

붕장어껍질로부터 젤라틴의 제조 및 그 특성

김진수^{1*} · 임치원² · 김봉호²

¹경상대학교 수산가공학과, ²국립수산진흥원 이용가공실

초록 : 어류껍질을 식용 젤라틴의 원료로 이용할 목적으로 붕장어 껍질을 시료로 한 젤라틴의 제조조건과 적정 조건으로 제조한 젤라틴의 특성에 대하여 검토하였다. 붕장어 껍질 젤라틴의 적정 제조조건은 다음과 같았다. 탈지 붕장어껍질을 1% 수산화칼슘 현탁액에 2일 동안 침지한 다음 수세 및 탈수하고, 전처리 껍질에 대하여 8배의 증류수를 가하여 50°C에서 2시간 동안 추출한 다음 원심분리 및 감압여과한다. 이를 양이온(Amberlite IR 900) 및 음이온(Amberlite 200C) 교환수지로 통과시키고, 이어서 정제 젤라틴용액을 농축한 다음 건조한다. 시제품 붕장어껍질 젤라틴의 겔강도, 졸화온도, 겔화온도 및 색차와 같은 물리적 특성값은 각각 240.5 g, 28.0°C, 21.0°C 및 20.5이었고, 용해도, 지방흡수력, 유화성 및 유화안정성과 같은 기능적 특성값은 각각 56.8%, 1.8 ml/g, 55.0% 및 48.5%이었으며, 수율은 약 49%이었다. 붕장어껍질 젤라틴으로 제조한 유화물을 6% 혼합하여 만든 연제품은 유화물 무첨가 연제품에 비하여 색조를 제외한 개선효과는 없었다. 붕장어껍질 젤라틴을 연제품의 품질개량제로 사용하기 위하여는 제조방법의 개선이나 수식 등의 처리가 이루어져야 하리라 판단되었다.(1996년 3월 25일 접수, 1996년 7월 18일 수리)

서 론

국내 수산가공공장에서는 연간 약 15만톤의 어류껍질이 부산물로 얻어지고 있으나, 일부 만이 사료 및 조미료 등의 원료로 이용되고 있을 뿐이고, 대부분이 폐기되고 있는 실정이다.¹⁾ 그러나 이러한 어류껍질에는 지질, 회분 및 색소 등이 일부 함유되어 있으나, 콜라겐이 주성분이어서 콜라겐 및 이의 유도체인 젤라틴을 적절히 추출할 수 있다면 열가역적 졸 및 겔화의 특성을 이용한 식품용 뿐만이 아니라 의약품 등과 같이 다양하게 이용할 수 있을 것이다.²⁾ 하지만 젤라틴의 주원료로 이용되고 있는 가축껍질과는 달리 어류껍질로부터 젤라틴을 이용하고자 하는 경우 험잡단백질이 붙어 오기 쉬우며, imino acid의 함량이 적어 내열성이 낮음으로 인해 어교에 가까워 그 이용폭이 상당히 좁다.³⁾ 한편 浜田 등⁴⁾은 추출한 상어껍질 젤라틴용액에 에탄올을 처리하여 고품질의 젤라틴을 제조한 바 있고, Bello 등⁵⁾은 젤라틴을 화학적 수식으로 내열성을 개선한 바 있다. 이러한 일면으로 볼 때 대부분이 폐기되고 있는 어류껍질을 고품질의 젤라틴 원료로 이용하기 위하여는 원료의 특성에 맞는 가공조건을 구명한 다음, 적절한 수식에 의해 특성의 개선이 이루어져야 하리라 판단된다. 본 연구에서는 수산물가공 중 다량 양산되는 어류껍질을 고품질의 젤라틴으로 제조하여 수산연제품의 품질개선제와 같이 효율적으로 이용하기 위하여 붕장어껍질을 원료로 하여 원료의 알칼리 처리조건, 젤라틴의 추출조건 및 추출 젤라틴의 정제조건을 젤라틴의 물리적 특성값의 측정으로 검토하였다.

재료 및 방법

재료

(1) 젤라틴의 제조

어류껍질 젤라틴을 제조하기 위하여 1994년 9월에 통영에서 구입한 붕장어(*Astroconger myriaster*, 체장: 296~320 cm, 체중: 32~44 g)껍질을 탈지한 후 수산화칼슘 현탁액에 수세 및 재수세하여 전처리 하였다. 껍질에 증류수를 가한 후 열처리하여 젤라틴을 추출하였고, 이를 원심분리(2,237 x g, 20분) 및 감압여과하여 분리한 다음 양이온(Amberlite IR 900) 및 음이온(Amberlite 200C) 수지에 통과시켜 정제하였다. 정제 젤라틴용액을 농축 전의 부피에 대하여 절반정도로 감압농축한 다음 얇게 퍼서 열풍건조하여 붕장어껍질 젤라틴을 제조하였다.

(2) 연제품의 제조

채육한 고등어육에 물 3배량, 중탄산나트륨 0.4%(w/v) 및 염화나트륨 0.3%를 가하여 수세한 다음 원심탈수한 후 초퍼로서 마쇄하였고, 마쇄된 고등어육에 대하여 설탕 4%, 솔비톨 4%, 중합인산염 0.2%, 글루탐산나트륨 0.2%, 식염 2%, 대두단백질 3% 및 양파가루 0.3%를 첨가하고 고기같이하였다. 고기풀을 충전하고 밀봉한 다음, 자연응고(40°C, 30분)시키고, 가열(90°C, 40분), 냉각 및 재가열(90°C, 10초)하여 연제품을 제조하였다. 이와같은 첨가물의 배합비율로 제조한 유화물 무첨가 연제품을 대조제품으로 하였고, 유화물 첨가 제품은 조직감 및 풍미개선을 위하여 대조제품에 가한 첨가물 외에 유화제로 어류껍질 젤라틴을 사용한 유화물(6%)을 가하여

