



ARTICLE

식품산업에서 유청 단백질을 이용한 식용 필름과 코팅의 활용

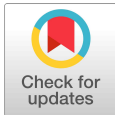
유자연 · Sujatha Kandasamy · 김현옥 · 배형호 · 함준상*

농촌진흥청 국립축산과학원

Whey Protein-Based Edible Films and Coatings in Food Industry

Jayeon Yoo, Sujatha Kandasamy, Hyoun Wook Kim, Hyung-Ho Bae, and Jun-Sang Ham*

National Institute of Animal Science, RDA, Wanju, Korea



Received: November 29, 2023
Revised: December 22, 2023
Accepted: December 22, 2023

*Corresponding author :
Jun-Sang Ham
National Institute of Animal Science,
RDA, Wanju, Korea
Tel : +82-63-238-7366
Fax : +82-63-238-7397
E-mail : hamjs@korea.kr

Copyright © 2023 Korean Society of Dairy Science and Biotechnology.
This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Jayeon Yoo
<https://orcid.org/0000-0003-3593-5191>
Sujatha Kandasamy
<https://orcid.org/0000-0003-1460-449X>
Hyoun Wook Kim
<https://orcid.org/0000-0002-2979-345X>
Hyung-Ho Bae
<https://orcid.org/0009-0003-9045-5761>
Jun-Sang Ham
<https://orcid.org/0000-0003-4966-6631>

Abstract

Consumer demand for products with health benefits and natural ingredients is significant for the expansion of functional foods. Edible films and coatings are an excellent way to diversify the market for functional foods and as substitutes for the prevailing packaging and products. Incorporation of whey protein (WP) and its active ingredients into edible films and coatings is a promising technique that can be applied to various food products. Numerous combinations can be used on an industrial scale depending on the purpose, product, nature of the film, type of active ingredient, and type of inclusions. In this review, we describe several characteristics of edible WP films and coatings used as novel packaging materials. WP-based packaging can play a beneficial role in sustainability because of the option of recycling materials rather than incinerating, as in synthetic laminates, because of the use of natural byproducts from the food industry as raw materials. However, cost-effectiveness is a driving force against industrial setbacks in current and future WP processing developments. The industrial application of this new technology depends on further scientific research aimed at identifying the mechanism of film formation to improve the performance of both the process and product. Furthermore, research such as consumer studies and long-term toxicity assessments are required to obtain significant market shares.

Keywords

whey, protein, film, coating

서론

최근에 식품 포장은 새로운 기능성과 안정하고 신선한 식품에 대한 소비자 요구에 맞추기 위해 지속적으로 성장하고 있다. 포장의 목적은 식품을 외부 요인과 오염으로부터 보호하고, 소비하는 동안 영양적 가치를 보증하고 소비자에 내용물에 대한 정보를 제공하며 장거리를 안전하게 수송하는 것이라 할 수 있다[1]. 그러므로, 포장재는 비독성, 미생물 안정성, 기계적 및 장벽 특성, 관능 품질에 적합성, 경제성, 그리고 제품 호환성 같은 믿을 만한 특성을 가져야 한다[2]. 이러한 특성을 위해 재활용 자원이나 산업적 부산물로부터 얻어진 식용 바이오폴리머(단백질, 다량류, 지질)를 사용하여 만든 포장재에 대한 관심이 증가하고 있다. 코팅과 필름은 두께에서만 차이가 나기 때문에 종종 유사어로 사용된다. 필름은 중합체의 얇은 층으로 종이처럼 성형되어 제품을 싸는데 사용되는 반면, 코팅은 중합체 용액에 침지하여 제품의 표면에 적용한다[3,4]. 결과적으로, 코팅은 필름보다 얇고 제품을 사용, 소비하는 동안 표면에 존재한다. 식용 필름/코팅은 제품과 함께 섭취되므로 식품으로도, 그리고 포장으로도 고려될 수 있다[2]. 식용 필름과 코팅의 일차적인 목표는 식품으로부터 수분, 가스(산소,

이산화탄소 등), 지질, 향미, 그리고 유분의 이동을 제한하여 품질은 높이고, 안전성과 소비 기한을 연장하는 것이라 할 수 있다[5]. 가식 포장, 필름 혹은 코팅은 일차적으로 다당류, 단백질, 그리고 지질을 단독으로 또는 함께 사용하여 생산된다[6,7]. 친수 콜로이드 중에서 단백질은 적절한 강도와 광학적(투명도) 및 물리적 특성(유연성 및 저항성)을 갖고 있어 생분해성 필름 제조에 뛰어난 후보물질로, 케이션, 콜라겐, 옥수수 단백질, 물고기 단백질, ovalbumin, 콩 단백 분리물, 밀 글루텐, 유청 단백질 분리물 등을 포함하는 다양한 단백질 재료가 고려되었다[8,9]. 케이션과 유청 단백질(whey protein, WP) 같은 유단백질은 수용성과 유화능 등의 물리적 특성으로 인해 식용 필름으로 활용할 수 있으며, 영양적 가치도 제공할 수 있다[10]. 이러한 유청 단백질은 포장산업에서 화학적 요소 및 미생물에 의한 식품의 품질저하를 보호할 수 있으며, 유청 단백질의 물리적, 장벽 특성은 다당류나 다른 단백질 기반 필름보다 우수하여 많은 주목을 받고 있다. 필름 제조에 사용되는 유청 단백질은 관능적 특성과 고유의 생분해성, 적절한 기계적 장벽 및 광학 특성, 유가공 부산물의 가치 창출, 기능성 물질 함유 등 많은 장점을 가지고 있으나, 수분 장벽이나 일부 물리적 특성이 제한될 수 있다 [11,12]. 이를 보완하기 위해 물리적, 화학적, 또는 효소적 방법을 통해 가교를 형성하거나, 유청 단백질과 가소제를 혼합하여 원하는 특성을 얻을 수 있다[3]. 유청 단백질 필름은 땅콩, 호두, 냉동 연어, 과일, 씨리얼과 같은 식품 산업에서 향미, 지방, 수분, 가스 투과도 개선에 사용되고 있다[13]. 또한 활성 성분(항균, 항산화, 프로/프리바이오틱스, 풍미 등)을 적용한 유청단백질 필름은 소비자에 건강 증진의 장점 제공을 목표로 하는 새로운 산업 트렌드로 부상하고 있다[14-16]. 본 고에서는 식품 산업에서 활용되는 유청 기반 필름의 생성과 활용에 대한 최신 기술을 소개하고자 한다.

