

4. 식품산업에서의 분리막을 이용한 분리농축기술

(김길환 부원장, 한국식품개발연구원)

한국식품개발연구원

김길환, 김동만

1. 서론

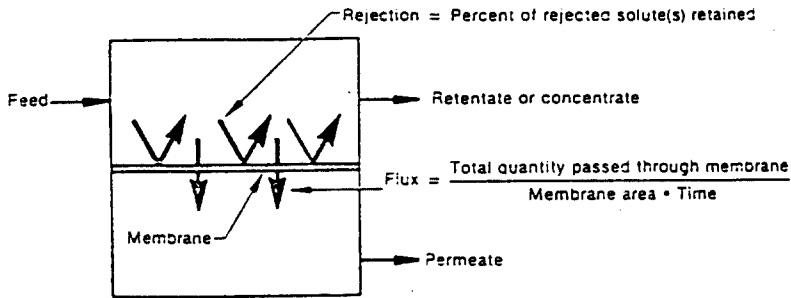
식품가공공장은 제품의 특성에 따라 필요로되는 여러가지의 단위공정이 조합되어 가동되고 있다. 식품제조 공정중 분리, 분획 및 농축은 매우 중요한 처리로 이를 위해서 증류, 증발, 원심분리, 여과 등의 조작이 절대적으로 필요하고, 최종제품이 액상일 경우 유통중 변질발생을 방지키 위해 살균 공정을 반드시 거치도록 되어있다. 또한 제품의 생산과정중 사용되는 폐수에 의한 환경오염을 막기위해서 폐수정화시설이 필수적으로 되어 있다. 이러한 대부분의 조작과정중에는 열처리가 반드시 수반됨에 따라 가공원료중에 함유된 각종 영양성분이 부분적으로 열에 의해 파괴되고 냄새나 색등이 변함에따라 제품의 품질이 열화됨은 물론, 에너지비용, 관련시설의 설치에 소요되는 부지, 시설비 및 운영비 등이 많이 필요로 된다.

최근 식품산업에서 필요로되는 이와 같은 공정을 보다 저렴한 비용으로 간편하면서도 효과적으로 처리할 수 있는 기술로 선진 제국은 물론 국내의 일부식품산업에서도 활용하고 있는 막분리 기술이 개발되어 주목을 받고 있다. 막분리기술은 일반적인 여과 공정에서와는 달리 분리 또는 농축코저하는 원료액이 막과 평행하게 연속적으로 흐르게 되어 있는 점이 큰 차이인데 이러한 기술은 1959년 Sourirajan에 의해 도입되어 역삼투처리기술이 개발되어 바닷물의 탈염을 목적으로 활용되기 시작하였다. 이 기술은 기존의 여과방법과는 다른 새로운 개념의 막분리기술의 시초가 되었다. 식품산업에 있어서 막분리기술은 미국 캘리포니아에 있는 USDA산하 Western Regional Research Lab.에 있는 Morgan의 연구팀이 역삼투기술을 이용하여 사과쥬스, 오렌지쥬스 및 사탕무, 당밀의 농축을 시도하였던 것을 시발로 삼고 있다. 이 이후 식품산업의 많은 분야에서 막분리기술이 발전, 활용되고 있다. 일본의 경우 1970년 일본식품공업 학회 심포지움에서 한 가지 주제로 역삼투기술이 처음 거론되었고 산학연의 활발한 연구를 통하여 막기술이 새로운 가공기술 분야로 부상되어 오늘에 이르게 되었으며, 식품업계에서도 막기술의 이용에 관한 관심이 매우 높은 편이다. 최근 일본의 막처리기술에 관한 주요 연구 개발 활동 내용을 살펴보면 '식품산업 막이용기술 연구조합'을 결성하여 식품의 가공목적에 알맞는 각종 막의 제조에 관한 연구, 사용목적에 적합한 막장치의 설계, 제작 및 운전조건의 확립, 막처리기술을 이용한 신제품 및 신기술의 개발, 조합원상호간의 막 관련기술 향상 도모 등을 들 수 있다.

