

특별강연 I

## 수산분야에서 막분리 기술의 응용

김 세 권  
(부경대 화학과)

특별강연 I

## 수산분야에서의 막 분리기술 응용

김세권  
부경대학교 화학과

### Applications of Membrane Separation Technology in Fisheries Industry

Se-Kwon Kim  
Department of Chemistry, Pukyong National University

#### 서론

막을 이용한 혼합물질의 분리는 1829년 Tomas Graham의 phosphoric acid와 회벽토 등의 고체물질 속에서 기체와 액체의 확산에 관한 연구가 최초이며, 그후 1850년 colloidion막을 통한 확산투석(dialysis)에 관한 연구가 시작되었다[1]. 현재 다양한 분야에서 사용되고 있는 막은 1960년대에 개발된 박막으로 그 종류에는 선택투과성이 있는 cellulose acetate 합성 반투막으로 구성된 전기투석막[2,3], 정밀여과막[4], 역삼투막[5] 및 한외여과막[6]이 있다. 특히 Loeb와 Sourirajan[5]이 개발한 비대칭막의 제조법 개발은 막분리 기술에 대한 상품화의 시초가 되었으며, 정밀여과막은 1968년 생맥주의 제조에, 한외여과막은 1971년 치즈웨이(cheese whey)의 처리에, 역삼투막은 1979년 토마토 과즙의 농축에 사용된 이후로[7], 막소재의 다양화, 제막법의 개선, 모듈화 기술의 개발, 막 장치의 개발 및 작동조건의 최적화 등에 관한 연구가 활발하게 진행되었다.

막 분리기술은 상 변화 없이 조작이 가능하므로 상 변화에 의한 물질의 물리화학적 성질의 변화를 피할 수 있고, 에너지의 소요경비를 절감할 수 있으며, 가열을 하지 않으므로 온도변화나 pH에 약한 물질의 제조공정에 적용할 수 있다. 또한, 막장치는 간단하여 협소한 장소에 설치가 가능하며, 공정설계 및 규모확장이 단순할 뿐만 아니라 자동화하기가 용이하여 적은 인원으로 운전 및 연속적인 조작이 가능하다는 장점이 있다[8,9].

이와 같은 많은 장점으로 인하여 막 분리기술은 식품산업 분야에서 가장 널리 활용되고 있는데, 생맥주, 청주, 와인 등의 주류산업에서 청징,

무균여과 및 미생물 관리[10], 대두유의 정제[11,12], 과일 및 야채주스의 청징화 공정[13,14,15], 장유의 정제[16], 커피 및 다류의 분말화[17], 우유단백질의 탈염 및 농축[18,19], 천연색소의 농축[20,21] 등에 사용되고 있다. 한편 막은 염이 많이 함유된 물질중에서 염을 제거시킬 수 있을 뿐만 아니라 미생물 발효액으로 부터 초산의 생산[22,23], 젖산 발효액의 농축[24,25,26], 산의 회수[27] 등에도 활용되고 있다. 이와 같이 막 분리기술은 물질중에 함유되어 있는 염을 제거함으로써 그 물질의 이용 효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라 유용한 특정 물질의 분리가 가능하다. 또한 최근에는 컴퓨터의 반도체산업에서 필요한 초순수의 제조, 의약품 산업분야에서는 의약품수의 제조, 산업폐수 처리분야에서 염색 및 염료폐수, 발전소 폐수, 도금 및 표면처리수, 제철소 폐수, 매립지 침출수, 펄프 및 제지 폐수 등의 처리에 사용되고 있다[28].

종래의 막의 역할은 물질을 분리하거나 농축하는데 국한되어 사용되지만 최근에는 막과 반응기를 조합시킨 막 반응기 장치를 제작하여 효소를 고정화시키지 않고 효소와 기질을 동시에 순환시켜 촉매성질을 유지한 채로 반응시켜 생성물을 분리하는 연구가 활발히 이루어지고 있다[29]. 최근 다양한 막 소재의 개발과 막의 분리능이 더욱 높아짐에 따라 막 반응기를 사용하여 각종 생리활성을 갖는 기능성 펩타이드[30,31,32,33], 올리고당[34,35,36,37,38] 및 지방산[39,40]의 생산 및 분리가 가능하게 되었으며, 그 일부는 산업화가 이루어지고 있다.

이상에서 기술한 바와 같이 막 분리 및 막 반응기의 이용기술은 식품분야를 중심으로 하여 여러 분야에서 진행되고 있지만 수산분야에서의 응용은 아직 미흡한 실정에 있다. 앞으로 수산 생물자원이 1차 산업으로서의 이용한계를 극복하기 위해서는 막 분리기술을 도입하여 고부가가치의 생리활성물질을 생산하기 위한 연구가 수행되어야 할 것으로 본다.

