

## 에탄올처리 찰가자미류껍질 젤라틴의 물리적 특성에 대한 첨가물의 영향

김진수<sup>1\*</sup> · 조순영<sup>2</sup> · 하진환<sup>3</sup> · 이응호<sup>4</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 수산가공학과, <sup>2</sup>강릉대학교 식품과학과,  
<sup>3</sup>제주대학교 식품공학과, <sup>4</sup>부산수산대학교 식품공학과

**초록** : 알코올처리 찰가자미류껍질 젤라틴을 식용단백소재로 이용하기 위한 기초자료를 얻는 목적으로 첨가제에 의한 알코올처리 젤라틴의 물리적 특성치의 변화를 검토하였다. 젤강도, 소화온도, 겔화온도 및 점도와 같은 물리적 특성치는 에탄올처리의 유무에 관계없이 두 젤라틴 모두가 철이온, 당 및 에탄올을 첨가한 경우는 증가하였으나, 염화나트륨 및 유기산을 첨가한 경우는 감소하는 경향을 나타내었고, 첨가물에 의한 물리적 특성치의 증감폭은 에탄올 처리 유무에 따라 차이가 없었다(1995년 4월 27일 접수, 1995년 7월 6일 수리).

### 서 론

일반적으로 젤라틴은 25~40°C 이상의 온도에서는 졸의 상태이고 그 이하의 온도에서는 겔의 상태를 유지하며 또한 온도가 이 온도대 상하로 변화하면 자유로히 상의 변화가 일어나는 등의 특성을 가지고 있어 일반 단백질과는 차이가 있고 이러한 면은 오히려 해조 다당류와 유사한 특성을 갖는다.<sup>1)</sup> 하지만 해조 다당류의 경우 소화온도가 40°C 이상이어서 입안에서 녹지 않으므로 젤라틴 특유의 독특한 맛인 차가운 듯한 맛을 느끼기는 어려우나, 젤라틴의 경우 소화온도가 입안의 온도와 유사하여 실제로 씹지 않아도 서서히 녹아 차가운 듯한 느낌을 갖게 하여 실제로 서구 및 일본 등에서는 젤리 등의 원료로 다양하게 사용되고 있다.<sup>2)</sup> 현재 이용되고 있는 젤라틴은 가축껍질 및 뼈로부터 추출하여 이용하는데 서구의 경우 예로부터 축산물의 식용 기회가 많아, 자연히 부산물로 다량의 가축껍질이나 뼈가 공급되어 젤라틴제조를 위한 원료 수급에 어려움이 없지만, 우리나라의 경우 축산물보다는 수산물을 식용할 기회가 많고 또한 식용하고 있는 축산물도 수입 의존도가 높아서 축산부산물의 공급량이 적어 젤라틴을 제조하여 산업용으로 다방면에 사용하고자 한다면 원료로 축산 부산물 만을 사용하기에는 원료 수급에 상당히 어려움이 예상되어 일부 원료를 서구권에서 수입하여야 할 것이다.<sup>3)</sup> 한편 우리나라에서는 어류껍질이 수산식품 가공중 연간 약 15만톤이나 부산물로 생산되어<sup>4)</sup> 젤라틴의 원료로 고려하여 볼 수 있으나 어류껍질의 경우 콜라겐 이외의 협잡단백질의 함량이 많고, imino acid의 함량이 낮아<sup>5)</sup> 제조방법의 개선없이 전통적인 방법에 의해 젤라틴을 제조한다면 열가역적 겔화하는 특유의 물리적 특성이 낮아 식용은 물론이고 공업용으로조차 사용하기 곤란해<sup>6)</sup> 대부분 폐기되어 환경오염을 야기시키고 있다.

