

전기투석에 의한 굴자숙액의 탈염 특성

박 표 잠 · 이 상 훈 · †김 세 권

부경대학교 화학과

(접수 : 2000. 3. 25., 게재승인 : 2000. 4. 21.)

Desalination of Boiled Oyster Extract by Electrodialysis

Pyo-Jam Park, Sang-Hoon Lee, and Se-Kwon Kim[†]

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

(Received : 2000. 3. 25., Accepted : 2000. 4. 21.)

For selective elimination of salt from boiled oyster extract (BOE), electrodialyzer was used and the desalination conditions of BOE were investigated. The ion-exchange membrane with a molecular weight cut off 100 Da was used for desalting of BOE. The desalination efficiency at pH 4.0 was 13% higher than that at pH 9.0 when BOE was desalinated for 90min. The electrodialysis process could remove above 90% of the initial salt content when 5% BOE was desalinated at pH 5.62 for 100min. The initial volume and concentration of permeation solution did not have significant effects on desalination time and ratio. The important factors for the desalination of BOE were found to be pH and concentration of BOE. The results obtained prove that electrodialysis is a practical solution to the problem of selective elimination of salt from BOE.

Key Words : boiled oyster extract, desalination, electrodialysis

서 론

최근 고분자의 합성기술이 전보됨에 따라 고분자막에 특이적인 기능과 구조를 갖게 하여 여러 가지 선택투과성을 갖는 기능성 막을 합성할 수 있게 되었다. 이런 선택투과성을 갖는 막의 특성을 살린 막분리 기술 중에서 투석이란 일반적으로 용매중의 저분자 이온성 물질은 투과시키지만 고분자 이온성 물질은 투과시킬 수 없는 반투막을 이용하여 분리정제하는 방법을 말한다. 전기투석은 역삼투압, 한의여과와 함께 가장 많이 사용하는 막공정 중의 하나로 전기적으로 하전된 막을 사용하여 탈염을 목적으로 주로 사용되고 있다.

전기분해와 투석을 조합시킨 전기투석법은 Maigrot and Sabates(1)에 의해 설탕시럽으로부터 무기물을 제거하기 위해 처음 제안된 후 Meyer and Strauss(2)에 의해 현재의 전기투석법의 공정으로 개발되었으나, 미국의 Juda and McRae(3)가 균질형 이온교환막을 개발함으로써 실용화가 가능하게 되었다.

전기투석은 탈염하고자 하는 물질에 함유되어 있는 저분자 무기염은 제거가 가능하지만 분자량이 큰 이온성 물질은 막을 투과할 수 없는 특성을 가지고 있다. 이 특성을 이용하여

단백질과 아미노산의 탈염(4), 유아용 우유의 제조(5) 및 의약과 화학공업 분야에서 탈염 공정(6)에 많이 이용되고 있다.

또한, 미생물 발효액으로부터 초산의 생산(7), 젖산 발효액의 농축(8), sodium methoxide의 생산(9), propionic acid와 같은 산의 회수(10,11), 해수의 담수화(12) 등에도 활용되고 있다.

이와 같이 전기투석은 염으로 인하여 이용에 제한을 받고 있는 유용성분이 함유된 물질 중에서 염을 제거할 수 있고, 또한 어떤 유용한 특정 물질의 분리도 가능하여 이용효율을 높일 수 있다.

우리 나라의 굴 생산량은 연간 약 4,992톤이며 주로 통조림 가공 원료로 사용되는데 이는 전체 통조림 제품의 약 10%를 차지한다(13). 굴 통조림의 가공시 부산물로 생산되는 자숙액은 일부만이 식용이나 동물사료로 이용되고 있을 뿐 대부분이 폐기되어 환경오염을 야기시키고 있다. 그러나 이를 자숙액에는 단백질, 당 및 정미성분과 같은 유용성분이 다량 함유되어 있다.

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

재료 및 방법

시약 및 재료

본 실험에 사용한 굴 자숙액은 동림식품 (주)에서 구입하

[†]Corresponding Author : Department of Chemistry, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea
Tel : 82-51-620-6375, Fax : 82-51-628-8147
E-mail : sknkim@mail.pknu.ac.kr

여 4°C에 보관하여 두고 실험에 사용하였다.

자숙액 중에 함유되어 있는 염을 제거하는데 사용한 전기투석기 (Micro Acilyzer G3)는 旭化成 (Japan)에서 구입하였으며, 전기투석막은 동회사의 제품인 Aciplex Cartridge (AC-110-400, AC-220-400)를 사용하였고, 염도 측정에 사용한 염분농도계 NS-3P는 Merbubu Trading사 (Japan) 제품을 사용하였으며, 그 외 모든 분석용 시약은 특급을 사용하였다.

일반성분 및 염도 분석

자숙액의 일반성분은 AOAC(14)법에 따라 수분은 상압가열건조법, 조지방은 Soxhlet법, 조단백질은 semi-micro Kjeldahl법, 조회분은 건식회화법 그리고 염도는 염분농도계 (Merbubu Trading Co., Japan)를 사용하여 측정하였다.

