

전기투석에 의한 참치 자숙액의 탈염특성

김세권 · 변희국 · 전유진
부경대학교 화학과

Desalination of Tuna Boiled Extract by Electrodialysis

Se-kwon KIM, Hee-Guk BYUN and You-Jin JEON

Department of Chemistry, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

The optimum conditions for selective elimination of salt from tuna boiled extract (TBE) by electrodialysis were determined. The desalination conditions of TBE were determined at various pH's, concentrations and volumes of TBE. The ion-exchange membrane with a molecular weight cut off 100Da was used for desalting of TBE. The desalination times on 1% and 10% of TBE concentrations were 40 min and 240 min, respectively. The electrodialysis process could remove above 95% of the initial salt content in 1% and 10% of TBE concentrations. The desalination of TBE at pH 4.0 was 14% higher than that at pH 9.0. The amount of water transferred by the electrodialysis was determined. The electrodialysis process could remove above 90% of the initial salt content in 5% TBE for 80 min. The initial volume and the permeate did not have significant effects on desalination time and ratio. The key parameters for the desalination of TBE were pH and concentration of TBA.

Key words: tuna boiled extract, electrodialysis, desalination, membrane, conductivity

서 론

전기투석은 전기적으로 하전된 막을 사용한 전기화학적인 분리 정제기술의 한 분야로서 특히 탈염을 목적으로 이용되고 있다. 투석이란 일반적으로 용매중의 저분자 이온성 물질은 투과시키지만 고분자 이온성 물질은 투과시킬 수 없는 반투막을 이용하여 분리 정제하는 방법을 말한다. 전기분해와 투석을 조합시킨 전기투석은 Maigrot and Sabates (1890)에 의해 처음으로 제안되었으며, 설탕 시럽으로부터 무기물을 제거하고자 하였다. 이후 Meyer and Strauss (1940)에 의해 현재의 전기투석법의 공정으로 개발되었으며, 미국의 Juda and McRae (1950)가 균질형 이온교환막을 개발함으로써 실용화되기 시작하였다.

전기투석의 응용분야는 주로 식품분야에서 많이 사용되었는데, 우유의 탈염, 저염장유의 제조, 단백질 및 아미노산의 탈염, 포도주의 탈염 등 주로 염제거에 활용되어 왔으며 (Kim et al., 1987), 또한 의약 및 화학공업 분야의 다양한 공정에서의 탈염을 위해 실제적으로 응용되어 왔다 (Novalic et al., 1995).

탈염하고자 하는 물질에 함유되어 있는 저분자 무기염은 전기투석에 의해 제거가 가능하지만 분자량이 큰 물질은 이온성 물질이지만 막을 투과할 수 없다. 이러한 방법은 유아용 우유의 제조 공정에 이용되고 있다 (Chang and Nomura, 1987 ; Hiraoka et al., 1991).

한편, 전기투석은 물질중에 함유되어 있는 염의 제거 뿐만 아니라 미생물 발효액으로부터 초산의 생산 (Nomura et al., 1994 ; Zhang and Toda, 1994), 젖산 발효액의 농축 (Ishizaki et al., 1990 ; Yao et al., 1990 ; Nomura et al., 1991 ; Siebold et al., 1994), sodium methoxide의 생산 (Sridhar, 1996), 산의 회수 (Goldstein et al., 1989), propionic acid의 회수 (Weier et al., 1992 ; Zhang et al., 1993) 등에도 활용되고 있다.

이와 같이 전기투석은 염으로 인하여 이용에 제한을 받고 있는 유용한 물질 중 염을 제거함으로써 그 물질의 이용 효율을 높일

수 있으며, 또한 유용한 특정 물질의 분리도 가능하다.

우리나라에서 참치류의 생산량은 연간 약 22만 1천톤 (1995년)으로 그 중 약 5만 1천톤이 통조림 가공 원료로 사용되는데 이것은 어폐류를 이용한 전체 통조림 생산량 6만 3천톤의 약 81%를 차지한다 (수산연감, 1996).

참치 통조림의 가공시 부산물인 자숙액은 대량으로 폐기되어 환경오염을 야기시키고 있는데, 폐기되는 참치 자숙액은 단백질이나 정미성분과 같은 유용성분이 다량 함유되어 있지만 고농도의 염으로 인해 이용에 제약을 받고 있어 탈염에 관한 연구가 필요한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 수산부산물로 대량 생산되고 있는 참치 자숙액 중의 유용성분인 단백질 및 정미성분을 효율적으로 이용하기 위하여 자숙액 중에 함유되어 있는 다량의 염을 제거하고자 전기투석에 의한 탈염조건을 검토하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 참치 자숙액은 동원산업(주)에서 구입하여 체 (100 mesh)를 통과시킨 후 4°C에 보관하여 두고 실험에 사용하였다.

자숙액 중에 함유되어 있는 염을 제거하는데 사용한 전기투석기 (Micro Acilizer G3)는 旭化成 (Japan)에서 구입하였으며, 전기투석막은 동회사의 제품인 Aciplex Cartridge (AC-110-400, AC-220-400)를 장착하여 탈염에 사용하였다. 그외 모든 분석시약은 특급시약을 사용하였다.

방법

일반성분 및 염도측정

자숙액의 일반성분은 AOAC (1995)법에 따라 수분은 상암가

열건조법, 조지방은 Soxhlet법, 조단백질은 semi-micro Kjeldahl법, 조회분은 건식회화법 그리고 염도는 Thiocyan산 수은 II법으로 측정하였다.