1970년부터 1993년까지 식품관련 막처리기술에 관하여 세계적으로 발표된

논문의 숫자를 막처리기술 별로 살펴보면 한외여과 관련논문이 3130편으로 가장고, 역삼투 관련논문이 1219편, 전기투석 관련논문이 456편, 정밀여과 관련논문이 246편이 있으며 이 4가지 처리기술이 액상식품원료를 소재로 한 것이라면, 식품관련 산업에 있어 막을 이용한 가스의 분리에 관한 연구도 3편보고 되어 있다. 식품산업에 있어 막기술이 한국에 도입된 역사는 뚜렷치 않으나 학술적으로는 본인등이 1986년부터 한국과학기술원 식품공연구실에서 덴마크 DDS사의 plates and frames type의 역삼투장치를 도입하여 실험한 사과쥬스의 예비농축에 관한 연구결과를 1988년 한국식품과학회지에 발표하였던 것이 처음이 아닌가 생각된다. 이 이후의 식품산업에 있어 막처리기술관련 연구 사례를 살펴보면 본인등이 발표한 몇편의 논문을 포함하여 매우 저조한 실정에 있다. 기존기술에 비하여 여러가지로 장점을 갖는 막처리기술이 다른 나라에서와는 달리 한국에서 연구 및 활용이 활성화되지 못한 이유로는 식품산업의 구조적 특성, 업계의 영세성, 막처리기술에 대한 산학연 공동의 연구 개발을 위한 시스템구축 미흡등을 주된 요인으로 지적할 수 있을 것이다.

앞에서 설명한 막 처리기술을 간단히 설명한다면 대부분이 용매속에 분산되어 있는 용질의 분리시 분리하고자 하는 용질의 크기에 따라 적절한 크기의 구멍이난 여과체와 구동력을 사용하는 분리기술의 일종이다.



막분리 공정의 기본 개념

식품제조과정중 액성 원료중에 함유될 수 있는 각종 성분들의 크기는 입도가 큰 것 부터 미립자, 거대분자수준, 분자수준, 이온크기 정도등 매우 넓은 범위로 분포되어 있다. 일반적인 여과방법으로는 입도가 큰 물질과 미립자 물질(약 10마이크로이상)의 분리가 가능하다. 그러나 정밀여과처리로는 일반여과의 경우보다 크기가 훨씬 작은 고분자량 정도의 물질(입자직경이 약 0.5~10마이크론)분리가 가능하네, 한외여과는 분자수준(0.002~0.2마이크론)의 물질을, 그리고 역삼투는 이온크기의 물질(0.002마이크론 이하)을 용매로부터 분리할 수 있다.

