

전기투석기를 이용한 바지락 자숙액의 탈염 특성

박 표 잠 · 이 상 훈 · 김 세 권*

부경대학교 화학과
(2000년 4월 10일 접수, 2000년 6월 15일 채택)

Characterization of Desalination on the Boiled Extract of Baby Neck Clam (*Tapes variegata*) by Electrodialysis

Pyo-Jam Park, Sang-Hoon Lee and Se-Kwon Kim*

Department of Chemistry, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea
(Received April 10, 2000, Accepted June 15, 2000)

요 약 : 바지락 자숙액을 효과적으로 탈염하기 위하여 전기투석기를 사용하여 자숙액의 농도, pH 및 부피에 대한 최적 탈염조건을 검토하였다. 탈염에 필요한 이온교환막은 당과 단백질의 유실량이 적은 분자량 100 Da 이상을 회수할 수 있는 AC-110-400을 선정하였으며, 자숙액 농도 0.5%와 4%의 탈염시간은 각각 100분과 170분에서 90%이상 염을 제거할 수 있었다. 자숙액의 pH에 대한 효과는 pH 9.0의 알칼리영역에서 보다 pH 4.0의 산성영역에서 탈염율이 더 높았으며, 투과액의 부피는 탈염시간과 탈염율에 거의 영향을 주지 않았다. 자숙액의 탈염은 주로 자숙액의 농도와 pH에 의해 크게 영향을 받았으며, 2% 자숙액 1 L, pH 5.75에서 효율적인 탈염이 가능하였다.

Abstract : For selective elimination of salt in the boiled extract of baby neck clam (*Tapes variegata*, BEBNC), electro dialyzer was used and the desalination conditions of BEBNC were determined at various concentrations, pH's and volumes of BEBNC. The ion-exchange membrane with a molecular weight cut off 100 Da was used for desalting of BEBNC. The desalination times on BEBNC concentrations of 0.5% and 4% were 100 min and 170 min and the final desalting ratio was above 90%. The desalination of BEBNC at pH 4.0 was 12% higher than that at pH 9.0 for 60 min. The electro dialysis process could remove above 90% of the initial salt content in 2% BEBNC of 1 L for 80 min. The results obtained prove that electro dialysis is a practical solution to the problem of selective elimination of salt from BEBNC.

1. 서 론

최근 고분자의 합성기술이 진보됨에 따라 각종 고분자막(membrane)에 특이적인 기능과 구조를 갖게 하여 여러 가지 선택투과성을 갖는 기능성 막을 합성할 수 있게 되었다. 이런 선택투과성을 갖는 막의 특성을 살린 막분리 기술 중 투석은 일반적으로 용매중의 저분자 이온성 물질은 투과시키지만 고분자 이온성 물질은 투과시킬 수 없는 반투막을 이용하여 분리정제하는 방법이다. 투석방법 중에서 특히 전기투석은

전기적으로 하전된 막을 사용한 전기화학적 분리정제기술의 한 분야로서 주로 탈염을 목적으로 이용되고 있다.

전기분해와 투석을 조합시킨 전기투석 방법은 Maigrot and Sabates[1]에 의해 설탕시럽으로부터 무기물을 제거하기 위해 처음 제안되었으며, 이후 Meyer and Strauss[2]에 의해 현재의 전기투석법의 공정으로 개발되었으나, 미국의 Juda and McRae[3]가 균질형 이온교환막을 개발함으로써 실용화되기 시작하였다.

전기투석을 이용한 분야는 주로 저염장유의 제조 및 단백질과 아미노산의 탈염[4] 등 주로 식품의 염 제거에 활용되었으며, 의약 및 화학공업 분야의 다양한 공정에서도 탈염을 위해 실질적으로 응용되어 왔다[5]. 또한, 전기투석은 탈염하고자 하는 물질에 함유되어 있는 저분자 무기염은 제거가 가능하지만 분자량이 큰 이온성 물질은 막을 투과할 수 없는 특성을 이용하여 유아용 우유의 제조 공정에 이용되고 있다[6].

한편, 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 이용 효율을 높일 수 있다.

우리 나라의 바지락 생산량은 연간 약 248톤으로 그 중 약 180톤이 통조림 가공 원료로 사용되는데 이는 전체 바지락의 약 73%를 차지한다[13]. 바지락 통조림의 가공시 부산물로 생산되는 자숙액은 일부만이 식용이나 동물사료로 이용되고, 대부분은 폐기되어 환경오염을 야기시키고 있는데, 이들 자숙액에는 단백질, 당 및 정미성분과 같은 유용성분이 다량 함유되어 있다.

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

2. 실험재료, 장치 및 방법

2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용한 바지락 (*Tapes variegata*) 자숙액은 동립식품 (주)에서 구입하여 4℃에 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.