전기투석에 의한 자숙액의 최적 탈염조건

전기투석 장치

자숙액 중에 함유되어 있는 다양한 염을 제거하기 위하여 사용된 전기투석기의 공정은 Fig. 1에 나타내었다. 전기투석은 전극액 측에 5% (w/v) Na_2SO_4 용액 500 mL, 투과액 측의 삼각플라스크에 중류수 1,000 mL를 넣고, 시료액 측의 삼각플라스크에 일정농도의 자숙액 1,000 mL를 넣고 전기투석막을 통하여 순환시킴으로써 탈염을 수행하였으며, 이때 전압은 12.5V로 통전시켰다.

이온교환막의 선정

자숙액의 탈염에 사용되는 이온교환막은 자숙액 중의 염 만을 선택적으로 제거하고 저분자의 유용물질 및 아미노산 성분을 효율적으로 회수하기 위하여 이온교환막의 종류 (AC-110-400, MWCO 100 ; AC-220-400, MWCO 300)에 따른 탈염시간, 탈염율 및 손실되는 단백질의 양을 상호 비교하여 선정하였다.

즉, 원료자숙액의 단백질 함량을 기준으로 5% (w/v)가 되도록 회석한 자숙액 1 L를 탈염할 경우, 이온교환막을 투과하여 나오는 투과액 중의 단백질의 양과 탈염시간 및 탈염율을 측정하여 비교하였다.

염농도에 따른 탈염시간과 전기전도도

염농도에 따른 전기전도도는 시료액 측에 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 및 1.0 M NaCl 용액 1 L를 만들어 넣고, 탈염을 수행하기 전에 측정하였으며, 또한 탈염시간에 따른 전기전도도와 탈염율을 구하였다.

자숙액의 농도

자숙액의 농도는 단백질 함량으로 1, 2, 4, 6 및 10% (w/v) 인 용액 1 L를 만들었으며, 각 용액을 전기투석기로 탈염하였다. 이 때 자숙액 중의 염농도는 탈염시간에 따른 전기전도도를 측정하여 구하였으며, 최종 탈염시간 및 투과액 부피의 증가량을 측정하였다.

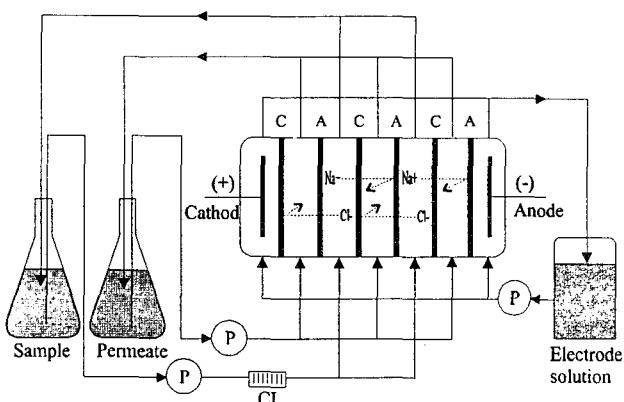


Fig. 1. Schematic diagram of electrodialyser.

C, cation-exchange membrane
A, anion-exchange membrane
CI, conductivity indicator
P, pump

자숙액의 pH

자숙액의 pH에 따른 탈염과정 중의 염농도는 탈염시간에 따른 전기전도도를 측정하여 나타내었다. 즉, 5% (w/v) 자숙액 1 L를 각각 pH 4~9로 조절하여 시료액 측 주입구에 위치시켜 시간에 따른 전기전도도를 측정하여 염농도의 변화량을 구하였으며, 동시에 전류값의 변화량도 측정하였다.

자숙액의 부피

5% 자숙액의 부피에 따른 탈염과정 중의 염농도는 탈염시간에 따른 전기전도도를 측정하여 자숙액 중의 염농도의 변화를 나타내었다. 즉, 자숙액 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 및 3.0 L를 탈염하는데 소요되는 탈염시간과 이때의 전기전도도 및 투과액 부피의 증가량을 측정하였다.

투과액의 부피 및 종류

단백질 함량이 5%인 자숙액을 탈염할 경우, 투과액의 양은 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 및 3.0 L로 조절하여 탈염시간에 따른 전기전도도의 변화량을 측정하여 염농도로 나타내었다. 또한 투과액으로 중류수, 0.005, 0.01, 0.05 및 0.1M NaCl 용액을 사용하였을 때의 탈염시간에 미치는 영향을 측정하였다.

결과 및 고찰

일반성분 및 염도

자숙액으로 구입한 원액의 일반성분은 Table 1에서와 같이 수분 및 단백질 함량은 각각 59.78%, 27.37%였으며, 회분 및 지방의 함량은 각각 11.56% 및 1.00%였다. 그리고 자숙액 중의 염도는 15.71%로, 참치를 가공할 경우에 염의 첨가 및 자숙액을 농축하기 때문에 구입한 자숙액 원액의 염도가 높게 나타났으며, 이때의 pH는 5.9였다.

자숙액 중의 단백질 함량은 건조 물량을 기준으로 하였을 때 68.08%로, 참치를 자숙할 때 다양한 염이 유출된 것을 알 수 있었다. 이와 같이 자숙액 중에는 어육 중에 함유되어 있는 유리아미노산, 육단백질 및 무기질 성분 등과 같은 다양한 유용성분이 함유되어 있기 때문에 이를 효율적으로 활용하기 위해서는 다양한 염을 제거하여야 한다.

