

한외여과를 이용한 액젓(Sandlance)의 청징

이은미 · 강현아 · 장규섭 · 최용희*

충남대학교 식품공학과, *경북대학교 식품공학과

Clarification of Sandlance *Joetkal* Using Ultrafiltration

Eun-Mi Lee, Hyun-Ah Kang, Kyu-Seob Chang and Yong-Hee Choi*

Department of Food Science and Technology, Chungnam National University

*Department of Food Science and Technology, Kyung Pook National University

Abstract

Sandlance Joetkal is the kind of fish products that were fermented with salt, and is used as an ingredient to make *Kimchi* in Korea. This study was carried out to clarify *sandlance joetkal* using by ultrafiltration. The permeate flux increased with the operating temperature and pressure. The permeate flux was sharply declined within 15 minutes in the process of ultrafiltration. There were no difference between pH and salt concentration of permeate and retentate. The turbidity of clarified *sandlance joetkal* passed through ultrafiltration was decreased from 0.5 to 0.25. The major free amino acids in *sandlance joetkal* after clarification were arginine, glutamic acid, alanine, threonine, lysine, etc. and on average, total amount of free amino acids was 3, 192 mg. There were no differences in free amino acids composition among the samples.

Key words: Clarification, sandlance, ultrafiltration

서 론

한외여과법(ultrafiltration)은 일반여과에 비하여 막의 구멍이 작고 콜로이드를 여과시키지 않는 여과로, 100~200 Å 정도의 세공을 가진 막으로서 분자량이 300~300,000정도의 중분자 및 고분자 용질을 분리하는데 유용하다(변유량, 1987). 그리하여 한외여과는 시료의 청징화, 배제용질의 농축, 용질의 분획화를 주목적으로 단백질의 농축(Thomas *et al.*, 1992), 과일주스 및 와인 등의 청징(Zer Ran Yu *et al.*, 1986), 폐수 중 오일 회수, 효소의 정제 등 여러 분야에 응용되고 있다.

식품공업에서 막분리 기술을 이용할 경우, 상 변화가 없으므로 에너지 비용이 저렴하고, 가열되지 않으므로 제품에서 가열 취가 나지 않고, 색소의 파괴 및 갈변이 발생치 않으며, 영양손실이 적고, 증발 공정이 없으므로 휘발성 성분의 손실이 매우 적어 고유의 향기를 보존할 수 있다(Mohr, 1988).

현재 액젓은 대부분이 영세제조업체에서 비위생적

으로 제조되고 있으며, 제품의 품질의 균등화가 이루어지지 않아 유통에 많은 문제점을 야기하고 있다. 그리하여 우리나라 전통식품으로서 대표적인 김치에 필수적으로 첨가되고 있는 부 원료인 액젓의 고품질화를 위하여 막분리 기술을 이에 적용하여 연구를 수행하였다.

따라서 본 연구에서는 염농도와 효소농도에 따른 액젓의 숙성·발효 및 막분리 기술을 부여한 액젓의 청징과 공정압력, 공정온도, 공정시간이 투과플럭스에 미치는 영향을 조사하고자, 단백질 분해효소를 이용하여 액젓을 숙성시키고 한외여과 시스템을 이용하여 제조한 액젓을 청징화하였으며 이때 막분리 공정에 따른 투과플럭스를 측정하였다.

재료 및 방법

액젓의 제조

본 실험에서는 충남 보령군 대천에서 어획된 가나리를 원료로 3%식염수로 수세하고, 다공성 플라스틱 재 용기로 물빼기를 한 후 염지를 하였다. 염농도를 15, 20, 25%로 하여 소금과 원료까나리를 혼합한 다음 숙성발효 용기에 담고 어체가 보이지 않을 만큼 소금

Corresponding author: Kyu-Seob Chang, Department of Food Science and Technology, Chungnam national university, Taejeon 305-764, Korea

으로 낮았다.

