

비해 감소하였으나 지질을 첨가한 전분은 증가하였는데 옥수수전분인 경우는 생전분보다 낮게 강남콩전분과 녹두전분은 더 높게 증가하였다. 아밀로오스의 함량은 탈지 후 증가하였으나 지질을 첨가한 다음에는 감소하였고, 물결합능력에서는 지질첨가전분이 생전분과 탈지전분보다 높게 나타났다. 팽윤력과 용해도는 모든 시료전분에서 온도증가에 따라 상승하였고, 강남콩전분과 녹두전분은 탈지전분, 생전분, 지질첨가전분 순으로 높게 나타났으며, 옥수수전분만이 다른 양상을 보였다. 아밀로그라프에 의한 호화온도는 강남콩, 녹두, 옥수수전분이 각각 87, 67, 80°C였으며 강남콩전분을 제외한 탈지시료전분에서는 최고점도, 냉각점도, consistency, setback 모두 생전분보다 감소하였고 지질첨가전분에서는 녹두전분은 생전분보다는 낮게 탈지전분보다는 높게 증가하였으며 옥수수전분인 경우 최고점도는 생전분과 유사하였으나 다른 특성치들은 생전분과 탈지전분보다 더 증가하였다.

문 헌

- 이은숙, 김성곤 : 옥수수의 침지조건이 전분의 성질에 미치는 영향. *한국식품과학회지*, 22, 99(1990)
- 손경희, 윤계순, 정혜정, 채선희 : 두류전분의 이화학적 특성비교. *한국식품과학회지*, 6, 13(1990)
- 전호남, 최갑성, 김재우 : 한국산 옥수수의 지질성분에 관한 연구. *한국농화학회지*, 29, 122(1986)
- Lorenz, K.: Physicochemical properties of lipid-free cereal starches. *J. Food Sci.*, 41, 1357(1976)
- 이신경, 신말식 : 탈지와 지방질 첨가에 따른 고구마전분의 특성. *한국식품과학회지*, 23, 341(1991)
- 최인숙, 이서래 : 지방질성분이 보리가루의 amylograph 특성에 미치는 영향. *한국식품과학회지*, 16, 99(1984)
- 엄수현, 송영옥, 최홍식 : 녹두의 전분지질에 관한 연구. *한국영양식량학회지*, 19, 87(1990)
- Melvin, M.A.: The effect of extractable lipid on the viscosity characteristics of corn and wheat starches. *J. Sci. Food Agric.*, 30, 731(1979)
- Morrison, W.R., Mann, D.L., Wong, W., and Conventry, A.M.: Selective extraction and quantitative analysis of non-starch and starch lipids from wheat flour. *J. Sci. Food Agric.*, 26, 507(1965)
- Goshima, G., Abe, M., Sato, N., Ohashi, K., and Tsuge, H.: Amylographic reproducibility of defatted potato starch by the reintroduction of lipid. *Starch*, 37, 10 (1985)
- Mikus, F.F., Hixon, R.M., and Rundle, R.E.: The complexes of fatty acids with amylose. *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1115(1946)
- Ghiasi, K., Varriano-Marston, E., and Hoseney, R.C.: Gelatinization of wheat starch. II. Starch-surfactant interaction. *Cereal Chem.*, 59, 86(1982)
- Takahashi, S. and Seib, D.A.: Paste and gel properties prime corn and wheat starches with and without native lipids. *Cereal Chem.*, 65, 475(1988)
- Osman, E.M., Leith, S.J., and Fles, M.: The complexes of amylose with surfactants. *Cereal Chem.*, 38, 449 (1961)
- Hoover, R. and Hadziyev, D.: Characterization of paste starch and its monoglyceride complexes. *Starch*, 33, 290(1981)
- Wilson, L.A., Birmingham, V.A., Moon, D.F., and Snyder, H.E.: Isolation and characterization of starch from mature soybean. *Cereal Chem.*, 55, 661(1978)
- A.O.A.C.: Association of Official Analytical Chemists, Official Methods of Analysis, 14th ed., Washington, D.C.(1984)
- MacMaster, M.M.: Microscopic techniques for determining starch granule properties. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R. L.(ed), Academic Press, New York, N.Y., Vol.4, p.223(1964)
- Williams, P.C., Kuzina, F.D., and Hlynka, I.: A rapid colorimetric procedure for estimating the amylose content of starches and flours. *Cereal Chem.*, 47, 411 (1970)
- Schoch, T.J. and Leach, W.: Whole starches and modified starches. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R.L.(ed), Academic Press New York, N.Y., Vol.4, p.101(1964)
- Medcalf, D.F. and Gilles, K.A.: Wheat Starches. I. Comparison of physicochemical properties. *Cereal Chem.*, 42, 558(1965)
- Schoch, T.J.: Swelling power and solubility of granular starches. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R.L.(ed), Academic Press New York, N.Y., Vol.4, p.106(1964)
- Lai, C.C. and Varriano-Marston, E.: Studies on the characteristics of black bean starch. *J. Food Sci.*, 44, 528(1979)
- Faki, H.A., Desikachar, H.S.R., Paramahans, S.V., and Tharanathan, R.N.: Physicochemical characteristics of starches from chick pea, cow pea and horsegram. *Starch*, 35, 118(1983)
- Lineback, D.R. and Ke, C.H.: Starches and low molecular weight carbohydrates from chick pea and horse bean flours. *Cereal Chem.*, 52, 334(1975)
- Sathe, S.K. and Salunkhe, D.K.: Isolation, partial characterization and modification of the great northern bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starch. *J. Food Sci.*, 46, 617(1981)
- 권미라 : 두류전분의 분자구조와 결 특성. *서울대학교 박사학위논문*(1992)
- 최영택, 이신영, 양 읍, 오누환 : 탈지 및 지방산 첨가가 쌀전분의 이화학적 특성에 미치는 영향. *한국식품과학회지*, 20, 834(1988)
- 김향숙, 권미라, 안승요 : 동부전분의 이화학적 특성. *한국식품과학회지*, 19, 18(1987)
- Beleia, A., Varriano, M.E., and Hoseney, R.C.: Characterization of starch from pearl millets. *Cereal Chem.*, 57, 300(1980)
- Yasumatsu, K., Moritara, S., and Kakinuma, T.: Effect of change during storage in lipid composition of rice on its amylogram. *Agric. Biol. Chem.*, 28, 265(1964)