Lee et al. (1983)은 진주담치 자숙액의 단백질 함량은 건조물 중량 기준으로 32.70%, 염도는 14.94%였다고 하였으며, 김 등 (1988)은 열수추출한 패류 자숙액 중의 단백질 함량은 7.6~12%로,

Table 1. Proximate compositions, salinity, and pH of tuna boiled extract

Components	Contents (%)
Moisture	59.78 (–)
Protein	27.37 (68.03)
Ash	11.56 (28.73)
Lipid	1.00 (2.56)
Carbohydrate	0.30 (0.75)
Salinity	15.71
pH	5.9

Values in parentheses are dry basis

어페류 자숙액에 비해 어류 자숙액의 단백질 함량이 비교적 높다는 것을 알 수 있었다. 따라서 자숙액 중에서 정미성분으로서 핵산관련물질 외에 유리아미노산 및 구성아미노산의 효율적인 이용을 위해서는 어육으로부터 얻어지는 자숙액을 이용하는 것이 더욱 용이할 것으로 생각된다.

전기투석에 의한 자숙액의 탈염

이온교환막의 선정

전기투석에 사용한 이온교환막은 참치 자숙액 중에 함유되어 있는 다양한 염 만을 제거하고 단백질을 회수하는데 양호한 것을 선정하였다. 즉, 두 종류 (AC-110-400, AC-220-400)의 이온교환막을 각각 전기투석기에 설치하여 5% (w/v) 자숙액 1ℓ를 탈염시킬 때의 염농도의 변화량과 막을 통하여 유실되는 단백질의 함량을 측정하여 비교한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

이온교환막 AC-110-400은 분자량 100Da 이상을 회수할 수 있는 막으로서 초기 전기전도도 34.5 mS/cm에서 1시간 탈염과정을 거친 후에 9.6 mS/cm로 감소하였으며, 이후에는 거의 일정한 값을 나타내었다. 이때 탈염과정에서 이온교환막을 통해 유실되는 저분자 펩티드의 함량은 탈염하고자 하는 자숙액에 대하여 0.7%였다.

한편 AC-220-400은 분자량 300Da 이상을 회수할 수 있는 막으로서 전기전도도 34.6 mS/cm에서 1시간 후, 8.3 mS/cm로, AC-110-400의 탈염시간 및 전기전도도의 값과 큰 차이가 없었지만 탈염하고자 하는 자숙액 중의 단백질의 함량은 1.1% 이상 유실되어 AC-110-400 보다 0.4% 이상 증가하였다.

따라서 본 연구에서는 자숙액의 탈염량 및 탈염시간에 큰 차이가 없고 단백질의 유실량이 적은 AC-110-400을 이온교환막으로 선정하여 실험에 사용하였다.

염농도에 따른 탈염시간과 전기전도도

전기투석기를 이용하여 NaCl 표준용액의 탈염효과를 검토하여 Fig. 3에 나타내었다.

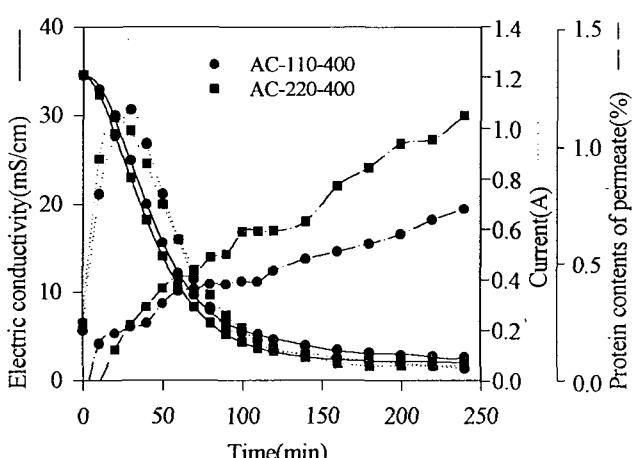


Fig. 2. Effect of ion-exchange membranes on electric conductivity and permeate of protein when desalting TBE with electrodialyzer. Conditions of operations : voltage 12.5 V, volume of sample 1 ℓ, pH 5.9, 20°C.

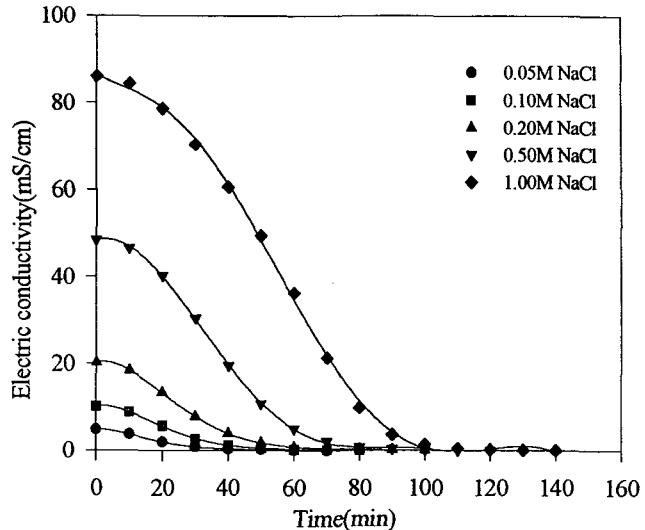


Fig. 3. Change of electric conductivity on a variety of salt concentrations using electrodialyzer. Conditions of operations : voltage 12.5V, sample volume 1 ℓ.

