

## 수산식품분야에서의 막 분리기술 응용

김세권<sup>†</sup> · 변희국

부경대학교 화학과

(2000년 11월 6일 접수, 2000년 12월 23일 채택)

### Applications of Membrane Separation Technology in Seafood Industry

Se-Kwon Kim<sup>†</sup> and Hee-Guk Byun

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

(Received November 6, 2000, Accepted December 23, 2000)

#### 1. 서 론

막을 이용한 최초의 분리기술은 1829년 Tomas Graham에 의한 phosphoric acid와 회백토 등의 고체 물질 속에서 기체와 액체의 확산에 관한 연구이며, 1850년에 직접 제조한 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 막 분리기술에 대한 상품화의 시초가 되었으며, 정밀여과막은 1968년 생맥주의 제조에, 한외여과막은 1971년 치즈웨이(cheese whey)의 처리에, 역삼투막은 1979년 토마토 과즙의 농축에 사용된 이후로[7], 막 소재의 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, 가열과정을 거치지 않으므로 온도변화나 pH에 약한 물질의 제조공정에 적용할 수 있다. 또한, 막 장치는 간단하여 협소한 장소에 설치가 가능하며, 공정설계 및 규모확장이 단순할 뿐만 아니라 자동화하기가 용이하여 적은 인원으로 운전 및 연속적인 조작이 가능

하다는 장점이 있다[8,9].

이러한 많은 장점으로 인하여 막 분리기술은 식품 산업 분야에서 가장 널리 활용되고 있는데, 생맥주, 청주, 와인 등의 주류산업에서 청징, 무균여과 및 미생물 관리[10], 대두유의 정제[11,12], 과일 및 야채 주스의 청징화 공정[13-16], 장유의 정제[17], 커피 및 다류의 분말화[18], 우유단백질의 탈염 및 농축[19,20], 천연색소의 농축[21] 등에 사용되고 있다. 한편 막은 염이 많이 함유된 물질 중에서 염을 제거시킬 수 있을 뿐만 아니라 미생물 발효액으로부터 초산의 생산[22,23], 젖산 발효액의 농축[24-26], 산(acid)의 회수[27] 등에도 활용되고 있다. 이와 같이 막 분리기술은 물질 중에 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 산업분야에서 의약품수의 제조, 산업폐수 처리분야에서 염색 및 염료폐수, 발전소 폐수, 도금 및 표면 처리수, 제철소 폐수, 매립지 침출수, 펄프 및 제지 폐수 등의 처리에 사용되고 있다[28].

종래의 막의 역할은 주로 물질을 분리하거나 농축하는데 국한되었지만 최근에는 막과 반응기를 조합시킨 막 효소반응기 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 효소반

Table 1. Characteristics of common membrane processes

Process	Pore size range	Typical pressure	Typical flux
Microfiltration	0.1~2.0 $\mu\text{m}$	20~345 kPa(3~50 psi)	100~300 L/m <sup>2</sup> h
Ultrafiltration	0.001~0.1 $\mu\text{m}$	345~1380 kPa(50~200 psi)	30~300 L/m <sup>2</sup> h
Nanofiltration	1~2nm	1030~3100kPa(150~450 psi)	10~150 L/m <sup>2</sup> h
Reverse osmosis	1~10Å	1380~6890 kPa(200~1000 psi)	3~30 L/m <sup>2</sup> h

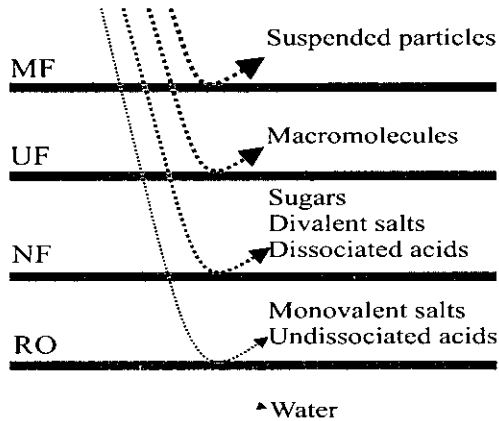


Fig. 1. Pressure-driven membrane process and their separation characteristics.

MF: microfiltration, UF: ultrafiltration

NF: nanofiltration, RO: reverse osmosis

용기를 사용하여 각종 생리활성을 갖는 기능성 펩타이드[30~34], 올리고당[35~39] 및 지방산[40,41]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 수산식품분야에서의 응용은 아직 미흡한 실정에 있다. 앞으로 수산 생물자원이 1차 산업으로서의 이용한계를 극복하기 위해서는 막 분리 기술을 도입하여 고부가가치의 새로운 생리기능성물질을 생산하기 위한 연구가 수행되어야 할 것으로 본다.

따라서 필자는 삼면이 바다로 둘러싸인 우리나라의 입지조건으로 풍부한 수산생물 자원과 미이용자인 가공부산물의 유효이용을 목적으로 수산식품분야에서 막 분리기술의 응용에 대해 살펴보고자 한다.

## 2. 막 분리법의 종류 및 특징

물질의 분리·정제에 이용되는 막 분리의 종류에는 정밀여과법 (Microfiltration, MF), 한외여과법 (Ultrafiltration, UF), 역삼투법 (Reverse-Osmosis, RO),

나노여과법 (Nanofiltration, NF), 전기투석법 (Electrodialysis, ED) 등이 있으며(Fig. 1), 분리특성(Table 1)으로는 막 및 분리대상 물질의 물리화학적 성질과 물질의 이동현상을 조절하는 압력차, 농도차 및 전위차 등을 이용하여 분리가 가능하다[42].

### 2.1. 정밀여과법

정밀여과막은 1919년 독일의 Zsigmody 등[43]이 니트로셀룰로오스, 빙초산, 물 등을 이용하여 공경을 자유롭게 제어할 수 있는 정밀여과막의 제조특허를 미국에 신청한 이후 여과막으로서 상품화되었으며, 2차대전 중에는 음료수와 세균여과에 사용되어 여과 기술이 많은 발전을 이루게 되었다. 오늘날 시판되고 있는 정밀여과막은 1947년 Alexander Goetz 등이 개발한 것이다[4].