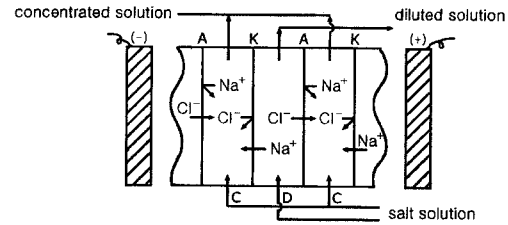


Fig. 1. Principle of electrodedialyzer. A: Cation-exchange membrane, K: Anion-exchange membrane, +: Cathode, -: Anode.

2.2. 실험장치

자숙액 중에 함유되어 있는 다량의 염을 제거하기 위하여 사용된 전기투석기의 공정은 Fig. 1에 나타내었다. 즉, 식염수를 예로 들면 C부에 도입된 NaCl 중 Na⁺는 음극쪽으로 끌리어 음이온 교환막 쪽으로 이동한다. 그러나 음이온막은 통과할 수 없으므로 C부에서 멈추게 된다. 한편 Cl⁻는 양극쪽으로 끌리어 양이온 교환막 쪽으로 이동하지만 양이온 교환막을 통과할 수 없으므로 C부에서 멈춘다. 또한 D부에 도입된 NaCl 중에서 Na⁺는 음극쪽으로 이동하여 양이온 교환막을 통과하여 C부에 유입된다. 한편, Cl⁻는 양극쪽으로 이동하여 음이온 교환막을 통과하여 C부에 유입된다. 따라서 C부에는 Na⁺와 Cl⁻가 많이 축적되는 반면 D부로부터는 Na⁺와 Cl⁻가 제거되는 것이다. C부의 액으로 보면 식염의 농축, D부의 측면에서 보면 탈염이 행하여 지게 되는 것이다.

본 연구에서의 전기투석은 전극액측에 5% (w/v) Na₂SO₄용액 500 mL, 투과액측에는 증류수 1,000 mL를 넣고, 시료액측에는 일정농도의 자숙액 1,000 mL를 넣고 전기투석막을 통하여 순환시킴으로써 탈염을 수행하였으며, 이때 전압은 12.5V로 통전시켰다.

2.3. 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.

2.4. 아미노산 조성분석

아미노산 조성분석은 건조한 바지락 시료 25 mg을 정평하여 ampoule에 넣고 6 N HCl 2 mL를 가하여 진공 밀봉한 다음, 22시간 동안 110℃ 항온기에서 가수분해시켰다. 이 가수분해물을 여과한 후, 그 여액을

50°C에서 감압 건조한 다음, 0.2 N sodium citrate buffer (pH 2.2)로 10 mL가 되게 정용하여 아미노산 자동분석기(LKB-4150)로 분석하였다.

2.5. 핵산관련 물질의 분석

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

HPLC에 역상컬럼 (μ-Bondapak C18, φ39×300 nm)을 장치하여 1% triethylamine/phosphate (pH 6.5)로 평형화시킨 후, 시료용액을 용리하여 분광광도계로 254 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준품은 adenosine triphosphate (ATP), adenosine diphosphate (ADP), adenosine monophosphate (AMP), inosine monophosphate (IMP), inosine 및 hypoxanthine을 사용하였다.

2.6. 전기투석기에 의한 최적 탈염조건 검토

2.6.1. 이온교환막의 선정

자숙액의 탈염에 사용되는 이온교환막은 자숙액 중의 염만을 선택적으로 제거하고 저분자의 유용물질 및 아미노산 성분을 효율적으로 회수하기 위하여 이온교환막의 종류 {AC-110-400, MWCO (Molecular Weight Cut-Off) 100 Da; AC-220-400, MWCO 300 Da}에 따른 탈염시간, 탈염율 및 손실되는 당과 단백질의 양을 상호 비교하여 선정하였다. 즉, 원료자숙액의 당과 단백질의 함량을 기준으로 2% (w/v)가 되도록 희석한 자숙액 1 L를 탈염할 경우, 이온교환막을 투과하여 나오는 투과액 중의 당과 단백질의 양, 탈염시간 및 탈염율을 측정하여 비교하였다.

2.6.2. 염농도에 따른 탈염시간과 전기전도도

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

2.6.3. 자숙액의 농도

자숙액의 농도는 당과 단백질의 함량으로 0.5, 1, 1.5, 2, 3 및 4% (w/v)인 용액 1 L를 만들었으며, 각 용액을 전기투석기로 탈염하였다. 이때 자숙액 중의 염농도는 탈염시간에 따른 전기전도도를 측정하여 구하였으며, 최종 탈염시간 및 투과액 부피의 증가량을 측정하였다.

2.6.4. 자숙액의 pH

자숙액의 pH에 따른 탈염과정 중의 염농도는 탈염시간에 따른 전기전도도를 측정하여 나타내었다. 즉, 2% (w/v) 자숙액 1 L를 각각 pH 4~9로 조절하고 각 용액을 탈염하면서 시간에 따른 전기전도도를 측정하여 염농도의 변화량을 측정하였다.

