

생선껍질의 고도

이용기술 개발

金世權 / 부산수산대학교 교수

머리말

우리나라 수산물의 총생산량(1990년도)은 328만톤이고 여기에 수입량을 합친 총공급량은 393만톤이다. 이중 가공원료로 이용된 것은 총공급량의 86.6%, 鮮魚로 이용된 것은 13.4%로 가공율이 매년 현저하게 높아가고 있다.

일반적으로 수산가공 공장에서 원료어를 처리할 때 육을 채취한 다음 부산물로 얻어지는 어체의 두부, 껍질, 내장, 뼈 등의 잔사가 전어체의 절반이상을 차지한다. 그리고 可食部라도 수세 등의 공정에 의해 많은 수용성단백질, 부상분리물(scum) 및 魚油 등이 폐기액과 함께 씻겨져 나간다. 이러한 수산가공부산물 중 수산폐기액에 대해서는 이를 효율적으로 이용하기 위한 방안으로 막(membrane)분리 기술을 이용하여 회수 이용이 가능하게 되었다. 그러나 생선껍질, 내장, 뼈 등은 일부 동물사료인 어분원료로 이용되고 있고 또 일부는 폐기되어 환경오염을 야기시키고 있다. 특

히 생선껍질은 어분제조 과정에서 콜라겐이 점도가 높은 魚膠(fish glue)로 젤라틴화 되어 문제를 야기시킨다.

우리나라 수산가공공장에서 생선껍질은 연간 약 30만톤 이상이 부산물로 얻어지고 있고 콜라겐 단백질이 80%이상 함유되어 있음에도 불구하고 이에 대한 효율적인 이용방안이 강구되지 않고 있다.

따라서 본고에서는 앞으로 생선껍질을 이용한 부가가치가 높은 고도 기술개발 측면에서 생선껍질로부터 콜라겐 및 젤라틴의 추출 정제, 특성 및 그 이용방안에 대하여 기술하고자 한다.

1. 콜라겐의 추출 정제법

생선껍질을 잘게 자른 다음 교반기를 사용하여 물로 여러번 수세한 후 10배량의 0.1N NaOH를 가하여 4°C에서 24시간동안 교반하여 비콜라겐물질을 추출 제거한다. 비콜라겐이 제거된 생선껍질에 20배량의 0.5N 초산용액을 가하여 48시간 동안 교반

하면서 산가용성 콜라겐을 추출한 다음 여과포(cheesecloth)로 여과한 후 원심분리(1000×g, 30분간)한다. 상층액에 염화나트륨을 5% 되도록 첨가하여 콜라겐을 염석시킨 후 원심분리한다. 이 염석과정을 수회 반복하여 콜라겐을 정제한다.

2. 콜라겐의 특성

1) 콜라겐의 분자구조, 성질 및 용해성

콜라겐은 동물의 결합조직의 주요 단백질이며 조직이나 장기를 지탱하게 하고 體表를 둘러싸 체형을 유지시키는 역할을 한다. 포유동물에서는 콜라겐이 그 체단백질의 약 30% 이상을 차지하고 있고, 그 眞皮組織에는 건조 중량의 90% 이상이 콜라겐

단백질이다.

생선류의 경우, 콜라겐은 생선껍질의 주 성분이며 근육에서는 결합조직의 膠原纖維를 이루고 있다. 콜라겐은 결합조직의 주 성분이기 때문에 근육 및 필레(fillet)의 기계적 강도, 리올로지 특성, 가열조리 식품의 보수력과 겔형성능 및 가공폐기물의 유동특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 어체 중 콜라겐이 가장 많이 분포되어 있는 부위는 생선껍질, 지느러미, 뼈 등이다. 이들 부위는 대부분 식용화되지 않고 있지만 일부는 지갑이나 가방 등 정교한 제품을 만드는데 이용된다. 또 신선한 생선류의 외관과 생선껍질의 상태는 관능적으로 품질을 검사할 때나 소비자가 생선류를 고를 때 신선도의 척도가 되기도 한다.

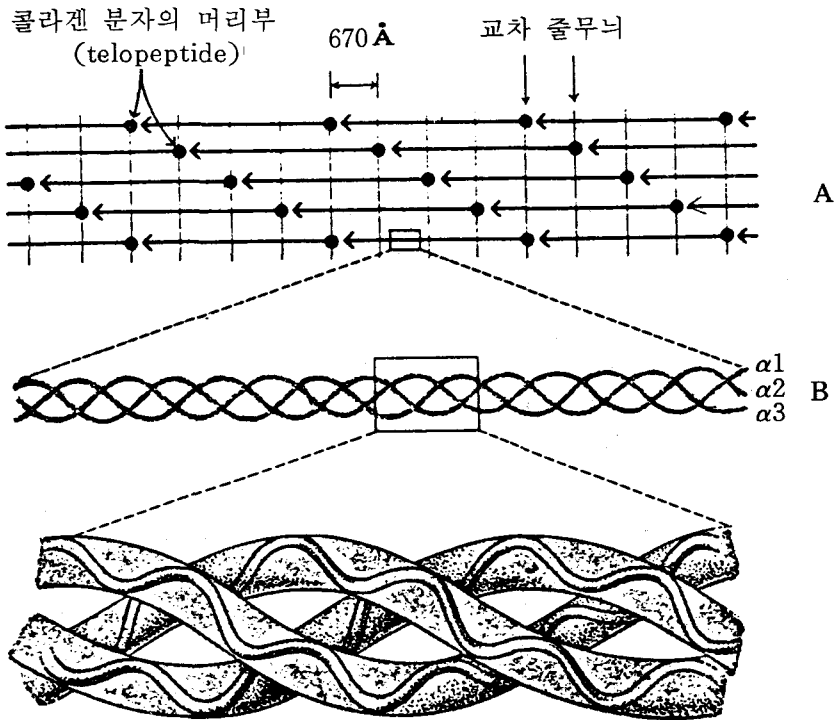


그림 1. 콜라겐의 구조 및 배열상태

- A. 콜라겐 섬유
- B. 콜라겐 분자

콜라겐에는 유전적으로 다른 여러가지 분자종(型)이 존재하여 소위 콜라겐科를 형성하고 있다. 각각의 분자종은 발견된 순서로 I형에서 X형으로 분류된다.

콜라겐科에 있어서 가장 주요한 분자종은 전체 콜라겐량의 85~90%를 차지한 섬유성 콜라겐이며, 이를 I형이라 부른다. 이 I형 콜라겐은 진피와 경골의 주성분일 뿐만 아니라 체내의 모든 기관에 널리 분포하며 옛부터 피혁이나 젤라틴 원료로서 이용되어 왔다. 분자형은 길이 2,800Å, 직경 15Å 정도의 가늘고 긴 형상이며 분자량이 약 10만의 α사슬이라는 소단위체(subunit)가 세가닥 사슬 나선구조(콜라겐 나선구조)를 형성하고 있다. α사슬에는 2종의 다른 유전자에서 형성된 α1 및 α2가 존재하며, 두가닥의 α1과 한가닥의 α2가 세가닥사슬의 (α1)₂α2 異種分子를 형성하고 있다. 천연의 콜라겐섬유는 콜라겐분자가 약 1/4씩 간격으로 규칙바르게 병행한 것이며, 전자현미경으로 보면 특징적인 670Å의 횡문주기구조로 되어 있다(그림 1). 또, 섬유성콜라겐은 I형의 II형, III형 및 V형으로 분류되지만 이들은 어느 것이나 양적으로 적은 분자종이다.

세포에 의해 생합성된 콜라겐 분자는 그림 1과 같이 규칙적으로 집합하여 섬유를 형성하지만 시간이 지남에 따라 콜라겐 분자간에 교차결합이 형성되어 섬유는 견고

한 불용성 콜라겐으로 변화한다. 따라서 동물이 어리면 교차결합으로 연결되지 않은 콜라겐 분자가 존재한다. 예를 들어 송아지의 가죽을 pH 3 정도의 묽은 산으로 추출하면 콜라겐 분자가 추출되어 나오나 성장한 牛皮에서는 거의 추출되지 않는다. 불용성 콜라겐에서 콜라겐 분자를 추출하는 데는 pH 3에서 펩신을 작용시키면 좋다. 펩신은 섬유 중에서 교차결합에 관여하고 있는 머리부 펩티드(telopeptide)를 절단하여 불용성 콜라겐을 분자상인 아테로콜라겐으로 가용화시킨다. 이와 같이 동물의 연령에 따라 콜라겐 섬유의 성질이 다르고 성장한 동물의 섬유는 견고하기 때문에 가열로 젤라틴 추출을 시도하여도 섬유의 열수축은 일어나 젤라틴으로 추출되기는 어렵다. 또 콜라겐 섬유를 사용하여 만든 膜과 같은 成形品은 콜라겐 섬유의 물성에 의해 크게 영향을 받는다. 콜라겐 섬유의 성질은 콜라겐이 존재하고 있는 조직에 따라 다르다. 예를 들면 피부와 아킬레스腱(achilles tendon)에서 얻어진 섬유의 성질이 서로 다르며, 腱의 콜라겐은 曳絲性이 있는 균질한 섬유분산물로 되어 단단한 막을 만드는데 적합하다.