또한 각 염농도 별 액젓에 효소(Type II, fungal protease, Sigma. Co)농도를 대조구, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7%로 조정하여 첨가하고 25°C에 저장하면서 아미노태질소량을 측정하였다. 그리하여 0.3% protease를 첨가하여, 제조된 시료는 토굴에서 약 6개월 이상 숙성시켰으며, 염농도를 15, 20, 25%로 조정한 시료를 각각 15S, 20S, 25S라 하고, 각 염농도 별 효소첨가구를 15P, 20P, 25P라 명명하였다. 제조된 액젓은 4°C에 보관하면서 성분 분석 및 막분리 실험을 실행하였다.

막분리공정 시스템

청징화공정에 이용된 막분리 시스템은 batch system으로 Fig. 1과 같다. Stainless steel계 항온조는 냉각장치 및 순환식 열교환기를 장착하여 시료의 온도를 일정하게 유지시키고, 시료는 module로 운송되기 전에 섬유 prefilter를 통과하게 하여 막의 오염을 방지하였다. 막을 통과한 용액은 relief valve를 통과한 후 유량계로 유량을 조절하여 시료 탱크내로 환류시켰다. 한외여과에 이용한 막은 hollow-fiber type으로 Polysulfone (Sun-Kyung Industry Co.)계 재질을 사용하였다. 유효막면적은 0.7 m²이며 내열성이 우수하고, pH 1~14까지 사용 가능하다.

공정조건

액젓의 온도와 공정압력이 액젓의 청징화 공정에 미치는 영향을 규명하기 위하여 공급액의 온도를 30, 50, 70°C로 설정하여 실험을 수행하였으며, 공정압력은 3 Kg/cm²으로 설정하였다. 각 공정이 끝난 후에는 0.1% NaOH용액으로 시스템 전체를 세척하고, 증류수를 흘려보내어 초기 증류수의 투과유속과 비교하였다.

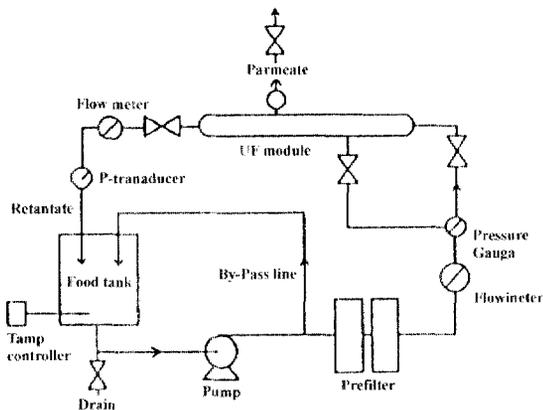


Fig. 1. Schmatic diagram of ultrafiltration experimental system.

분석방법

시료 및 투과액은 pH, Salinity, Turbidity (Spectronic GENESYS 5, MILTON ROY)를 측정하였으며, 색도는 Color meter (Minolta, Japan)를 이용하여 Hunter L, a, b value로 나타내었다. Amino-nitrogen은 Spices 등 (1951)의 동염법에 의한 비색정량으로 하였으며, TBA value는 Witte 등 (1970)의 수증기 증류법으로 하였다. Free amino acid는 Pico-tag방법을 이용하여 Waters HPLC system (510 HPLC pump, 717automatic sampler, 996 photodiode arry detector)에 loading하였다.

결과 및 고찰

아미노태질소 변화량

15S실험구의 시간에 따른 아미노태질소의 변화량을 Fig. 2에 나타내었다. Protease농도가 높을수록 아미노태질소량이 높게 나타났으나, 숙성발효가 완료되어갈수록 Protease농도별 아미노태질소 생성량의 차이가 초기보다 적게 나타났다. 김(1986) 등은 쓴맛을 제거함과 동시에 가수분해율을 높일 목적으로 상업적 단백질 분해효소를 첨가하여서 분해시키면서 최적조건을 검토하였다. 그리하여 숙성발효시 첨가효소의 농도가 낮을 때는 효소농도의 증가에 따라 분해속도는 거의 비례하여 증가하나 효소농도가 높아질수록 분해속도는 점점 완만한 증가를 보이다 일정농도 즉 bromelin 및 ficin은 0.25%부근 papaya protease는 0.3%에서 거의 변화가 없었다고 보고하였다. 그리고 이러한 현상은 효소농도의 증가에 따른 기질량의 감소

