

수식 어류껍질 젤라틴의 원료로서 연근해산 수산물껍질의 검색

김진수^{1*} · 조순영²

¹경상대학교 수산가공학과, ²강릉대학교 식품과학과

초록 : 연근해산 수산물중 부산물의 양이 많은 붕장어껍질, 말쥐치껍질 및 화살오징어껍질을 대상으로 수산연제품의 품질개선제로 사용하기 적절한 수산물껍질 젤라틴의 원료를 검색하였다. 콜라겐함량은 붕장어껍질(24.69%)이 가장 많았고, 다음으로 말쥐치껍질(20.03%)이었으며 화살오징어껍질은 12.62%에 불과하였다. 콜라겐의 조성은 어류껍질의 경우 가용성획분(67.4%~72.3%)이 불용성획분보다 높았으나, 화살오징어껍질의 경우 불용성획분(69.6%)이 가용성획분보다 높았고, 아미노산조성은 가용성획분 및 불용성획분 간에 차이가 없었다. 연근해산 수산물껍질의 콜라겐은 α chain과 β chain으로 구성되어 있었고, α chain은 동일종이 아닌 hetero형 이었다. Imino acid 조성비, proline의 수산화정도 및 열변성온도는 붕장어껍질 콜라겐이 가장 높았고, 다음으로 말쥐치껍질 콜라겐 및 화살오징어껍질 콜라겐의 순이었고 또한 이들 껍질로부터 추출한 젤라틴의 물리적 특성도 열변성온도의 경향과 같았다(1996년 2월 28일 접수, 1996년 3월 25일 수리).

서 론

근년 연안어장의 오염으로 어획량이 극도로 부진할 뿐만 아니라, 수산자원의 보호라는 미명 아래 선포된 각국의 배타적 경제수역으로 입어료가 상승하고 또한 높은 입어료를 지불하여도 수산가공자원을 확보하기 어려운 실정이어서 수산가공원료의 완전 이용이 절실한 실정이다. 그러나 국내 수산가공공장에서는 연간 15만 톤의 수산물껍질이 양산되나 일부 만이 간장 등의 조미료 원료로 이용 될 뿐이고 대부분이 폐기되거나 사료로 이용되고 있다.¹⁻²⁾ 수산물껍질의 주성분은 콜라겐이어서 아세트산으로 추출하여 콜라겐으로 제조하여 이용하거나 열수추출하여 젤라틴으로 제조하여 이용할 수 있다면 대부분 사료 또는 폐기되고 있는 수산물껍질을 효율적으로 이용할 수 있는 하나의 방안이 될 것이라 생각된다. 하지만 수산물껍질로 제조한 콜라겐 및 젤라틴은 imino acid 함량이 낮고, 협잡 단백질의 함량이 많아 그 이용폭이 상당히 한정되어 있다.³⁾ 따라서 대부분 폐기되거나 비효율적으로 이용되고 있는 수산물껍질을 식용 콜라겐 또는 젤라틴의 원료로서 효율적으로 이용하기 위해서는 원료의 특성을 잘 검토하여 그 특성에 맞는 가공방법의 선택 및 기능성의 개선 등이 시도되어야 할 것이다. 본 연구에서는 연근해산 수산물 중 껍질의 양이 많은 붕장어껍질, 말쥐치껍질 및 화살오징어껍질을 대상으로 수산연제품의 품질개선제로 사용하기 적절한 수산물껍질 젤라틴의 원료를 검색하기 위하여 이들의 일반적 성상 및 콜라겐의 특성에 대하여 살펴 보았다.

재료 및 방법

재료

젤라틴의 추출 원료로 검토한 연근해산 붕장어(*Astroconger myriaster*)껍질, 말쥐치(*Navodon modestus*)껍질, 화살오징어(*Loligo bleekeri*)껍질은 1994년 9월에 통영에서 구입하여 사용하였다. 구입한 수산물껍질은 이물질제거를 위하여 수세한 다음 냉동실(-40°C)에 보관하여 두고 실험에 사용하였고, 수산물껍질의 수율은 전어체에 대한 껍질의 상대비율(%)로 하였다.