2.6.5. 자숙액의 부피

2% 자숙액의 부피에 따른 탈염과정 중의 염농도는 탈염시간에 따른 전기전도도를 측정하여 자숙액 중의 염농도의 변화량을 측정하였다. 즉, 자숙액 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 및 2.0 L를 탈염하는데 소요되는 탈염시간과 이때의 전기전도도 및 투과액 부피의 증가량을 측정하였다.

2.6.6. 투과액의 부피 및 종류

당과 단백질의 함량이 2%인 자숙액 1 L를 탈염할 경우, 투과액의 양은 각각 0.5, 1.0, 1.5, 및 2.0 L로 조절하여 탈염시간에 따른 전기전도도의 변화량을 측정하여 염농도로 나타내었다. 또한 투과액으로 종류수, 0.005, 0.01, 0.05 및 0.1 M NaCl용액을 사용하였을 때의 탈염시간에 미치는 영향을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 일반성분 및 염도

바지락 자숙액의 원액에 대한 일반성분은 Table 1에서 나타낸 바와 같이 수분, 당 및 단백질의 함량이 각각 78.98%, 9.87% 및 9.74%였으며, 회분과 지방의 함량은 1.28%와 0.13%였다. 그리고, 염의 농도는 14.08%였고, 이때의 pH는 5.75였다.

자숙액 중의 당과 단백질 함량은 건조 중량을 기준으로 하였을 때 46.96%와 46.34%로, 바지락을 자숙할 때 다량의 엑스분이 유출된 것을 알 수 있었다.

김 등[17]은 참치 자숙액의 단백질 함량은 건조물 중량기준으로 68.03%였으며, 염도는 15.71%였다고 보고하였고, Lee 등[18]은 진주담치 자숙액의 단백질

함량은 건조물 중량기준으로 32.70%, 염도는 14.94% 였다고 하였으나, 김 등[19]은 열수추출한 패류 자숙액중의 단백질 함량은 7.6~12%로 패류 자숙액에 비해 어류 자숙액의 단백질 함량이 비교적 높다고 보고한 바 있다.

Table 1. Proximate compositions, salinity and pH of the boiled extract of baby neck clam

Components	Contents (%)
Moisture	78.98 (-)
Carbohydrate	9.87 (46.96)
Protein	9.74 (46.34)
Ash	1.28 (6.09)
Lipid	0.13 (0.61)
Salinity	14.08
pH	5.75

* Values in parentheses are dry basis.

3.2. 아미노산 조성

바지락 자숙액 분말엑기스의 아미노산 조성을 분석한 결과는 Table 2와 같다. 즉, 바지락 자숙액 분말엑기스의 아미노산 함량은 glycine (35.06%), glutamic acid (16.21%), alanine (12.65%), aspartic acid (6.59%)의 순으로 함량이 많았으며, 이들 4종의 아미노산이 전체 아미노산의 약 70%를 차지하였다. 그리

Table 2. Amino acid composition of the boiled extract of baby neck clam (g-AA/100g-protein)

Amino acid	Contents
Aspartic acid	6.59
Threonine	2.24
Serine	3.23
Glutamic acid	16.21
Glycine	35.06
Alanine	12.65
Cysteine	0.50
Valine	2.43
Methionine	1.44
Isoleucine	2.00
Leucine	3.24
Tyrosine	0.96
Phenylalanine	1.86
Histidine	1.34
Lysine	3.83
Arginine	2.97
Proline	3.45
Total amino acid	100.00

고 이들 아미노산의 조성을 맛과 연관하여 살펴보면 단맛을 내는 glycine, proline, alanine, serine의 함량은 약 54%, 감칠맛과 신맛을 내는 glutamic acid와 aspartic acid의 함량은 약 23%로 맛과 관련된 아미노산이 전체 아미노산의 약 77% 정도였으며, 쓴맛과 관련된 valine, methionine, leucine, isoleucine, phenylalanine, arginine 및 histidine 등의 소수성 아미노산 함량은 15%로 비교적 낮았다. 이 결과는 김 등[17]이 보고한 참치 자숙액 분말 엑기스를 참치유문수에서 추출한 조효소로 가수분해시켜 얻은 가수분해물의 아미노산 조성분석 결과에서 양호한 맛을 가진 단맛, 감칠맛 및 신맛을 내는 아미노산의 함량이 63%였고, 쓴맛을 내는 아미노산의 함량은 26%였다고 보고한 결과보다 양호한 맛을 내는 아미노산은 약 14% 정도 더 많았으며, 좋지 못한 맛인 쓴맛을 내는 아미노산은 약 11%정도 낮게 나타나 천연조미료로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

3.3. 핵산물질의 분석

자숙액 중의 핵산관련 물질의 함량은 Table 3에서와 같이 ATP 및 ADP는 검출되지 않았으며, IMP의 함량이 2.51 $\mu\text{mole/g}$ 으로서 양적으로 가장 많았고, 다음으로 inosine의 함량이 1.85 $\mu\text{mole/g}$ 이었다.