찾는말 : conger eel skin, gelatin, physical property, processing condition

*연락처자

Table 1. Effect of defatting on the proximate composition and physical properties of conger eel skin gelatin

		Defatted skin	Non-defatted skin
Raw material	Lipid (g/100 g)	1.4±0.6	10.0±0.8
Gelatin ¹⁾	Lipid (g/100 g)	0.7±0.1	1.9±0.2
	Ash (g/100 g)	0.4±0.2	0.3±0.1
	Turbidity (ppm)	Not detected	7.5±0.6
	Gel strength (g) ²⁾	240.5±5.7	198.8±3.3
	Melting point (°C) ²⁾	23.0±0.0	19.3±0.5
	Gelling point (°C) ²⁾	16.0±0.8	12.7±0.5
	Yield (g/100 g)	48.4±1.7	45.1±1.1

¹⁾Fish skin was limed with 1.0% calcium hydroxide at 5°C for 2 days, washed with tap water. Limed skin was extracted at 50°C for 2 hours with 8 volumes of distilled water, and finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air blast(40°C). ²⁾Physical properties of fish skin gelatin were measured at the level of 10% concentration.

제조하였다. 유화물은 6% 젤라틴용액을 교반(5,000 rpm, 1분)하고, 여기에 일정량의 대두유를 첨가하면서 균질화(15,000 rpm, 5분)하여 제조하였다.

방법

(1) 일반성분, 등전점 및 구성아미노산조성

상법에 따라 수분은 상압가열건조법, 조지방은 Soxhlet법, 조단백질은 semimicro-Kjeldahl법, 회분은 건식회화법으로 측정하였다. 등전점은 Hayashi 등의 방법⁶⁾에 따라 1% 젤라틴용액을 Amberlite IRA-400과 Amberlite IR-120의 혼합물에 가한 다음, 교반 및 여과하여 35°C에서 pH를 측정하였다. 구성아미노산조성은 hydroxyproline의 경우 Cunningham⁷⁾의 방법에 따라 비색정량하였으며, 기타 아미노산의 경우 전보⁸⁾와 같이 전처리하여 Spackman 등⁹⁾의 방법에 따라 아미노산자동분석기(LKB 4150-α)로써 측정하였다.

(2) 색조, 탁도 및 중금속함량

색조는 직시색차계(日本電色: model ND-1001DP)로써 측정하여 시료에 대한 명도(L), 적색도(a), 황색도(b) 및 색차(ΔE)로 나타내었고, 탁도는 시료를 0.1% 수용액으로 조제하여 분광광도계(Shimadzu UV-140-02)로써 흡광도(660 nm)를 측정 후 kaolin을 표준용액으로 한 검량곡선으로부터 구하였다.¹⁰⁾ 중금속함량은 습식분해법(AOAC법)¹¹⁾으로 전처리하여 김¹²⁾과 같은 조건으로 원자흡광광도계(Varian AA-875)로써 측정하였다.

(3) 물리적 및 기능적 특성

젤라틴을 파쇄기(대우전자 주, KMF-360)로 분쇄한 다음, 체(18 mesh)로 걸러 시료 분말로 하였다. 물리적 특성은 일본식품공업규격(JIS)¹³⁾에 따라 측정하였다. 기능적 특성은 용해도의 경우 Yamashita 등의 방법¹⁴⁾에 따라, 보수력 및 지방흡수력은 Lin 등의 방법¹⁵⁾으로, 유화성 및 유화안정성은 Wang과 Kinsella의 방법¹⁶⁾에 따라, 그리고 포말성 및 포말안정성은 Sathe와 Salunke의 방법¹⁷⁾에 따라 각각 측정하였다.

(4) 관능검사

시료를 일정한 크기(2 x 2 x 2 cm)로 절단한 다음, 색조, 조식감 및 종합평가에 대하여 5단계 평점법으로 평가한 후 분산분석법¹⁸⁾으로 제품간의 유의차 검정을 실시하였다.

결과 및 고찰

전처리조건

원료 붕장어껍질의 탈지 처리 유무에 따른 젤라틴의 일반성분 및 물리적 특성은 Table 1과 같다. 붕장어껍질의 조지방함량은 10.0%이었으나 탈지 처리후 1.4%로 감소하여 어류껍질 중 조지방함량이 낮은 홍대구껍질(1.5%) 및 명태껍질(1.2%)과 유사하였다. 탈지 처리 붕장어껍질로 제조한 젤라틴의 경우 조지방함량이 0.7%로 식용 젤라틴의 규격인 1% 미만이었으며, 졸은 투명하였다. 하지만 무처리 붕장어껍질로 추출한 젤라틴은 조회분함량이 0.3%이었고, 조지방함량은 1.9%이었으며, 졸은 혼탁하였다. 조회분함량이 낮음에도 불구하고 무처리 젤라틴 졸이 혼탁한 것은 잔존 유지와 젤라틴 간의 유화에 의한 영향 또는 젤라틴의 추출 중 가열에 의한 비콜라겐성 단백질의 석출 등에 의한 영향이라 판단되었다.²⁾ 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도와 같은 물리적 특성값은 탈지 무처리 원료로부터 추출한 젤라틴이 탈지 처리 원료로부터 추출한 젤라틴보다 낮았고, 또한 수율도 물리적 특성값의 경향과 같았다.

