

홍어껍질 추출물의 추출특성과 유지 산화억제 효과 및 콜라겐젤 제조

강건희¹, 정갑섭^{2*}

¹영산홍어(주), ²동명대학교 식품영양학과

Extraction Characteristics, Antioxidative Effect and Preparation of Collagen Gel of Skate Skin Extracts

Keon-Hee Kang¹ and Kap-Seop Jeong^{2*}

¹Yongsan Skate Co., Jeollanamdo

²Department of Food Nutrition & Science, Tongmyong University

요약 폐기되는 홍어껍질을 기능성 식품원으로 재이용하고자 홍어껍질 물 추출물의 추출특성과 세 종류의 식용유에 대한 산화억제 효과를 측정하였으며, 추출 콜라겐의 겔화를 위한 최적조건 및 겔화제 선정, 겔의 저장성, 강도와 관능평가를 실시하였다. 50℃ 추출물의 방향족화합물 함량과 페놀성 화합물 함량은 25℃ 추출물에 비하여 각각 49.4%와 32.7% 높았으며, 50℃ 추출물의 환원력은 25℃ 추출물 보다 52.74% 높았으나 ascorbic acid의 14.9%, BHT의 27.8%였다. 추출물의 전자공여능은 방향족 화합물과 페놀성 화합물의 함량이 높을수록 높게 측정되었다. 식용유에 대한 50℃ 추출물의 산화억제 효과는 옥수수 배아유, 대두유 및 올리브유 순이었으며, 식용유 종류에 따라 ascorbic acid의 38.27~96.83%, BHT의 49.53~75.31%였다. 홍어껍질 추출물로부터 콜라겐 겔화의 최적 추출조건은 2.5배의 가수비에서 100℃, 2시간이었으며, 조미하지 않은 경우에 비해 10% 조미한 경우 겔의 강도를 50%이상 저하시킬 수 있었고, 5개항에 걸친 관능평가 결과 상당한 개선을 보여 식품으로서의 제품화가 가능한 것으로 평가되었다.

Abstract To enhance the reutilization of waste skate skin for the functional food resources, the investigations of extraction characteristics, antioxidative activity of skate skin water extracts on the oxidation of three cooking oils were carried out, and rheological properties, storage safety and sensory evaluation of collagen gel from skate skin were performed. Aromatic and phenolic compounds contents of 50℃ extracts were higher by 49.4% and 32.7%, respectively, than those of 25℃ extracts. Reducing power of extract at 50℃ was higher by 52.74% than that of 25℃ extract, but was 14.9% of ascorbic acid and 27.8% of BHT. Electron donating ability was corresponded to reducing power and phenolic compounds contents. Antioxidative effect of extracts on cooking oil was higher at 50℃ extract than 25℃ extract, and its order was on corn seed oil, soybean oil and olive oil. Antioxidative effect of 50℃ extract showed 38.27~96.83% and 49.53~75.31% of those of ascorbic acid and BHT, respectively, over three cooking oil. The optimum extraction condition for collagen gellation was 100℃, 2 hours extraction under 2.5 folds hydrolysis, and gel strength was lowered above 50% by 10% seasoning.

Key Words : Skate skin, Phenolic compounds, Reducing power, Antioxidative effect, Collagen gel

1. 서론

국내 수산물의 소비량은 국민 1인당 약 50kg 정도

(2009년 기준)이며, 소나 돼지 등 육류 가공품이 광우병이나 구제역 등 인체 전이 위험성을 내포하고 있어 수산물에 대한 선호도가 상대적으로 증가하고 있다[1]. 국내

*Corresponding Author : Kap-Seop Jeong

Tel: +82-11-575-3424 Email: ks0903@tu.ac.kr

접수일 12년 08월 20일

수정일 12년 10월 22일

게재확정일 12년 11월 08일

수산물 소비량이 증가함에 따라 수산 가공품의 부산물인 껍질, 뼈, 내장 및 비늘 등 불가식부의 발생량도 그 만큼 증가하고 있다. 이들 수산가공 부산물은 대부분 사료로 이용되거나 폐기되는 등 수산자원의 효율적인 활용이 부족할 뿐 아니라 악취 및 수질오염 등 환경오염을 유발시키고 있다. 최근 이들 부산물 중 단백질, 탄수화물 및 지질을 비롯한 미량의 성분들을 회수하는 유효성분 이용기술에 대한 관심과 중요성이 점점 증대되고 있다.

홍어(*skate, Raja kenogei*)는 가오리(ray)과에 속하는 저서성 연골어류로서 우리나라의 남서해와 일본의 중부 이남해역 및 동중국해에 많이 분포하고 있으며, 우리나라에서는 목포, 영광 및 부산 등지에서 많이 어획되어 왔다 [2,3].

