

## 찰가자미류 껍질로부터 젤라틴 제조를 위한 조건의 검토

김진수·조순영\*·고신호\*\*·하진환\*\*·신성재\*\*\*·이용호\*\*\*

동영수산전문대학 수산가공과, \*강릉대학교 식품과학과,  
\*\*제주대학교 식품공학과, \*\*\*부산수산대학교 식품공학과

**초록:** 현재 우리나라 수산가공업계에서 많이 취급하고 있는 어종인 찰가자미류로부터 부산되는 껍질로 식용젤라틴을 제조하기 위하여 알칼리전처리에 의한 젤라틴의 최적 추출 및 정제조건에 대하여 검토하였다. 찰가자미류껍질로부터 젤라틴의 추출 및 탈색은 원료인 껍질을 1.0% 수산화칼슘용액(5°C)에 4일간 침지하여 2일간 수세한 다음 탈수한 껍질에 대하여 pH 7.0으로 조정된 용액을 5배 가한 후 50°C에서 3시간 동안 추출하고, 추출용액에 대하여 3%가 되게 활성탄을 처리한 다음 부피가 절반정도가 되도록 농축하고, 얇게 펴서 건조한 제품의 겔강도, 졸화온도, 겔화온도, b값 및  $\Delta E$ 값은 각각 182.3 g, 15.0°C, 9.0°C, 3.8 및 24.8로 품질이 가장 좋았고, 이 때의 수율은 14.0%이었다. 그러나 최적조건에서 제조한 찰가자미류껍질 젤라틴도 현재 시판되고 있는 돼지껍질 젤라틴에 비하여 물리적 특성이 상당히 낮을 뿐만 아니라 같은 가자미류인 각시가자미껍질 젤라틴에 비하여도 물리적 특성이 상당히 낮아, 식용 등의 고품질의 젤라틴으로 사용하고자 할 때에는 반드시 단백질수식화 조작 등의 제조방법의 개선이 이루어져야 한다(1993년 9월 13일 접수, 1993년 11월 8일 수리).

현재 식품가공 기술은 상당한 수준까지 발달되어 앞으로 획기적인 가공기술의 개척은 기대하기 어려운 실정이므로 소비자의 다양한 취향과 요구에 맞춘 가공식품의 개발을 위해서는 기존 식품소재의 기능성을 증진시키거나 또는 새로운 기능성을 가진 식품가공소재를 개발하여야 한다. 이런 의미에서 단지 열에 비가역적으로 겔화 되는 일반적인 단백질소재와는 달리 젤라틴과 같이 열가역적으로 졸(sol)-겔(gel)로의 전환이 가능한 식품단백질은 그 이용폭이 상당히 넓어 우수한 식품가공소재가 될 것이다. 한편 국내 수산가공공장에서 가공부산물로 어류껍질을 연간 약 15만톤이나 폐기함<sup>1)</sup>으로 인해 심각한 환경오염을 야기시키고 있어 이의 대책이 절실한 실정이다. 그런데 어류껍질은 젤라틴의 원료인 콜라겐이 주성분이어서 폐기하지 않고 효율적으로 이용할 수 있을 것으로 사료되나 현재 젤라틴의 원료로 많이 이용되고 있는 가축껍질에 비하여 콜라겐함량이 적고, 협잡단백질의 함량이 많으면서, imino acid 함량이 적어 이를 원료로 하여 젤라틴을 제조하는 경우 수율 및 물리적 특성이 낮아 식용젤라틴은 물론이고 어교로 이용하기에도 부적절하다.<sup>2)</sup> 이러한 이유로 어류껍질로부터 식용젤라틴을 제조하여 이용하려는 연구는 거의 보고된 바가

없으나, 근년에 김 등<sup>3-4)</sup>이 어류껍질로 만든 젤라틴으로부터 가수분해물 등을 제조하여 이용하려는 연구를 시도한 바 있다. 저자들은 우리나라 수산가공업계에서 원료로 많이 취급하고 있는 찰가자미류로부터 부산되어 대부분 폐기되고 있는 껍질을 효율적으로 이용하여 환경오염을 방지하고 아울러 수산자원을 고도로 유효하게 이용할 목적으로 전보<sup>5)</sup>에서 각시가자미 및 찰가자미 껍질들의 일반적인 성상 및 콜라겐의 특성에 대하여 검토하였고, 이를 토대로 본 보에서는 품질이 우수한 찰가자미껍질 젤라틴을 제조하기 위하여 알칼리전처리에 의한 찰가자미류껍질 젤라틴의 최적가공조건을 제조과정 중 물리화학적 특성의 측정으로 검토하여 보았다.