본 론

1. 유청 단백질

유가공 공정 중 케이션 단백질의 응고 과정에서 부산물로 많은 양의 유청이 생성되며, 이러한 유청은 치즈 제조 시 케이션 추출 후 유도되는 황녹색의 수용성 단백질 부산물이다[17]. 유청(whey, 또는 milk serum)은 유성분 중 지방구(milk fat globule)와 케이션 현탁액(casein micelle)을 제외한 전체 성분을 포함하는 내용물을 의미하며, 우유에서 유래한 유청이 가장 대증적으로서 우유량의 85%~95%가 유청으로 생성되며, 영양소의 약 55%를 함유하고 있다[11]. 다량의 유청을 가지고있는 제품으로 전환하는 여러가지 기술이 사용되고 있다. 그 중 한가지는 단백질을 식품에서 식용 필름/코팅을 만드는 바이오폴리머로 활용하는 것이다[17]. 유청은 포장산업에서 식용 바이오폴리머 생산에 훌륭한 자원이다. 유청내 주요 성분은 탄수화물(유당), 단백질, 광물질, 젖산, 그리고 지질이다[1]. 유청 단백질은 유 단백질의 15%-20%를 차지하며 유청에서 가장 경제적 및 기술적으로 관심 있는 부분이다. 일반적으로 유청 단백질은 5가지, 50% β -Lg(β -lactoglobulin), 20% α -La(α -lactalbumin), 15% glycomacropetide, 10% immunoglobulin, 그리고 8% BSA(bovine serum albumin)을 함유하고 있다. 이외에도 lactoferrin, lactoperoxidase, proteose peptones, osteopontin, 그리고 lysozyme을 함유하고 있다[4,12]. 유청 단백질의 조성은 치즈 형태, 생산 공정, 응유 방법(산, 효소), 젖 종류(소, 양, 염소), 사료 체계, 그리고 비유 단계에 따라 달라지며 유화 및 다른 기능적 특성에 상당한 영향을 미친다[3,17].

유청 단백질은 다양한 조합의 이황화결합(S-S 결합)을 갖는 이차, 3차, 또는 4차 구형 분자로 열에 불안정하고 칼슘에 덜 안정적이다. 단량체 β -Lg는 작은 구형 단백질로 5개의 cysteine 잔기를 포함한 162개의 아미노산을 함유하는 2차 및 3차 구조이고 4개의 cysteine은 2개의 S-S bond를 형성한다. 나머지 하나(Cys 121)는 free thiol group을 유지하며 β -Lg 구조의 중앙에 위치하여 필름 형성에 결정적 역할을 한다[12]. 유청내 두번째로 풍부한 성분인 α -La는 S-S bond와 칼슘 이온을 함유하는 작은 산성 단백질로 3차 구조를 유지하고 변성에 대한 안정성을 제공한다[18]. BSA는 17개의

S-S bond와 1개의 free thiol group을 갖는 나선형 구조(α -helical)의 가장 큰 단백질이다[19].

유청 단백질은 인체 건강에 여러가지 기능적 가치를 갖고 있다. 유청 단백질은 위에서 소장으로 빠르게 이동하며, β -Lg에는 분지형 아미노산(branched-chain amino acid: isoleucine, leucine, valine) 함량이 높다. 유청 단백질 섭취는 대두 및 계란과 같은 다른 단백질에 없는 여러가지 장점이 있다. 동물 및 임상 연구에서, 에너지 제한 식이에서 근육을 유지하고 심혈관 건강, 항산화, 항미생물, 그리고 항바이러스, 면역 증진, 그리고 항암 활성이 보고되고 있다[4,17].

세계의 유청 단백질 생산은 막과 이온교환 기술의 발전으로 적절한 기능적 품질(산 안정성, 젤화, 필름 형성 효율, 그리고 통기)과 유화 특성을 갖는 유청 단백질 회수가 간단해지면서 급격히 증가하였다[20]. 유청은 신선한 살균 액체 또는 농축된 형태(농도에 따라)로 상업적으로 생산된다: 유청 단백질 농축물(whey protein concentrate, WPC; 35%-80% 단백질), 유청 단백질 분리물(whey protein isolate, WPI; >90% 단백질), 유청 가수분해물, 유당 저감 유청, 그리고 탈염 유청. 단백질 부분의 조성도와 순수도는 전처리 단계와 여과 기술에 따라 다양하다. 일반적으로, 초여과, diafiltration, 전기투석, 젤 여과, 이온교환 크로마토그래피, 그리고 역삼투압 공정이 유청 단백질 회수에 사용된다[9]. WPC는 유청 여과물에서 고분자 물질을 선택적으로 제거하는 초여과 공정으로 생산된다[21]. WPC는 최소량의 지방과 콜레스테롤을 함유하나, 다른 상업용 유청 제형에 비해 생리활성 물질이 풍부하다. WPI는 WPC에서 추가적 이온교환 크로마토그래피 단계를 통해 광물질과 유당을 제거하여 생산한다[10]. WPI는 단백질 함량이 높으나, 생리활성 물질이 거의 없다. WPC와 WPI는 모두 분무건조 공정을 거쳐 건조 형태로 전환될 수 있다. 두 가지 모두 식품에 적용을 위한 적절한 특성을 갖추고 있어 코팅재로 가장 널리 사용되고 있다.