각시가자미껍질로부터 젤라틴 제조를 위한 조건의 검토

김진수·김정균·조순영·강경수**·하진환**·이응호***

통영수산전문대학 수산가공과, *강릉대학교 식품과학과
제주대학교 식품공학과, *부산수산대학교 식품공학과

The Suitable Processing Condition for Gelatin Preparation from Yellowfin Sole Skin

Jin-Soo Kim, Jeong-Gyun Kim, Soon-Yeong Cho*, Kyung-Soo Kang**,
Jin-Hwan Ha** and Eung-Ho Lee***

Department of Fisheries Processing, Tong-yeong National Fisheries College

*Department of Food Science, Kangnung National University

**Department of Food Science and Technology, Cheju National University

***Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan

Abstract

To utilize effectively fish skin wasted from fish processing, a yellowfin sole skin gelatin was prepared by alkaline extraction method and the physico-chemical properties were examined. Conditions for the suitable extraction and decolorization for gelatin preparation from yellowfin sole skin are as follows: the skin is limed with 1.5% calcium hydroxide solution at 5°C for 5 days, washed thoroughly with tap water, extracted with 6 volumes of water (pH 5.0~7.0) to dehydrated skin for 3 hours at 50°C, and then bleached with 3% activated carbon. Though yellowfin sole skin gelatin was prepared under above condition, the physico-chemical property values such as the melting point and gelling point of that were lower than those of pork skin gelatin. Therefore, the purified yellowfin sole skin gelatin requires a suitable modification operation for more a good quality gelatin manufacture.

Key words: fish skin gelatin, processing condition

서 론

젤라틴은 열가역적 졸-겔-졸로의 전환이 가능하면서 저칼로리이고, 소화흡수가 좋은 등 여러가지 영양 및 열역학적 특성이 있어 예로부터 육류를 주식으로 하는 서구에서는 상당히 각광을 받아 온 식품산업소재 중의 하나이며, 근년에는 의약용, 사진용 등의 용도가 다양화됨에 따라 소비가 더욱 신장되고 있는 추세이다. 그러나 곡류를 주식으로 하는 동양권 국가에서는 예로부터 젤라틴의 대용품으로 한천이 널리 사용되어져 젤라틴의 수요가 적었으나 근년 식생활의 서구화 및 다양화로 그 수요가 상당히 급증하고 있다. 한편 국내 수산가공공장에서는 가공부산물로 연간 약 15만톤의 어류껍질이 부산물로 생산⁽¹⁾되어 폐기됨으로 인해 심각한 환경오염을 야기시키고 있다. 따라서 저자들은 각시가자미 및 칠가자미 껍질들의 젤라틴의 원료로서의 일반적인 성상 및 주성분인 콜라겐의 특성에 대하여 검토한 바 있다⁽²⁾. 본

연구에서는 현재 우리나라 수산가공업계에서 많이 취급하고 있는 어종인 각시가자미로부터 부산되는 껍질을 이용하여 품질이 좋은 젤라틴을 제조할 목적으로 알칼리추출법에 의한 각시가자미껍질 젤라틴의 최적 가공조건을 제조공정중 물리화학적 특성값의 측정으로 검토하여 보았다.

재료 및 방법

젤라틴의 제조 및 수율의 측정

원료인 각시가자미(*Limanda aspera*)의 껍질은 1991년 12월에 부산 소재 대림수산주식회사에서 공급받아 폴리에틸렌필름주머니에 넣어 -35°C의 동결고에 저장하여 두고 실험에 사용하였다. 젤라틴의 제조를 위하여 동결된 각시가자미껍질을 해동한 후 협잡물을 제거할 목적으로 수세를 한 다음 수산화칼슘용액에 침지하여 페하지질 및 콜라겐 이외의 단백질과 같은 이물질을 제거하였다. 침지가 끝난 껍질은 다시 수세, 중화 및 재수세하여 적절한 침가수량, pH, 추출시간 및 추출온도에서 젤라틴을 추출하였다. 추출된 젤라틴 용액을 원심분리(16,000×g, 20 min)한 다음 상층을 다시 감압여과하였다. 탈색 및 이

Corresponding author: Jin-Soo Kim, Department of Fisheries Processing, Tong-yeong National Fisheries College, Chungmu 650-160, Korea

취제거를 목적으로 어액에 대하여 0~5%에 해당하는 활성탄에 통과시킨 후 농축전의 젤라틴용액에 대하여 절반정도로 감압농축한 다음 농축액을 얇게 부어 40°C의 열풍건조기에서 건조시켜 시제품 젤라틴을 제조하였다. 제조한 젤라틴의 수율은 추출에 사용한 껌질의 무게에 대해 얻어진 젤라틴 무게의 상대비율(%)로 나타내었다.

일반성분, 칼슘함량, 탁도 및 등전점의 측정

일반성분은 상법에 따라 즉 조지방은 Soxhlet법, 조단백질은 semimicro Kjeldahl법, 회분은 전식회화법으로 각각 측정하였다. 칼슘함량은 Graham 등⁽³⁾의 방법으로 시료를 조제하여 원자흡광광도계(Hitachi, model 208)로 씨 분석하였고, 분석조건은 전보⁽⁴⁾와 같다. 탁도는 0.1% 젤라틴용액을 분광광도계(Shimadzu UV-140-02)로 흡광도(660 nm)를 측정한 후 kaolin을 표준용액으로 하는 검량선으로부터 계산하였다⁽⁵⁾. 등전점은 Hayashi 등⁽⁶⁾의 방법에 따라 pH meter(Fisher model 630)로 측정하였다.

구성아미노산의 정량

전보⁽²⁾와 같은 방법으로 시료를 조제한 다음 아미노산자동분석계(LKB 4150-α)로 분석하였다.

색조의 측정

젤라틴분말의 b값(황색도) 및 ΔE값(색차)은 표준체(18 mesh)로 거른 입자를 직시색차계(日本電色, ND-1001 DP)로 측정하였다.

