

에탄올처리 각시가자미껍질 젤라틴의 물리적 특성에 대한 겔화조건의 영향

김진수·조순영*·하진환**·이응호***

경상대학교 수산가공학과, *강릉대학교 식품과학과
제주대학교 식품공학과, *부산수산대학교 식품공학과

Effect of Gelation Condition on Physical Properties of Yellowfin Sole Skin Gelatin Prepared by Ethanol Fractional Precipitation

Jin-Soo Kim, Soon-Yeong Cho*, Jin-Hwan Ha** and Eung-Ho Lee***

Department of Marine Food Science and Technology, Gyeongsang National University

*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

With a view to increase utility of ethanol fractionated fish skin gelatin as a food source, the effect of gelation condition on physical properties of the gelatin was investigated. The physical properties of gelatins treated with or without ethanol were improved with a concentration of gelatin increased. The properties such as gel strength, melting point and gelling point of 10% gelatin sol or gel were reached to maximum at pH 6.0 in ethanol treated gelatin and pH 5.0 in non treated one, respectively. Gel strength and melting point of both gelatin gels chilled for long time at low temperature were superior to those of both gelatin gels chilled for short time at high temperature. Gel strength, melting point and gelling point of ethanol treated gelatin gel or sol prepared under optimized gelation condition were superior to those of non treated one.

Key words: fish skin gelatin, physical property, gelation condition

서 론

어류껍질은 수산물 가공중 연간 약 15만톤이나 부산물로 나오고 있지만⁽¹⁾ 일부만 사료로 이용되고 대부분이 폐기되어 연안을 오염시키고 있다. 그런데, 어류껍질에는 다량의 콜라겐이 존재하지만 가죽껍질과는 달리 헤파탄 백질의 함량이 많고 또한 콜라겐의 구성아미노산 조성도 imino acid의 조성비가 낮은 등으로 인해 젤라틴으로 제조하여도 물리적 특성이 낮음으로 인해 식용은 물론이고 공업용으로조차 사용하기 곤란하다⁽²⁾. 따라서 이용도가 낮은 어류껍질을 효율적으로 식용젤라틴으로 이용하기 위하여 저자들은 전보⁽³⁾에서 우리나라 수산가공공장에서 다량 부산되고 있는 각시가자미껍질 및 찰가자미껍질에 대한 콜라겐 특성 및 젤라틴의 제조조건을 검토한 결과 가공방법의 개선이나 수식처리 등이 없는 산업용 중간소재로 사용하기 곤란하다는 결론을 얻어,

추출한 어류껍질 젤라틴용액에 알코올처리를 하여 기능 특성이 높은 어류껍질 젤라틴을 제조한 바 있다. 한편 젤라틴의 가장 큰 특성은 열가역적으로 겔 및 졸화하여 씹지 않아도 특유의 시원한 맛을 느끼게 하는 특성이나 열가역적 겔 및 졸화는 젤라틴의 농도, 졸의 pH, 정치 온도 및 정치시간등에 따라 차이가 있고 또한 추출 원료 및 제조방법에 따라 상당한 차이가 있다. 따라서 알코올처리 어류껍질 젤라틴의 효율적 이용을 위하여는 이들 겔화조건에 따른 물리적 특성의 변화를 반드시 검토하여야 하리라 생각된다.

본 연구에서는 전보⁽⁶⁾에서 제조한 알코올처리 각시가자미껍질 젤라틴을 보다 효율적으로 식용 산업소재로 이용할 목적으로 알코올처리 각시가자미껍질 젤라틴의 겔화조건에 따른 물리적 특성의 변화를 기존제품과 비교하여 검토하였다.

재료 및 방법

젤라틴의 제조

전보⁽³⁾에서 사용한 각시가자미(*Limanda aspera*)의 껍

Corresponding author: Jin-Soo Kim, Department of Marine Food Science and Technology, Gyeongsang National University, 445 Inpyeong-dong, Tongyeong, Kyeongnam 650-160, Korea

질을 해동한 후 1.5% 수산화칼슘용액(5°C)에 5일간 침지하여 2일간 수세한 다음, 탈수겔질에 대하여 6배의 증류수를 가하여 50°C에서 3시간 동안 추출하였다. 추출용액은 원심분리(16,000×g)하여 감압여과한 후 여액에 대하여 3%의 활성탄을 처리하여 탈색 및 탈취를 하였다. 에탄올 무처리 젤라틴의 경우 활성탄처리 젤라틴용액을 부피가 약 절반정도가 되도록 감압농축한 다음 농축액을 얇게 부어 열풍건조(40°C)하여 제조하였고, 에탄올처리 젤라틴의 경우 최종농도가 50%가 되도록 활성탄처리 젤라틴용액과 동량의 에탄올을 가한 후 정치(0°C, 12시간)하여 젤라틴을 얇게 분별침전시켰고, 이렇게 하여 침전된 젤라틴을 분리한 후 열풍건조(40°C)하여 제조하였다.