2. 유청 단백질 기반 필름/코팅 형성

식용 유청 단백질 필름은 주로 건조된, 3차원 젤 형태 구조를 갖는 고도의 상호작용 폴리머 네트워크이다. 필름 형성 기술과 관계없이 최종 필름은 모든 추가적 필름 형성제를 포함하여 공간적으로 재배치된 젤 방식이다[13]. 유청 기반 필름은 건조된 젤 생산을 위해 필름 용액을 평편한 표면에 부어 주조하는 방식을 통해 얻을 수 있고, 식품을 포장하는 데 적용할 수 있다. 반면에, 유청 단백질 코팅에서는 식품을 보통 필름 형성 용액에 특정 시간 동안(30초 또는 1분) 담가 식품 표면에 완전히 노출하여 잘 부착하고 최종적으로 풍건한다[3,15]. 유청 단백질 기반 필름과 코팅은 모두 유연하고, 무색, 무취, 그리고 투명하다. 다른 필름 형성 폴리머와 비교하여 유청 단백질은 양극성, 형태, 변성, 그리고 정전하 같은 뚜렷한 특성이 있다. 전하 밀도와 친수-소수 균형을 포함하는 요인들은 유청 단백질 형성을 변형할 수 있고, 이 요인들은 필름/코팅의 물리적 및 기계적 특성을 최종적으로 결정한다[1,20]. 원래의 유청 단백질은 압축된 구형 구조와 상대적으로 작은 분자 크기 때문에 좋은 접착 폴리머 후보로 고려될 수 없다. 그런데, 구형 구조는 상대적으로 선형 구조로 변형될 수 있고 특정 조건하에서 thiol-disulfide 교환을 통해 비가역적으로 응집하게 된다. 원래의 유청 단백질은 접착 필름을 생산할 수 있으며, 필름 형성은 정전기적 상호작용, 수소 결합, 또는 van der Waals 힘 같은 낮은 에너지 결합에 의존한다[12]. 유청 단백질 기반 필름과 코팅의 형성은 WPC나 WPI(5%-12%)를 증류수에 용해하고, 용액의 pH를 조정(7 또는 8)하고, 단백질 변성을 위한 가열(80°C-90°C, 10-30분)을 포함한 여러 단계로 나누어질 수 있다[20]. 다른 성분들은 공존 가능성에 기초하여 가열 전후 첨가될 수 있다. 열에 저항성인 성분들(프리바이오틱스, 전분, 그리고 혼합물)은 가공의 초기 단계에, 열에 민감한 성분들(항산화제, 항미생물 화합물, 그리고 프로바이오틱스)은 가열 후에 첨가된다[15]. 비록 여러가지 열처리법이 젤 형성에 가능하지만, 변성이 접착 필름 형성에 가장 많이 적용되는 기술이다. 원래 유청 단백질에서 대부분의 소수기와 SH 기는 단백질 분자의 중앙에 묻혀 있다. 변성은 유청 단백질의 기능성 소수기를 노출하여 3차원 화학적 네트워크를 형성하여 분자간 S-S 결합과 건조시 소수성 상호작용을 증진한다. 열처리 없이 생산된 유청 단백질 필름은 식품 분자간 상호작용에 의해

건조동안 작은 부분으로 부수지기 쉽다[3,20]. 열 변성 공정은 pH 6에서 2단계로 이행된다. 첫 번째 단계는 40°C 이상에서 β -Lg 이량체가 단량체로 분리되며 시작한다. 65°C 이상에서 β -Lg 분자가 펼쳐지고 소수성 및 thiol기가 노출되는데, β -Lg나 다른 thiol 함유 단백질과의 결합물 형성과 관련된다. 두번째 단계에서, 이들 결합물들이 비가역적인 고분자 결합물을 생산하기 위해 상호작용한다[10,12]. 게다가, 자유 sulfhydryl 기는 α -La와 다른 유청 단백질내 disulfide 결합을 분리하여 변성 과정을 촉진한다. β -Lg와 α -La의 비가역적 변성에 요구되는 온도는 각각 69와 80°C이다[1]. β -Lg는 유청 단백질의 중합에 중요한 역할을 하며, 유청 단백질의 변성 정도를 규정한다. 게다가, 결합의 속도 또한 자유 sulfhydryl 기는 β -Lg 내에만 존재한다. 그런데, pH, 염, 당, 그리고 단백질 수준이 β -Lg의 열 행동에 미치는 영향이 고려되어야 한다[18]. β -Lg 단량체의 열안정성은 알칼리 조건에서 해리에 의해 생성된 thiol 기의 증진된 반응성 때문에 pH 3.0에서 더 높고 pH 7.5에서 더 낮다[12]. 유청 단백질 필름은 heat 또는 cold-set 젤 형성 후에 탈수를 통해 점진적으로 유도된다. 전통적인 탈수 방법은 보통 21°C-23°C, 50% 상대습도인 상온 조건에서 건조하는 것이다. 그런데, 건조 방식은 빠른 건조로 더 얇고 덜 유연하게 필름 특성을 변화시키므로 식품의 식용 코팅 적용에 중요하다[3]. 건조 속도, 온도, 그리고 습도의 변경은 건조법과 최종 필름 특성에 중요하게 영향을 준다. 밀납을 함유하는 유청 단백질 에멀전 필름에서 25°C에서 5°C로 건조 온도를 감소시키면 용해도가 증가하고 수분 투과도가 감소되었다[22]. 마찬가지로, 95°C, 30% 상대습도에서 건조 시 21°C, 50% 상대습도 건조와 비교하여 수분투과도가 감소한 얇고, 단단하고, 덜 늘어나는 필름이 제조되었다[23]. 전자레인지에서 5분간 건조한 유청 단백질 필름은 더 짧았을 때보다 신장 및 인장 강도가 개선된 반면 풍건필름과 유사한 수분투과도를 유지하였다[24]. 현재 식용 유청 단백질 필름/코팅을 생산하는데 casting, dipping, extrusion, enrobing, fluidization, foaming, spraying, 그리고 UV 증합 등 많은 방법이 사용되고 있다.