역삼투법은 용매인 물은 선택적으로 통과시키지만 용질은 투과시키지 않는 반투

막을 사용하고 용액의 삼투압보다 큰 압력을 용액에 가하여 물만 막을 통하여 빠져 나가게 함으로서 물과 용질을 분리하는 처리기술이다. 한외여과 및 정밀여과는 여과막 공경에 의해 용액내의 크기가 다른 용질 중 일정 크기 이하의 물질만을 분리해 내는 분리기술로 이 처리 역시 압력이 구동력으로서 필수적이다. 특히, 한외여과막은 역삼투막에 비하여 공경이 약간 크고 단백질과 전분등의 고분자물질은 투과시키지 않으나 염류, 당류, 아미노산류등의 저분자물질은 투과시키므로 고분자 물질과 저분자 물질의 분리에 널리 이용되고 있다. 반면 역삼투막은 용액중 물만 투과시키고 다른 용질은 전혀 투과시키지 않으므로 용액에 함유된 용질의 농축에 이용되고 있다. 용액이 갖는 삼투압은 용질의 몰농도에 비례하므로 물만 투과시키는 역삼투의 경우, 저분자물질은 투과시키고 고분자물질만 모으는 한외여과의 경우보다 농축액과 투과액간의 삼투압차가 매우 크다. 따라서 역삼투 처리에서는 통상 $30-70\text{kg/cm}^3$ 정도의 가압이 필요되는 반면, 한외여과에서는 이보다 훨씬 낮은 10kg/cm^3 정도의 가압이 적용된다. 식품공업에서 역삼투 처리기술을 이용할 경우 잇점은 상 변화가 없으므로 에너지 비용이 저렴하고, 가열되지 않으므로 제품에서 가열 취가 나지않고, 색소의 파괴 및 갈변이 발생치 않으며, 영양손실이 적고, 증발공정이 없으므로 휘발성 성분의 손실이 매우 적으므로 고유한 향기를 보존시킬 수 있다는 것이다. 또한 한외여과 및 정밀여과 처리는 여과만 함으로서 고분자 물질의 분리, 정제, 농축이 가능한 잇점이 있다. 전기투석은 물을 투과하지 않을 정도의 미세한구경을 갖은 치밀한다공성 고분자막에 SO_3^- 또는 NR_3^+ 등의 고정 해리기를 갖는 이온교환막을 이용한 분리방법이다. 이온교환막은 그림 에 나타낸 것처럼 고정해리기와 반대 전하를 띠는이온에 대하여 선택적인 투과성을 가지고 있으므로 양이온과 음이온의 선택적 투과성을 갖는 막을 교대로 배열하고, 양쪽 끝에 구동력으로서 직류전류를 공급하여 증으로서 전해질 용액의 농축 및 용액중에 함유된 염을 제거할 수 있으며 용액에 혼존하는 전해질과 비전해질을 분리할 수도 있다.

현재 식품산업에서 사용되고 있는 막처리기술의 실용사례를 살펴보면 표 에서와 같이 역삼투의 경우 주스농축, 커피농축, 저알콜맥주의 제조, 포도주 제조, 치즈웨이로 부터 단백질및 유당의 분리, 대두유청 처리, 전분 폐수처리등에 이용되고 있다. 한외여과는 맥주에 함유된 단백질등 분자량이 비교적 큰 단백질등의 제거, 난백농축, 생균제조, 전란의 단백질 농축, 분획우유를 이용한 각종 치즈제조, 동물혈액으로 부터 유용성분 분리, 효소의 고정화 및 bioreactor 등에 사용되고 있다. 정밀여과는 생맥주 및 포도주 제조시 제균처리, 식품제조용 용수 처리에 사용이 가능하고, 전기투석은 염도가 낮은 간장의 제조, 육아용 분유 제조시 우유에서 탈염, 패당밀에서의 탈염, 치즈웨이에서 탈염, 식염제조, 젓갈류 및 어류 가수분해물의 탈염에 적용된다. 한편 위와 같은 액상식품소재의 막처리 기술이외에 기체의 분리막으로는 산소 및 이산화 탄소를 선택적으로 투과시켜 분리할 수 있는 산소

식품산업에서의 막처리 기술활용

Dairy industry

| | Fractionation | Concentration | Clarification |
|---|--|-------------------------|--------------------------------|
| Market milk with standardized protein content | Adjustment of protein content (UF) | | |
| Ice cream | | Milk concentration (RO) | |
| Cultured products | Removal of salts and lactose (UF) | Milk concentration (RO) | |
| Cheese | Removal of salts and lactose (UF) | | |
| Milk powder | | Milk concentration (RO) | |
| Whey | Removal of salts and lactose (UF) Removal of salts (ED) | Whey concentration (RO) | |
| UF permeate | | | Waste water treatment (RO, ED) |

Meat, poultry and fish industries

| | Fractionation | Concentration | Clarification |
|-------------------------------------|---------------|---|----------------------------|
| Blood serum | | Concentration (RO) Removal of salts (UF) | |
| Gelatine | | Concentration (UF) | |
| Brines | | Salt recovery (UF, RO) | |
| Egg white | | Protein concentration, removal of sugars (UF) | |
| Processing water from fish industry | | Protein and salt recovery (RO, UF) | Waste water treatment (RO) |

