

에탄올처리 찰가자미류껍질 젤라틴의 물리적 특성에 대한 겔화조건의 영향

김진수^{1*} · 조순영² · 하진환³ · 이정석⁴ · 이응호⁴

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

초록 : 에탄올처리 찰가자미류껍질 젤라틴의 젤라틴농도, pH, 정치온도 및 시간과 같은 겔화조건에 대한 물리적 특성 및 색조의 변화를 측정하였다. 젤라틴의 농도가 증가할수록 겔강도, 녹는점과 같은 물리적 특성은 증가하였고, 일정농도에서의 이러한 값들은 에탄올처리한 젤라틴이 무처리한 젤라틴에 비하여 컸다. 젤라틴 졸의 pH가 에탄올처리한 젤라틴의 경우 6.0일 때, 무처리한 젤라틴의 경우 5.0일 때, 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도가 가장 높았고, 이를 벗어난 pH 5.0~7.0의 범위에서는 서서히 감소하였으며, pH 5.0이하 및 pH 9.0이상에서는 급격히 감소하였다. 젤라틴 졸을 겔화시키기 위하여 정치시키는 온도의 경우 낮을수록, 정치시키는 시간의 경우 길어질수록 겔강도 및 졸화온도는 높았다. 겔화조건을 동일하게 하였을 때 에탄올처리한 젤라틴이 무처리한 젤라틴보다 물리적 특성값이 높게 나타났다(1995년 2월 16일 접수, 1995년 4월 6일 수리).

서 론

근년 생활수준의 향상 및 생활환경의 변화 등으로 식품에 대한 기호도가 다양화되어 이에 부응하는 가공식품의 개발이 절실한 실정이다. 젤라틴은 일반 단백질과는 달리 열 가역적으로 자유로이 졸(sol)-겔(gel)로의 전환이 가능하여 젤리나 스프와 같은 가공식품을 제조하기 위한 식품소재로서 적절하다.¹⁾ 하지만 서구의 경우 예로부터 축산물의 식용 기회가 많아, 자연히 부산물로 다량의 가축껍질이나 뼈가 발생하여 젤라틴제조를 위한 원료 수급에 어려움이 없지만, 우리나라의 경우 축산물보다는 수산물을 식용할 기회가 많고 또한 식용하고 있는 축산물도 수입 의존도가 높아서 축산부산물의 발생량이 적어 젤라틴제조 원료로 축산부산물을 만을 사용하기에는 원료 수급에 상당히 어려움이 예상되어 일부 원료를 서구권에서 수입하여야 할 것이다.²⁾ 그리고 콜라겐이 주성분으로 구성되어 있어 젤라틴의 추출원료로 고려하여 볼 수 있는 어류껍질의 경우 우리나라에서는 수산식품 가공중 연간 약 15만톤이나 부산되지만³⁾ 험잡단백질의 함량이 많고, imino acid의 함량이 낮아⁴⁾ 젤라틴의 추출원료로 이용되지 못하고 폐기되어 환경오염을 야기시키고 있다. 따라서 저자들은 전보^{5,7)}에서 어류껍질로부터 추출한 젤라틴을 식품소재로 이용하기 위하여 추출한 찰가자미류껍질 젤라틴용액에 에탄올을 최종농도가 30%가 되도록 가하고 0°C에서 12시간동안 분별침전시킨 결과 에탄올 무처리 젤라틴에 비하여 수율은 감소하였으나, 겔강도의 경우 약 40g, 졸화온도 및 겔화온도의 경우 각각 약 3°C정도 높게 나타났고, 보수력, 유화안정성, 거품성 및 거품안정성과 같은 가

공적성이 개선된 찰가자미류껍질 젤라틴을 제조할 수 있었다.

본 연구에서는 에탄올처리에 의하여 물리적 특성 및 기능적 특성이 개선된 찰가자미류껍질 젤라틴을 보다 효율적으로 이용할 목적으로 에탄올처리 찰가자미류껍질 젤라틴의 물리적 특성에 대한 겔화조건의 영향을 기존제품과 비교하여 검토하였다.