각 NaCl용액 1ℓ를 탈염하는데 소요되는 시간은 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M 및 1.0 M의 경우, 각각 70분, 80분, 100분, 120분 및 140분에서 모두 100%의 탈염율을 보였다. 염농도에 따른 탈염시간은 0.2 M 이하의 낮은 염농도에서 큰 차이가 없었으나 0.2 M 이상의 염농도에서는 약간의 차이가 있었다. 그리고 염농도에 따라 용액을 탈염할 경우, 투과액의 부피는 염농도가 높은 용액을 탈염할 때 증가하였다. 염농도에 따른 탈염시간 및 투과액 부피의 변화는 전기투석기를 작동할 때 통전되는 전류의 값에 의해 영향을 받는 것으로 생각된다.

탈염시간에 따른 전류값은 염농도가 증가할 수록 높았으며, 탈염시간에 따른 전기전도도의 경향과 유사하였다. 염농도의 증가는 이온교환막에 통전되는 전류값을 증가시켰을 뿐만 아니라 염의 이동에 수반되는 투과액의 부피도 증가시켰다.

자숙액의 농도

전기투석기를 이용하여 자숙액을 탈염할 때 염농도는 NaCl 표준용액의 농도에 따른 전기전도도의 값을 측정하여 상관관계식 $Y=85.52X+2.30$ 을 구하였으며 ($R^2=0.996$), 이 상관관계식을 이용하여 자숙액의 탈염농도를 계산하였다 (Fig. 4).

자숙액을 탈염시킬 경우, 자숙액의 농도에 따른 염농도의 변화를 경시적으로 측정한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 자숙액 1% (w/v) 용액의 탈염시간은 40분이었으며, 2%, 4%, 6%, 10%에서는 각각 80, 180, 240, 240분으로 농도가 높아짐에 따라 탈염시간도 길어졌다. 자숙액의 농도에 따라 탈염을 수행하였을 때, 탈염초기에 염의 농도가 급격하게 감소하였으며, 그 이후로는 완만하게 감소하였다. 1% 및 2% 자숙액은 80분이내에 100% 탈염되었고, 4%, 6% 및 10% 자숙액은 92%, 88% 및 84%로 탈염초기에 거의 대부분의 염이 제거되었으며, 최종적으로 99%, 97% 및 95%가 탈염되었다.

자숙액의 탈염과정에서 나타나는 전류값의 변화를 경시적으로 측정한 결과는 Fig. 5에서와 같이 자숙액의 농도가 증가함에

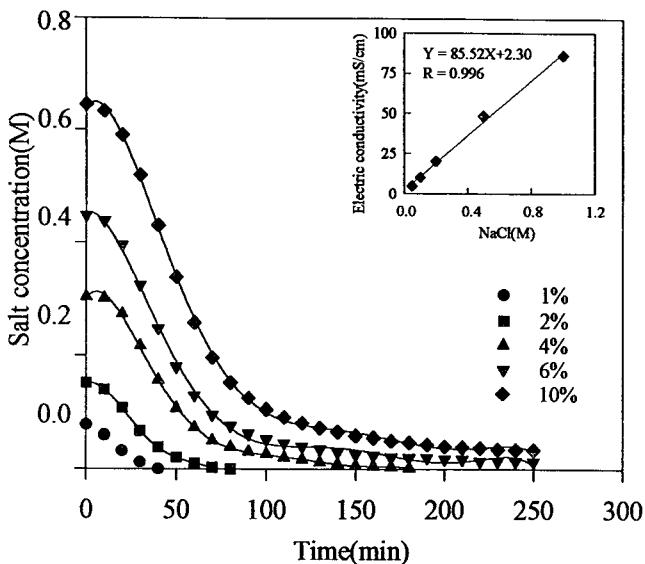


Fig. 4. Effect of TBE concentration on salt concentration when desalting TBE with electrodialyzer. Conditions of operations : voltage 12.5V, sample volume 1 l.

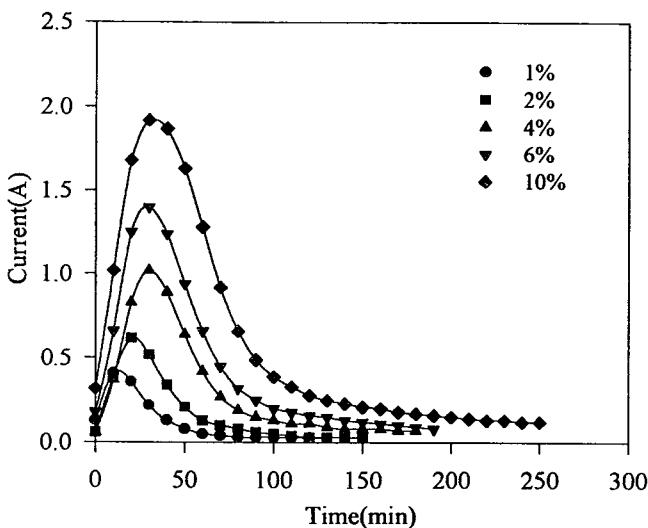


Fig. 5. Effect of TBE concentration on current when desalting TBE with electrodialyzer. Conditions of operations : voltage 12.5V, sample volume 1 l, pH 5.9, 20°C.

따라 전류값도 높아졌으며, 대부분의 농도에서 30분 이내에 급격하게 감소하기 시작하여 100분 경과 이후에는 완만한 감소를 보였다. 탈염과정에서 나타난 전류값의 변화는 염농도의 변화와 유사한 경향을 나타내었다. 따라서 탈염과정 중의 염농도는 통전되는 전류값에 비례적으로 감소하고 있음을 알 수 있었다. 또한 자숙액의 탈염과정에서 자숙액의 농도증가에 따라 투과액의 부피가 증가하는 결과 (Fig. 6)를 볼 수 있었으며, 탈염시간 (Fig. 7)도 길어졌다. 즉, 자숙액의 농도를 1%에서 10%로 증가시켰을 경우, 투과액의 부피는 15 ml에서 150 ml로 증가하였으며, 탈염시간도 각각 35분에서 250분으로 더 많이 소요되었다.