### 재료 및 방법

#### 젤라틴의 제조 및 수율의 측정

찰가자미류(*Microstomus pacicus*)의 껍질은 1991년 12월에 부산 소재 대립수산주식회사에서 공급받아 폴리에틸렌필름주머니에 넣어 -35°C의 동결고에 저장하여 두고 실험에 사용하였다. 동결된 찰가자미류껍질을 해동한 후 협잡물을 제거할 목적으로 수세를 한 다음 수

산화칼슘용액에 침지하여 피하지질 및 콜라겐 이외의 단백질과 같은 이물질을 제거하였다. 침지가 끝난 껍질은 다시 수세, 중화 및 재수세하여 적정 pH의 용액을 가한 다음 일정한 온도 및 시간동안 젤라틴을 추출하였다. 추출된 젤라틴용액을 원심분리(16,000×g, 20 min)하여 상층을 감압여과하였다. 탈색 및 이취제거를 목적으로 여액에 대하여 0~5%의 활성탄에 통과시킨 후 농축전의 젤라틴용액에 대하여 절반정도로 감압농축한 다음 농축액을 얇게 부어 40℃의 열풍건조기에서 건조시켜 젤라틴을 제조하였다. 젤라틴의 수율은 추출 직전에 탈수껍질의 무게에 대하여 얻어진 젤라틴 무게의 상대비율(%)로 나타내었다.

### 일반성분, 칼슘함량, 탁도 및 등전점의 측정

일반성분은 상법<sup>6)</sup>에 따라 즉 조지방은 Soxhlet법, 조단백질은 semimicro Kjeldahl법, 회분은 건식회화법으로 각각 측정하였다. 칼슘함량은 Graham 등<sup>7)</sup>의 방법으로 시료를 조제하여 원자흡광도계(Hitachi, model 208)로써 분석하였고, 분석조건은 전보<sup>8)</sup>와 같다. 탁도는 0.1% 젤라틴용액을 분광광도계(Shimadzu UV-140-02)로 흡광도(660 nm)를 측정하여 kaolin을 표준용액으로 한 검량선으로부터 계산하였다.<sup>9)</sup> 등전점은 Hayashi 등<sup>10)</sup>의 방법에 따라 pH meter(Fisher model 630)로 측정하였다.

### 구성아미노산의 정량

전보<sup>5)</sup>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 직시 색차계(日本電色, ND-1001 DP)로 측정하였다.

### 물리적 특성의 측정

점도, 졸화온도, 겔화온도 및 겔강도와 같은 물리적 특성은 전보<sup>5)</sup>와 같은 방법으로 측정하였다.

### 분자량의 측정

Laemmli의 방법<sup>11)</sup>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 결정을 위하여 사용된 Sigma제의 표준단백질은 전보<sup>5)</sup>와 같다.

## 결과 및 고찰

### 침지용액의 농도 및 침지시간

찰가자미류껍질을 농도가 다른 수산화칼슘용액에 4일간 침지한 후 수세 및 탈수한 껍질에 대하여 물(pH 6.0)을 5배 첨가하여 50℃에서 3시간동안 추출하여 제조한 젤라틴의 일반성분, 물리화학적 특성, 수율 및 아미노산 조성은 Table 1과 같다. 지질함량은 수산화칼슘용액의 농도가 높을수록 감소하여 제거되어 감소하였고, 회분 및 탁도는 잔존하는 칼슘함량으로 인하여 증가하였다.<sup>12)</sup> 콜라겐 자체의 등전점은 8~9인데 반하여 찰가자미류껍질 젤라틴의 경우 알칼리농도가 증가할수록 등전점은 감소하여 3.0% 알칼리용액에 침지하여 제조한 젤라틴의 경우 4.94이었다. 이와 같이 알칼리농도가 높아질수록 등전점이 감소하는 것은 어류껍질의 알칼리침지시 콜라겐 중의 glutamine 및 asparagine잔기의 amide group의 분해와 arginine이 ornithine으로 전환되어 carboxyl group이 유리되었기 때문이라 추정된다.<sup>13)</sup> 10% 젤라틴 졸 및 겔의 겔강도, 졸화온도, 겔화온도 및 점도는 침지용액의 알칼리농도가 높아질수록 개선되어 1.0% 수산화칼슘용액에 침지하여 만든 젤라틴이 가장 좋았고, 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하였다. 이러한 결과는 일정농도 이하의 알칼리용액에서는 비콜라겐 단백질 및 지질의 제거율이 칼슘의 잔존율보다 높아 순도가 향상되면서 저분자화가 거의 일어나지 않았으나, 그 이상의 알칼리농도에서는 비콜라겐 단백질 및 지질의 제거율이 칼슘의 잔존율보다 낮아 순도가 저하되면서 저분자화가 급속히 진행되었기 때문이라 생각된다.<sup>13)</sup> 수율은 침지하는 알칼리용액의 농도가 높아질수록 증가하여 2.5%에서 최대이었고, 그 이상의 알칼리농도에서는 오히려 감소하였다. 이상의 결과로 미루어 찰가자미류껍질 젤라틴의 제조시 원료를 알칼리용액에 침지하는 농도는 1.0%가 적당하였고, 이 농도에서 제조한 젤라틴의 수율은 14.6%이었다. 찰가자미류껍질 젤라틴의 1,000잔기당 hydroxyproline의 조성은 알칼리농도가 높아질수록 증가하여 1.0%에서 53잔기로 최대이었고, 그 이상의 농도에서는 거의 변화가 없었다. 젤라틴의 아미노산 조성을 전보<sup>5)</sup>에서 언급한 원료 콜라겐의 아미노산조성과 비교하여 보면, 알칼리농도 1.0%까지는 농도가 높아질수록 원료 콜라겐의 아미노산조성과 유사한 경향으로 변화하였지만, 그 이상의 농도에서는 원료 콜라겐의 아미노산조성과 약간 차이가 있었고, 최적 알칼리 처리농도라 생각되는 1.0%에 침지하여 제조한 젤라틴도 원료 콜라겐의 아미노산조성과는 약간 차이가 있었다. 찰가자미류껍질의 알칼리처