따라서 필자는 삼면이 바다로 둘러싸인 우리 나라의 입지조건으로 풍부한 수산생물 자원과 미이용 자원인 가공부산물의 유효이용을 목적으로 수산분야에서 막분리 기술의 응용에 대해 살펴보고자 한다.

## 1. 어육단백질 가수분해물의 제조

최근 기능특성을 갖는 단백질의 수요가 증가함에 따라 단백질의 기능성을 개선하고자 하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 특히 단백질의 효소적 가수분해물로부터 생리활성 펩타이드의 탐색에 관한 연구가 시도되고 있다. 단백질은 종류가 많고, 효소의 선택과 정제방법에 따라 다양한 기능을 가진 펩타이드를 생산할 수 있다. 펩타이드는 단백질보다 소화흡수성이 우수하며 일반적으로 저분자 펩타이드는 풍미의 개선, 물성개량, 그리고 미생물의 배지 등에 이용된다. 또한 정제된 특수한 펩타이드는 영양생리기능성 물질로서 항알레르기 식품, 유아분유, 건강영양 보조식품 등에 이용되고 있다[41].

단백질의 기능성 개선을 위한 효소적 가수분해에 관한 연구로는 casein[42], bovine serum albumin[43], peanut flour 가수분해물의 제조[44] 등이 있으며, 어류단백질의 기능성 개선에 대해서는 어육단백질 가수분해물의 제조[45,46,47,48], 말쥐치피 콜라겐의 효소적 수식 및 기능성[49], 정어리단백질 가수분해물의 기능성 개선[50,51,52]에 관한 연구 등이 보고되어 있다. 이들 대부분은 회분식으로 단백질 가수분해물을 제조한 연구들로 효소가 많이 소비되기 때문에 산업적 응용에 문제가 되고 있다. 따라서 막과 효소반응기를 조합시킨 막효소반응기를 이용하면 효소를 재순환시켜 사용할 수 있고 연속적 조작성이 가능하여 회분식의 단점을 보완할 수 있다.

이러한 막효소반응기를 이용하여 어류 유래의 단백질로부터 생리기능성 펩타이드의 탐색에 관한 연구로는 한외여과막 반응기를 이용한 어피젤라틴의 연속적 생산[53,54,55,56], 재순환 3단계 막반응기를 이용한 어피젤라틴의 연속적 가수분해 최적화 공정개발[57] 및 천연조미료 개발[58], 한외여과막을 사용한 대구frame 단백질 가수분해물의 제조 및 기능성 개선[30], 한외여과막 반응기를 이용한 fish protein concentrate (FPC)의 가수분해[59] 등이 보고되어 있다.

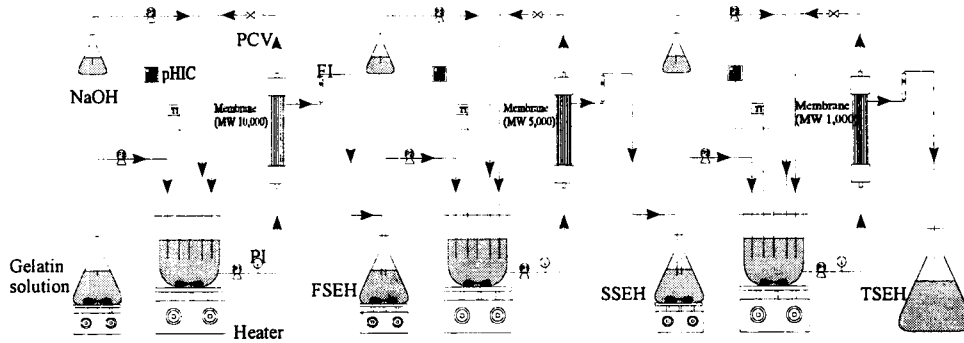


Fig. 1. Schematic diagram of the recycle three-step membrane reactor for the production and separation of enzymatic fish skin gelatin hydrolysates.