수산화칼슘 현탁액의 침지농도를 구명하기 위해 탈지 붕장어껍질을 농도가 다른 수산화칼슘현탁액에 2일간 침지하여 전처리한 다음 추출 및 건조하여 제조한 젤라틴의 일반적 특성, 물리적 특성, 수율 및 아미노산조성은 Table 2와 같다. 수산화칼슘 현탁액의 농도가 1.00%로 될 때까지는 농도의 증가와 더불어 젤라틴의 지질함량은 검화, 제거되어 감소하였으나 그 이상의 농도에서는 차이가 없었고, 회분함량은 농도 1.00%까지는 0.4% 정도로 거의 일정하였으나, 처리농도를 그 이상으로 증가시키는 경우 잔존 수산화칼슘의 영향으로 증가하였다.²⁰⁾ 수산화칼슘 현탁액의 농도에 따른 탁도는 농도 1.00%까지는 농도가 증가할수록 비콜라겐성 물질의 제거율 증가로 점차 투명하였으나, 그 이상의 농도에서는 과도한 수산화칼슘의 사용에 의한 이의 잔존으로 불투명하였다. 수산화칼슘 현탁액의 전처리농도에 따른 젤라틴의 등전점은 콜라겐 자체의 등전점이 pH 8~9 인데 반하여 전처리농도가 증가할수록 감소하여 1.50%의 농도로 전처리한 것은 pH 6.05이었다. 이와같이 전처리 농도가 증가할수록 등전점이 감소하는 것은 수산화칼슘 현탁액으로 전처리시 콜라겐 중의 glutamine 및 asparagine잔기의 amide group 분해와 arginine의 ornithine으로 전환됨으로 인해 carboxyl group이 유리되었기 때문이다.²¹⁾ 한편, 본 실험에서 제조한 붕장어껍질 젤라틴의 등전점은 산업용 젤라틴 소재로 많이 이용되고 있는 알칼리 처리 가축껍질 젤라틴의 등전점인 pH 4.9~

Table 2. Effect of lime concentration on the proximate composition, physical properties and amino acid composition of conger eel skin gelatin¹⁾

	Lime concentration (%)					
	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50
Lipid (g/100 g)	1.8±0.4	1.2±0.1	0.9±0.2	0.7±0.1	0.7±0.1	0.8±0.2
Ash (g/100 g)	0.3±0.2	0.4±0.1	0.4±0.2	0.4±0.2	0.7±0.2	1.0±0.3
Turbidity (ppm)	9.5±1.6	2.5±0.1	1.0±0.5	Not detected	3.8±0.7	5.9±1.0
Isoelectric point	6.65±6.50	6.39±6.28	6.15±6.05	0.04±0.03	0.01±0.01	0.01±0.03
Gel strength (g)	220.4±5.0	227.2±4.4	235.6±1.5	240.5±5.7	238.4±1.8	229.8±2.0
Melting point (°C)	21.0±0.8	21.7±0.5	22.7±0.5	23.0±0.0	23.0±0.0	22.0±0.8
Gelling point (°C)	14.3±0.5	14.3±0.5	15.3±0.5	16.0±0.8	15.7±0.5	14.3±0.8
Yield (g/100 g)	43.3±0.9	45.3±2.1	46.8±2.1	48.4±1.7	50.2±1.7	47.5±1.5
Hydroxyproline	67 ²⁾	69	72	74	75	74
Aspartic acid	41	42	44	47	53	50
Threonine	30	28	23	25	30	25
Serine	46	45	37	41	41	43
Glutamic acid	70	71	75	79	79	80
Proline	98	99	103	105	100	104
Glycine	316	328	335	339	343	341
Alanine	130	132	130	125	127	125
Cysteine	0	0	0	0	0	0
Valine	32	30	22	25	26	25
Methionine	18	16	12	11	14	13
Isoleucine	18	15	20	16	7	12
Leucine	32	28	27	21	23	27
Tyrosine	trace	trace	1	trace	trace	1
Phenylalanine	9	11	15	15	9	10
Lysine	32	28	27	25	25	24
Histidine	13	12	12	9	9	8
Arginine	50	47	46	43	39	38
HDP (%) ³⁾	40.6	41.1	41.1	42.3	42.9	41.6
Imino acid ²⁾	165	168	175	179	175	178

¹⁾Defatted skin was limed with 0.25~1.50% calcium hydroxide at 5°C for 2 days, washed with tap water. Limed skin was extracted at 50°C for 2 hours with 8 volumes of distilled water, and finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air blast(40°C). ²⁾Residues/1,000 residues, ³⁾Hydroxylation degree of proline(HDP)=hydroxyproline x 100/(proline + hydroxyproline)

5.0의 범위⁶⁾ 및 알칼리 처리 찰가자미류 껍질 젤라틴의 등전점인 5.63²²⁾보다 높았는데, 이는 봉장어껍질의 전처리로 수산화칼슘 현탁액의 처리일수가 짧았기 때문이었다.²²⁾ 물리적 특성값은 수산화칼슘 현탁액의 농도가 0.75%로 될 때까지는 농도의 증가에 따라 현저히 증가하였고, 0.75~1.25%의 농도에서는 1.00%가 미미한 정도에서 높았으며, 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하였다. 1.00% 수산화칼슘으로 전처리한 젤라틴의 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도의 경우 각각 240.5 g, 23.0°C 및 16.0°C이었다. 물리적 특성값의 경향과는 달리 수율의 경우는 알칼리용액의 농도가 1.25%까지는 농도가 높을수록 증가하는 경향이였으나, 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하였다. 수산화칼슘 현탁액의 농도에 따른 아미노산조성을 1,000잔기당으로 보면 농도가 증가할수록 glutamic acid 및 aspartic acid은 glutamine 및 asparagine의 amide group 분해로, proline 및 hydroxyproline은 콜라겐의 분자간 및 분자내 섬유물질의 제거로 순도가

향상됨에 따라 증가하였고, 이외에도 젤라틴 구성아미노산의 1/3을 차지하는 glycine 및 phenylalanine도 증가하였으나, lysine, histidine 및 arginine과 같은 염기성 아미노산은 오히려 감소하였다. 젤라틴의 물리적 특성에 지대한 영향을 미치는 imino acid의 조성은 수산화칼슘 현탁액의 농도가 증가할수록 증가하였으나, 1.00% 이상에서는 약간 감소 또는 거의 변화가 없었고, proline의 수산화율도 이와 비슷하였다. 이상의 결과로 미루어 보아 봉장어껍질젤라틴의 제조를 위한 수산화칼슘 현탁액의 적정 처리농도는 1.00%로 사료되었다.