콜라겐 분자는 pH 4.5 이하의 묽은 산에 녹아 粘租한 용액으로 되고, 콜라겐 농도가 2%로 되면 유동성도 잃게 된다. 이 산성 콜라겐 용액을 風乾하면 투명한 막이

표1. 어피 콜라겐 및 근격막 콜라겐의 용해도

콜라겐	용해도 (총 콜라겐에 대한 %)					
	민대구(Hake)		대구(Cod)		메기(Catfish)	
	어피	근격막	어피	근격막	어피	근격막
염용성(0.5M NaCl)	5.18	5.14	1.49	4.16	2.29	8.26
초산가용성(pH 3.5)	60.03	54.94	85.88	76.31	62.60	42.00
불용성	34.80	39.92	12.63	19.53	35.11	79.74

얻어지지만 콜라겐 섬유에서는 투명한 막이 얻어지지 않는다. 콜라겐의 산성용액을 중성 pH로 중화시키면 콜라겐 분자는 섬유를 형성하여 침전된다. 이 섬유는 670Å의 주기를 갖는 천연형 콜라겐 섬유이며 이 섬유형성 조작용은 콜라겐의 정제, 가공형성 등에 이용된다.

Yamaguchi 등이 연구한 서로 다른 pH의 염용액에서의 생선류콜라겐의 용해도에 대한 결과를 표 1에 나타내었다. Love 등은 생선류콜라겐의 용해도는 포유동물의 콜라겐의 용해도와는 달리 연령에 따라 현저하게 다르다고 하였다. 어린 대구(체장, 45cm)의 근격막에서 중성염 가용성 및 구연산 가용성 콜라겐의 추출율은 늙은 대구(체장, 100cm)의 그것보다 약간 높았지만 그 차이는 척추동물에 대하여 보고된 것보다 훨씬 낮았다. 그 이유는 생선류는 性的成熟期 중에 결합조직이 稠密化되고 集約飼養의 계절이 지나면 여위어 지는, 즉 근육 고갈이 일어나기 때문이다. Love 등은 대구의 근격막 콜라겐의 분자간 교차결합은 계절적 변화에 따라 차이가 있다고 밝혔다. 생선류의 결합조직은 많은 양이 해

마다 소생하기 때문에 콜라겐은 어느 정도까지만 교차결합 단백질(cross-linkde protein)로 되어 그 특성을 유지한다.

2) 콜라겐의 열변성

콜라겐 분자의 산성용액을 가열하면 37°C 부근에서 점성이 급격히 감소되어 콜라겐 특유의 선광성이 저하하며, 콜라겐 분자의 세가닥 나선이 풀려져 그림 2와 같은 형태로 변화된다. 이때 콜라겐 분자내에 교차결합이 존재하지 않는 경우는 세가닥의 α 사슬(분자량, 100kDa)이 생기고, 두가닥의 α 사슬간에 교차결합이 있는 분자에서는 한가닥의 α 사슬과 한가닥의 β 사슬(분자량, 200kDa)이 생기고, 세가닥의 α 사슬이 서로 교차결합으로 연결된 경우는 한가닥의 r 사슬(분자량, 300kDa)이 생긴다. 실제 콜라겐 분자는 이 같은 분자내 교차결합의 혼합물이기 때문에 변성에 따라 α , β , r 의 각 사슬의 혼합물이 생긴다. 이 혼합물을 친젤라틴이라 하며 콜라겐 나선이 꼬여 있어 폴리펩티드사슬이 가수분해를 받지 않는다. 통상의 공업적 방법으로 만든 젤라틴은 폴리펩티드사슬이 가수분해를 받

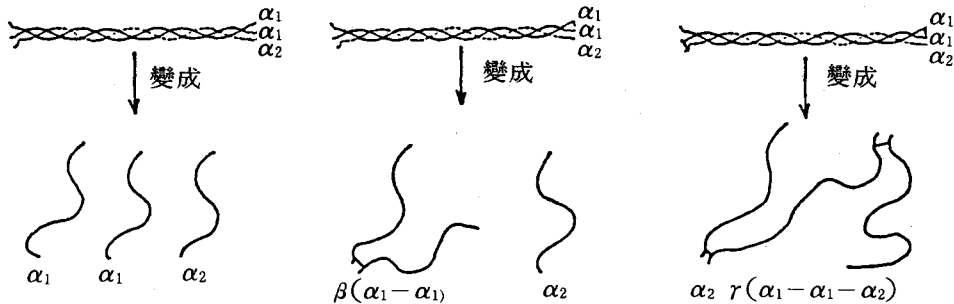


그림 2. 콜라겐분자의 변성

I형 콜라겐(2가닥의 α_1 사슬과 1가닥의 α_2 사슬로 구성)을 나타내었다. α_1 과 α_2 에 분자내 교차결합이 있으면 $\beta(\alpha_1-\alpha_1)$ 이, 3가닥의 α 사슬들이 서로 분자내 교차결합으로 연결되면 $r(\alpha_1-\alpha_1-\alpha_2)$ 가 생성된다.

은 것이다.

콜라겐용액을 냉각하여도 겔화되지 않지만 젤라틴용액을 냉각하면 겔화하여 굳어진다. 이것은 냉각에 따라 엉켜진 젤라틴 사슬이 콜라겐 나선을 부분적으로 회복하여 이 나선구조 부분이 다른 젤라틴 사슬과 연결되어 용액전체가 무한 망상구조(infinite network)를 만들면서 겔이 된다. 이 젤라틴 겔을 가온하면 콜라겐 용액의 변성온도 37°C보다 낮은 온도에서 용해한다.

한편, 불용성 콜라겐 섬유는 모든 분자가 분자간 교차결합을 하여 물 중에서 가온하면 열수축을 일으키며, 이때 열수축은 원래 길이의 약 1/4정도까지 수축한다.(그림 3).

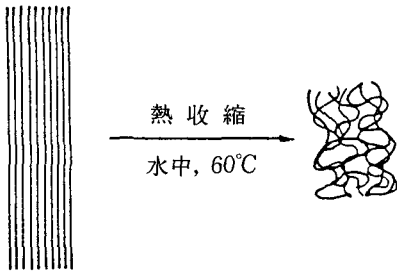


그림 3. 불용성 콜라겐섬유의 열수축

(불용성 콜라겐섬유내의 콜라겐분자는 모두 교차결합으로 연결되어 있어 가열변성에 의해 수축한다.)

이 열수축은 콜라겐 분자의 나선구조가 용해하여 엉킨 상태로 변화하기 때문에 일어나는 것이며 결정(나선)의 용해현상이다. 이 열수축한 열변성 섬유를 원래의 길이까지 늘려 냉각하면 어느 정도 원래의 콜라겐 구조로 돌아온다. 콜라겐 분자나 섬유의 변성은 열에 의해서만 일어나는 것이 아니고 요소나 염산구아니딘과 같은 단백질 변성제의 첨가에 의해 일어난다.

생선껍질콜라겐의 수축온도는 일반적으로 무척추동물피 콜라겐의 그것보다 약 20°C정도가 낮다. Takahashi와 Yokoyama는 생선껍질콜라겐의 히드록시프롤린 함량과 수축온도 사이의 상호관계를 밝혔는데 히드록시프롤린 함량이 높을 수록 수축온도가 높았다. 명태껍질 콜라겐의 히드록시프롤린 함량은 8.2%였고, 수축온도는 38.6°C였으나, 가자미껍질 콜라겐은 히드록시프롤린 함량이 9.6%일 때 수축온도는 46.9°C, 잉어껍질의 경우는 히드록시프롤린 함량이 11.0%로 높아 수축온도도 58.2°C로 牛皮콜라겐의 60°C와 큰 차이가 없었다. 이와 같이 콜라겐의 수축온도가 히드록시프롤린 함량에 비례하는 것은 히드록시프롤린 같이 피롤리딘 환을 가진 아미노산이 콜라겐 분자의 나선구조의 안정화에 영향을 주기 때문이라고 알려져 있다. Love 등은 냉수에서 살고 있는 생선껍질의 수축온도와 온수에서 살고 있는 생선껍질의 그것과의 사이에는 큰 차이가 있다고 지적하였는데, 온수에서 살고 있는 생선껍질 콜라겐의 열수축온도가 현저히 높다고 기술하였다.

불용성 콜라겐섬유를 장시간 동안 물 속에서 가열한다든지 산으로 팽윤시킨 후 가열하게 되면 폴리펩티드사슬이 절단되어 젤라틴으로 추출되어 나온다. 공업적으로 젤라틴을 추출하는 경우는 원료인 불용성 콜라겐을 포화 수산화칼슘용액에 수 주간(생선껍질의 경우, 1~2일) 침지하면 불순물의 제거와 적당히 폴리펩티드사슬의 가수분해를 일으켜 젤라틴의 추출이 쉽게 진행된다.

콜라겐은 콜라겐가수분해 효소인 collagenase 이외의 단백질 가수분해효소에 의해 가수분해를 받지 않고 저분자 펩티드, 아미노산도 생성되지 않는다. 그러나 분자의 말단에 존재하는 머리부 펩티드는 분해

되기 때문에 불용성 콜라겐의 가용화에 펩신이 자주 이용되고 있다. 그렇지만 콜라겐 나선이 풀려 젤라틴으로 되면 단백질 가수분해효소에 의해 쉽게 가수분해된다.