홍어는 우리나라를 비롯한 일부 동양권에서 즐겨먹는 수산식품으로 소화기능을 도와주고 식욕을 일으키며, 몸의 신진대사를 활발하게 하여 술독을 풀어주고, 감기에 걸렸을 때 땀이 나게 하여 몸속의 나쁜 기운을 몰라치는 등 많은 기능성이 알려져 있다[4,5]. 현재 우리나라에서 홍어는 목포, 나주 등 어획지인 전남 서남부 지역을 중심으로 전통식품으로 발효시켜 주로 홍어회, 홍어무침, 홍어에 등 홍어 자체를 즐겨 섭취하고 있으며, 그 독특한 맛과 향으로 점차 애용인구가 증가하고 있다. 전남지역에서만 200억원에 달하던 수요[2]가 홍어육 및 그 발효식품의 영양성과 생리 기능성 등이 알려지고 또한 최근 즉석식품 등 몇 가지 형태의 식품으로 개발됨으로써 전국적으로 확산이 기대되고 있다. 그러나 홍어를 이용하여 개발된 가공식품은 아직도 다양하지 못한 실정이다. 특히 홍어는 삼투압 조절을 위한 물질로서 질소화합물인 요소와 trimethylamine oxide(TMAO)이 다량 함유되어 있고, 홍어가 숙성될 때 이들 성분이 효소에 의해 분해되어 암모니아나 trimethylamine(TMA) 등으로 전환됨으로써 홍어의 독특한 향과 맛을 결정한다[6]. 이렇게 사힌 홍어는 맛과 영양, 소화율이 처음보다 월등히 좋아진다고 하나 일부 애호가들 외에 여성이나 젊은 층에서는 거부감을 갖게 되어 소비에 한계를 나타내고 있는 실정이다. 따라서 홍어의 선호도를 높일 수 있는 다양한 가공식품의 개발이 시급하다. 또한 홍어껍질 중에는 많은 량의 콜라겐이 함유되어 있으나[7,8] 홍어 가공 후에 발생하는 대부분의 부산물 껍질들은 일반 수산가공 부산물과 마찬가지로 일부 사료로 이용되는 이외에 별도의 과정없이 거의 폐기처리 되고 있으며, 이는 악취와 해충번식 등의 환경오염을 초래하고 있다. 따라서 홍어껍질을 이용한 유효성분의 회수와 이를 이용한 식품소재의 개발로부터 환경오염을 방지하고 부가가치를 높일 수 있는 연구가 수행되어야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 폐기되는 홍어 껍질을 재이용하기 위하여 상온과 50℃의 열수로 추출하여 추출물의 페놀성 화합물 함량을 측정하고, 환원력, 전자공여능 및 식용유의 산화억제 효과 등 항산화능을 측정하여 추출 조건에 따라 비교하였다. 또한 홍어 껍질 중에 함유되어 있는 콜라겐을 어취 제거 공정으로 추출하고, 추출액의 겔화를 위한 최적조건을 설정하며, 겔의 저장성능을 확인하고 관능평가함으로써 홍어껍질의 식품 소재화를 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 재료 및 추출실험

본 실험에 사용된 홍어껍질은 홍어 전문가공업체인 전라남도 나주시 영산홍어(주)의 부산물을 회수하여 사용하였다. 냉동상태의 원물을 해동한 다음 내장과 뼈, 피하조직과 근육 등 껍질 이외의 부분을 제거한 후 수돗물과 증류수로 수회 수세하여 동결저장하며 사용하였다. 세척된 홍어껍질을 70℃에서 6시간 건조하고, 이를 분쇄하여 20mesh 분말로 체질한 다음 분말의 10배에 해당되는 물로 1시간 추출하였다. 추출 후 정성용 여과지로 2회 흡인 여과하여 실험용 추출액으로 하였다. 가용성 고형분의 함량은 다음과 같이 측정하였다. 시계접시에 추출액 2mL를 채취하여 105℃로 유지되는 항온건조기에서 1시간 건조하고 데시케이터 속에서 30분 방냉한 후 건조질량을 측정하는 조작을 반복함으로써 함량을 결정하고, 이로부터 가용성 고형분의 함량을 결정하였다. 추출수율은 건조 시료당 고형분의 백분율 함량으로 결정하였으며, 각 실험측정 항목은 3회 반복측정한 값을 산술평균하여 나타내었다. 그리고 콜라겐 겔 제조용 추출물은 건조된 일정량의 홍어껍질에 중량대비 물을 2.5배 가수하고, 95℃에서 1시간 동안 콜라겐을 추출하였다.

2.2 방향족 화합물 함량 및 갈색도 측정

추출용매에 대한 추출물의 농도가 0~1%인 증류수 용액을 조제하고, vortex mixer로 30초간 교반한 다음 추출액의 총방향족화합물 함량은 분광광도계(Jasco, V-570)를 사용하여 파장 280 nm에서 흡광도 측정으로 구하였으며, 갈색도는 파장 420 nm에서 흡광도 측정으로 구하였다.

2.3 페놀성 화합물 함량 측정

페놀성 물질이 phosphomolybdic acid와 반응하여 청색을 나타내는 것을 이용한 Folin-Denis법을 이용하여 시료

g당 함량으로 구하였다[9]. 즉 10mL시험관에 추출액 3mL를 준비하고, Folin-Ciocalteu시약 3mL를 가한 다음 vortex mixer로 1분간 진탕하고, 3분간 방치하였다. 여기에 10% Na₂CO₃ 용액 3mL를 가하고 혼합하여 발색시키고, 실온에서 1시간 정지한 다음 파장 720nm에서 흡광도를 측정하였다. 이 때 동일한 방법으로 추출물 시료대신 표준물질로 gallic acid를 사용한 표준 검량곡선으로부터 페놀성 화합물 함량을 환산하여 구하였다.

2.4 환원력 측정

환원력(reducing power)은 Yildirim등의 방법을 변형하여 측정하였는데[10,11], 추출액 1mL에 pH 6.0완충용액 2.5mL와 1% potassium ferricyanide 2.5mL를 첨가하여 혼합하고 이를 50℃에서 30분간 정치, 반응시킨 다음 여기에 10% trichloroacetic acid 2.5mL를 첨가하고, 이를 3,000rpm으로 10분간 원심분리하였다. 상등액 2mL를 시험관에 취하고 증류수 2mL와 0.1% 염화제2철 0.4mL를 첨가한 다음 파장 700nm에서 흡광도를 측정하여 추출액의 환원력을 구하였다. 이 때 추출액의 가용성 고형분 함량에 대응되는 ascorbic acid와 BHT를 대조구로 각각 사용하여 동일한 과정으로 흡광도를 측정하여 시료의 환원력과 비교하였다.