정밀여과법은 용질의 크기가 0.1~10  $\mu\text{m}$  정도의 물질을 분리하는 막 분리공정으로서 이때 사용하는 막의 공경은 보통 부유입자나 교질물 등과 같은 거대 분자를 제거하거나 회수하는데 사용되고 있다. 특히 정밀여과막은 세균학의 발전과 더불어 연구 개발되었으며, 대상으로 하는 미생물을 100% 제거하기 위한 막의 공경은 0.1~2.0  $\mu\text{m}$ 의 것이 필요하다[44,45].

막의 재질로는 nylon, polysulfone, polyvinylidene fluoride, polypropylene, cellulose acetate, polyvinylchloride 등이 현재 정밀여과막의 재료로서 주로 사용되고 있다[46]. 정밀여과공정에서 추진력은 압력차로 표시되는데 이때 압력차는 일반적으로 3~50 psi이다[44]. 막 형상은 일반적으로 평판막이 가장 많이 사용되고 있으며, 최근에는 증공사막도 개발되어져 사용되고 있다.

상기의 셀룰로오스계 및 비셀룰로오스계의 재질로 만들어진 유기막은 증기밀도가 불가능하며, 고점도 및 고농도의 물질의 처리시 펌프순환이 되지 않아 작동하는데 어려움이 있다. 이와 같이 막 재질의 특성으로 유발되는 문제점을 해결하기 위하여 최근 무기막으로서 세라믹 막이 주목받고 있다.

균일한 공경을 가진 세라믹 다공질 재료로 만들어진 세라믹 막, 스테인레스 및 유리로 만들어진 막 등을 모두 무기막이라고 한다[47]. 세라믹 무기막에는

Table 2. Properties of selected membrane materials

Material	pH range	Maximum temperature(°C)	Solvent resistance
Cellulose acetate	2.0~7.3	30/65	Low
Fluoropolymer	1.5~12.0	60	High
Polyacrylonitrile	2.0~10.0	60	High
Polyamide	1.5~9.5	60	Medium
Polyethersulfone	1.5~12.0	80	Medium
Polysulfone	1.5~12.0	80	Medium
PVDF	1.5~12.0	80	High
Alumina oxide	0~14.0	300	High
Zirconia oxide	0.5~13.5	300	High

알루미나계열의 세라믹 막표면에 티타니아 (TiO<sub>2</sub>)의 활성층을 형성시킨 막, 소결탄소를 지지체로 한 지르코니아 (ZrO<sub>2</sub>)의 활성층을 형성시킨 막 등이 있다 [48,49]. 이들 세라믹 막은 막 소재 미립자의 충전 및 소결과 같은 제조공정을 모두 거치기 때문에 공통적인 특성을 가지고 있다[50]. 즉, 입자의 충전 및 소결로 형성된 막은 충전된 입자와 입자 사이의 공간이 막의 세공이 되므로 충전입자의 크기를 조절하면 막의 세공을 제어할 수 있다. 따라서 이들 세라믹 막의 평균 공경분포는 유기막 보다 균일하게 조성되어 있다. 또한 세라믹 막은 화학적으로 안정성이 있고, 증기밀균이 가능하며, pH 1~14 범위에서 사용할 수 있어 다양한 약제로 막 세정이 가능하여 유기막 보다 그 수요가 증가추세에 있다.

## 2.2. 한외여과법

한외여과막은 분자크기가 0.001~0.05 μm에 달하는 거대분자나 콜로이드 입자를 분리하는 막 분리공정으로 막의 공경은 0.001~0.1 μm범위이다. 한외여과막은 역삼투막의 개발시기와 거의 같은 1961년 Michaels 등[6]에 의해 고분자 전해질 착합체를 사용하여 분획분자량 500~수만 Da의 것이 처음으로 개발되었다. 그 이후 많은 종류의 막이 개발되어져 최근 가장 많이 사용되고 있는 polysulfone막으로 이어져 왔으며, 허용 가능한 압력은 50~200 psi 범위이다. 각종 한외여과막의 제질의 성질은 Table 2에 나타내었다[44]. 현재 수많은 한외여과막이 사용되고 있지만 내열성 및 내염성에 강하고 우수한 분자분획성을 가진 한외여과막이 개발되고 있다[48,49]. 한외여과막으로 가장 많이 사용되고 있는 polysulfone막은 내열온도 80°C, pH 1.5~12.0 범위로 종래의 막과 비교해서 내구성이 우수하여 한외여과막으로서 뿐만 아니라 역삼투용 복합막의 지지막으로서도 널리 이용되고 있다[51].

한외여과막으로 용액을 여과할 경우의 문제점은 막

+ - Ionic solutes  
U None ionic solutes

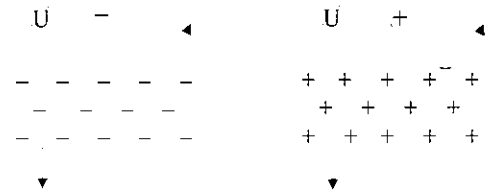


Fig. 2. Characterization of solution transfer by ionic ultrafiltration.

세공에 물질의 흡착으로 인한 막힘 현상 (fouling)이다. 이러한 현상은 막의 분리능의 변화와 투과유속의 감소를 일으키기 때문에 이러한 현상의 억제가 중요한 과제가 되었다.

따라서 이러한 문제를 해결하고자 전하형 한외여과막이 개발되었다[52~54]. 전하형 한외여과막은 막을 구성하는 소재인 술폰산기 (SO<sub>3</sub>)와 4급암모늄염기 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 등의 이온교환기를 도입시켜 종래 한외여과막에 부가하여 용질의 정전기적 반발효과에 의해 용질을 분리할 수 있는 기능과 용질의 흡착을 억제하는 효과가 있다[55,56]. 전하형 한외여과막은 Fig. 2에서와 같이 막에 고정시킨 + 또는 -의 전하기에 따라 용액중에 존재하는 동일부호의 전하용질을 선택적으로 저지 또는 반발하는 성질을 가진다. 종래의 한외여과막의 성질을 가지고 있기 때문에 저분자량의 비전하용질은 막을 투과하므로 동일 분자량의 용질의 선택적 분리와 흡착의 억제가 가능하게 되었다.