리시 농도가 높을수록 젤라틴의 아미노산 조성은 lysine, histidine 및 arginine과 같은 염기성 아미노산은 감소하였고, aspartic acid, glutamic acid, proline, glycine 및 phenylalanine은 증가하였다. 이물질의 제거 및 알칼리처리 중 젤라틴의 품질저하 등을 고려하여 볼 때 1.0% 수산화칼슘용액에서 전처리 하는 것이 적절하였다.

찰가자미류껍질을 1.0% 수산화칼슘용액에 1~6일간 침지한 다음 수세 및 탈수한 껍질에 물(pH 6.0)을 5배 첨가한 후 50°C에서 3시간동안 추출하여 제조한 젤라틴의 일반성분, 물리화학적 특성, 수율 및 아미노산 조성은 Table 2와 같다. 찰가자미류껍질을 알칼리용액에 침지하는 기간이 경과할수록 지질함량은 감소하였고, 잔존하는 칼슘함량의 증가로 회분 및 탁도는 증가하였다. Hydroxyproline조성비는 찰가자미류껍질의 알칼리용액

에 침지하는 기간이 경과할수록 증가하여 4일에서 최대로 높았고, 그 이상의 침지기간에는 거의 변화가 없었다. 등전점은 알칼리용액에 침지하는 일수가 경과할수록 감소하였다. 겔강도, 졸화온도, 젤화온도, 점도 및 수율은 알칼리용액에 침지기간이 경과할수록 증가하여 4일간 침지하여 제조한 젤라틴의 품질이 좋았지만, 그 이상의 침지기간에는 오히려 순도가 저하될 뿐만 아니라 침지 중 알칼리분해 등에 의하여 저분자화가 진행되어 오히려 저하하였다. 그러나 Ames 등<sup>14)</sup>은 소껍질을 알칼리처리에 의해 젤라틴을 제조할 때 알칼리처리 시간이 경과할수록 수율은 증가한다고 보고한 바가 있어 본 실험의 결과와는 차이가 있었다. 이는 본실험에서 시료로 이용한 찰가자미류껍질은 가축껍질에 비하여 조직이 상당히 연약하여 침지시간이 길어지는 경우 원료의 선도저하와 더불어

Table 1. Influence of liming concentration on the proximate composition, physico-chemical property, yield and amino acid composition of gelatins<sup>1)</sup> prepared from dover sole skin

	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%	2.5%	3.0%
Lipid (%dry basis)	3.7	1.7	1.6	1.5	1.6	1.3
Ash (% dry basis)	2.8	3.2	3.5	3.9	4.1	4.8
Ca (mg/100 g)	90.1	121.8	146.7	162.3	171.2	200.3
Turbidity (ppm)	11.8	13.1	15.0	15.3	16.7	17.1
Isoelectric point	5.74	5.63	5.46	5.22	5.06	4.94
Gel strength (g) <sup>2)</sup>	135.7	166.5	160.3	149.6	137.4	- <sup>4)</sup>
Melting point (°C) <sup>2)</sup>	10.7	13.7	13.3	12.0	10.7	-
Gelling point (°C) <sup>2)</sup>	5.0	8.0	7.7	6.3	5.0	-
Viscosity (cps) <sup>2)</sup>	15.2	18.6	18.1	16.9	15.5	-
Yield (%)	12.1	14.6	15.4	16.7	16.9	16.0
Hydroxyproline	50 <sup>3)</sup>	53	52	52	53	53
Aspartic acid	48	50	51	52	55	55
Threonine	35	31	30	32	29	28
Serine	56	58	60	63	63	61
Glutamic acid	72	75	76	77	78	79
Proline	82	85	87	86	88	87
Glycine	303	312	314	314	315	317
Alanine	109	114	115	116	118	118
Valine	35	31	29	27	25	25
Methionine	20	17	15	16	15	14
Isoleucine	26	21	20	19	19	18
Leucine	39	33	32	30	30	30
Phenylalanine	18	20	21	22	24	26
Lysine	34	31	29	27	25	27
Histidine	18	16	15	14	13	12
Arginine	58	55	53	52	50	50

<sup>1)</sup>Liming was done at 5°C for 4 days, washed for 12 hours. The 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.