Lee et al. (1998)은 전기투석에 의한 젖산의 회수에 관한 연구

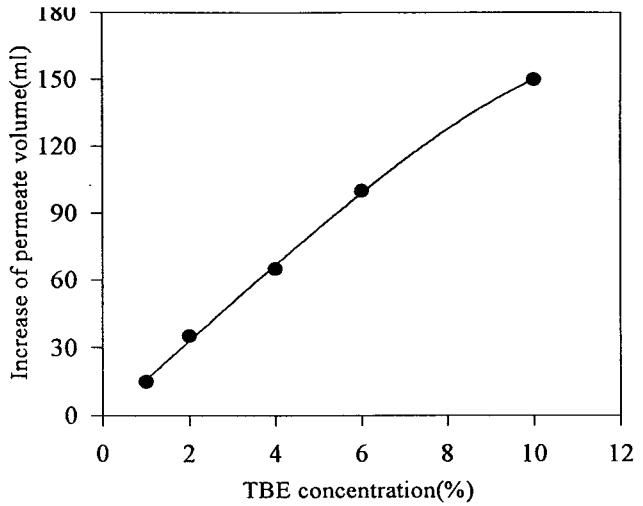


Fig. 6. Effect of TBE concentration on increase of permeate volume when desalting TBE with electrodialyzer. Conditions of operations : voltage 12.5V, sample volume 1 l, pH 5.9, 20°C.

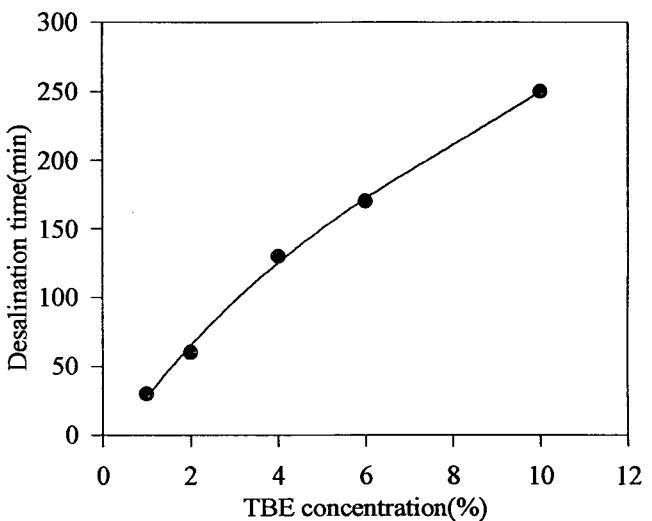


Fig. 7. Effect of TBE concentration on desalination time with desalting TBE with electrodialyzer. Conditions of operations : voltage 12.5V, sample volume 1 l, pH 5.9, 20°C.

결과, 초기 투석액중의 젖산량이 1 g/l으로 감소되었을 때 전기전도도는 0.5 mS/cm이었고, 투석막을 통과한 젖산용액의 농도는 165 분 후 114 g/l이었으며, 이때 투과액의 부피는 초기 3.00 l에서 3.92 l로 증가되었다고 보고하였다. 또한 공급액 및 투과액의 젖산농도는 투석시간에 거의 비례적이었으며, 일정한 전압에서 전류도 비례적으로 감소한다고 하였다. 이러한 결과들은 본 연구에서 자숙액중에 함유되어 있는 염의 전기투석에 관한 결과와 매우 유사하였다.

따라서 전기투석시 자숙액 농도의 증가는 투과액 부피의 증가, 최대 전류값 증가 및 탈염시간이 연장되는 결과를 가져왔다. 그러나 최종 탈염율은 각 자숙액의 농도에서 모두 95% 이상이었다.

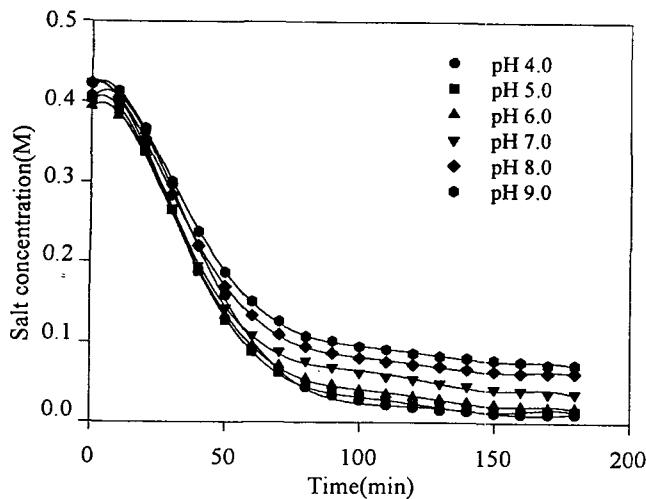


Fig. 8. Effect of pH on salt concentration of TBE when desalting TBE with electrodialyzer. Conditions of operations : TBE conc. 5% (w/v), voltage 12.5V, sample volume 1 l, 20°C.