2.5 전자공여능 측정

추출액의 전자공여능(EDA, Electron donating ability)은 DPPH를 대상으로 Kang 등[12]의 방법을 기준하여 측정하였다. 즉 시험관에 추출액 2 mL를 취하고, 여기에 2 mL의 에탄올과 0.5 mM DPPH 용액 1 mL를 가한 다음 상온의 암소에서 30분간 방치하고 파장 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 추출액 시료 대신 2 mL의 에탄올을 사용하여 동일한 방법으로 실험하여 대조구의 흡광도를 측정하고, DPPH 라디칼 소거에 따른 전자공여능은 다음 식을 사용하여 시료 첨가구와 무첨가구에 대한 흡광도의 백분율로 나타내었으며, 추출액에 함유된 고형분과 동일한 함량의 ascorbic acid 및 BHT(Junsee Co.)를 사용한 결과와 비교하였다.

$$EDA(\%) = (1 - \text{Abs of sample} / \text{Abs of reference}) \times 100$$

2.6 유지 산화억제 효과 측정

옥수수 배아유와 대두유 및 올리브유를 기질 유지로 사용하여 추출물의 존재 여부에 따라 Rancimat(Rancimat 743, Metrohm)으로 AOM test를 실시함으로써 유지의 산화에 대한 추출물의 산화억제 효과를 측정하였다[13]. 60

mL의 초순수를 measuring vessel에 취하고, 각 조건에서의 추출액 일정량과 기질 유지 3.0 g을 reaction vessel에 취한 다음 온도 120℃, 공기유속 20 L/h의 가속 시험조건에서 유지를 산화시키면서 산화 생성물을 흡수하는 초순수의 전기전도도를 측정하였다. 산화가 진행됨에 따라 전기전도도가 급격하게 증가하는 시점까지의 유도기간(induction period, IP)을 측정하고, 추출액을 첨가한 실험구의 유도기간을 추출액을 첨가하지 않은 무첨가구의 유도기간으로 나눈 값을 항산화지수(antioxidant index, AI)로 구하여 AI의 대소로부터 추출액의 유지산화 억제효과를 구하였다. 추출액에 함유된 고형분의 함량과 동일한 함량으로 합성 항산화제인 ascorbic acid와 BHT를 사용하여 측정한 결과와 비교하였다.

2.7 콜라겐 젤 제조 및 평가

콜라겐 젤 제조를 위하여 홍어 껍질의 가열 처리 온도, 시간 및 가수량 등을 결정하였고, 결정된 조건에 따라 홍어껍질에서 콜라겐을 추출하여, 겔화를 위한 최적 겔화제를 선택하였다. 겔화제 선택 후, 콜라겐 젤 제조용 추출액에 2.0 wt%의 활성탄(카보니아(주))을 투입하여 70℃에서 30분간 교반하여 탈취한 후 이를 흡인여과하여 여액을 얻고, 탈취된 여액에 곤약카라기난(MSC(주))을 2.5 w% 투입하여 80℃에서 용해한 후 0℃의 온도로 급냉하여 겔화시킴으로써 콜라겐 겔을 제조하였다. 제조된 콜라겐 겔을 10℃와 25℃의 인큐베이터에 저장하면서 1주일 간격으로 일정 기간 동안 pH 변화, 생균수 및 대장균군 변화 등을 검사하여 저장 안전성을 검토하였고, 조미 여부에 따른 겔의 강도를 측정하고 관능평가를 실시하였다. 조미된 콜라겐 젤 제조는 겔 제조용 추출액에 해물 추출액(한수) 2%, 청량고추 2%, 파 0.5%, 양파 0.5%, 곤약카라기난 2.5%를 투입하여 겔을 제조하였다. 겔 강도는 레오미터(Compac-100, SUN Rheometer)를 이용하여 측정하였으며, 관능평가는 14명의 관능검사 패널요원으로부터 색(color), 냄새(flavor), 맛(taste), 삼킨느낌(after swallowing), 부드러움(softness) 및 전체 기호도(overall acceptability)를 내용으로 5점 척도법으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 추출수율

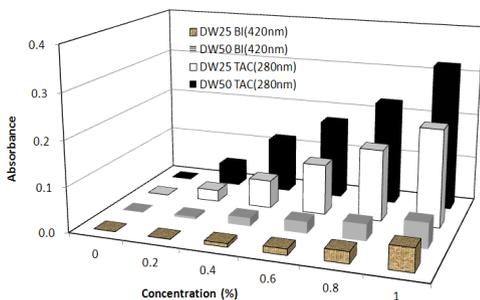
추출수율은 홍어껍질 시료 건체증량에 대한 추출액 중의 가용성 고형분 함량의 비로 나타내었다. 10배의 용매 조건하에서 건체 시료 20g당 추출되는 고형분의 함량은

25℃의 상온 추출시에는 11.09g, 50℃의 열수 추출시에는 16.25g으로 측정되어 추출수율은 각각 55.45%와 81.25%로 얻어졌으며, 추출온도 증가에 따라 수율의 증가가 현저하였다. 추출수율은 일반적으로 추출용매의 종류나 용매비 및 추출 대상물질의 종류와 부위 등 추출조건에 따라 다양한 값으로 얻어지고 있으며, 본 실험에서 측정된 수율은 Kim 등[14]이 식물로서 오미자를 용매비 8~14배의 범위에서 100℃의 열수로 추출한 수율인 17.6~20.0%의 값보다는 훨씬 높은 값이었으나, Lim 등[15]이 벌꿀 중의 propolis를 메탄올과 부탄올 및 클로로포름에 의한 추출수율인 67.4%, 65.5% 및 86.7%로 측정된 결과와 같이 수율의 변화가 있음을 알 수 있었다.