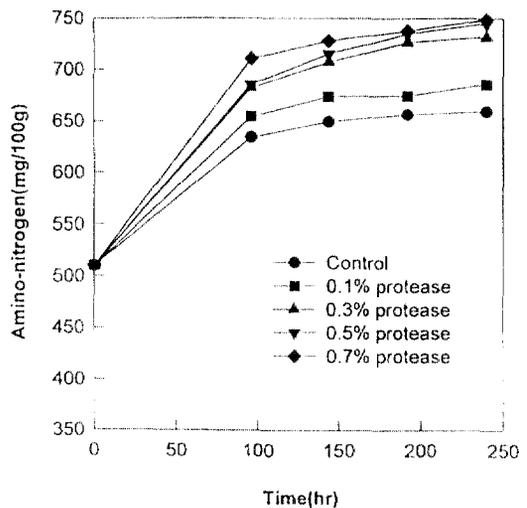


Fig. 2. Changes of amino-nitrogen (NH₂-N) during the fermentation of sandlance at 15% salt concentration.

와 분해생성물의 형성에 의한 발효반응의 둔화에 인한 것으로 추측하였다.

액젓의 발효과정 중의 변화

지장에 이용된 토굴은 충남대학교 농과대학에 위치한 개척식 토굴로 연중 18°C를 유지하며, 습도는 평균 95%정도가 된다. 액젓은 숙성 약 6개월 이후 가식부의 분해가 거의 이루어지고 아미노태질소량의 증가율이 감소하였다. 그리하여 액젓의 숙성 중 아미노태질소량을 측정할 결과를 Fig. 3, 4에 나타내었다. 숙성 직후 약 20일까지 급속한 어육의 유출로 인하여 아미노태질소량의 함량이 급격히 증가하고 4개월까지는 완만하게 증가하다가 4개월 이후에는 증가량이 거의 미비하였다. 또한 염도가 낮을수록 고염농도에 비하여 숙성초기에 아미노태질소량이 높게 나타났으며 숙성시간이 흐를수록 아미노태질소량의 차이가 점차로 감소하는 것으로 나타났다. 0.3% Protease 첨가구는 대조구보다 아미노태질소량이 상대적으로 높게 나타났으나, 숙성말기에는 아미노태질소량의 차이가 적게 나타났다. 아미노태질소량이 감소하는 경향은 나타나

지 않았다.

까나리는 선도(鮮度)가 저하하기 쉬운 대표적 소형 적색육 어류로서 혈압육 비율이 높고, 지방의 함량도 비교적 높을 뿐 아니라 근육 중에 많은 뼈가 들어 있다. 담근 직후 까나리젓갈의 일반성분 조성을 Table 1에 나타내었다. 또한 숙성 6개월 이후 액젓의 성분을 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 액젓 중의 단백질은 약 8%로 담금시의 50%정도였다. 숙성 중 지방산화의 정도를 알아보기 위하여 TBA를 측정할 결과 O.D값이 0.19~0.31로 나타났다. 김(1979) 등의 연구에서 보면 원료가 액젓으로 숙성됨에 따른 일반성분 조성의 변화는 대체적으로 수분과 단백질 함량이 감소하고 회분과 염분함량이 증가하며 지질의 함량은 거

Table 1. Composition of sandlance-sauce material

Salt Conc. (%)	Moisture (%)	Crude Protein (%)	Crude Ash (%)	Salinity (%)	pH
15	64.7	14.5	4.1	14.6	6.05
20	62.2	14.2	3.6	17.4	5.88
25	61.5	13.8	4.0	22.6	5.76

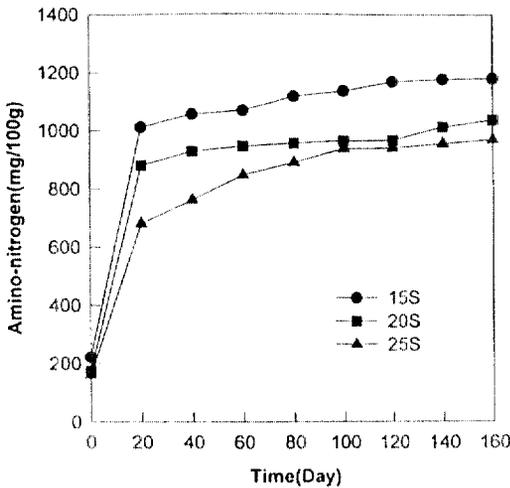


Fig. 3. Changes in amino-nitrogen of the fermented sandlance during aging period.