물리적 특성의 측정

점도는 젤라틴을 잘 용해시킨 나음 40±0.2°C에서 위통형 회전점도계(Brookfield PV-11, spindle number 61, rpm 60)로 측정하였다. 졸화온도는 조제한 시료용액 10 ml를 온도계와 함께 3조의 시험관(Φ 15 mm, l 178 mm)에 각각 가해 냉장고에서 12시간 정지하여 젤화시킨 다음 젤에 약 1g의 magnetic stirrer bar를 얹은 후 2분에 1°C씩 승온시켜 젤이 녹아서 bar가 침전하였을 때의 온도로 하였다. 응고점은 젤라틴용액을 3조의 시험관에 일정량씩 각각 가하여 예상한 응고점보다 5°C 정도 높은 온도로 조정된 항온수조에 넣고 좀의 유동상태를 살펴보면서 유동성이 있는 경우 온도를 낮추어 최종적으로 졸전체의 유동성이 없어질 때의 온도로 하였다. 젤강도는 조제한 시료용액 50 ml를 바이커에 넣고 냉장고에서 12시간 동안 정지하여 젤을 조제한 다음 바이커로부터 분리한 젤을 岡田式 젤리강도기(Φ 5 mm)를 이용하여 plunger가 젤에 5 mm의 깊이로 삽입되었을 때의 물의 무게로 하였다.

분자량의 측정

Laemmli의 방법⁽⁷⁾에 따라 SDS-분자량 표준단백질에 대하여 7.5% SDS-PAGE를 하여 SDS-분자량 표준단백질의 전기영동 이동도를 대조로 하고 SDS화한 젤라틴의

전기영동 이동도를 비교하여 분자량을 측정하였다. 분자량 설정을 위하여 사용된 Sigma제의 표준단백질은 전보⁽²⁾와 같다.

결과 및 고찰

침지용액의 농도 및 침지시간

각시가자미껍질을 농도가 다른 수산화칼슘용액에 4일간 침지한 후 수세 및 탈수하고 탈수한 껌질에 대하여 물(pH 6.0)을 5배 첨가한 후 50°C에서 3시간 동안 추출하여 세조한 젤라틴의 일반성분, 물리화학적 특성, 수율 및 아미노산조성은 Table 1과 같다. 젤라틴의 지질함량은 수산화칼슘용액의 농도가 높을수록 경화되어 제거되는 원료의 지질함량이 증가하여 감소하였고, 회분 및 탁도는 제품에 잔존하는 칼슘함량으로 인하여 증가하였다⁽⁸⁾. 이

Table 1. Influence of liming concentration on the proximate composition, physico-chemical property, yield and amino acid composition of gelatins⁽¹⁾ prepared from yellowfin sole skin

	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%	2.5%	3.0%
Lipid(g/100g) ⁽²⁾	3.4	1.9	1.3	1.2	1.1	1.2
Ash(g/100g) ⁽²⁾	2.7	3.0	3.2	3.6	3.9	4.0
Ca(mg/100g)	84.7	105.8	132.4	159.6	184.6	212.4
Turbidity(ppm)	11.5	12.2	14.6	15.1	16.9	17.3
Isoelectric point	5.92	5.86	5.67	5.34	5.19	5.06
Gel strength(g) ⁽³⁾	156.4	190.6	207.5	182.9	171.4	166.2
Melting point(°C) ⁽³⁾	11.3	14.0	14.7	13.3	12.3	12.0
Gelling point(°C) ⁽³⁾	5.7	8.3	9.3	8.0	6.3	6.0
Viscosity(cps) ⁽³⁾	17.2	20.5	21.5	20.1	19.2	18.6
Yield(g/100g)	14.5	16.8	20.3	21.2	22.1	20.9
Hydroxyproline	55 ⁽⁴⁾	62	66	65	65	67
Aspartic acid	51	53	55	56	58	61
Threonine	36	32	29	30	31	29
Serine	36	45	49	48	46	41
Glutamic acid	74	76	78	79	81	82
Proline	84	94	96	95	97	101
Glycine	282	293	311	312	315	319
Alanine	91	95	93	99	101	100
Valine	40	32	29	30	31	29
Methionine	39	22	19	18	17	18
Isoleucine	29	25	19	17	17	16
Leucine	50	43	36	34	31	32
Phenylalanine	18	22	23	27	27	29
Lysine	35	32	30	29	27	24
Histidine	21	18	14	11	9	7
Arginine	60	56	54	49	47	

⁽¹⁾Liming was done at 5°C for 4 days, and washed for 12 hours. Limed skin was extracted at 50°C for 3 hours with 5 volumes of water (pH 6.0), and finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40°C) blast.

⁽²⁾On dry basis

⁽³⁾Viscosity of the 10% gelatin sol was measured at 40°C and this sol was placed at 5°C for 1 day.

⁽⁴⁾Residues/1,000 residues

물질인 지질 및 회분함량의 감소 및 증가로 조단백질 함량은 알칼리농도 1.5%까지는 증가하였으나, 그 이상의 알칼리농도에서는 거의 변화가 없었다. 콜라겐 자체의 등전점은 8~9인데 반하여 본 연구에서 제조한 젤라틴의 경우 알칼리농도가 증가할수록 등전점은 감소하여 알칼리농도를 3.0%로 처리하여 제조한 젤라틴의 등전점은 5.06이었다. 이와 같이 알칼리처리에 의해 등전점이 감소하는 것은 껍질의 알칼리 침지시 콜라겐중의 glutamine 및 asparagine 잔기의 amide group의 분해와 arginine의 ornithine으로 전환으로 인해 carboxyl group이 유리되었기 때문이라 추정된다^(9,10). 젤라틴 졸 및 젤의 젤강도, 졸화온도, 응고점 및 점도는 침지용액의 알칼리 농도가 높아질수록 증가하여 1.5% 수산화칼슘용액에 침지하여 만든 젤라틴이 최대였고, 그 이상의 알칼리농도에 침지하여 젤라틴을 제조한 경우 물리적 특성값은 오히려 저하하였다. 이러한 결과는 일정농도 이하의 알칼리용액에서는 비콜라겐 단백질 및 지질의 제거율이 칼슘의 잔존율보다 높아 순도가 향상되면서 저분자화가 거의 일어나지 않으나, 그 이상의 알칼리농도에서는 비콜라겐 단백질 및 지질의 제거율이 칼슘의 잔존율보다 낮아 순도가 저하되면서 저분자화가 일어났기 때문이라 생각된다⁽¹²⁾. 수율의 경우 알칼리용액의 농도가 1.5%까지는 증가하는 경향을 나타내었으나, 그 이상의 알칼리농도에서는 오히려 감소하였다. 아미노산 1,000잔기당 각 아미노산조성을 전보⁽²⁾에서 언급한 원료 콜라겐의 아미노산조성과 비교하여 보면, 1.5%까지는 수산화칼슘용액의 농도가 높아질수록 원료 콜라겐의 아미노산조성과 유사한 경향으로 변화하였지만, 그 이상의 농도에서는 원료 콜라겐의 아미노산조성과 차이가 있었고, 1.5% 알칼리용액에서 처리하여 제조한 젤라틴도 원료 콜라겐의 아미노산조성과는 약간 차이가 있었다. 그리고 물리적 특성에 상당히 영향을 미치는 hydroxyproline의 경우 수산화칼슘용액의 농도가 높아질수록 증가하여 1.5%에서 아미노산 1,000잔기에 대하여 66잔기로 최대이었으나, 그 이상의 알칼리농도에서는 거의 변화가 없었다. 아미노산 1,000잔기당 각 아미노산조성의 각시가자미껍질의 전처리시 수산화칼슘용액의 농도를 높게 하여 제조한 젤라틴일수록 lysine, histidine 및 arginine과 같은 염기성아미노산의 경우는 감소하는 경향을 나타내었고, aspartic acid, glutamic acid, proline, glycine 및 phenylalanine과 같은 아미노산의 경우는 증가하였다. 이물질의 제거 및 알칼리처리중 젤라틴의 품질저하 등으로 미루어 1.5% 수산화칼슘용액에 껍질을 침지한 후 추출하여 젤라틴으로 제조하는 것이 적절하였다.