젤라틴의 제조 및 물리적 특성의 측정

탈지 수산물껍질을 1.0% 수산화칼슘현탁액에 침지(2일간)하여 전처리한 다음 8배의 증류수를 가한 후 열처리(50°C, 2시간)하여 젤라틴을 추출하였다. 젤라틴용액을 원심분리(10,000×g, 20분) 및 감압여과하여 양이온(Amberite IR 900) 및 음이온(Amberite 200 C) 수지를 60 cm 정도 채운 칼럼(직경: 3 cm, 길이 120 cm)에 통과시켜 정제하였고, 이어 감압농축 및 열풍건조하여 수산물껍질 젤라틴을 제조하였다. 젤라틴의 겔강도, 소화온도 및 겔화온도와 같은 물리적 특성은 일본공업규격(JIS)⁴⁾에 따라 측정하였다.

일반성분 및 염도의 측정

일반성분은 상법에 따라 측정하였다. 즉 수분은 상압가열건조법, 조지방은 Soxhlet법, 조단백질은 semimicro Kjeldahl법, 회분은 건식회화법으로 측정하였고, 염도는 세절한 수산물껍질에 증류수 100 ml를 가하고 교

찾는말: fish skin, gelatin, collagen, surimi gel

*연락처

반하여 추출한 다음 0.1 N 질산은 용액으로 적정하였다.⁵⁾

단백질의 분별 정량

수산물껍질을 구성하고 있는 단백질의 분별정량은 高橋 등의 방법³⁾에 따라 실시하였다. 수산물껍질에 5% 염화나트륨용액을 가하여 homogenizer로 교반한 다음 원심분리(10,000×g, 20분)하였다. Albumin과 globulin이 함유되어 있는 상층액에 TCA의 최종농도가 2%로 되도록 가해 가열, 냉각 및 원심분리(10,000×g, 20분)한 다음, 침전물의 질소를 정량하여 albumin과 globulin으로 하였다. Albumin 및 globulin 질소를 추출하고 남은 수산물껍질에 0.3% 수산화칼슘현탁액을 가하여 추출하고 원심분리(10,000×g, 20분)하여 상층액을 아세트산으로 중화하였다. 이것을 원심분리(10,000×g, 20분)한 다음 침전물의 질소를 정량하여 mucin으로 하였다. Mucin을 추출 정량한 잔사에 대하여 5% 아세트산을 가하여 3회 가열 추출하고 즉시 잔사로부터 추출액을 분리한 후 원심분리(10,000×g, 20분)한 다음 침전물의 질소를 정량하여 elastin으로 하였으며, 상층의 추출액 질소를 정량하여 콜라겐으로 하였다.

콜라겐의 분획 및 용해도의 측정

수산물껍질로부터 가용성 및 불용성 콜라겐의 분획은 Sato 등의 방법⁶⁾에 따라 실시하였고, 용해도는 총 콜라겐함량에 대한 가용성콜라겐함량 및 불용성 콜라겐함량의 각각의 상대비율(%)로 나타내었다.

휘발성염기질소 및 구성아미노산조성의 측정

휘발성염기질소는 conway unit를 사용하는 미량확산법⁷⁾으로 측정하였다. 구성아미노산의 조성은 시료(약 50 mg)를 정칭하여 ampoule에 넣고 6N 염산(3 ml)을 가하여 밀봉한 후 가수분해(110°C, 24시간) 하였다. 분해액을 glass filter로 여과하고 감압건고하여 염산을 제거한 다음 증류수(10 ml)를 가하여 다시 감압건고하고 구연산 완충액(pH 2.2)으로 정용(25 ml)하였다. 이의 일정량을 Spackman 등의 방법⁸⁾에 따라 아미노산자동분석기(4150 α)로 분석한 다음 동정하여 아미노산조성을 측정하였다. 그리고 hydroxyproline의 조성비는 Cunningham⁹⁾ 및 Stegemann과 Stalder¹⁰⁾의 방법에 따라 시료에 6N HCl 50 ml를 가하여 밀봉한 후 가수분해시켰다. 분해액을 0°C로 냉각한 후 활성탄과 수지(Dowex 1×8) 혼합물을 통과시켜 탈색한 다음 여과(glass filter, 34)하였다. 여액을 6N NaOH로 중화한 후 증류수로 정용하여 시료 용액으로 하였다. 이를 1 ml 취하고 여기에 0.25% 황산구리, 10% 수산화나트륨 및 6% 과산화수소를 각각 1 ml씩 가한 다음 5분간 정치 후 가열(80°C, 5분)하였다. 이 용액을 다시 0°C로 냉각한 다음 1.5N 황산 4 ml, n-propyl alcohol에 녹인 5% p-dimethylaminobenzaldehyde 2 ml를 각각 가한 후 가열(70°C, 10분)하여 흡광도를 측정하여 조성비를 계산하였다. Proline의 수산화정도는 측정되어진 아미노산조성에서 hydroxyproline + proline 조성비에

대한 hydroxyproline 조성비의 상대비율(%)로 나타내었다.