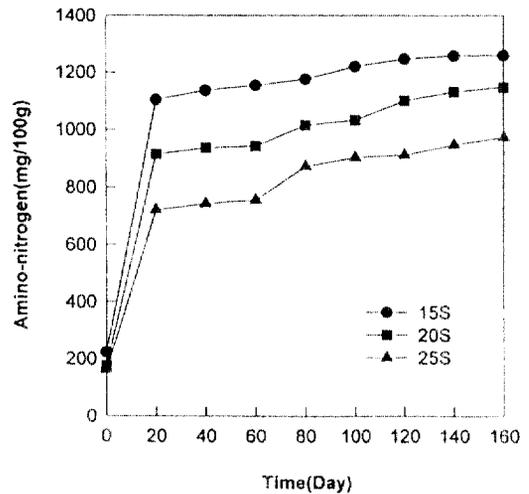


Fig. 4. Changes in amino-nitrogen of the fermented sandlance treated by 0.3% protease during aging period.

Table 2. Composition of Fermented sandlance

Salt Conc. (%)	Moisture (%)	Crude Protein (%)	NH ₂ -N (mg/100 g)	Crude Ash (%)	Salinity (%)	pH	TBA (O.D)
15S	73.3	7.9	1,178.0	17.8	16.8	6.37	0.31
15P	73.0	8.4	1,260.3	15.6	17.7	6.76	0.24
20S	72.3	7.9	1,035.9	19.7	19.2	5.87	0.27
20P	70.4	7.8	1,148.1	19.6	20.2	5.84	0.19
25S	70.2	7.8	967.7	20.0	22.9	5.74	0.23
25P	70.0	7.8	974.3	21.1	22.9	5.74	0.23

의 변화하지 않는 것으로 나타난다. 이와 같은 성분조성의 변화는 다량의 염을 첨가한데 따른 회석효과에 기인된다고 할 수 있다.

한외여과 막의 투과계수

본 한외여과 시스템에 사용한 막의 투과계수를 아래의 용해-화산 식을 이용하여 구해보았다. 중공사형막의 압력변화에 따른 탈이온수의 투과플럭스는 거의 직선적으로 증가하였으며 막의 투과계수는 11.177 L/m²·sec·atm이었다.

$$J_v = L_p(\Delta p - \Delta \Pi) \quad (1)$$

공정에 따른 투과플럭스의 변화

압력과 온도가 높을수록 투과플럭스는 증가하였다. 액젓의 염농도가 높을수록 투과 플럭스가 감소하였다.

공정압력이 투과플럭스에 미치는 영향: 한외여과막을 이용한 청정시 공정압력을 1, 2, 3 Kg/cm²로 설정하였을 때, 각 공정압력이 염농도와 효소처리구별 액젓의 투과플럭스에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 50°C에서 공정압력이 1 Kg/cm²에서 3 Kg/cm²으로 증가하면 투과플럭스는 20%사료의 경우 29.7 L/m²·hr에서 49.5 L/m²·hr로 증가하였으며 대부분 직선적인 증가경향을 보였다.

공급액의 온도가 투과플럭스에 미치는 영향: 공급되는 액젓의 온도가 투과플럭스에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 공급액의 온도가 30°C에서 70°C로 높아지면 투과플럭스는 20S사료의 경우 32.8 L/m²·hr

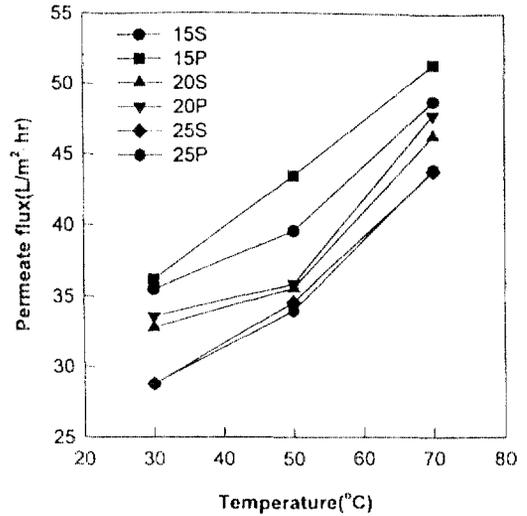


Fig. 6. Effects of temperature on permeate flux of hollow-fiber module at 2 Kg/cm².