물리적 특성 및 색조의 측정

점도는 젤라틴을 잘 용해시킨 다음 원통형 회전점도계(Brookfield PV-11, spindle number 61, 60 rpm, 측정 온도 40°C)로 측정하였다. 소화온도는 조제한 시료용액 10 ml를 온도계와 함께 3조의 시험관(직경 15 mm, 길이 178 mm)에 가하고, 냉장고에서 24시간동안 정치하여 젤화시킨 다음 겔에 약 1g의 magnetic stirrer bar를 얹은 후 2분에 1°C씩 승온시켜 겔이 녹아서 bar가 침전하였을 때의 온도로 하였다. 겔화온도는 젤라틴용액을 3조의 시험관에 일정량씩 가하여 예상한 응고점보다 5°C 정도 높은 온도로 조정된 항온수조에 넣고, 졸의 유동상태를 살펴보면서 유동성이 있는 경우 온도를 낮추어 최종적으로 졸 전체의 유동성이 없어질 때의 온도로 하였다. 겔강도는 조제한 시료용액 50 ml를 비이커에 넣고 냉장고에서 24시간동안 정치하여 겔을 조제한 다음 비이커로부터 분리한 겔을 岡田式 젤라강도기(中央理研株, plunger 직경 5 mm)를 이용하여 plunger가 겔에 5 mm의

깊이로 삽입되었을 때의 물 무게로 하였다.

색조는 젤라틴을 분쇄기로 분쇄한 후 이를 표준체(18 mesh)로 걸러서 통과한 것을 시료로 하였고, 이의 일정량을 직시색차계(日本電色, ND-1001 DP)를 이용하여 황색도 및 색차를 측정하였다.

결과 및 고찰

젤라틴 농도

에탄올처리 각시가지미겔질 젤라틴의 농도 변화에 따른 물리적 특성 및 색조의 변화는 Table 1과 같다. 에탄올처리의 유무에 관계없이 두 종류의 각시가지미겔질 젤라틴은 젤라틴의 농도가 증가할수록 겔강도, 소화온도, 겔화온도 및 점도 등의 물리적 특성은 증가하였고, 일정농도에서의 물리적 특성값은 에탄올처리한 어류겔질 젤라틴이 무처리한 어류겔질 젤라틴보다 컸다. 또한 겔강도의 경우 가축겔질 젤라틴과 같이 젤라틴 농도의 제공급에 비례하여 증가하였으며⁸⁾, 이때 비례상수는 에탄올처리한 각시가지미겔질 젤라틴이 102.2이었고, 무처리한 각시가지미겔질 젤라틴이 77.3이었다. 젤라틴의 농도가 증가할수록 물리적 특성이 증가하는 것은 젤라틴의 농도가 증가할수록 젤라틴 분자간의 거리가 밀접하게 되고, 이로 인해 분자들의 운동이 상대적으로 적어져 가교형성이 용이하게 되었기 때문이라 판단된다⁹⁾. 한편 白井¹⁰⁾은 분자량이 큰 젤라틴일수록 겔강도 및 소화온도는 높다고 보고하였다. 이러한 견해로 볼 때 본 연구에서 제조한 어류겔질 젤라틴간의 물리적 특성의 차이는 아미노산조성, 분자량 조성의 차이 등과 같은 여러가지 요인이 있겠지만 그 중에서도 분자량 조성의 차이도 주요인의 하나라고 생각된다. 색조의 경우 젤라틴의 농

Table 1. Influence of gelatin concentration on gel strength, melting point, gelling point, viscosity and Hunter value of yellowfin sole skin gelatin prepared by ethanol fractional precipitation

