각 3.739, 4.002 × 10<sup>-10</sup> g·m/m<sup>2</sup>·s·Pa로 7S PRF보다 11S PRF를 사용하여 제조한 식용 필름의 수분 차단력이 우수하게 나타났다(Table 5).

따라서 이들의 결과로부터 분리 대두 단백질 필름간의 필름 물성의 차이는 위에 언급한 시료간의 단백질 함량 뿐만 아니라 시료 단백질 내의 11S PRF와 7S PRF 함량비도 영향을 미치는 것으로 나타났다.

이상의 결과들로부터 필름의 제조시 높은 기계적 성질(TS와 E)과 우수한 수분 차단력을 갖는 필름제조용 분리 대두 단백질은 기존의 알칼리성 영역(pH 8~pH 10)에서 추출하기보다는 산성 영역에서 추출하여야 할 것으로 사료된다. 또한, 본 실험에서 산성 영역에서 추출한 SPI<sub>2</sub>와 SPI<sub>3</sub>의 인장 강도는 통계적 유의차가 없었으며, SPI<sub>3</sub>의 경우 추출 pH가 대두 단백질의 등전점(pH 4.3)과 가까우므로 추출 수율이 SPI<sub>2</sub>에 비해 훨씬 낮아 경제적인 효율이 떨어지는 단점이 있어 SPI<sub>2</sub>를 시료 단백질로 사용하여 가소제의 종류와 첨가 농도에 따른 SPI 필름의 물성 조절에 대한 연구를 수행하였다.

가소제의 종류와 첨가 농도에 따른 분리 대두 단백질 필름

인장 강도 및 신장률: pH 2.0에서 추출한 단백질의 일정량과 가소제로 각각 GLY, PEG, PG를 사용하여

가식성 필름을 제조하였을 때, 가소제의 첨가 농도가 0.2에서 0.8 g plasticizer/g SPI<sub>2</sub> 증가함에 따라 인장 강도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 가소제가 단백질과 같은 고분자에 첨가될 경우, 가소제는 단백질 고분자 내의 무정형 부분과 분자간 이차결합력 (intermolecular secondary binding force)에 의해 복합체를 형성함으로써 무정형 영역내 고분자사슬 간의 수소결합과 같은 이차결합을 감소시켜 인장 강도를 감소시키고, 유리전이온도를 낮추어 유연성을 부여하는 것으로 알려지고 있다<sup>(20)</sup>.

이때, 첨가되는 가소제의 농도가 0.2 g plasticizer/g SPI<sub>2</sub> 일 때에는 GLY를 사용할때가 인장강도가 가장 높았으나 GLY의 첨가농도가 증가함에 따라 인장강도의 감소가 크게 감소하여 0.33 g plasticizer/g SPI<sub>2</sub> 이상에서의 인장 강도는 GLY를 사용하였을 때가 가장 낮은 것으로 나타났다. 또한 가소제로 PEG를 사용한 경우, 가소제 농도 전 범위에 걸쳐 PG가 가소제로 사용된 경우보다 인장강도가 높은 것으로 나타났다(Fig. 3).

가소제의 종류 및 첨가 농도에 따른 신장률의 변화는 Fig. 4에 나타내었다. 가소제로 GLY를 사용한 경우는 0.2~0.8 g plasticizer/g SPI<sub>2</sub>의 가소제 농도 범위에서 가소제의 첨가농도가 신장률에 영향을 미치지 않았으나, PEG를 사용하였을 경우 첨가농도가 증가함에 따라 일정 농도수준까지는 신장률이 증가하지만 그 이상의 농도가 첨가될 경우에는 신장률의 변화가 없는 것으로 나타났다. 한편 PG를 가소제로 사용하였을 경우 가소제의 농도가 0.2 g plasticizer/g SPI<sub>2</sub>일 때에는 신장률이 거의 없는 부서지기 쉬운 성질을 보였

지만 0.33 g plasticizer/g SPI<sub>2</sub> 이상의 농도에서는 130% 이상의 높은 신장률을 보였다.