홍어껍질의 일반성분 조성은 건조상태에 따라 다양하여 Park 등[1]은 건조하지 않은 상태에서 수분 70.9%, 단백질 23.6%, 지질 1.4%, 탄수화물 및 회분이 각각 2.6 및 1.5%라고 보고하였고, Cho와 Kim[16]은 수분 71.39~71.59%, 단백질 22.68~22.80%, 지질 0.64%, 탄수화물 및 회분이 각각 4.37~4.76 및 0.91~1.13%라고 밝혔으나, 본 실험에서 건조물에 대한 일반성분 측정결과 수분 4.71%, 단백질 42.0%, 지질 0.45% 및 회분 5.25%였고, 제조된 콜라겐 겔의 성분 분석결과 지질은 검출되지 않았으며, 수분, 단백질 및 회분의 함량이 각각 87.52, 9.23 및 0.12%였다.

3.2 방향족 화합물 함량과 갈색도

파장 280nm에서의 흡광도는 항산화 물질의 용출 정도와 방향족 화합물의 함량(TAC)을 추정하기 위해 이용되며, 420nm에서의 흡광도는 갈색화 반응 생성물의 농도(BI)를 나타내는 값으로 알려져 있다[9, 17]. 홍어껍질 추출물의 종류수에 대한 0~1 vol% 농도에서 방향족 화합물 함량 및 갈색도(BI)를 측정하여 흡광도로 나타낸 결과 그림 1과 같았다. 그림 1에서와 같이 방향족 화합물 함량과



[그림 1] 홍어껍질 추출물의 방향족 화합물과 갈색도 변화. [Fig. 1] Change of aromatic compounds and browning intensities of skate skin extracts(DW25:20℃ distilled water, DW50:50℃ distilled water).

갈색화 반응생성물의 함량은 추출물의 농도 증가에 따라 비례하여 증가하였으며, 280nm에서의 방향족 화합물 함량은 1%의 농도에서 상온 추출물에 비해 열수 추출물이 49.4%정도 높게 나타났으나 420nm에서의 갈색화 반응생성물의 함량은 추출온도 의존성이 거의 없었다.

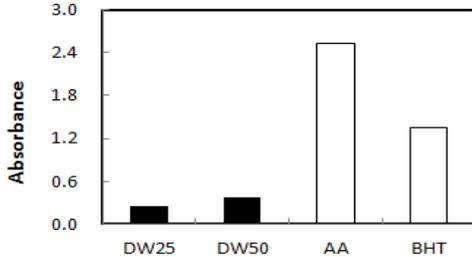
3.3 추출수율 페놀성 화합물 함량

Folin-Ciocalteu 시약을 이용한 Folin-Denis법으로 홍어 껍질 추출물의 페놀성 화합물 함량(TPC)을 표준물질로서 gallic acid 함량으로 환산한 결과 상온의 물 추출물에서는 건체 100g당 134.17mg으로, 50℃의 열수 추출물에서는 178.06 mg으로 나타났다. 즉 온도가 25℃의 상온에서 50℃로 2배 증가함에 따라 페놀성 화합물의 추출함량은 약 32.7% 증가하였다. 이는 높은 온도에서의 추출시에 껍질조직의 연화와 조직 내부에 강하게 결합되어 있던 페놀성 화합물이 저분자 화합물로의 유리가 더 용이해진 결과로 추정된다. 추출용매에 따른 페놀성 화합물의 추출함량을 비교하기 위해 50℃에서의 열수 추출과 동일한 조건에서 에탄올과 메탄올로 추출한 결과 각각 건체 100g당 24.78mg과 23.52mg으로 나타나 에탄올과 메탄올 두 용매별 차이는 거의 없었으나 물 추출에 비하여 13.21~13.91%로서 상당히 낮은 결과였다.

3.4 환원력

홍어껍질 추출물의 환원력을 흡광도로 측정한 결과 그림 2와 같이 도시되었다. 비교군으로 도시된 ascorbic acid(AA)와 BHT의 함량은 홍어껍질 추출온도 25℃에서의 추출물의 고형분 함량에 1/10로 대응되도록 조제하여 비교측정하였다. AA와 BHT는 환원력이 큰 항산화제로 잘 알려져 있고, 본 실험에서 추출물의 고형분 함량의 10% 첨가량에도 높은 환원력을 나타내었으며, BHT보다 AA의 환원력이 더 높게 측정되었다. 홍어껍질의 환원력은 AA와 BHT의 환원력에 비하여 상온 추출물은 9.7%와 18.2%, 그리고 50℃ 추출물은 14.9%와 27.8%의 값으로서 상당히 낮은 환원력을 보였으나 추출 온도별 추출물의 환원력은 50℃에서의 값이 상온에서의 값보다 52.74%의 증가를 보였다. 환원력은 환원되는 물질이 제공하는 수소원자가 자유라디칼 사슬을 분해함으로써 시작되고, 이 때 흡광도 자체가 시료의 환원력을 나타낸다. 따라서 환원력은 항산화능과 관련이 있으며, 페놀성 화합물은 전자나 수소원자를 제공하여 자유라디칼이나 활성산소종을 보다 안정된 화합물로 전환시킴으로써 라디칼에 의한 연쇄반응을 종결하게 되므로 환원력과 페놀성 화합물 함량은 상관관계가 크다. 본 실험결과 앞서 50℃ 추출물의 페

놀성 화합물의 함량은 상온 추출물의 함량보다 32.7% 더 높은 것으로 나타났는데, 환원력의 비교결과는 이보다 더 높은 52.74%의 증가로 나타났다.