변성콜라겐(젤라틴)은 어느 농도에서나 가열하여 용해한 후 냉각하면 견고한 겔이 만들어지기 때문에 식품의 점결제, 이수방지제, 탄력증강제 등으로서 이용가치가 높다.

3) 콜라겐 영양가

동물성 식품중에는 많거나 적거나 콜라겐이 함유되어 있지만 콜라겐 중에는 글리신이나 아르기닌이 다량으로 함유되어 있고, 필수아미노산인 트립토판, 시스테인 등이 함유되어 있지 않아 영양가는 그다지 높지 않다. 따라서 체중 증량을 위한 식이성 식품으로서 콜라겐 가수분해물만을 섭취하는 것은 좋지 않다. 식품소재로서 영양가를 고려할 경우 다른 수종의 단백질과 혼합하여 최적의 필수아미노산 조성이 되도록 배려하는 것이 중요하다. 예를 들면 영양적으로는 우수하다고 알려져 있는 카제인에서도 모든 필수아미노산이 충분히 함유되어 있지 않으며 특히 아르기닌의 함량은 최적량보다 부족하다. 따라서 콜라겐은 아르기닌이 충분량 함유되어 있기 때문에 카제인 단백질을 적당량 혼합하여 가격이 싸고 영양가가 높은 혼합단백질식품을 얻을 수 있다.

식생활이 풍부해짐에 따라 분해가 되지 않는 식물섬유는 불필요한 것으로 간주되어 식품에서 제거시키는 방향으로 진행되어 왔지만 근년 성인병 예방대책상 식물섬유가 나타내는 역할이 중요하다고 인정되고 있다. 동물섬유인 콜라겐도 이 같은 관점에서 흥미를 끌고 있으므로 高脂質症을

일으킨 쥐에게 콜레스테롤, 膽汁酸 돼지기름(lard)을 함유한 반합성 사료를 對照區로 하고, 대조사료의 당질원의 일부를 콜라겐 섬유로 치환시킨 시험사료를 4일간 자유섭취시킨 결과, 사료섭취량은 대조군과 콜라겐군에서 차는 없었지만 체중증가량은 콜라겐군이 양호하였고, 혈청 총콜레스테롤의 상승 억제작용은 돼지피 콜라겐이 가장 좋았고, 다음이 우피 콜라겐이었다는 흥미있는 보고도 있다.

생선류 콜라겐의 아미노산조성에 의한 생물가가 축육 콜라겐의 그것보다 다소 높은 것으로 알려져 있다. 민대구, 대구 및 메기의 근격막 콜라겐 중 7종의 필수아미노산 함량은 소 근육결합조직 콜라겐의 121.0에 비해 1000잔기당 잔기수가 각각 172.3, 174.6 및 174.9였으며, 또한 이들 생선껍질 콜라겐의 필수아미노산 함량도 각각 153.8, 165.6 및 144.5로 소 결합조직의 것에 비해 높은 함량이었다. 생선류 콜라겐의 또 다른 특징 중의 하나는 근육 및 피 모두가 히드록시프롤린 함량이 다소 낮다는 것이다(표 2).

Yamaguchi 등은 청어, 대구 및 메기에 있어서 근격막 및 생선껍질 콜라겐 사이에 있어서는 아미노산조성 차이가 없었으나 어종간에는 아미노산조성의 차이를 확인하였다. 특히 수산척추동물과 무척추동물의 콜라겐을 비교하면 Gly+Ala(잔기수), Pro+Hyp(잔기수), Lys/Hyl(잔기수의 비)는 어느 것이나 전자 쪽이 높은 수치를 나타내었지만 티로신, 시스틴, 아미드질소 및 산성아미노산/염기성 아미노산(잔기수의 비)은 후자 쪽이 높았다. 또 척추동물의 콜라겐에서는 존재하지 않은 시스틴이 무척추동물의 콜라겐에 들어 있는 것은 흥미 있는 일이다.

표 2. 어피 콜라겐 및 소 (결체조직) 콜라겐의 아미노산 조성

(잔기수/1000잔기수)

아미노산	상어 (Shark)	대구 (Cod)	민대구 (Hake)	메기 (Catfish)	소(결체조직) (Bovine)
히드록시프롤린	78.5	40.7(40.3)	43.8(41.2)	41.9(39.5)	109
아스파르트산	42.6	41.5(42.3)	37.1(39.1)	39.4(37.6)	34
트레오닌	25.8	26.1(25.3)	28.3(30.2)	24.8(25.4)	17
세린	44.5	60.8(62.9)	49.0(48.3)	66.9(64.2)	36
글루탐산	65.8	77.4(82.2)	75.6(81.7)	74.2(72.2)	83
프롤린	113	89.6(87.6)	89.7(91.5)	87.3(79.2)	113
글리신	333	332.2(313.6)	328.3(323.1)	367.0(311.8)	336
알라닌	119	105.6(106.0)	129.0(118.0)	99.1(92.7)	107
발린	21.9	25.2(26.1)	24.2(24.4)	21.8(25.0)	25
메티오닌	10.0	20.6(20.4)	19.2(20.6)	16.5(19.2)	5
이소로이신	19.4	17.1(18.6)	12.5(15.6)	11.2(14.5)	12
로이신	23.9	29.7(32.3)	21.7(28.0)	23.6(27.6)	25
티로신	1.4	5.0(6.0)	2.2(4.3)	3.1(3.6)	3
페닐알라닌	13.9	13.8(14.5)	13.9(15.1)	15.1(14.4)	14
히드록시리진	4.7	7.6(8.2)	6.3(6.7)	6.0(27.6)	8
리진	24.3	33.1(39.6)	34.0(38.4)	31.5(48.8)	23
리스티딘	7.4	11.8(16.3)	11.5(12.7)	9.2(40.4)	5
아르기닌	50.3	62.5(59.1)	64.6(61.3)	62.1(56.5)	45
필수아미노산량	139.2	165.60(177.3)	153.8(172.3)	144.5(174.9)	121.00

() : 근격막의 아미노산조성

3. 콜라겐의 이용

1) 소시지 케이싱으로서의 응용

콜라겐은 섬유소(cellulose)와 자주 대비되어 취급되어 왔다. 생체 중에서의 역할을 고려하면 섬유소는 식물의 지지물질이고, 콜라겐은 동물의 지지물질이며 양자 유사한 역할을 나타낸다. 한편 섬유소는 일찍부터 가용화 재생에 의해 셀로판막으로 만들어 소시지 케이싱 혹은 투석막으로서 이용되어 왔지만 콜라겐을 막으로 응용한 것은 섬유소에 비하면 훨씬 뒤늦게 시

작되었다. 콜라겐의 생화학적 성질이 해명되어 그 공업적 취급기술이 진보됨에 따라 소시지 케이싱에의 응용이 가능하게 되었다. 셀로판막과는 달리 콜라겐 케이싱은 可食性인 것이 특징이다.

옛부터 햄, 소시지는 羊腸, 豚腸에 육을 채운 것이었지만 이들 天然腸은 식품위생면과 품질의 불균일한 결점이 있어 日本이나 歐美에서는 10여년 전부터 이들 대신에 가식성 케이싱으로 각광을 받고 있는 것이 콜라겐 케이싱이다. 콜라겐 케이싱은 천연장의 결점을 거의 완전히 보충할 수 있지만

食感이 약간 떨어지는 경향이 있다.

소시지 케이싱의 콜라겐 원료는 주로 우피의 불용성 콜라겐이 이용되고 있다. 그 이유는 피혁제조시에 생기는 부산물인 床皮가 대량으로 얻어져 가격이 싸기 때문이다. 현재 세계 4대 제조회사 중 하나인 닛피콜라겐공업(日本)은 우피 불용성 콜라겐 80%와 가용화 콜라겐 20%를 혼합한 막제조용 원액을 사용하고 있지만, 다른 제조회사인, Frenndenberg (서독), Devro(미국), Teapack(미국) 등은 우피 불용성 콜라겐 만을 사용하고 있다. 콜라겐 케이싱 막에 종이와 같은 성질을 부여하기 위해 식감에 영향을 주지 않는 정도의 펄프를 막제조 원료에 가해 케이싱 막의 품질개량을 도모할 수 있다.

콜라겐막 제조법의 주된 공정은 원료→석회침지(수일~1개월)→수세, 산침지→解織(불용성 콜라겐 섬유를 균질화한 후 압출하여 막제조용 원료로 한다. 이때 가용화 콜라겐이나 펄프 등을 필요에 따라 혼합한다)→압출성형→무두질(성형한 막을 고정화하면서 동시에 소시지 제조시에 충분히 견디는 물성을 얻기 위해 행한다)→수세 可塑化(가소제로서 글리세린을 사용한다)→건조(튜브상태를 유지하면서 건조한다. 건조후 고급지방산류를 도포하는 경우도 있다)→주름잡기(10m 정도의 케이싱을 20cm 정도로 蛇腹狀으로 주름을 만든다)→숙성(건조 가열하여 膜 강도를 숙성시켜 보존시 변화가 없도록 한다)→수분조절(일정습도하에서 막의 습도를 조절한다)→포장(제품).