TI : temperature indicator, PI : pressure indicator, FI : flow indicator, P1 : recycling pump, P2 : feed pump, P3 : NaOH pump, PCV : pressure control valve, pHIC : pH indicator controller, FSEH : first step enzymatic hydrolysate, SSEH : second step enzymatic hydrolysate, TSEH : third step enzymatic hydrolysate

특히, 김과 변[57]은 어피에서 추출한 젤라틴을 3단계 막반응기 (Fig. 1)에서 효소로 가수분해하여 분자량(1 kDa, 5 kDa 및 10 kDa)에 따른 가수분해물을 제조하였으며, 이때 효소 mg당 가수분해물의 생산량은 회분식에 비해 1차, 2차 및 3차 막반응기에서 각각 5배, 8배 및 10배 증가하였다고 보고하였다. 또한 제조된 가수분해물의 기능성을 검토한 결과[60], 등온흡습도는 3차 가수분해물이 가장 높았고, 점도, 포말성 및 포말안정성, 유화성 및 유화안정성은 각 단계별 차이가 거의 없었으며, 완충능은 산성pH 영역에서 높다고 하였다. 한편, 이들 각 단계별 가수분해물의 항산화성[61] 및 항고혈압성[62]은 각각 2차 및 3차 가수분해물에서 가장 높게 나타나 분리정제 과정을 통하여 아미노산 서열을 확인한 결과, 2차 가수분해물 유래의 항산화성 펩타이드의 아미노산 서열은 Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Hyp-Gly였으며, 3차 가수분해물 유래의 항고혈압 펩타이드는 Gly-Leu-Pro 및 Gly-Leu-Met으로 고부가가치의 의약품제로서의 이용 가능성을 제시한 바 있다.

## 2. 키토산 올리고당의 제조

키토산은 키토신을 강알칼리로 탈아세틸화함으로써 제조되며, 아세트산, 젖산 및 포름산 등과 같은 유기산 그리고 염산 및 질산 등과 같은 무기산에 용해된다. 키토산은 다양이온(polycation)의 성질을 갖고 있으며 물처리용 금속흡착제, 이온교환체, 효소고정화 담체, 의약품 등 많은 분야에서 응용되고 있다[63]. 최근 키토산 올리고당이 항종양, 면역 증강 및 부활작용[64], 항균 및 항곰팡이 활성[65], 콜레스테롤 개선[66] 및 고혈압 억제작용[67] 등 여러 가지 생리활성을 가지고 있음이 밝혀짐으로써 생리기능성 신소재로서 연구개발이 수행되어 왔다.

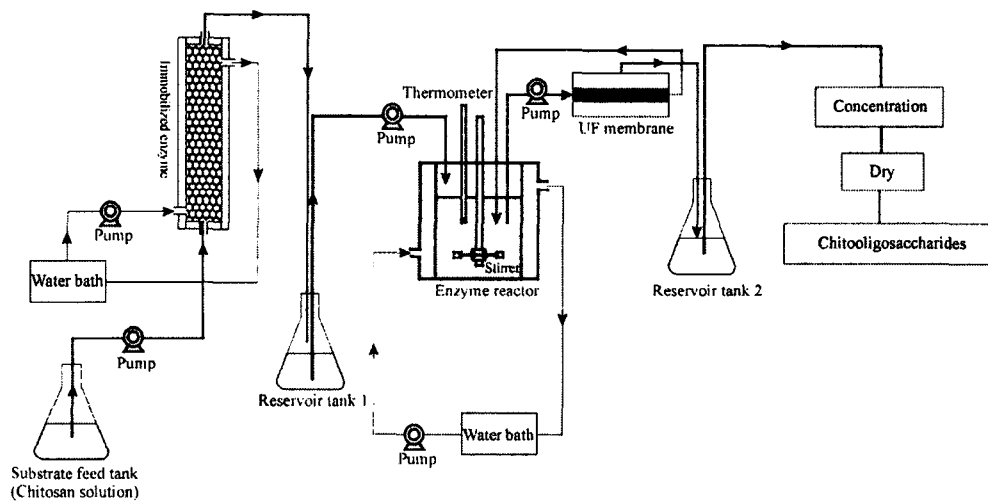


Fig. 2. Schematic diagram of the ultrafiltration reactor system used for continuous production of chitoooligosaccharides.

이와 같은 생리기능성을 갖는 키토산 올리고당은 화학적 분해법[68,69] 및 효소적 분해법[70]으로 제조할 수 있는데 전자의 경우, 단당류인 D-glucosamine의 함량이 높고, 생리기능성을 갖는 4~6당의 올리고당의 함량이 낮을 뿐만 아니라 산에 의한 화학적 수식으로 인해 안전성 문제가 대두되고 있다. 그러나 키토산의 효소적 분해법은 분해시간을 조절하여 단당류의 함량을 낮추고 4~6당의 올리고당의 함량을 높일 수 있다.