		5.0%	7.5%	10.0%	12.5%	15.0%
Non-treated gelatin ¹⁾	Gel strength(g)	169.4	214.6	244.6	275.4	295.6
	Melting point(°C)	12.3	15.0	16.7	19.0	20.7
	Gelling point(°C)	7.3	10.0	12.0	14.7	16.3
	Viscosity(cps)	17.9	22.5	25.6	28.3	31.2
	Hunter value b	2.4	2.6	2.7	2.9	3.0
	Hunter value ΔE	14.7	15.8	17.9	18.7	20.3
Ethanol-treated gelatin ²⁾	Gel strength(g)	230.4	276.1	322.4	362.5	396.2
	Melting point(°C)	16.0	19.3	23.3	26.7	30.0
	Gelling point(°C)	11.3	14.7	18.7	22.0	25.3
	Viscosity(cps)	21.6	25.7	30.4	34.1	37.1
	Hunter value b	1.5	1.7	1.8	1.9	2.1
	Hunter value ΔE	13.6	14.7	15.9	17.6	19.2

¹⁾An yellowfin sole skin was limed with 1.5% calcium hydroxide solution at 5°C for 5 days, washed thoroughly with tap water, extracted with 6 times of water and dehydrated skin for 3 hours at 50°C. The gelatin extract was bleached with 3% activated carbon, and then dried by hot air(40°C).

²⁾To prepare an alcohol treated gelatin, alcohol was added to the concentration of 50% in the decolorized gelatin solution, and left for 12 hours at 5°C. The precipitates was dried by hot air(40°C).

Table 2. Influence of pH in sol on the gel strength, melting point, gelling point, viscosity and Hunter value of yellowfin sole skin gelatin prepared by ethanol fractional precipitation

pH		3	4	5	6	7	8	9	10
Non-treated gelatin	Gel strength(g)	— ¹⁾	220.3	247.3	245.7	242.5	227.6	210.6	160.6
	Melting point(°C)	—	15.3	17.0	17.0	16.7	15.7	14.7	11.7
	Gelling point(°C)	—	10.3	12.3	12.3	12.0	11.0	10.3	6.0
	Hunter value b	—	2.8	2.7	2.7	2.7	2.8	2.7	2.7
	Hunter value ΔE	—	18.0	17.8	17.9	17.9	17.9	17.8	17.8
Ethanol-treated gelatin	Gel strength(g)	146.1	238.6	297.5	327.4	322.0	302.4	287.3	212.7
	Melting point(°C)	10.7	16.7	21.3	23.7	23.3	21.7	20.3	14.3
	Gelling point(°C)	5.0	11.7	16.7	19.0	18.7	17.0	15.7	9.7
	Hunter value b	2.0	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	1.9	1.9
	Hunter value ΔE	15.7	15.7	15.9	15.8	16.0	15.8	15.8	15.7

¹⁾No gelation

도가 증가할수록 황색도 및 색차는 물리적 특성의 경향과 같이 증가하는 경향을 나타내었다.

젤라틴 졸의 pH

젤라틴 졸의 pH 변화에 따른 각시가자미껍질 젤라틴의 겔화온도, 겔강도, 졸화온도 및 색조의 변화는 Table 2와 같다. 각시가자미껍질 젤라틴의 제조시 에탄올처리 유무에 따라 제조한 젤라틴 졸의 pH 변화에 따른 젤라틴의 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도의 변화 경향은 달랐다. 에탄올 무처리 각시가자미껍질 젤라틴은 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도가 pH 5.0에서 가장 높았으나, pH 5.0~7.0범위에서는 pH가 변화하여도 거의 차이가 없었고, pH 5.0~7.0범위를 벗어난 범위에서는 pH 5.0인 졸에 비하여 물리적 특성이 상당히 감소하는 경향을 나타내었다. 이와는 달리 에탄올처리 각시가자미껍질 젤라틴의 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도는 pH 5.0에서 보다 오히려 pH 6.0에서 가장 높았고, 역시 pH 6.0~8.0 범위에서는 pH변화에 의한 젤라틴의 물리적 특성에 차이가 거의 인정되지 않았으나, pH 6.0~8.0범위를 벗어나는 경우 젤라틴 졸의 pH변화에 따른 젤라틴의 물리적 특성은 상당히 감소하는 경향을 나타내었다. 두 종류의 어류껍질 젤라틴이 모두 염기성 쪽보다는 산성 쪽에서 감소폭이 컸다. 이는 산성 쪽에서 산분해에 의해 젤라틴이 저분자화 되었기 때문이라 생각된다. Veis⁽¹⁰⁾는 pH변화에 따른 젤라틴의 겔화에 소요되는 시간을 검토한 결과 젤라틴 분자의 전하가 분자간의 가교형성을 방해하기 때문에 pH 4.0 이하 및 pH 9.5 이상에서는 겔화에 소요되는 시간이 상당히 길었다고 보고하였고, John과 Court⁽¹¹⁾는 졸의 pH가 중성일수록 변성온도는 높았다고 보고하였다. 이상의 결과와 Veis⁽¹⁰⁾와 Johns과 Court⁽¹¹⁾의 견해로 볼 때 겔강도, 졸화온도, 겔화온도의 최대치를 나타내는 제품간의 pH차이는 제조방법의 차이로 인한 두 젤라틴간의 등전점의 차이 때문이라 생각된다. 한편 제조방법에 관계없이 두 젤라틴 모두 졸의 pH변화에 따른 겔의 색조는 큰 차이가 없었다.