콜라겐 케이싱과 天然腸을 비교하면 우열은 반반이다. 천연장은 소시지의 충전공정이전에 전처리 시간이 길리고, 소시지 제조의 합리화라는 관점에서는 생각할 수 없지만 콜라겐 케이싱은 바로 육충전 할

수 있는 ready made이며, 크기를 자유로 택할 수 있고 균일한 제품을 얻을 수 있다. 천연장은 얇고 신축성이 있어 소시지의 양 끝의 비틀림이 적고 깨끗하게 마무리를 할 수 있지만 콜라겐 케이싱은 비틀림이 적어 끝마무리를 좋게 할 수 없다. 천연장이 갖는 이 같은 부드러움(탄력성)을 어느정도 콜라겐 케이싱에 부여할 수 있는가가 앞으로의 중요한 과제가 될 것이다. 콜라겐 케이싱의 세계시장은 2,200억원 정도로 추산된다고 보고되어 있다.

2) 식품품질 향상제로서의 응용

콜라겐이 소시지 케이싱 또는 젤라틴으로 식품에 이용되고 있는 것은 잘 알려져 있지만 햄, 소시지, 연제품 및 파나물에 품질향상제로서 콜라겐이 이용되고 있는 것은 그다지 알려져 있지 않다. 이 목적으로 사용되는 콜라겐은 가열변성된 젤라틴 또는 젤라틴에 미가용 변성콜라겐이 혼합된 상태로 하여 사용되며, 여과 건조를 거쳐 만들어진 젤라틴에 비하면 粗製젤라틴이며 다량의 수분을 함유한 젤리상으로 출하되는 것이 많다.

젤라틴은 물을 완전히 보지한 채로 냉각에 의해 고화되기 때문에 햄, 소시지, 수산연제품 등의 보수성, 탄력성을 부여하는데 적합하다. 특히, 전분이 함유된 연제품에서는 보존중 老化가 일어나 경화되어 수분의 유리가 일어나기 쉽지만 이 같은 노화방지에 변성콜라겐(粗製젤라틴)이 효과가 있다. 첨가 목적에 따라서는 육고기를 씹는 것 같은 맛을 낼 경우에는 가열변화된 콜라겐 섬유가 상당한 비율로 잔존하고 있는 조제젤라틴을 첨가하는 것이 좋다.

이 불용성 변성콜라겐의 분산상태나 잔존비율이 첨가제로서의 우열을 결정한다. 또 조제젤라틴이 첨가된 식품은 반드시 조

리되기 때문에 조리에서 의해 쉽게 열화되지 않는 것도 중요한 성질이다. 이같은 식품 가공용 콜라겐의 시장은 일본에서만 360억 원으로 추산되며, 장차 식품의 가공도가 높은 점을 고려하면 이 영역에의 콜라겐의 응용은 상당히 높을 것으로 예상된다. 식품가공에 콜라겐을 숨씨 좋게 이용하는 연구도 앞으로 더욱 이루어져야 할 것이다.

3) 의료용 고분자재료로서의 이용

오늘날 고분자화학의 의학의 진보는 많은 인공장기를 產出하여 많은 사람의 생명을 구하고 있다. 예를 들면 인공신장, 인공혈관, 인공심폐 등 거의 모든 臟器의 인공물이 실용화되고 있고 또는 적극적으로 연구되고 있다. 그러나 이들 인공장기의 재료는 대부분 합성고분자가 이용되고 있고, 기능적으로도 생체의 교묘한 생명의 조종과는 거리가 멀다. 단순한 물리적인 인공장치에 지나지 않았다. 예를 들면 인공신장은 신부전증환자의 혈액 중에 축적된 노폐물인 요소와 크레아티닌을 셀로판막을 통하여 단지 투석이라는 물리적 수단에 의해 제거시킬 뿐 생명을 구하는 데 많은 부작용도 나타내어 기능적으로나 형태적으로 생체신장의 근처에도 미치지 못했다. 인공장치 학자들은 인공장기의 기능을 될 수 있는 한 생체의 것에 가깝게 그리고 신체에 裝着할 수 있도록 하기 위해 노력하고 있다.

인공장기는 생체의 것과 아주 가깝게 한다는 의미에서 생체고분자를 재료로 이용하는 방법이 고려되고 있다.

① 콜라겐의 효소처리

Miyata 등은 효소처리된 콜라겐이 인공장치 재료로서 특징있는 성질을 갖고 있다는 사실을 밝혔다.

콜라겐분자의 말단부분에는 전체중량의 3~4%에 해당하는 머리부 펩티드라 하는 부분이 있고, 이 부분은 콜라겐나선에 꼬여 있지 않지만 아미노산 조성도 나선부분과 상당히 다르다. 콜라겐의 나선부분을 분해 절단하는 효소로서 세균이나 동물에서 추출된 콜라겐가수분해효소(collagenase)가 알려져 있지만 펩신, 트립신, 미생물이 생산하는 단백질 가수분해효소 등 소위 일반 단백질 가수분해효소는 콜라겐분자의 나선부분에는 작용하지 못하고 머리부 펩티드만을 분해 절단한다. 그림 4에 콜라겐부분의 일부를 나타내는 머리부 펩티드의 단백질 가수분해효소에 의한 작용을 나타내었다.

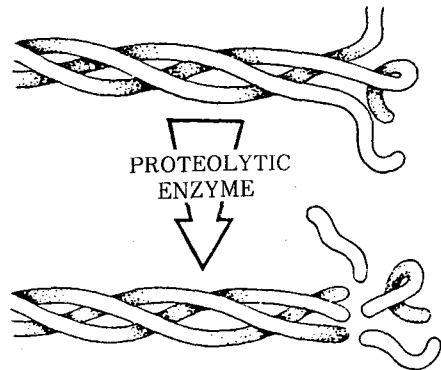


그림 4. 콜라겐분자에 대한 단백질 가수분해 효소의 작용

효소처리를 받아 머리부 펩티드가 없는 콜라겐은 원래의 콜라겐과는 다른 성질을 나타내게 된다. 콜라겐분자는 산성에서 용해되지만 pH가 중성의 생리적 조건으로 되면 섬유생성을 일으켜 침전 또는 白濁을 일으킨다. 여기서 재생된 콜라겐섬유 중의 분자배열 양상은 생체중에 존재하는 천연 섬유와 같다. 머리부 펩티드가 없는 콜라겐분자는 섬유재생의 속도가 상당히 느려 섬유재생은 어렵게 된다.

또 다른 단백질과 비교하면 콜라겐은 본

래 항원성이 낮은 단백질이지만 효소처리를 하지 않은 콜라겐분자를 반복하여 토끼에 주사하면 콜라겐에 대한 항체가 생성되어 補體結合反應을 나타내게 된다. 그렇지만 효소처리를 한 콜라겐분자를 항원으로 하여 이미 얻어진 항콜라겐혈청과의 사이에 보체결합반응을 시키면 효소처리시간이 길게 됨에 따라 반응은 나타나지 않게 된다. 말하자면 머리부 펩티드는 콜라겐의 면역활성에 중요한 역할을 나타내고 이것을 제거하면 면역활성이 저하되는 것이다. 이 면역학적인 성질변화는 동물에서 얻은 콜라겐을 효소처리함으로써 인공장기재료로써 보다 유용한 성질로 개량할 수 있는 것을 시사하고 있다.

분자로서 용해될 수 있는 가용성 콜라겐은 어린 동물에만 존재하지만 그 양은 상당히 적다. 예를 들면 생후 2개월 정도의 송아지피의 경우 기껏해야 1%정도가 가용성 콜라겐이며 나머지는 전부 불용성 콜라겐이다. 콜라겐이 섬유아세포로 생합성된 직후는 분자를 형성하는 세가닥의 폴리펩티드 사슬간에는 교차결합이 형성되지 않지만 생합성되면서 시간이 경과됨에 따라 머리부 펩티드부분에서 분자내의 교차결합이 생성된다. 세가닥의 폴리펩티드 사슬의 분자량은 각각 10만이기 때문에 분자내 교차결합이 형성된 분자를 변성시켜 젤라틴으로 하면 두가닥의 폴리펩티드 사슬간에 교차결합이 생긴 경우는 분자량 10만의 사슬(α 사슬)과 분자량 70만의 사슬(β 사슬)이 생기며, 세가닥의 사슬간에 교차결합이 생기면 분자량 30만의 사슬(γ 사슬)이 생긴다. 단백질 가수분해효소는 머리부 펩티드만을 절단 분해하기 때문에 분자내 교차결합이 생긴 분자에서도 효소의 작용에 의해 교차결합은 제거되어 세가닥이 개개의 단일사슬로 된다. 분자가 성숙되면 이같은

교차결합은 머리부 펩티드를 개입시켜 인접분자와의 분자간에도 들어가 산에 용해되지 않는 불용성 콜라겐으로 변화된다. 콜라겐 불용화 원인은 분자와 분자사이를 연결시키는 머리부 펩티드가 분자간에 교차결합을 형성하기 때문이며 불용성 콜라겐에 단백질가수분해효소를 작용시키면 머리부 펩티드만이 분해되어 콜라겐 분자는 서로 흩어지게 되어 용해하게 된다. 실제 불용성 콜라겐은 펩신이나 푸록타아제 (*Aspergillus niger var. macrosporus*가 생산한다. 산성에서 활성을 갖는 단백질가수분해효소)의 작용으로 머리부 펩티드가 없는 콜라겐으로서 용해된다. 같은 불용성 콜라겐에서도 송아지의 것이 성장한 소의 그것보다 쉽게 용해된다. 이것은 연령과 더불어 콜라겐분자에 연결된 머리부분인 머리부 펩티드 부분에 보다 빈틈없이 분자간 교차결합이 생성되어 효소의 작용을 받기 어렵게 된다고 생각된다. 이와같이 불용성 콜라겐이 머리부 펩티드가 없는 콜라겐으로서 용출된 후에는 필름이라든가 실과 같은 여러가지 모양으로 조형할 수 있기 때문에 종래 응용되었던 피혁이나 젤라틴 이외의 새로운 용도를 고려할 수 있게 되었다.