에서 46.3 L/m²·hr로 증가하였다. 액젓의 온도가 30°C에서 50°C으로 높아졌을 때의 투과플럭스 증가보다 50°C에서 70°C로 높아졌을 때 액젓의 투과플럭스가 약간 더 증가하는 경향을 나타내었다.

공정시간이 투과플럭스에 미치는 영향: 한외여과막을 이용한 청정시 시간에 따른 까나리 액젓의 투과플럭스 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 50°C, 2 Kg/cm²에서 공정시간이 지날수록 투과플럭스는 20S사료인 경우 28.7 L/m²·hr에서 14.8 L/m²·hr까지 감소하였으며, 이러한 투과플럭스의 감소는 농도분극이나 fouling에

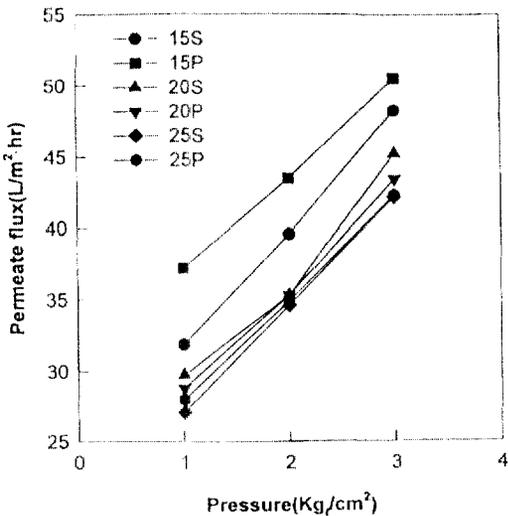


Fig. 5. Effects of pressure on permeate flux of hollow-fiber module at 50°C.

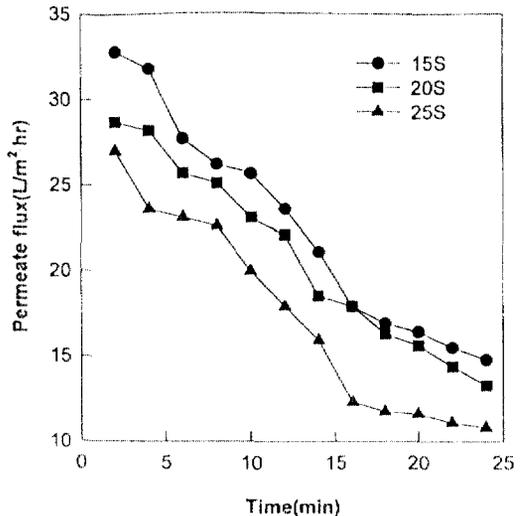


Fig. 7. Effects of time on permeate flux of hollow-fiber module at 2 Kg/cm², 50°C.

기인한 것으로, 까나리 액젓의 청정시 시간에 따라 투과콜릭스가 감소하여 회복되지 않는 것은 protein에서 유래된 물질과 calcium salt 등의 gel층 형성에 의한 것으로 추측된다.

청정된 액젓의 특성

물리적 특성: 청정된 액젓의 물리화학적 특성을 Table 3에 나타내었다. 시료의 pH와 염농도는 한외여과막을 투과한 후에도 변화가 나타나지 않았다. 탁도

Table 3. Physicochemical properties of fermented sandlance using by ultrafiltration at 2 Kg/cm²