재료 및 방법

젤라틴의 제조 및 시료 조제

찰가자미(*Microstomus pacicus*)의 껍질을 해동한 후 1.0% 수산화칼슘용액(5°C)에 4일간 침지하고, 이어서 교반하면서 흐르는 물에 2일간 담그어 둔 다음, 탈수껍질에 대하여 5배의 증류수를 가하여 50°C에서 3시간 동안 추출하였다. 추출용액은 원심분리(16,000×g)하여 감압여과한 후 여액에 대하여 3%의 활성탄을 처리하여 탈색 및 탈취하였다. 에탄올 무처리 젤라틴의 경우 활성탄처리 젤라틴용액을 부피가 약 절반정도가 되도록 감압농축한 다음 농축액을 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.

젤라틴 졸의 농도 및 pH 변화에 따른 겔강도 및 졸화온도의 측정을 위한 시료는 젤라틴 졸을 5°C에 24시간 정치한 다음 겔로 조제하여 사용하였고, 이 때 pH의 조정은 0.1N HCl 및 0.1N NaOH를 이용하였다. 젤라틴 졸의 정치온도에 따른 겔강도 및 졸화온도의 측정을

찾는말 : 찰가자미류껍질 젤라틴, 물리적 특성, 겔화조건
*연락처

위한 시료는 젤라틴 졸을 5°C 및 10°C에서 각각 24시간 동안 정치한 다음 겔로 조제하여 시료로 사용하였고, 정치시간에 따른 겔강도 및 졸화온도의 측정을 위한 시료는 젤라틴 졸을 5°C에 두고 12시간 간격으로 시간을 달리하여 겔화시킨 다음 시료로 사용하였다.

물리적 특성 및 색조의 측정

물리적 특성의 측정은 일본공업규격(JIS)⁹⁾에 따라 실시하였다. 졸화온도는 조제한 시료용액 10 ml를 3조의 시험관(직경 15 mm, 길이 178 mm)에 가하고, 5°C에서 24시간 동안 정치하여 겔화시킨 다음 겔에 약 1g의 magnetic stirrer bar를 얹은 후 순환식 냉동항온수조(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 유동상태를 살펴보면서 모세관으로 유동이 있는 경우 온도를 낮추어 최종적으로 졸 전체의 유동성이 없어질 때의 온도로 하였다. 겔강

도는 조제한 시료용액 50 ml를 비이커에 넣고 냉장고에서 12시간 동안 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.

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

에탄올 처리하여 얻어진 찰가자미껍질 젤라틴의 농도 변화에 따른 물리적 특성 및 색조의 변화는 Table 1과 같다. 에탄올 처리의 유무에 관계없이 찰가자미껍질 젤라틴은 농도의 증가에 따라 물리적 특성이 증가하였는데, 그 중에서도 겔강도의 경우 젤라틴 농도의 제곱근에 비례하여 증가하였고, 이때 비례상수는 에탄올 처리한

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

		Gelatin concentration(%)				
		5.0	7.5	10.0	12.5	15.0
Non treated gelatin	Gel strength (g)	—*	137.9	182.3	225.6	250.3
	Melting point (°C)	—	10.7	15.0	18.0	19.7
	Gelling point (°C)	—	5.0	9.0	12.0	13.3
	Hunter value b	—	3.6	3.8	3.9	3.8
	Hunter value ΔE	—	20.1	24.8	25.9	27.2
Ethanol treated gelatin	Gel strength (g)	140.5	179.4	223.0	249.4	279.9
	Melting point (°C)	11.0	14.7	17.7	19.7	21.0
	Gelling point (°C)	5.7	9.0	12.0	13.0	15.7
	Hunter value b	2.0	2.3	2.2	2.5	2.3
	Hunter value ΔE	13.1	15.3	17.5	18.8	19.6

*No gelation

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

		pH in sol							
		3	4	5	6	7	8	9	10
Non treated gelatin	Gel strength (g)	—*	155.4	186.5	180.8	178.4	169.2	152.4	136.4
	Melting point (°C)	—	12.7	15.3	15.0	14.7	14.0	12.3	10.3
	Gelling point (°C)	—	7.0	9.3	8.7	8.7	8.3	7.0	5.0
	Hunter value b	—	4.0	3.8	3.8	3.8	3.8	4.0	4.0
	Hunter value ΔE	—	24.5	24.8	24.8	24.5	24.6	24.5	24.6
Ethanol treated gelatin	Gel strength (g)	133.2	167.4	216.4	223.4	221.5	198.4	185.5	160.4
	Melting point (°C)	10.3	13.7	17.3	17.7	17.3	16.0	15.0	13.0
	Gelling point (°C)	5.0	8.0	11.7	12.0	12.0	10.3	9.3	7.3
	Hunter value b	2.4	2.4	2.2	2.2	2.4	2.2	2.2	2.2
	Hunter value ΔE	17.5	17.3	17.3	17.5	17.2	17.5	17.4	17.5