열변성 온도의 측정

수산물껍질로부터 추출한 가용성 콜라겐용액의 열변성 온도 측정은 Zhu와 Kimura의 방법¹¹⁾에 따라 실시하였다. 동결건조한 수산물껍질 콜라겐을 저온실(4~6°C) 내에서 농도가 0.03%로 되도록 0.1M 아세트산에 용해하였다. 그 일부(5 ml)를 Cannon-Fenske형 점도계로 넣고 항온수조로 온도를 조절하면서 점도를 측정하여 콜라겐분자의 열변성 과정을 조사하였고, 열변성 곡선은 다음의 두가지 방법으로 측정하였다. 먼저 열변성 온도를 측정하기 위하여 8~45°C의 범위에서 측정 온도를 11개 설정하고, 시료를 충전한 점도계를 저온측으로부터 각 설정온도에 30분간 유지한 후 점도 측정을 하여 다음과 같은 fractional change로부터 열변성 곡선을 작성하였고 이 곡선의 변곡점온도를 열변성온도로 하였다. 다음으로 수산물껍질 콜라겐간의 미미한 열변성 온도의 차이를 비교, 확인하기 위하여 최초로 20°C에서 시료의 점도를 측정한 후 온도를 열변성 온도로 올려 콜라겐용액의 점도를 시간의 경과에 따라 측정하였고 다음과 같은 fractional change로부터 열변성곡선을 작성하여 열변성 온도에서 시간에 따른 각 수산물껍질 콜라겐간의 열안정성을 검토하였다. 여기서 η_{sp} 는 비점성도를, C는 농도를 그리고 t는 측정온도를 나타내었다.

$$\text{Fractional change} = \frac{(\eta_{sp}/C)_{t=8^{\circ}\text{C}} - (\eta_{sp}/C)_{t=45^{\circ}\text{C}}}{(\eta_{sp}/C)_{t=8^{\circ}\text{C}} - (\eta_{sp}/C)_{t=45^{\circ}\text{C}}}$$

$$\text{Fractional change} = \frac{(\eta_{sp}/C)_{t=29^{\circ}\text{C}}}{(\eta_{sp}/C)_{t=20^{\circ}\text{C}}}$$

전기영동

Laemmli의 방법¹²⁾에 따라 SDS-분자량 표준단백질에 대하여 7.5% SDS-PAGE를 하여 SDS-분자량 표준단백질의 전기영동 이동도를 대조로 하여 SDS화한 콜라겐의 전기영동 이동도를 비교하여 콜라겐의 분자량을 측정하였다. 분자량 결정을 위하여 사용된 Sigma제의 표준 단백질은 토끼 골격근 myosin heavy chain(205 KDa), 대장균 β -galactosidase(116 KDa), 토끼 골격근 phosphor-ylase b(97.4 KDa) 및 소혈청 albumin (66 KDa) 등이었다.

결과 및 고찰

일반성분, 염도, 휘발성염기질소 및 수율

연근해에서 어획되어 부산물의 양이 많은 3종의 수산물껍질을 대상으로 젤라틴의 원료로서 타당성을 살펴보기 위하여 측정한 일반성분 및 수율의 결과는 Table 1 및 Table 2와 같다. 콜라겐이 함유되어 있는 조단백질함량은 붕장어껍질(30.3%)이 말쥐치껍질(24.6%) 및 화살오징어껍질(18.5%) 보다 높았다. 고품질의 젤라틴을 제조하기 위하여는 이물질로서 제거하여야 하는 조희분

Table 1. Proximate composition, salinity and volatile basic nitrogen (VBN) of marine animal skins caught in coastal and offshore waters in Korea (g/100g)

	Conger eel skin	File fish skin	Arrow squid skin
Moisture	58.5	60.3	73.4
Crude lipid	10.0	9.5	6.7
Crude ash	1.0	5.6	1.4
Crude protein	30.3	24.6	18.5
Salinity	0.2	0.4	0.3
VBN (mg/100 g)	8.7	14.3	12.2

Table 2. Biological characteristics and yields of marine animal skins caught in coastal and offshore waters in Korea