각시가자미껍질을 1.5% 수산화칼슘용액에 1~6일간 침지한 다음 수세 및 탈수한 껍질에 물(pH 6.0)을 5배 첨가한 후 50°C에서 3시간 동안 추출하여 제조한 젤라틴의 일반성분, 물리화학적 특성, 수율 및 아미노산조성은 Table 2와 같다. 각시가자미껍질을 수산화칼슘용액에 침지하는 일수가 경과할수록 지질함량은 감소하였고,

Table 2. Influence of liming time on the proximate composition, physico-chemical property, yield and amino acid composition of gelatins¹⁾ prepared from yellowfin sole skin

	1day	2day	3day	4day	5day	6day
Lipid(g/100g) ²⁾	2.7	2.4	1.7	1.3	0.9	1.0
Ash(g/100g) ²⁾	2.9	3.0	3.2	3.2	3.5	3.7
Ca(mg/100g)	38.7	75.8	111.4	132.4	145.6	172.6
Turbidity(ppm)	10.1	11.3	12.9	14.6	14.8	16.2
Isoelectric point	6.32	6.05	5.82	5.67	5.46	5.38
Gel strength(g) ³⁾	147.6	161.3	195.8	207.5	216.2	204.3
Melting point(°C) ³⁾	10.7	11.7	14.0	14.7	15.3	14.7
Gelling point(°C) ³⁾	5.0	6.0	8.3	9.3	10.3	9.0
Viscosity(cps) ³⁾	16.4	18.4	20.8	21.5	22.6	21.2
Yield(g/100g)	13.8	14.9	17.1	20.3	21.0	19.8
Hydroxyproline	57 ⁴⁾		66	67	67	
Aspartic acid	51		55	57	60	
Threonine	32		29	27	28	
Serine	47		49	48	52	
Glutamic acid	76		78	79	82	
Proline	91		96	100	106	
Glycine	291		311	315	312	
Alanine	92		93	101	102	
Valine	32		29	28	26	
Methionine	24		19	16	14	
Isoleucine	24		19	16	16	
Leucine	43		36	36	31	
Phenylalanine	22		23	21	20	
Lysine	35		30	27	25	
Histidine	19		14	11	10	
Arginine	58		54	52	51	

¹⁾Liming was done with 1.5% calcium hydroxide at 5°C, and washed for 12 hours. Limed skin was extracted at 50°C for 3 hours with 5 volumes of water (pH 6.0), and finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40°C) blast.

²⁾Refer to the comment in Table 1

³⁾Residues/1,000 residues

잔존하는 칼슘함량의 증가로 회분 및 타도는 증가하였다. Hydroxyproline의 조성은 각시가자미껍질의 수산화칼슘용액에 침지하는 일수가 5일까지는 시간이 경과할수록 증가하였으나, 그 이상의 침지시간에는 거의 변화가 없었다. 젤라틴의 등전점은 각시가자미껍질의 수산화칼슘용액에 침지하는 시간이 경과할수록 감소하였다. 젤라틴의 젤강도, 졸화온도, 응고점, 점도 및 수율은 침지 5일까지는 침지일수가 경과할수록 증가하여 젤라틴의 품질이 좋았지만, 그 이상의 침지시간을 소요하여 제조한 젤라틴은 칼슘함량의 증가로 오히려 순도가 저하될 뿐만 아니라 침지중 알칼리분해 등에 의하여 저분자화되어 물리적 특성 및 수율은 오히려 저하하였다. 그러나 Ames 등⁽¹¹⁾은 소껍질을 알칼리처리하여 젤라틴을 제조할 때 알칼리처리시간이 경과할수록 수율은 증가한다고 보고한 바가 있어 본 실험의 결과와는 차이가 있었다. 이는 본 실험의 시료인 각시가자미껍질은 가축껍질에 비하여 조

직이 연약하여 침지시간이 상당히 길어지는 경우 원료의 선도저하와 더불어 어류껍질이 서서히 허물어져 알칼리 용액으로 이행되기 때문이라 생각된다. 각시가자마껍질을 알칼리처리에 의해 젤라틴을 제조할 때 침지 5일까지는 수산화칼슘용액에 처리하는 일수가 경과할수록 lysine, histidine 및 arginine 등과 같은 염기성아미노산 조성비는 감소하였으나 대체로 N말단에 존재하리라 생각되는⁽¹²⁾ aspartic acid, glutamic acid, proline, glycine 및 phenylalanine 등과 같은 아미노산의 조성비는 증가하여 젤라틴의 아미노산조성이 원료 콜라겐의 아미노산 조성과 유사한 경향으로 변화하였으나, 수산화칼슘용액에 침지일수가 그 이상 경과하여 제조한 젤라틴은 5일 정도 처리하여 제조한 젤라틴의 아미노산조성과 큰 차이가 없었다. 이상의 결과로 미루어 볼 때 각시가자마껍질로 젤라틴의 제조시 전처리는 1.5% 수산화칼슘용액에 5일간 침지하는 것이 적절하였다.