수산화칼슘 현탁액에 침지하는 적정기간을 구명하기 위해 탈지 봉장어껍질을 1.0% 수산화칼슘 현탁액에 침지기간을 달리하여 전처리한 다음 제조한 젤라틴의 일반적 특성, 물리적 특성 및 아미노산조성은 Table 3과 같다. 젤라틴의 조지방함량 및 탁도는 침지 36시간까지는 시간이 경과할수록 감소 및 개선되었으나, 침지기간을 그 이상으로 한 경우 조지방함량은 차이가 없었고,

Table 3. Effect of lime time on the proximate composition, physical properties and amino acid composition of conger eel skin gelatin¹⁾

	Liming time (hour)					
	12	24	36	48	60	72
Lipid (g/100 g)	2.6± 0.3	1.5± 0.4	0.8± 0.2	0.7± 0.1	0.9± 0.4	0.8± 0.4
Ash (g/100 g)	0.3± 0.2	0.5± 0.3	0.4± 0.2	0.4± 0.2	0.5± 0.1	1.0± 0.2
Turbidity (ppm)	11.5± 3.1	5.6± 2.0	1.3± 1.1	Not detected	1.0± 0.7	3.2± 0.3
Isoelectric point	7.12± 0.04	6.72± 0.05	6.42± 0.02	6.28± 0.01	6.09± 0.03	5.91± 0.01
Gel strength (g)	212.8± 7.2	225.1± 6.5	234.5± 4.6	240.5± 5.7	242.1± 5.9	227.7± 5.0
Melting point (°C)	20.0± 0.8	21.3± 0.5	22.7± 0.5	23.0± 0.0	23.0± 0.0	21.7± 0.5
Gelling point (°C)	12.7± 0.5	14.0± 0.8	15.0± 0.8	16.0± 0.8	16.0± 0.8	14.3± 0.5
Yield (g/100 g)	43.5± 1.1	44.8± 1.3	48.0± 0.8	48.4± 1.7	49.1± 0.5	47.0± 1.0
Hydroxyproline	63 ²⁾	68	75	74	75	75
Aspartic acid	39	43	45	47	48	51
Threonine	32	27	27	25	23	28
Serine	45	48	42	41	38	42
Glutamic acid	67	70	76	79	80	79
Proline	95	100	103	105	103	102
Glycine	310	323	333	339	340	338
Alanine	132	124	123	125	129	124
Cysteine	0	0	0	0	0	0
Valine	35	28	32	25	30	27
Methionine	21	18	15	11	13	12
Isoleucine	17	16	17	16	13	12
Leucine	33	28	25	21	18	24
Tyrosine	1	1	trace	trace	trace	trace
Phenylalanine	9	13	13	15	17	14
Lysine	33	30	28	25	23	21
Histidine	15	14	10	9	8	8
Arginine	53	49	46	43	42	43
HDP(% ³⁾)	39.9	40.5	42.1	42.3	42.1	42.4
Imino acid ²⁾	158	168	178	179	178	177

¹⁾Defatted skin was limed with 1.0% calcium hydroxide at 5°C for 12~72 hours, washed with tap water. Limed skin was extracted at 50°C for 2 hours with 8 volumes of distilled water, and finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air blast(40°C). ²⁾Residues/1,000 residues, ³⁾Hydroxylation degree of proline(HDP)=hydroxyproline x 100/(proline%hydroxyproline)

Table 4. Effect of the amount of added water on the solubility, physical properties and Hunter values of conger eel skin gelatin¹⁾

	Added water/skin (V/W)							
	3	4	5	6	7	8	9	10
Solubility (%)	47.5± 1.6	51.4± 1.9	56.5± 2.2	60.3± 2.8	63.1± 0.9	62.5± 0.7	62.0± 1.4	63.4± 1.1
Gel strength (g)	238.5± 6.8	240.4± 3.4	242.5± 3.5	239.9± 4.6	241.7± 9.9	240.5± 5.7	233.0± 2.2	228.0± 2.9
Melting point (°C)	23.0± 0.8	23.0± 0.0	23.0± 0.8	23.0± 0.8	23.0± 0.0	23.0± 0.0	22.3± 0.5	22.0± 0.0
Gelling point (°C)	15.7± 0.5	16.0± 0.8	16.3± 0.5	16.0± 0.0	16.0± 0.0	16.0± 0.8	15.0± 0.0	14.3± 0.5
Hunter value b	2.8± 0.1	3.1± 0.2	2.8± 0.3	2.9± 0.2	3.1± 0.3	3.0± 0.0	3.3± 0.3	3.6± 0.1
Hunter value ΔE	18.9± 0.8	20.4± 0.7	19.5± 0.5	19.9± 0.6	19.3± 0.4	20.5± 0.4	22.5± 0.7	24.8± 1.4
Yield (g/100 g)	36.7± 2.1	39.5± 1.6	41.8± 1.8	45.4± 1.3	47.0± 1.5	48.4± 1.7	48.0± 1.5	48.5± 1.1

¹⁾The limed skin was extracted at 50°C for 2 hours with 3~10 volumes of water, and finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air blast(40°C).