따라서 저자들은<sup>7)</sup> 어류껍질로부터 젤라틴을 추출하여 식품소재로 이용하기 위하여 추출한 찰가자미류껍질 젤라틴용액에 에탄올을 최종농도가 30%가 되도록 가하고 0°C에서 12시간동안 분별침전시킨 결과 에탄올 무처리 젤라틴에 비하여 수율은 감소하였으나, 젤강도의 경우 약 40g, 소화온도 및 겔화온도의 경우 각각 약 3°C정도 높게 나타났고, 보수력, 유화안정성, 거품성 및 거품안정성과 같은 가공적성이 개선된 찰가자미류껍질 젤라틴을 제조할 수 있었다.

본 연구에서는 알코올처리 찰가자미류껍질 젤라틴을 보다 효율적으로 식용소재로 이용하기 위하여 식품단백소재로 이용할 때 많이 첨가되는 염화나트륨, 당, 유기산 및 알코올 등의 첨가제에 의한 어류껍질 젤라틴의 물리적 특성의 변화에 대하여 검토하였다.

### 재료 및 방법

#### 젤라틴의 제조 및 시료 조제

찰가자미류(*Microstomus pacicus*)의 껍질을 해동한 후 1.0% 수산화칼슘용액(5°C)에 4일간 침지하고, 교반하면서 흐르는 물에 2일간 담그어 둔 다음, 탈수껍질에 대하여 5배의 증류수를 가하여 50°C에서 3시간동안 추출하였다. 추출용액은 원심분리(16,000×g, 20 min)하여 감압여과한 후 여액에 대하여 3%에 해당하는 활성탄으로 처리하여 탈색 및 탈취하였다. 에탄올 무처리 젤라틴의 경우 활성탄처리 젤라틴용액을 부피가 약 절반정도가 되도록 감압농축한 다음 농축액의 두께가 약 3~4 mm가 되도록 얇게 부어 열풍건조(40°C)하여 제조하였고, 에탄올처리 젤라틴의 경우 젤라틴용액에 최종농도가 30%가 되도록 에탄올을 가한 후 정치(0°C, 12시간)하여 젤라틴을 침전시켜 분리시킨 후 열풍건조(40°C)하여 제조하였다.

찾는말 : dover sole skin gelatin, physical property, additives

\*연락처자

20% 젤라틴 졸에 일정량의 첨가물을 가한 후 최종 농도가 10%가 되도록 증류수를 가하여 졸을 제조한다. 다음 절반은 겔화온도 및 점도 측정용 시료로 하였고, 나머지 절반은 5°C에서 24시간동안 정치하여 겔로 제조한 다음 졸화온도 및 겔강도 측정용 시료로 하였다.

**물리적 특성의 측정**

젤라틴에 대한 물리적 특성의 측정은 일본공업규격 (JIS)<sup>9)</sup>에 따라 실시하였다. 졸화온도는 조제한 시료용액 10 ml를 3조의 시험관(직경 15 mm, 길이 178 mm)에 가하고, 5°C에서 24시간동안 정치하여 겔화시킨 다음 겔에 약 1g의 magnetic stirrer bar를 얹은 후 순환식 냉동 항온수조(Jeio Tech Co., LTD, RC-10V)에서 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, 모세관을 이용하여 졸의 유동 상태를 살펴보면서 모세관으로 유동이 있는 경우 온도를 낮추어 최종적으로 졸 전체의 유동성이 없어질 때의 온도로 하였다. 겔강도는 조제한 시료용액 50 ml를 비이커에 넣고 5°C에서 24시간동안 정치하여 겔을 조제한 다음 비이커로부터 분리한 겔을 岡田式 젤리강도기(中央理研株)를 이용하여 직경이 5 mm인 plunger가 겔에 5 mm의 깊이로 삽입되었을 때의 물 무게로 하였다. 점도는 10% 젤라틴용액을 원통형 회전점도계(Brookfield PV-11, spindle number 61, 60 rpm, 측정온도 40°C)로 측정하였다.