Table 3. Influence of washing time on the proximate composition, physico-chemical property and yield of gelatins¹⁾ prepared from yellowfin sole skins

	12 hour	24 hour	36 hour	48 hour	60 hour	72 hour
Lipid(g/100g) ²⁾	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9
Ash(g/100g) ²⁾	3.5	2.3	1.5	0.9	0.9	0.8
Hydroxyproline ⁴⁾	6.8	7.0	7.0	7.1	7.1	7.1
Ca(mg/100g)	145.6	127.3	98.4	75.2	70.2	71.2
Turbidity(ppm)	14.8	13.3	11.6	9.3	9.4	9.2
Gel strength(g) ³⁾	216.2	224.6	231.4	234.2	222.1	214.1
Melting point(°C) ³⁾	15.3	15.7	15.7	16.0	15.7	15.3
Gelling point(°C) ³⁾	10.3	10.7	11.0	11.3	11.0	10.3
Viscosity(cps) ³⁾	22.6	23.8	24.4	24.6	23.0	22.0
Yield(g/100g)	21.0	21.0	21.2	21.3	21.2	21.2

¹⁾Liming was done with 1.5% calcium hydroxide at 5°C for 5 days, washed at several time intervals with tap water. Limed skin was extracted at 50°C for 3 hours with 5 volumes of water (pH 6.0), and finally, evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40°C) blast.

²⁾Refer to the comment in Table 1

³⁾g/100g protein

수세시간

알칼리처리한 껍질을 12~72시간 수세한 후 물(pH 6.0)을 5배 가하여 50°C에서 3시간 동안 추출하여 제조한 젤라틴의 일반성분, 물리화학적 특성 및 수율은 Table 3과 같다. 젤라틴의 자질은 수세시간에 관계없이 거의 일정하였고, 젤라틴의 회분 및 탁도는 수세시간의 경과에 따라 칼슘 및 이물질의 제거로 인해 감소하였지만, 48시간 이상 수세하여 제조한 젤라틴간에는 거의 차이가 없었다. Hydroxyproline 함량은 수세 48시간까지는 수세시간이 경과할수록 증가하였으나 그 이상 장시간 수세하는 경우 거의 변화가 없었다. 물리적 특성은 hydroxyproline 함량의 변화와 유사한 경향이었는데 48시간까지는 개선되는 효과가 있었으나 그 이상의 장시간 수세하는 경우 오히려 감소하였다.

첨가수량, 추출온도, 시간 및 용액의 pH

위에서 구명한 조건에 따라 전처리한 껍질에 대하여 물(pH 6.0)을 2~8배 첨가한 다음 50°C에서 3시간 동안 추출하여 제조한 젤라틴의 물리적 특성 및 수율은 Table 4와 같다. 젤강도, 풀화온도, 응고점 및 점도의 경우 6배의 첨가수량까지는 증가할수록 향상되었으나, 물을 이보다 많이 첨가한 것은 오히려 서서히 저하하였다. 이는 첨가수량이 적은 경우 추출원료가 추출용액에 완전히 침지되지 않아 일부의 콜라겐은 추출되지 않았고, 추출한 용액도 농도가 상당히 높아 상대적으로 점도가 높아져 여과과정에 상당한 시간이 소요되어 품질이 저하하였기 때문이며, 첨가수량이 많은 경우 건조공정에서 소요되는 시간이 상당히 길어 전조중 품질이 저하하기 때문이라 생각된다⁽¹³⁾. 그러나 수율의 경우는 첨가수량이 증가할수록 높았다. 이상의 결과로 미루어 보아 전처리한 각시가자마껍질에 대하여 첨가수량을 6배로 하여 젤라틴을 추출하여 제조하는 것이 품질이 우수하였다.

전처리한 각시가자마껍질에 대하여 물(pH 6.0)을 6배 첨가한 다음 40~80°C에서 3시간 동안 추출하여 제조한 젤라틴의 물리적 특성 및 수율의 변화는 Table 5와 같다. 물리적 특성은 추출온도가 낮을수록 좋았지만, 수율은 오히려 낮았다. 특히 40°C에서 추출한 젤라틴의 수율은

Table 4. Influence of water addition on the physical property and yield of gelatins¹⁾ prepared from yellowfin sole skin

	2 times	3 times	4 times	5 times	6 times	7 times	8 times ²⁾
Gel strength(g) ³⁾	203.7	223.3	229.3	234.2	242.5	232.5	214.4
Melting point(°C) ³⁾	14.3	15.7	15.7	16.0	16.3	16.0	15.3
Gelling point(°C)	8.7	10.7	11.0	11.3	12.0	11.0	10.3
Viscosity(cps) ³⁾	20.9	23.4	23.9	24.6	25.3	24.6	22.2
Yield(g/100g)	15.9	16.6	20.0	21.2	22.2	23.0	23.3

¹⁾The limed skin was extracted heated at 50°C for 3 hours with 2~8 volumes of water (pH 6.0), and finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40°C) blast.

²⁾Volume of added water to weight of dehydrated skin

³⁾Refer to the comment in Table 1.

Table 5. Influence of extraction temperature on the physical property and yield of gelatins¹⁾ prepared from yellowfin sole skin

	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Gel strength(g) ²⁾	271.4	242.5	207.4	175.6	147.5
Melting point(°C) ²⁾	18.3	16.3	14.3	12.7	10.7
Gelling point(°C)	14.0	12.0	9.3	6.7	5.0
Viscosity(cps) ²⁾	28.0	25.3	21.5	19.6	16.5
Yield(g/100g)	13.4	22.2	24.6	26.5	26.4

¹⁾The limed skin was extracted at 50°C for 3 hours with 6 volumes of water (pH 6.0), and finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40°C) blast.