<sup>2)</sup>Viscosity of the 10% gelatin sol was measured at 40°C and this sol was placed at 5°C for 1 day.

<sup>3)</sup>Residues/1,000 residues.

<sup>4)</sup>No gelation.

이피조직이 서서히 허물어져 알칼리용액에 용해되기 때 문이라 생각된다. 아미노산 조성은 알칼리침지 4일까지는 시간이 경과할수록 lysine, histidine 및 arginine 등과 같은 염기성 아미노산의 조성비는 감소하였고 대체로 N말단에 존재하리라 생각되는<sup>15)</sup> aspartic acid, glutamic acid, proline, glycine 및 phenylalanine 등은 증가하여 원료 콜라겐의 아미노산조성과 유사한 경향으로 변화하 였고, 알칼리처리를 4일 이상 실시한 경우에는 큰 변화가 없었다. 이상의 결과로 미루어 참가자미류껍질로 젤라 틴을 제조하기 위한 최적 알칼리 처리기간은 4일이었다.

**수세시간**

알칼리처리한 참가자미류껍질을 시간을 달리하여 수 세한 후 물(pH 6.0)을 5배 가하여 50℃ 에서 3시간동안

추출하여 제조한 젤라틴의 일반성분, 물리 화학적 특성 및 수율은 Table 3과 같다. 젤라틴의 지질은 알칼리처 리한 껍질의 수세시간에 관계없이 거의 일정하였고, 젤 라틴의 회분, 탁도 및 hydroxyproline 함량은 알칼리처 리한 껍질의 수세시간이 경과함에 따라 칼슘 및 이물질의 제거로 감소하였지만, 48시간 이상의 수세시에는 거의 변화가 없었다. 물리적 특성은 수세 48시간까지는 개선 되는 효과가 있었으나 그 이상 수세를 하는 경우에는 오히려 감소하였다.

**첨가수량, 추출온도, 시간 및 용액의 pH**

위에서 구명한 조건에 따라 전처리하고 수세 및 탈수한 참가자미류껍질에 대하여 물(pH 6.0)을 2~8배 첨가한 다음 50℃ 에서 3시간동안 추출하여 제조한 젤라틴의

Table 2. Influence of liming time on the proximate composition, physico-chemical property, yield and amino acid composition of gelatins<sup>1)</sup> prepared from dover sole skin

	1 day	2 day	3 day	4 day	5 day	6 day
Lipid (% dry basis)	4.6	3.9	2.9	1.7	1.6	1.5
Ash (% dry basis)	2.5	2.9	3.1	3.2	3.5	3.8
Ca (mg/100 g)	22.5	68.3	100.9	121.8	151.3	196.4
Turbidity (ppm)	8.9	10.9	11.8	13.1	15.2	18.3
Isoelectric point	6.17	5.96	5.75	5.63	5.38	5.26
Gel strength (g) <sup>2)</sup>	131.0	138.5	148.6	166.5	159.6	150.2
Melting point (°C) <sup>2)</sup>	10.3	10.7	11.7	13.7	13.0	12.0
Gelling point (°C) <sup>2)</sup>	5.0	5.3	6.3	8.0	7.3	6.7
Viscosity (cps) <sup>2)</sup>	14.9	15.6	16.7	18.6	17.3	17.0
Yield (%)	11.0	12.3	13.4	14.6	16.0	15.8
Hydroxyproline	49 <sup>3)</sup>	50		53		53
Aspartic acid	47	50		50		51
Threonine	35	34		31		30
Serine	56	55		58		58
Glutamic acid	72	72		75		74
Proline	83	81		85		86
Glycine	301	303		312		313
Alanine	110	108		114		116
Valine	35	35		31		29
Methionine	21	20		17		15
Isoleucine	25	26		21		20
Leucine	39	39		33		31
Phenylalanine	17	16		20		21
Lysine	35	35		31		30
Histidine	18	18		16		17
Arginine	59	57		55		55

<sup>1)</sup>Liming was done with 1.0% of calcium hydroxide at 5℃, washed for 12 hours. The limed skin was extracted at 50℃ for 3 hours with 5 volumes of water (pH 6.0), and finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40℃) blast.

<sup>2-3)</sup>Refer to the comment in Table 1.