Jeon and Kim[37]은 다양한 생리활성의 발현으로 크게 주목을 받고 있는 키토산 올리고당을 효소적 가수분해로 효율적이고도 연속적으로 생산할 수 있는 새로운 한외여과막 반응기 시스템(Fig. 2)을 개발하였고, 생산된 키토산 올리고당을 그들 분자량에 따라 생리활성을 검토한 결과, 키토산 올리고당의 항균활성은 올리고당의 분자량 크기에 따라 크게 의존하였으며, 키토산 올리고당의 항암활성도 분자량 5~10 kDa 정도인 키토산 올리고당이 가장 항암활성이 높다고 하였다. 또한 이들은 키토산 및 키토산 올리고당이 랫드에 대하여 급성 및 아급성이 전혀 없는 것으로 확인하였으며[71,72], 막분리 기술을 이용한 대량 생산으로 산업화가 진행되고 있다.

### 3. 어패류 자숙액의 탈염 및 농축

우리나라 패류 생산량은 연간 약 39만톤(1996)으로 그 중 약 11만톤이 건패주가공(乾貝柱加工)에 이용되고 있다. 건패주제조 공정의 부산물인 일차자숙액은 원심분리, 감압농축 등으로 정제, 농축하여 엑스분으로 만들고 있으나 고염분으로 용도가 적은 것이 문제지만 막분리에 의한 정제, 농축으로 저염분으로서 부가가치가 높은 게, 새우, 오징어, 문어, 정어리, 명태, 조개 및 굴의 엑스분의 제조가 가능하다[73]. 이를 위해서 한외여과법이나 역삼투법을 응용하여 천연조미료 소재로써 사용하기 위하여 엑스분의 제조기술이 개발되고 있다[74].

한외여과 및 역삼투막을 이용하여 조개자숙액으로부터 저염분 엑스분을 제조하는 연구에서 조개자숙액을 한외여과로 농축할 때 투과유속이 감소하였으나 효소처리나 순환유량의 증대로 투과유속을 증대시킬 수 있었다. 또한 이 한외여과액을 역삼투에 의해 농축하면 투과유속은 농축배율에 비례적으로 감소하지만 한외여과액으로 인해 농도분극층이나 젤층을 형성하는 고분자 성분이 제거된 상태이기 때문에 투과유속에 대한 순환유량의 영향은 없었으며, 압력에 비례하여 투과유속이 증가하였고, 막분리 전·후의 성분조성은 역삼투 농축액에서 염분농도 10% 정도 증가하였으며, 전체 질소량에 대한 회수율은 64%로 엑스성분이 손실이 있었다[74].

굴 자숙액은 아미노산 4%, 무기염 6%를 함유한 흑갈색의 점성액체로 향이 좋아 조미료로서 사용되며, 또한 인체에 유용한 타우린, 글리코젠, 각종 아미노산, 핵산 등이 함유되어 있어 건강보조식품으로서도 유용하다. 다만 이 자숙액에는 다량의 식염이 함유되어 있기 때문에 염분을 제거할 필요가 있다. 竹内와 馬場[75]은 역삼투막 SU-210S 나선형 모듈을 사용하여 굴 자숙액중의 염을 선택적으로 제거하여 염농도가 초기농도보다 40% 낮추어졌다고 보고하였다. 김 등[76]은 분자량 300Da 이상을 회수할 수 있는 전기투석막을 사용하여 5%의 염을 함유한 굴 자숙액을 95% 이상 탈염할 수 있었다.

국내의 참치통조림 가공공장에서 폐기되는 자숙액의 성분은 수분, 단백질, 회분 및 지방의 함량이 각각 59.78%, 27.73%, 11.56% 및 1.00%이며, 염은 15.71%를 함유하고 있다. 참치 자숙액 중의 유용성분인 단백질과 정미성분을 이용하기 위하여 전기투석법으로 다량의 염을 제거하고자 탈염조건을 검토한 바 있다[77]. 참치 자숙액의 탈염에 영향을 주는 인자는 자숙액의 농도, 탈염시간, pH 및 부피 등이 있으며, 자숙액의 부피는 염제거율에 거의 영향을 미치지 않았으나 농도와 pH에 의해 큰 영향을 받았다. 전기투석기를 이용한 참치자숙액의 탈염율은 5% 자숙액 1l를 pH 5.9로 조절하여 탈염하였을 때 가장 높았다. 또한 탈염된 참치자숙액을 천연 복합조미료 및 조미간장으로서의 이용가능성을 검토하기 위하여 한외여과막 (MWCO 10 kDa, 5 kDa, 1 kDa) 반응기에서 효소로 가수분해하여 분자량별로 분획하였다. 자숙액의 효소적 가수분해물 중에서 분자량 1 kDa이하의 가수분해물을 이용하여 제조한 조미간장 원액과 양조간장을 50:50(v/v)으로 혼합한 혼합간장은 현재 시판되고 있는 산분해 화학간장의 대체품으로 이용가능성을 제시하였다[78].