	Temp. (°C)	pH	Turbidity (520 nm)	Salinity (%)	Color		
					L	a	b
RAW	25	6.37	0.431	16.8	41.13	7.03	28.70
	30	6.26	0.278	15.3	44.74	4.61	28.19
ISS	50	6.24	0.342	15.9	42.44	6.18	29.10
	70	6.40	0.324	16.3	42.59	6.23	29.16
RAW	25	6.76	0.401	17.8	41.33	7.23	29.80
	30	6.83	0.259	16.9	43.56	4.24	24.67
ISP	50	6.73	0.281	16.1	40.50	6.7	26.84
	70	6.71	0.264	16.3	39.51	7.14	26.79
RAW	25	5.87	0.546	19.2	46.11	3.71	28.87
	30	5.99	0.240	19.2	46.32	3.19	29.53
20S	50	6.04	0.221	19.3	46.03	3.73	30.58
	70	6.02	0.281	20.1	45.45	4.37	31.18
RAW	25	5.84	0.519	21.2	46.08	4.07	29.72
	30	5.93	0.203	19.9	46.13	3.25	28.86
20P	50	5.95	0.289	19.6	46.32	3.99	30.58
	70	5.945	0.246	20.9	45.05	4.64	31.05
RAW	25	5.74	0.649	21.9	47.42	2.51	29.46
	30	5.97	0.193	22.0	47.60	0.52	25.29
25S	50	5.93	0.208	22.3	45.58	1.59	26.86
	70	5.92	0.235	23.3	44.54	2.18	29.00
RAW	25	5.74	0.595	21.9	47.06	2.56	28.66
	30	6.36	0.177	21.2	46.95	1.87	28.44
25P	50	6.34	0.227	22.2	44.92	2.85	28.78
	70	6.27	0.264	22.9	44.54	2.78	28.28

Table 4. Free amino acids of fermented sandlance using by ultrafiltration at 2 Kg/cm²

	ISS		ISP		20S		20P		25S		25P		AVT.
Cys	13.1	13.7	14.5	14.7	13.8	16.8	14.4						
Asp	52.3	7.3	96.8	96.9	66.4	63.7	63.9						
Glu	256.8	319.6	316.8	305.9	263.9	238.8	283.6						
Ser	137.9	8.2	187.7	180.7	140.8	147.4	133.7						
Gly	116.2	152.3	134.7	122.7	108.0	101.8	122.6						
His	118.8	232.7	169.4	171.3	119.5	154.3	161						
Arg	446.2	176.4	461.1	460.0	403.6	445.9	398.8						
Thr	217	303.1	310.2	319.6	219.6	260.8	271.7						
Ala	275.3	386.2	283.5	269.6	129.1	142.0	283.3						
Pro	126.6	185.2	184.7	187.6	129.5	162.0	162.5						
Tyr	45.5	22.1	53.6	46.0	43.6	46.4	42.8						
Val	233.7	234.7	253.8	275.7	200.0	235.1	238.8						
Met	102.8	93.7	116.5	109.8	92.3	92.8	101.3						
Cys ²	13.2	25.1	35.0	41.5	25.4	37.1	29.5						
Ile	188.9	153.7	242.3	247.6	255.4	197.5	214.2						
Leu	287.0	196.6	23.8	21.7	30.0	22.7	96.9						
Phe	140.8	192.9	193.2	214	133.5	183.4	176.3						
Trp	77.1	424.6	60.8	68.2	77.7	56.5	127.4						
Lys	283.7	208.6	294.8	288.1	296.9	244.9	269.5						
Total	3,132.9	3,336.7	3,433.2	3,441.6	2,860.0	2,952.8	3,192.8						

의 경우 시료가 0.431~0.649였으나 막투과액은 0.177~0.342범위로 상당히 낮아졌으며 공정온도가 낮을수록 탁도가 낮게 나타나는 경향을 보였다. 색도의 변화에 있어서 투과액의 L, a, b값은 공급액의 온도가 높을수록 청정된 액젓의 L값이 낮게 나타났다.

유리아미노산: 아미노산은 젓갈 특유의 풍미와 관계하고 젓갈의 식품학적 품질, 즉 영양가 성분으로도 관계되므로 매우 중요하다. 청정된 까나리 액젓의 주요 유리 아미노산을 Table 4에 나타내었다. Arginine, Glutamic acid, Alanine, Threonine, Lysine, Valine, Isoleucine 등의 순이었으며, 총량은 평균 3,192 mg/100 g였다. 숙성발효된 액젓은 숙성조건 즉, 염농도 및 효소첨가유무에 따라서 유리아미노산의 생성 패턴에 차이가 나타나지 않았다.