## 2.3. 나노여과법

나노여과법은 분리막의 공경크기가 1~2 nm이므로 나노여과라 하며[57], 일명 Loose RO라고도 한다[58]. 나노여과법은 역삼투와 한외여과의 중간범주에 해당

하며, 용액중의 다가 이온이나 저분자의 유기물을 제거하는데 적합한 기술로서 분리구동력은 역삼투와 한외여과법과 마찬가지로 압력차이다. 분리되는 물질의 분자량은 300~1,000 Da 정도가 막을 통과한다. 나노여과법은 NaCl과 같은 1가 양이온을 잘 투과시키므로 역삼투 (200~1,000 psi)에 비해 극복해야 할 삼투압이 상대적으로 낮아 역삼투압이 150~450 psi 범위이다. 나노여과막이 도입된 초기에는 염배제율 10~80% 정도의 초산셀룰로오스계의 막이 주로 사용되었으나 최근에는 저분자 유기물의 배제율이 높은 분리막이 개발되어 널리 사용되고 있다[42].

역삼투막과 나노여과막을 비교해 보면 대부분의 나노여과막은 분리막 표면이 음전하를 띠고 있으므로 역삼투막에 비하여 친수성이 크며 구조상으로도 역삼투막 보다 덜 치밀하여 투수성이 높다. 이러한 특성으로 인하여 소수성 콜로이드, 단백질, 유기물, 지질 등에 의한 막힘 현상이 상대적으로 적은 편이지만, 전하를 띠고 있는 물질 분리에는 심각한 막힘 현상을 일으킬 수 있다[57]. 현재 나노여과법은 물의 연수화 공정[59], 저분자 펩타이드의 분리 정제[57]에 사용되고 있다.

2.4. 역삼투법

역삼투막에 대한 연구는 합성반투막을 이용한 해수담수화를 목적으로 1960년에 Loeb 와 Sourirajan 등 [5]에 의해 종래 막의 500배의 물 투과성을 가진 높은 염배제율을 나타내는 비대칭구조의 초산셀룰로오스 막이 개발되어진 이후 많은 막 개발이 촉진되었다 [51]. 역삼투막으로 분리가능한 물질의 분자량은 보통 500 Da 이하로 작으며, 비교적 저농도의 용액을 대상으로 하는 경우에도 분자수에 비례하여 삼투압이 높다. 역삼투법은 분자크기 10~100 Å 범위의 분리에 사용되며, 막의 공경은 1~10 Å으로 가압의 범위는 200~1,000 psi이다. 해수의 담수화의 1단계 탈염용의 막으로서 삼초산셀룰로오스막, 방향족 폴리아미드막과 같은 비대칭막이 개발되어 세계적으로 해수의 담수화 장치에 사용되고 있는 역삼투막이다[51]. 이들 막이 사용될 수 있는 pH 범위는 초산셀룰로오스계가 4.0~7.5이며, 방향족 폴리아미드계는 약간 넓은 4~10이지만 산 또는 알칼리성 영역에서는 사용이 불가능하다[60,61]. 초산셀룰로오스계의 막은 미생물에 약하며, 방향족 폴리아미드계는 미생물에 강하지만 공급수의 염소염균처리시 염소에 대한 내성이 없다 [62]. 모두 비대칭성막으로 인해 압축화에 의한 투과유속의 저하를 피할 수 없으며, 30~35℃ 범위 내에서만 사용해야 하는 한계가 있다.

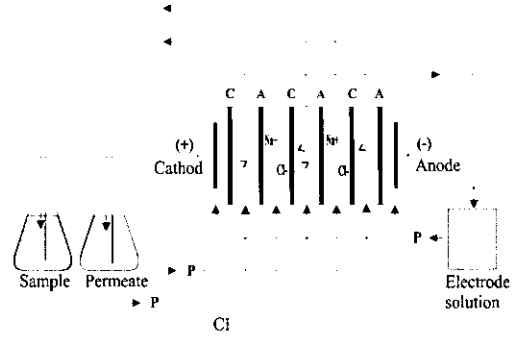


Fig. 3. Schematic diagram of electrolysers.

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

고성능 역삼투막의 개발목표는 기본적으로 역삼투막의 성능을 좌우하는 투과유속 및 용질의 배제율의 향상에 있다. 초산셀룰로오스계 및 방향족 폴리아미드계의 결점을 극복하기 위해서 뿐만 아니라 역삼투에 의한 용액분리시 사용범위의 확대를 위해서 내용제성과 내산화성이 우수한 막이 개발되고 있다[63]. 새로운 막의 개발방향으로서 두 종류이상의 고분자를 조합시킨 비대칭성 복합막의 개발이 기대되고 있다.

2.5. 전기투석법

전기투석법은 1940년 Meyer와 Strauss[2]에 의해 제안되어 미국의 Juda 등[3]이 균질형 이온교환막을 개발함으로써 실용화되기 시작되었으며, 농도분극을 회피하기 위한 조작법이 확립된 것은 1970년대이다. 이 조작법이 확립되어 이온교환막 및 장치의 개량이 이루어진 결과 유업 분야에서 전기투석의 응용기술이 완성단계에 이르게 되었다.

전기투석법의 원리는 Fig. 3에서와 같이 제 4급 암모늄염기 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)나 아민과 같은 양전하를 가진 음이온 교환막과 술폰산기 (SO<sub>3</sub>)와 카르보닐기 (COO<sup>-</sup>)의 음전하를 가진 양이온 교환막을 차례로 설치하여 직류전압을 가한다. 이때 Na<sup>+</sup> 양이온은 음전하를 가진 양이온 교환막을 통과하지만 양전하를 가진 음이온 교환막에는 통과하지 못하며, Cl<sup>-</sup>와 같은 음이온은 그 반대현상을 나타낸다. 그러므로 전기투석 장치는 양이온 교환막에 의해 생성되는 탈염실과 NaCl 농축실로 구성된다. 즉, 전기투석에서는 염류의 탈염과 농축이 동시에 이루어진다. 그러므로 전기투석에서 추진력은 전위차이며 막의 전하가 분리대상 이온을 선택적으로 투과시킨다.