탁도는 60시간 이상 침지하는 경우 줄이 불투명하게 되어 오히려 품질이 저하되었다. 등전점은 침지시간이 경과함에 따라 감소하였다. 젤라틴의 겔강도, 소화온도 및 겔화온도의 경우 침지 48시간까지는 개선효과가 있었고, 침지를 48시간과 60시간 간에는 차이가 없었으며, 그 이상의 침지시간에는 오히려 저하하였다. 침지시간에

따른 수율의 경우 침지 60시간까지는 2.6% 범위에서 서서히 증가하였으나, 그 이후에는 오히려 감소하였다. 수산화칼슘 현탁액에 침지하는 기간에 따른 젤라틴의 아미노산조성은 원료의 침지시간이 경과할수록 염기성 아미노산조성비는 감소하였고, glutamic acid, aspartic acid, glycine, proline, hydroxyproline 및 phenylalanine의

Table 5. Effect of extraction temperature on the physical properties and Hunter values of conger eel skin gelatin¹⁾

	Extraction temperature (°C)						
	40	45	50	55	60	65	70
Gel strength (g)	248.8±6.6	245.3±3.9	240.5±5.7	231.1±3.3	223.2±3.3	209.6±6.8	180.8±10.9
Melting point (°C)	23.7±0.5	23.3±0.5	23.0±0.0	22.0±0.0	21.3±0.5	19.7±0.5	16.7±0.5
Gelling point (°C)	16.7±0.5	16.3±0.5	16.0±0.8	14.7±0.5	13.7±0.5	12.3±0.5	9.0±0.0
Hunter value b	2.8±0.2	2.7±0.1	3.0±0.0	3.1±0.1	3.3±0.3	3.7±0.1	4.1±0.2
Hunter value ΔE	19.6±0.5	18.9±0.3	20.5±0.4	21.3±0.5	21.9±1.1	22.8±0.5	23.9±0.6
Yield (g/100 g)	8.8±2.0	23.6±3.5	48.4±1.7	49.2±1.5	60.8±1.1	65.2±3.0	68.1±2.1

¹⁾The limed skin was extracted at 40~70°C for 2 hours with 8 volumes of water, and finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air blast(40°C).

Table 6. Effect of extraction time on the physical properties and Hunter values of conger eel skin gelatin¹⁾

	Extraction time (min)				
	60	90	120	150	180
Gel strength (g)	245.9±5.7	241.1±3.4	240.5±5.7	234.6±2.9	217.2±3.7
Melting point (°C)	23.3±0.5	23.0±0.0	23.0±0.0	22.3±0.5	20.7±0.5
Gelling point (°C)	16.7±0.5	16.3±0.5	16.0±0.8	15.3±0.5	13.0±0.0
Hunter value b	2.8±0.1	3.0±0.2	3.0±0.0	3.2±0.1	3.5±0.2
Hunter value ΔE	19.1±0.3	19.7±0.5	20.5±0.4	21.0±0.8	22.4±0.5
Yield (g/100 g)	18.9±1.9	37.2±5.1	48.4±1.7	50.7±3.8	61.8±1.5

¹⁾The limed skin was extracted at 50°C for 1~3 hours with 8 volumes of water, and finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air blast(40°C).

조성비는 증가하였다. 또한 imino acid 조성비 및 pro-line의 수산화율은 침지 36시간까지는 증가하였으나, 그 이상의 침지시간에는 차이가 없었다. 이상의 결과로 미루어 보아 1.0% 수산화칼슘 현탁액에 침지하는 적정기간은 48~60시간이었다.

추출조건

전처리 껍질에 대하여 가수량을 달리하여 추출 및 건조한 젤라틴의 물리적 특성, 색조 및 수율은 Table 4와 같다. 첨가수량이 증가할수록 용해도 및 수율은 증가하여 용해도의 경우 첨가수량 7배에서 63.1%, 수율의 경우 첨가수량 8배에서 48.4 g/100 g이었고, 그 이상에서는 용해도의 개선 효과 및 수율의 증가는 없었다. 겔강도, 졸화온도, 겔화온도 및 황색도의 경우 첨가수량 8배까지는 거의 변화가 없었으나, 그 이상에서는 물리적 특성값은 저하하였고, 헌터 색조의 경우 진하여졌다. 이러한 결과는 용해도의 경우 추출한 젤라틴용액의 농도가 높으면 추출 후 젤라틴분자 간에 어느 정도의 결합이 형성되어 있는 상태에서 건조공정에 의하여 단지 수분 만이 제거되었기 때문이며, 수율의 경우 정제를 위하여 실시하는 음이온 및 양이온 수지통과공정과 농축공정에서 젤라틴 추출용액의 점도가 높아 일부가 손실되었기 때문이었다. 물리적 특성 및 색조의 경우 과다한 첨가수량으로 건조공정에서 장시간 소요되어 일부의 젤라틴이 저분자화되었기 때문이라 생각되었다.²³⁾ 이상의 결과로 미루어 볼 때 적정 첨가수량은 8배라

판단되었다.

전처리 봉장어껍질에 대하여 8배의 증류수를 가하고 추출온도를 달리하여 제조한 젤라틴의 물리적 특성, 색조 및 수율은 Table 5와 같다. 추출온도가 상승할수록 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도는 저하하였으나, 수율은 증가하였고, 그 변화폭은 물리적 특성의 경우 50°C까지는 미미하였으나, 그 이상의 온도에서는 컷다. 이와는 달리 수율의 경우 50°C까지는 급격히 증가하였으나, 그 이상의 온도에서는 완만하였다. 헌터 색조의 경우 50°C까지는 추출온도가 상승하여도 차이가 없었으나, 그 이상의 온도에서는 온도 상승에 따라 진하였는데, 이는 추출온도의 상승으로 추출 중 젤라틴분자의 저분자화 때문이라 판단되었다. 이상의 결과로 미루어 보아 봉장어껍질로부터 경제성을 고려한 고품질의 젤라틴을 추출하기 위한 적절한 온도는 50°C로 사료되었다.