Table 3. Contents of nucleotides and their related compounds in the boiled extract of baby neck clam

Nuclotides and their related compounds	Contents ($\mu\text{mole/g}$)
ATP	-
ADP	-
AMP	0.85
IMP	2.51
Inosine	1.85
Hypoxanthine	-

일반적으로 식육의 경우 사후 강직 전의 육에서는 미량의 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 분해 경로는 $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} \rightarrow \text{AMP} \rightarrow \text{IMP} \rightarrow \text{inosine} \rightarrow \text{hypoxanthine}$ 라고 하였다.

본 연구에서 바지락 통조림의 제조과정에서 바지락의 사후 열처리에 의한 자숙 및 농축과정 중에 ATP가 분해경로에 따라 분해되었기 때문에 검출되지 않

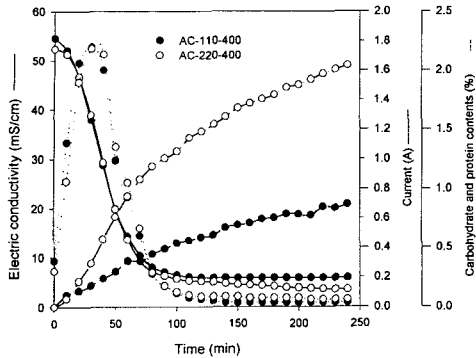


Fig. 2. Effects of ion-exchange membranes on electric conductivity, current and permeated contents of carbohydrate and protein when BEBNC was desalted by using electro dialyzer. Conditions of operation were 12.5 V, BEBNC 1 L, pH 5.75 and 20 °C.

은 것으로 생각되며, IMP가 다량 검출된 것은 ATP로 바지락의 사후 젖산의 생성으로 pH가 일정수준으로 내려갈 때까지 IMP로 잘 분해되어 축적되었기 때문인 것으로 알려져 있다[23]. 또한, IMP는 자숙처리 전까지 phosphatase에 의해 분해되어 inosine 및 hypoxanthine으로 되는데[24], 자숙처리로 phosphatase가 실패되기 때문에 IMP가 분해되지 않아 자숙액중에 IMP의 함량이 가장 많은 것으로 판단된다.

특히, IMP는 열에 비교적 안정하고, 그 자체의 정미성분과 glutamic acid와 같은 유리아미노산과 공존하면 맛의 상승작용이 있다고 보고되어 있다[25].

이와 같이 자숙액 중에는 IMP와 같은 맛의 상승작용을 일으키는 핵산관련 물질이 다량 함유되어 있어, 이를 활용하면 좋은 천연조미료를 개발할 수 있을 것으로 판단된다.

3.4. 전기투석에 의한 자숙액의 탈염

3.4.1. 이온교환막의 선정

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

이온교환막 AC-110-400은 분자량 100 Da 이상을 회수할 수 있는 막으로서 초기 전기전도도 54.6 mS/cm에서 90분 탈염과정을 거친 후에 7.0 mS/cm로 감소

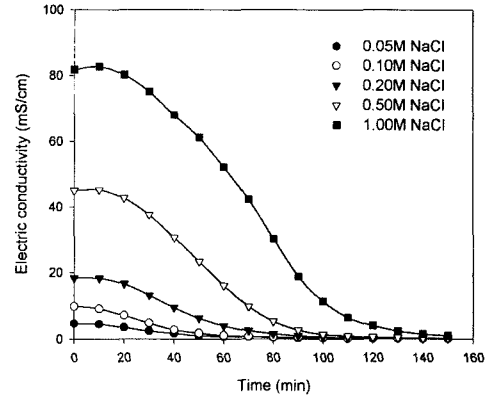


Fig. 3. Change of electric conductivity on a variety of salt concentrations by using electro dialyzer. Conditions of operation were 12.5 V, BEBNC 1 L, pH 5.75 and 20 °C.

하였으며, 이후에는 거의 일정한 값을 나타내었다. 이때 탈염과정에서 이온교환막을 통해 유실되는 저분자당과 단백질의 함량은 탈염하고자 하는 자숙액에 대하여 0.49%였다.

한편, AC-220-400은 분자량 300 Da 이상을 회수할 수 있는 막으로서 전기전도도 52.4 mS/cm에서 90분 후의 값은 6.2 mS/cm로 감소하였고 탈염과정에서 이온교환막을 통해 유실되는 당과 단백질의 함량은 1.26%였다. 이상에서 살펴본 바와 같이 AC-110-400과 AC-220-400의 이온교환막을 사용하였을 때 탈염시간과 전기전도도의 값은 큰 차이가 없었지만, 당과 단백질의 유실도 차이에서는 AC-110-400보다 AC-220-400이 당과 단백질의 유실에 있어서 0.77% 더 많았다. 따라서 본 연구에서는 자숙액의 탈염량 및 탈염시간에 큰 차이가 없고 당과 단백질의 유실량이 적은 AC-110-400을 이온교환막으로 선정하여 실험에 사용하였다.