전기투석의 응용분야는 주로 식품분야에서 많이 사용되었는데, 우유의 탈염[64], 저염장유의 제조[65], 단백질 및 아미노산의 탈염[66,67] 등 주로 염 제거에 활용되어 왔으며, 또한 의약[68,69] 및 화학공업 분야[70]의 다양한 공정에 탈염을 위해 실제적으로 응용되고 있다.

한편, 전기투석은 물질 중에 함유된 염의 제거할 뿐만 아니라 미생물 발효액으로 부터 초산의 생산[23], 젖산 발효액의 농축[24-26], 산의 회수[27] 등에도 활용되고 있다. 이와 같이 전기투석은 염으로 인하여 이용에 제한을 받고 있는 유용한 염을 제거함으로써 그 물질의 이용 효율을 높일 수 있으며, 유용한 특정 물질의 분리도 가능하다.

### 3. 수산분야에서의 응용

#### 3.1. 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 단백질 보다 소화흡수성이 우수하며, 일반적으로 저분자 펩타이드는 풍미의 개선[71-73] 물성개량[74-76] 그리고 미생물의 배지[77] 등으로 이용된다. 또한 정제된 특수한 펩타이드는 유아분유 및 건강영양 보조식품과 같은 영양생리기능성 물질[78]로 이용되고 있다.

단백질의 기능성 개선을 위한 효소적 가수분해에 관한 연구로는 casein[79], bovine serum albumin[80], peanut flour 가수분해물의 제조[81] 등이 있으며, 어육단백질의 기능성 개선에 대해서는 어육단백질 가수분해물의 제조[82-86], 말취치피 콜라겐의 효소적 수식 및 기능성[87], 정어리단백질 가수분해물의 기능성 개선[88,89]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 조작이 가능하여 회분식의 단점을 보완할 수 있다[90].

이러한 막효소반응기를 이용하여 어류 유래의 단백질로부터 생리기능성 펩타이드의 탐색에 관한 연구로는 한외여과막 반응기를 이용한 어피젤라틴의 연속적 생산[91-94], 재순환 3단계 막반응기를 이용한 어피젤



Fig. 4. 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

라틴의 연속적 가수분해 최적화 공정개발[95] 및 천연 조미료 개발[96], 한외여과막을 사용한 대구 frame 단백질 가수분해물의 제조 및 기능성 개선[30], 회분식 및 한외여과막 반응기를 이용한 fish protein concentrate (FPC)의 가수분해[97,98] 및 기능성[99] 등이 보고되어 있다.

특히, 김과 변[95]은 어피에서 추출한 젤라틴을 3단계 막반응기 (Fig. 4)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 막효소반응기에서 각각 5배, 8배 및 10배 증가하였다고 보고하였다. 또한 제조된 가수분해물의 기능성을 검토한 결과[100], 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[101] 및 항고혈압성[102]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-Pro-Lcu 및 Gly-Pro-Met으로 고부가가치의 의약품제로서의 이용 가능성을 제시한 바 있다.

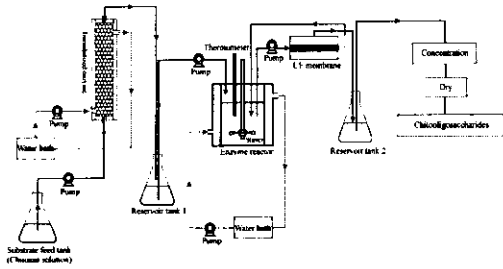


Fig. 5. Schematic diagram of an ultrafiltration reactor system used for continuous production of chitooligosaccharides.

### 3.2. 키토산 올리고당의 제조

키토산은 키토산을 강알칼리로 탈아세틸화함으로써 제조되며, 아세트산, 젖산 및 포름산 등과 같은 유기산 그리고 염산 및 질산과 같은 무기산에 용해된다[103]. 키토산은 다가양이온(polycation)의 성질을 갖고 있으며 물처리용 금속흡착제[104-107], 이온교환제[108,109], 효소고정화 담체[110-112] 및 의약품 재료[113,114] 등 많은 분야에서 응용되고 있다.

최근 키토산 올리고당이 항종양[115-117], 면역 증강 및 부활작용[118,119], 항균 및 항곰팡이 활성[120,121], 콜레스테롤 개선[122] 및 고혈압 억제작용[123] 등 여러 가지 생리활성을 가지고 있음이 밝혀짐으로써 생리기능성 신소재로서 연구개발이 수행되어 왔다. 이와 같은 생리기능성을 갖는 키토산 올리고당은 화학적 분해법[124,125] 및 효소적 분해법[126,127]으로 제조할 수 있는데 전자의 경우, 단당류인 D-glucosamine의 함량이 높고, 생리기능성을 갖는 올리고당의 함량이 낮은 뿐만 아니라 산에 의한 화학적 수식으로 인하여 안전성 문제가 대두되고 있다[128]. 그러나 키토산의 효소적 분해법은 분해시간을 조절하여 단당류의 함량을 낮추고 2~6당의 올리고당의 함량을 높일 수 있다[129].

Jeon과 Kim[38]은 다양한 생리활성의 발현으로 크게 주목을 받고 있는 키토산 올리고당을 효소적 가수분해로 효율적이고도 연속적으로 생산할 수 있는 새로운 한외여과막 반응기 시스템 (Fig. 5)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 올리고당이 가장 항암활성이 높다고 하였다. 또한 키토산 및 키토산 올리고당은 랫트에 대하여 급성 및 아급성독성이 전혀 없는 것으로 확인되었으며[130,131], 현재 한외여과막효소 반응기를 이용한 키

토산 올리고당 생산기술은 산업화가 이루어져 대량적으로 생산되고 있다.

### 3.3. 어패류 자숙액의 탈염 및 농축

우리나라 패류 생산량은 연간 약 24만톤(1998)으로 그 중 약 15만톤이 건패주가공(乾貝柱加工)에 이용되고 있다[132]. 건패주제조 공정의 부산물인 일차자숙액은 원심분리, 감압농축 등으로 정제, 농축하여 엑스분으로 만들고 있으나 고염분으로 용도가 적은 것이 문제이지만 막 분리에 의한 정제, 농축으로 저염분으로서 부가가치가 높은 게, 새우, 오징어, 문어, 정어리, 명태, 조개 및 굴의 엑스분의 제조가 가능하다[133]. 이를 위해서 한외여과법이나 역삼투법을 응용하여 천연조미료 소재로서 사용하기 위하여 엑스분의 제조기술이 개발되고 있다[134,135].

