

알코올처리에 의한 찰가자미류껍질 젤라틴의 기능성 개선

김진수^{1*} · 조순영² · 하진환³ · 이응호⁴

¹경상대학교 수산가공학과, ²강릉대학교 식품과학과 ³제주대학교 식품공학과,
⁴부산수산대학교 식품공학과

초록 : 수산가공부산물인 어류껍질로부터 식용으로 이용 가능한 고품질의 젤라틴을 제조할 목적으로 알코올처리에 의한 찰가자미류껍질 젤라틴의 제조를 시도하였고, 아울러 제조한 젤라틴을 목적에 맞게 효율적으로 식품산업에 이용하기 위해 필요한 몇가지 기능 특성도 검토하였다. 알코올처리 조건은 추출 및 탈색 처리한 찰가자미류껍질 젤라틴용액에 최종농도가 30%가 되도록 에탄올을 가하고 0°C에서 12시간동안 분별침전한 젤라틴의 품질이 가장 우수하였고, 이 때의 겔강도, 소화온도, 겔화온도 및 수율은 각각 223.0g, 17.7°C, 12.0°C 및 5.1%로서 에탄올 무처리한 젤라틴에 비해 물리적 특성이 개선되었으나 가축껍질에서 추출한 시판 젤라틴에 비하여 물리적 특성이 낮아 겔화제 등으로 이용하기에는 미흡하였다. 그러나 기능성의 경우 에탄올처리한 어류껍질 젤라틴이 에탄올 무처리한 어류껍질 젤라틴에 비하여 용해도는 약간 낮았지만 보수력, 지방흡수력, 유화성 및 유화안정성, 거품성 및 거품안정성 등은 훨씬 높았고, 뿐만 아니라 시판되는 가축껍질 젤라틴에 필적하는 수준이었다. 따라서 겔화성 이외의 기능성을 고려한 식품가공소재로서 에탄올로 처리한 찰가자미류껍질 젤라틴을 사용하면 제품의 기능 특성은 다소 향상되리라 판단되었다(1994년 10월 25일 접수, 1995년 2월 16일 수리).

서 론

수산물의 가공중 다량의 부산물이 양산되어 일부가 사료로 이용될 뿐 대부분이 폐기되어 우리 연안의 환경을 상당히 오염시키고 있어 가공부산물의 재이용을 위한 적절한 용도 개발이 절실한 실정이다. 한편, 수산가공폐기물중 어류뼈나 어류껍질에는 다량의 콜라겐이 함유되어 있어 이를 적절히 전처리하여 온수로 젤라틴을 추출한다면 단지 열에 비가역적으로 겔(gel)화 되어버리는 일반적인 단백질소재와는 달리 가열을 하게 되면 그 상태가 졸(sol)에서 겔로, 반대로 냉각하게 되면 겔에서 졸로 변화되는 열 가역성 전환이 가능한 식품단백질로 되어 그 이용폭이 상당히 넓은 식품가공소재가 되리라 생각된다.¹⁾ 그래서 저자들은 전보^{2,4)}에서 국내 수산가공공장에서 원료로 다량 이용함으로 인해 많은 양이 폐기되고 있는 찰가자미류껍질을 보다 효율적으로 이용하기 위하여 식용 젤라틴의 추출 원료로 이용하려는 연구를 검토한 바 있으나, 어류껍질의 경우 가축껍질에 비하여 콜라겐함량이 적고, 젤라틴으로 제조하여도 물리적 특성 및 기능적 특성이 상당히 낮아, 제조방법의 개선이나 제품 자체의 수식 등의 처리없이 젤라틴을 제조하여도 산업화 중간소재로 이용하기에는 부적절하다는 결론을 얻은 바 있다.

본 연구에서는 수산가공부산물인 어류껍질을 보다 효율적으로 식용 산업 원료로 이용할 목적으로 찰가자미류껍질로부터 추출한 젤라틴용액에 알코올을 가하여 탈수작용에 의한 단백질 분별침전으로 젤라틴의 분리

정제를 시도하였고, 아울러 본 연구에서 제조한 젤라틴을 목적에 맞게 효율적으로 식용 산업화하기 위한 기초적인 기능적 특성에 대하여도 기존제품과 비교, 검토하였다.