#### 4. 어육가공 폐액중의 수용성 단백질의 회수

수산가공공장에서 어육의 가공시 배출되는 폐액에는 어육단백질의 20%에 달하는 다량의 단백질이 함유되어 배출되므로 자원의 낭비뿐만 아니라 가공폐수의 BOD 및 COD를 높여 환경문제를 야기시키고 있다.

어육가공 폐수는 기존의 가압부상, 응집제 및 활성오니법으로 처리되었지만 최근에는 정밀여과, 한외여과 및 역삼투법에 의해 처리되고



있다[79]. 즉 수산가공공장에서 배출된 폐수는 비늘, 어피 및 불순물 등을 체로 제거하고, 유분은 가압부상법으로 분리 제거한다. 그 다음에 pH를 조절하거나 응집제를 첨가하여 부유현탁물 중의 수용성 단백질의 일부를 응집침전시킨다. 이때 상층액의 BOD는 보통 650~1,000ppm정도가 되며, 이 상층액을 역삼투법으로 농축분리한다. 이 농축액은 그대로 식용으로 하기에는 곤란하므로 가용화 단백질로 처리해야만 하는데 그 방법에는 산과 알칼리로 가용화시킬 수 있지만 산처리는 tryptophan과 같은 아미노산을 파괴시키고, 알칼리처리는 아미노산을 라세미화시켜 영양가를 저하시킨다. 따라서 단백질 분해효소를 이용하여 가용화시키는 방법이 널리 사용되는데, 효소에 의해 생성된 가수분해물의 회수 및 분리에도 막분리법의 응용되고 있다.

Ninomiya 등[80]은 명태, 정어리 및 고등어 가공 폐액을 IHI-UWC 한외여과막 장치를 사용하여 농축액 및 투과액을 얻었으며, 원액, 농축액 및 투과액의 단백질 함량을 분석한 결과는 Table 1에 나타내었다. 폐수로 배출되는 단백질의 80%이상이 분자량 15 kDa 이상의 큰 분자량의 근원섬유의 단백질로서 한외여과법으로 분리가 가능하며, 폐액중의 약 90%의 단백질을 분리하여 3~9배로 농축 및 회수할 수 있을 뿐만 아니라 저분자 유기물질들은 용이하게 제거할 수 있어 수산가공공장에서 단백질 회수에 이용할 수 있음을 제시해 주고 있다.

Table 1. General properties of samples before and after ultrafiltration

Sample	Alaska pollack	Sardine	Chub mackerel
Appearance	White opaque	Dark red	Dark red
Water extract	Milky emulsion	Viscous	Viscous
Concentrate	Slightly turbid	Slightly turbid	Slightly turbid
Permeate			
Protein conc.(mg/ml)			
Water extract	1.32	8.69	21.1
Concentrate	4.75	31.9	186
Permeate	0.31	0.29	0.51
Non protein nitrogen(mg/ml)			
Water extract	0.57	1.42	0.89
Concentrate	0.53	0.88	0.15
Permeate	1.95	16.2	19.6

## 5. 역삼투법에 의한 해수의 담수화

최근 세계 인구의 증가와 이상기온과 같은 환경적 요인에 의한 국지적인 물부족 현상은 인류의 생존에 매우 중요한 위협요소로 대두되었다. 지금까지는 물부족 현상을 극복하기 위해 댐이나 저수지와 같은 관개용 시설물을 건설하여 왔으나 이러한 시설물도 강수량과 관계가 있으므로 앞으로의 물부족 사태를 대비하기 위한 근본적인 대책이 요구되고 있는 실정이다. 또 다른 해결책으로 지하수의 개발을 들 수 있으나 미래의 물수요량을 충족시키는데는 한계가 있다. 따라서 앞으로는 지구표면의 70%를 차지하고 있는 수권중에서 97%를 차지하는 해수를 담수화 하여 사용하는 방법만이 물부족 문제를 해결할 수 있는 유일한 방법이다[81].

현재 해수의 담수화 생산설비에서는 다단플래쉬 증류법 또는 역삼투막법이 채용되고 있으나 역삼투막이 장치가 간단하고 상변화 없을 뿐만 아니라 에너지 소비량이 적다는 이점을 가지고 있어 더욱 확대되고 있다[82]. 해수를 담수화하는데 이용하는 역삼투막의 조건으로는 막의 양면사이에 큰 압력차이가 생겨도 파손이나 변형이 일어나지 않을 정도의 강도를 가지고 있어야 하며, 물의 투과계수가 크고 염류의 투과계수가 작고 단위체적당 표면적이 크고, 막의 두께가 얇아야 한다. 또한 막을 장기간 작동해도 물리화학적으로 안정하여야 하며, 해수중의 미생물 침식에도 강해야 한다.