**결과 및 고찰**

가공 및 조리중 여러가지 기구로부터 금속이온이 젤라틴 졸로 이행되어 젤라틴의 물리적 특성에 영향을 미치리라 생각되어 에탄올처리 찰가자미류껍질 젤라틴 졸에 Fe<sup>3+</sup>(1 mg/100 g)을 첨가하여 젤라틴의 겔화온도, 점도, 겔강도 및 졸화온도와 같은 물리적 특성치를 측정 한 결과는 Table 1과 같다. 에탄올처리 유무에 관계 없이 두 젤라틴 모두 철 이온을 첨가한 젤라틴이 첨가하지 않은 젤라틴에 비하여 겔강도, 졸화온도, 겔화온도 및 점도가 증가하였다. 그리고 철이온의 첨가에 의한 물리적 특성치의 변화폭은 에탄올처리 유무에 따른 두

젤라틴간에 차이가 없었다. 철이온의 첨가에 의한 어류 껍질 젤라틴의 물리적 특성치가 증가하는 것은 철이온이 젤라틴분자 중의 carboxyl group과 결합하여 가교를 형성하였기 때문이라 생각된다.<sup>9)</sup> Bello 등<sup>10)</sup>이 젤라틴 졸에 철이온을 첨가하는 경우 젤라틴의 물리적 특성치는 첨가한 철이온이 저농도인 경우는 증가하나, 고농도인 경우는 염석현상으로 물리적 특성치는 오히려 저하한다고 보고한 바 있다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 가공 및 조리중 용기로부터 유리하여 나오는 철이온에 의한 젤라틴의 품질특성 저하는 없으리라 판단된다.

첨가한 염화나트륨의 농도에 따른 에탄올처리 찰가자미류껍질 젤라틴의 겔강도, 졸화온도, 겔화온도 및 점도의 변화는 Table 2와 같다. 젤라틴에 염화나트륨의 첨가는 철이온의 첨가와 달리 에탄올처리 유무에 관계없이 두 젤라틴 모두 농도가 증가할수록 물리적 특성치는 감소하였고, 감소폭은 두 젤라틴간에 차이가 없었다. 大塚<sup>11)</sup>는 소껍질 젤라틴에 염화나트륨을 첨가한 경우 저농도에서는 전자중화에 의하여 물리적 특성치가 약간 감소하였지만, 고농도에서는 전자중화와 더불어 염석현상으로 물리적 특성치가 두드러지게 감소하였다고 보고하였다. 한편, 일반적으로 졸화온도가 낮은 어

Table 2. Influence of sodium chloride concentration on the gel strength, melting point, gelling point and viscosity of dover sole skin gelatin prepared by ethanol fractional precipitation

		Sodium chloride (M)					
		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Non-treated gelatin	Gel strength (g)	182.3	175.4	166.6	159.9	143.2	—*
	Melting point (°C)	15.0	14.7	14.0	13.3	11.3	—
	Gelling point (°C)	9.0	8.3	8.0	7.3	6.7	—
	Viscosity (cps)	20.0	19.2	18.1	17.6	15.9	—
Ethanol-treated gelatin	Gel strength (g)	223.0	209.6	200.0	192.6	184.3	161.1
	Melting point (°C)	17.7	16.7	16.0	15.3	15.0	13.7
	Gelling point (°C)	12.0	11.0	10.0	9.7	9.0	7.7
	Viscosity (cps)	24.0	22.8	22.2	21.1	20.5	18.6

\*No gelation

Table 3. Influence of sucrose concentration on the gel strength, melting point, gelling point and viscosity of dover sole skin gelatin prepared by ethanol fractional precipitation

		Sucrose(%)					
		0	4	8	12	16	20
Non-treated gelatin	Gel strength (g)	182.3	190.5	199.8	210.4	222.8	235.8
	Melting point (°C)	15.0	15.7	16.0	16.7	17.7	18.7
	Gelling point (°C)	9.0	9.3	10.0	10.7	11.7	12.3
	Viscosity (cps)	20.0	20.9	21.8	23.1	23.9	25.3
Ethanol-treated gelatin	Gel strength (g)	223.0	236.0	244.2	259.0	268.7	282.7
	Melting point (°C)	17.7	18.3	19.0	20.0	20.3	21.3
	Gelling point (°C)	12.0	12.7	13.0	14.0	14.7	15.3
	Viscosity (cps)	24.0	25.8	26.0	27.2	27.9	28.3