재료 및 방법

젤라틴의 제조 및 수율의 측정

전보³⁾에서 사용한 찰가자미류(*Microtomus pacicus*)의 껍질을 해동한 후 1.0% 수산화칼슘용액(5°C)에 4일간 침지하고 다시 2일간 수세한 다음, 탈수껍질에 대하여 5배의 증류수를 가하여 50°C에서 3시간 동안 추출하였다. 추출용액은 원심분리(16,000×g)하여 감압여과한 후 여액에 대하여 3%의 활성탄을 처리하고 탈색 및 탈취하였다. 에탄올 무처리 젤라틴의 경우 활성탄처리 젤라틴용액을 부피가 약 절반이 되도록 감압농축한 다음 농축액을 얇게 부어 열풍건조(40°C)하여 제조하였고, 에탄올처리 젤라틴의 경우 활성탄처리 젤라틴용액에 적정농도의 에탄올을 가한 후 낮은 온도에서 일정시간동안 정치하여 젤라틴을 얇게 분별침전시키고, 침전된 젤라틴을 분리한 후 열풍건조(40°C)하여 제조하였다. 젤라틴의 수율은 추출에 사용한 탈수껍질의 무게에 대하여 얻어진 젤라틴의 무게의 상대비율(%)로 나타내었다.

일반성분, 중금속함량 및 색조의 측정

일반성분은 상법에 따라 즉 수분은 상압가열건조법, 조지방은 Soxhlet법, 조단백질은 semimicro Kjeldahl법,

찾는말 : 알코올처리, 찰가자미류껍질 젤라틴, 기능성

*연락처

회분은 건식회화법으로 측정하였다. 중금속의 함량은 FDA의 chemical procedures⁹⁾에 의해 습식회화법으로 전처리하여 원자흡광분광광도계(Hitachi model 208)로 황 등⁶⁾의 분석조건에 따라 분석하였고, 표준체(18 mesh)로 거른 젤라틴 입자의 색조(황색도 및 색차)는 직시색차계(日本電色, ND-1001 DP)로 측정하였다.

등전점, 아미노산함량 및 소화율의 측정

등전점은 Hayashi 등⁷⁾의 방법에 따라 pH meter(Fisher model 630)로 측정하였고, 아미노산함량은 전보²⁾와 같은 방법으로 시료를 조제한 다음 아미노산자동분석기(LKB 4150-α)로 분석하였다. *In vitro*법에 의한 소화율의 측정은 Yamashita 등⁸⁾의 방법에 따라 pH 2 또는 8로 조정된 1% 젤라틴용액에 단백분해효소(pepsin, pancreatin 및 chymotrypsin)를 각각 일정량씩 가하여 분해시킨 다음 TCA용액으로 제단백시키고 그 상층액의 가용성 질소를 측정하여 神立와 河口宏⁹⁾의 방법으로 계산하였다.

물리적 특성의 측정

점도는 젤라틴을 잘 용해시킨 다음 원통형 회전점도계(Brookfield PV-11, spindle number 61, rpm 60, measuring temperature 40°C)로 측정하였다. 졸화온도는 조제한 시료용액 10 ml를 온도계와 함께 3조의 시험관(φ 15 mm, l 178 mm)에 가하고, 냉장고에서 24시간동안 정치하여 겔화시킨 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°C정도 높은 온도로 조정된 항온수조에 넣고, 졸의 유동상태를 살펴 보면서 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(plunger φ 5 mm)를 이용하여 plunger가 겔에 5 mm의 깊이로 삽입되었을 때의 물 무게로 하였다.

기능적 특성의 측정

표준체(18 mesh)로 거른 젤라틴을 이용하여 다음과 같은 방법으로 몇가지 기능적 특성을 측정하였다. 용해도는 Yamashita 등⁸⁾의 방법에 따라 젤라틴(0.5 g)에 증류수를 가해 40 ml로 하여, 25°C에서 30분간 방치하고, 이를 60°C에서 10분 동안 진탕(60 stroke/min)한 후 원심분리(700×g, 15 min)하여 상층액의 가용성질소를 측정하는 다음 전질소에 대한 가용성질소의 상대비율(%)로 나타내었다. 보수력 및 지방흡수력은 Lin 등¹⁰⁾의 방법에 따라 일정량의 젤라틴을 원심관(30 mm×110 mm)에 넣고, 보수력은 원심관에 증류수의 일정량을, 지방흡수력은 원심관에 대두유의 일정량을 가하여 20°C에서 1시간동안 방치하면서 vortex mixer로 15분마다 5초간 교반하였다. 이를 원심분리(450×g, 20 min)하여 상층액을 제거하고,