²⁾Refer to the comment in Table 1

Table 6. Influence of extraction time on the physical property, Hunter value and yield of gelatins¹⁾ prepared from yellowfin sole skin

	1hour	2hour	3hour	4hour	5hour	6hour
Gel strength(g) ²⁾	287.4	257.8	242.5	214.4	182.6	156.5
Melting point(°C) ²⁾	20.0	17.7	16.7	15.0	13.3	11.3
Gelling point(°C)	15.0	13.0	12.0	10.0	8.0	5.7
Viscosity(cps) ²⁾	29.8	27.1	25.3	22.0	20.3	16.8
Hunter b	3.1	3.5	3.8	4.0	4.6	5.3
value ΔE	16.4	21.7	23.9	28.4	34.7	40.4
Yield(g/100g)	7.8	15.8	22.2	23.4	25.6	28.5

¹⁾The limed skin was extracted at 50°C with 6 volumes of water (pH 6.0), and finally, evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40°C) blast.

²⁾Refer to the comment in Table 1

13.4%로 50°C 이상에서 추출한 젤라틴의 수율인 22.2~26.5%에 비하여 약 9~13% 정도 낮았다. 한편, 杉田 등⁽¹⁴⁾도 돼지껍질로부터 추출한 콜라겐의 가열 중 질소의 용출량은 60°C에서 추출한 것이 45°C에서 추출한 것보다 약 2배였다고 보고한 바가 있다. 이상의 물리적 특성 및 수율을 고려하여 볼 때 가자미류껍질을 50°C에서 추출하여 제조한 젤라틴이 40°C에서 추출하여 제조한 젤라틴보다 물리적 특성이 약간 낮았지만 수율은 매우 높아 경제성 및 품질을 함께 고려한다면 50°C에서 추출하는 것이 바람직하였다.

전처리한 껍질에 대하여 물(pH 6.0)을 6배 첨가한 다음 50°C에서 1~6시간 동안 추출하여 제조한 젤라틴의 물리적 특성, 색조 및 수율의 변화는 Table 6과 같다. 물리적 특성은 추출시간이 경과함에 따라 추출물이 열분해되어 저분자화됨으로 인하여 거의 일정한 비율로 저하하였다. 추출시간이 경과함에 따라 젤라틴의 b값 및 ΔE값은 증가하였는데, 이는 일부 젤라틴 가수분해물의 영향이라 생각된다⁽¹⁵⁾. 색조의 변화폭은 1~3시간 동안 추출하여 제조한 젤라틴이 추출시간을 그 이상 연장하여 제조한 젤라틴에 비하여 적었다. 수율은 추출시간이 경과할수록 높았고, 그 증가폭은 추출 3시간까지는 급격히 증가하였으나, 그 이후로는 다소 완만한 증가폭을 나타

Table 7. Influence of hot water stepwise extraction on the physical property, Hunter value and yield of gelatins¹⁾ prepared from yellowfin sole skin

Extraction temperature	40°C	2hour	1hour	1hour	1hour	2hour
	50°C	1hour	2hour	1hour	3hour	2hour
	60°C			1hour		1hour
Gel strength(g) ²⁾	256.3	249.3	230.5	242.5	222.6	
Melting point(°C) ²⁾	17.7	17.3	15.7	16.7	15.3	
Gelling point(°C)	13.0	12.7	11.0	12.0	10.7	
Viscosity(cps) ²⁾	26.8	25.8	24.2	25.3	23.6	
Hunter b	3.2	3.5	4.2	3.8	5.0	
value ΔE	20.4	22.9	26.5	23.9	28.4	
Yield(g/100g)	15.3	17.8	23.4	22.2	24.0	

¹⁾The limed skin was extracted stepwise at each temperature separately for 3 hours with 6 volumes of water (pH 6.0). And finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40°C) blast.

²⁾Refer to the comment in Table 1

Table 8. Influence of pH of solution for the extraction on the physical property and yield of gelatins¹⁾ prepared from yellowfin sole skin

	3	4	5	6	7	8	9
Gel strength(g) ²⁾	164.5	209.6	239.4	242.5	243.4	225.8	215.4
Melting point(°C) ²⁾	11.7	14.7	16.3	16.7	16.7	15.7	15.0
Gelling point(°C)	5.7	9.0	11.7	12.0	12.0	10.7	9.7
Yield(g/100g)	24.7	23.4	21.8	22.2	22.7	22.2	22.8

¹⁾Limed skin was extracted at 50°C for 3 hours with 6 volumes of water. And finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40°C) blast.

²⁾Refer to the comment in Table 1

내었다. 총 추출시간을 일정하게 유지하면서 여러 온도 대에서 축차적으로 추출하면 추출중 젤라틴의 품질저하를 어느정도 방지하면서 수율은 증가되리라 생각되어 총 추출시간을 3시간으로 고정하고 온도를 40°C, 50°C 및 60°C로 변화시키면서 축차적으로 추출하여 제조한 젤라틴의 물리적 특성, 색조 및 수율은 Table 7과 같다. 40°C에서 추출시간을 길게 하여 제조한 젤라틴은 50°C에서 3시간 추출하여 제조한 젤라틴보다 물리적 특성 및 색조가 우수하였으나 수율이 상당히 낮았으며, 60°C에서 추출시간을 길게 하여 제조한 젤라틴은 50°C에서 3시간 추출하여 제조한 젤라틴보다 물리적 특성 및 색조는 급격히 저하하였고, 수율은 약간 증가하였다. 이와 같은 결과는 본 실험에서 시료로 사용한 각시가자미껍질의 경우 구성하는 콜라겐이 가죽껍질을 구성하는 콜라겐의 조성비에 비하여 가용성 콜라겐의 조성비가 높아⁽¹⁾ 추출이 상당히 신속하여 3시간 정도이면 어느 정도의 젤라틴은 추출되고 이 이상 추출을 실시하는 경우 가용성 콜라겐의 나선구조가 분리되어 추출된 젤라틴은 저분자화가 신속히 진행되어 고품질의 젤라틴 제조를 위한 추출시간은 상당히 짧아 축차추출에 의한 효과는 젤라틴의 추출을 위하여 장시간 소요하는 가죽껍질의 경우

Table 9. Influence of amount of activated carbon added on the calcium content, turbidity, physical property, Hunter value and yield of gelatins¹⁾ prepared from yellowfin sole skin

	0	1%	2%	3%	4%	5%
Ca(mg/100g)	74.9	69.8	60.4	50.5	52.4	48.7
Turbidity(ppm)	9.3	9.3	8.9	8.6	8.6	8.6
Gel strength(g) ²⁾	243.4	240.8	245.5	244.6	239.8	243.2
Melting point(°C) ²⁾	16.7	16.3	16.7	16.7	16.3	16.7
Gelling point(°C)	12.0	12.0	12.0	12.0	11.7	12.0
Hunter b	3.8	3.6	3.1	2.7	2.8	2.6
value ΔE	23.9	22.0	20.6	17.9	17.6	18.0
Yield(g/100g)	22.3	22.1	21.8	21.6	21.6	20.7

¹⁾Limed skin was extracted at 50°C for 3 hours with 6 volumes of water (pH 7.0). This extracted gelatin solution was treated with activated carbon of different concentration, and then evaporated under reduced pressure. Finally, evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40°C) blast.