	Conger eel skin	File fish skin	Arrow squid skin
Body shape	Round	Flat	Flat
Body length (cm)	55.4	25.0	35.4
Body weight (g)	308.7	295.4	112.4
Skin weight (g)	38.0	27.5	2.7
Skin yield (%)	12.3	9.3	2.4

및 조지방 중 조회분함량은 말취치껍질(5.6%)의 경우 약간 문제가 될 것으로 생각되었으나 나머지 2종의 수산물껍질의 경우 1.5% 이하이어서 큰 문제가 되지 않으리라 생각되었고, 조지방함량의 경우 다지어인 붕장어껍질 및 말취치껍질은 10%정도로 큰 차이가 없었고, 화살오징어껍질의 경우 어류껍질에 비하여 약간 낮은 6.7%이었다. 화살오징어껍질의 조지방 중에는 상당량의 지용성 색소도 함유되어 있으리라 추정되었다. 따라서 이들 다지어껍질 및 오징어류껍질을 원료로 하여 젤라틴을 추출하고자 할 때에는 전처리조작에서 지질 및 색소추출이 선행되어야 하리라 판단되었다. 염도는 수산물껍질의 종류에 관계없이 0.2~0.4%범위로 차이가 없었고, 휘발성염기질소함량은 핏감으로 다량 소비되고 있는 붕장어껍질의 경우 8.7 mg/100으로 가장 낮았으며, 다른 수산물껍질들도 모두 15 mg/100 g보다 낮아 신선하였다. 젤라틴 원료로 사용하기 위하여 검토한 연근해 수산물껍질의 수율은 붕장어껍질(12.3%)이 가장 높았고, 다음으로 말취치껍질(9.3%)의 순이었으며, 화살오징어껍질의 경우 2.4%에 불과하였다. 어류껍질에 비하여 화살오징어껍질의 수율이 낮은 것은 화살오징어껍질의 경우 두께가 상당히 얇았기 때문이라 생각되었다.

단백질조성

젤라틴의 수율 및 품질에 영향을 미치리라 생각되는 콜라겐 및 기타 단백질의 함량은 Table 3과 같다. Globulin 및 albumin함량은 화살오징어껍질(3.83%)이 가장 많았고, 다음으로 붕장어껍질(3.56%)의 순이었으며 말취치껍질(0.76%)의 경우 이보다 훨씬 적었다. 이와같은 결과는 붕장어껍질 및 화살오징어껍질에는 일부의 근육이 잔존하였기 때문이라 생각되었다. Mucin함량은 껍질의

Table 3. Major protein contents in marine animal skins caught in coastal and offshore waters in Korea (g/100g skin)

	Conger eel skin	File fish skin	Arrow squid skin
Albumin	3.56	0.76	3.83
Mucin	0.20	0.10	0.81
Elastin	0.17	0.12	0.46
Collagen	24.69	20.03	12.62

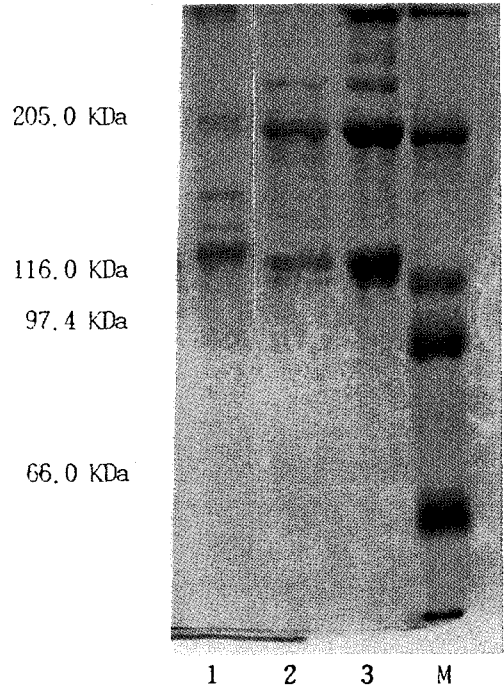


Fig. 1. SDS-polyacrylamide gel electrophoretic pattern of marker protein(M), and acid soluble collagens extracted from marine animal skins caught in coastal and offshore waters in Korea 1: Arrow squid skin collagen, 2: File fish skin collagen, 3: Conger eel skin collagen, M: marker protein