3. 유청 단백질 필름/코팅 가공 기술

접착(adhesion; 중합체와 기질 사이의 상호작용)과 응집(cohesion; 중합체 사이의 상호작용)은 필름 형성과 특성에 영향을 주는 주요한 두 가지 상호작용이다. 응집은 분자량, 극성, 그리고 체인 구조와 같은 중합체 품질과 관련이 있다[10,25]. 식용 단백질 필름은 습식 및 건식 공정을 통해 형성될 수 있다. 습식 공정은 일반적인 전통적 방법으로 용매 주조(solvent casting)라 불린다. 이 방법은 식품에 솔질, 침지, 또는 분무를 통해 코팅하는데 이상적이다. 최근에 건식 공정은 중합체의 열가소성을 이용하여 낮은 수분에서 압출하여 만드는 필름에 대한 관심이 높아지고 있다[13].

1) 습식 공정

습식 또는 용매 주조는 일반적으로 얇은 필름을 만드는 데 사용된다. 주조는 제제의 필름 형성 특성이 효과적이고 경제적 방법인지 평가하는데 빈번히 사용되는 방법이다. 특히, 유청 단백질 필름의 용매 주조는 실험실에 있는 pilot scale 장비로 수행될 수 있다[12]. 용매 주조에 의해 필름을 생산하려면 먼저 단백질을 물, 알코올, 또는 혼합 용매에 용해한다. 가소제, 다당류, 지질, 또는 유화제 첨가하고 균질화는 이 단계에서 일어난다[13]. 가소제 첨가는 단백질 네트워크에서 과도한 교차결합에 의해 생산되는 단백질 필름의 부서짐을 방지하기 위해 필수적이다. 그런데, 모든 필름 성분의 호환성은 전체적으로 최종 필름의 특성을 조절하기 위해 계산되어야 한다. 코팅은 필름 용액을 건조 전에 침지, 분무, 또는 입히기를 통해 식품 표면에 형성된다[13,26]. 대규모 수준에서 유청 단백질 필름은 배치 또는 연속식 장치를 사용하여 일정한 두께로 생산된다[27]. 최종 필름의 특성은 필름 조제 각 단계에서 도입된 조성과 공정에 의해 영향을 받는다. 결국, 습식 공정을 통해 생산된 제품은 용액의 단백질 수준과 pH, 첨가제와 용매의 형태, 그리고 온도와 건조 속도와 같은 건조 규격 등에

따라 다양한 기능적 특성을 나타낸다. 다른 주요 고려 인자는 유청 단백질 필름/코팅의 저장중 교차 결합이다. Schmid et al.[28]은 유청 단백질 필름의 분자 상호작용에서 변화는 필름 형성 및 건조 후에도 나타난다고 하였다. 산소 투과도의 상당한 감소는 저장 중 폴리펩티드 체인사이의 공유 및 비공유 결합의 변화에 의해 영향을 받는다. 이황화물 결합과 수소 결합은 저장중 산소 투과도를 낮추는 주요한 상호작용이다.

2) 압출 및 압축 성형

압출 및 압축 성형은 필름 및 플라스틱 입자 생성에 적용되는 잘 알려진 상업적 방법이다. 압출 전에 투명하고 유연한 유청 단백질 식용 필름은 비용과 시간 절감에 뛰어난 열 압축 성형 단계를 겪는다. 용매 구조에서 용매 제거는 건조 오븐의 가격과 유지 때문에 시간과 에너지가 많이 소요되는 단계이다. 대신에, 압출은 합성 폴리머에 대하여 바이오폴리머 생산 비용을 낮추는 더 빠르고 에너지 효율적인 공정이다. 열가소성 압출은 용매의 추가와 제거 없이 단백질 필름을 만드는 흥미로운 방법이다. 연속식 압출동안 나사 사이의 마찰에 의해 생산된 열과 에너지 공급은 원료 물질을 녹이고, 압출기 금형을 지나 선호되는 형태로 밀어낸다[12]. 특정 단백질의 열가소성 행동은 필름 생산에서 널리 연구되지 않았다. 그런데, 압출 공정은 원료 물질의 열가소성 행동을 수반한다. 단백질은 자연적으로 열가소성 행동을 나타낼 수 없기 때문에 단백질 압출에 가소제와 화학적 첨가제 추가를 통한 배합비 변화는 필요해 보이고 유청 단백질에서 광범위하게 연구되었다[12,29,30]. Hernandez-Izquierdo & Krochta[31]는 투명하고, 유연하고, 압출되고, 일정한 유청 단백질 시트를 만들기 위해 가소제로 글리세롤(건물 46%-52%)을 사용하였다. 용매 구조에서 열 변성된 필름과 비교하면, 압출기의 형태 및 작동 조건은 유청 단백질 시트의 변성과 교차결합이 가능해져 기계적 특성이 유사하거나 개선된다. 가소제의 양은 압출된 필름의 신장에 영향하지 않고 용매 구조 필름보다 더 큰 값을 가지며, 더 높은 인장 강도도 얻어진다[13]. 물로 가소화된 압축 틀 유청 단백질 필름은 불용성이고 글리세롤 가소화 필름보다 더 부서지기 쉽다[32]. 게다가, 글리세롤 수준(40%-50%)은 인장 강도가 4-8 MPa 감소한 반면 신장은 85%-94% 개선했다. 좋은 결과에도 불구하고 압출 및 압축 틀 유청 단백질 필름의 특성은 추가적 연구가 필요하다[27,29].