원심관을 기울여 여지상에 방치(30분)하여 각각의 무게를 측정하였다. 보수력은 건조시료의 무게에 대한 보수하여 증가한 무게의 상대비율(%)로 나타내었고, 지방흡수력은 시료 단위 g당 결합된 대두유의 ml로 나타내었다. 유화성과 유화안정성은 Wang과 Kinsella¹¹⁾의 방법에 따라 일정량의 젤라틴에 증류수(10 ml)를 가하여 실온에서 30분간 팽윤시킨 후 60°C에서 용해시켰다. 이어서 용액을 균질기(Ace homogenizer, AM-8)로 분산(5,000 rpm, 1 min)시킨 후 대두유(10 ml)를 가하여 균질화(15,000 rpm, 5 min) 하였다. 생성된 유화액은 두 원심관에 나누어 넣고 유화성 및 유화안정성 측정용 시료로 하였다. 유화성은 시료를 원심분리(450×g)하여 원심관 내의 총 내용물의 높이에 대한 유화된 층의 높이의 상대비율(%)로 나타내었다. 유화안정성은 유화액을 수조에서 가열(80°C, 30 min) 및 냉각(15°C)하여 원심분리(450×g, 15 min)한 다음 유화성의 계산방법과 같은 방법으로 계산하였다. 포말성 및 포말안정성은 Sathe와 Salunkle¹²⁾의 방법에 따라 2% 젤라틴용액을 균질기(Ace homogenizer, AM-8)로 교반(10,000 rpm, 5 min)시킨 후 메스실린더로 부피를 측정하는 다음, 포말성은 최초부피에 대한 거품층의 부피의 상대비율(%)로 나타내었고, 포말안정성은 부피를 측정하는 시료를 30분간 정치(25°C) 시켜 그때의 부피를 측정하고 최초부피에 대한 30분동안 유지된 거품층 부피의 상대비율(%)로 나타내었다.

결과 및 고찰

알코올 처리조건의 검토

고품질의 젤라틴을 제조하기 위하여 찰가자미류껍질로부터 추출 및 탈색한 젤라틴 용액에 4종류의 알코올을 가하여 제조한 젤라틴의 물리적 특성 및 수율은 Table 1과 같다. 알코올처리 젤라틴은 사용한 알코올의 종류에

Table 1. Influence of alcohols on physical property, Hunter values and yield of the dover sole skin gelatin¹⁾ prepared by further ethanol fractional precipitation

	None	Methanol	Ethanol	Propanol	Butanolr
Gel strength (g)	182.3	209.1	203.5	195.3	188.4
Melting point (°C)	15.0	16.7	16.3	15.7	15.3
Gelling point (°C)	9.0	11.0	10.3	10.0	9.7
Viscosity (cps)	23.2	22.3	21.6	20.9	20.4
Hunter b	3.8	2.6	2.9	3.1	3.5
values ΔE	24.8	18.1	19.6	20.4	22.0
Yield (g/100 g)	14.0	5.4	7.9	8.5	9.2

¹⁾A yellowfin sole skin was limed with 1.0% calcium hydroxide solution at 5°C for 4 days, washed thoroughly with tap water, extracted with 5 volumes of water to dehydrated skin for 3 hours at 50°C, and then bleached with 3% activated carbon. To prepare an alcohol treated gelatin, alcohol was added to the concentration of 40% in the decolorized gelatin solution, and then these mixture were left to stand for 12 hours at 5°C. Finally, the precipitates were dried by hot-air(40°C) blast.