전처리한 봉장어껍질에 대하여 8배의 증류수를 가한 후 50°C에서 시간을 달리하여 추출한 젤라틴의 물리적 특성, 색조 및 수율은 Table 6과 같다. 물리적 특성 및 색조의 경우 추출시간이 120분 소요될 때까지는 시간이 경과하여도 큰 차이가 없었으나 그 이상의 시간을 소요하여 추출하는 경우 특성이 저하하였거나 색조가 진하게 되어 품질이 저하하였다. 추출시간에 따른 젤라틴의 수율은 시간이 경과함에 따라 증가하였고, 60분 및 90분동안 추출한 젤라틴이 120분동안 추출한 젤라틴에 비하여 크게 낮았고, 120분 및 150분동안 추출한 젤라틴간의 차이는 2.3% 정도로 미미하였으며, 120분동안

Table 7. Effect of pH of solution for the extraction on the physical properties and Hunter values of gelatin¹⁾ from conger eel skin

	pH of solution							
	3	4	5	6	7	8	9	10
Gel strength (g)	147.3± 3.7	197.5± 6.9	220.6± 6.6	240.5± 8.2	238.7± 6.7	232.3± 4.2	216.4± 4.8	200.5± 5.9
Melting point (°C)	12.7± 0.5	18.3± 0.5	21.0± 0.8	23.0± 0.0	23.0± 0.0	22.0± 0.0	20.7± 0.5	18.7± 0.5
Gelling point (°C)	5.7± 0.5	11.3± 0.5	13.3± 0.5	16.0± 0.0	15.7± 0.5	15.0± 0.8	13.0± 0.0	11.7± 0.5
Hunter value b	5.2± 0.2	4.2± 0.3	3.1± 0.2	2.9± 0.1	3.1± 0.4	3.5± 0.4	3.9± 0.2	4.1± 0.3
Hunter value ΔE	24.0± 1.3	22.9± 0.2	20.5± 0.7	20.6± 0.5	21.0± 0.4	21.0± 0.6	22.8± 0.8	23.5± 0.5
Yield (g/100 g)	55.9± 5.1	53.7± 3.1	50.3± 2.5	48.0± 1.1	47.5± 1.5	49.1± 1.3	50.0± 1.6	52.3± 2.0

¹⁾The limed skin was extracted at 50°C for 2 hours with 8 volumes of water, and finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air blast(40°C).

Table 8. Comparison of proximate composition, isoelectric point, heavy metal contents and amino acid composition among conger eel skin gelatin, yellowfin sole skin gelatin and pork skin gelatin

	Conger eel skin gelatin	Yellowfin sole skin gelatin ¹⁾	Pork skin gelatin
Moisture (g/100 g)	8.5± 0.5	8.4± 0.6	10.1± 1.3
Protein (g/100 g)	90.4± 2.1	89.8± 0.7	87.6± 0.8
Lipid (g/100 g)	0.7± 0.1	0.8± 0.3	1.0± 0.2
Ash (g/100 g)	0.4± 0.2	0.8± 0.1	1.1± 0.4
Isoelectric point	6.28± 0.01	5.54± 0.04	4.82± 0.06
Heavy metal Cd (ppm)	Not detected	Not detected	Not detected
Pb (ppm)	0.15	0.27	0.38
Cu (ppm)	0.89	1.00	0.74
Zn (ppm)	0.70	1.03	0.58
Amino acids ²⁾			
Hydroxyproline	74	68	103
Aspartic acid	47	55	48
Threonine	25	30	18
Serine	41	50	34
Glutamic acid	79	77	80
Proline	105	100	133
Glycine	339	315	319
Alanine	125	103	114
Cysteine	0	0	0
Valine	25	28	23
Methionine	11	14	3
Isoleucine	16	19	9
Leucine	21	34	25
Tyrosine	trace	trace	trace
Phenylalanine	15	18	12
Lysine	25	30	25
Histidine	9	11	5
Arginine	43	50	47
Imino acid ³⁾	179	168	236

¹⁾Fish skin was limed with 1.5% calcium hydroxide at 5°C for 5 days, washed thoroughly with tap water, extracted with 6 volumes of distilled water to dehydrated skin for 3 hours at 50°C and then bleached with 3% activated carbon, and finally, the evaporated gelatin solution was dried by hot-air blast(40°C). ²⁾Residues/1,000 residues. ³⁾Hydroxylation degree of proline(HDP)=hydroxyproline x 100 / (proline + hydroxyproline)

추출한 젤라틴과 180분동안 추출한 젤라틴간의 차이는 13.4%로 컸다. 하지만 120분 이상 추출하는 경우 수율은 아주 높았으나 젤라틴의 품질을 좌우하는 물리적 특성이 상당히 낮아 젤라틴을 추출하기 위한 적정 추출시간은 120분이라 판단되었다.

전처리한 붕장어껍질에 대하여 pH가 다른 8배의 용액으로 제조한 젤라틴의 물리적 특성, 색조 및 수율의 변화는 Table 7과 같다. 물리적 특성 및 색조의 경우 추출용액의 pH가 6으로 될 때까지는 pH가 증가할수록 개선되었으나, 추출용액의 pH가 6 및 7로 추출한 젤라틴간에는 차이가 없었고 그 이상의 pH로 조정된 용매로 추출한 젤라틴은 오히려 저하하였다. 물리적 특성 및 색조의 변화폭은 pH 6~7의 용액으로 추출한 것이 가장 적었고 다음으로 산성측 용액으로 추출한 것, 알칼리측 용액으로 추출한 것의 순이었다. 白井²⁾은 콜라겐으로부터 젤라틴을 추출하는 과정중 이미 추출된 젤라틴은 가열에 의해 급속히 저분자화되었고, 또한 그 속도는 추출용액의 pH가 중성인 경우가 가장 느렸고, 다음으로 알칼리로 조정된 경우이었으며, 산성측으로 조정된 경우는 상당히 신속히 진행되었다고 보고한 바 있다. 수율은 pH 6~7로 조정된 용액으로 추출한 것보다 산성 및 알칼리성으로 조정된 용액으로 추출한 것이 높았다. 이상의 결과로 미루어 볼 때 붕장어껍질로부터 젤라틴을 추출하기 위한 용액의 pH는 6~7의 범위가 적절하리라 판단되어 이후의 공정에서 추출용액은 별도의 pH 조정없이 증류수를 그대로 사용하였다.