자숙액의 농도가 증가함에 따라 탈염율이 약간 차이는 있었지만 10% 자숙액 농도에서 95% 이상의 탈염율을 나타내어 자숙액 중의 다양한 염에 의한 이용 한계의 문제를 해결하여 자숙액을 효율적으로 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

자숙액의 pH

자숙액의 전기투석시 pH에 따른 염농도의 경시적 변화를 측정한 결과는 Fig. 8에 나타내었다. 자숙액의 염농도는 측정된 pH 범위에서 탈염시간 50분까지 거의 비슷한 경향으로 급격하게 감소하였으나 그 이후 완만한 감소를 보였으며, 각 pH에 따라 염농도의 큰 차이를 볼 수 있었다. 즉, 탈염시간 50분에서 pH에 대한 탈염율은 pH 4 및 9일 때 각각 61% 및 56%로 5% 정도의 차이가 있었지만 180분까지 탈염을 수행한 결과, 각각 97% 및 83%로 pH 9 보다 pH 4에서의 탈염율이 14% 높게 나타났다.

자숙액의 pH에 따른 탈염율은 산성영역의 pH에서 높게 나타나는 경향을 보였으며, 본 연구에서 사용된 자숙액은 pH 5.9의 산성영역이기 때문에 다음의 실험에서 자숙액의 pH를 조절하지 않고 탈염을 행하였다.

Ogutveren et al. (1997)은 폐수중에 함유되어 있는 Cu^{2+} 이온을 효율적으로 제거하기 위하여 pH에 따른 영향을 측정한 결과, pH 2.15 및 pH 5.75에서 pH 9.0 용액 보다 제거율이 높게 나타났다고 하였다. Nomura et al. (1991)은 전기투석기를 이용하여 젖산발효액으로부터 젖산만을 분리함으로써 발효액의 pH를 발효균주의 성장조건으로 조절하여 pH를 조절하지 않은 발효액에 비해 2.3배의 젖산을 얻었다고 보고하였다. Zhang and Toda (1994)는 초산의 전기투석 속도는 pH 5.2까지 증가하여 pH 5.2~6.6에서 0.76 mol/m²/sec로 최대가 되었으며, pH 6.6 이상에서 점점 감소된다고 하였다. 이것은 초산이온 ($pK_a=4.76$)의 전기투석시 전류효율이 pK_a 와 $pK_a+1.5$ 사이의 pH영역에서 최대가 되기 때문이라고 하였다.

자숙액의 부피

자숙액의 부피변화에 따른 염농도의 변화를 경시적으로 측정한

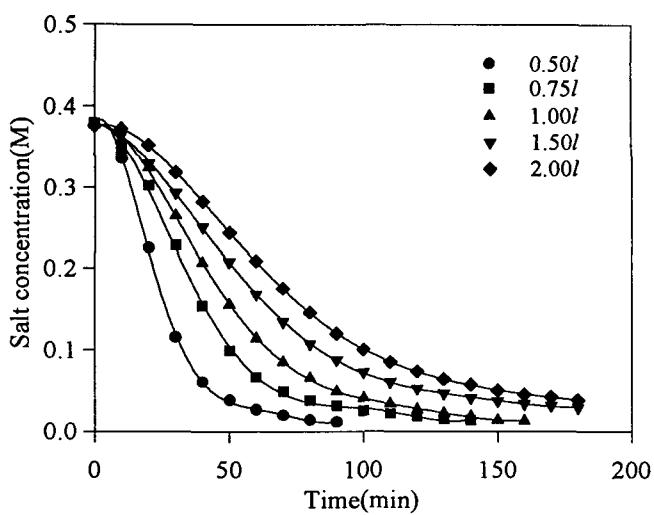


Fig. 9. Effect of volume of sample solution on salt concentration of TBE when desalting TBE with electrodialyzer. Conditions of operations : TBE conc. 5% (w/v), voltage 12.5V, pH 5.9, 20°C.

결과는 Fig. 9에 나타내었다. 5% (w/v) 자숙액 0.5 l의 탈염율은 50분 이내에 거의 90% 탈염되었으며, 0.75 l, 1.00 l, 1.50 l 및 2.00 l 자숙액의 탈염율은 74%, 59%, 45% 및 35%로 낮게 나타났다. 각 자숙액의 부피에 대하여 탈염율이 90% 이상 되는데 소요되는 탈염시간은 50분, 80분, 110분, 150분 및 180분으로 나타났다. 자숙액의 부피가 증가됨에 따라 탈염에 소요되는 탈염시간은 오래 걸릴 뿐만 아니라 탈염율도 감소되는 경향을 나타내었다.

따라서 일정 농도의 자숙액에 대한 탈염방법은 많은 양을 탈염하는 것보다 일정량을 선정하여 반복적으로 탈염하는 것이 효율성을 높일 수 있을 것으로 판단되었다. 따라서 본 연구에서는 자숙액 1.0 l를 수회 반복하여 탈염을 수행하였다.

투과액의 부피 및 종류

자숙액의 탈염은 자숙액의 부피 뿐만 아니라 투과액의 부피에 영향을 받기 때문에 투과액의 부피의 변화가 탈염에 미치는 영향을 측정하여 Fig. 10에 나타내었다.

5% 자숙액 1 l를 탈염하는데 소요되는 시간과 탈염율은 투과액의 부피 0.5 l에서 가장 빠르게 탈염되었으며, 탈염율도 가장 높았다. 각 투과액의 부피 중 0.5 l에서 초기 탈염시간이 빠르게 진행되었지만 최종적으로 탈염에 걸리는 시간 및 탈염율은 각 부피에 대하여 일정하였다. 이것은 투과액의 부피를 적게 하여 탈염을 수행하였을 때 자숙액 중의 염의 이동에 의해 통전되는 전류값이 매우 빨리 높아지기 때문에 0.5 l의 투과액에서 탈염이 빨리 진행되는 것으로 생각된다. 따라서 탈염을 수행하기 위하여 투과액에 소량의 염을 가하여 탈염을 시작하면 탈염시간을 단축시킬 수 있을 것으로 생각되었다.