²⁾Refer to the comment in Table 1

와는 달리 화연하게 나타나지 않았다. 따라서 각시가자미껍질젤라틴의 추출은 물을 6배 가하여 50°C에서 3시간 동안 실시하는 것이 좋았다.

전처리한 껌질에 대하여 pH가 3~9인 물을 6배 첨가한 후 50°C에서 3시간 동안 추출하여 제조한 젤라틴의 물리적 특성, 색조 및 수율은 Table 8과 같다. 젤강도, 졸화온도 및 응고점의 경우 pH 5~7의 용액으로 추출한 젤라틴간에는 거의 차이가 없었으나, 이 범위를 벗어나는 pH의 용액으로 추출하여 제조한 젤라틴은 감소하였고, 감소폭은 산성용액으로 추출한 젤라틴이 알칼리용액으로 추출한 젤라틴보다 현저하였다. 이와는 달리 수율은 강산성 및 알칼리용액으로 추출한 젤라틴이 pH 5~7범위의 용액으로 추출한 젤라틴보다 높았다. 이는 산성 또는 알칼리성 용액에 의해 산 또는 염기용성 콜라겐의 추출이 용이하였기 때문이다. 이상의 결과로부터 각시가자미껍질을 원료로 하여 젤라틴을 추출하고자 할 때 추출용액의 pH는 5.0~7.0이 적절하였다.

추출 젤라틴의 정제

각시가자미껍질을 위해서 구명한 조건에 따라 전처리 및 추출하여 탈색 및 탈취의 목적으로 추출 젤라틴용액에 대하여 0~5%의 활성탄으로 처리한 후 여과하여 제조한 젤라틴의 칼슘함량, 탁도, 물리적 특성, 색조 및 수율은 Table 9와 같다. 활성탄의 처리량은 젤라틴용액에 대하여 3%까지는 활성탄처리량이 많아질수록 추출 젤라틴용액에 잔존하고 있는 칼슘이 활성탄에 흡착되어 제거됨으로 인하여 탁도 및 색조는 개선되었으나 그 이상의 농도에서는 칼슘함량, 탁도 및 색조에는 거의 변화가 없었다. 젤라틴의 이취를 편능적으로 살펴본 결과에서는 탁도 및 색조의 결과와 같이 젤라틴용액에 대하여 3%까지는 개선효과가 있었으나 그 이상의 농도에서는 거의 차이가

Table 10. Comparison of physical property, Hunter value, yield and amino acid composition of gelatins purified from yellowfin sole skin and reference

	Yellowfin sole ¹⁾	Reference 1 ²⁾	Reference 2 ³⁾
Gel strength(g) ⁴⁾	244.6	182.3	270.7
Melting point(°C) ⁴⁾	16.7	15.0	32.0
Gelling point(°C)	12.0	9.0	27.0
Hunter b	2.7	3.8	2.8
value ΔE	17.9	24.8	21.2
Yield(g/100g)	21.6	14.0	—
Hydroxyproline	68 ⁵⁾	52	103
Aspartic acid	55	48	48
Threonine	30	32	18
Serine	50	56	34
Glutamic acid	77	72	80
Proline	100	83	133
Glycine	315	312	319
alanine	103	112	114
Valine	28	33	23
Methionine	14	18	3
Isoleucine	19	26	9
Leucine	34	34	25
Phenylalanine	18	15	12
Lysine	30	34	25
Histidine	11	17	5
Arginine	50	57	47

¹⁾Gelatin was prepared by examined optimal condition.

²⁾Liming of dover sole skin was done with 1.0% calcium hydroxide at 5°C for 4 days, and washed at 48 hours with tap water. The limed skin was heated 50°C for 3 hours with 5 volumes of water (pH 7.0). This extracted gelatin solution was treated with 3% activated carbon, and then evaporated under reduced pressure. Finally, evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40°C) blast.

³⁾The gelatin sold on the market

⁴⁾Refer to the comment in Table 1

⁵⁾Residues/1,000 residues

없었다. 물리적 특성은 활성탄처리의 유무에 관계없이 거의 일정하였다. 수율의 경우 활성탄의 첨가능도가 증가할수록 손실이 많아 감소하는 경향이었다. 색조개선 및 이취제거효과의 면으로 볼 때 활성탄의 최적 처리량은 추출 젤라틴용액에 대하여 3.0%이었다.

정제한 젤라틴의 대표적인 특성

위에서 구명한 최적조건하에서 제조한 각시가자미껍질젤라틴의 물리화학적 특성, 색조, 수율 및 아미노산조성을 찰가자미껍질젤라틴 및 왜지껍질젤라틴과 비교하여 Table 10에, 분자량의 분포를 살펴보기 위하여 실시한 SDS-PAGE 전기영동의 결과는 Fig. 1에 각각 나타내었다. 수율의 경우 각시가자미껍질젤라틴이 찰가자미껍질젤라틴보다 약 7.6%가 높았는데, 이는 단백질함량이 각시가자미껍질이 찰가자미껍질보다 높을 뿐 아니라 가용성