Vegetable and fruit industries

| | Fractionation | Concentration | Clarification |
|---------------------------------------|--|-----------------------|----------------------------|
| Potato fruit water | Fractionation protein/salts (UF). Concentration of proteins (RO). Waste water treatment (RO) | | |
| Sugar solutions | | Concentration (RO) | |
| Vegetable proteins | Fractionation (UF) | Concentration (RO) | |
| Waste water from vegetable processing | | Pigment recovery (RO) | Waste water treatment (RO) |
| Fruit juices | | Concentration (RO) | |
| Pectines | | Concentration (UF) | |

Food industry in general, biochemical industry

| | Fractionation | Concentration | Clarification |
|---------------------|---|---|-------------------------------------|
| Beer | Concentration and alcohol removal (RO) | | |
| Wine stabilization | | Concentration (RO) and salt removal (ED) | |
| Enzymes | | Concentration of diluted enzymes. Rennet (UF) | |
| Fermentation broths | Separation of cells from supernatant (MF, UF) | Concentration (RO) Removal of salts (UF) | |
| Organic solvents | Fractionation (RO) | | |
| Rinse water | | Waste water treatment, simultaneous recovery of solids (RO) | |
| Cleaning solutions | | | Recovery of cleaning solutions (UF) |

부화막, 질소부화막이 개발되어 농작물의 재배측면에서 활용도가 크게 기대되며, 현재 이 막 분리기술은 신선한 과실 및 채소의 장기간 저장할 수 있는 최신 저장방법인 환경가스조절저장(controlled atmosphere storage)시 저장고내의 산소 및 탄산가스의 농도조절을 위해 사용되고 있다.

식품산업에서의 막처리기술의 이용도를 세계적으로 비교하여 볼 때, 막처리기술이 처음으로 개발하여 사용한 유럽이 활용도가 가장 넓으며, 일본의 경우 이 기술의 도입시기는 유럽에 비해 훨씬 늦었지만 유럽과 거의 유사한 수준에 달하고 있으나, 식품가공에 있어 불가결한 위생성, 완전 중앙제어시스템에 의한 대형 막처리시설의 운영기술 측면에서는 유럽에 비해 뒤떨어져 있다. 특히, 해수의 담수화, 초순수의 제조, 전착도료의 재이용과 같이 다량으로 막을 사용하는 일반 공업부문에서는 그 기술 수준이 유럽과 유사하지만, 이 기술을 식품산업부문에만 국한 시켜보면 상당히 뒤져 있는 실정이다. 이는 일본에서 막처리 기술의 도입시기가 유럽에 비해 늦었던 점도 간과할 수는 없지만, 식생활의 차이도 큰 관련이 있는 것 같다. 현재 식품산업중 막처리기술이 가장 많이 적용되는 부문이 유가공업계, 그중 치즈 제조부문인데, 일본의 경우 유가공업계의 판세는 유럽과 필적할 만 한 정도에는 훨씬 미치지 못하고 있다. 치즈 제조업계에서 막처리기술은 치즈의 웨이처리에 가장 많이 쓰이는데 유럽에서는 500~1,000 m²의 막면적을 갖는 대형장치가 상당수 가동되고 있으며 고도의 위생관리가 요구되는 유가공에 적합한 새로운 장치가 계속 개발되고 있다. 그러나 일본에서는 치즈웨이 처리량이 적고, 유청으로부터 회수 성분의 가치가 높더라도 한 업종에서 유럽의 경우에서와 같이 다량의 막을 사용하는 부문은 없다. 일본에서의 최대 역삼투장치는 전분제조시 발생하는 배수의 정화처리에 이용되고 있지만 회수성분의 부가가치는 치즈웨이 회수물에 비하여 훨씬 낮으며 그나마 한정된 공장에서 활용되고 있다. 그러나 토마토주스의 역삼투막을 이용한 농축, 포도주제조를 위한 포도주스의 농축, 사과주스의 한외여과