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 겔층을 형성하는 고분자 성분이 제거된 상태이기 때문에 투과유속에 대한 순환유량의 영향은 없었으며, 압력에 비례하여 투과유속이 증가하였고, 막 분리 전·후의 성분조성은 역삼투 농축액에서 염분농도 10% 정도 증가하였으며, 전체 질소량에 대한 회수율은 64%로 엑스분분이 손실이 있었다[83].

굴 자숙액은 아미노산 4%, 무기염 6%를 함유한 흑갈색의 점성액체로 맛과 향기가 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 제거시킬 필요가 있다. 竹内와 馬場[136]은 역삼투막 SU-210S 나선형 모듈을 사용하여 굴 자숙액 중의 염을 선택적으로 제거하여 염농도가 초기농도보다 40% 낮추어졌다고 보고하였다. 박 등[137]은 분자량 300Da 이상을 회수할 수 있는 전기투석막을 사용하여 5%의 염이 함유된 굴 자숙액 중의 염을 95% 이상 탈염시킬 수 있었다고 보고한 바 있다.

국내의 참치통조림 가공공장에서 폐기되는 자숙액의 일반성분인 수분, 단백질, 회분 및 지방의 함량은 각각 59.78%, 27.73%, 11.56% 및 1.00%이며, 염은 15.71%를 함유하고 있다[138]. 김 등[138]은 참치 자숙액 중의 유용성분인 단백질과 정미성분을 이용하기

**Table 3.** General properties of samples before and after ultrafiltration

Sample	Alaska pollack	Sardine	Chub mackerel
Appearance			
Water extract	White opaque	Dark red	Dark red
Concentrate	Milky emulsion	Viscous	Viscous
Permeate	Slightly turbid	Slightly turbid	Slightly turbid
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

위하여 진기투석법으로 다량의 염을 제거하고자 탈염 조건을 검토한 바 있다. 참치 자숙액의 탈염에 영향을 주는 인자는 자숙액의 농도, 탈염시간, pH 및 부피 등이며, 자숙액의 부피는 염제거율에 거의 영향을 미치지 않았으나 농도와 pH에 의해 큰 영향을 받았다. 진기투석기를 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 분리된 가수분해물을 사용하여 제조된 조미간장의 관능평가 결과, 분자량 1 kDa이하의 가수분해물로 제조된 조미간장 원액과 양조간장을 50:50 (v/v)으로 하여 만든 혼합간장은 현재 시판되고 있는 산분해 화학간장의 대체품으로 이용가능성이 제시되었다[135].

### 3.4. 어육가공 폐액 중의 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[139].

어육가공 폐수는 기존의 가압부상, 응집제 및 활성오니법으로 처리되었지만 최근에는 정밀여과, 한외여과 및 역삼투법에 의해 처리되고 있다[140]. 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 응집 침전시킨다. 이때 상층액의 BOD는 보통 650~1,000 ppm

정도가 되며, 이 상층액을 역삼투법으로 농축 분리한다[141]. 이 농축액은 그대로 식용으로 하기에는 곤란하므로 가용화 단백질로 처리해야만 하는데 그 방법에는 산과 알칼리로 가용화시킬 수 있지만 산처리에는 tryptophan과 같은 아미노산을 파괴시키고, 알칼리처리는 아미노산을 라세미화시켜 영양가를 저하시킨다. 따라서 단백질 분해효소를 이용하여 가용화시키는 방법이 널리 사용되는데, 효소에 의해 생성된 가수분해물의 회수 및 분리에도 막 분리법이 응용되고 있다[142].

Minomiya 등[143]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 3에 나타내었다. 폐수로 배출되는 단백질의 80% 이상이 분자량 15 kDa 이상의 큰 분자량의 근원성유의 단백질로서 한외여과법으로 분리가 가능하며, 폐액중의 약 90%의 단백질을 분리하여 3~9배로 농축 및 회수할 수 있을 뿐만 아니라 저분자 유기물전질은 용이하게 제거할 수 있어 수산가공공장에서 단백질 회수에 이용할 수 있음을 제시해 주고 있다.

## 4. 막 이용상의 문제점 및 해결방안

앞서 기술한 바와 같이 막 분리기술은 식품분야를 중심으로 많은 산업분야에서 응용되고 있으며, 수산식품분야에서도 막 분리기술의 이용에 대한 연구가 계속적으로 이루어지고 있다. 그러나 막 분리기술을 수산식품분야에서 응용하기 위해서는 해결해야 할 문제점이 많이 제시되고 있다.

수산식품분야에서 막을 이용하여 유용물질을 회수하거나 어육단백질을 효소로 가수분해할 때, 투과유속과 분리효율은 경제적인 측면에서 막의 사용여부를 고려하는데 있어 매우 중요한 인자이다. 이와 관련하여 막 분리에서 가장 많이 지적되고 있는 문제점은 막의 막힘 현상과 농도분극 현상이다[144-146].

이러한 막힘 현상을 해결하기 위해서는 목적물질이 막의 내부 및 외부에서 물질전달 과정에 대한 연구 및 입자와 막사이의 전하를 띤 상태에서 흡착에 미치는 영향에 대한 연구가 선행되어야 한다[147]. 현재 막을 소수성 및 친수성 고분자나 이온성 개면활성제에 의한 표면처리를 통해 막 표면을 친수성화 하여 막힘 현상을 해결하거나 목적물질의 분리 여과시 투과유속에 미치는 인자들에 관한 최적조건을 연구[148,149]하여 이러한 현상을 감소시키려 하고 있다.

현재 분리막을 제조하거나 공급하는 국외의 주요 업체로는 24개사, 국내 17개사가 있으며[58], 이들 막 관련 회사들의 협조 및 이와 관련된 연구[150-152]를 토대로 이러한 문제점들을 해결할 수 있을 것으로 본다.