가공 조건(압력, 온도, 그리고 시간)의 영향에 따른 용매 구조 및 건조 중합에 대한 연구는 구형 구조가 퍼져서 단백질 체인 사이의 상호작용과 얽히도록 자극하는 단백질 변성에 직접적 영향 때문에 집중적으로 수행되었다. 반대로, 화학적, 효소적, 또는 방사선 조사와 같은 다른 교차 결합 방법도 필름 형성 증진을 위해 보고되었다.

4. 유청 단백질 필름/코팅의 변형/개선

1) 단백질 형태 및 농도

변성된 유청 단백질은 필름 기초로 광범위하게 사용된다. 변성된 유청 단백질로 생산된 필름/코팅에서 수소 및 이황화 결합은 주요한 역할을 하지만 원래 유청 단백질에서는 수소 결합만이 필름/코팅 생성에 역할한다. 변성된 유청 단백질은 불용성이나 원래의 유청 단백질은 완전히 수용성이다. 변성 유청 단백질 필름의 용해도는 증가된 열처리 온도 및 지속시간하에 감소한다[20]. 변성 유청 단백질 필름은 원래 필름보다 더 높은 인장 수치를 나타낸다; 그런데, 수분 투과도는 동일하다. 필름 형성 용액의 증가된 시간과 온도는 더 단단하고 연장가능하다. 변성 유청 단백질 필름에서 산소 투과도는 원래 유청 단백질 필름보다 더 낮다. 이는 증류수 단백질내 열변성으로 생성된 공유 교차 결합이 필름 수분 투과도 변화없이 불용성, 기계적 저항성, 그리고 필름의 산소 장벽 특성을 증가시키기 쉽고 결론지어진다[20,26].

2) 구조화 제제

순수한 유청 단백질 필름/코팅의 잠재적 적용을 고려하면 투명한 필름의 기계적 및 방벽 특성은 다당류 필름보다 우수하다. 그런데, 순수한 유청 단백질 기반 필름은 기계적 특성면에서 특정한 한계가 있다. 변성 유청 단백질 필름내 WPI의 분자량은 부서짐성에 큰 영향을 미친다. WPI를 이용하여 생산된 식용 필름은 우수한 산소 및 향기 장벽과 불량한 기계적 특성을 보였다. 그 결과, 유청 단백질 기반 필름/코팅의 배합비는 몇가지 추가적 구조화 제제, 예, 부서짐을 방지하는 가소제, 에멀전을 안정화하는 유화제, 수분 투과도를 증가시키는 지질, 그리고 장벽 특성을 개선하는 다당류가 필요하다[1,3].

(1) 가소제

가소제는 중합체에 물리적 및/또는 기계적 특성을 변화시키기 위해 첨가되는 저분자량, 비휘발성 제제로 정의된다. 가장 빈번한 식품 등급 가소제는 다당류 또는 이당류, polyols, 지질, 그리고 물이다. 가소제는 순수한 유청 단백질 필름이 중합체 사이의 과도한 상호작용때문에 부서지기 쉽고 뻣뻣하기 때문에 보통 식용 필름/코팅의 형성에 보통 사용된다[33]. 가소제의 사용은 단백질 기반 필름에서 단백질 중합체 사이의 상호작용을 감소시켜 필름의 유연성, 신장성, 강인성, 그리고 인열 강도를 높이기 위해 필수적이다[10]. 가소제의 형태와 농도에 따라, 증가되는 필름 유연성은 수분 투과도 증가와 관련이 있으며, 식용에 바람직하지 않다[25,26,33]. 글리세롤, 자일리톨, 솔비톨, 설탕, 프로필렌 글라이콜(PG), 폴리에틸렌 글라이콜 200(PEG 200), 그리고 400(PEG 400)이 유청 단백질 필름에 사용되는 일반적인 가소제로 보고되고 있다. 유청 단백질 필름에서 글리세롤의 첨가는 평형 수분 함량과 용해도를 개선한다[34]. 고수준의 글리세롤은 유청 단백질 필름의 용해도와 수분투과도를 개선한다[35,36]. Perez et al.[37]은 trehalose로 가소화된 WPC 필름이 WPC/글리세롤 필름에 비해 물에 불용성이 높아 식품에 더욱 적절하다고 보고하였다.

(2) 다당류

다당류는 일반적으로 필름과 코팅의 기계적 및 장벽 특성을 증진하기 위해 단백질과 혼합한다. 단백질과 다당류(alginate, carboxymethylcellulose, 그리고 pectate) 사이의 정전기적 상호작용은 단백질의 교차결합에 의한 단백질 폴리펩티드 사이의 부착을 개선한다[38]. 여러가지 다당류와 전분, 셀룰로스, alginate, carrageenan, chitosan, pectin, gellan, pullulan, 그리고 검류(Arabic gum, guar gum, xanthan gum 등)를 포함하는 유도체가 일반적으로 단백질 필름에 사용된다[13]. Yoo & Krochta[39]는 HPMC(hydroxypropyl methylcellulose)와 결합된 유청 단백질 필름이 순수한 유청 단백질 필름보다 더 튼튼하다는 것을 발견했다. 유청단백질+HPMC 필름에서 산소 투과도는 순수한 유청단백질 필름보다 더 낮다. 게다가, 유청단백질+HPMC 필름은 유연성, 인성, 신장성, 그리고 수분 용해도에서 실질적 결과를 나타내었다[40]. Munoz et al.[41]은 WPC와 *Salvia hispanica*의 점질물(분지 다당류)을 혼합하여 필름을 생산했다.

다당류 함량이 높고 pH 10으로 제조된 필름은 높은 저항성과 유연성과 함께 우수한 기계적 및 장벽 특성을 보였다. 전분을 WPI 필름에 조합한 Basiak et al.[42]의 연구에서 표면 특성의 변이는 WP/전분 비율에 따라 관찰되었고 주로 표면 장력의 극성 성분과 결합되었다. 20% WP+80% 전분으로 만들어진 필름은 특별한 상호작용으로 더 많은 소수성 표면을 나타내었다.