관계없이 어취와 함께 연황색을 띠는 알코올 무처리 젤라틴에 비하여 어취가 약간 개선되었고, 색택은 거의 백색에 가까웠으며,¹³⁾ 겔강도, 졸화온도, 겔화온도 및 점도 등의 물리적 특성값은 약간 개선되었다. 이러한 결과는 알코올처리에 의해 젤라틴의 수화표층으로부터 물이 제거됨으로 인해 분자 표면에 노출되어 있는 친수성기의 입체배치가 변화되어 젤라틴의 물리적 특성이 약간 개선되었다고 생각되며¹⁴⁾, 색조의 개선은 알코올에 의한 탈색효과와 탈수작용에 의해 건조시간의 단축 때문이라 생각된다.¹⁵⁾ 그러나 알코올처리에 의해 물리적 특성이 개선되는 정도는 알코올 처리된 저분자 획분의 젤라틴 조성이 상대적으로 높았던²⁾ 찰가자미류껍질 젤라틴이 김¹⁶⁾이 보고한 각시가지미류껍질 젤라틴보다는 훨씬 낮았다. 수율은 알코올처리 함으로써 분별침전에 의해 고분자 획분의 젤라틴은 거의 침전되거나 저분자 획분의 젤라틴 일부는 알코올과 함께 제거되어 알코올처리 젤라틴이 알코올 무처리 젤라틴에 비하여 낮았다. 알코올처리 젤라틴간에는 탄소수가 적은 알코올로 처리한 젤라틴일수록 저분자 획분의 침전율이 낮아 물리적 특성의 경우 우수하였으나, 수율은 경우 상당히 낮았다.¹⁷⁾ 하지만 부탄올처리 젤라틴의 경우 에탄올 무처리 젤라틴에 비해 수율이 상당히 낮음에도 불구하고 물리적 특성은 거의 유사하였는데 이는 부탄올에 의하여 분별침전된 획분에는 다수의 저분자획분이 공존하기 때문이라 생각된다. 에탄올처리 젤라틴은 메탄올처리 젤라틴에 비하여 물리적 특성의 경우 미미한 정도로 낮았으나, 수율은 경우 이보다 높아, 고품질의 젤라틴 제조를 위한 처리 알코올로는 메탄올보다는 에탄올이 적절하였다.

추출 후 활성탄으로 탈색한 젤라틴용액에 최종농도가 각각 다르도록 에탄올을 첨가한 다음 재추출하여 제조한 젤라틴의 물리적 특성 및 수율은 Table 2와 같다. 젤라틴용액에 가한 에탄올량이 많을수록 젤라틴의 겔강도, 졸화온도, 겔화온도 및 점도와 같은 물리적 특성과 황색도 및 색차와 같은 색조는 감소하였고, 수율은 증

가하였다. 이러한 결과는 젤라틴용액에 가한 에탄올량이 적을수록 대체로 분자량이 큰 획분들로 구성된 젤라틴만이 침전하기 때문이라 생각된다.¹⁸⁾ 젤라틴용액의 최종 에탄올농도가 20%가 되도록 하여 재추출한 젤라틴은 에탄올 무처리 젤라틴에 비하여 저분자 젤라틴획분들의 제거로 물리적 특성의 경우 상당히 개선되었으나 수율은 경우 3.8%로 상당히 낮았고, 최종 에탄올농도가 50% 및 60%가 되도록 하여 재추출한 젤라틴은 저분자 젤라틴 획분도 대부분 침전 회수되어 알코올로 처리하지 않은 젤라틴에 비하여 수율의 경우 각각 11.4% 및 12.6%로 거의 차이가 없었지만 물리적 특성의 경우 상당히 낮았다. 에탄올농도가 30%가 되도록 하여 분별침전처리한 젤라틴의 경우 에탄올농도가 20%가 되도록 처리하여 제조한 젤라틴에 비해 수율은 높으면서 물리적 특성은 유사하였고, 에탄올농도가 40%가 되도록 하여 제조한 젤라틴에 비하여는 수율은 약간 낮았으나 물리적 특성은 상당히 우수하였다. 젤라틴의 물리적 특성 및 수율을 함께 고려할 때 젤라틴의 물리적 특성을 개선하기 위하여 처리하는 적정 에탄올농도로는 탈색한 젤라틴용액에 30%가 되도록 가하여 분별침전처리 하는 것이 적절하다고 판단되었고, 이 때 젤라틴의 겔강도, 졸화온도, 겔화온도 및 점도는 각각 219.5g, 17.3°C, 11.7°C 및 23.6cps 였고, 수율은 5.1%였다.