막의 효율성을 극대화하기 위해서는 앞서 기술한 바와 같이 막힘 현상의 해결이 매우 중요하며, 막의 수명연장을 위해서는 목적물질을 분리 농축한 후, 막내에 일부 남아 있는 잔유물에 의한 변성과 부패 방지를 위한 살균조작이 필요하다. 이러한 조작은 막의 수명연장 및 투과유속의 회복에 크게 기여한다. 따라서 막의 세정 및 보존의 중요성이 요구되고 있다.

막을 세정하는 방법은 온수세정, 효소세정 및 화학약제에 의한 세정법 등이 있다[4]. 온수세정은 90℃ 정도의 열수를 막 내부에 순환시켜 살균이 용이하며, 화학약품을 사용하지 않아도 된다. 효소세정은 단백질을 다량으로 함유된 액을 처리하였을 경우, 단백질분해효소를 사용한다. 효소는 생체촉매이기 때문에 화학약품과 비교해서 잔유물의 분해속도가 느리고, 고가이지만 막의 손상이 적어 막의 세정에 사용되고 있다. 화학약제에 의한 세정은 주로 NaClO 및 NaOH를 사용하며, 이들은 막의 투과유속의 회복도 가장 효과적이고 살균성도 양호하다. 다만 고농도로 사용할 경우, 막의 손상을 가져 올 수 있고, 또한 폐액처리 장치에서는 부하를 증대시킬 수도 있다. 초산세정은 묽은 유기물 및 칼슘 등의 무기물 오염에 유용하며, 낮은 pH에서 실시하기 때문에 살균작용이 있지만 폐수처리에 있어서 부하를 증대시킬 수 있다. 막 수명을 지속시키기 위해서는 온수세정과 효소세정을 실시하고 화학약제는 수회 작동한 후에 실시할 필요가 있다. 최근에는 내열성, 내약품성이 양호한 세라믹 계열의 무기막이 개발되어 약제세정에도 안정하기 때문에 막의 세정

및 관리가 보다 용이하게 이루어질 것으로 본다.

## 5. 결 론

막 분리기술은 에너지의 소요량이 적고 상변화 없이 물질의 분리와 농축이 동시에 가능하며, 협소한 장소에도 설치가 가능하고, 조작 및 작동이 용이하다는 이점으로 인해 식품산업분야를 중심으로 다양한 산업분야에서 응용되고 있다. 그러나 수산식품 분야에서는 막 분리기술을 적용할 수 있는 공정이 많이 있음에도 불구하고 아직까지 산업적 응용은 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

우리 나라는 세계 10대 해양대국의 하나로 수산물의 가공산업이 발전되어 있으며, 그 결과 부산물로 발생하는 잔사 및 지속액은 유용한 물질임에도 불구하고 회수 및 이용상의 어려움으로 인해 폐기되어 환경오염을 유발시키고 있다. 따라서 막 분리기술은 수산가공 부산물에 함유되어 있는 유용물질을 회수 및 재이용을 가능하게 한다. 특히, 분리 농축된 단백질, 당 및 어유 등은 막 반응기에서 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 이들을 산업적으로 대량 생산하기 위해서는 막 분리기술의 응용이 필요하다.

최근 국내에서도 다양한 분야에서 막의 산업적 응용이 점차 확대되고 있으며, 이에 따라 막의 공급 및 새로운 막의 연구개발이 활발하게 이루어지고 있다. 따라서 정밀여과법, 한외여과법, 나노여과법, 역삼투법 및 전기투석법 등과 같은 막 분리기술이 수산식품분야에 적용되면 유용한 생리기능성 물질의 생산이 가능하여 1차 산업의 한계를 극복하지 못하는 수산식품분야를 고부가가치의 산업으로 전환시킬 수 있을 것으로 기대된다.

## 참 고 문 헌

1. 한국막학회, "막 분리의 기초", 자유아카데미 (1996).
2. K. H. Meyer and W. Strauss, *Helv. Chim. Acta.*, **23**, 795 (1940).
3. W. Juda and W. A. McRae, *J. Ammer. Soc.*, **72**, 1044 (1950).
4. 김세권, *식품공업*, **83**, 38 (1986).
5. B. Kunst and S. Sourirajan, *Appl. Polm. Sci.*,



- 18, 342 (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. A.F.G. Bailey, A. M. Barbe, P. A. Hogan, R. A. Johnson, and J. Sheng, *J. Membr. Sci.*, **164**, 195 (2000).
  17. 濱田 孝司, 福島 弥一, 茂田井 宏, *New Food Industry*, **34**, 20 (1992).
  18. 佐木 武, *食品と開発*, **34**, 15 (1999).
  19. T. Aggebevavi, D. Rouleau, and R. Mayer, *J. Food Sci.*, **48**, 642 (1983).
  20. F. A. Glover and B. E. Brooker, *J. Food Res.*, **41**, 89 (1974).
  21. Y. N. Lee, R. C. Wiely, M. J. Sheu, and D. V. Schlimme, *J. Food Sci.*, **47**, 465 (1982).
  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, and H. Roepfer, *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, *철단환경기술*, **11**, 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. Y. R. Choi, P. J. Park, J. H. Choi, H. G. Byun, I. C. Jeong, S. H. Moon, and S. K. Kim, *Korean J. Life Sci.*, **10**, 140 (2000).
  35. L. M. Huffman-Reichenbach and W. J. Harper, *New Zealand J. Dairy Sci. Technol.*, **20**, 57 (1985).
  36. G. J. Woo and J. D. McCord, *J. Food Sci.*, **56**, 1019 (1991).
  37. W. C. McGregor, "Membrane Separations in Biotechnology". Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A. (1986).
  38. Y. J. Jeon and S. K. Kim, *Carbohydrate Polymers*, **41**, 133 (2000).
  39. Y. J. Jeon and S. K. Kim, *Proc. Biochem.*, **35**, 623 (2000).
  40. K. E. Rice, J. Watkins, and C. G. Hill, *Biotechnol. Bioeng.*, **63**, 33 (1999).
  41. T. Yamane, M. M. Hog, and S. Shimizu, *J. Jap. Oil Chem. Soc.*, **35**, 10 (1986).
  42. M. Cheryan, "Ultrafiltration and Microfiltration Handbook", Technomic Publishing Co., Lancaster, PA. (1998).
  43. U.S. Pat. 1,421,341 (1919).
  44. D. J. Paulson, R. L. Wilson, and D. D. Spatz, *Food Technol.*, **38**, 77 (1984).
  45. E. Renner and M. H. El-Salam, Application of Ultrafiltration in the Dairy Industry (1991).
  46. M. Cheryan, "Ultrafiltration Handbook" Technomic Publishing Co., Lancaster, PA (1986).
  47. 大谷敏郎, *食品と開発*, **27**, 4 (1997).
  48. 大谷敏郎, 渡辺敦夫, 木村尚史, *膜*, **13**, 321 (1989).
  49. U. Merin and G. Daufin, Proceedings of 1st International Conference on Inorganic Membrane, 271 (1989).
  50. 清水康利, *膜*, **15**, 179 (1990).
  51. 吉留 浩, *油化學*, **34**, 73 (1985).
  52. 伊藤浩志, *食品と開発*, **25**, 32 (1990).
  53. K. Kontturi, A. Savonen, and M. Vuoristo, *Acta Chem. Scand.*, **48**, 1 (1994).
  54. 堀江浩文, *化學工學*, **62**, 264 (1988).