DuPont에서는 여러 가지 재질 및 형상에 대해 검토한 결과 재질은 방향족 폴리아미드로 표면에 약  $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 의 고밀도인 얇은 층이고, 그 내부측에 다공질층을 가지고 있으며, 내경  $42\mu\text{m}$ , 외경  $85\mu\text{m}$  또는  $95\mu\text{m}$  정도로 사람의 모발처럼 미세하고 가운데 구멍이 나 있는 파이프형상의 섬유를 채용하고 있다.

역삼투막법이 실제 담수화에 응용된 것은 1965년  $19\text{m}^3/\text{일}$  용량의 플랜트가 미국 캘리포니아주에서 처음 가동된 것이 시초였다. 1970년대 후반 미국 플로리다주의 키스 수도국은 해수의 담수화 프로젝트를 추진하면서 역삼투막법과 증발법인 다단플래쉬 증발법과 비교해 본 결과, 전자가 후자에 비해 생산설비 면적이 약  $1/2$ , 건설 소요기간은 약  $1/3$ , 운전비용이 약  $1/2\sim 1/3$ 밖에 들지 않았으며, 하루에  $11,400\text{m}^3$ 의 물을 생산할 수 있는 해수담수화 플랜트에 역삼투막을 사용하였다.

방향족 폴리아미드 중공사형 역삼투막(상품명 퍼머셉-10)은 해수의 가압조건이  $56\sim 70\text{kg/cm}^2$ , 온도범위  $0\sim 35^\circ\text{C}$ , pH범위는  $4\sim 9$ 이다. 이 막을 사용하면  $25^\circ\text{C}$ 인 염화나트륨  $30\text{g/L}$  용액을  $56\text{kg/cm}^2$ 로 가압하여 1회 투과로 98.5% 이상( $0.45\text{g/L}$ ) 탈염된 원료액량의 30%의 담수를 얻을 수 있었다[82].

해수를 담수화 하기 위한 막의 성능 및 수명유지를 위한 약품처리 주기적인 세척, 필터교환, 미생물 오염방지 등의 유지관리에 불편하다는 단점이 있어 해수의 담수화에 산업적 응용에 문제가 있지만 최근 들어 세라믹과 같은 새로운 기능성 막이 계속 개발됨에 따라 이러한 문제는 해결되리라 본다. 따라서 앞으로 전세계적으로 담수화 플랜트에 역삼투막 이용기술이 더욱 확대 보급될 것으로 기대된다.

## 결 론

막분리 기술은 에너지의 소요량이 적고 상변화 없이 물질의 분리농축, 협소한 장소에 설치가능, 조작 및 작동이 용이하다는 이점으로 인해 식품산업분야를 중심으로 다양한 산업분야에서 응용되고 있다. 그러나 수산분야에서는 막분리 기술을 적용할 수 있는 공정이 많이 있음에도 불구하고 산업적 응용은 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

우리나라는 세계 10대 해양대국의 하나로 수산물의 가공산업이 발전되어 있으며, 그 결과 부산물로 발생하는 잔사 및 자숙액은 유용한 물질임에도 불구하고 회수 및 이용상의 어려움으로 인해 폐기되어 환경오염을 유발시키고 있다. 따라서 막분리 기술은 수산가공 부산물에 함유되어 있는 유용물질을 회수 및 재이용을 가능하게 한다. 특히, 분리농축된 단백질, 당 및 어유 등은 막반응기에서 효소로 가수분해하여 분자량에 따른 펩타이드, 올리고당 및 지방산을 각각 생산할 수 있다. 이들 생리활성 펩타이드, 올리고당 및 지방산은 건강지향성 기능성 소재로서 더욱 각광을 받고 있으며, 그 시장은 더욱 커질 것으로 전망되고 있는 시점에서 산업적으로 대량 생산하기 위해서는 막분리 기술이 필요하다.

최근 국내에서도 다양한 분야에서 막의 산업적 응용이 점차 확대되고 있으며, 이에 따라 막의 공급 및 새로운 막의 연구개발이 활발하게 이루어지고 있다. 따라서 정밀여과막, 한외여과막, 역삼투막, 나노여과막

및 전기투석막 등과 같은 막분리 기술이 수산분야에 적용되어 유용한 생리기능성 물질의 생산이 가능하여 1차 산업의 한계를 극복하지 못하는 수산분야를 고부가가치의 산업으로 전환시킬 수 있을 것으로 기대된다.