찰가자미류껍질로부터 추출 및 탈색한 젤라틴용액에 최종농도가 30%가 되도록 에탄올을 가하고 온도를 달리하여 분별침전시켜 제조한 젤라틴의 물리적 특성 및 수율은 Table 3과 같다. 분별침전 처리온도를 낮게 하여 제조한 젤라틴일수록 물리적 특성은 우수하였고, 그 정도는 저온에서는 미미하였으나 저온과 상온간에는 다소의 차이가 있었다. 하지만 분별침전 처리온도에 따른 수율의 변화는 거의 인정되지 않았다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 알코올처리 온도에 의해 분별침전의 정도가 좌우되는 것은 아니고 단지 분별침전한 젤라틴이 분별침전중 변화하기 때문이라 생각된다. 이러한 결과로 미루어 보아 에탄올처리에 의한 젤라틴의 제조시 분별침전 처리온도는 10°C이하의 저온이면 가능하겠으나 가능하다면 더욱 저온일수록 좋아 본 실험에서는 분별침전 처리온도를 0°C로 하였고 이렇게 분별침전 처리한 젤라틴의 겔강도, 졸화온도, 겔화온도, 색차 및 수율은 각각

Table 2. Influence of further ethanol adding concentration on physical property, Hunter values and yield of an extracted dover sole skin gelatin¹⁾

	0%	20%	30%	40%	50%	60%
Gel strength (g)	182.3	227.5	219.5	203.5	189.3	184.5
Melting point (°C)	15.0	18.0	17.3	16.3	15.7	15.3
Gelling point (°C)	9.0	12.3	11.7	10.3	9.7	9.7
Viscosity (cps)	20.0	24.7	23.6	21.6	20.6	20.4
Hunter b value ΔE	3.8	1.9	2.1	2.9	3.3	3.4
Yield (g/100 g)	24.8	17.3	17.7	19.6	20.7	21.2
	14.0	3.8	5.1	7.9	11.4	12.6

¹⁾A calculated volume of ethanol was added to the gelatin solution prepared under conditions commented in Table 1, and then the mixture was left to stand at 5°C for 12 hours. Finally, the precipitates were dried by hot-air(40°C) blast.

Table 3. Influence of further ethanol-precipitation temperature on physical property, Hunter values and yield of an extracted dover sole skin gelatin

	0°C	5°C	10°C	25°C
Gel strength (g)	223.0	219.5	210.7	193.2
Melting point (°C)	17.7	17.3	17.0	15.7
Gelling point (°C)	12.0	11.7	11.0	9.7
Viscosity (cps)	24.0	23.6	22.9	20.9
Hunter b value ΔE	2.2	2.1	2.1	3.3
Yield (g/100 g)	17.5	17.7	17.4	20.9
	5.1	5.1	5.0	5.4

223.0 g, 17.7°C, 12.0°C, 17.5 및 5.1%이었다. 한편, 掘尾와山下¹⁴⁾는 알코올을 사용하여 단백질을 분별침전할 때, 유기용매에 의한 영향을 적게 하기 위하여는 가능한한 저온에서 실시하여야 한다고 보고한 바 있다.

추출 및 탈색한 젤라틴용액에 최종농도가 30%로 되도록 에탄올을 가하고 0°C에서 시간을 달리하여 분별침전한 젤라틴의 물리적 특성 및 수율은 Table 4와 같다. 분별침전을 6시간동안 처리하여 제조한 젤라틴이 12시간 이상 처리하여 제조한 젤라틴보다 물리적 특성의 경우 약간 높았으나, 젤라틴의 분별침전이 완전히 이루어지지 않아 수율면에서는 낮았고, 분별침전을 12시간 이상 처리한 젤라틴간에는 물리적 특성 및 수율이 큰

차이가 없어 본 실험에서는 젤라틴의 분별침전을 위하여 처리하는 시간은 12시간으로 하였고, 이 때의 젤강도, 졸화온도, 겔화온도 및 수율은 각각 223.0 g, 17.7°C, 12.0°C 및 5.1% 이었다.