김 등[17]은 참치 자숙액으로부터 탈염에 대한 이온교환막의 선정에 대한 보고에서 AC-110-400과 AC-220-400의 두가지 이온교환막을 사용하여 실험한 결과 AC-110-400과 AC-220-400에서 탈염시간과 전기전도도의 차이는 거의 없었으며, 유용성분인 단백질의 유실이 AC-220-400이 AC-110-400보다 0.4% 증가하였다고 보고하였는데 이러한 결과들은 본 연구의 결과와 매우 유사하였다.

3.4.2. 염농도에 따른 탈염시간과 전기전도도

전기투석기를 사용하여 NaCl 표준용액의 탈염효과를 검토한 결과는 Fig. 3과 같다. 각 NaCl 용액 1 L를 탈염하는데 소요되는 시간은 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M,

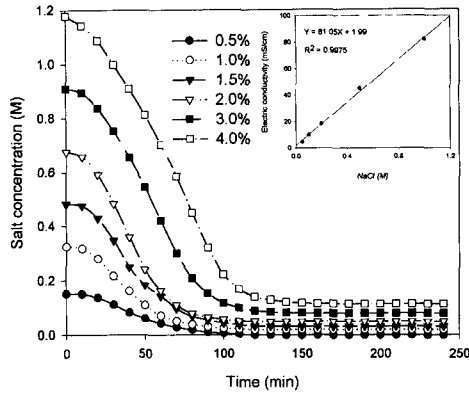


Fig. 4. Effect of BEBNC concentration on salt concentration when BEBNC was desalted by using electro dialyzer. Conditions of operation were 12.5 V, BEBNC 1 L, pH 5.75 and 20 °C.

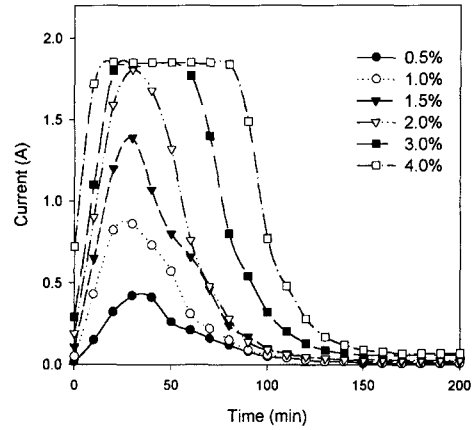


Fig. 5. Effect of BEBNC concentration on current when BEBNC was desalted by using electro dialyzer. Conditions of operation were 12.5 V, BEBNC 1 L, pH 5.75 and 20 °C.

0.5 M 및 1.0 M의 경우 각각 80분, 90분, 110분, 120분 및 150분에서 거의 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. 또한, 탈염시간에 따른 전류값은 염농도가 증가할수록 높았으며, 탈염시간에 따른 전기전도도의 경향과 유사하였다. 염농도의 증가는 이온교환막에 통전되는 전류값을 증가시켰을 뿐만 아니라 염의 이동에 수반되는 투과액의 부피도 증가시켰다.

3.4.3. 자숙액의 농도에 따른 탈염특성

진기투석기를 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 (Fig. 4). 즉, 자숙액을 탈염시킬 경우, 자숙액의 농도에 따른 염농도의 변화를 경시적으로 측정된 결과 자숙액 0.5% (w/v) 용액의 탈염시간은 100분이었으며, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0% 및 4.0%로 농도가 증가함에 따라 탈염시간도 120분, 140분, 150분, 160분, 180분으로 길어졌다. 자숙액의 농도에 따라 탈염을 수행하였을 때, 탈염초기에 염의 농도가 급격하게 감소하였으며 그 이후로는 완만하게 감소하였고, 최종적으로 100%, 94%, 94%, 93%, 91% 및 90%가 탈염되었다.

또한, 자숙액의 탈염과정에서 나타나는 전류값의 변화를 경시적으로 측정된 결과는 Fig. 5에서와 같이

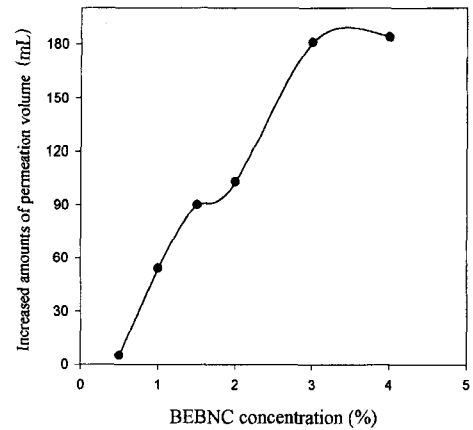


Fig. 6. Effect of BEBNC concentration on the increasing volume of permeation solution when BEBNC was desalted by using electro dialyzer. Conditions of operation were 12.5 V, BEBNC 1 L, pH 5.75 and 20 °C.