55. H. Miyama, H. Yosida, Y. Nosaka, H. Tanzawa, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 57 (1988).
56. S. Nakao, H. Osada, H. Kurata, T. Tsuru, and S. Kimura, *Desalination*, **70**, 191 (1988).
57. 이규호, 한국막학회 제6회 하계 workshop (1998).
58. 우건조, *식품과학과 산업*, **31**, 18 (1998).
59. 민병렬, 막 분리기초, 한국막학회편, 자유아카데미 (1996).
60. K. C. Channabasappa, 5th International Symposium on Fresh Water from the Sea 4, 267 (1976).
61. R. L. Riley, *Desalination*, **19**, 113 (1976).
62. M. Kurihara, *Desalination*, **32**, 13 (1980).
63. T. Sano, *CEER*, **12**, 341 (1980).
64. H. Strathmann, *Separation and Purification Methods*, **14**, 41 (1985).
65. 오세욱, 남은경, 조진호, 김은미, 김영명, *한국식품과학회지*, **29**, 992 (1997).
66. V. Montiel, V. Garciagarcia, J. Gonzalczgarcia, F. Carmona, and A. Aidaz, *J. Membr. Sci.*, **140**, 243 (1998).
67. K. Sato, T. Sakairi, T. Yonemoto, and T. Tadaki, *J. Membr. Sci.*, **100**, 209 (1995).
68. F. Alvarez, R. Alvarez, J. Coca, J. Sandeaux, R. Sandeaux, and C. Gavach, *J. Membr. Sci.*, **123**, 61 (1997).
69. D. Rindfleisch, B. Syska, Z. Lazarova, and K. Schugerl, *Proc. Biochem.*, **32**, 605 (1997).
70. C. L. Li, H. X. Zhao, T. Tsuru, D. Zhou, and M. Matsumura, *J. Membr. Sci.*, **157**, 241 (1999).
71. M. Fujimaki, S. Arai, M. Yamashita, H. Kato, and M. Nogushi, *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 2891 (1973).
72. M. Noguchi, S. Arai, M. Yamashita, H. Kato, and M. Fujimaki, *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 49 (1975).
73. R. Chakrabarti, *J. Food Sci. Technol.*, **20**, 154 (1983).
74. M. Onoue and L. M. Riddle, *J. Fish. Res. Board (Canada)*, **30**, 1745 (1973).
75. S. K. Kim and E. H. Lee, *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **30**, 234 (1987).
76. M. R. Raghunath and A. R. McCurdy, *J. Sci. Food Agric.*, **54**, 655 (1991).
77. D. B. A. Silk, G. H. Grimble, and G. G. Rees, *Proc. Nutr. Soc.*, **44**, 63 (1985).
78. 編輯部, *食品と開發*, **34**, 14 (1999).
79. S. W. Lee, M. Shimizu, S. Kaminogawa, and K. Yamauchi, *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 1535 (1987).
80. M. Saito, K. Chikuni, M. Monma, and M. Shimizu, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **57**, 952 (1993).
81. L. R. Beuchat, J. Cherry, and M. R. Quinn, *Agric. Food Chem.*, **23**, 616 (1975).
82. 김세권, 이용호, *한국수산학회지*, **20**, 282 (1987).
83. I. M. Mackie, *Proc. Biochem.*, **17**, 26 (1982).
84. B. D. Rebecca, M. T. PENA-Vera and M. Diaz-Castaneda, *J. Food Sci.*, **56**, 309 (1991).
85. N. Sakai, M. Noyori, H. Matsunaga, and T. Hanzawa, *Nippon Shokuhin Kogaku Kaishi*, **42**, 301 (1995).
86. S. K. Kim, P. J. Park, and G. H. Kim, *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **29**, 635 (2000).
87. 김세권, 광동채, *한국농화학회지*, **34**, 262 (1991).
88. G. B. Quaglia and E. Orban, *J. Food Sci.*, **55**, 1571 (1990).
89. K. Sugiyama, M. Egawa, H. Onzuka, and K. Oba, *Nippon Suisan Gakkaishi*, **57**, 475 (1991).
90. S. K. Kim, E. H. Lee, and K. H. Oh, *J. Ref. Eng. Air Con.*, **6**, 16 (1987).
91. 김세권, 변희국, M. Cheryan, *한국생물공학회지*, **6**, 309 (1991).
92. 김세권, 변희국, 전유진, 양현필, 조덕제, *한국농화학회지*, **37**, 130 (1994).
93. 김세권, 변희국, 전유진, 조덕제, *한국농화학회지*, **37**, 85 (1994).
94. 김세권, 변희국, 강태중, 송대진, *한국수산학회지*, **26**, 120 (1993).
95. 김세권, 변희국, *공업화학회지*, **5**, 681 (1994).
96. 김세권, 전유진, 변희국, 안창범, 조덕제, 이용호, *한국생물공학회지*, **10**, 510 (1995).
97. C. Cheftel, M. Ahern, D. I. C. Wang, and S. R. Tannenbaum, *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 155 (1971).
98. 최정호, 변희국, 김세권, *멤브레인*, **10**, 83 (2000).
99. D. L. Dubrow, A. Kramer, and A. D. Mcphee, *J. Food Sci.*, **38**, 1012 (1973).
100. 김세권, 변희국, 전유진, 안창범, 조덕제, 이용호, *공업화학회지*, **6**, 984 (1995).
101. S. K. Kim, Y. T. Kim, H. G. Byun, K. S.