종류에 관계없이 0.10%~0.81% 범위로 전체적으로 그 함량이 미미하였으나 화살오징어껍질이 나머지 2종의 어류껍질에 비하여 4~8배정도 많았다. Albumin, globulin 및 mucin은 젤라틴제조시에 함유되는 경우 제품을 탁하게 하여 품질을 저하시키는데¹³⁾ 이들의 함량은 붕장어껍질과 화살오징어껍질이 말취치껍질에 비하여 5배정도가 많아 붕장어껍질 및 오징어류껍질로부터 젤라틴을 제조하는 경우 이들 단백질의 제거에 유의하지 않으면 탁도가 문제되리라 판단되었다. Elastin함량은 수산물껍질의 종류에 관계없이 0.12~0.46%범위로 그 함량이 적었다. 젤라틴의 수율과 직결되는 콜라겐의 함량은 붕장어껍질(24.69%)이 가장 높았고, 다음으로 말취치껍질(20.03%)의 순이었으며, 화살오징어껍질(12.62%)의 경우 어류껍질에 비하여 상당히 낮았다.

콜라겐의 분자량, 용해도 및 그 구성아미노산조성
연근해 수산물껍질로부터 조제한 가용성 콜라겐의

Table 4. Solubility and amino acid composition of soluble and insoluble collagens extracted from marine animal skins caught in coastal and offshore waters in Korea (Residues/1,000 residues)

	Conger eel skin		File fish skin		Arrow squid skin		Pork skin
	Soluble	Insoluble	Soluble	Insoluble	Soluble	Insoluble	
Solubility (%)	72.3	27.7	67.4	32.6	30.4	69.6	
Hydroxyproline	73	79	61	67	61	67	94
Aspartic acid	43	40	45	40	59	55	47
Threonine	27	25	29	24	32	28	17
Serine	39	32	53	45	48	39	39
Glutamic acid	74	72	77	70	90	88	72
Proline	108	116	98	104	97	101	129
Glycine	332	343	325	349	314	320	337
Alanine	122	126	124	137	95	86	107
Cystine	0	0	0	0	4	2	0
Valine	24	20	31	24	22	25	20
Methionine	12	14	9	12	16	9	4
Isoleucine	13	11	11	8	19	18	11
Leucine	25	19	24	16	30	28	24
Tyrosine	5	4	4	3	4	5	5
Phenylalanine	12	10	12	9	12	19	13
Lysine	29	28	31	29	20	21	25
Histidine	13	11	21	15	12	21	5
Arginine	49	50	45	48	66	68	48
HDP(%) ¹⁾	40.3	40.5	38.4	39.2	38.6	39.9	42.2
Imino acid	181	195	159	171	158	168	223

¹⁾ Hydroxylation degree of proline(HDP)=hydroxyproline×100/(proline+hydroxyproline)

분자량 분포를 살펴보기 위해 실시한 전기영동의 결과는 Fig. 1과 같다. 연근해산 수산물껍질 콜라겐의 모두가 기본 subunit인 α chain 및 이의 이량체인 β chain으로 구성되어 있었고, 어류껍질 콜라겐의 경우 이 이외에 β chain보다 약간 고분자물질도 존재하였다. 연근해산 어류껍질 콜라겐은 hetero 분자로 구성되어 있어 116.0 KDa를 나타내는 분자량 표준단백질보다 약간 고분자인 $\alpha 1$ chain과 이와 유사한 $\alpha 2$ chain으로 형성되어 있었다. 본 전기영동의 조건으로는 $\alpha 1$ chain과 $\alpha 3$ chain의 이동도가 같아 $\alpha 3$ chain의 존재여부는 확인할 수 없었다.¹⁴⁾ 이들 2종의 어류껍질 콜라겐은 전기영동에 나타난 두 종류의 α chain 중 주 subunit는 $\alpha 1$ chain이었고, β chain의 분자량은 약 205.0 KDa 부근이었다.¹⁵⁾ 한편, 화살오징어껍질 콜라겐의 subunit인 α chain은 $\alpha 1$ chain과 이와 유사한 $\alpha 2$ chain 외에 이들과 다른 type이라 유추되는¹⁶⁾ α chain이 하나 더 존재하였다. α chain만으로 볼 때에는 대체로 화살오징어껍질 β chain의 분자량이 컸었고, 나머지 2종의 어류껍질 콜라겐의 경우 거의 차이가 없었다.