자숙액의 농도가 증가함에 따라 전류값도 높아졌으며, 2%이내의 농도에서는 30분경과시부터 급격하게 감소하기 시작하여 100분 경과 이후에는 완만한 감소를 보였다. 3% 및 4%에서는 60분과 80분에서 급격하게 감소하기 시작하여 140분 경과 이후에 완만한 감소를 보였다. 탈염과정에 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 부피변화에 대한 결과는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 자숙액의 농도를

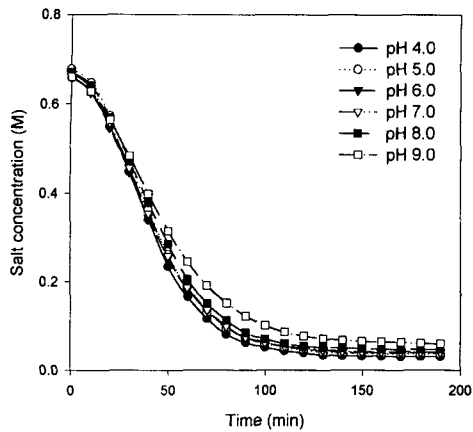


Fig. 7. Effect of pH on salt concentration of BEBNC when BEBNC was desalted by using electro dialyzer. Conditions of operation were 2% BEBNC, 12.5 V, BEBNC 1 L, pH 5.75 and 20 °C.

0.5%에서 4%로 증가시켰을 경우, 투과액의 부피는 5 mL에서 180 mL로 증가하였다.

Lee 등[26]은 전기투석에 의한 젯산의 회수에 관한 연구결과, 초기 투석액중의 젯산량이 1 g/L로 감소되었을 때 전기전도도는 0.5 mS/cm이었고, 투석막을 통과한 젯산용액의 농도는 165분 후 114 g/L이었으며, 이때 투과액의 부피는 초기 3.00 L에서 3.92 L로 증가되었고, 공급액 및 투과액의 젯산농도는 투석시간에 거의 비례적이었으며, 일정한 전압에서 전류도 비례적으로 감소하였다고 보고하였다. 또한, 오 등[27]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. 김 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 보고하였다. 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 연장되

는 결과를 가져왔다. 그러나, 최종 탈염율은 각 자숙액의 농도에서 모두 90% 이상이었으며, 자숙액의 농도가 증가함에 따라 탈염율이 약간 차이는 있었지만 4% 자숙액 농도에서 90% 이상의 탈염율을 나타내어 자숙액 중의 다량의 염에 의한 이용 한계의 문제를 해결하여 자숙액을 효율적으로 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

2.4.4. 자숙액의 pH

자숙액의 전기투석시 pH에 따른 염농도의 경시적 변화를 측정된 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 자숙액의 염농도는 측정된 pH 범위에서 탈염시간 60분까지 거의 비슷한 경향으로 급격하게 감소하였으나 그 이후 완만한 감소를 보였으며, 각 pH에 따라 염농도의 큰 차이는 없었다. 즉, 탈염시간 60분에서의 탈염율은 pH가 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 및 9.0으로 pH가 증가할수록 각각 75%, 73%, 72%, 72%, 69% 및 63%로 감소하였으며, 최종 탈염율에서도 pH 9.0 보다 pH 4.0에서의 탈염율이 8% 높게 나타났다.

이와 같이 자숙액의 pH에 따른 탈염율은 산성영역의 pH에서 높게 나타나는 경향을 보였으며, 본 연구에서 사용된 자숙액은 pH 5.75의 산성영역이기 때문에 다음의 실험에서는 자숙액의 pH를 조절하지 않고 탈염을 행하였다.

Ogutveren 등[28]은 폐수중에 함유되어 있는 Cu^{2+} 이온을 효율적으로 제거하기 위하여 pH에 따른 영향을 측정된 결과, pH 2.15 및 pH 5.75용액에서 pH 9.0용액보다 제거율이 높게 나타났다고 하였다. Nomura 등[8]은 전기투석기를 이용하여 젯산발효액으로부터 젯산만을 분리함으로써 발효액의 pH를 발효균주의 성장조건으로 조절하여 pH를 조절하지 않은 발효액에 비해 2.3배의 젯산을 얻었다고 보고하였다. Zhang and Toda[7]는 초산의 전기투석 속도는 pH 5.2까지 증가하여 pH 5.2~6.6 이상에서 점점 감소된다고 하였다. 이것은 초산이온 ($\text{pK}_a = 4.76$)의 전기투석시 전류효율이 pK_a 와 $\text{pK}_a+1.5$ 사이의 pH영역에서 최대가 되기 때문이라고 하였다. 또한, 김 등[17]은 pH에 따른 참치자숙액의 탈염은 탈염초기에 거의 비슷한 경향으로 탈염이 진행되었지만 최종 탈염율에서는 pH 9.0 범위의 알칼리 영역보다 pH 4.0 범위의 산성영역에서 14%정도 탈염율이 높았다고 보고한 바 있다.