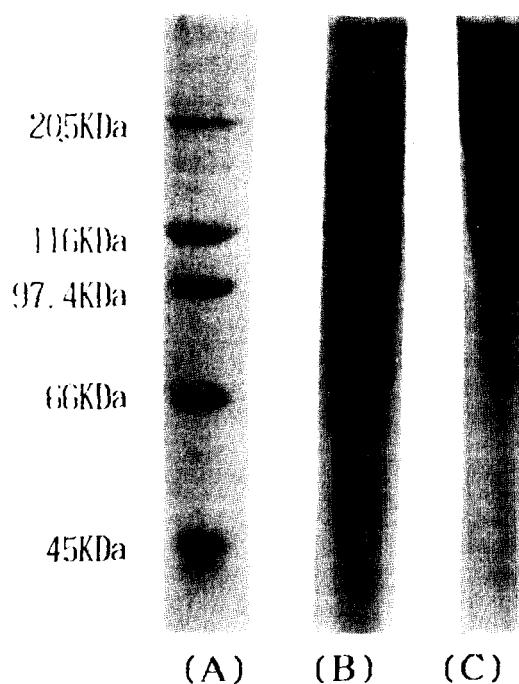


Fig. 1. SDS-polyacrylamide gel electrophoretic pattern of marker protein(A) and gelatins prepared from yellowfin sole(C) and dover sole(B) skin

콜라겐의 조성비가 각시가자미껍질이 칠가자미껍질보다 낮아⁽²⁾ 전처리공정중 알칼리용액으로의 콜라겐의 용출이 적었기 때문이라 생각된다. 아미노산조성을 시료의 종류에 관계없이 원료 콜라겐의 조성⁽²⁾과 거의 차이가 없었고, 두 어류껍질로 제조한 셀라틴간에는 물리적 특성에 상당히 영향을 미치는 proline과 hydroxyproline의 조성비함이 각시가자미껍질셀라틴이 칠가자미껍질셀라틴보다 상당히 높았고, 이로 인해 물리적 특성도 좋았다. 그러나 각시가자미껍질셀라틴도 현재 시판되어 식품용, 사진용, 의약용 등에 많이 이용되고 있는 가축껍질인 돼지껍질셀라틴에 비하여 imino acid의 조성비가 확연히 낮았고, 역시 졸화온도 및 응고점과 같은 물리적 특성에 있어서도 상당히 낮아 제조방법이 개선없이 단지 제조 조건의 구명에 의해 제조된 셀라틴의 상태로 사용으로 사용하기에는 부적절하나고 판단되었다. 셀라틴의 가수분해물에 의해 주로 영향을 받는 색소의 경우 각시가자미껍질셀라틴이 칠가자미껍질셀라틴보다 진하여 셀라틴으로의 가공중 가수분해가 많이 진행되었다고 생각되었으나 각시가자미껍질셀라틴도 돼지껍질셀라틴보다 색조가 진하였다. 이들의 분자량의 분포는 각시가자미껍질셀라틴의 경우 66 kDa 이상의 분자량을 가진 10개의 희분으로 구성되어 있었고, 칠가자미껍질셀라틴의 경우 66 kDa 이하의 분자량을 가진 3개의 희분을 포함하여 13개의 희분으로 구성되어 있었다.

요약

현재 우리나라 수산가공업체에서 많이 취급하고 있는 이종인 각시가자미로부터 부산되는 껌질을 이용하여 품질좋은 셀라틴을 제조하기 위하여 알칼리추출법에 의한 셀라틴의 최적 추출, 정제 가공조건에 대하여 검토하였다. 각시가자미껍질을 이용한 셀라틴의 추출 및 탈색은 원료 껌질을 1.5% 수산화칼슘용액(5°C)에 5일간 침지하여 2일간 수세한 다음 탈수하여 탈수한 껌질에 대하여 pH 5.0~7.0으로 조정한 용액을 6배 가한 후 50°C에서 3시간 동안 추출하고, 주출용액에 대하여 3%가 되게 활성탄을 처리하여 감압농축 및 선조한 제품의 품질이 가장 좋았다. 그러나 최적조건에서 제조한 각시가자미껍질 셀라틴도 현재 시판되고 있는 돼지껍질 셀라틴에 비하여는 물리적 특성이 상당히 낮아, 어류껍질로부터 식용·농의 품질이 우수한 셀라틴을 제조하고자 할 때에는 반드시 단백질수식화 등과 같은 제조방법의 개선이 이루어져야 하리라 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 1991년 특성 기초연구과제 연구비지원(과제번호 : 91-07-00-14)으로 수행된 연구결과의 일부이며, 이에 깊이 감사드립니다.

문헌

1. 한국수산회원 : 수산년감. 신홍사, p.426(1989)
2. 김진수, 김성근, 조준영, 하진환, 이웅호 : 셀라틴의 원료로서 가자미류껍질의 성상. *한국농화학회지*, 36, 290 (1993)
3. Graham, P.P., Bittel, R.J., Bovard, K.P., Lopez, A. and Williams, H.L.: Mineral element composition of bovine spleen and separated spleen components. *J. Food Sci.*, 47, 720(1982)
4. Kim, K.S. and Lee, E.H.: Food components of wild and cultured fresh water fishes. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 19, 195(1986)
5. 日本藥學會編 : 衛生試驗法註解. 金原出版社. 東京, p. 728(1980)
6. Hayashi, A. and Oh, S.C.: Gelation of gelatin solution. *Agri. Biol. Chem.*, 47, 1711(1983)
7. Laemmli, U.K.: Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature*, 227, 680(1970)
8. 片野周次, 和緑滿 : ピフチン. *New Food Industry*, 2, 32(1960)
9. Ledward, D.A.: In functional properties of food macromolecules, eds., by Mitchell J.R. and D.A. Ledward, Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, p.171(1986)
10. 白井邦郎 : 食用ゼラチン. 調理科學, 11, 23(1978)
11. Ames, W.M.: The manufacture of hide glue and gelatin. *J. Intern. Soc. Leather Trades Chemists.*, 33, 407

(1949)

12. 中西武雄, 藤券正生, 安藤則秀, 佐藤泰, 中村良: 魚産物
理用學, 朝倉書店, 東京, p.201(1972)
13. 浜田盛承: サメ皮ゼラチンのケル物性に及ぼす調製法の
影響, 日本水產學會誌, 56, 671(1990)
14. 杉田浩一, 白井邦郎, 和田敬三, 川村亮: 食品中ゼラチン
の加熱による變化, 第一報, 豚皮コラーゲンの溶解性,
日本食品工業學會誌, 24, 311(1977)
15. 松田皓, 山田知代子: ゼラチンの食糧化學的研究, (第1
報)市販食品用ゼラチンの物理化學的性質と化學成分, 營
養と食糧, 18, 241(1965)

(1993년 9월 14일 접수)