붕장어껍질 젤라틴의 특성

구명한 조건에 의해 제조한 붕장어껍질 젤라틴의 일반성분, 등전점, 중금속함량 및 아미노산조성은 Table 8과 같다. 붕장어껍질 젤라틴의 일반성분은 수분의 경우 10% 내외, 단백질의 경우 90% 내외, 지질의 경우 0.8% 내외 및 회분의 경우 0.5% 내외로 각시가자미껍질 젤라틴 및 시판 젤라틴과 차이가 없었다. 등전점은 시판 젤라틴이 pH 4.82로 가장 낮았고, 다음으로 각시가자미껍질 젤라틴이 pH 5.54이었으며, 붕장어껍질 젤라틴이 pH 6.28로 가장 높았다. 이는 콜라겐 분자간 및 분자내 가교결합을 절단하여 이물질 제거 및 콜라겐의 추출을

Table 9. Comparison of physical properties and Hunter values among conger eel skin gelatin, yellowfin sole skin gelatin and pork skin gelatin

	Conger eel skin gelatin	Yellowfin sole skin gelatin	Pork skin gelatin
Gel strength (g)	240.5±5.7	244.6±9.1	270.7±7.3
Melting point (°C)	23.0±0.0	16.7±0.5	32.0±0.0
Gelling point (°C)	16.0±0.8	12.0±0.0	27.0±0.0
Hunter value b	3.0±0.0	2.7±0.2	2.8±0.4
Hunter value ΔE	20.5±0.4	17.9±0.3	21.2±0.5

Table 10. Comparison of functional properties between conger eel skin gelatin and pork skin gelatin

	Conger eel skin gelatin	Pork skin gelatin
Solubility (%)	56.8±2.3	66.3±1.5
Water holding capacity (%)	263.0±12.2	308.4±6.7
Oil binding capacity (ml of oil/g)	1.8±0.1	1.8±0.2
Emulsifying activity (%)	55.0±1.7	60.8±3.5
Emulsifying stability (%)	48.5±2.4	52.8±2.9
Foam expansion	3.25±0.06	3.14±0.14
Foam stability	2.00±0.14	0±0.00

Table 11. Hunter values, textural properties and sensory evaluation of emulsion curd-added mackerel surimi gel

	Product (C) ¹⁾	Product (E)
Hunter values L	53.1±1.2	58.0±1.5
a	0.6±0.3	0.3±0.3
b	12.9±0.7	13.1±0.4
ΔE	44.9±1.0	40.3±1.4
Jelly strength (g·cm)	671±11	593±12
Color	2.3 ^a	3.0 ^b
Sensory Texture	3.3 ^a	3.0 ^a
Overall acceptance	3.1 ^a	2.9 ^a

¹⁾Product C was not added emulsion curd to surimi. Product E was added emulsion curd to surimi. ²⁾Five Scales: 5; very good, 3; acceptance, 1; very poor The same letters indicate insignificant difference at the 5% level using Duncan's multiple range test.

용이하게 하기 위하여 실시하는 수산화칼슘 현탁액에 침지하는 기간의 차이 때문이라 생각되었다.²¹⁾ 젤라틴을 식용으로 이용하는 경우 중금속은 총 50 ppm 이하이어야 하고, 비소 및 카드뮴은 검출되지 않아야 하며, 납은 5 ppm 이하, 구리는 30 ppm 이하, 아연은 50 ppm 이하로 검출되어야 하는데²³⁾ 본 붕장어껍질 젤라틴의 경우 각 시가지미겔질 젤라틴 및 돼지껍질 젤라틴과 같이 함량이 모두 1.0 ppm 이하 이거나 검출되지 않았다. 붕장어껍질 젤라틴의 아미노산조성은 젤라틴의 구성아미노산 중 약 1/3을 구성하고 있는 glycine이 339잔기로 각시가지미겔질 젤라틴 및 시판 젤라틴보다 높았고, lysine, histidine 및 arginine과 같은 염기성 아미노산의 조성비는 각시가지미겔질 젤라틴보다는 낮았으나 시판 젤라틴과는

유사하였다. 젤라틴의 물리적 특성을 좌우하는 imino acid 조성비는 붕장어껍질 젤라틴이 179잔기로 각시가지미겔질 젤라틴의 168잔기보다는 높았으나 시판 돼지껍질 젤라틴보다는 확연히 낮았다.

구명한 조건에 의하여 제조한 붕장어껍질 젤라틴의 물리적 특성 및 색조는 Table 9와 같고, 기능적 특성은 Table 10과 같다. 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도와 같은 물리적 특성값은 붕장어껍질 젤라틴이 각시가지미겔질 젤라틴보다 확연히 높아 어류겔질 젤라틴으로서는 상당히 고품질에 속하였으나 다용도 산업용으로 이용되고 있는 가축겔질 젤라틴보다는 약간 낮았다. 기능적 특성값은 붕장어껍질 젤라틴이 시판 돼지껍질 젤라틴에 비하여 용해도, 보수력, 유화성 및 유화안정성은 낮았고 지방흡수력은 차이가 없었으며, 거품성 및 거품안정성은 오히려 우수하였다. 이상의 물리적 특성 및 기능적 특성의 결과로 미루어 보아 붕장어껍질 젤라틴을 실제 어교와 같은 공업용 이외의 산업용으로서 사용하고자 하는 경우 젤라틴의 가공공정 개선이나 추출한 젤라틴의 수식처리 등의 개선이 이루어져야 하리라 판단되었다.