## 6. 참고문헌

1. 한국막학회, "막분리의 기초", 자유아카데미, 1996
2. K. H. Meyer and W. Strauss, *Helv. Chim. Acta.* 23, 795 (1940).
3. W. Juda and A. Mcrae, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1044 (1950).
4. 김세권, 식품공업분야의 막분리기술과 그 응용, *기술정보* 1, 38 (1986).
5. B. Kunst and S. Sourirajan, *Appl. Polm. Sci.* 18, 347 (1970).
6. A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.* 75, 32 (1965)
7. 장규섭, *식품과학과 산업* 32, 2 (1999).
8. 伊藤健介, 神武正信, *化學と生物* 22, 166 (1984).
9. 中川公一, *月刊フードケミカル* 7, 98 (1994).
10. 松尾 繁, *月刊フードケミカル* 12, 43 (1988).
11. 岩間昭男, *油化學* 34, 852 (1985).
12. J.C.S. Wu and E. H. Lee, *J. Membr. Sci.* 154, 251 (1999).
13. A. G. Baxter, M. E. Bednas, J. Matsuura and S. Sorirajan, *Chem. Eng. Commun.* 4, 471 (1980)
14. 김길환, 박현진, 김동만, *한국식품과학회지* 20, 419 (1988).
15. 中西祥晃, *月刊フードケミカル* 12, 27 (1988).
16. 濱田 孝司, 福島 弥一, 茂田井 宏, *New Food Industry* 34, 20 (1992).
17. 佐木 武, *食品と開發* 34, 15 (1999).
18. T. Agebevavi, D. Rouleau and R. Mayer, *J. Food Sci.* 48, 642 (1983).
19. F. A. Glover and B. E. Brooker, *J. Food Res.* 41, 89 (1974).
20. Y. N. Lee, R. C. Wiely, M. J. Sheu and D. V. Schlimme, *J. Food Sci.* 47, 465 (1982).
21. T. Philip, *Food Technol. Dec.*, 107, (1984).
22. S. Hausmanns, G. Laufenberg and B. Kunz, *Desalination* 104, 95 (1996)
23. Y. Nomura, M. Iwahara and M. Hongo, *World J. Microbiol Biotechnol.* 10, 427 (1994).
24. A. Ishizaki, Y. Nomura and M. Iwahara, *J. Ferment. Bioeng.* 70, 108

- (1990).
25. P. X. Yao and K. Toda, *J. Gen. Appl. Microbiol.* 36, 111 (1990).
  26. M. Siebold, P. V. Frieling, R. Joppien, D. Rindfleisch, K. Schuegerl, H. Roeper, *Proc. Biochem.* 30, 81 (1994).
  27. I. S. Goldstein, F. B. Makool, H. S. Sabharwal and T. M. Singh, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 20, 95 (1989).
  28. 노수홍, *첨단환경기술* 11월호, 10 (1995).
  29. 神保尚辛, *月刊フードケミカル* 4, 25 (1992).
  30. Y. J. Jeon, H. G. Byun and S. K. Kim, *Proc. Biochem.* 35, 471 (2000).
  31. S. Bouhalab, D. Molle and J. Lenil, *Biotechnol. Lett.* 15, 609 (1993).
  32. S. B. Lin, W. D. Chiang, C. T. Cordle and R. L. Thomas, *J. Food Sci.* 62, 480 (1997).
  33. W. D. Chiang, C. J. Shih and Y. H. Chu, *Food Chem.* 65, 189 (1999).
  34. L. M. Huffman-Reichenbach and W. J. Harper, *New Zealand J. Dairy Sci. Technol.* 20, 57 (1985).
  35. G. J. Woo and J. D. McCord, *J. Food Sci.* 56, 1019 (1991).
  36. W. C. McGregor, "Membrane Separations in Biotechnology". Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A. 1986.
  37. Y. J. Jeon and S. K. Kim, *Carbohydrate Polymers* 41, 133 (2000).
  38. Y. J. Jeon and S. K. Kim, *Proc. Biochem.* 35, 623 (2000).
  39. K. E. Rice, J. Watkins and C. G. Hill, *Biotechn. Bioeng.* 63, 33 (1999).
  40. T. Yamane, M. M. Hoq and S. Shimizu, *J. Jap. Oil Chem. Soc.* 35, 10 (1986).
  41. 編集部, *食品と開発* 34, 14 (1999).
  42. S. W. Lee, M. Shimizu, S. Kaminogawa and K. Yamauchi, *Agric. Biol. Chem.* 57, 952 (1987).
  43. M. Saito, K. Chikuni, M. Monma and M. Shimizu, *Biosci. Biotech. Biochem.* 57, 952 (1993).
  44. L. R. Beuchat, J. Cherry and M. R. Quinn, *Agric. Food Chem.* 23, 616 (1975).
  45. 김세권, 이응호, *한국수산학회지* 20, 282 (1987).
  46. I. M. Mackie, *Proc. Biochem.* 17, 26 (1982).