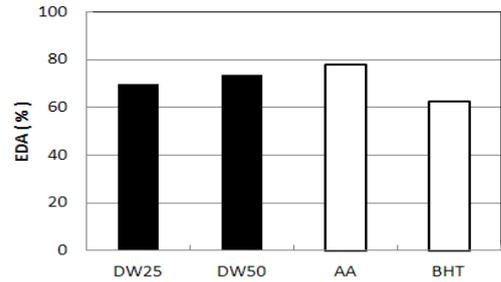
[그림 2] 홍어껍질 추출물의 환원력.

[Fig. 2] Reducing power of extract from skate skin (DW25:25°C distilled water, DW50:50°C distilled water), AA:ascorbic acid, BHT:butylated hydroxytoluene).

3.5 전자공여작용

DPPH는 화학적으로 안정한 물질이지만 항산화 활성이 있는 물질의 작용으로 라디칼이 소거됨에 따라 DPPH 고유의 청남색이 탈색되므로 탈색의 정도로부터 물질의 항산화 효과를 측정할 수 있다. DPPH에 대한 홍어껍질 추출물의 전자공여에 의한 라디칼 소거능을 측정하여 그림 3에 도시하였다. 상온에서의 추출물보다 50°C에서의 추출물의 소거능이 약간 높게 나타났다.

70.0%와 73.6%로 측정된 이들 값은 대조군으로 사용한 AA의 소거능 77.8% 보다는 낮은 값이었으나 BHT의 62.30% 보다는 높은 값이었다. Choi 등[2]은 100°C에서 홍어 부위별 발효과정 중의 추출물의 항산화성을 측정하여 추출물 농도 1% 첨가시 가식부는 61.2%, 내장은 48.8% 그리고 연골은 16.7%의 전자공여작용을 보였다고 보고한 바 있는데, 본 실험 결과는 이 보다 높은 결과였다. 그러나 정확한 비교를 위해서는 추출온도나 추출물의 첨가량 등 추출조건을 동일하게 유지한 상태의 결과로 비교될 수 있어야 할 것으로 판단된다.



[그림 3] 홍어껍질 추출물의 EDA.

[Fig. 3] EDA of extracts from skate skin(Legends are the same as Fig. 2).

3.6 유지산화 억제효과

Rancimat에 의한 활성산소법(AOM)은 유지의 산화를 가속화시킴으로써 유지의 산화정도와 품질수명을 비교적 간단히 측정할 수 있고, 산화억제제의 항산화 효과의 결과도 신뢰할 수 있어 유지의 산화 안정도 측정에 많이 이용되고 있다[13, 18]. 본 실험에서는 기질로서 시판 식용유인 옥수수 배아유, 대두유 및 올리브유를 사용하고, 여기에 홍어껍질의 증류수 추출물과 대조군으로 합성 항산화제인 AA 및 BHT를 각각 사용하여 강제산화시키면서 추출물에 의한 식용유의 산화억제 효과를 측정하여 유도기간(IP)과 항산화지수(AI)를 표 1에 나타내었다.

추출물을 첨가하지 않고 유지만을 사용하여 측정한 유도기간은 올리브유, 옥수수 배아유 및 대두유에 대하여 각각 3.12, 4.13 및 3.16시간이었으며, 이에 대하여 홍어껍질의 상온 추출물을 첨가한 경우의 유도기간은 각각 3.27, 3.41 및 4.61시간으로서 항산화 지수는 1.05~1.12의 범위로 얻어졌다. 50°C에서의 열수 추출물을 첨가한 경우 유도기간은 3.31, 3.54 및 5.02시간으로 측정되어 항산화 지수는 1.05~1.12의 범위로 나타났다. 유도기간이 길고 항산화 지수가 높으면 산화억제 효과가 높다는 것을 의미하므로 홍어껍질 추출물은 상온 추출물보다는 열수 추출물의 항산화 효과가 높은 것으로 측정되었다. 이와 같은 사실은 앞서 50°C에서의 추출물 중 페놀성 화합물

[표 1] 올리브유, 대두유 및 옥수수유의 산화에 대한 홍어껍질 추출물의 유도기간 및 항산화지수

[Table 1] Induction period and antioxidant index of extracts from skate skin on oxidation of olive, soybean and corn oil

	Induction period(hr)			Antioxidant index		
	Corn oil	Soybean oil	Olive oil	Corn oil	Soybean oil	Olive oil
DW25*	4.61	3.41	3.27	1.12	1.08	1.05
DW50	5.02	3.54	3.31	1.22	1.12	1.06
AA	5.20	6.83	8.63	1.26	2.16	2.77
BHT	6.13	5.13	7.18	1.62	1.47	2.14

* Expressions are the same as in Fig.2

함량이 상온 추출물 중의 함량보다 높게 측정된 결과와 흡광도 측정으로 나타난 환원력의 크기도 상온 추출물 보다는 50℃에서의 추출물에서 더 높게 측정된 결과와도 일치하고 있다.

홍어껍질 추출물의 산화억제 효과를 유지별로 비교하면 옥수수 배아유에 대하여 가장 컸으며, 대두유 및 올리브유 순으로 나타났다. 그러나 합성 항산화제의 효과와 비교하면 본 실험에서의 홍어껍질 추출물은 유지 종류에 따라 상온 추출물은 AA에 비하여 37.91%~88.89%, BHT에 비하여 49.07~73.47%의 효과를, 그리고 50℃ 열수 추출물은 AA에 비하여 38.27%~96.83%, BHT에 비하여 49.53~75.31% 범위로 비교되었다.