Table 1. Influence of ferric chloride on the gel strength, melting point, gelling point and viscosity of dover sole skin gelatin prepared by ethanol fractional precipitation

	Non-treated gelatin		Ethanol-treated gelatin	
	None	Fe <sup>3+</sup>	None	Fe <sup>3+</sup>
Gel strength (g)	182.3	195.8	223.0	241.1
Melting point (°C)	15.0	16.0	17.7	19.0
Gelling point (°C)	9.0	10.0	12.0	13.0
Viscosity (cps)	20.0	21.2	24.0	25.6

류겔질 젤라틴을 식용으로 이용하려는 경우 가능하다면 염화나트륨과 같은 염화물은 첨가하지 않는 것이 바람직하다고 생각된다.

당의 첨가량에 따른 에탄올처리 어류겔질 젤라틴의 겔화온도, 점도, 겔강도 및 졸화온도의 변화는 Table 3과 같다. 에탄올처리 유무에 관계없이 두 젤라틴 모두가 젤라틴 졸에 첨가한 당의 농도가 증가할수록 겔강도, 졸화온도, 겔화온도 및 점도의 경우 증가하였고, 그 증가폭은 두 젤라틴간에 거의 차이가 없었다. 당의 첨가에 의한 어류겔질 젤라틴의 물리적 특성치의 증가는 용매인 물분자와 당분자 중의 수산기가 수소결합을 하여 자유수가 감소하였고 또한 당의 첨가로 인한 젤라틴용액의 상대적인 농도 증가 때문이라 생각된다.<sup>12)</sup> 어류겔질 젤라틴의 결점의 하나인 낮은 졸화온도를 상승시키기 위하여 맛에 있어 허용하는 한도내에서 당의 첨가량을 많이 하거나 또는 당의 첨가량이 많은 제품의 제조에 사용하는 것이 바람직 하리라 판단된다.

유기산의 종류 및 농도에 따른 에탄올처리 젤라틴의 겔화온도, 점도, 겔강도, 졸화온도의 변화는 Table 4 및 Table 5와 같다. 에탄올처리 유무에 관계없이 두 종류의 젤라틴에 대하여 10%에 해당하는 1N 유기산을 첨가

하는 경우 유기산의 종류에 관계없이 점도, 겔화온도, 졸화온도 및 겔강도와 같은 물리적 특성치가 저하하였고, 특히 에탄올처리에 의한 정제공정이 없어 저분자 물질이 혼입되어 있으리라 생각되는<sup>13-14)</sup> 에탄올 무처리 젤라틴은 malic acid, citric acid 및 succinic acid와 같은 유기산을 첨가하는 경우 더욱 저분자화가 진행되어 5% 이상에서는 겔화하지 않았다. 에탄올처리 젤라틴의 경우 유기산 첨가에 의한 젤라틴의 물리적 특성치가 저하하는 정도는 succinic acid가 가장 컸고, 다음으로 citric acid, malic acid 및 tartaric acid의 순이었다. 이와 같이 첨가하는 유기산의 종류에 따라 젤라틴의 물리적 특성이 변화하는 것은 유기산의 해리정수 차이에 의해 야기되는 젤라틴 졸의 pH 차이 때문이라 생각된다.<sup>15)</sup> 한편 1N citric acid의 첨가량에 따른 젤라틴의 점도, 겔화온도, 겔강도 및 졸화온도와 같은 물리적 특성치를 측정할 결과 두 젤라틴 모두 1N citric acid의 첨가량이 증가할수록 물리적 특성치는 감소하여 1N citric acid의 첨가량을 에탄올 무처리 젤라틴의 경우 농도를 10% 이상으로 한 경우, 에탄올처리 젤라틴의 경우 농도를 20% 이상으로 한 경우 모두 겔화하지 않았다. 한편, 표에 나타내지는 않았으나 관능적으로 바람직한 신맛을 느낄 수 있는 citric acid 첨가량은 10% 정도 이었다. 이상의 결과로 미루어 보아 에탄올처리 어류겔질 젤라틴은 유기산의 첨가량이 적을수록 겔화제로서의 기능이 우수하여, 에탄올처리 어류겔질 젤라틴을 과즙 젤리 등의 유기산이 많은 제품의 가공을 위한 원료로 사용하기에는 부적절하다는 결론을 얻었다.