(3) 지질

비록 가소화된 유청 단백질 필름이 뛰어난 향미, 산소, 그리고 기름 장벽 특성을 갖고 유연하고 투명하지만, 친수적 특성은 수분 장벽 효과를 감소시킨다. 유청 단백질 기반 필름에 지질의 포함은

가소화 효과뿐만 아니라 이러한 특성을 개선한다[43,44]. 유청 단백질 필름에 일반적으로 포함되는 지질은 왁스(밀랍, 야자 왁스, 칸테릴라 왁스 등), 기름(식물 및 미네랄 오일), 아세틸화 모노글리세라이드, 지방산, 트리글리세라이드(무수 유지방 분획), 그리고 계면활성제[13]로 구성된다. 지질의 용점 이상의 온도에서 지질은 열변성 유청단백질과 가소제를 포함하는 필름 용액으로 균질화된다. 그 결과 필름의 장벽 특성은 필름 성분의 극성 부위에 고정되고 지질 물질은 필름 매트릭스에 분산된다[3].

Soazo et al.[22]은 유청 단백질 필름에 밀랍을 결합하면 수분 장벽 특성을 효과적으로 개선한다고 하였다. Janjarasskul et al.[45]은 칸테릴라 왁스를 WPI 필름에 결합하면 소수성을 증가시켜 수분 장벽 특성을 개선한다고 하였다. 필름은 독특한 우유향이 없이 약간 달콤하고 끈적하다. 게다가, 왁스 없는 필름은 유리 같고 투명한 반면 왁스가 첨가된 필름은 불투명하다[34]. 아몬드와 호두 기름을 첨가한 WPI 필름은 수분 투과도와 표면 소수도가 감소하고 기계적 저항성이 약해진다. 게다가, 아몬드 기름은 WPI 필름에서 호두 기름보다 가소화 효과를 개선한다[46]. 모든 단백질 가소제 용액은 정확한 투과도 확정을 위해 공기방울이 없을 때까지 가스가 제거된다.

3) 교차결합

유청 단백질 식용 필름의 특성을 증진하기 위한 노력으로 다양한 교차결합 방법이 채용되었다. 특히, 유청 단백질 필름에 바람직한 교차결합은 조사에 의해 달성될 수도 있다. 감마선 조사와 같은 이온화 조사는 아미노산 산화, 단백질 자유 라디칼 형성, 공유 결합 파손, 그리고 재조합 및 중합 반응을 통해 단백질에 비가역적 구조 변화를 일으킨다[12]. 일반적으로 감마선 조사는 물에서 아미노산 잔기와 반응하는 하이드록시 라디칼을 생성하는데 방향족 아미노산이 지방족 아미노산보다 우선 선택된다[38]. 유청 단백질에서 감마선 조사는 단백질 체인 사이에 다이타이로신 가교(dityrosine bridge)를 형성하여 불용 및 멸균 필름을 만든다. 그런데, 유청 단백질내 다이타이로신 가교는 베타-락토글로블린에 타이로신 잔기가 적어 자연적으로는 불충분하다. 자외선 조사도 유청 단백질의 공유 교차결합 생성으로 필름 형성에 이용될 수 있다. 자외선 처리하에 이중결합과 방향족 고리는 아미노산 잔기에 자유 라디칼이 형성되어 새로운 교차결합으로 단백질 필름 네트워크를 만든다. 고수준의 조사량은 상호작용을 개선하여 자외선 조사 유청 단백질 필름이 더 좋은 강도를 보인다[12,47]. 게다가, 포름알데히드 같은 화학적 교차결합제의 첨가는 불용성, 기계적 특성, 그리고 유리 전이 온도를 증진한다[35]. WPI 필름 형성 용액에 glutaraldehyde, dialdehyde starch, 그리고 carbonyl-diimidazole 같은 화학적 교차결합제 처리는 필름의 불용성과 인장강도를 유의적으로 개선했다[47].

화학적 교차결합제 사용의 주요 제한점은 단백질 네트워크 내부의 알데하이드 잔류의 독성과 관련이 있으며, 식품에 적용은 대부분 용인되지 않는다. 반대로, peroxidase와 TGase(transglutaminase)를 통한 효소적 교차결합 방법은 많은 관심을 받는다. TGase는 주로 유청 단백질 필름의 교차결합에 사용된다. TGase는 Ca^{2+} 의존형 효소로 acyl 운반 작용을 촉매하여 단백질에 ϵ -(γ -glutamyl) lysine 교차결합을 형성한다. 이 반응은 유청 단백질, 그리고 펩타이드와 일차 아민 사이에 공유 교차결합을 시작하고 기계적 안정성을 개선하여 단백질 기반 필름의 강도를 증진한다[12]. 필름 용액에 TGase의 포함은 수분 투과도를 낮추는 반면 필름의 기계적 강도와 산소 장벽 특성을 개선했다. 분무 건조 유청과 키토산을 접목하여 형성된 필름은 TGase의 유무와 관계없이 외견적으로 매우 유사한 유연하고, 투명한, 그리고 밝은 노란의 매끄러운 표면을 형성하였다[12,48]. TGase 교차결합 필름은 넓은 pH 범위에서 용해성이 좋지 않고, 낮은 정도의 팽창, 그리고 단백질 분해효소 처리 후에 우수한 생분해성을 보였다[11]. Marquez et al.[49]은 도넛과 프렌치 프라이에 TGase를 첨가한 유청 단백질/펙틴 식용 코팅은 수분 손실을 줄이고 수분 투과도를 개선했다고 보고하였다

결론

건강에 대한 소비자의 요구는 기능성 식품 분야의 성장에 중요하다. 식용 필름/코팅은 기능성 식품 시장을 다변화하고 기존의 포장과 제품을 대체하는 훌륭한 방법이 될 수 있을 것으로 보인다. 유청 단백질과 활성 성분을 식용 필름/코팅에 결합하는 기술은 다양한 식품에 적용할 수 있다. 산업적 규모에서 목적, 제품, 필름의 특성, 활성 성분의 형태에 따라 다양한 조합이 사용될 수 있다. 본 고에서는 새로운 포장재로써 식용 유청 단백질/코팅의 여러가지 특성을 기술하였다. 유청 단백질 기반 포장은 식품산업에서 부산물의 재사용이라는 관점에서 합성 라미네이트에서 행해지는 소각보다는 재활용 차원에서 지속가능성에 장점이 있다. 그런데, 비용 효과성은 늘 현재 및 미래 유청 단백질 가공 개발의 산업적 지연에 대한 동력이 될 것이다. 이 새로운 기술의 산업적 적용은 아직 제품과 공정의 성능을 개선하는 필름 형성 기작을 구명하는 과학적 연구에 의존한다. 게다가, 소비자 연구와 장기 독성 평가는 시장 확대전에 연구가 필요하다.