이와같은 필름의 기계적 성질에 대한 가소제의 효과는 필름과 가소제의 구조상의 상사성에 크게 영향을 받으며<sup>(20)</sup>, 이는 가소제의 분자량, 사슬 내의 탄소 수, OH기의 수 등에 의해 결정된다고 보고되고 있다<sup>(17)</sup>. 즉, 본 연구에서 사용된 가소제 들 중 GLY와 PG는 PEG (사슬내 평균 탄소수=8) 보다 작은 분자이므로 쉽게 단백질 사슬내에 들어가 이들의 수산기와 단백질의 amide 기가 수소결합을 형성하여 가소제의 역할을 한다. 따라서 가소제로 GLY와 PG를 사용한 필름이 PEG의

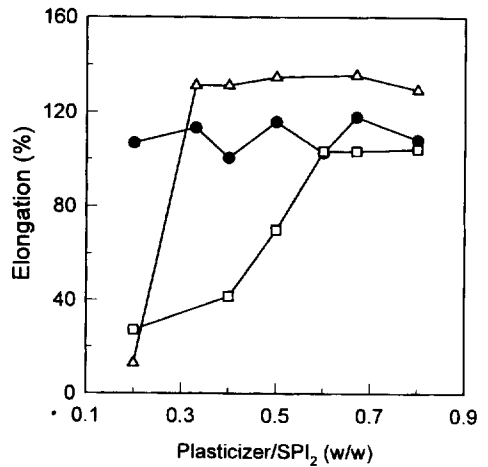


Fig. 4. Effect of plasticizers on elongation of soybean protein isolate (SPI<sub>2</sub>) films. ●—●: Glycerol, □—□: Polyethylene glycol, △—△: Propylene glycol.

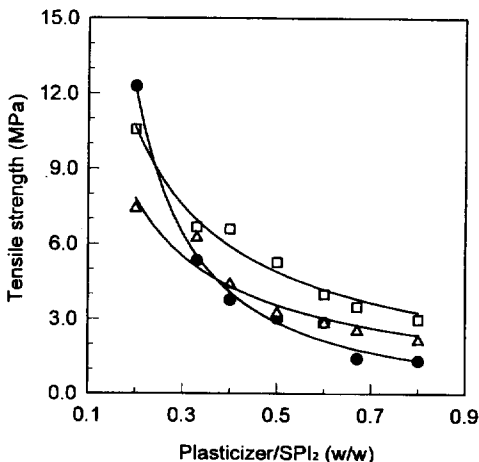


Fig. 3. Effect of plasticizers on tensile strength of soybean protein isolate (SPI<sub>2</sub>) films. ●—●: Glycerol, □—□: Polyethylene glycol, △—△: Propylene glycol.

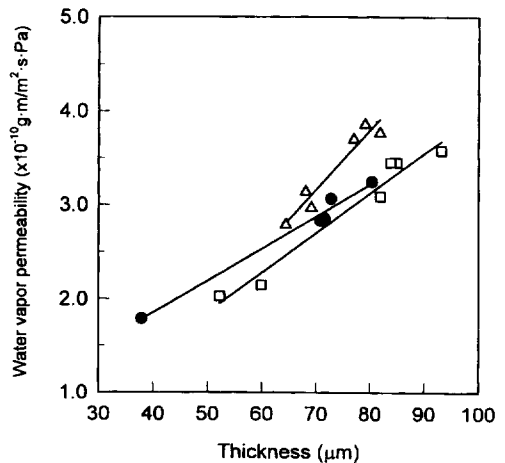


Fig. 5. Effect of thickness on water vapor permeability (WVP) of soybean protein isolate films. ●—●: GLY/SPI<sub>2</sub>=3.0 g/6.0 g, □—□: PEG/SPI<sub>2</sub>=3.0 g/6.0 g, △—△: PG/SPI<sub>2</sub>=3.0 g/6.0 g.