*No gelation

찰가자미껍질 젤라틴이 102.2이었고, 무처리한 젤라틴이 77.3이었다. 젤라틴 농도의 증가에 따른 물리적 특성의 증가는 농도가 증가함에 따라 젤라틴 분자간의 거리가 밀접하게 되고, 이로 인해 분자들의 운동이 상대적으로 적어져 가교형성이 용이하게 되었기 때문이라 판단된다.⁹⁾ 한편 白井¹⁰⁾은 분자량이 큰 젤라틴일수록 겔강도 및 졸화온도는 높았다고 보고하였다. 색조의 경우 젤라틴의 농도가 증가할수록 황색도는 거의 변화가 없었으나, 색차는 물리적 특성의 경향과 같이 증가하였다.

젤라틴 졸의 pH

젤라틴 졸의 pH 변화에 따른 찰가자미껍질 젤라틴의 겔강도, 졸화온도, 겔화온도 및 색조의 변화는 Table 2와 같다. 젤라틴 졸의 pH 변화에 따른 젤라틴의 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도의 변화 경향은 에탄올처리 제품과 무처리 제품 간에 차이가 있었다. 에탄올 무처리 젤라틴은 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도가 pH 5.0에서 가장 높았고, 이를 벗어난 pH 5.0~7.0범위에서는 pH가 상승할수록 약간씩 감소됨, 그리고 그 이하 또는 그 이상의 pH에서는 급격히 감소를 하였으며, pH 3.0에서는 겔화되지 않았다. 이와는 달리 에탄올처리 찰가자미껍질 젤라틴의 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도는 pH 5.0에서 보다 오히려 pH 6.0에서 가장 높았으며, 역시 이를 벗어난 pH 5.0 및 pH 7.0에서는 이보다 약간 감소하는 결과를 나타내어, 에탄올 무처리 젤라틴과 비교하여 겔

강도, 졸화온도 및 겔화온도의 최고값을 나타내는 졸의 pH가 1정도 상승하였다. 전보⁷⁾에서 살펴 본 등전점은 에탄올처리 젤라틴의 경우 pH 6.46, 에탄올 무처리 젤라틴의 경우 pH 5.65로 에탄올처리 젤라틴의 등전점이 무처리 젤라틴 등전점보다 약 1 정도 높았다. 따라서 이들 두 젤라틴 간의 졸의 pH 변화에 따른 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도의 변화 경향의 차이는 등전점도 하나의 요인이 되리라 생각된다. 에탄올처리 유무에 관계없이 두종류의 젤라틴 모두 pH 5.0~7.0의 범위를 벗어나면 물리적 특성은 급격히 감소 하였고 염기성 쪽보다는 산성 쪽에서 감소폭이 컸다. 이는 산성 쪽에서 산분해에 의해 젤라틴이 저분자화 되었기 때문이라 생각된다.¹¹⁻¹²⁾ 젤라틴 졸의 pH 변화에 따른 겔의 색조는 큰 차이가 없었다.

정치온도

겔화를 위한 정치온도의 차이에 따른 에탄올처리 찰가자미껍질 젤라틴의 겔강도, 졸화온도 및 색조의 변화는 Table 3과 같다. 에탄올처리 찰가자미껍질 젤라틴의 겔강도 및 졸화온도는 겔화를 위한 정치온도가 낮을수록 높았다. 그러나 에탄올 무처리 찰가자미껍질 젤라틴의 경우 5℃에서 정치한 겔의 강도는 182.3g이었으나 10℃에서 정치한 것은 겔화하지 않았다. 일반적으로 젤라틴 졸을 정치하여 일정온도 이하로 냉각하는 경우 젤라틴 분자중 고분자는 운동성이 억제되면서 분자의 열운동에 비하여 분자간의 상호작용이 상대적으로 크게 되면서 콜라겐의 가교와는 차이가 있는 약한 가교가 형성되고 이로 인해 젤라틴 졸은 유동성을 잃고 큰 망목의 응집체인 겔로 된다. 정치 온도의 차이에 따른 겔강도 및 졸화온도의 차이는 온도를 낮게 할수록 분자의 열운동에 비하여 분자간의 상호작용이 상대적으로 크게 되어 신속히 진행되었기 때문이라 생각된다.¹³⁾ 에탄올처리 젤라틴 간에는 겔화를 위한 정치온도의 차이에 따른 색조의 차이는 없었다.