에탄올처리 젤라틴의 특성

이상에서 구명한 조건으로 에탄올처리하여 제조한 찰가자미류껍질 젤라틴의 여러가지 성상을 살펴보기 위하여 에탄올 무처리 찰가자미류껍질 젤라틴 및 시판 돼지껍질 젤라틴과 일반적, 물리적 및 기능적 특성을 서로 비교하여 Table 5에, 그리고 아미노산조성을 비교하여 Table 6에 각각 나타내었다. 일반성분은 제조방법에 관계없이 거의 일정하였지만, 에탄올처리 젤라틴이 무처리 젤라틴에 비하여 젤라틴의 주성분인 단백질함량의 경우 약간 높은 반면, 불순물인 지질 및 회분의 경우 미미한 정도이었지만 적었는데, 이는 알코올처리에 의한 불순물의 제거 즉 정제효과 때문이라 생각된다. 등전점은 에탄올 무처리 어류껍질 젤라틴이 5.65이었는데 반하여 에탄올처리한 것은 ethyl group의 전자공여로 약간 상승하여 6.46이었다. 에탄올 무처리 어류껍질 젤라틴의 등전점이 시판 돼지껍질 젤라틴의 등전점보다 높은 것은 젤라틴의 제조시 수산화칼슘에 침지하는 기간이 짧아, 침지기간 중 콜라겐 중의 glutamine 및 asparagine잔기의 amide기 분해와 arginine의 ornithine전환

Table 4. Influence of further ethanol-precipitation time on physical property, Hunter values and yield of an extracted dover sole skin gelatin

	6 h	12 h	18 h	24 h
Gel strength (g)	232.2	223.0	220.4	216.6
Melting point (°C)	18.3	17.7	17.3	17.3
Gelling point (°C)	12.7	12.0	12.0	11.7
Viscosity (cps)	24.8	24.0	24.1	23.6
Hunter b values ΔE	1.7	2.2	2.2	2.4
Yield (g/100 g)	17.5	17.5	17.8	18.0
	4.0	5.1	5.3	5.5

Table 5. Proximate composition, isoelectric point, heavy metal content, digestibility, physical property, functional property, Hunter values and yield of the dover sole skin gelatin prepared by further ethanol fractional precipitation

	Non treated gelatin	Ethanol treated gelatin	Pork skin gelatin ¹⁾
Moisture (%)	9.2	8.0	10.1
Protein (%)	87.9	90.6	87.6
Lipid (%)	1.2	0.3	1.0
Ash (%)	1.0	0.4	1.1
Isoelectric point	5.65	6.46	4.82
Cd (ppm)	— ²⁾	—	—
Heavy Pb (ppm)	0.17	0.14	0.38
Metal Cu (ppm)	0.97	0.80	0.74
Zn (ppm)	1.07	0.89	0.58
Pepsin (pH 2.0)	84.3	80.1	76.5
IVD ³⁾ α-Chymotrypsin (pH 8.0)	79.5	75.5	79.4
Pancreatin (pH 8.0)	75.3	73.4	70.6
Gel strength (g)	182.3	223.0	382.4
Melting point (°C)	15.0	17.7	31.7
Gelling point (°C)	9.0	12.0	25.3
Viscosity (cps)	20.0	24.0	42.1
Solubility (%)	62.5	40.1	66.3
Water holding capacity (%)	143.8	317.5	308.4
Oil binding capacity (ml/g)	1.3	1.7	1.8
Emulsifying stability (%)	41.6	48.9	50.5
Foam expansion	3.05	3.09	3.14
Foam stability	1.95	2.25	0
Hunter b values ΔE	3.8	2.2	2.8
Yield (g/100 g)	24.8	17.5	21.2
	14.0	5.1	—

¹⁾The gelatin be sold on the market. ²⁾Not detected. ³⁾In vitro digestibility.