Table 3. Influence of setting temperature on the gel strength, melting point and Hunter value of yellowfin sole skin gelatin prepared by ethanol fractional precipitation

	Non-treated gelatin		Ethanol-treated gelatin	
	5°C	10°C	5°C	10°C
Gel strength(g)	244.6	181.4	322.4	273.6
Melting point(°C)	16.7	12.3	23.3	19.0
Hunter value b	2.7	2.8	1.8	1.9
Hunter value ΔE	17.9	17.6	15.9	15.6

정치온도

겔화를 위한 정치온도의 차이에 따른 알코올처리 각시가자미껍질 젤라틴의 겔강도, 졸화온도 및 색조의 변화는 Table 3과 같다. 에탄올처리 유무에 관계없이 겔화를 위한 정치온도가 낮을수록 각시가자미껍질 젤라틴의 겔강도 및 졸화온도는 높았고, 겔화온도를 일정하게 하였을 때 이들 물리적 특성값은 에탄올처리 각시가자미껍질 젤라틴이 무처리 각시가자미껍질 젤라틴보다 컸다. 일반적으로 젤라틴의 겔화는 졸을 정치하여 일정온도 이하로 냉각하는 경우 젤라틴 분자중 고분자는 유동성이 억제되어 분자의 열운동에 비하여 분자간의 상호작용이 상대적으로 크게 되고, 또한 콜라겐의 가교와는 차이가 있는 약한 가교가 형성 되어 용액 전체의 유동성을 잃는 큰 망목의 응집체로 되며 그 망목내의 물분자는 자유성을 잃은 상태로 되기 때문이며 그 속도는 온도를 낮게 할수록 분자의 열운동에 비하여 분자간의 상호작용이 상대적으로 크게 됨으로 인해 빠르게 진행되기 때문이다⁽¹²⁾. 이러한 사실과 전보⁽⁶⁾의 전기영동 분석의 결과로 미루어 볼 때 에탄올처리 각시가자미껍질 젤라틴이 무처리 각시가자미껍질 젤라틴보다 겔화를 위한 정치온도가 낮을수록 겔강도 및 녹는점이 높은 것은 분자량의 차이에 기인하리라 추정된다. 에탄올처리 유무에 관계없이 동일 제조법으로 제조한 젤라틴간에는 겔화를 위한 정치온도

Table 4. Influence of setting time on the gel strength, melting point and Hunter value of yellowfin sole skin gelatin prepared by ethanol fractional precipitation

		12 h	24 h	36 h	48 h	60 h	72 h
Non-treated gealtin	Gel strength(g)	210.8	244.6	261.8	270.4	273.8	275.4
	Melting point(°C)	14.7	16.7	18.0	18.7	18.7	19.0
	Hunter value b	2.7	2.7	2.7	2.7	2.6	2.8
	Hunter value ΔE	17.6	17.8	17.9	17.6	18.0	18.4
Ethanol -treated gealtin	Gel strength(g)	297.5	322.4	337.2	347.2	350.3	352.4
	Melting point(°C)	21.3	23.3	24.7	25.3	25.7	25.7
	Hunter value b	1.8	1.8	1.9	1.8	1.8	1.8
	Hunter value ΔE	15.9	15.9	16.1	16.3	16.5	16.5

의 차이에 따른 색조의 차이는 없었다.