Conflict of Interest

The authors declare no potential conflict of interest.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 연구사업(과제명: 목장유가공 플랫폼 고도화 및 유제품 제조효율 제고기술 개발, PJ01670201)에 의해 이루어진 것임.

References

1. Karaca OB, Oluk CA, Taşpınar T, GGnar M. New concept in packaging: milk protein edible films. In: Malik A, Erginkaya Z, Erten H, editors. Health and safety aspects of food processing technologies. Cham, Switzerland: Springer; 2019. p. 537-565.
2. Guimar SA, Abrunhosa L, Pastrana LM, Cerqueira MA. Edible films and coatings as carriers of living microorganisms: a new strategy towards biopreservation and healthier foods. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2018;17:594-614.
3. Ramos ÓL, Fernandes JC, Silva SI, Pintado ME, Malcata FX. Edible films and coatings from whey proteins: a review on formulation, and on mechanical and bioactive properties. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2012;52:533-552.
4. de Castro RJS, Domingues MAF, Ohara A, Okuro PK, dos Santos JG, Brexx RP, et al. Whey protein as a key component in food systems: physicochemical properties, production technologies and applications. *Food Struct.* 2017;14:17-29.
5. Lacroix M, Vu KD. Edible coating and film materials: proteins. In: Han JH, editor. Innovations in food packaging: a volume in food science and technology. 2nd ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier; 2014. p. 277-304.
6. Šuput Danijela Z, Lazić Vera L, Popović Senka Z, Hromiš Nevena M. Edible films and coatings: sources, properties and application. *Food Feed Res.* 2015;42:11-22.
7. Han JH. Edible films and coatings: a review. In: Han JH, editor. Innovations in

- food packaging: a volume in food science and technology. 2nd ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier; 2014. p. 213-255.
8. Cinelli P, Schmid M, Bugnicourt E, Wildner J, Bazzichi A, Anguillesi I, et al. Whey protein layer applied on biodegradable packaging film to improve barrier properties while maintaining biodegradability. *Polym Degrad Stab.* 2014;108:151-157.
 9. Milani JM, Tirgarian B. An overview of edible protein-based packaging: main sources, advantages, drawbacks, recent progressions and food applications. *J Package Technol Res.* 2020;4:103-115.
 10. Khwaldia K, Perez C, Banon S, Desobry S, Hardy J. Milk proteins for edible films and coatings. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2004;44:239-251.
 11. Kilara A. Whey and whey products. In: Chandan RC, Kilara A, Shah NP, editors. *Dairy processing and quality assurance.* Hoboken, NJ: John Wiley & Sons; 2015. p. 349-366.
 12. Schmid M, Müller K. Whey protein-based packaging films and coatings. In: Deeth HC, Bansal N, editors. *Whey proteins: from milk to medicine.* Amsterdam, Netherlands: Elsevier; 2019. p. 407-437.
 13. Henriques M, Gomes D, Pereira C. Whey protein edible coatings: recent developments and applications. In: Nedović V, Raspor P, Lević J, Šaponjac VT, Barbosa-Cánovas GV, editors. *Emerging and traditional technologies for safe, healthy and quality food.* Cham, Switzerland: Springer; 2016. p. 177-196.
 14. Domínguez R, Barba FJ, Gómez B, Putnik P, Bursać Kovačević D, Pateiro M, et al. Active packaging films with natural antioxidants to be used in meat industry: a review. *Food Res Int.* 2018;113:93-101.
 15. Fernandes LM, Guimarães JT, Pimentel TC, Esmerino EA, Freitas MQ, Carvalho CWP, et al. Edible whey protein films and coatings added with prebiotic ingredients. In: Barba FJ, Putnik P, Kovačević DB, editors. *Agri-food industry strategies for healthy diets and sustainability: new challenges in nutrition and public health.* Amsterdam, Netherlands: Elsevier; 2020. p. 177-193.
 16. Cagri A, Ustunol Z, Ryser ET. Antimicrobial edible films and coatings. *J Food Prot.* 2004;67:833-848.
 17. Yadav JSS, Yan S, Pilli S, Kumar L, Tyagi RD, Surampalli RY. Cheese whey: a potential resource to transform into bioprotein, functional/nutritional proteins and bioactive peptides. *Biotechnol Adv.* 2015;33:756-774.
 18. Jovanović S, Barać M, Maćej O. Whey proteins-properties and possibility of application. *Mljekarstvo.* 2005;55:215-233.
 19. Khaire RA, Gogate PR. Whey proteins. In: Galanakis CM, editor. *Proteins: sustainable source, processing and applications.* Amsterdam, Netherlands: Elsevier; 2019. p. 193-223.
 20. Krochta J, Perez-Gago M. Formation and properties of whey protein films and coatings. In: Gennadios A, editor. *Protein-based films and coatings.* Boca Raton, FL: CRC Press; 2002. p. 159-180.
 21. Bhattacharjee C, Nath A, Cassano A, Tahergorabi R, Chakraborty S. Conventional