아미노산 조성분석

아미노산 조성분석은 건조한 굴 시료 25mg을 정평하여 ampoule에 넣고 6N HCl 2mL를 가하여 진공 밀봉한 다음, 22시간 동안 110°C 항온기에서 가수분해시켰다. 이 가수분해물을 여과한 후, 그 여액을 50°C에서 감압 건조한 다음, 0.2N sodium citrate buffer (pH 2.2)로 10mL가 되게 정용하여 아미노산 자동분석기(LKB-4150, USA)로 분석하였다.

핵산관련 물질의 분석

핵산관련 물질의 정량은 Lee 등(15)의 방법과 Ryder(16)의 방법을 병용하여 HPLC로 정량하였다. 즉, 자숙액 건조물 5g을 취하여 10% 냉파염소산 용액 25mL를 가하고 방냉하면서 30분간 마쇄한 후 원심분리 ($4,000 \times g$, 10min)하여 상층액을 분취하고 다시 잔사에 10% 냉파염소산 용액 20mL를 가하여 2회 반복하여 추출한 다음, 상층액을 모두 모아서 차가운 5N 수산화칼륨 용액으로 pH 6.5로 조절한 후 중화된 과염소산용액 100mL로 정용하였다. 이 용액을 30분간 방치한 후, 원심분리 ($10,000 \times g$, 10min)한 다음 상층액을 여과 ($0.45\mu m$ filter)하여 HPLC의 분석용 시료로 하였다.

시료의 분석은 HPLC에 역상컬럼 (μ -Bondapak C18, $\phi 39 \times 300\text{mm}$)을 장착하여 1% triethylamine/phosphate (pH 6.5)로 평형화시킨 후, 시료용액을 용리하여 분광광도계로 254nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준품은 adenosine triphosphate (ATP), adenosine diphosphate (ADP), adenosine monophosphate (AMP), inosine monophosphate (IMP), inosine 및 hypoxanthine을 사용하였다.

전기투석장치

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

이온교환막의 선정

자숙액의 탈염을 효율적으로 하기 위해 사용될 이온교환막은 자숙액 중의 염만을 선택적으로 제거하고 저분자의 유용물질 및 아미노산 성분을 효율적으로 회수하기 위하여 이온

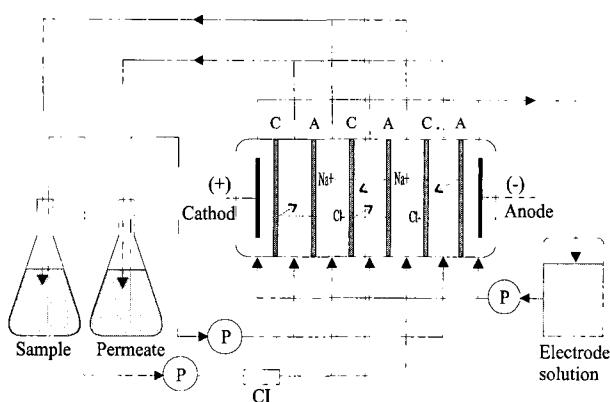


Figure 1. Schematic diagram of electrodialyzer. C, cation-exchange membrane; A, anion-exchange membrane; CI, conductivity indicator; P, pump.

교환막의 종류 {AC-110-400, MWCO (Molecular Weight Cut-Off) 100 Da; AC-220-400, MWCO 300 Da}에 따른 탈염 시간, 탈염율 및 막을 통해 유실되는 당과 단백질의 양을 상호 비교하여 선정하였다. 즉, 원료자숙액의 단백질과 당합량을 기준으로 5% (w/v)가 되도록 희석한 자숙액 1L를 탈염할 경우, 이온교환막을 투과하여 나오는 투과액 중의 당과 단백질의 양, 탈염시간 및 탈염율을 비교하였다.

염농도에 따른 탈염시간과 전기전도도

염농도에 따른 전기전도도는 시료액측에 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 및 1.0M NaCl용액 1L를 만들어 넣고, 탈염시간에 따른 전기전도도와 탈염율을 측정하였다.

자숙액의 농도

자숙액의 농도는 자숙액에 들어있는 당과 단백질의 함량을 기준으로 하여 1, 2, 3, 4, 5, 6 및 8% (w/v)인 용액 1L를 만들었으며, 각 용액을 전기투석기로 탈염하였다. 이때 자숙액 중의 염농도는 전기전도도를 측정하여 그 상관관계식으로부터 구하였으며, 또한 최종 탈염시간과 투과액 부피의 증가량도 측정하였다.

자숙액의 pH

자숙액의 pH에 따른 탈염과정 중의 염농도는 탈염시간에 따른 전기전도도를 측정하여 나타내었다. 즉, 5% (w/v) 자숙액 1L를 각각 pH 4~9로 조절하고 각 용액을 탈염하면서 시간에 따른 전기전도도를 측정하여 염농도의 변화량을 측정하였다.

자숙액의 부피

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

투과액의 부피 및 종류

5%인 자숙액을 탈염할 경우, 투과액의 양은 각각 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 L로 조절하여 탈염시간에 따른 전기전도도의 변화

량을 측정하여 염농도로 나타내었다. 또한 투과액으로 증류수, 0.005, 0.01, 0.05 및 0.1M NaCl용액을 사용하였을 때의 탈염시간에 미치는 영향을 측정하였다.