정치시간

겔화를 위한 정치시간의 차이에 따른 에탄올처리 각시가지미껍질 젤라틴의 겔강도, 졸화온도 및 색조의 변화는 Table 4와 같다. 에탄올 처리 유무에 관계없이 두 젤라틴 모두 겔화를 위한 정치시간이 경과할수록 겔강도 및 졸화온도는 증가하였지만, 그 증가폭은 적었다. 겔화를 위한 정치시간을 동일하게 하였을 때 두 제품간의 물리적 특성값은 에탄올처리 젤라틴이 무처리 젤라틴보다 컸다. 이와같은 결과는 젤라틴의 분자간 가교결합은 고분자들에 의해 초기에는 비교적 빠른 속도로 진행되나 겔화를 위한 정치시간이 일정시간 이상 경과되면 저분자들에 의해 비교적 느린 속도로 진행되어 외부적으로 겔이 형성된 이후에도 겔 내부에서는 분자간 가교가 계속적으로 형성되고, 이로 인해 이러한 현상은 분자량이 작은 회분들로 구성된 젤라틴일수록 더욱 현저하게 나타나기 때문이다²⁾. 한편 두 종류의 젤라틴 모두가 겔화를 위한 정치시간을 2일 이상 경과시키면 겔강도 및 졸화온도는 아주 미미하게 증가하였는데, 이는 겔 내부의 겔 형성이라기 보다는 오히려 겔 표면의 수분증발에 의한 영향이라 생각된다. 한편 젤라틴의 종류에 관계없이 겔화를 위한 정치시간이 경과함에 따라 황색도는 거의 변화가 없었으나 색차는 증가하였다.

요 약

가공적성이 우수한 알코올처리 각시가지미껍질 젤라틴을 식품산업소재로 이용하기 위한 기초자료를 얻을 목적으로 젤라틴농도, pH, 정치온도 및 시간과 같은 겔화조건에 대한 알코올처리 젤라틴의 물리적 특성 및 색조의 변화를 알코올 무처리 젤라틴과 비교하여 검토하였다. 알코올처리 및 무처리 젤라틴이 모두 농도가 증가할수록 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도 및 점도 등과 같은 물리적 특성은 증가하였다. 젤라틴 졸의 pH가 에탄올처리한 젤라틴의 경우 6.0일 때, 무처리한 젤라틴의 경우 5.0일 때 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도가 가장 높았으나, pH 5.0~8.0의 범위에서는 거의 차이가 없었고,

pH 5.0 이하 및 pH 9.0 이상에서는 급격히 감소하였다. 젤라틴 졸을 겔화시키기 위하여 정치시키는 경우 온도는 낮을수록, 시간은 길수록 겔강도 및 졸화온도는 높았다. 겔화조건을 동일하게 하였을 때 에탄올처리한 젤라틴이 무처리한 젤라틴보다 물리적 특성이 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 91년도 한국과학재단의 특정기초연구과제 연구비 지원(과제번호; 91-07-00-14)으로 수행된 연구결과의 일부이며 이에 깊이 감사드립니다.

문 헌

1. 한국수산회: 수산년감. 진명사, 서울, p.424 (1992)
2. 白井邦郎: 食用ゼラチン. 調理科學, 11, 23 (1978)
3. 김진수, 김정균, 조순영, 하진환, 이응호: 젤라틴의 원료로서 가자미류 껍질의 생성. 한국농화학회지, 36, 290 (1993)
4. 김진수, 조순영, 고신효, 하진환, 신성재, 이응호: 찰가자미류 껍질로부터 젤라틴 제조를 위한 조건의 검토. 한국농화학회지, 36, 440 (1993)
5. 김진수, 김정균, 조순영, 강경수, 하진환, 이응호: 각시가지미껍질로부터 젤라틴 제조를 위한 조건의 검토. 한국식품과학회지, 25, 716 (1993)
6. 김진수, 이응호: 알코올처리에 의한 각시가지미껍질 젤라틴의 기능성 개선. 한국식품과학회지, 26, 683 (1994)
7. 김진수, 조순영, 하진환, 이응호: 알코올처리에 의한 찰가자미껍질 젤라틴의 기능성 개선. 한국농화학회지, 38, 129 (1995)
8. 김동훈: 식품화학. 탐구당, 서울, p.554 (1988)
9. Hayashi, A. and Oh, S.C.: Gelation of gelatin solution. *Agric. Biol. Chem.*, 47, 1711 (1983)
10. Veis, A.: *Macromolecular Chemistry of Gelatin*. Academic Press, London, p.394 (1964)
11. John, P. and Courts, A.: In *The Science and Technology of Gelatin*. Ward, A.G. and A. Courts (eds), Academic Press, London, p.137 (1977)
12. 松田皓: 粉末ゼラチンの特性と食品への利用. *New Food Industry*, 24, 29 (1982)

(1995년 2월 28일 접수)