요 약

우리나라 전통식품으로서 대표적인 김치에 필수적으로 첨가되고 있는 부원료인 액젓의 고품질화를 위하여 염농도별로 액젓을 담그고, 효소를 첨가하였으며, 숙성기간에 따른 아미노태질소의 변화를 조사하였다. 액젓의 청정화는 한외여과를 이용하여 공정압력, 공급액의 온도, 공정시간이 투과플럭스에 미치는 영향을 조사하였으며, 청정된 액젓의 물리화학적 변화를 조사한결과는 다음과 같다.

1. 까나리액젓의 제조시 대조구에 비하여 protease의 첨가량이 많을수록 숙성이 빠르게 나타났으며, 저염농도일수록 숙성이 빠르게 진행되었다. 효소농도 0.3%일 경우 액젓은 숙성 4개월까지 아미노태질소량의 증가가 나타나다 점차 증가량이 일정해지는 경향을 보였다.

2. 액젓을 청정시 공급액의 온도가 높을수록 공급압력이 높을수록 투과유속이 증가하며, 온도가 높을수록 투과플럭스 증가율도 높아지는 경향을 보여주었다. 50°C, 2 Kg/cm²에서 시간이 지날수록 투과플럭스는 49.5 L/m²·hr에서 29.7 L/m²·hr까지 감소하였으며 이는 protein에서 유래된 물질의 gel층 형성에 의한 것으로 추측된다.

3. 청정된 액젓의 pH와 염농도는 시료액젓과 차이가 나지 않았다. 탁도의 경우 시료가 평균 0.5였으나 막투과액은 평균 0.25로 상당히 낮아졌다.

4. 액젓의 주요 유리 아미노산은 Arginine, Glutamic acid, Alanine, Threonine, Lysine, Valine, Isoleucine 등의 순이었으며, 총량은 평균 3,192 mg/100 g이었다. 액젓은 숙성조건 즉, 염농도 및 효소첨가에 따른 유리 아미노산의 생성 패턴에 차이가 없었다.

감사의 글

본 연구는 농림수산부 첨단 농업기술사업비의 지원으로 수행된 일부 결과로써 이에 감사드립니다.

문 헌

- 全在根, 張奎燮, 李鍾旭 1996. 食品加工機械學. 鄉文社, pp. 127-130.
- 변유량. 1987. 신분리 공정의 식품공업에의 응용. 식품과학. 20(2): 4-10.
- 俞炳三, 朴相眠, 金鳳浩. 어장유의 숙성발효와 동역학적 고찰. 1986. 한국수산학회지. 19(1): 10-19.
- BenAmar, R.B., Gupta, B. and Jaffrin, M.Y. 1990. Apple juice clarification using mineral membranes; fouling control by backwashing and pulsating flow. *J. Food Sci.*, 55(6): 1620-1625.
- Desslie, David, W. and Cheryan, M. 1991. Fractionation of Soy protein hydrolysates using ultrafiltration membranes. *J. Food Sci.*, 57(2): 411-413.
- Glover, F.A. 1985. Ultrafiltration and reverse osmosis for the dairy industry. The National Institute for Research in Dairying, England.
- Kirk, D.E., Montgomery, M.W. and Kortekaas, M.G. 1983. Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration. *J. Food Sci.* 48(1): 663-1666.
- Mohr, C.M. 1988. Membrane application and research in food processing. NDC.
- Spices, T.R. and Chamber, D.C. 1951. Spectro-photometric analysis of amino acid and peptides with their copper salt. *J. Biol. Chem.* 19(1): 787-797.
- Thomas, R.L., Cordle, C.T., Criswell, L.G., Westfall, P.H. and Barefoot, S.F. 1992. Selective enrichment of protein using formed-in-place membranes. *J. Food Sci.*, 57(4): 1002-11005.
- Witte, V.C. 1970. A new extraction method for determining 2-thiobarbituric acid values of fork and beef during storage. *J. Food Sci.* 35
- Yu, Z.R., Chiang, B.H. and Hwang, L.S. 1986. Retention of passion fruit juice compounds by ultrafiltration. *J. Food Sci.*, 51(3): 841-844
- Yu, Z.R., Chiang, B.H. 1986. Passion fruit juice concentration by ultrafiltration and evaporation. *J. Food Sci.*, 51(6): 1501-1505