결과 및 고찰

일반성분 및 염도

굴 자숙액의 원액에 대한 일반성분은 Table 1에서 나타낸 바와 같이 수분, 당 및 단백질의 함량이 각각 67.10%, 23.44% 및 8.39%였으며, 회분과 지방의 함량은 0.49%와 0.58%였다. 그리고 염의 농도는 10.81%였고, pH는 5.62였다.

자숙액 중의 당과 단백질 함량은 건조물 중량으로 하였을 때 71.25%와 25.50%로 매우 높아 굴을 자숙할 때 다량의 엑스분이 유출된 것을 알 수 있었다.

Kim 등(17)은 참치 자숙액의 단백질과 당의 함량은 건조물 중량기준으로 68.03%와 0.75%였으며, 염도는 15.71%였다고 보고하였고, Lee 등(18)은 진주담치 자숙액의 단백질 함량은 건조물 중량기준으로 32.70%, 염도는 14.94%였다고 보고하였다. 또한, Park 등(19)은 바지락 자숙액의 당과 단백질 함량은 각각 46.96%와 46.34%였다고 보고한 바 있다.

아미노산 조성

굴 자숙액 분말액기스의 아미노산 조성을 분석한 결과는 Table 2와 같다. 즉, 굴 자숙액 분말액기스의 아미노산 함량을 살펴보면 proline (21.60%), glycine (15.51%), glutamic acid (13.52%), alanine (11.94%), aspartic acid (8.47%)의 순으로 함량이 많았으며, 이들 5종의 아미노산 조성이 전체 아미노산의 약 71%를 차지하였다.

이들 아미노산의 조성을 맛과 연관하여 살펴보면 단맛을 내는 glycine, proline, alanine, serine의 함량은 약 51%, 감칠맛과 신맛을 내는 glutamic acid와 aspartic acid의 함량은 약 22%로 맛과 관련된 아미노산이 전체 아미노산의 약 73% 정도였으며, 쓴맛과 관련된 valine, methionine, leucine, isoleucine, phenylalanine, arginine 및 histidine 등의 소수성 아미노산 함량은 18%로 비교적 낮았다. 이 결과는 Kim 등(20)이 보고한 참치 자숙액 분말 액기스를 참치유문수에서 추출한 조효소로 가수분해시켜 얻은 가수분해물의 아미노산 조성분석 결과에서 양호한 맛을 가진 단맛, 감칠맛 및 신맛

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

Components	Contents (%)
Moisture	67.10 (-)
Carbohydrate	23.44 (71.25)
Protein	8.39 (25.50)
Ash	0.49 (1.49)
Lipid	0.58 (1.76)
Salinity	10.81
pH	5.62

Values in parentheses are dry basis

Table 2. Amino acid composition of the boiled oyster extract.

Amino acid	Contents
Aspartic acid	8.47
Threonine	3.82
Serine	2.28
Glutamic acid	13.52
Glycine	15.51
Alanine	11.94
Cysteine	0.81
Valine	2.47
Methionine	1.69
Isoleucine	1.70
Leucine	3.10
Tyrosine	0.54
Phenylalanine	3.85
Histidine	1.89
Lysine	3.61
Arginine	3.20
Proline	21.60
Total amino acid	100

을 내는 아미노산의 함량이 63%였고, 쓴맛을 내는 아미노산의 함량은 26%였다고 보고한 결과보다 양호한 맛을 내는 아미노산은 약 10%정도 더 많았으며, 쓴맛을 내는 아미노산은 약 8%정도 낮게 나타나 천연조미료로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

핵산물질의 분석

자숙액 중의 핵산관련 물질의 함량은 Table 3에서와 같이 ATP는 검출되지 않았으며, IMP의 함량이 $2.15 \mu\text{mole/g}$ 으로서 양적으로 가장 많았고, 다음으로 ADP ($0.81 \mu\text{mole/g}$), AMP ($0.68 \mu\text{mole/g}$), inosine ($0.38 \mu\text{mole/g}$) 및 hypoxanthine ($0.18 \mu\text{mole/g}$)의 순이었다.

일반적으로 식육의 경우, 사후 강직 전의 육에서는 미량의

Table 3. Contents of nucleotides and their related compounds in the boiled oyster extract.

Nucleotides and their related compounds	Contents ($\mu\text{mole/g}$)
ATP	-
ADP	0.81
AMP	0.68
IMP	2.15
Inosine	0.38
Hypoxanthine	0.18

ADP 및 AMP 그리고 다량의 ATP가 함유되어 있으나 강직 후에는 다량의 IMP와 미량의 ATP, ADP 및 AMP가 함유되어 있는 것으로 보고되어 있다(21). Terasaki 등(22)은 사후의 근육내 ATP 분해경로는 $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} \rightarrow \text{AMP} \rightarrow \text{IMP} \rightarrow \text{inosine} \rightarrow \text{hypoxanthine}$ 라고 하였다.