3.4.5. 자숙액의 부피

자숙액의 부피변화에 따른 염농도의 변화를 경시적으로 측정된 결과는 Fig. 8에 나타내었다. 2% (w/v)

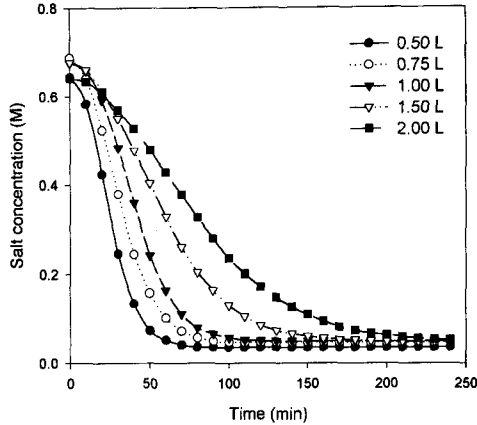


Fig. 8. Effect of volume on salt concentration of BEBNC when BEBNC was desalted by using electro dialyzer. Conditions of operation were 2% BEBNC, 12.5 V, BEBNC 1 L, pH 5.75 and 20 °C.

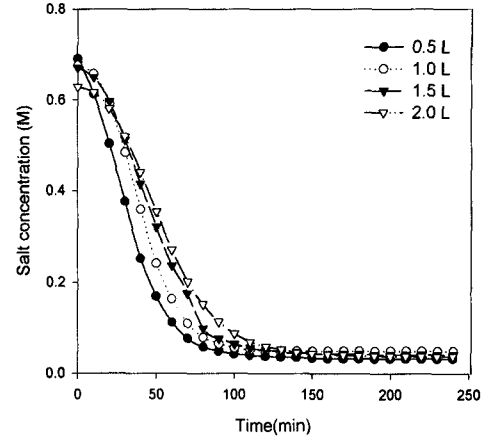


Fig. 9. Effect of permeation volume on salt concentration of BEBNC when BEBNC was desalted by using electro dialyzer. Conditions of operation were 2% BEBNC, 12.5 V, BEBNC 1 L, pH 5.75 and 20 °C.

자숙액 0.5 L의 탈염율은 50분정도에서 거의 90% 탈염되었으며, 0.75 L, 1.0 L, 1.5 L 및 2.0 L 자숙액의 탈염율은 각각 77%, 64%, 40% 및 25%로 낮게 나타났다. 각 자숙액의 부피에 대하여 탈염율이 90%이상 되는 데 소요되는 탈염시간은 50분, 70분, 90분, 140분 및 200분으로 나타났다. 이는 자숙액의 부피가 증가됨에 따라 탈염에 소요되는 탈염시간은 오래 걸릴 뿐만 아니라 탈염율도 감소되는 경향을 나타내었다. 김등[17]은 5%의 참치자숙액 1 L를 90%이상 탈염하는데 소요되는 탈염시간은 80분이었으며, 2 L에서는 180분이었다고 보고하였는데 이는 본 연구에서 얻은 결과와 아주 유사하였다.

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

2.4.6. 투과액의 부피 및 종류

자숙액의 탈염은 자숙액의 부피 뿐만 아니라 투과액의 부피에 영향을 받기 때문에 투과액의 부피의 변화가 탈염에 미치는 영향을 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. 2% 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

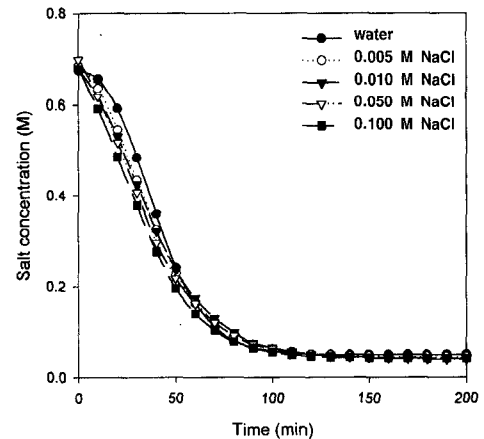


Fig. 10. Effect of salt concentration of permeation solution on salt concentration of BEBNC when BEBNC was desalted by using electro dialyzer. Conditions of operation were 2% BEBNC, 12.5 V, BEBNC 1 L, pH 5.75 and 20 °C.

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 판단된다.

자숙액의 탈염시 1 L 투과액의 NaCl 표준용액이 농도에 따른 자숙액의 염농도 변화에 미치는 효과는 Fig. 10에 나타내었다. 투과액을 증류수로 사용하였을

때보다 염농도가 증가할수록 탈염의 진행이 약간 빨리 이루어졌으며, 탈염율도 높게 나타났으나 서로 큰 차이는 없었다.

자숙액의 탈염율은 투과액으로 증류수 및 0.1 M NaCl 용액을 사용하였을 때 탈염시간 100분에서 각각 90%와 93%로 0.1 M NaCl용액에서 높게 나타났다. 이것은 투과액측에 통전이 용이하도록 미리 염을 가하여 탈염을 수행할 때 전류값이 빠른 시간내에 높아지기 때문에 탈염율이 약간 높게 나타나는 것으로 판단된다. 그러나, 최종적으로 자숙액의 탈염시간 및 탈염율은 투과액의 종류에 관계없이 거의 일정하였다. 따라서 투과액의 부피와 종류는 탈염에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

4. 결 론

바지락 자숙액 중에 함유되어 있는 정미성분, 당 및 단백질 등의 유용성분을 이용하고자 자숙액 중에 함유되어 있는 다량의 염을 제거하기 위하여 전기투석에 의한 최적의 탈염조건을 규명하였다.