② 콜라겐에 대한 자외선의 작용

콜라겐을 재료로 하는 인공장기를 생체에 응용할 경우, 콜라겐을 목적에 맞는 形狀으로 하고, 목적에 적합한 성질로 변형할 필요가 있다. 예를 들면 인공신장용 콜라겐 투석막의 경우, 막 콜라겐분자 간에 교차결합을 도입하여 막강도를 향상시킬 필요가 있다. 또 눈의 인공 수정체로서 콜라겐을 응용할 경우 생체의 수정체와 똑같은 겔 성질을 부여하여야 하며, 더구나 생리적인 조건에 맞는 투명한 콜라겐 겔을 만들어야 한다. 이 경우에도 콜라겐 분자

간에 교차결합을 도입할 필요가 있다. 교차결합제로서의 화학시약은 생체에 존재하지 않기 때문에 물리적 수단에 의한 교차결합법, 예를 들면 자외선이나 감마선 조사가 우수한 방법이 될 수 있다. 이 같은 목적에 따라 Miyada 등은 콜라겐 분자와 효소처리된 콜라겐분자를 사용하여 자외선 작용을 조사한 바 있다.

질소기류중에서 콜라겐용액에 자외선을 照射하면 점성이 급격히 상승하여 결국은 겔을 생성한다. 또한 조사를 계속하면 겔은 용해하여 콜라겐분자는 분해된다. 공기중에서의 조사에서는 초기에 점성은 약간 증대하지만 질소 중에서 조사한 것 만큼 크지 않고, 곧 점성은 저하하여 콜라겐분자의 분해가 질소중의 경우보다 빠르게 일어난다. 질소중 조사에서는 콜라겐의 분해를 거의 일으키지 않고 분자간 다리를 유효하게 도입할 수 있다. 푸록타아제로 처리한 콜라겐분자는 1분자당 함유된 티로신 12개 중 5개, 페닐알라닌 34개 중 4개가 제거되었다. 제거된 머리부 펩티드의 아미노산 잔기수는 1분자당 66개 였기 때문에 머리부 펩티드중에서는 티로신이나 페닐알라닌이 농축되어 존재하고 있는 것으로 나타났다(콜라겐 1분자중의 아미노산 잔기수는 약 3200이었다). 자외선을 흡수하는 티로신이나 페닐알라닌잔기가 농축되어 존재하는 머리부 펩티드부분은 다른 부분보다 자외선에 의한 광화학 반응을 일으키기 쉽다. 사실 머리부 펩티드가 없는 콜라겐은 자외선의 작용을 머리부 펩티드가 있는 것보다 받기 어렵고, 또 머리부 펩티드가 있는 콜라겐은 조사초기에 머리부 펩티드가 파괴되어 β 사슬이 감소되어 α 사슬의 증가를 볼 수 있다.

자외선조사는 또 콜라겐의 면역활성도 저하시킨다. 항 콜라겐혈청에 대한 보체결

합반응에서 항원 콜라겐을 자외선 조사하면 보체결합능은 자외선조사와 더불어 감소한다. 또 혈액응고의 반응초기에는 혈소판의 응집이 일어난다고 한다. 콜라겐분자를 혈소판이 함유된 혈장(plasma)과 혼합하면 혈소판의 응집을 일으킨다. 그러나 자외선조사된 콜라겐분자는 혈소판응집반응을 일으키지 않는다.

이와같이 자외선조사는 콜라겐분자간에 교차결합을 도입시킴과 동시에 인공장기 재료로서 콜라겐을 보다 유리한 성질로 변화시킬 수 있다는 의미에서 유용한 수단이라 생각된다.

③ 眼球에서의 이용

인공장기재료로서 콜라겐은 합성고분자에 비해 다음과 같은 많은 특징을 갖고 있다. i) 단백질이기 때문에 주위의 생체조직과의 친화가 좋고, 세포의 성장 발판으로서 최적이다. ii) 생체에 매립된 후 분해흡수되기 때문에 재생가능한 조직의 일시적인 대사물로서 적합한 재료이다. 분해속도는 매립된 조직에 따라 다르다. 예를 들면 피하나 근육내에서는 비교적 빠르지만 각막내 이식에서는 3년이상이나 잔존한다. 또 분해속도는 콜라겐에 도입된 교차결합의 정도가 크게 되면 느려진다. iii) 조직의 수복을 촉진하는 작용이 있다는 것이 인정되고 있다.

반면에 일반적으로 콜라겐은 합성고분자의 경우보다 각종 形狀으로 造形하는 것이 어렵다는 결점이 있다. 예를 들면 합성고분자가 일반적으로 갖고 있는 熱可塑性과 같은 성질을 이용한 조형을 할 수 없고, 물이 가장 좋은 용매이지만 점성이 상당히 높기 때문에 10%이상의 고농도용액으로 할 수 없어, 조형시에 응고제를 사용하지 않으면 안된다. 더구나 조작과정을 통하여

콜라겐의 변성온도(35°C)이하의 온도를 계속하여 유지해야 된다. 그렇지만 저항원성이고, 다량으로 얻어지고, 또한 정제가 용이하며, 강도 등 물성이 우수하다는 점에서 현재에는 인공장기 재료로 폭넓게 응용되고 있는 유일한 단백질이라 생각된다.

용도로서는 인공각막이나 인공 수정체 등 안구에 응용할 수 있고, 수술실이나 인공혈관, 인공신장용의 혈액투석막, 인공심폐의 기체교환막, 화상피복에 사용되는 인공피부, 癰着防止法, 스포지상으로서 지혈제, 활성고분자의 표면을 생체에 친해하도록 하기 위한 코팅 등이 고려되지만 우리의 신체에 도입될 경우, 콜라겐이 결합조직으로서 존재할 수 있기 때문에 많은 용도가 있을 수 있다.

안구는 거의 콜라겐으로 이루어져 있다고 해도 과언이 아니다. 안구를 형성하고 있는 鞏膜, 전면의 투명한 角膜, 안구의 대부분의 공간을 채우고 있는 물같은 투명한 겔상 물질의 수정체 등은 콜라겐이 주된 구성분이다.

병적인 원인으로 인하여 수정체가 白濁한다든지, 수정체가 출혈된 경우 또 망막 녹리의 치료법으로서 인공 수정체에 의한 치료법이 있다. 인공 수정체는 주입 후 생리적 조건에서 빛을 받아도 白濁되지 않고 점성이 높은 겔상의 성질을 나타내는 물질로 되지 않으면 안된다. 효소처리하여 얻어진 머리부 펩티드가 없는 콜라겐을 0.4~0.5% 정도로 묽은 산에 녹여 여과한 후 투석에 의해 산을 제거함과 동시에 10% 포도당용액으로 치환한 후 질소기류 중에서 자외선조사를 하면 생리적조건에서도 白濁되지 않고, 투명한 겔을 생성한다. 천연 수정체 겔은 콜라겐 미세섬유의 망막 사이에 다당류인 히알루론산(hyaluronic acid)이 개재된다. 소위 이중 망상구조

(double network)를 취하고 있는 것으로 알려져 있지만 자외선 조사로 얻어진 인공 수정체는 콜라겐분자로 된 망목구조이다. 이 콜라겐 인공수정체를 토끼와 고양이의 눈에 주입한 동물시험 결과, 겔은 2개월 정도에서 분해흡수되기까지 투명한 상태로 잔존하여 유해한 반응도 없고 인공수정체로서 충분히 사용가능한 것으로 보고되었다. 또한 수정체 출혈로 실명한 4가지 예의 환자에 응용한 결과, 한 예에서는 신문을 읽게까지 되었고 또 한예에서는 자기 자신이 행동할 수 있기까지 시력이 회복되었다고 한다. 또 망막녹리환자에의 임상실험도 행해지고 있다.

한편, 각막의 혼탁에 의한 실명도 많은 것으로 알려져 있다. 각막은 박막층(lamella)으로 되어 있고, 각 박막층에서는 굵기가 똑같은 콜라겐 미세섬유가 방향이 비교적 나란히 존재하고, 이 섬유의 배향 방향은 각 박막층에서는 다르다. 전체적으로 보면 각막은 콜라겐 미세섬유의 격자를 만들고 섬유간에는 다당류가 존재하여 규칙바른 격자는 회절격자로서 작용하며 입사방향으로만 광이 진행되기 때문에 투명하게 된다. 각막혼탁의 치료법으로서 同種移植이나 인공각막이 있지만 同種移植의 경우 입수가 곤란한 문제가 있기 때문에 우수한 인공각막이 요망되고 있다.