자숙액의 탈염시 1 l 투과액의 NaCl 표준용액이 농도에 따른 자숙액의 염농도 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 투과액을 증류수로 사용하였을 때보다 염농도가 증가할수록 탈염의 진행이 약간 빨리 이루어졌으며, 탈염율도 약간 높게 나타났으나 서로 큰 차이는 없었다.

자숙액의 탈염율은 투과액으로 증류수 및 0.1 M NaCl 용액을

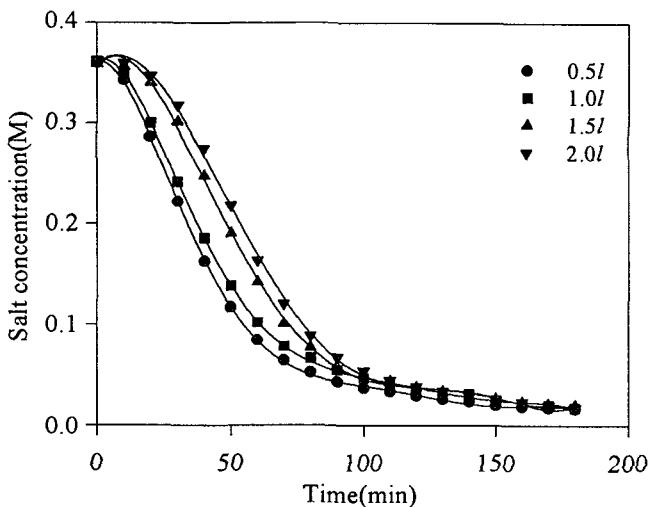


Fig. 10. Effect of permeate volume on salt concentration of TBE when desalting TBE with electrodialyzer. Conditions of operations : TBE conc. 5% (w/v), voltage 12.5V, sample volume 1 l, pH 5.9, 20°C.

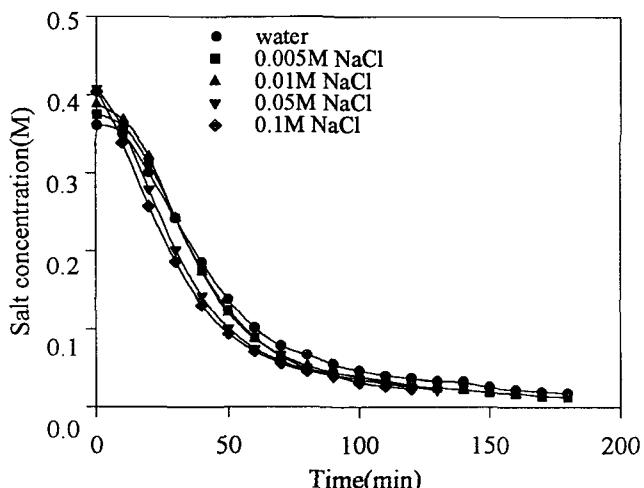


Fig. 11. Effect of salt concentration of permeate solution on TBE concentration when desalting TBE with electrodialyzer. Conditions of operation : TBE conc. 5% (w/v), voltage 12.5V, sample volume 1 l, pH 5.9, 20°C.

사용하였을 때 탈염시간 100분에서 각각 86% 및 93%로 0.1M NaCl용액에서 높게 나타났다. 이것은 투과액측에 통전되도록 용이하게 미리 염을 가하여 탈염을 수행할 때 전류값이 빠른 시간 내에 높아지기 때문에 탈염율이 약간 높게 나타나는 것으로 생각된다. 그러나 최종적으로 자숙액의 탈염시간 및 탈염율은 투과액의 종류에 관계없이 거의 일정하였다. 따라서 투과액의 부피와 종류는 자숙액의 탈염에 큰 영향을 미치지 않았다.

요약

우리나라 수산물 통조림의 생산량은 6만 3천톤(1995)으로 이

중에서 참치 통조림이 5만 1천톤으로 약 81%를 차지하고 있다. 통조림 가공시 부산물인 자숙액은 단백질이나 정미성분과 같은 유용성분이 다량 함유되어 있음에도 불구하고 염의 농도가 높아 그 활용에 문제가 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 자숙액 중에 함유되어 있는 정미성분 및 단백질 등의 유용성분을 이용하고자 자숙액 중에 함유되어 있는 다량의 염을 제거하기 위하여 전기투석에 의한 최적 탈염조건을 구명하였다.

자숙액 중의 수분, 단백질, 회분 및 지방의 함량은 각각 59.78%, 27.73%, 11.56% 및 1.00%였으며, 염은 15.71%를 차지하였다. 전기투석에 의한 자숙액의 탈염에 필요한 이온교환막은 분자량 100 Da 이상을 회수할 수 있는 AC-110-400과 300Da 이상을 회수할 수 있는 AC-220-400을 상호 비교한 결과, 탈염율의 차이는 거의 없었으며, 단백질의 유실량이 적은 AC-110-400을 사용하는 것이 보다 효율적으로 나타났다.