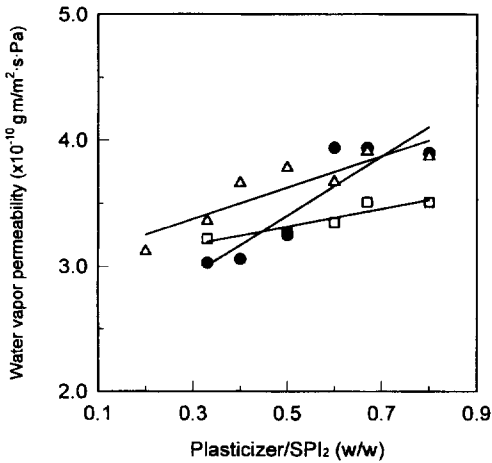


Fig. 6. Effect of plasticizers on water vapor permeability of soybean protein isolate (SPI<sub>2</sub>) films of 75~85  $\mu$ m thickness. ●—●: Glycerol, □—□: Polyethylene glycol, △—△: Propylene glycol.

경우보다 더 유연한 기계적 성질을 지니는 것으로 사료된다. 또한 GLY는 PG에 비해 분자량은 크지만 수소결합이 가능한 작용기의 수가 많으므로 낮은 첨가 농도에서도 높은 필름의 신장률을 보였다.

수증기 투과도: Fig. 5에서는 75  $\mu$ m에서 85  $\mu$ m의 일정 두께에서 가소제의 종류 및 첨가 농도가 수분 투과도에 미치는 영향에 대해 나타내었다. 가소제로 PEG를 사용하여 분리 대두 단백질 필름을 제조하였을 때, 첨가된 가소제의 농도가 증가함에 따라 수증기 투과도는  $3.223 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 에서  $3.513 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 증가하였으며, GLY나 PG를 사용할 때보다 높은 수분 차단력을 나타내었다. Banker 등<sup>(21)</sup>은 가소제의 종류가 cellulose 필름의 수증기 투과도에 영향을 미칠 수 있으며, 가소제의 농도가 수증기 투과도를 증가시키거나 또는 감소시킬 수 있다고 보고하였다. McHugh 등<sup>(22)</sup>은 glycerol의 농도가 12.5%에서 50%로 증가함에 따라 유청 단백질 필름의 수증기 투과도는  $2.0 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kPa}$ 에서  $6.44 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kPa}$ 로 증가하였다고 보고하였다. 본 실험의 결과들은 이들의 연구와 유사한 경향을 가지며, 분리 대두 단백질의 수증기 투과도는 가소제의 종류와 첨가 농도를 달리함으로써 조절될 수 있다고 사료된다.

## 요 약

본 연구는 추출 pH가 분리 대두 단백질 필름의 인장 강도, 신장률 및 수증기 투과도에 미치는 영향에

대하여 조사하였다. 산성(pH 2.0, pH 3.0), 중성(pH 7.0) 및 알칼리성(pH 10.0, pH 12.0)에서 분리 대두 단백질을 추출하고 이로부터 가식성 필름을 제조하였을 때, 산성에서 추출한 단백질로 제조한 SPI<sub>2</sub>와 SPI<sub>3</sub> 필름의 인장 강도가 각각 2.881 MPa, 2.804 MPa로서 중성이나 알칼리성 영역에서 추출하여 제조한 가식성 필름보다 높게 나타났으며, SPI<sub>3</sub> 필름의 수증기 투과도는 필름의 두께가 55  $\mu$ m에서 72  $\mu$ m로 증가함에 따라  $3.349 \times 10^{-10} \sim 3.871 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 증가하여 다른 중성이나 알칼리성에서 추출한 분리 대두 단백질 필름에 비해 낮은 수증기 투과도를 보여, 산성에서 추출한 분리 단백질로 제조한 가식성 필름이 다른 pH영역에서 추출한 SPI로 제조한 필름보다 강한 인장강도와 우수한 수분차단력을 보였다. 가소제의 농도가 증가함에 따라 SPI<sub>2</sub>로 제조한 가식성 필름의 인장 강도는 가소제의 농도가 0.2 g plasticizer/g SPI<sub>2</sub>에서 0.8 g plasticizer/g SPI<sub>2</sub>로 증가함에 따라 가소제가 glycerol인 경우 12.297 MPa에서 1.356 MPa로, propylene glycol인 경우 7.408 MPa에서 2.147 MPa로, polyethylene glycol인 경우 10.569 MPa에서 2.987 MPa로 감소하여 가소제의 종류 및 농도를 달리함으로써 필름의 기계적 물성을 조절하는 것이 가능하였다. 산성 영역에서 추출한 분리 대두 단백질(SPI<sub>2</sub>, SPI<sub>3</sub>)이 다른 것들에 비해 단백질 함량과 11S/7S의 함량비가 높게 나타났으며, 이는 가식성 필름의 물리적 성질의 변화의 주요한 인자로 생각되고 있다.