이같은 의미에서 인공각막의 재료로서 머리부 펩티드가 없는 콜라겐이 유용하다고 생각되기 때문에 먼저 투명한 콜라겐막을 만들어 토끼의 각막내에 이식하여 동물시험을 한 결과, 숙주(host)의 각막과 아주 닮은 것으로 나타났다는 보고가 있다. 최근 물투과성 글리세릴 메타아크릴산(glyceryl methacrylate)이라는 합성고분자가 개발되어 화제가 되고 있지만, 이 고분자막을 토끼의 각막내에 이식하면, 물투

과나 대사생성물의 투과가 충분히 되지 않고 숙주각막으로 배출되어 버린다. 이것에 비해 콜라겐막은 숙주각막과 마찬가지로 투과성을 나타낸다고 한다. 또 투과성이 상당히 좋은 성질로부터 콘택트렌즈의 재료로서도 흥미를 끌고 있다.

④ 투석막으로서의 이용

신장의 기능을 잃게 되면 뇨독증에 걸려 죽음을 대비하는 일이 적지 않다. 이같은 신부전증환자는 다른 사람의 건강한 신장을 이식 받든가 인공신장으로 혈액에 축적된 노폐물인 요소나 크레아티닌 등을 제거하면 정상적인 생활도 가능하다.

신장이식이 성공하면 혈액투석 등의 번잡한 일이 없어 이상적이지만 현재상태로는 거부반응 문제나 신장제공자를 구하기 어려운 점 등 문제가 많아 인공신장의 중요성이 강조되고 있다. 인공신장에 의해 혈액투석을 받고 있는 환자는 주 2회 정도 투석을 위해 병원에 통원치료를 하지 않으면 안된다. 더구나 치료비가 거액이 들기 때문에 치료비가 없어 죽음을 맞게 되는 경우가 많다. 현재는 투석막으로써 섬유소계의 막이 사용되고 있지만 장치를 소형화하여 비용을 싸게 하고, 환자의 신체에 장착할 수 있는 소형의 장치를 만들기 위해 많은 연구자들이 노력하고 있다.

인공신장이 투석이라는 수단으로 사용되는 한 투석막의 투과성이 중요하므로 우수한 막의 개발이 요망되고 있다. Miyata 등은 콜라겐투석막을 만들어 투과성을 조사한 후 환자에게 응용을 시도하였다. 이들은 콜라겐투석막의 원료로 효소처리 콜라겐과 불용성 콜라겐섬유의 혼합물을 사용하였다. 牛皮의 진피층만을 취해 균질화하여 정제한 후 묽은 산에 분산시키고, 여기에 효소로 용해시킨 콜라겐을 혼합한 후

同筒노즐을 통해 응고욕탕 중으로 압출하여 튜브상으로 조형한 다음, 응고 후 막을 중화, 수세, 건조하여 막에 교차결합을 도입시키기 위해 자외선조사를 하여 제조하였다.

현재 시판되고 있는 Visking 36/32은 미국 Visking社가 제조한 섬유소 투석막이며, Cuprophane은 서독 Bemberh社가 만든 섬유소막인데, 이들은 혈액투석막으로서 실용화된 것 중에서 가장 '우수한 것으로 인정되고 있다. 신부전증환자의 혈액에서 수분을 제거한다는 의미에서 혈액투석막의 투과성이 중요하다. 자외선 조사에 의해 콜라겐막의 투과성은 저하하지만 섬유소계의 막보다 투과성이 우수하다고 알려져 있다.

혈액중에 농축된 노폐물의 요소, 폐놀, 요산 및 크레아티닌을 용질로 하여 각각의 투과성을 콜라겐막과 Cuprophane막과 비교해 보면 표 3과 같다. 표 3에서 알 수 있는 바와 같이 용질의 분자량이 크게 되면 투과성은 낮게 된다. 또, 어떤 용질의 경우도 콜라겐막 쪽이 Cuprophane막보다 투과성이 높고 요산 제거의 경우, 20~30% 투석성이 좋은 것으로 나타났다.

혈액은 혈관 이외의 물질에 접촉되면 응고된다. 인공신장의 경우는 동맥에서 투석기로 혈액을 유도하기 때문에 혈액응고 문제가 생긴다. 혈액응고를 막기 위해 혈액에 헤파린을 가해야 하는 귀찮은 문제가 있어 투석막 자체가 비혈액응고성이면 이상적이 될 수 있다. 장래 휴대할 수 있는 인공신장 개발을 위해서도 비혈액응고성막은 불가결한 것이다. 그런데 콜라겐막은 헤파린을 결합하는 능력이 있는 것으로 알려져 있다. 콜라겐막은 산성영역에서 막면적 1cm²당 최고 0.7 unit의 헤파린을 결합하는 능력을 갖고 있다. 이 결합은 콜라겐의 아미노기등의 정전하와 헤파린의 -SO₃⁻기

표 3. 콜라겐막 및 Cuprophane막의 투과성

	분자량	콜라겐, UV-15* (cm/sec)	콜라겐, UV-30* (cm/sec)	Cuprophane (cm/sec)
요소	60	5.41×10^{-4}	5.72×10^{-4}	4.57×10^{-4}
페놀	94	4.42×10^{-4}	4.63×10^{-4}	3.35×10^{-4}
크레아티닌	113	3.37×10^{-4}	2.97×10^{-4}	2.70×10^{-4}
요산	168	2.37×10^{-4}	2.20×10^{-4}	2.15×10^{-4}
습윤막 두께		48 μ	45 μ	40 μ

* 건조막에 자외선을 15분 및 30분간 조사한 것

와의 정전기적 결합이다.

이상 기술한 콜라겐막을 인공신장의 막으로서 환자에 응용하였지만 투과성도 우수하고, 유해한 반응도 없어, 혈액투석막으로서 사용가능한 것을 알았다. 앞으로의 문제는 막 강도를 더욱 개량하여 환자에 장기투석의 경험을 축적하는 것이다.

⑤ 紡絲 콜라겐 섬유로서의 이용

불용성 콜라겐을 효소처리하여 얻은 콜라겐은 머리부 펩티드가 없는 분자로서 산성에서 용액으로 된다. 이미 기술한 바와 같이 콜라겐은 剛體의 棒狀分子이기 때문에 점성이 높고, 2~3% 농도에서 수십 poise, 10% 전후로 되면 수백 poise로 되며, 유동성은 없게 되어 오히려 겔성질을 나타낸다. 따라서 10%이상의 콜라겐액을 만드는 것은 상당히 곤란하다.

紡絲 콜라겐섬유는 다음과 같이 하여 만든다. 산성의 콜라겐액을 알칼리성의 16%의 황산나트륨 수용액에 세공노즐에서 압출하여 사상으로 응고시킨 후 다시 16% 황산나트륨수용액중에 넣고, 여기서 습윤신장이 되도록 건조하여 감는다. 건조 후 필요에 따라 교차결합을 도입하여 다시 건조한다. 교차결합을 도입하지 않은 실은 물에 침적되면 심하게 팽윤하여 강도가 현

저히 저하하기 때문에 교차결합의 도입이 불가결하다.

紡絲된 실의 물에서 수축온도는 교차결합의 조건에 따라 다르지만 포름알데히드 80°C부근, 크롬조건에서는 100°C에서도 수축되지 않는다. 수축율은 상당히 크고, 원래 길이의 1/3~1/4까지 수축한다. 수축율이 큰 것은 콜라겐 본래의 분자구조에 기인된 것이다.

실의 굵기는 콜라겐농도나 세공의 크기에 따라 임의로 변화시킬 수 있다. 머리카락정도(60~70 denier)의 것도, 1~2 denier의 것도 자유자제로 얻을 수 있다. 콜라겐單纖維의 인장강도는 양모보다도 강하고, 종래의 재생단백질섬유 보다 상당히 강하다.

紡絲한 콜라겐실의 이용의 하나로서 수술실이 있다. 지금까지 행해진 동물시험결과, 종래 수술실로서 사용되고 있는 봉합사(catgut)에 비해 항원성이나 조직반응이 작은 것으로 나타났다. 또 강도나 굵기가 균일한 것이 얻어지는 특징이 있고, 분해흡수성의 수술실로서 기대를 받고 있다. 이같은 종류의 실은 여러가지의 형태로 가공할 수 있다. 예를 들면 튜브상으로 엮은 인공혈관으로서 응용할 수 있다. 현재까지 합성고분자를 재료로 한 인공혈관이 개발

되었지만 내경이 50~60A이하의 가는 인공혈관에의 응용은 혈액응고에 의한 막힘 때문에 성공하지 못했다. 동물실험의 결과로부터 콜라겐에 코팅한 테트론제 인공혈관은 코팅되지 않은 것보다 장기간 동안 막히지 않는다는 사실이 밝혀져 콜라겐실 혹은 헤파린을 가한 콜라겐실의 인공혈관이 관심을 끌고 있다.

이 외에 콜라겐실은 布狀으로 짚수도 있기 때문에 분해흡수성의 가재(gauze)나 다른 인공장기재료로써 이용할 수 있다.

4) 기타 이용

콜라겐섬유를 여러가지 색으로 착색한 후 필름상으로 건조 성형한 것을 냉동식품(특히 어체)에 등급에 따라 색으로 나누어 접착시켜 그 등급표시로 사용한다는 독특한 이용법도 고안되었다.