수산물껍질 콜라겐의 아세트산에 대한 용해도 및 그에 따른 가용성 및 불용성 콜라겐의 아미노산조성을 분석한 결과는 Table 4와 같다. 3종의 연근해산 수산물껍질 콜라겐의 용해도로 살펴 본 조성비는 방장어껍질 및 말쥐치껍질 콜라겐들의 경우 산 및 중성염 가용성획분이 각각 72.3% 및 67.4%로 불용성획분에 비하여 상당히

높았으나 수산무척추동물인 화살오징어껍질 콜라겐의 경우 불용성획분이 69.6%로 가용성 콜라겐의 획분보다 높아 포유동물껍질 콜라겐의 용해도와 유사하였다. 이러한 결과로 미루어 수산화칼슘현탁액의 단시간 침지에 의해서는 분자간 가교결합이 적은 가용성 콜라겐획분이 주성분인 어류껍질로부터 젤라틴을 제조하는 것이 가교결합이 많은 불용성콜라겐 획분이 주성분인 포유동물껍질이나 수산무척추동물껍질로부터 젤라틴을 제조하는 것에 비해 수율이 높을 것으로 추측되었다. 한편, 久保田¹⁷⁾는 콜라겐의 경우 섬유아세포에서 생합성되어 가용성 콜라겐이 형성되고, 이러한 가용성 콜라겐은 여러가지의 효소작용을 받으면서 세포외로 방출되는 과정에서 즉 성숙과정에 분자간 가교결합에 의해 불용성 콜라겐으로 변화한다고 하였으며 그 조성비는 어류껍질 콜라겐의 경우 불용성 콜라겐의 조성비가 높은 수산무척추동물 및 포유동물껍질 콜라겐과는 달리 산가용성 콜라겐의 조성비가 가장 높고, 다음으로 불용성 콜라겐 및 중성염 가용성 콜라겐의 순이라고 보고하여 본 연구결과와 잘 일치하였다. 수산물껍질 콜라겐의 아미노산 조성은 가용성 및 불용성에 관계없이 1,000잔기에 대하여 glycine이 314~349잔기로 전체 아미노산조성의 약 1/3을 차지하여 조성비가 가장 높았고, 다음으로 alanine, proline, glutamic acid 및 hydroxyproline 등의 순이었으며 이들 아미노산이 전체의 65~74%범위를 차지하였다. 하지만 cystine, methionine, isoleucine, tyrosine, phenyla-

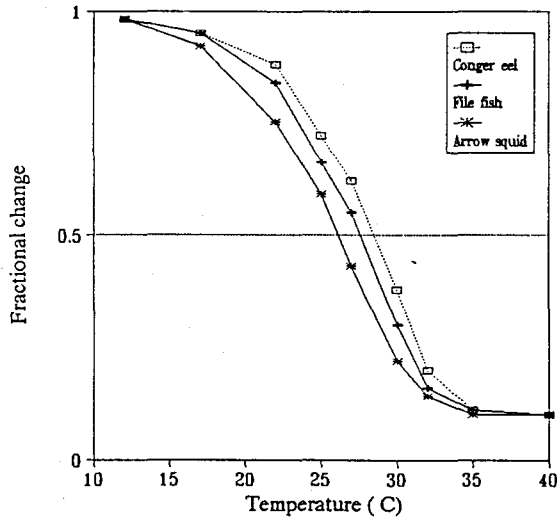


Fig. 2. Effects of incubation temperature on fractional change of acid soluble collagens extracted from marine animal skins caught in coastal and offshore waters in Korea as measured by viscosity in 0.1M acetic acid. The 0.03% solution of collagen was first incubated at 8°C for 30 min and its viscosity was measured by a Cannon-Fenske type viscometer. Then, the viscosity of collagen solution was measured at each temperature shown in this figure and finally at 45°C. The incubation time at each temperature was 30 min.

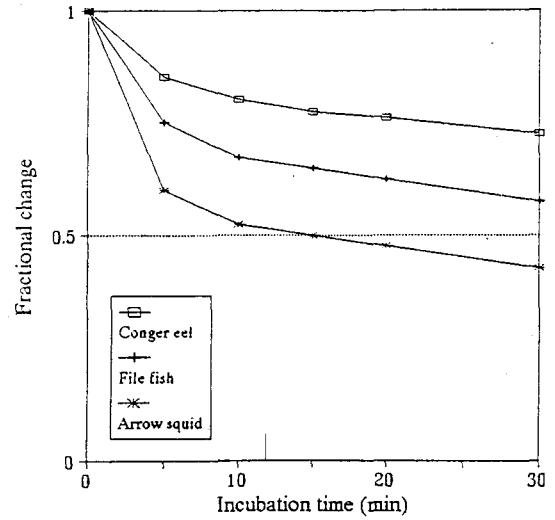


Fig. 3. Effects of incubation time on fractional change of acid soluble collagens extracted from marine animal skins caught in coastal and offshore waters in Korea as measured by viscosity in 0.1M acetic acid. The 0.03% solution of collagen was first incubated at 20°C for 30 min and its viscosity was measured by a Cannon-Fenske type viscometer. Then, the temperature was raised to 29°C as soon as possible and the viscosity of collagen solution was measured as a function of time elapsed.