본 연구에서 굴 통조림의 제조과정에서 굴의 사후 열처리에 의한 자숙 및 농축과정 중에 ATP가 분해경로에 따라 분해되었기 때문에 검출되지 않은 것으로 생각되며, IMP가 다량 검출된 것은 ATP가 굴의 사후 젖산의 생성으로 pH가 일정수준으로 내려갈 때까지 IMP로 잘 분해되어 축적되었기 때문인 것으로 판단된다. 또한, IMP는 자숙처리 전까지 phosphatase에 의해 분해되어 inosine 및 hypoxanthine으로 되는데(23), 자숙치료로 phosphatase가 실활되기 때문에 IMP가 분해되지 않아 자숙액중에 IMP의 함량이 가장 많은 것으로 판단된다.

특히, IMP는 열에 비교적 안정하고 그 자체의 정미성분이며, glutamic acid와 같은 유리아미노산과 공존하면 맛의 상승작용이 있는 것으로 보고되었다(24).

이와 같이 자숙액에는 IMP와 같은 맛의 상승작용을 일으키는 핵산관련 물질과 유리아미노산이 다량 함유되어 있어 천연조미료로 개발할 수 있을 것이다.

이온교환막의 선정

전기투석에 사용한 이온교환막은 굴 자숙액 중에 함유되어 있는 다량의 염분을 제거하고 당과 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 전기전도도 및 전류의 변화량과 막을 통하여 유실되는 당과 단백질의 함량을 측정하여 비교한 결과를 Figure 2에 나타내었다.

이온교환막 AC-110-400은 분자량 100 Da 이상을 회수할 수 있는 막으로서 초기 전기전도도 51.3mS/cm에서 130분 탈염과정을 거친 후에 7.3mS/cm로 감소하였으며, 분자량 300 Da 이상을 회수할 수 있는 막인 AC-220-400은 초기 49.7mS/cm에서 130분 탈염시 5.1mS/cm로 큰 차이가 없었다. 그러나, 탈염과정에서 이온교환막을 통해 유실되는 저분자 당과 단백질의 함량은 탈염하고자 하는 자숙액에 대하여 AC-110-440은 0.06%였고, AC-220-400은 0.30%로 나타나 AC-220-400의 막이 AC-110-400의 막에 비해 당과 단백질의 유실도에서 0.24%가 더 많았다. 따라서 본 연구에서는 자숙액의 탈염량 및 탈염시간에 큰차이가 없고 당과 단백질의 유실량이 적은 AC-110-400을 이온교환막으로 선정하여 실험에 사용하였다.

Park 등(19)은 바지락 자숙액으로부터 탈염에 대한 이온교환막을 선정하기 위하여 AC-110-400과 AC-220-400을 사용하여 실험한 결과 AC-110-400과 AC-220-400에서 탈염시간과 전기전도도의 차이는 거의 없었으나, 유용성분인 단백질과 당의 유실이 AC-220-400이 AC-110-400보다 0.77% 더 많았다고 보고하였는데 이러한 결과들은 본 연구의 결과와 매우 유사하였다.

염농도에 따른 탈염시간과 전기전도도

전기투석기를 사용하여 NaCl 표준용액의 탈염효과를 검토

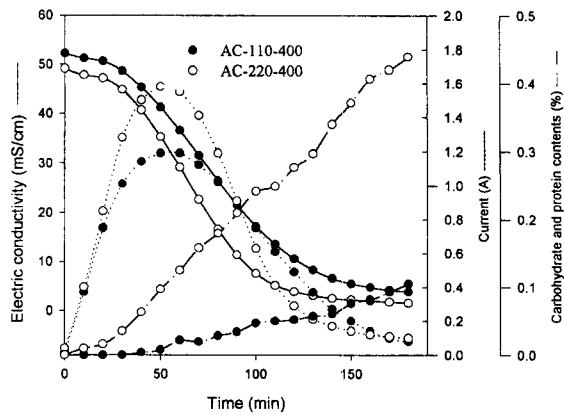


Figure 2. Effects of ion-exchange membranes on electric conductivity, current and permeated contents of carbohydrate and protein when BOE was desalinated by using electrodialyzer. Conditions of operation were 12.5 V, volume of sample 1 l, pH 5.62 and 20°C.

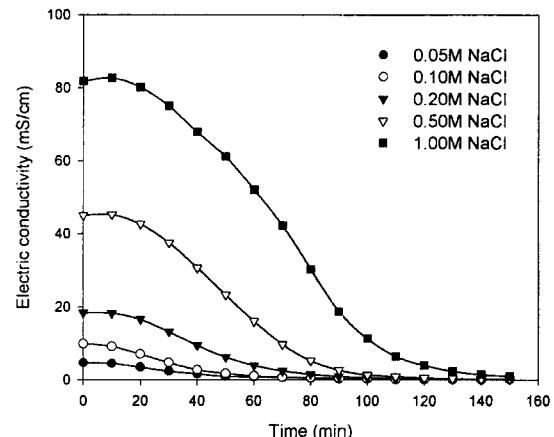


Figure 3. Change of electric conductivity on a variety of salt concentrations by using electrodialyzer. Conditions of operation were 12.5 V, volume of sample 1 l, pH 5.62 and 20°C.