콜라겐의 또 다른 이용법은 콜라겐을 완전히 정제하는 것이 아니라 생체 중에서 콜라겐과 공존하고 있는 엘라스틴, 카테콜린과 같은 단백질과 소량의 지방과 함께 콜라겐을 식품으로 이용하는 방법이다. 예를 들면, 조미료와 향신료를 사용하여 육고기와 함께 맛을 붙여 성형 건조시켜 소위 珍味製品을 만들 수 있다. 이 경우 식감을 좋게 하기 위하여 일부 다른 단백질을 병용하든가 콜라겐을 단백질분해효소로 일부 가수분해시키는 등의 연구가 필요하다.

4. 젤라틴의 추출정제법

1) 생선껍질의 전처리

알칼리 처리법(B-type)과 효소처리법(E-type)의 두가지 방법으로 구별하여 실시할 수 있다. 즉 B-type은 수산화칼슘 용액에 생선껍질을 2°C에서 24시간 동안 침지한 후 흐르는 물에 세척하며, 그 세척액의 pH

가 약 7.0이 될 때까지 수세한다. E-type은 단백질가수분해효소(기질:효소=1000:1, w/w)로 생선껍질을 20°C에서 1시간 정도 처리한 후 효소를 불활성하기 위하여 pH 3.5의 물로 5회 세척하면 좋은 효과를 가져올 수 있다.

2) 젤라틴 정제법

생선껍질 중량에 대하여 물을 5배 가하여 pH를 5~6으로 조절하고 60°C에서 3~4시간 동안 젤라틴을 추출한다. 추출된 젤라틴원액을 원심분리(13,000×g, 10분)하여 상층액만을 여과한 후 활성탄으로 탈취한다. 이 용액을 양이온교환수지와 음이온교환수지로 정제한 다음 열풍건조(37°C)하여 젤라틴 건조제품을 얻을 수 있다. 이 때의 수율은 B-type이 62.1%로 E-type의 59.2%보다 약간 높다.

3) 젤라틴의 물성

젤라틴은 찬물에서 30분 정도 팽윤시킨 후 50~60°C에서 용해시키면 균질한 젤라틴수용액이 되고 그 수용액은 농도가 충분히 높을 때 또는 낮은 온도에서 겔을 형성하며 유동성을 잃게 된다. 이 겔은 다시 온도를 상승시킴으로써 졸로 변화되는데, 이와 같이 온도변화에 의해 겔↔졸의 가역적변화에 대한 측정값을 응고점과 용점으로 표시한다. 생선껍질젤라틴의 응고점과 용점은 B-type이 각각 7°C와 17°C로서 E-type보다 높았지만 시판젤라틴(육상동물젤라틴 25°C)보다는 낮았다. 점도는 B-type이 3.48cps로서 시판젤라틴 보다 높았으나 E-type은 0.84cps로서 훨씬 낮았다. 일반적으로 젤라틴의 점도범위는 2.0~7.0 cps 정도이다. 젤리강도는 시판젤라틴이 104g인데 비하여 B-type는 49g이고 E-type은 겔이 형성되지 않았다. 소의 뼈나 가죽으로

부터 젤라틴 추출은 알칼리로 처리하는 것보다 효소로 처리하는 것이 훨씬 시간이 단축되는 반면에 물성의 차이는 없으므로 보고되었지만 생선껍질의 경우 Alcalase에 의한 전처리 과정에서 일부 분해되어 겔화가 일어나지 않는 것으로 생각된다. 따라서 E-type은 젤라틴으로 이용하기보다는 가수분해물 원료로 사용하면 오히려 분해율을 높일 수 있어 유리하다.

등전점은 B-type과 E-type이 각각 pH 4.95와 5.38였는데 일반적인 B-type젤라틴의 등전점인 pH 4.7~5.0의 범위와 일치하였지만 효소로 처리하여 얻는 젤라틴은 이 범위를 벗어났다.

탁도는 B-type이 7.05ppm, E-type이 8.49ppm으로서 시판젤라틴보다 불투명하였으며 전기전도도는 B-type과 E-type이 각각 2.1과 57.1 $\mu\text{mho}/\text{cm}$ 로서 시판젤라틴의 193.2 $\mu\text{mho}/\text{cm}$ 보다 낮았는데 이것은 무기질함량이 낮기 때문인 것으로 생각된다.

B-type의 주요 분자량은 각각 200, 250 및 450kDa였으나 E-type은 대부분 66kDa 이하의 분자량으로 분포되었다. 이러한 결과로 보면 효소로 전처리하는 과정에서 효소의 작용으로 인하여 생선껍질의 분해를 유발시켜 분자량의 감소가 일어났다.

생선껍질젤라틴은 육상동물의 젤라틴에 비해 기능성이 다소 떨어지므로 알콜처리나 숙시틸화에 의해 기능성을 개선시키면, 젤리, 마요네즈, 휴잉겔베이스 및 유화제로서 가공식품제조에 유용하게 사용할 수 있을 뿐만 아니라 가식성 소시지 필름, 의약품 캡슐 등 다방면으로 사용할 수 있을 것이다.

4) 젤라틴의 이용

콜라겐의 이용은 역사적으로나 양적으로나 젤라틴으로 가공하여 이용한 경우가 대부분이었다.

① 식탁 젤리(Table jelly)

일본에서 옛부터 젤리의 재료로서 한천을 널리 사용하였고 일본식품에는 젤라틴 젤리가 어울리지 않았기 때문에 1950년경까지 젤라틴의 식탁 젤리는 전무한 상태였지만 전후의 일본의 번영과 식생활의 서구화, 다양화됨에 따라 젤라틴 젤리의 보급은 급속히 증가되었다. 이와 같은 경향은 우리나라에서도 비슷한 경향이었다고 생각된다.

한천은 용점이 높기 때문에 입안에서 씹지 않으면 녹지 않는다. 그러나 젤라틴 젤리의 용점은 25~40°C로 입안의 온도에서 자연스럽게 쉽게 녹아 그 젤리의 차가운 듯한 느낌을 입안에서 느낄 수 있기 때문에 젤리의 맛과 더불어 차가운 듯한 촉감이 부드러운 풍미로서의 맛을 낸다. 최근 젤라틴, 한천 이외에도 여러가지 검류와 해조류에서 얻어진 다당류가 겔화제로서 사용되고 있지만 食感은 젤라틴 젤리에 비해 좋지 않다. 또 젤라틴 이외의 겔화에 모두가 갈락토오스, 아라비노오스 등의 다당류로서 소화흡수가 나쁘고 영양가가 없는 것에 비하여 젤라틴은 소화흡수가 좋은 대표적인 단백질이며, 아미노산 공급원으로서 영양가치가 높은 점이 장점이라 할 수 있다.

젤라틴 젤리는 통상 젤라틴농도가 2~4% 정도이며 당질은 물론, 우유, 커피, 과즙, 알코올류 등을 적당히 가함으로써 기호에 맞는 젤라틴 젤리를 만들 수 있다. 또 젤라틴으로 만든 우유 젤리에 난백 등의 기포제를 가하여 거품을 일게하면 바바로아스(bararois, 삶은 옥수수 전분에 과실즙 등을 넣어 굳힌 과자)가 될 수 있고, 거품을 일으킨 생크림, 난백 등과 과일, 젤라틴 젤리를 결합시킴으로써 여러가지 풍미의 바바로아스류, 요크르트류, 식탁 젤리

등을 만들 수 있다.

② 제과용

젤라틴으로 만든 과자의 대표적인 것은 마아시멜로우(marshmallow, 계란의 흰자, 설탕, 젤라틴, 캐러멜 등을 섞어 만든 탄력 있는 과자)이다. 마아시멜로우에는 미국형과 유럽형이 있는데 전자는 젤리강도가 최고급의 젤라틴을 사용하여 가볍고 부들부들하지만 후자는 젤리강도가 중급 또는 하급의 젤라틴을 사용하여 약간 단단하고 무겁다.

장신용 케이크, short-cake 등의 양과자의 표면에 생크림 대신에 젤라틴 젤리를 사용하는 경우가 많다. 젤라틴 젤리 중에 딸기, 매론(marron) 등의 과일을 군데 군데 끼운 것은 어린이들이 매우 좋아한다.

일본과자의 고물(팥, 제비콩 등을 삶아 으깨어 설탕을 섞은 것), 양갱, 外郎餅(stweet rice jelly)에도 젤라틴 젤리를 혼합하여 부드럽게 만든 것이다.

아이스크림, 아이스밀크의 안정제로서 젤라틴은 최근 검류 등에 상당히 대체되어 아이스크림의 결이 가는 조직으로 되게 하고 또 지나치게 진득 진득하지 않고 열충격에 강하며 보형성이 좋은 제품을 얻기 위한 안정제로서 사용되고 있다. 단 젤라틴은 아이스크림 제조 중에 숙성이 필요로 하는 불리한 점이 있다. 또 煎餅(보릿가루, 밀가루, 쌀가루 등을 반죽하여 얇게 펴서 구운 과자) 등 米菓의 광택을 내기 위하여 젤라틴이 이용된다. 醬油에 녹여 넣어 煎餅의 절약도 되고 광택을 낼 수 있다.

이 외에 치즈 케이크, 糖衣菓子 등 여러가지 洋菓子에 젤라틴은 독특하게 이용되고 있다.