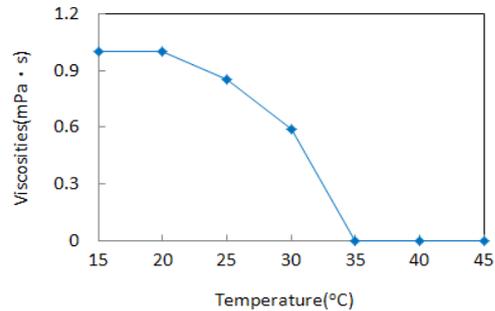
3.7 콜라겐 겔 제조를 위한 추출최적조건 결정

홍어 껍질 중에 함유된 콜라겐 추출의 최적 열처리 조건을 구하고자 열처리 시간, 온도 및 가수량에 따른 수율 변화를 측정하였다. 온도 100℃ 이하는 상압 가열처리 하고, 100℃ 이상은 가압 가열처리한 결과 온도가 높을수록 수율도 높았으나, 100℃ 이상의 열처리 후에는 냉각 후 겔이 형성되지 않아 겔 제조가 불가능하였으므로, 100℃의 상압 열처리를 열처리 온도로 결정하였다. 온도 100℃에서 열처리 시간에 따른 콜라겐 겔의 수율을 측정한 결과 열처리 시간 120분까지 수율이 급격히 상승하다가 그 이후에는 완만하게 상승하여 열처리 시간을 120분으로 결정하였다. 또한 열처리 온도 100℃, 추출시간 120분에서 원료대비 가수량에 따른 수율을 측정한 결과 원료대비 2.5배(w/v)의 가수비에서 수율이 거의 100%가 되었다. 이들 결과로부터 홍어 껍질로부터 콜라겐 겔 제조를 위한 열처리 조건은 온도 100℃, 시간 120분, 원료대비 가수량은 2.5배로 결정하였다.

3.8 콜라겐 겔화를 위한 겔화제 탐색 및 겔화

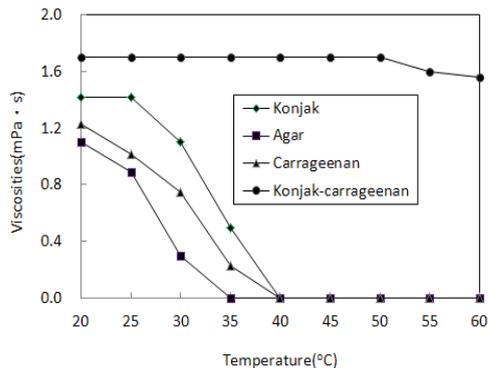
콜라겐의 점도는 열안정성에 관여하는 imino acid (proline and hydroxyproline) 함량과도 관련이 있으며, 콜라겐을 산업적으로 응용할 중요한 특성이라 할 수 있다. 홍어 콜라겐 겔화를 위한 추출액의 온도에 따른 점도변화를 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그 결과 온도 20℃ 이하에서는 콜라겐이 겔을 유지되었으나, 20℃이상에서는 온도 증가에 따라 현저한 감소가 나타났으며, 30℃ 이상에서는 겔이 전혀 형성되지 않은 결과를 나타내었다. 따라서 콜라겐 겔의 유통이나 저장 안정성을 고려하여 상온 이상의 온도에서도 겔의 안정성을 유지하기 위하여 식품용으로 널리 사용되고 있는 몇 가지 겔화제를 이용하여 추출 콜라겐을 겔화시켜 겔의 안정성 시험을 실시

하였다. 겔화제는 정제 곤약(대신물산(주)), 한천(화인한천(주)), κ-카라기난, 정제 곤약카라기난(주)MSC 등을 사용하였다. 콜라겐 겔에 각 겔화제를 2.0%씩을 투입하여 70℃에서 충분히 용해한 뒤 냉각시켜 겔을 형성하고, 온도에 따른 점성을 측정된 결과 그림 5와 같이 나타났다. 그림 5에서와 같이 정제 곤약카라기난의 경우 실험 온도 범위에서 겔화능을 충분히 유지하였으며, 다른 겔화제는 30℃ 이상에서는 겔화능을 유지하지 못하고 겔의 풀림 현상을 보였다. 따라서 겔화제는 정제 곤약카라기난으로 결정하였다.



[그림 4] 홍어껍질 추출 콜라겐의 겔화 온도에 따른 점도 변화.

[Fig. 4] Changes of viscosities in collagen gel from skate skin with gellation temperatures.



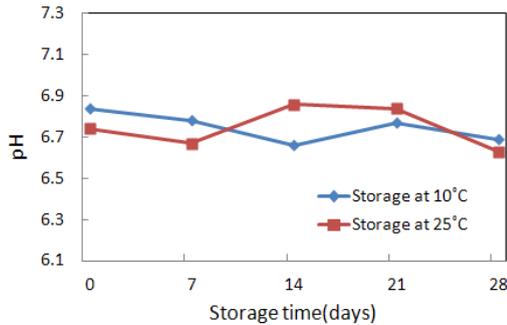
[그림 5] 홍어껍질 추출 콜라겐의 겔화제 첨가에 따른 점도 변화.

[Fig. 5] Comparison of viscosities in collagen gel from skate skins by adding four gelling agents.