Table 6. Amino acid composition of the yellowfin sole skin gelatin prepared by further ethanol fractional precipitation (Residues/1,000 residues)

	Non treated gelatin	Ethanol treated gelatin	Pork skin gelatin ¹⁾
Hydroxyproline	52.1	57.0	103.2
Aspartic acid	48.3	46.2	48.4
Threonine	31.9	33.8	18.4
Serine	56.0	54.8	33.7
Glutamic acid	71.8	75.3	80.4
Proline	83.4	85.1	133.0
Glycine	311.5	316.0	319.3
Alanine	111.5	107.6	114.3
Valine	32.6	30.8	23.1
Methionine	18.3	17.9	3.2
Isoleucine	25.6	22.5	9.4
Leucine	34.2	29.8	24.6
Phenylalanine	15.0	16.4	12.1
Lysine	33.6	33.2	24.9
Histidine	17.4	15.2	4.8
Arginine	56.8	58.4	47.2

¹⁾Refer to the comments in Table 5

으로 인해 carboxyl기의 유리가 적었기 때문이라 추정된다.¹⁾ 젤라틴을 식용으로 이용하는 경우 중금속은 총 50 ppm 이하로, 비소는 검출되지 않아야 하고, 납은 5 ppm 이하, 구리는 30 ppm 이하, 아연은 50 ppm 이하로 검출되어야 하는데¹⁰⁾, 본 어류껍질 젤라틴의 경우 제조 방법의 차이에 관계없이 이들 규정에 언급한 함량보다 상당히 낮아 식용젤라틴으로 이용하여도 중금속함량의 경우 문제되지 않으리라 생각된다. 3종류의 단백질 분해 효소에 의한 소화율은 에탄올처리 젤라틴의 경우 73.4~80.1%의 범위로 상당히 높아 식용젤라틴으로 사용하기에 적절하였다. 젤라틴의 품질을 좌우하는 물리적 특성의 경우 에탄올처리 젤라틴이 무처리 어류껍질 젤라틴에 비하여 겔강도는 약 40 g 정도가 높았고, 졸화온도 및 젤화온도는 약 3°C 정도 상승되어 전체적으로 향상되었다. 에탄올처리 젤라틴의 식품가공소재로서의 적절한 이용 방안을 검토하기 위하여 기능성을 검토한 결과, 용해도의 경우 시판 젤라틴에 비하여 훨씬 낮았음은 물론이고, 에탄올 무처리 어류껍질 젤라틴보다도 낮았다. 이와 같이 에탄올처리 젤라틴이 용해도가 낮은 것은 에탄올에 의해 카르복실기에 붙어 있는 에틸기의 전자 공여로 소수성을 나타내기 때문이라 생각된다. 하지만 용해도를 제외한 보수력, 지방흡수력, 유화성 및 유화안정성, 거품성 및 거품안정성과 같은 기능성의 경우 대조 어류껍질 젤라틴에 비하여 확연히 개선된 효과가 있었고, 심지어 시판되고 있는 가축껍질 젤라틴에 필적하였다. 에탄올처리 젤라틴의 경우 에탄올 분별침전에 의하여 제조되어짐으로 인해 에탄올 무처리 젤라틴에 비하여 수율은 아주 낮았다. 에탄올처리 젤라틴 및 에탄올 무처리 어류껍질 젤라틴의 아미노산조성은 원료