③ 요리용

겨울에 생선을 약간 매콤한 재료가 들어

있는 용기에 넣고 끓여 다음날 아침까지 방치하면 생선은 틀림없이 젤리화 되어 소위 응결식품(congealed food, 생선을 조린 국물이 엉겨 굳어진 것)이 된다. 이것은 생선류의 젤라틴이 젤리화된 것이며 그대로 먹어도 맛이 좋다. 이와 같이 약간 매콤하게 하여 조리한 식육과 생선육을 싸 넣은 젤리에 양상치, 도마도, 오이 등을 붙이면 보기에 아름다워 식육을 높여 준다. 또 짠맛, 신맛을 붙혀 스-프를 가하여 만든 젤라틴 젤리를 잘게 썰어 그릇에 얇게 보기 좋게 담으면 이것 또한 구색이 깨끗하여 식육을 돋우는 로스퍼크를 만들 수 있다.

이상은 젤라틴을 요리에 사용하는 한가지 예에 불과하지만 식육, 생선육, 두류 등의 통조림의 응결식품(교질이 풍부한 물고기를 조려 굳힌 식품), 맛내기, 단백질 보충원으로서 수산연제품의 결착제나 醬油간장의 增粘劑 및 식품조미료용 식품가공재료 등으로서 널리 이용되고 있다.

④ 생선껍질 젤라틴 가수분해물로 제조한 조미간장 및 복합조미료

단백질 가수분해물은 각종 가공식품이나 세제, 화장품 등 기타 여러분야에서 필수적으로 이용되고 있고 국내에서는 거의 단백질 산가수분해물을 이용하고 있는 실정이다. 단백질은 산이나 알칼리로 가수분해할 경우 리지노알라닌(lysinoalanine)과 같은 독성이 있는 부산물이 생성되거나 트립토판과 같은 필수아미노산의 손실을 가져온다. 이같은 이유로 최근 구미선진국에서는 단백질 산가수분해물의 안전성 문제가 대두되고 있다. 특히 미국에서는 단백질 산가수분해물을 사용하지 않았다는 표시를 한 제품도 나오고 있다. 국내 장류업계에서는 단백질을 산가수분해하여 제조되는 화학간장의 수명을 향후 5년정도로 내

다보고 대체간장의 개발에 노력을 기울이고 있다. 이런 면에서 볼 때 생선껍질 젤라틴 가수분해물은 효소적으로 가수분해된 것이기 때문에 안전성면에서 문제가 없을 뿐만 아니라 효소가수분해시 문제가 되는 쓴맛이 없는 분해물이기 때문에 이를 이용해 조미간장 및 복합조미료를 제조할 수 있다.

조미간장을 제조하기 위해 먼저 진공동결 건조된 생선껍질 젤라틴 가수분해물 10.0 g, 식염 10.0 g, 설탕 3.0 g, MSG(monosodium glutamate) 0.5 g, 카라멜 분말 0.1 g, 사과식초 3.0ml, 마늘분말 0.05 g, 검은후추분말 0.1 g 및 감초분말 0.2 g 등을 물 100ml에 녹였다. 이를 열처리(끓기 시작한 후 5분간)하여 식힌 후 여과포(cheesecloth)로 여과하여 얻어진 여액을 조미간장 제조용 원액으로 사용하였다. 이 원액과 시판되고 있는 100% 양조간장을 8:2(V:V)의 비율로 혼합하여 조미간장으로 하였다. 복합조미료의 제조는 생선껍질 젤라틴 가수분해물 35.0 g, 볶음소금 30.0 g, 설탕 15.0 g, MSG(monosodium glutamate) 15.0 g, 글루코오스 6.0 g, 마늘분말 0.5 g, 양파분말 0.5 g, 검은후추분말 0.5 g, 생강분말 1.0 g, 고추장 분말 5.0 g, 된장분말 2.0 g 등을

혼합, 마쇄하여 생선껍질 젤라틴 가수분해물 복합조미료로 하였다.

조미간장 제조시 첨가하는 생선껍질 젤라틴 가수분해물의 양을 결정하기 위해 첨가농도에 따른 조미간장의 관능검사결과를 표 4와 같다. 물 100ml에 다른 원료와 같이 첨가하는 생선껍질 젤라틴 가수분해물의 양을 5.0 g, 10.0 g 및 15.0 g 씩 첨가했을 경우 색과 냄새면에서는 1%유의수준내에서 관능적으로 유의차가 없었지만 맛의 경우는 무첨가구 및 5.0 g 첨가구는 10.0 및 15.0 g 첨가구에 비해 낮은 관능평가점수를 얻었다. 10.0 g 과 15.0 g 첨가구는 맛면에서 서로 유의차가 없었기 때문에 경제적인 면을 고려해 조미간장 제조시 첨가하는 생선껍질 젤라틴 가수분해물의 양을 10.0 g 으로 결정하였다.

조미간장(IS)과 세 종류의 시판간장(S₁, S₂, S₃)을 관능검사한 결과(표 5), 모든 관능평가 항목에서 좋은 점수를 얻은 제품은 조미간장 IS와 시판간장 S₁이었고 시판간장 S₃는 가장 낮은 관능평가점수를 얻었다. 조미간장 IS는 시판간장 S₁과는 5% 유의수준에서 유의차가 없었지만 S₂ 및 S₃와는 유의차가 있었다. 그리고 생선껍질 젤라틴 가수분해물을 원료로 제조한 복합조미료

표 4. 젤라틴 가수분해물의 첨가농도에 따른 조미간장의 품질

첨가량** (g)	관능검사 평균점수*		
	맛	색	냄새
0	2.5	3.4	3.1
5	3.0	3.6	3.0
10	3.9	3.5	3.1
15	4.0	3.6	3.2

* 10인 관능검사요원의 관능검사평가 평균점수(P<0.01).

1~5점 범위 : 5점 ; 매우 좋다, 3점 ; 보통이다, 2점 ; 나쁘다, 1점 ; 매우 나쁘다

** 100ml의 물에 첨가되는 생선껍질 젤라틴 가수분해물의 량.

표 5. 관능검사에 의한 조미간장과 시판간장의 품질 비교

제품*	관능검사 평균점수			
	맛	색	냄새	종합평가
IS	3.8	3.6	3.9	3.9
S ₁	3.8	3.5	4.0	3.9
S ₂	3.2	3.5	3.2	3.1
S ₃	2.7	2.7	2.8	2.7

* IS : 조미간장(원액 : 발표간장+8 : 2, v : v)

S₁, S₂ : 80% 화학간장+20% 발효간장

S₃ : 50% 화학간장+20% 발효간장

표 6. 젤라틴 가수분해물 복합조미료와 시판복합조미료의 품질 비교

제품	관능검사 평균점수			
	맛	색	냄새	종합평가
GHCS	4.0	2.9	3.4	3.8
ACS	3.3	2.8	3.4	3.2
SCS	3.4	2.9	3.3	3.2
BCS	4.7	3.0	4.2	4.4

(GHCS)와 시판멸치복합조미료(ACS), 조개복합조미료(SCS) 및 쇠고기복합조미료(BCS)의 관능검사 결과(표 6)에서 색은 전제품이 1%유의수준내에서 유의차가 없었고 맛, 냄새 및 종합평가에서는 BCS가 가장 좋았다. 이와 같은 결과를 종합해 볼 때 생선껍질 젤라틴 가수분해물을 이용해 제조한 조미간장 IS와 복합조미료 GHCS는 시판간장이나 복합조미료와 비교해서 손색이 없는 제품임을 알 수 있다.

맺음말

콜라겐이 인류에게 피혁이나 아교(glue)로서 봉사하여 온 역사는 고분자 중에서도 가장 오래된 것은 주지의 사실이다. 그런데도 불구하고 그 기본적인 구조나 성질이

확실하게 규명되기 시작한 것은 과거 10~30년간이다. 더구나 생선껍질 콜라겐에 대하여는 최근에 와서 그 구조나 특성이 밝혀지고 있고, 어패류의 가공이나 조리 중 콜라겐이 품질에 미치는 역할 정도가 연구되고 있을 뿐 생선껍질 콜라겐의 응용연구는 전무한 상태라 해도 과언이 아니다. 지금까지 국내외적으로 생선껍질의 이용에 대한 연구는 어교 등과 같은 비식용으로 이용하는 것을 목적으로 한 것 뿐이다. 이미 언급한 바와 같이 우리나라 어패류의 가공율이 86.6%로 매우 높아 이때 부산물로 얻어지는 생선껍질을 효율적으로 이용하도록 하는 것은 폐기물 처리나 미이용자원의 개발이라는 측면에서 볼 때 매우 중요한 과제라 볼 수 있다.

현재 콜라겐은 생체이식용물질(biomate-

rial), 유전공학(biotechnology), 화장품 및 콜라겐 케이스 등에서의 응용이 주목되고 있다. 이들에서의 응용은 확실히 부가가치가 높은 콜라겐 제품을 만들 수 있지만 동물 기원에 한정된 양 밖에 얻을 수 없는 점을 고려하면 100% 유효이용은 반드시 확립되어야 할 것이다.

식생활 패턴의 변화로 젤라틴의 사용량

이 증가추세에 있으므로 생선껍질로부터 젤라틴을 추출하여 그 기능성을 개선시켜 다양하게 활용할 수 있는 연구가 이루어져야 할 것이다. 젤라틴의 효소적 가수분해물은 쓴맛이 전혀 없으므로 이를 이용한 천연조미료 개발은 산업화가 가능할 것으로 본다.

피땀흘려 이룬성장

놀이판에 무너진다