Table 3. Influence of washing time on the proximate composition, physico-chemical property and yield of gelatins<sup>1)</sup> prepared from dover sole skin

	12 hours	24 hours	36 hours	48 hours	60 hours	72 hours
Lipid (% dry basis)	1.7	1.3	1.3	1.1	1.0	1.0
Ash (% dry basis)	3.2	2.1	1.3	0.8	0.9	1.0
Hydroxyproline <sup>3)</sup>	5.9	6.0	6.0	6.1	6.1	6.1
Ca (mg/100 g)	121.8	110.5	90.6	65.4	62.1	56.4
Turbidity (ppm)	13.1	12.4	11.0	8.7	8.8	8.5
Gel strength (g) <sup>2)</sup>	166.5	171.4	174.3	178.2	175.2	169.2
Melting point (°C) <sup>2)</sup>	13.7	14.0	14.0	14.7	14.3	14.0
Gelling point (°C) <sup>2)</sup>	8.0	8.3	8.3	8.7	8.7	8.3
Viscosity (cps) <sup>2)</sup>	18.6	19.1	19.5	19.9	19.4	18.9
Yield (%)	14.6	14.7	15.0	15.0	15.2	14.9

<sup>1)</sup>Liming was done with 1.0% of calcium hydroxide at 5°C for 4 days, washed at several time intervals with tap water. The 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.

<sup>2)</sup>Refer to the comment in Table 1.

Table 4. Influence of water addition on the physical property, Hunter value and yield of gelatins<sup>1)</sup> prepared from dover sole skin

	2 times	3 times	4 times	5 times	6 times	7 times	8 times <sup>2)</sup>
Gel strength (g) <sup>3)</sup>	149.8	163.2	174.2	178.2	175.8	166.6	152.1
Melting point (°C) <sup>3)</sup>	11.7	13.3	14.0	14.7	14.3	13.7	12.3
Gelling point (°C)	6.3	7.7	8.3	8.7	8.7	8.0	7.0
Viscosity (cps) <sup>3)</sup>	16.9	18.2	19.6	19.9	19.6	18.6	16.0
Yield (%)	11.0	11.9	14.0	15.0	15.5	16.0	16.2

<sup>1)</sup>Limed skin was extracted 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.

<sup>2)</sup>Volume of added water to weight of dehydrated skin.

<sup>3)</sup>Refer to the comment in Table 1.

Table 5. Influence of extraction temperature on the physical property, Hunter value and yield of gelatins<sup>1)</sup> prepared from dover sole skin

	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Gel strength (g) <sup>3)</sup>	188.6	178.2	153.1	132.1	— <sup>3)</sup>
Melting point (°C) <sup>2)</sup>	16.7	14.7	12.3	10.3	—
Gelling point (°C)	10.7	8.7	7.0	5.0	—
Viscosity (cps) <sup>2)</sup>	20.9	19.9	16.2	14.9	—
Hunter b value ΔE	4.3	4.7	4.9	5.3	5.9
	28.7	32.6	34.2	35.6	37.2
Yield (g/100 g)	6.5	15.0	16.2	18.1	20.4

<sup>1)</sup>The limed skin was extracted 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.

<sup>2-3)</sup>Refer to the comment in Table 1.

물리적 특성, 색조 및 수율은 Table 4와 같다. 겔강도, 소화온도, 겔화온도 및 점도는 첨가수량이 증가할수록 개선되었으나, 5배 이상을 첨가하는 경우 오히려 서서히 저하하였다. 수율은 첨가수량이 증가할수록 증가하였다. 이상의 결과로 미루어 알칼리처리하여 수세 및 탈수한 찰가자미류껍질에 대하여 젤라틴을 추출하기 위한 첨가 수량은 조직이 약간 부드러운 찰가자미류껍질의 경우 5배가 적절하였다.

전처리한 찰가자미류껍질에 대하여 물(pH 6.0)을 5배 첨가한 다음 40°C ~ 80°C 에서 3시간동안 추출하여 제조한 젤라틴의 물리적 특성 및 수율의 변화는 Table 5와 같다. 추출온도가 낮을수록 물리적 특성은 개선되었으나, 수율은 낮았다. 특히 40°C 에서 추출한 젤라틴의 수율은 6.5%로 50°C 이상에서 추출한 젤라틴의 수율(15.0~20.4%)에 비하여 약 9~14%나 낮았다. 한편, 杉田 등<sup>16)</sup>도

돼지껍질 콜라겐의 가열 중 질소의 용출량은 60℃에서 추출한 것이 45℃에서 추출한 것보다 약 2배였다고 보고하였다. 참가자미류껍질을 50℃에서 추출하여 제조한 젤라틴이 40℃에서 추출하여 제조한 젤라틴보다 물리적 특성이 약간 낮았지만 수율은 매우 높아 경제성 및 품

질을 함께 고려한다면 50℃에서 추출하는 것이 바람직하였다.