자숙액의 탈염에 영향을 주는 인자들 중에서 자숙액의 농도는 1% (w/v) 용액에서 탈염시간은 40분이었으며, 농도가 증가함에 따라 탈염시간은 길어졌다. 자숙액의 염농도는 탈염초기에 급격하게 감소하였고, 10% (w/v) 자숙액의 탈염시간 240분에서 95%까지 탈염되었다. pH에 따른 자숙액의 탈염은 탈염초기에 거의 비슷한 경향으로 탈염이 진행되었지만 최종 탈염율에서 pH 9범위의 알칼리 영역보다 pH 4범위의 산성영역에서 14% 정도 탈염율이 높았다. 5% (w/v) 자숙액 1 l을 90% 이상 탈염하는데 소요되는 탈염시간은 80분이었으며, 2 l에서는 180분이었다. 투과액의 부피와 종류는 자숙액의 최종 탈염시간 및 탈염율에 거의 영향을 주지 않았다. 자숙액의 탈염은 주로 자숙액의 농도와 pH에 의해 큰 영향을 받았으며, 5%의 자숙액 1 l, pH 5.9에서 전기투석기를 사용하여 효율적인 탈염이 가능하였다.

감사

본 연구는 해양수산부에서 시행한 수산특정연구개발사업(동원산업(주)과의 산학협동 특정연구과제, 1995) 수행에 의한 연구결과이며, 연구비를 지원해 준 해양수산부에 감사드립니다.

참고문헌

- Chang, H.M. and D. Nomura. 1987. Demineralization of skimmed milk by electrodialysis with ion exchange and acetylcellulose membrane. Maku, 12, 106.
- Goldstein, I.S., F.B. Makool, H.S. Sabharwal and T.M. Singh. 1989. Acid recovery by electrodialysis and its economic implications for concentrated acid hydrolysis of wood. Applied Biochemistry and Biotechnology, 20 (21), 95~106.
- Hiraoka, Y., A. Tomizawa, T. Oguchi, E. Suzuki and M. Koutake. 1991. Demineralization of rehydrated cheese whey by electrodialysis-Effects of deashing rates and solid concentration on limiting current density. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 17, 1006.
- Ishizaki, A., Y. Nomura and M. Iwahara. 1990. Built-in electrodialysis

- batch culture, anew approach to release of end product inhibition. *J. Ferment. Bioeng.*, 70, 108~113.
- Juda, W. and W.A. McRae. 1950. Coherent ion exchange gels and membranes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1044~1053.
- Kim S.K., E.H. Lee, and H.G. Oh. 1987. Processing in practice of membrane separation technique in food industry. *Ref. Eng. Air Con.*, 6 (1), 16~30 (in Korean).
- Lee, E.G., S.H. Moon, Y.K. Chang, I.K. Yoo and H.N. Chang. 1998. Lactic acid recovery using two-stage electrodialysis and its modelling. *J. Membr. Sci.* 145, 53~66.
- Lee, E.H., Y.J. Cha, J.G. Koo, S.H. Moon. 1983. Processing and utilization of concentrated sea mussel extracts. *Bull. Nat. Univ. Busan* 23 (2), 9 (In Korean).
- Maigrot, E. and J. Sabates. 1890. Apparat zur lauterung von zuckersaften mittels elektrizitat, Germ. Pat. Nr. 50443.
- Meyer, K.H. and W. Strauss. 1940. La Permeabilite des membranes, VI. Sur la passage du courant electrique a travers des membranes selectives. *Helv. Chim. Acta*, 23, 795~800.
- Nomura, Y., K. Yamamoto, A. Ishizaki. 1991. Factors affecting lactic acid production rate in the built-in electrodialysis fermentation an approach to high speed batch culture. *J. Ferment. Bioeng.* 71 (6), 450~452.
- Nomura, Y., M. Iwahara, M. Hongo. 1994. Production of acetic acid by *Clostridium thermoaceticum* in electrodialysis culture using a fermenter equipped with an electrodialyser. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 10 (4), 427~432.
- Novalic, S., F. Jagschits, J. Okwor and K.D. Kulbe. 1995. Behaviour of citric acid during electrodialysis. *J. Membrane Sci.* 108, 201~205.
- Ogutveren, U.B., S. Koparal and E. Ozel. 1997. Electrodialysis for the removal of copper ions from wastewater. *J. Environ. Sci. Health A32* (3), 749~761.
- Siebold, M., P.V. Frieling, R. Joppien, D. Rindfleisch, K. Schuegerl, H. Roeper. 1994. Comparison of the production of lactic acid by three different lactobacilli and its recovery by extraction and electrodialysis. *Process Biochem.* 30 (1), 81~95.
- Sridhar, S. 1996. Electrodialysis in a non-aqueous medium : production of sodium methoxide. *J. Membrane Science*, 113, 73~79.
- Weier, AJ., B.A. Glatz, C.E. Glatz. 1992. Recovery of propionic and acetic acids from fermentation broth by electrodialysis. *Biotechnol. Prog.* 8 (6), 479~485.
- Yao, P. X. and K. Toda. 1990. Lactic acid production in electrodialysis culture. *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 36, 111~125.
- Zhang, S.T. and K. Toda. 1994. Kinetic study of electrodialysis of acetic acid and phosphate in fermentation broth. *J. Ferment. Bioeng.* 77 (3), 288~292.
- Zhang, S.T., H. Matsuoka and K. Toda. 1993. Production and recovery of propionic and acetic acids in electrodialysis culture of *propionibacterium shermanii*. *J. Fermentation and Bioengineering*, 75 (4), 276~282.
- 김영명, 김동수, 김영동. 1988. 어패류를 이용한 조미료 소재 개발에 관한 연구. 한국 식품개발연구원 사업보고서, EI017.
- 한국수산회편. 1996. 수산연감, p.416.

1998년 9월 26일 접수

1998년 10월 29일 수리