알코올의 첨가량에 따른 젤라틴의 겔화온도, 점도, 겔강도, 졸화온도의 변화는 Table 6과 같다. 두 종류의 어류겔질 젤라틴 모두가 에탄올의 첨가량이 증가할수록 겔화온도, 점도, 겔강도 및 졸화온도와 같은 물리적 특성치는 증가하여 어류겔질 젤라틴 젤리의 제조시 알코올 첨가에 의한 품질저하는 없으리라 판단된다. 이들의 알코올 첨가량의 증가에 의한 물리적 특성치의 증가는 당의 첨가에 의한 물리적 특성치의 증가와 같이 탈수 작용 때문이라 생각된다.<sup>16)</sup> 두 젤라틴간의 물리적 특성

Table 4. Influence of organic acids on the gel strength, melting point, gelling point and viscosity of dover sole skin gelatin prepared by ethanol fractional precipitation

	None	Tartaric	Malic	Citric	Succinic
Non-treated gelatin					
Gel strength (g)	182.3	146.6	—*	—	—
Melting point (°C)	15.0	11.3	—	—	—
Gelling point (°C)	9.0	5.3	—	—	—
Viscosity (cps)	20.0	15.9	—	—	—
Ethanol-treated gelatin					
Gel strength (g)	223.0	187.7	174.3	162.2	155.4
Melting point (°C)	17.7	15.0	13.7	12.7	12.0
Gelling point (°C)	12.0	9.3	7.7	6.7	6.3
Viscosity (cps)	24.0	21.2	19.6	18.5	17.9

\*No gelation

Table 5. Influence of citric acid concentration on the gel strength, melting point, gelling point and viscosity of dover sole skin gelatin prepared by ethanol fractional precipitation

		Citric acid (%)				
		0	5	10	15	20
Non-treated gelatin						
Gel strength (g)		182.3	159.1	—*	—	—
Melting point (°C)		15.0	12.3	—	—	—
Gelling point (°C)		9.0	6.3	—	—	—
Viscosity (cps)		20.0	17.9	—	—	—
Ethanol-treated gelatin						
Gel strength (g)		223.0	197.6	162.2	143.2	—
Melting point (°C)		17.7	16.0	12.7	11.3	—
Gelling point (°C)		12.0	10.0	6.7	5.3	—
Viscosity (cps)		24.0	21.8	18.5	16.3	—

\*No gelation

Table 6. Influence of ethanol concentration on the gel strength, melting point, gelling point and viscosity of dover sole skin gelatin prepared by ethanol fractional precipitation

		Ethanol (%)					
		0	1	2	3	4	5
Non-treated gelatin							
Gel strength (g)		182.3	184.4	188.6	193.8	201.3	207.9
Melting point (°C)		15.0	15.0	15.3	15.7	16.3	16.3
Gelling point (°C)		9.0	9.3	9.3	9.7	10.0	10.3
Viscosity (cps)		20.0	20.1	20.7	21.1	21.7	22.3
Ethanol-treated gelatin							
Gel strength (g)		223.0	227.0	231.5	238.6	242.9	247.6
Melting point (°C)		17.7	18.0	18.3	19.0	19.0	19.3
Gelling point (°C)		12.0	12.0	12.7	13.0	13.0	13.3
Viscosity (cps)		24.0	24.3	24.9	25.6	25.4	26.8

치의 증가폭은 거의 차이가 없었다.