한 결과는 Figure 3과 같다. 각 NaCl 용액 1 l를 탈염하는데 소요되는 시간은 0.05M, 0.1M, 0.2M, 0.5M 및 1.0M의 경우 각각 80분, 90분, 110분, 120분 및 150분에서 거의 모두 100%의 탈염율을 보였다. 염농도에 따른 탈염시간은 0.2M 이하의 낮은 염농도에서 큰 차이가 없었으나 0.2M 이상의 염농도에서는 탈염시간이 약간 더 소요되었다. 그리고, 염농도에 따라 용액을 탈염할 경우, 투과액의 부피는 염농도가 높은 용액을 탈염할 때 증가하였다.

자숙액의 농도에 따른 탈염특성

전기투석기를 사용하여 자숙액을 탈염할 때 염농도는 NaCl 표준용액의 농도에 따른 전기전도도의 값을 측정하여 상관관계식 $Y = 81.05X + 1.99$ 를 구하였으며 ($R^2 = 0.9975$), 이 상관관계식을 이용하여 자숙액의 탈염농도를 계산하였다 (Figure 4). 즉, 자숙액을 탈염시킬 경우, 자숙액의 농도에 따른 염농도의 변화를 경시적으로 측정한 결과, 자숙액 1% (w/v) 용액의 탈염시간은 60분이었으며, 2%, 3%, 4%, 5%, 6% 및 8%로 농도가 증가함에 따라 탈염시간도 90분, 130분, 170분, 190분, 210분 및 240분으로 길어졌다. 탈염초기에 염의 농도가 급격하게 감소하였으며 그 이후로는 완만하게 감

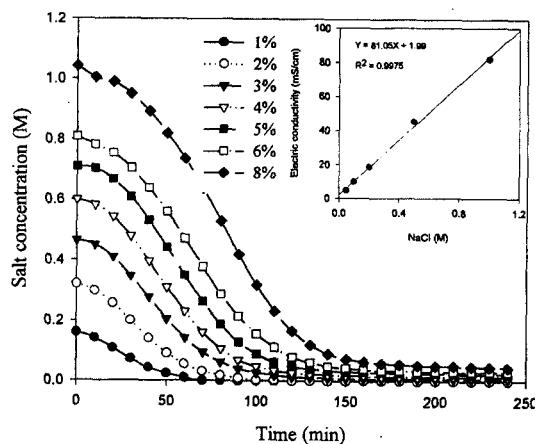


Figure 4. Effect of BOE concentration on salt concentration when BOE was desalinated by using electrodialyzer. Conditions of operation were 12.5 V, volume of sample 1 l, pH 5.62 and 20°C.

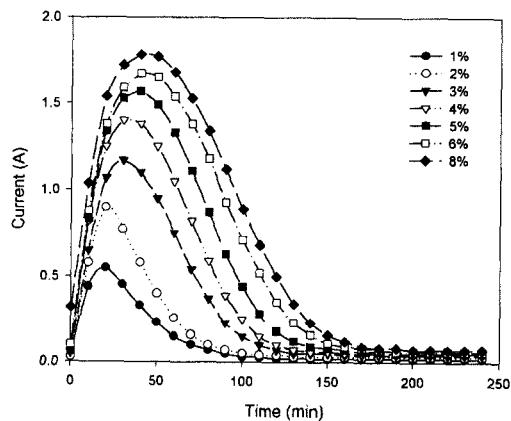


Figure 5. Effect of BOE concentration on current when BOE was desalinated by using electrodialyzer. Conditions of operation were 12.5 V, volume of sample 1 l, pH 5.62 and 20°C.

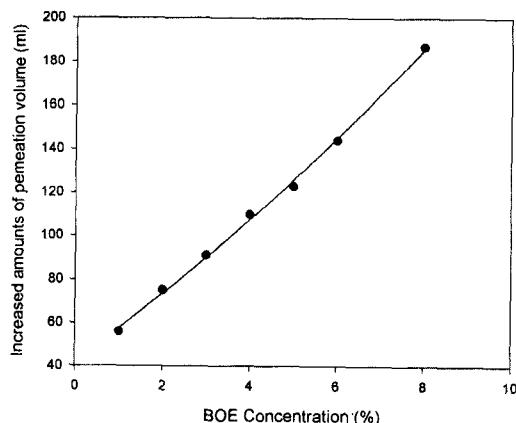


Figure 6. Effect of BOE concentration on the increasing volume of permeation solution when BOE was desalinated by using electrodialyzer. Conditions of operation were 12.5 V, volume of sample 1 l, pH 5.62 and 20°C.

소하였고, 최종적으로 자숙액의 각 농도에 대해 각각 100%, 100%, 100%, 98%, 97%, 96% 및 96%가 탈염되었다.

또한, 탈염과정에서 나타나는 전류값의 변화를 경시적으로 측정한 결과는 Figure 5에서와 같이 자숙액의 농도가 증가함에 따라 전류값도 높아졌으며, 대부분의 농도에서 40분경과

시부터 급격하게 감소하기 시작하여 130분 경과 이후에는 완만한 감소를 보였다. 한편, 탈염과정에서 자숙액의 농도증가에 따라 투과액의 부피변화에 대한 결과는 Figure 6과 같이 자숙액의 농도를 1%에서 8%로 증가시켰을 경우, 투과액의 부피는 56ml에서 187ml로 증가하였다.