- macro- and micromolecules separation. In: Galanakis CM, editor. *Food waste recovery: processing technologies and industrial techniques*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier; 2015. p. 105-126.
22. Soazo M, Rubiolo AC, Verdini RA. Effect of drying temperature and beeswax content on physical properties of whey protein emulsion films. *Food Hydrocoll.* 2011;25:1251-1255.
 23. Alcantara CR, Rumsey TR, Krochta JM. Drying rate effect on the properties of whey protein films. *J Food Process Eng.* 1998;21:387-405.
 24. Kaya S, Kaya A. Microwave drying effects on properties of whey protein isolate edible films. *J Food Eng.* 2000;43:91-96.
 25. Sothornvit R, Krochta JM. Plasticizers in edible films and coatings. In: Han JH, editor. *Innovations in food packaging: a volume in food science and technology*. Cambridge, MA: Academic Press; 2005. p. 403-433.
 26. Wang C, Killpatrick A, Humphrey A, Guo M. Whey protein functional properties and applications in food formulation. In: Guo M, editor. *Whey protein production, chemistry, functionality, and applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons; 2019. p. 157-204.
 27. Danganan K, Krochta JM. Whey protein films and coatings. In: Onwulata CI, Huth PJ, editors. *Whey processing, functionality and health benefits*. New York, NY: John Wiley & Sons; 2008.
 28. Schmid M, Reichert K, Hammann F, Sttmann A. Storage time-dependent alteration of molecular interaction-property relationships of whey protein isolate-based films and coatings. *J Mater Sci.* 2015;50:4396-4404.
 29. Hernandez-Izquierdo VM, Krochta JM. Thermoplastic processing of proteins for film formation: a review. *J Food Sci.* 2008;73:R30-R39.
 30. Verbeek CJR, van den Berg LE. Extrusion processing and properties of protein-based thermoplastics. *Macromol Mater Eng.* 2010;295:10-21.
 31. Hernandez-Izquierdo VM, Reid DS, McHugh TH, De J Berrios J, Krochta JM. Thermal transitions and extrusion of glycerol-plasticized whey protein mixtures. *J Food Sci.* 2008;73:E169-E175.
 32. Sothornvit R, Olsen CW, McHugh TH, Krochta JM. Formation conditions, water-vapor permeability, and solubility of compression-molded whey protein films. *J Food Sci.* 2003;68:1985-1999.
 33. Krochta JM. Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities. In: Gennadios A, editor. *Protein-based films and coatings*. Boca Raton, FL: CRC Press; 2002. p. 1-40.
 34. Kim SJ, Ustunol Z. Solubility and moisture sorption isotherms of whey-protein-based edible films as influenced by lipid and plasticizer incorporation. *J Agric Food Chem.* 2001;49:4388-4391.
 35. Galiotta G, Di Gioia L, Guilbert S, Cuq B. Mechanical and thermomechanical properties of films based on whey proteins as affected by plasticizer and crosslinking agents. *J Dairy Sci.* 1998;81:3123-3130.

36. Sothornvit R, Krochta JM. Water vapor permeability and solubility of films from hydrolyzed whey protein. *J Food Sci.* 2000;65:700-703.
37. Pérez LM, Piccirilli GN, Delorenzi NJ, Verdini RA. Effect of different combinations of glycerol and/or trehalose on physical and structural properties of whey protein concentrate-based edible films. *Food Hydrocoll.* 2016;56:352-359.
38. Sabato SF, Ouattara B, Yu H, D'Aprano G, Le Tien C, Mateescu MA, et al. Mechanical and barrier properties of cross-linked soy and whey protein based films. *J Agric Food Chem.* 2001;49:1397-1403.
39. Yoo SR, Krochta JM. Whey protein-polysaccharide blended edible film formation and barrier, tensile, thermal and transparency properties. *J Sci Food Agric.* 2011; 91:2628-2636.
40. Brindle LP, Krochta JM. Physical properties of whey protein-hydroxypropylmethyl-cellulose blend edible films. *J Food Sci.* 2008;73:E446-E454.
41. Muñoz LA, Aguilera JM, Rodriguez-Turienzo L, Cobos A, Diaz O. Characterization and microstructure of films made from mucilage of *Salvia hispanica* and whey protein concentrate. *J Food Eng.* 2012;111:511-518.
42. Basiak E, Lenart A, Debeaufort F. Effects of carbohydrate/protein ratio on the microstructure and the barrier and sorption properties of wheat starch-whey protein blend edible films. *J Sci Food Agric.* 2017;97:858-867.
43. Anker M, Berntsen J, Hermansson AM, Stading M. Improved water vapor barrier of whey protein films by addition of an acetylated monoglyceride. *Innov Food Sci Emerg Technol.* 2002;3:81-92.
44. Reinoso E, Mittal GS, Lim LT. Influence of whey protein composite coatings on plum (*Prunus Domestica L.*) fruit quality. *Food Bioprocess Technol.* 2008;1:314-325.
45. Janjarasskul T, Rauch DJ, McCarthy KL, Krochta JM. Barrier and tensile properties of whey protein-candelilla wax film/sheet. *LWT-Food Sci Technol.* 2014;56:377-382.
46. Galus S, Kadzińska J. Whey protein edible films modified with almond and walnut oils. *Food Hydrocoll.* 2016;52:78-86.
47. Ustunol Z, Mert B. Water solubility, mechanical, barrier, and thermal properties of cross-linked whey protein isolate-based films. *J Food Sci.* 2006;69:FEP129-FEP133.
48. Schmid M, Sänglerlaub S, Wege L, Stäbler A. Properties of transglutaminase cross-linked whey protein isolate coatings and cast films. *Packag Technol Sci.* 2014;27: 799-817.
49. Rossi Marquez G, Di Pierro P, Esposito M, Mariniello L, Porta R. Application of transglutaminase-crosslinked whey protein/pectin films as water barrier coatings in fried and baked foods. *Food Bioprocess Technol.* 2014;7:447-455.