전처리한 껍질에 대하여 5배의 물(pH 6.0)을 첨가한 다음 50℃에서 1~6시간동안 추출하여 제조한 젤라틴의 물리적 특성 및 수율은 Table 6과 같다. 물리적 특성은

Table 6. Influence of extraction time on the physical property, Hunter value and yield of gelatins<sup>1)</sup> prepared from dover sole skin

	1 hour	2 hour	3 hour	4 hour	5 hour	6 hour
Gel strength (g) <sup>2)</sup>	200.5	187.5	178.2	153.2	128.7	- <sup>3)</sup>
Melting point (℃) <sup>2)</sup>	17.0	15.7	14.7	12.3	10.0	-
Gelling point (℃)	11.0	9.7	8.7	6.3	5.0	-
Viscosity (cps) <sup>2)</sup>	21.8	20.7	19.9	17.2	14.7	-
Hunter b value ΔE	4.1 29.8	4.4 31.4	4.7 32.6	5.2 34.5	5.6 36.2	5.9 39.2
Yield (g/100 g)	5.4	9.2	15.0	16.5	17.8	18.2

<sup>1)</sup>The limed skin was extracted at 50℃ with 5 volumes of water (pH 6.0).

And finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40℃) blast.

<sup>2-3)</sup>Refer to the comment in Table 1.

Table 7. Influence of pH of solution for the extraction on the physical property, Hunter value and yield of gelatins<sup>1)</sup> prepared from dover sole skin

	3	4	5	6	7	8	9
Gel strength (g) <sup>2)</sup>	- <sup>3)</sup>	153.8	174.2	178.2	180.5	170.2	160.5
Melting point (℃) <sup>2)</sup>	-	12.3	14.0	14.7	14.7	13.0	12.7
Gelling point (℃)	-	6.3	8.3	8.7	9.0	7.0	6.7
Hunter b value ΔE	5.9 36.7	5.6 35.1	4.9 33.1	4.7 32.6	4.6 32.5	4.7 33.6	5.1 34.7
Yield (g/100 g)	17.5	16.9	15.1	15.0	14.8	15.2	15.8

<sup>1)</sup>The limed skin was extracted at 50℃ for 3 hours with 5 volumes of water.

And finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40℃) blast.

<sup>2-3)</sup>Refer to the comment in Table 1.

Table 8. Influence of amount of activated carbon added on the calcium content, turbidity, physical property, Hunter value and yield of gelatins<sup>1)</sup> prepared from dover sole skin

	0	1%	2%	3%	4%	5%
Ca (mg/100 g)	62.3	54.8	48.7	40.6	36.7	35.3
Turbidity (ppm)	8.6	7.9	7.2	6.8	6.5	6.4
Gel strength (g) <sup>2)</sup>	180.5	176.4	180.9	182.3	176.7	180.3
Melting point (℃) <sup>2)</sup>	14.7	14.3	14.7	15.0	14.3	14.7
Gelling point (℃)	9.0	8.7	9.0	9.0	8.7	9.0
Hunter b value ΔE	4.6 32.5	4.3 30.3	4.2 27.5	3.8 24.8	3.7 24.1	3.9 24.6
Yield (%)	14.8	15.0	14.2	14.0	13.7	14.1

<sup>1)</sup>The limed skin was heated at 50℃ for 3 hours with 5 volumes of water (pH 7.0). This extracted gelatin solution was treated with activated carbon of different concentration, and evaporated under reduced pressure. Finally, evaporated gelatin solution was dried by hot-air (40℃) blast.

<sup>2)</sup>Refer to the comment in Table 1.

Table 9. Comparison of physical property, Hunter value, yield and amino acid composition of gelatins<sup>1)</sup> purified from from yellowfin sole and dover sole skins

	Dover sole	Reference I	Reference II <sup>4)</sup>
Gel strength (g) <sup>2)</sup>	182.3	244.6	270.7
Melting point (°C) <sup>2)</sup>	15.0	16.7	32.0
Gelling point (°C)	9.0	12.0	27.0
Hunter b value $\Delta E$	3.8	2.7	2.8
Yield (g/100 g)	24.8	17.9	21.2
	14.0	21.6	-
Hydroxyproline	68 <sup>3)</sup>	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

<sup>1)</sup>Gelatin was prepared by condition discribed in Table 13.

<sup>2-3)</sup>Refer to the comment in Table 1.

<sup>4)</sup>Referenc I: Liming of yellowfin sole skin was done with 1.5% calcium hydroxide at 5°C for 5 days, washed at 48 hours with tap water. Lime skin was heated 50°C for 3 hours with 6 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. Reference II: The gelatin sold on the market.