lanine 및 histidine 등은 전혀 검출되지 않았거나 20잔기 이하로 존재하여 콜라겐 및 젤라틴의 특성에 큰 영향은 미치지 못하리라 생각되었다. 원료겉질 간 아미노산조성비를 비교하여 보면 glycine의 경우 다른 2종의 어류 겉질 콜라겐에 비하여 화살오징어겉질 콜라겐이 낮았고, cystine의 경우 어류겉질 콜라겐에는 전혀 존재하지 않았으나 화살오징어겉질 콜라겐에는 낮은 조성비이지만 존재가 확인되었다. 콜라겐 및 이로부터 추출된 젤라틴의 여러가지 기능성에 지대한 영향을 미치는 imino acid의 조성비¹⁴⁾는 붕장어 불용성 콜라겐의 경우 195잔기로 다른 수산물겉질 콜라겐에 비하여 11~41잔기정도 많이 함유되어 있었으나 가축겉질인 소겉질 젤라틴에 비하여는 28잔기가 적었다. 역시 proline 수산화정도도 붕장어겉질 콜라겐이 다른 수산물겉질 콜라겐보다 높았고, 소겉질 콜라겐보다는 낮았다. 이러한 결과와 젤라틴의 기능적 특성은 원료겉질의 imino acid 조성비가 높을수록 높았다고 보고한 Zhu와 Kimura¹¹⁾의 결과로 미루어, 볼 때 붕장어겉질을 원료로 하여 젤라틴을 추출한다면 다른 연근해산 수산물겉질로부터 젤라틴을 추출하는 것보다 대체적으로 기능성이 우수하나 가축겉질로부터 추출한 젤라틴보다는 기능성이 낮으리라 생각되었다. 수산물겉질 콜라겐의 가용성 및 불용성간의 아미노산조성은 원료겉질의 종류에 관계없이 가용성 콜라겐이 불용성 콜라겐에 비하여 serine 및 leucine 등의 조성비는 높은 반면 pyrrolidine환을 가져 콜라겐 분자의 helix구조를 안정화시키는데 기여하는 hydroxyp-

roline을 비롯하여 proline, glycine 및 alanine과 같은 collagen 구성 주요아미노산 및 특성을 결정하는 주요 구성아미노산의 조성비는 낮아 차이가 있었다.

콜라겐의 열안정성

연근해산 수산물겉질로부터 추출한 가용성 콜라겐용액을 저온층으로부터 서서히 가열하여 helix구조의 붕괴정도를 점도 변화로 나타낸 결과는 Fig. 2와 같다. 추출한 가용성 콜라겐의 열안정성을 점도가 반감할 때의 온도 즉 열변성온도로 나타내었는데 3종의 연근해산 수산물겉질 콜라겐 중에서는 붕장어겉질 콜라겐의 열변성온도가 가장 높아 28.8°C이었고, 다음으로 말쥐치겉질 콜라겐(27.9°C) 및 화살오징어겉질 콜라겐(26.6°C)의 순이었다. 수산물겉질로부터 추출한 가용성 콜라겐 간의 열변성온도 차이는 겉질 간에 1°C 미만의 미미한 차이를 나타내어 이들의 관계를 명확히 살펴보기 위하여 20°C로 온도를 유지시킨 점도계에 콜라겐용액을 넣어 온도를 유지(30분)시킨 후 점도를 측정하고 이를 다시 붕장어겉질 콜라겐의 열변성온도와 유사한 29°C로 각각 승온시켜 시간변화에 따른 점도변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 열변성온도의 경우와 같이 붕장어겉질 콜라겐의 점도저하가 가장 느렸고, 다음으로 말쥐치겉질 콜라겐, 화살오징어겉질 콜라겐의 순이었다.