## 감사의 글

본 연구는 1995년도 한국학술진흥재단의 자유공모과제 연구비지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

## 문 헌

- Gennadios, A. and Weller, C.L.: Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Technol.*, **44**, 63 (1990)
- Gennadios, A., Weller, C.L. and Testin, R.F.: Property modification of wheat, gluten-based films. *Transaction of the ASAE*, **36**, 465 (1993)
- Guilbert, S.: Technology and application of edible protective films. In *Food Packaging and Preservation: Theory and practice*, Mathlouthi, M. (Ed.), Elsevier Applied Science Publisher, London, p.375 (1986)
- Kester, J.J. and Fennema, O.: Edible Films and Coatings: A review. *Food Technol.*, **40**, 47 (1986)
- Krochta, J.M.: Control of mass transfer in foods with edible coatings and films. In *Advances in Food Engineering*, Singh, R.P. and Wirakartakusumah, M.A.

- (Ed.), CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, p.517 (1992)
6. Wu, L.C. and Bates, R.P.: Influence of ingredients upon edible protein-lipid film characteristics. *J. Food Sci.*, **38**, 783 (1973)
  7. 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. Agric. Food Chem.*, **41**, 1835 (1993)
  8. Brandenburg, A.H., Weller, C.L. and Testin, R.F.: Edible films and coatings from soy protein. *J. Food Sci.*, **58**, 1086 (1993)
  9. 배송환 : 추출 pH가 분리 대두 단백질의 기능성에 미치는 영향. 고려대학교 박사학위 논문 (1993)
  10. Saio, K. and Watanabe, T.: Food use of soybean 7S and 11S proteins. *J. Food Sci.*, **38**, 1139 (1973)
  11. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 14th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington D. C. (1984)
  12. 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)
  13. ASTM: Standard test methods for water vapor transmission of materials (E 96-90). In *Selected ASTM Standard on Packaging*, 3rd ed., American Society for Testing and Materials, PA, p.299 (1991)
  14. SAS Institute: *SAS/STAT User Guide*, release 6.30 edition (1988)
  15. Saio, K., Kajikawa, M. and Watanabe, T.: Food processing characteristics of soybean proteins. Part II. Effect of sulfhydryl groups on physical properties of tofugel. *Agric. Biol. Chem.*, **35**, 890 (1971)
  16. Crank, W.M.: *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, London, p.5 (1975)
  17. Park, H.J., Weller, C.L., Vergano, P.J. and Testin, R.F.: Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *J. Food Sci.*, **58**, 1361 (1993)
  18. 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)
  19. Okamoto, S.: Factors affecting protein film formation. *Cereal Food World*, **23**, 256 (1978)
  20. Banker, G.S.: Film coating theory and practice. *J. Pharm. Sci.*, **55**, 81 (1966)
  21. Banker, G.S., Gore, A.Y. and Swarbrick, J.: Water vapor transmission properties of free polymer films. *J. Pharm. Pharmacol.*, **18**, 457 (1966)
  22. McHugh, T.H., Aujard, J.F. and Krochta, J.M.: Plasticized whey protein edible films: Water vapor permeability properties. *J. Food Sci.*, **59**, 416 (1994)

---

(1996년 4월 23일 접수)