정치시간

겔화를 위한 정치시간의 차이에 따른 에탄올처리 찰

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

	Non treated gelatin		Ethanol treated gelatin	
	5℃	10℃	5℃	10℃
Gel strength (g)	182.3	—*	223.0	144.3
Melting point (℃)	15.0	—	17.7	11.3
Hunter value b	3.8	—	2.2	2.2
Hunter value ΔE	24.8	—	17.5	17.3

*No gelation

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

		Setting time (Hours)					
		12	24	36	48	60	72
Non treated gealtin	Gel strength (g)	151.4	182.3	190.1	200.4	212.6	215.2
	Melting point (℃)	11.7	15.0	15.3	16.0	16.7	17.0
	Hunter value b	3.5	3.8	3.5	3.8	3.6	3.6
	Hunter value ΔE	25.0	24.8	25.2	24.8	25.0	24.9
Ethanol treated gealtin	Gel strength (g)	186.5	223.0	238.6	245.4	250.4	255.6
	Melting point (℃)	15.0	17.7	18.7	19.3	19.7	20.0
	Hunter value b	2.4	2.2	2.4	2.4	2.4	2.4
	Hunter value ΔE	17.8	17.5	17.8	17.6	17.8	17.5

가자미껍질 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. 이와 같은 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, 이러한 현상은 분자량이 작은 획분들로 구성된 젤라틴일수록 더욱 현저하게 나타났기 때문이라 생각된다.¹⁰⁾ 한편 겔화를 위한 정치시간을 에탄올처리 젤라틴의 경우 36시간 이상을, 에탄올 무처리 젤라틴의 경우 60시간 이상을 경과시키면 겔강도 및 졸화온도는 아주 미미하게 증가하였는데, 이는 겔 내부의 겔형성이라기 보다는 오히려 겔 표면의 수분증발에 의한 영향이라 생각된다. 한편 젤라틴의 종류에 관계없이 겔화를 위한 정치시간의 경과에 따른 색조의 차이는 거의 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. 大塚龍郎 (1990) 겔제형으로서의 젤라틴. *New Food Industry* 32, 17-21.
2. 농림수산부 (1994) 농림수산통계연보, pp 140-143, 동양문화인쇄(주), 서울.
3. 한국수산회 (1993) 수산년감, pp. 424-431, 진명사, 서울.
4. 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.
5. 김진수, 김정균, 조순영, 하진환, 이용호 (1993) 젤라틴의 원료로서 가자미류 껍질의 성상. *한국농화학회지* 36, 290-295.
6. 김진수, 조순영, 고신호, 하진환, 신성재, 이용호 (1993) 찰가자미류 껍질로부터 젤라틴 제조를 위한 조건의 검토. *한국농화학회지* 36, 440-448.
7. 김진수, 조순영, 하진환, 이용호 (1995) 알코올처리에 의한 찰가자미껍질 젤라틴의 기능성 개선. *한국농화학회지* 38, 게재예정.
8. 試薬一般試験法 (1973) 日本工業規格 (JIS), K 8004.
9. Hayashi, A. and S. C., Oh (1983) Gelation of gelatin solution. *Agric. Biol. Chem.* 47, 1711-1716.
10. 白井邦郎 (1978) 食用ゼラチン. *調理科學* 11, 23-30.
11. Veis, A. (1964) *Macromolecular chemistry of gelatin*. pp. 394-397, Academic Press, London.
12. Ward, A. G. and A. Courts (1977) *The Science and Technology of Gelatin*. pp. 137-177, Academic Press, London.
13. 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.

Effect of gelation condition on physical properties of dover sole skin gelatin prepared by fractional precipitation with ethanol

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

Abstract : Effects of gelation conditions on physical properties of dover sole skin gelatin prepared by fractional precipitation with ethanol were investigated. The physical properties such as gel strength, melting point and gelling point of both ethanol treated and non-ethanol treated gelatins were improved as concentration of gelatin was increased. The physical property of 10% ethanol treated gelatin sol reached maximum at pH 6.0, whereas non-treated one showed maximum at pH 5.0. Both ethanol treated and non-treated gelatin gel showed the higher gel strength and melting point at lower temperatures and longer period of time. Generally, the physical properties of ethanol treated gelatin gel was better than those of non-ethanol treated gel.

*Corresponding author