추출시간이 경과함에 따라 추출물이 열분해되어 저분자 화됨으로 인하여 거의 일정한 비율로 저하하였다. 추출 시간이 경과함에 따라 젤라틴의 b값 및  $\Delta E$ 값은 증가 하였는데, 이는 일부 젤라틴 가수분해물의 영향이라 생각된다.<sup>17)</sup> 색조의 변화폭은 1~3시간동안 추출하여 제조한 젤라틴이 추출시간을 그 이상 연장하여 제조한 젤라틴에 비하여 적었다. 수율은 추출시간이 경과할수록 높았고, 그 증가폭은 추출 3시간까지는 급격히 증가하

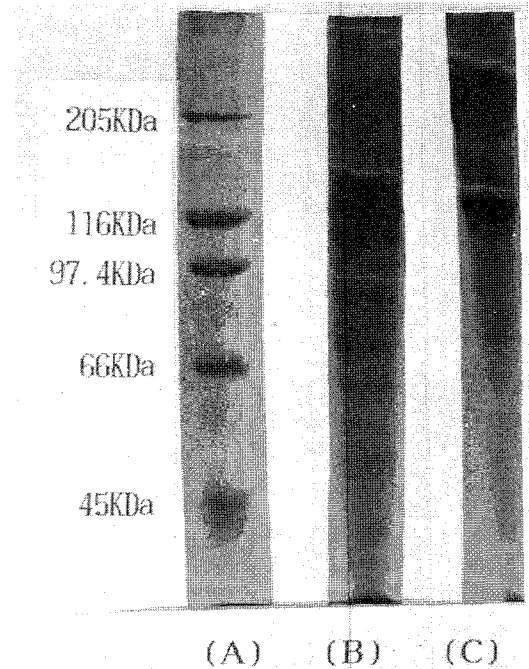


Fig. 1. SDS-polyacrylamide gel electrophoretic pattern of marker protein (A) and gelatin prepared from dover sole (B) and yellowfin sole skins.

였으나, 그 이후로는 다소 완만하게 증가하였다. 찰가자미류껍질을 원료로 하여 젤라틴의 제조시에는 50°C 에서 3시간동안 추출하는 것이 바람직하였다.

전처리한 껍질에 대하여 pH 3~9의 물을 5배 첨가한 후 50°C 에서 3시간 동안 추출하여 제조한 젤라틴의 물리적 특성, 색조 및 수율은 Table 7과 같다. 젤강도, 소화온도 및 켈화온도는 pH 5~7의 용액으로 추출한 젤라틴간에는 거의 차이가 없었으나, 이 범위를 벗어나는 pH의 용액으로 추출한 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 염 가용성 콜라겐의 추출이 용이하였기 때문이다. 찰가자미류껍질을 원료로 하여 젤라틴을 추출하고자 할 때 추출용액의 pH는 5.0~7.0이 적절하였다.

**추출 젤라틴의 정제**

찰가자미류껍질을 위에서 구명한 조건에 따라 전처리 및 추출하여 탈색 및 탈취의 목적으로 추출한 젤라틴 용액에 대하여 0~5%의 활성탄으로 처리한 후 여과하여

제조한 젤라틴의 칼슘함량, 탁도, 물리적 특성, 색조 및 수율은 Table 8과 같다. 활성탄처리량이 3%까지는 증가할수록 추출한 젤라틴용액에 잔존하고 있는 칼슘이 흡착, 제거됨으로 인하여 탁도 및 색조는 개선되었으나 그 이상의 농도에서는 젤라틴의 칼슘함량, 탁도 및 색조에는 거의 변화가 없었다. 젤라틴의 이취를 관능적으로 살펴 본 결과에서도 탁도 및 색조와 같이 젤라틴용액에 대하여 3%까지는 개선효과가 있었으나 그 이상의 농도에서는 거의 변화가 없었다. 물리적 특성은 활성탄의 처리유무에 관계없이 거의 일정하였다. 수율의 경우 활성탄의 처리농도가 증가할수록 손실이 많아 감소하는 경향이였다. 색조개선 및 이취제거 효과의 면으로 볼 때 찰가자미껍질로부터 추출한 젤라틴용액에 대하여 활성탄의 최적 처리량은 추출 젤라틴용액에 대하여 3.0%이었다.