Lee 등(25)은 전기투석에 의한 젖산의 회수에 관한 연구결과, 초기 투석액중의 젖산량이 1g/l으로 감소되었을 때 전기전도도는 0.5mS/cm이었고, 투석막을 통과한 젖산용액의 농도는 165분 후 114g/l이었으며, 이때 투과액의 부피는 초기 3.00 l에서 3.92 l로 증가되었고, 공급액 및 투과액의 젖산농도는 투석시간에 거의 비례적이었으며, 일정한 전압에서 전류도 비례적으로 감소하였다고 보고하였다. 또한, Oh 등(26)은 자가 제조한 멸치액젓, 시판멸치액젓 및 시판 까나리액젓을 cartridge filter로 전처리한 후 전기투석을 행하였을 때, 초기 염농도 23.7%의 액젓이 염농도가 20% 될 때까지는 약 30분, 15%까지는 약 80분, 10%까지는 약 130분, 5%까지는 약 180분이 소요되었으며, 200분 이후에 약 2%의 염농도를 나타내었다고 보고하였다. Kim 등(17)은 참치자숙액으로부터 탈염에 영향을 주는 인자들 중에서 자숙액의 농도는 1% (w/v) 용액에서 탈염시간은 40분이었으며, 농도가 증가함에 따라 탈염시간은 길어졌고, 자숙액의 염농도는 탈염초기에 급격하게 감소하였고, 10% (w/v) 자숙액의 탈염시간 240분에서 95%까지 탈염되었다고 보고하는데 이러한 결과들은 본 연구에서 자숙액중에 함유되어 있는 염의 전기투석에 관한 결과와 매우 유사하였다.

자숙액의 pH

자숙액의 전기투석시 pH에 따른 염농도의 경시적 변화를 측정한 결과는 Figure 7에 나타내었다. 자숙액의 염농도는 측정된 pH 범위에서 탈염시간 90분까지 거의 비슷한 경향으로 급격하게 감소하였으나 그 이후 완만한 감소를 보였다. 즉, 탈염시간 90분에서의 탈염율은 pH가 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 및 9.0으로 pH가 증가할수록 각각 76%, 74%, 74%, 70%, 69% 및 63%로 감소하였으며, 최종 탈염율에서도는 pH 9.0보다 pH 4.0에서의 탈염율이 6% 높게 나타났다. 이와 같이 자숙액의 pH에 따른 탈염율은 산성영역의 pH에서 높게 나타나는 경향을 보였으며, 본 연구에서 사용된 자숙액은 pH 5.62의 산성영역이기 때문에 다음의 실험에서는 자숙액의 pH를 조절하지 않고 탈염을 행하였다.

Ogutveren 등(27)은 폐수중에 함유되어 있는 Cu^{2+} 이온을 효율적으로 제거하기 위하여 pH에 따른 영향을 측정한 결과, pH 2.15 및 pH 5.75용액에서 pH 9.0용액보다 제거율이 높게 나타났다고 하였다. Zhang and Toda(7)는 초산의 전기투석 속도는 pH 5.2까지 증가하여 pH 5.2~6.6 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. 또한, Kim 등(17)은 pH에 따른 참치자숙액의 탈염은 탈염초기에 거의 비슷한 경향으로 진행되었지만 최종 탈염율에서는 pH 9.0 범위의 알칼리 영역보다 pH 4.0범위의 산성영역에서 14%정도 탈염율이 높았다고 보고하였으며, Park 등(19)은 바지락 자숙액의 전기투석시 최종 탈염율이 pH 9.0보다 pH 4.0에서 약 8%정도 높았다고 보고한 바 있다.

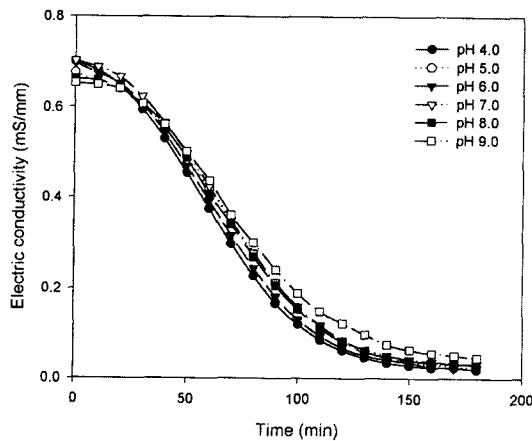


Figure 7. Effect of pH on salt concentration of BOE when BOE was desalinated by using electrodialyzer. Conditions of operation were concentration of 5% BOE, 12.5 V, volume of sample 1 l, pH 5.62 and 20°C.