3.9 콜라겐 겔의 평가

최적의 추출조건과 선정 겔화제를 사용하여 제조된 콜라겐 겔을 10℃와 25℃의 인큐베이터에 저장하면서 1주일 간격으로 측정된 pH 변화는 그림 6과 같았고, 생균수 및 대장균군 변화는 표 2와 같았다. 저장기간에 따른 콜라겐 겔의 pH의 변화는 10℃ 저장의 경우 6.66~6.84, 2

5°C 저장의 경우 6.63~6.86 정도로서 거의 중성에 가까운 약산성을 띄었으며, 전체 저장기간 동안 pH의 큰 변화를 나타내지 않아 저장 안전성이 높은 것으로 평가되었다. 또한 생균수의 경우 전체 저장기간 동안 10 CFU/g 이하로 검출되었고, 대장균군의 경우 모두 음성으로 나타나 콜라겐 겔의 저장 안전성을 확인하였다.



[그림 6] 홍어껍질 추출 콜라겐의 저장기간에 따른 pH변화. [Fig. 6] Changes of pH in collagen gel from skate ray skin with storage time.

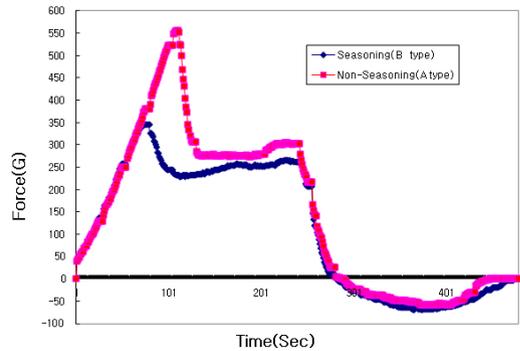
[표 2] 홍어껍질 추출 콜라겐의 저장기간에 따른 생균수 및 대장균 변화

[Table 2] Total plate counts and coliform group of collagen gel from skate ray skin during storage

Storage time(days)	Total plate counts(CFU/g)		Coliform group	
	10°C	25°C	10°C	25°C
0	ND*	ND	ND	ND
7	ND	ND	ND	ND
14	ND	<10	ND	ND
21	<10	<10	ND	ND
28	<10	<10	ND	ND

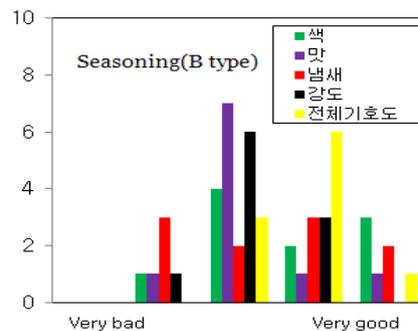
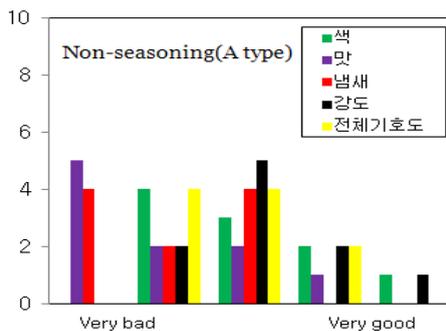
*ND : Not detected

그리고 제조된 콜라겐 겔의 조미 여부에 따른 강도 측정과 관능평가 결과는 다음 그림 7 및 8과 같았다. 그림 7에서 콜라겐 90%에 10%의 조미를 한 B type의 겔 강도는 107.1g·cm로서, 조미를 하지 않고 콜라겐 100%로 된 A type의 겔 강도 248.7 g·cm에 비하여 43.1%의 값으로서 콜라겐 겔을 조미함으로써 겔 강도를 50% 이상 저하시킬 수 있었다. 따라서 조미한 제품은 식감이 보다 부드러워 기호도가 높을 것으로 생각된다. 이를 확인하기 위하여 조미 여부에 따라 14명의 패널요원으로부터 색, 냄새, 맛, 삼킨 느낌, 부드러움 및 전체 기호도를 내용으로 5점 척도법으로 관능평가한 결과인 그림 8로부터 조미한 제품이 대부분의 평가항목에 걸쳐 상당한 개선을 보였다. 따라서 홍어 껍질로부터 제조한 콜라겐 겔 제품은 약 한 달간의 저장기간이 가능한 식품으로서 제품화할 수 있는 가능성을 볼 수 있었다.



[그림 7] 홍어껍질 추출 콜라겐의 강도특성.

[Fig. 7] Rheological properties of collagen gel from skate ray skin(A type:collagen 100%, B type:collagen gel 90%+seasoning 10%).



[그림 8] 홍어껍질 추출 콜라겐의 관능평가특성.

[Fig. 8] Sensory properties of collagen gel from skate ray skin(Footnotes are the same as Fig.7).

4. 결론

폐기되는 홍어 부산물의 활용도를 높이고자 홍어껍질 물 추출물의 추출크성과 유지산화 억제효과 및 콜라겐 겔 제조특성을 고찰하였다. 가용성 고형분 함량을 기준한 추출수율은 25℃와 50℃에서 각각 55.45%와 81.25%였으며, 추출물의 방향족 화합물 함량은 상온 추출물보다 열수추출물에서 높았으나 갈색화 반응생성물의 함량은 온도 의존성이 거의 없었다. 추출물의 페놀성 화합물 함량은 홍어껍질 건체 1g당 상온에서는 1.34mg, 열수에서는 1.78mg으로 측정되었으며, 추출물의 환원력은 페놀성 화합물 함량이 높을수록 증가하였다. DPPH라디칼 소거능으로 측정한 추출물의 전자공여능은 70.0~73.6%로서 ascorbic acid보다는 낮았으나 BHT보다는 높은 값이었다. 추출물의 유지산화 억제효과는 상온보다 열수 추출의 경우가 더 높게 나타났고, 환원력과 페놀성 화합물 함량이 높을수록 산화 억제효과도 높았으며, 유지별로는 옥수수 배아유, 대두유 및 올리브유 순으로 나타났다. 그리고 홍어껍질 추출물로부터 콜라겐 겔화를 위한 최적 추출조건은 2.5배의 가수비에서 100℃, 2시간이었으며, 저장기간에 따른 pH, 생균수 및 대장균군의 변화가 관찰되지 않아 저장 안전성이 확인되었으며, 겔의 강도는 조미한 경우 50%이상 저하시킬 수 있었고, 조미겔의 5개항에 걸친 관능평가를 통하여 식품으로서의 제품화가 가능한 것으로 평가되었다.