연근해산 수산물겉질 젤라틴의 물리적 특성의 비교

탈지한 3종의 수산물겉질을 1% 수산화칼슘현탁액에 침지(2일)하여 전처리한 후 8배의 증류수(50°C)로 추출(2

Table 5. Physical properties of gelatins prepared from marine animal skins caught in coastal and offshore waters in Korea

	Conger eel skin	File fish skin	Arrow squid skin	Pork skin ¹⁾
Gel strength (g)	240.5	231.6	218.4	270.7
Melting point (°C)	23.0	21.3	19.0	32.0
Gelling point (°C)	16.0	15.0	13.7	27.0

¹⁾ The gelatin be sold on the market.

시간)하여 제조한 젤라틴의 물리적 특성은 Table 5와 같다. 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도는 3종의 수산물껍질 콜라겐 중 imino acid의 조성비가 높은 붕장어껍질 젤라틴이 말쥐치껍질 젤라틴 및 화살오징어껍질보다 높았다. 그러나 일반적으로 많이 사용하고 있는 가축껍질로부터 추출한 젤라틴의 겔강도, 졸화온도 및 겔화온도와는 상당한 차이가 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

1. 한국수산회편 (1993) 수산년감, pp.423-431, 진흥사, 서울.
2. 이용호, 안창범, 김진수, 임치원, 이승원, 최영애 (1988) 말쥐치잔사를 이용한 어간장 제조 및 제품의 정미성분. 한국영양식량학회지 **17**, 326-335.
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. 試薬一般試験法 (1973) 日本工業規格(JIS), K 8004.
5. 日本藥學會編 (1980) 衛生試験法註解. pp. 62-63, 金原出版(株), 東京.
6. Sato, K., R. Yoshinaka, M. Sato and S. Ikeda (1986) A simplified method for determining collagen in fish muscle. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* **52**, 889-893.
7. 日本厚生性編 (1976) 食品衛生検査指針. I.揮發性鹽基窒素. pp.30-32, 日本食品衛生協會, 東京.
8. 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.
9. Cunningham, L. W. (1982) *Methods in enzymology*. vol. 82. pp. 375-380, Academic Press, New York.
10. Stegemann, K. and K. Stalder (1967) Determination of hydroxyproline. *Clinica Chemica Acta*, 267-273.
11. Zhu, X. P. and S. Kimura (1991) Thermal stability and subunit composition of muscle and skin type I collagens from skipjack. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* **57**, 755-760.
12. Laemmli, U. K. (1970) Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T₄. *Nature* **227**, 680-685.
13. 白井邦郎 (1978) 食用ゼラチン. *調理科學* **11**, 23-30.
14. 木村茂 (1987) 水産動物のコラーゲン. *化學と生物* **25**, 311-317.
15. Sato, K., C. Ohashi, K. Ohtsuki and M. Kawabata (1991) Type V collagen in trout(*Salmo gairdneri*) muscle and its solubility change during chilled storage of muscle. *J. Agric. Food Chem.* **39**, 1222-1225.
16. 久保田捻 (1977) 魚肉タンパク質(日本水産學會編). pp. 59-74, 恒星社厚生閣, 東京.
17. Miyachi, Y. and S. Kimura(1990) Characterization of an $\alpha 3$ chain from carp skin type I collagen. *Nippon Suisan Gakkashi* **56**, 1509-1514.

Screening for raw material of modified gelatin in marine animal skins caught in coastal offshore water in Korea

Jin-Soo Kim^{1*} and Soon-Yeong Cho² (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)

Abstract: In order to effectively utilize marine animal skin wastes in marine processing manufacture, conger eel skin, file fish skin and arrow squid skin as raw material of edible gelatin were screened. Conger eel skin was the highest in the collagen content, followed by file fish skin and arrow squid skin, in the order named. In the fish skins, the soluble and insoluble collagens occupied 67.4~72.3% and 27.7~32.6%, respectively, and in the arrow squid skin, 30.4% and 69.6%, respectively. No difference in the amino acid composition between soluble and insoluble collagens was detected. Collagen from the marine animal skin caught in coasted and offshore water in Korea consisted α chain and β chain, and α chain were hetero type. The sum of proline and hydroxyproline contents in conger eel skin collagen was higher than that in the other skin collagens, while was lower than that pork skin collagen. Conger eel skin collagen exhibited a higher denaturation temperature in solution and a higher degree of proline hydroxylation, compared with skin collagen of the respective species. The physical properties such as gel strength, melting point and gelling point of conger eel skin gelatin were superior to those of file fish skin and arrow squid skin gelatins.

*Corresponding author