자숙액의 부피

자숙액의 부피변화에 따른 염농도의 변화를 경시적으로 측정한 결과는 Figure 8에 나타내었다. 5% (w/v) 자숙액 0.5 l의 탈염율은 90분정도에서 거의 95% 탈염되었으며, 0.75 l, 1.0 l, 1.5 l 및 2.0 l 자숙액의 탈염율은 각각 80%, 60%, 37% 및 23%로 낮게 나타났다. 각 자숙액의 부피에 대하여 탈염율이 90% 이상 되는데 소요되는 탈염시간은 70분, 110분, 160분 및 210분이었으며, 2.0 l에서는 240분이 경과하였을 때 83%의 탈염율을 나타내었다. 이는 자숙액의 부피가 증가됨에 따라 탈염에 소요되는 탈염시간은 오래 걸릴 뿐만 아니라 탈염율도 감소되는 경향을 나타내었다. Kim 등(17)은 5%의 참치자숙액 1 l를 90% 이상 탈염하는데 소요되는 탈염시간은 80분이었으며, 2 l에서는 180분이었다고 보고하였다.

따라서 일정 농도의 자숙액에 대한 탈염방법은 많은 양을 탈염하는 것보다 일정량을 선정하여 반복적으로 탈염하는 것 이 효율성을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

투과액의 부피 및 종류

자숙액의 탈염은 자숙액의 부피 뿐만 아니라 투과액의 부피에 영향을 받기 때문에 투과액의 부피의 변화가 탈염에 미치는 영향을 측정하여 Figure 9에 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 생각되었다. 따라서 탈염을 수행하기 위하여 투과액에 소량의 염을 가하여 탈염을 시작하면 탈염시간을 단축시킬 수 있을 것으로 판단되어, 투과액의 NaCl 용액의 농도에 따라 자숙액의 탈염변화를 측정한 결과를 Figure 10에 나타내었다. 즉, 투과액을 증류수로 사용하였을 때보다 염농도가 증가할수록 탈염의 진행이 빨리 이루어졌고 탈염율도 높게 나타났으나 서로 큰 차이는 없었다.

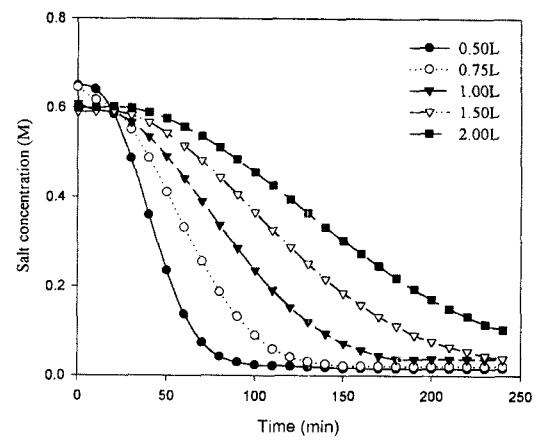


Figure 8. Effect of volume on salt concentration of BOE when BOE was desalinated by using electrodialyzer. Conditions of operation were concentration of 5% BOE, 12.5 V, volume of sample 1 l, pH 5.62 and 20°C.

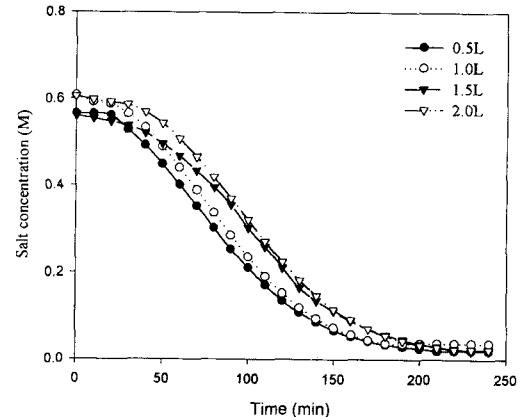


Figure 9. Effect of permeation volume on salt concentration of BOE when BOE was desalinated by using electrodialyzer. Conditions of operation were concentration of 5% BOE, 12.5 V, volume of sample 1 l, pH 5.62 and 20°C.

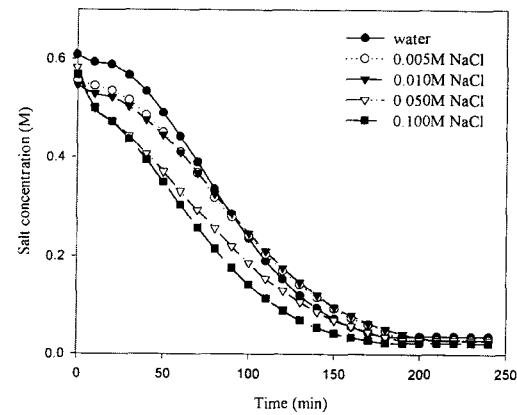


Figure 10. Effect of salt concentration of permeation solution on salt concentration of BOE when BOE was desalinated by using electrodialyzer. Conditions of operation were concentration of 5% BOE, 12.5 V, volume of sample 1 l, pH 5.62 and 20°C.

요약

굴 자숙액 중에 함유되어 있는 정미성분, 당 및 단백질 등의 유용성분을 이용하고자 자숙액 중에 함유되어 있는 다량

의 염을 제거하기 위하여 전기투석에 의한 최적의 탈염조건을 구명하였다.