콜라겐의 아미노산조성과 유사하였고, 두 젤라틴간에는 물리적 특성에 상당히 영향을 미치는 hydroxyproline 및 proline의 합이 에탄올처리 젤라틴의 경우가 약간 많았으나 큰 차이가 없었다. 따라서 이들 두 젤라틴간의 물리적 특성의 차이는 적어도 imino acid의 조성에 의한 영향이라기 보다는 오히려 분자량 분포의 차이 때문이라 생각된다. 한편, 원료와 전처리 및 추출방법에 있어 다소 차이가 있는 시판 젤라틴에 비하여는 imino acid의 조성이 훨씬 낮았다. 이와 같이 알코올처리에 의한 물리적 특성의 개선은 형성 젤라틴중 저분자 젤라틴은 제거되고 단지 고분자 젤라틴 만이 침전 분리 정제된 결과라 생각되며, 이에 대한 보다 구체적인 기작 구명을 위해서는 상세한 실험이 행하여져야 가능할 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. 白井邦郎 (1978) 食用ゼラチン, 調理科學 11, 23-30.
2. 김진수, 김정균, 조순영, 하진환, 이용호 (1993) 젤라틴의 원료로서 가자미류 껍질의 성상. 한국농화학회지 36, 290-295.
3. 김진수, 조순영, 고신희, 하진환, 신성재, 이용호 (1993) 찰가자미류 껍질로부터 젤라틴 제조를 위한 조건의 검토. 한국농화학회지 36, 440-448.
4. 김진수, 김정균, 조순영, 강경수, 하진환, 이용호 (1993) 각 시가자미껍질로부터 젤라틴 제조를 위한 조건의 검토. 한국식품과학회지 25, 716-723.
5. Chemical procedures (1975) National shellfish sanitation program. U.S. Department of Health, Education and Welfare Public Health Service. Food and Drug Administration.
6. 황규철, 김성준, 이용호 (1984) 한산, 거제만 굴, 진주담치 및 해수의 중금속함량. 부산수대연보 24, 121-128.
7. Hayashi, A. and S. C. Oh (1983) Gelation of gelatin solution. Agric. Biol. Chem. 47, 1711-1716.
8. Yamashita, M., S. Arai, S. Kokubo, K. Aso and H. Fugimaki (1975) Synthesis and characterization of a glutamic acid enriched plastein with greater solubility. Agric. Food Chem. 23, 27-30.
9. 神立誠, 河川宏太郎 (1965) クロレラタンパク質の營養價, 營養と食糧 18, 245-248.
10. Lin, M. J. Y., E. S. Humbert, and F. W. Sosuki (1974) Certain functional properties of sunflower meal products. J. Food Sci. 39, 368-370.
11. Wang, J. C. and J. E. Kinsella (1976) Functional properties of novel proteins: Alfalfa leaf protein. J. Food Sci. 41, 286-292.
12. Sathe, S. K. and D. K. Salunkhe (1981) Functional properties of the great northern bean (*Phaseolus vulgaris* L.) protein: Emulsion, foaming viscosity, and gelation properties. J. Food Sci. 46, 71-74.
13. 岡崎惠美子, 神名孝一, 鈴木たね子 (1980) マイワシからの蓄肉様タンパク濃縮物の製造. 日本水産學會誌 46, 727-732.
14. 堀尾武一, 山下仁平 (1982) 蛋白質酵素の基礎實驗法, 南江堂, 東京, 57-61.
15. 武田登, 山口勝巳, 橋本周久 (1980) 多獲性赤身魚の血合肉

- の脱色. 日本水産學會誌 **46**, 1269-1272.
16. 김진수 (1992) 어피 젤라틴의 기능성 개선. 부산수산대학 공학박사 학위논문.
17. 二宮聖, 大川禎一郎, 土屋隆英, 湊本重一郎 (1990) 魚肉水溶性タンパク質の濃縮法と濃縮物のゲル化特性. 日本水産學會誌 **56**, 1641-1645.
18. 浜田盛承 (1990) サメ皮ゼラチンのゲル物性に乃ぼす調製法の影響. 日本水産學會誌 **56**, 671-677.
19. 松田皓 (1982) 粉末ゼラチンの特性と食品への利用. *New Food Industry* **24**, 29-33.

Improvement on the Functional Properties of the Dover Sole Skin Gelatin by Further Ethanol Fractional Precipitation

Jin-Soo Kim^{1*}, Soon-Yeong Cho², Jin-Hwan Ha³ and Eung-Ho Lee⁴ (¹*Department of Marine Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea*, ²*Department of Food Science, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea*, ³*Department of Food Science and Technology, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea*, ⁴*Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea*)

Abstract: With a view to utilizing effectively fish skin wasted from marine manufactory, an extracted dover sole skin gelatin was fractionated by further ethanol fractional precipitation method, and then the functional and physico-chemical properties for the modified gelatin were determined. Ethanol was added to the concentration of 30% in an extracted dover sole skin gelatin solution, and then the mixture was left to stand at 0°C for 12 hours. Finally, the precipitates were dried by hot-air(40°C) blast. The yellowfin sole skin gelatin prepared by further ethanol fractional precipitation has 223.0 g in gel strength, 17.7°C in the melting point, and 12.0°C in the gelling point. The physico-chemical properties of the ethanol treated fish skin gelatin were superior to those of fish skin gelatin prepared without ethanol adding, whereas inferior to those of animal skin gelatin. The functional properties of the ethanol treated fish skin gelatin were superior to those of fish skin gelatin prepared without ethanol adding, and were more similar to animal skin gelatin. It may be concluded, from these results, that the dover sole skin gelatin prepared by further ethanol fractional precipitation can be effectively utilized as a human food by improving the functional properties.

*Corresponding author