- Nam, D. S. Joo, and F. Shahidi. *J. Agric. Food Chem.* (in press)
102. H. G. Byun and S. K. Kim, *Proc. Biochem.* (in press).
103. Y. J. Jeon, F. Shaihi, and S. K. Kim, *Food Review International*, **16**, 157 (2000).
104. 橋本正憲, キチン・キトサンハンドブック, pp.486-504, キチン・キトサン研究會編, 技報堂出版 (1995).
105. W. A. Bough and D. R. Landes, *J. Dairy Sci.*, **59**, 1874 (1976).
106. 坂口孝司, 堀越孝雄, 中島 暉, *日本農藝化學會誌*, **53**, 149 (1979).
107. K. Kurita, Y. Koyama, and A. Taniguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1169 (1986).
108. T. Wada, T. Uragami, and M. Sugihara, *Polym. Bull.*, **14**, 219 (1985).
109. T. Uragami, F. Yoshida, and M. Sugihara, *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1067 (1988).
110. T. Uragami, Y. Ohsumi, and M. Sugihara, *Polymer*, **22**, 1151 (1981).
111. S. Aiba, M. Izume, N. Minoura, and Y. Fujiwara, *British Polym. J.*, **17**, 38 (1985).
112. T. Uragami, T. Aketa, S. Gobodani and M. Sugihara, *Polym. Bull.*, **15**, 101 (1986).
113. J. F. Prudden, G. Nishihara, and L. Baker, *Gynecology & Obstetrics*, **105**, 238 (1957).
114. J. F. Prudden, *Am. J. Surg.*, **119**, 560 (1970).
115. K. Suzuki, T. Mikami, Y. Okawa, A. Tokoro, S. Suzuki, and M. Suzuki, *Carbohydr. Res.*, **151**, 403 (1986).
116. K. Suzuki, A. Tokoro, Y. Okawa, S. Suzuki, and M. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 886 (1985).
117. M. Y. Nam, Y. H. Shon, S. K. Kim, C. H. Kim, and K. S. Nam, *J. Chitin Chitosan (Korea)*, **4**, 184 (1999).
118. A. Tokoro, N. Tatewaki, K. Suzuki, T. Mikami, S. Suzuki, and M. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 784 (1988).
119. Y. J. Jeon and S. K. Kim, *Korean J. Life Sci.*, **7**, 149 (1997).
120. D. F. Kendra and L. A. Hadwiger, *Exp. Mycol.*, **8**, 276 (1984).
121. S. K. Kim, Y. J. Jeon, and H. C. Zan, *J. Chitin Chitosan (Korea)*, **5**, 1 (2000).
122. 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).
123. 奥田拓道, *月刊フードケミカル*, **2**, 33 (1995).
124. K. Sakai, F. Nanjo, and T. Usui, *Denpun Kagaku*, **37**, 79 (1990).
125. J. Defaye, A. Gadelle, and C. Pedersen, *Carbohydrates Research*, **261**, 267 (1994).
126. M. Izume and A. Ohtakara, *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 1189 (1987).
127. Y. J. Jeon, C. H. Kim, and S. K. Kim, *J. Chitin Chitosan (Korea)*, **3**, 140 (1998).
128. S. T. Horowitz, S. Roseman, and H. J. Blumenthal, *J. American Chem. Soc.*, **79**, 5046 (1957).
129. G. Skjak-Braek, T. Anthonsen, and P. Sandford "Chitin and Chitosan" p.373, Elsevier, London (1989).
130. S. K. Kim, P. J. Park, H. P. Yang, and S. S. Han, *Arzneim-Forsch/Drug Res.* (in press)
131. Y. J. Jeon and S. K. Kim, *J. Chitin Chitosan (Korea)*, **4**, 115 (1999).
132. 수산년감, 한국수산회 (2000).
133. 大堀忠志, *食品工業*, **12**, 25 (1991).
134. 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).
135. 김세권, 변회국, 전유진, 주동식, 김종배, *한국수산학회지*, **32**, 75 (1999).
136. 竹内 弘, 馬場康夫, *月刊フードケミカル*, **12**, 34 (1988).
137. 박표잠, 이상훈, 김세권, *한국생물공학회지*, **15**, 167 (2000).
138. 김세권, 변회국, 전유진, *한국수산학회지*, **32**, 68 (1999).
139. 志水 寛, 柄多 哲, 西岡不二男, *日本水産學會誌*, **42**, 1025 (1976).
140. 膜分離技術研究會編, 食品工業における膜処理システム, 314 (1992).
141. 食品産業センター技術開發研究事業報告 (1972).
142. C. Cheftel, S. M. Tannenbaum and D. I. Wang, 3rd Joint Meeting, I. I. Q. P. R. Paper No.29 (1970).
143. K. Minomiya, T. Ookawa, T. Tsuchiya, and J. Matsumoto, *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **51**,

- 1133 (1985).
144. P. Czekaj, F. Lopez, and C. Guell, *J. Membr. Sci.*, **166**, 199, (2000).
145. C. C. Ho and A. L. Zydney, *J. Membr. Sci.*, **155**, 261, (1999).
146. A. Nabe, E. Staude, and G. Belfort, *J. Membr. Sci.*, **133**, 57 (1997).
147. 주윤모, *멤브레인*, **8**, 69 (1998).
148. 김세권, 변희국, 이환근, 하진환, *한국생물공학회지*, **9**, 483 (1994).
149. 변희국, 전유진, 김세권, *멤브레인*, **8**, 42 (1998).
150. T. M. Fyles and D. S. Lycon, *J. Membr. Sci.*, **176**, 267 (2000).
151. T. J. Su, J. R. Lu, Z. F. Cui, and R. K. Thomas, *J. Membr. Sci.*, **173**, 167 (2000).
152. M. Manttari, L. Puro, J. Nuortila-Jokinen, and M. Nystrom, *J. Membr. Sci.*, **165**, 1 (2000).