자숙액 중의 건조중량에 대한 당과 단백질의 함량은 각각 71.25%와 25.05%였으며, 염의 농도와 pH는 각각 10.81%와 5.62였으며, 핵산관련물질 중 정미성분인 IMP의 함량은 2.15 $\mu\text{mole/g}$ 이었다. 전기투석에 의한 자숙액의 탈염에 필요한 이온교환막은 분자량 100 Da 이상을 회수할 수 있는 AC-110-400과 300 Da 이상을 회수할 수 있는 AC-220-400을 상호 비교한 결과, 탈염율과 탈염시간의 차이는 거의 없었으며, 당과 단백질의 유실량이 적은 AC-110-400을 사용하는 것 이 보다 효율적인 것으로 나타났다. 자숙액의 탈염에 영향을 주는 인자들 중에서 자숙액의 농도는 1% (w/v) 용액에서 탈염시간은 60분이었으며, 농도가 증가함에 따라 탈염시간은 길어졌다. 자숙액의 염농도는 탈염초기에 급격하게 감소하였고, 8% (w/v) 용액에서 240분에서 96%까지 탈염되었다. pH에 따른 자숙액의 탈염은 탈염초기에 거의 비슷한 경향으로 탈염이 진행되었지만, 최종 탈염율에서는 pH 9.0의 알칼리 영역보다 pH 4.0의 산성영역에서 탈염율이 높았다. 또한, 자숙액의 부피에 대한 탈염율은 부피가 증가할수록 탈염에 소요되는 시간은 길어졌으며, 투과액의 부피와 종류는 자숙액의 최종 탈염시간 및 탈염율에 거의 영향을 주지 않았다. 자숙액의 탈염은 주로 자숙액의 농도와 pH에 의해 크게 영향을 받았으며, 5%의 자숙액 1 l, pH 5.62에서 전기투석기를 사용하여 효율적인 탈염이 가능하였다.

REFERENCES

1. Maigrot, E. and J. Sabates (1890), Apparat zur lauterung von zuckersaften mittels elektrizitat, Germ. Pat. Nr. 50443.
2. 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.
3. Juda, W. and W. A. McRae (1950), Coherent ion exchange gels and membranes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1044-1053.
4. 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.
5. Chang, H. M. and D. Nomura (1987), Demineralization of skimmed milk by electrodialysis with ion exchange and acetylcellulose membrane, *Maku*, **12**, 106.
6. Novalic, S., F. Jagschits, J. Okwor and K. D. Kulbe (1995), Behaviour of citric acid during electrodialysis, *J. Membrane Sci.*, **108**, 201-205.
7. 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.
8. 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.
9. Sridhar, S (1996), Electrodialysis in a non-aqueous medium : Production of sodium methoxide, *J. Membrane Science*, **113**, 73-79.
10. 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.
11. Weier, A. J., B. A. Glatz, C. E. Glatz (1992), Recovery of propionic and acetic acids from fermentation broth by electrodialysis, *Biotechnol. Prog.*, **8**(6), 479-485.
12. Choi, K. H. (1993), Desalination of seawater using membrane separation processes, *Membrane Journal*, **3**(2), 51-59.
13. Korea Fisheries Association (1999), Korean Fisheries Yearbook, p.588.
14. AOAC (1995), Official methods of Analysis, 13th ed. Association of official analytical chemists, Washington D.C.
15. Lee, E. H., S. Y. Cho, Y. J. Cha, H. S. Park, C. S. Kwon (1984), Studies on the processing of krill sauce, *J. Kor. Soc. Food Nutr.*, **13**(1), 97-106.
16. Ryder, J. M. (1985), Determination of ATP and its breakdown products in fish muscle by HPLC, *J. Agric. Food Chem.*, **33**(2), 687-693.
17. Kim, S. K., H. G. Byun, Y. J. Jeon (1999), Desalination of tuna boiled extract by electrodialysis, *J. Korean Fish. Soc.*, **32**(1), 68-74.
18. 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.
19. Park, P. J., S. H. Lee, S. K. Kim (2000), Characterization of desalination on the boiled extract of baby neck clam (*Tapes variegata*) by electrodialysis, *Membrane Journal* (in press).
20. Kim, S. K., H. G. Byun, Y. J. Jeon, D. S. Joo, J. B. Kim (1999), Development of natural seasoning using desalinated tuna boiled extract, *J. Korean Fish. Soc.*, **32**(1), 75-82.
21. Bendall, J. R. and C. L. Davey (1957), Ammonia liberation during inosine nucleotide of rabbit muscle, *Biochem. Biophys. Acta.*, **26**, 93-98.
22. Terasaki, M. Kajikawa, E. Fujita and K. Ishii (1965), Studies on the flavor of meats. Part1. Formatin and degradation of inosinic acids in meats. *Agric. Biol. Chem.*, **29**(2), 208-214.
23. Lee, E. H., K. S. Oh, C. B. Ahn, B. G. Chung, Y. K. Bae and J. H. Ha (1987), preparation of powdered smoked-dried mackerel soup and its taste compounds, *J. Kor. Fish. Soc.*, **20**(1), 41-51.
24. Konosu, S., Y. Maeda, Y. Fujita (1960), Evaluation of inosinic acid and free amino acids as tasting substance in the katsuobushi stock. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **26**(1), 45-48.
25. 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.
26. Oh, S. W., E. J. Nam, J. H. Jo, E. M. Kim, Y. M. Kim (1997), Chemical changes during desalting of fish sauces using electrodialyzer, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **29**(5), 992-998.
27. 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.