References

- [1] S. H. Park, J. K. Lee, J. K. Jeon, H. G. Byun, "Characterization of a Collagenase-1 Inhibitory Peptide Purified from Skate *Dipturus chilensis* Skin", Korean J. Fish Aquat. Sci., 44(5), pp. 456-463, 2011.
- [2] M. R. Choi, E. J. Yoo, H. S. Lim, J. W. Park, "Biochemical and Physiological Properties of Fermented Skate", Korean J. Life Science, 13(5), pp. 675-683, 2003.
- [3] K. H. Kang, "The Worldwide Distribution of Skate and It's Physiological Activity", Yosu University, Thesis, pp. 4, 2003.
- [4] K. H. Kang, J. H. Jeong, J. M. Baek, K. S. Jeong, "A Study on Development and Industrialization of Collagen Gel from Skate Ray By-product", Proceeding of the Korean Environmental Sci. Soc. Conference, 20, pp. 404-406, 2011.
- [5] H. S. Lim, "ACE Inhibitory Materials from *Raja kenoei*", Korean Journal of Life Science, 13(5), pp. 668-674, 2003.
- [6] P. Montero, C. A. Alvarez, M. A. Marti, A. J. Borderias, "Plaice Skin Collagen Extraction and Functional Properties", J. Food Sci., 60(1), pp. 1-3, 1995.
- [7] J. H. Shon, J. B. Eun, "Physiological and Functiona Properties of Collagen Powder from Skate(*Raja kenoei*) Skins", Korean J. Food Preserv., 17(4), pp. 435-443, 2010.
- [8] S. H. Cho, "Extraction and Characterization of Gelatin and Antimicrobial Peptide from Skate(*Raja kenoei*) Skins", Chonnam University, Thesis, pp.14, 2003.
- [9] Y. H. Kang, Y. K. Park, S. R. Oh, K. D. Moon, "Studies on the Physiological Functionalities of Pine Needle and Mugwort Extracts", Korean J. Food Sci. Technol., 27, pp. 978-984, 1995.
- [10] H. S. Song, Y. H. Park, S. H. Jung, D. P. Kim, Y. H. Jung, M. K. Lee, K. Y. Moon, "Antioxidant Activity of Extracts from *Smilax china* Roo't", J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 35(9), pp. 1133-1138, 2006 .
- [11] Y. B. Park, "Determination of Nitrite-scavenging Activity of Seaweed", J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 34(8), pp. 1293-1296, 2005.
- [12] Y. H. Kang, Y. K. Park, G. D. Lee, "The Nitrite Scavenging and Electron Donating Ability of Phenolic Compounds", Korean J. Food Sci. Technol., 28, pp. 232-239, 1996.
- [13] K. S. Jeong, "A Study on Antioxidant Activity of Ethanol Extract from *Rumex crispus* and Metal Adsorptivity of it's Root", Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society, 13(2), pp. 934-940, 2012.
- [14] H. K. Kim, G. M. Na, S. H. Ye, H. S. Han, "Extraction Characteristics and Antioxidative Activity of *Schiznadra chinensis* Extracts", Korean J. Food Culture, 19(5), pp. 484-490, 2004.
- [15] D. K. Lim, U. Cho, D. H. Shin, Y. S. Jeong, "Antioxidative Effect of Propolis Extract on Palm Oil and Lard", Korean J. Food Sci. Technol., 26(5), pp. 622-626, 1994.
- [16] H. S. Cho, K. H. Kim, "Quality Characteristics of Commercial Fermented Skates", J. of the Korean Society of Food Culture, 23(3), pp. 392-402, 2008.
- [17] J. H. Ryu, "Determination of Biological Activities and Functional Compounds from Gaeddongssuk(*Artemisia annua* L.)", Gyeongsang University, Thesis, pp.37, 2011.

- [18] J. S. Jang, J. H. Hong, K. T. Lee, "Study on Antioxidative Activity of Plant Extracts in Fish Oil", Korean J. Food Presrv., 13(6), pp. 726-731, 2006.

강 건 희(Keon-Hee Kang)

[정회원]



- 1973년 2월 : 부산수산대학 어업학과(학사)
- 2003년 2월 : 전남대학교 생명공학(공학석사)
- 2007년 2월 : 전남대학교 식품공학 박사과정 수료
- 1981년 ~ 1995년 : 대신산공 전무이사
- 1995년 ~ 2003년 : 장오수산 대표이사
- 2004년 ~ 현재 : 영산홍어(주) 대표이사

<관심분야>

식품가공, 화장품 농수산물 기능성, 양식사료

정 갑 섭(Kap-Seop Jeong)

[정회원]



- 1982년 2월 : 부산대학교 화학공학(공학사)
- 1993년 8월 : 부산대학교 화학공학(공학박사)
- 1990년 3월 ~ 2006년 2월 : 동명대학 공업화학/식품가공조리과 전임강사/조교수/부교수
- 2006년 3월 ~ : 동명대학교 식품영양학과 교수

<관심분야>

광촉매 분해, 식품공정, 농수산물 기능성