### 감사의 글

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

### 참고 문헌

1. 白井邦郎 (1978) 食用ゼラチン. 調理科學 **11**, 23-30.
2. 松田皓 (1982) コラ-ゲンの食品への利用. (2) ゼラチンおよびゼラチン分解物お主として. *New Food Industry* **23**, 52-56.
3. 농림수산부 (1994) 농림수산통계연보, pp 140-143, 동양문화인쇄(주), 서울
4. 한국수산회 (1993) 수산년감, pp. 424-431, 진명사, 서울
5. 高橋豊雄, 石野あや子, 田中武夫, 竹井誠, 横山和吉 (1957) 製革原料としてのサメ皮の諸性質について. 東海水研報 No 15, 95-238.
6. 김진수, 조순영, 고신희, 하진환, 신성재, 이응호 (1993) 찰가자미류 껍질로부터 젤라틴 제조를 위한 조건의 검토. 한국농화학회지 **36**, 440-448.
7. 김진수, 조순영, 하진환, 이응호 (1995) 알코올처리에 의한 찰가자미껍질 젤라틴의 기능성 개선. 한국농화학회지 **38**, 129-134.
8. 試薬一般試験法 (1973) 日本工業規格(JIS), K 8004
9. 河村フジ子 (1981) 食品の物性. 第7集(山野善正編), (株)食品資材研究會, 東京, pp. 11-22.
10. Bello, J., H. C. A. Riese and J. R. Vinograd (1956) Mechanism of gelatin. Influence of certain electrolytes on the melting points of gels of gelatin and chemically modified gelatins. *J. Physiol. Chem.* **60**, 1299-1306.
11. 大塚龍郎 (1990) ゲル劑としてのゼラチン. *New Food Industry* **32**, 17-21.
12. 渡瀬峰男 (1982) 食品の物性. 第8集(山野善正編), (株)食品資材研究會, 東京, pp. 51-89.
13. 김진수, 이응호 (1994) 알코올처리에 의한 각시가자미껍질 젤라틴의 기능성 개선. 한국식품과학회지 **26**, 683-689.
14. 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.
15. 河村フジ子, 中島茂代, 森清美 (1976) ゼラチンゲルの特性におよぼす要因について. 第一報. 有機酸, 糖およびペクチンの影響. 家庭學雜誌 **27**, 329-334.
16. 河村フジ子, 中島茂代, 森清美 (1978) ゼラチンゲルの特性におよぼす要因について. 第三報. アルコ-ルの影響. 家庭學雜誌 **29**, 47-51.

#### Effect of Additives on Physical Properties of Dover Sole Skin Gelatin Prepared by Ethanol Fractional Precipitation

Jin-Soo Kim<sup>1\*</sup>, Soon-Yeong Cho<sup>2</sup>, Jin-Hwan Ha<sup>3</sup> and Eung-Ho Lee<sup>4</sup> (<sup>1</sup>Department of Marine Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea; <sup>2</sup>Department of Food Science, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea; <sup>3</sup>Department of Food Science and Technology, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea; <sup>4</sup>Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea)

**Abstract:** Effects of additives on physical properties of dover sole skin gelatin prepared by fractional precipitation with ethanol were investigated to obtain basic data for utilizing as food protein source. Physical properties such as gel strength, melting point, gelling point and viscosity of both ethanol- and non-treated gelatins were improved as ferric ion, sugar and ethanol were added to gelatin sol, but were deteriorated as sodium hydroxide and acids were added. Insignificant difference in effects of physical properties on additives such as ferric ion, sodium chloride, sugar, acids and ethanol between ethanol- and non-treated gelatins were not observed.

\*Corresponding author