자숙액 중의 건조중량에 대한 당, 단백질, 회분 및 지방의 함량은 각각 46.96%, 46.34%, 6.09% 및 0.61%였으며, 염의 농도와 pH는 각각 14.08%와 5.75였다. 또한, 아미노산 조성은 glycine (35.06%), glutamic acid (16.21%) 및 alanine (12.65%)이 약 64%를 차지하였다. 핵산관련물질 중에서 ATP 및 ADP는 검출되지 않았으며, IMP의 함량이 2.51 $\mu\text{mole/g}$ 으로 가장 많았고, 다음으로 inosine이 1.85 $\mu\text{mole/g}$ 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 것이 보다 효율적으로 나타났다.

자숙액의 탈염에 영향을 주는 인자들 중에서 자숙액의 농도는 0.5% (w/v) 용액에서 탈염시간은 100분이었으며, 농도가 증가함에 따라 탈염시간은 길어졌다. 자숙액의 염농도는 탈염초기에 급격하게 감소하였고, 4% (w/v) 용액에서 170분에서 90%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, 2%의 자숙액 1 L, pH 5.75에서 전기투석기를 사용하여 효율적인 탈염이 가능하였다.

참 고 문 헌

1. E. Maigrot and J. Sabates, Germ. Pat. Nr. 50443 (1890).
2. K. H. Meyer and W. Strauss, *Helv. Chim. Acta*, **23**, 795 (1940).
3. W. Juda and W. A. McRae, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1044 (1950).
4. S. K. Kim, E. H. Lee and H. G. Oh, *Ref. Eng. Air Con.*, **6**, 16 (1987).
5. S. Novalic, F. Jagschits, J. Okwor and K. D. Kulbe, *J. Membrane Sci.*, **108**, 201 (1995).
6. H. M. Chang and D. Nomura, *Maku*, **12**, 106 (1987).
7. S. T. Zhang and K. Toda, *J. Ferment. Bioeng.*, **77**, 288 (1994).
8. Y. Nomura, K. Yamamoto and A. Ishizaki, *J. Ferment. Bioeng.*, **71**, 450 (1991).
9. S. Sridhar, *J. Membrane Sci.*, **113**, 73 (1996).
10. I. S. Goldstein, F. B. Makool, H. S. Sabharwal and T. M. Singh, *Applied Biochem. Biotechnol.*, **20**, 95 (1989).
11. A. J. Weier, B. A. Glatz and C. E. Glatz, *Biotechnol. Prog.*, **8**, 479 (1992).
12. 최광호, 멤브레인, **3**, 51 (1993).
13. 한국수산화회편, "수산연감", 588 (1999).
14. The Association of official Analytical Chemists, "Official Methods of Analysis", USA (1995).
15. E. H. Lee, S. Y. Cho, Y. J. Cha, H. S. Park and C. S. Kwon, *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **13**, 97 (1984).
16. J. M. Ryder, *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 687 (1985).
17. 김세권, 변희국, 전유진, 한국수산화회지, **32**, 68 (1999).
18. E. H. Lee, Y. J. Cho, J. G. Koo and S. H. Moon, *Bull. Nat. Univ. Pusan*, **23**, 9 (1983).
19. 김영명, 김동수, 김영동, 한국식품개발연구원 사업

- 보고서, E1017 (1988).
20. 김세린, 변희국, 전유진, 주동식, 김종배, 한국수산학회지, **32**, 75 (1999).
 21. J. R. Bendall and C. L. Davey, *Biochem. Biophys. Acta*, **26**, 93 (1957).
 22. M. Terasaki, E. Fujita and K. Ishii, *Agric. Biol. Chem.*, **29**, 208 (1965).
 23. 池田靜徳, 川合眞一郎, 坂口守産, 佐藤守, 牧之段保夫, 吉中禮二, 山本義和, 恒性社厚生閣, 32 (1980).
 24. E. H. Lee, K. S. Oh, C. B. Ahn, B. G. Chung, Y. K. Bae and J. H. Ha, *J. Korean Fish. Soc.*, **20**, 41 (1987).
 25. S. Konosu, Y. Maeda and T. Fujita, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **26**, 45 (1960).
 26. E. G. Lee, S. H. Moon, Y. K. Chang, I. K. Yoo and H. N. Chang, *J. Membrane Sci.*, **145**, 53 (1998).
 27. 오세욱, 남은정, 조진호, 김은미, 김영명, 한국식품과학회지, **29**, 992 (1997).
 28. U. B. Ogutveren, S. Loparal and E. Ozel, *J. Environ. Sci. Health*, **A32**, 749 (1997).