**정제한 젤라틴의 대표적인 특성**

찰가자미류껍질 젤라틴의 물리적 특성, 색조, 수율 및 아미노산 조성을 각시가지미껍질 젤라틴 및 돼지껍질 젤라틴과 비교하여 Table 9에, 그리고 분자량의 분포를 살펴보기 위하여 실시한 SDS-PAG 전기영동의 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 수율의 경우 찰가자미껍질 젤라틴이 각시가지미껍질 젤라틴보다 약 7.6%가 낮았는데, 이는 단백질함량이 찰가자미껍질이 각시가지미껍질보다 낮을 뿐 아니라 가용성 콜라겐의 조성비가 찰가자미껍질이 각시가지미껍질보다 높아<sup>5)</sup> 전처리과정 중 알칼리용액으로의 콜라겐용출이 적었기 때문이라 생각된다. 아미노산 조성은 시료의 종류에 관계없이 원료 콜라겐의 조성<sup>6)</sup>과 거의 차이가 없었고, 두 어류껍질 젤라틴간에는 물리적 특성에 상당히 영향을 미치는 proline과 hydroxyproline의 조성비의 합이 각시가지미껍질 젤라틴이 찰가자미껍질 젤라틴보다 상당히 높았고, 이로 인해 물리적 특성도 좋았다. 그러나 각시가지미껍질 젤라틴도 현재 시판되어 식품용, 사진용, 의약품 등에 많이 이용되고 있는 가축껍질인 돼지껍질로 만든 젤라틴에 비하여 imino acid의 조성비가 확연히 낮았고, 역시 소화온도 및 겔화온도와 같은 물리적 특성에 있어서도 상당히 낮아 찰가자미껍질 젤라틴의 경우 제조방법의 개선없이 단지 제조조건의 구명에 의해 제조된 젤라틴의 상태로 식용으로 사용하기는 부적절하다고 판단되었다. 젤라틴의 가수분해물에 의해 주로 영향을 받는 색조의 경우 찰가자미껍질 젤라틴이 각시가지미껍질 젤라틴보다 진하여

젤라틴으로의 가공 중 가수분해가 많이 진행되었다고 생각된다. 이들의 분자량의 분포는 각시가지미껍질 젤라틴의 경우 66 KDa 이상의 분자량을 가진 10개의 획분으로 구성되어 있었고, 찰가자미껍질 젤라틴의 경우 66 KDa 이하의 분자량을 가진 3개의 획분을 포함하여 13개의 획분으로 구성되어 있었다.

**감사의 글**

본 연구는 한국과학재단의 1991년 특정기초연구과제 연구비 지원(과제번호: 91-07-00-14)으로 수행된 연구결과 일부이며, 이에 깊이 감사드립니다.

**참 고 문 헌**

1. 한국수산회편: 수산년감, 진흥사. p. 426(1989)
2. 高橋豊雄, 石野あや子, 田中武夫, 竹井誠, 横山和吉: 東海水研報. No 15, 95(1957)
3. 김세권, 강옥주, 광동채: 한국농화학회지. 36 : 163 (1993)
4. 김세권, 안창범, 강옥주: 한국영양식량학회지. 22 : 470(1993)
5. 김진수, 김정균, 조순영, 하진환, 이용호: 한국농화학회지, 36 : 290(1993)
6. A.O.A.C: Official Methods of Analysis. 14th ed., Association of Official Analytical Chemists. Washington, D.C.(1984)
7. Graham, P. P., Bittel, R. J., Bovard, K. P., Lopez, A., and Williams, H. L.: J. Food Sci., 47 : 720(1982)
8. Kim, K. S., and Lee, E. H.: Bull. Korean Fish. Soc. 19 : 195(1986)
9. 日本藥學會編: 衛生試驗法註解. 金原 出版社, 東京, p. 728(1980)
10. Hayashi, A. and Oh, S. C.: Agric. Biol. Chem., 47 : 1711(1983)
11. Laemmli, U. K.: Nature, 227 : 680(1970)
12. 片野周次, 和線滿: New Food Industry, 2 : 32(1960)
13. 白井邦郎: 調理科學, 11 : 23(1978)
14. Ames, W. M.: J. Intern. Soc. Leather Trades Chemists., 33 : 407(1949)
15. 中西武雄, 藤券正生, 安藤則秀, 佐藤泰, 中村良: 畜産物利用學. 朝倉書店, 東京, p. 201(1972)
16. 杉田浩一, 白井邦郎, 和田敬三, 川村亮: 日本食品工業學會誌, 24 : 311(1977)
17. 松田皓, 山田知代子: 營養と食糧, 18 : 241(1965)



**The suitable processing condition for gelatin preparation from dover sole skin**

Jin-Soo Kim, Soon-Yeong Cho\*, Shin-Hyo Ko\*\*, Jin-Hwan Ha\*\* Sung-Jae Shin\*\*\* and Eung-Ho Lee\*\*\* (Department of Fisheries Processing, Tong-yeong National Fisheries College, Chungmu 650-160, Korea, \*Department of Food Science, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea \*\*Department of Food Science and Technology, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea and \*\*\*Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea)

**Abstract :** To utilize effectively fish skin wasted from fish processing, a dover sole skin gelatin was prepared by alkaline extraction method and the physico-chemical properties were examined. Conditions for the suitable pretreatment, extraction and decolorization for gelatin preparation from dover sole skin are as follows: the skin is limed with 1.0% calcium hydroxide solution at 5°C for 4 days, washed thoroughly for 2 days with tap water, extracted with 5 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 dover sole skin gelatin was prepared under above conditions, physico-chemical property values such the melting point and gelling point of that were lower than those of yellowfin sole skin gelatin as well as the commercial pork skin gelatin. Therefore, the purified dover sole skin gelatin requires a suitable modification operation for better quality gelatin manufacture.