붕장어껍질 젤라틴으로 제조한 유화물 첨가 연제품의 품질

헌터 색조는 유화물 첨가제품이 유화물 무첨가 제품에 비하여 유화물의 영향으로 명도 및 황색도는 증가하였고, 적색도 및 색차는 감소하였다. 젤리강도는 유화물 무첨가 제품이 671 g·cm인데 비하여 젤라틴으로 제조한 유화물 첨가 제품이 593 g·cm으로 저하하였다. 이와같은 결과는 젤라틴으로 제조한 유화물의 경우 유화안정성이 낮아 표면으로 지질이 상당히 유리되었기 때문이었다. 관능검사 결과 색조는 유화물처리 제품이 유화물 무처리 제품에 비하여 색조가 연하여 약간 개선되었으나, 유화물 첨가 유무에 의한 연제품의 조직감 및 총괄평가는 차이가 없었다. 이상의 결과로 미루어 보아 붕장어껍질 젤라틴을 연제품의 품질개선제로 이용하기 위하여는 가공공정의 개선이나 수식처리 등이 이루어져야 하리라 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제(신진교수) 연구비에 의하여 연구된 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 한국수산학회 (1993) 수산년감, pp 423-431, 진흥사, 서울.
2. 白井邦郎 (1978) 食用ゼラチン. 調理科學, 11, 23-30.
3. 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.
4. 浜前盛承 (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.
5. 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.
 6. Hayashi, R., Y. Kawamura, T. Ohtsuka, and N. Itoh (1990) Preparation of amidated gelatins and their physicochemical properties. *Agric. Biol. Chem.* **54**, 2213-2218.
 7. Cunningham, L. W. (1982) *Methods in enzymology*. vol. 82. Academic Press, New York, pp. 375-380.
 8. 김진수, 조순영 (1996) 수식 어류껍질 젤라틴을 이용한 수산연제품의 품질개선. 1.젤라틴의 원료로서 연근해산 수산물껍질의 검색. 한국농화학회지 **39**, 134-139.
 9. Spackman, D. H., W. H. Stein, and S. Moore (1958) Automatic recording apparatus for use in the chromatography of amino acid. *Anal. Chem.*, **30**, 1190-1206.
 10. 日本藥學會編 (1980) 衛生試驗法註解. 金原出版(株), 東京, pp. 62-63.
 11. AOAC (1985) Official method of analysis. 14th ed., Assoc. Offic. Agr- Chemist, Washington, D. C., pp. 164-165.
 12. 김진수 (1992) 어피젤라틴의 기능성 개선. 부산수산대학교 대학원 박사학위논문
 13. 試藥一般試驗法 (1973) 日本工業規格(JIS), K 8004.
 14. Yamashita, M., S. Arai, S. Kokubo, K. Aso and M. Fujimaki (1975) Synthesis and characterization of a glutamic acid enriched plastein with greater solubility. *Agr. Food Chem.* **23**, 27-30.
 15. Lin, M. J., E. S. Humbert, and F. W. Sosulki (1974) Certain functional properties of sunflower meal products. *J. Food Sci.* **39**, 368-370.
 16. Wang, J. C. and J. E. Kinsella (1976) Functional properties of novel protein: Alfalfa leaf protein. *J. Food Sci.* **41**, 286-292.
 17. Sathe, S. K. and D. K. Salunkhe (1981) Funtional properties of the great northern bean(*phaseolus vulgaris* L.) protein: Emulsion, foaming, viscosity and gelation properties. *J. Food Sci.* **46**, 71-74.
 18. Duncan, D. B. (1955) Multiple range and multiple F tests. *Biometrics* **11**, 1-6.
 19. 松田皓 (1982) コラー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.
 20. 片野周次, 和線滿 (1960) ゼラチン. *New Food Industry*, **2**, 32-37.
 21. 中西武雄, 藤券正生, 安藤則秀, 佐藤泰, 中村郎 (1972) 畜産物利用學. 朝倉書店, 東京, pp 201-243.
 22. 김진수, 조순영, 고신호, 하진환, 신성재, 이용호 (1993) 찰가자미껍질로부터 젤라틴 제조를 위한 조건의 검토. 한국농화학회지 **36**, 440-448.
 23. 松田皓, 山田知代子 (1965) ゼラチン食品化學的研究 (第1報). 市販食品用ゼラチンの物理的性質と化學成分. 營養と食糧 **18**, 241-244.

Preparation and properties of gelatin from conger eel skin

Jin-Soo Kim,^{1*} Chi-Won Ihm² and Poong-Ho Kim² (¹Department of Marine Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea; ²Food Processing Section, Fisheries Research and Development Agency, Yangsan 626-900, Korea)

Abstract: To prepare edible skin gelatin of conger eel such as material for quality improvement of surimi gel, the defatted skin was limed with 1% calcium hydroxide at 5°C for 2 days, washed thoroughly with tap water, extracted with 8 volumes of distilled water to dehydrated skin for 2 hours at 50°C. The gelatin extract was centrifuged, filtered and then passed through anion(Amberlite 200C) and cation (Amberlite IR 900) resins. The purified gelatin solution was evaporated and dried by hot-air blast(40°C). The gelatin prepared by above condition had the highest quality as revealed by physical property values i.e. 240.5 g in gel strength, 28.0°C in melting point and 21.0°C in gelling point. Funtional property values were 56.8% in solubility, 1.8 ml/g in oil binding capacity, 55.0% in emulsifying capacity and 48.5% in emulsifying stability. jelly strength and sensory evaluation of surimi gel from fish with red muscle were not improved by addition of emulsifying curd from conger eel skin gelatin as emulsifier. Therefore, the conger eel skin gelatin requires a suitable modification of functional group and improvement of processing operation to utilize as a material for quality improvement of surimi gel.

*Corresponding author