47. B. D. Rebeca, M. T. Pena-Vera and M. Diaz-Castaneda, *J. Food Sci.* 56, 309 (1991).
48. N. Sakai, M. Noyori, H. Matsunaga and T. Hanzawa, *Nippon Shokuhin Kogaku Kaishi* 42, 301 (1995).
49. 김세권, 광동채, *한국농화학회지* 34, 262 (1991).
50. S. K. Kim and E. H. Lee, *J. Korean Agric. Chem. Soc.* 30, 234 (1987).
51. G. B. Quaglia and E. Orban, *J. Food Sci.* 55, 1571 (1990).
52. K. Sugiyama, M. Egawa, H. Onzuka and K. Oba, *Nippon Suisan Gakkaishi* 57, 475 (1991).
53. 김세권, 변희국, M. Cheryan, *한국생물공학회지* 6, 309 (1991).
54. 김세권, 변희국, 전유진, 양현필, 조덕제, *한국농화학회지* 37, 130 (1994).
55. 김세권, 변희국, 전유진, 조덕제, *한국농화학회지* 37, 85 (1994).
56. 김세권, 변희국, 강태중, 송대진, *한국수산학회지* 26, 120 (1993).
57. 김세권, 변희국, *공업화학회지* 5, 681 (1994).
58. 김세권, 전유진, 변희국, 안창범, 조덕제, 이응호, *한국생물공학회지* 10, 510 (1995).
59. 최정호, 변희국, 김세권, *멤브레인* 10, 83 (2000).
60. 김세권, 변희국, 전유진, 안창범, 조덕제, 이응호, *공업화학회지* 6, 984 (1995).
61. S. K. Kim, J. T. Jung, Y. T. Kim, K. S. Nam and F. Shahidi. *J. Agric. Food Chem.* (in press)
62. H. G. Byun and S. K. Kim, *Proc. Biochem.* (in press).
63. 内田, *JJ 刊フドケミカル* 2, 22 (1988).
64. A. Tokoro, N. Tatewaki, K. Suzuki, T. Mikami, S. Suzuki and M. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.* 36, 784 (1988).
65. D. F. Kendra and L. A. Hadwiger, *Exp. Mycol.* 8, 276 (1984).
66. Y. Maezaki, K. Tsuji, Y. Nakagawa, Y. Kawai, M. Akimoto, T. Tsugita, W. Takekawa, A. Terada, H. Hara and T. Mitsuoka, *Biosci. Biotech. Biochem.* 57, 1439 (1993).
67. 奥田拓道, *JJ 刊フドケミカル* 2, 33 (1995).
68. K. Sakai, F. Nanjo and T. Usui, *Denpun Kagaku* 37, 79 (1990).

69. J. Defaye, A. Gabelle and C. Pedersen, *Carbohydrates Research* 261, 267 (1994).
70. M. Izume and A. Ohtakara, *Agric. Biol. Chem.* 51, 1189 (1987).
71. S. K. Kim, P. J. Park, H. P. Yang and S. S. Han, *Arzneim-Forsch/Drug Res.* (in press)
72. 전유진, 김세권, *한국키티탄키토산학회지* 4, 115 (1999).
73. 大堀忠志, *食品工業* 12, 25 (1991).
74. 北海道立工業試験場, 膜分離による水産バイオマスの高度・有効利用技術に関する研究 (1990).
75. 竹内 弘, 馬場康夫, *月刊フートケミカル* 12, 34 (1988).
76. 박표잠, 이상훈, 김세권, *한국생물공학회지* 15, 167 (2000).
77. 김세권, 변희국, 전유진, *한국수산학회지* 32, 68 (1999).
78. 김세권, 변희국, 전유진, 주동식, 김종배, *한국수산학회지* 32, 75 (1999).
79. 膜分離技術研究會編, 食品工業における膜處理システム. 314 (1992).
80. K. Minomiya, T. Ookawa, T. Tsuchiya and J. Matsumoto, *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.* 51 1133 (1985).
81. 김세권, “해양의학과 과학” 양서각 p.290 (2000).
82. 編輯部, *첨단환경기술* 11월호, 22 (1995)