막을 이용한 청징, 생주제조에서의 한외여과처리를 이용한 제균등 일본에서도 막처리기술의 실용화를 위한 노력이 급격히 증가하고 있는 실정이다. 또한 일본 농림수산성 식품유통국의 지원으로 설립된 '식품산업 막이용기술 연구조합'의 활동도 큰 역할을 하여 일본 식품산업에서의 막기술 수준은 급속한 향상을 보이고 있다. 한편 국내의 식품산업에 있어 막처리기술의 활용실태를 살펴보면 이기술의 도입시기가 짧은 점도 있지만, 식품산업계에서의 인식부족과 아울러 업계의 영세성등으로 인하여 일부 주류산업계, 유가공업계, 음료업계등 대기업 수준의 업체를 제외하고서는 이 기술을 도입 활용하는 곳이 드문 실정이며, 이나마 국내에 진출하고 있는 막처리 시설업체의 영업활동을 통하여 보급된 것이 대부분이다. 다행히 최근에는 식품산업계의 많은 부문에서 그 활용의 필요성이 인식되고는 있지만 영세성으로 인하여 새로운 공장의 축조시를 제외하고서는 기존시설의 대체를 목적으로는 막분리기술의 도입이 어려운 실정인 것 같으며, 막처리시설을 기 설치한 업체, 특히 유가공업체나 음료제조업체의 경우 업체의 생산 실정에 적합치 않거나, 조작기술의 미숙등으로 간헐적으로 사용하거나, 사용을 하지않는 곳도 나타나고 있다.

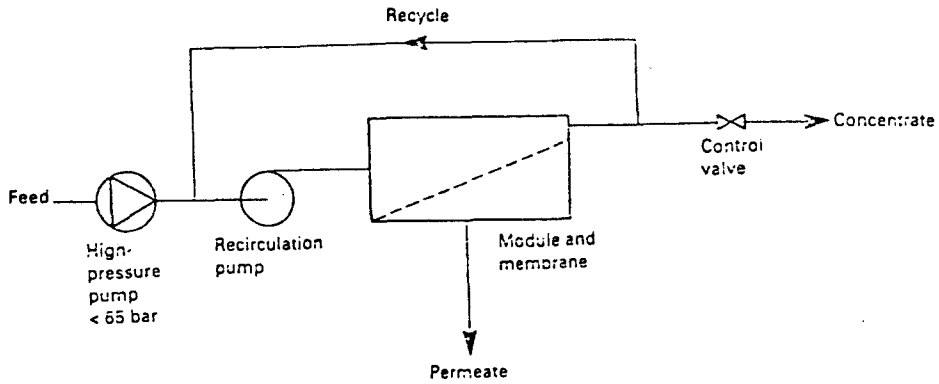
위와 같은 특징과 현황에 처해 있는 막처리 기술중 대표적인 역삼투, 한외여과, 그리고 전기투석 기술의 기본 원리, 장치 및 활용에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

2. 막처리기술의 원리 및 활용

가. 역삼투

1) 역삼투의 원리 및 장치

이 처리기술은 상의 변화 없이 반투과성 막을 사용하여 용액으로 부터 용매, 대부분 물을 분리하여 용질을 농축하는기술로 20여년동안 상업적으로 이용되고 있으며 그중 고순도의 물을 제조하는데 주로 활용되어왔다. 이처리를 위해서는 처리하고자 하는 용액자체의 삼투압보다 높은 압력이 필요로된다. 즉, 이상용액의 삼투압은 vant Hoff의 식에따라 $P = CRT$ 로 나타낼수 있다. 여기서 P는 삼투압으로, C 즉, 용액내용질의 농도에 비례하여 증가하게므로 역삼투를 위해서는 용액중 용질의 농도가 증가할 수록 소요로되는 압력도 증가하게된다. 따라서 역삼투에서 용매 즉, 물을 삼투막 밖으로 이동시키는 추진력은 용액에 가해진 압력과 용액 자체의 삼투압차이로 나타낼 수 있다. 즉, 식으로 표현하면 $J_w = K_w (P - \Delta \text{Pai})$ 로 물의 막투과속도 J_w 는, 용액에 가해진 압력 P, 막의 안과 막을 빠져나온 두 용매간의 삼투압 차 ΔPai 의 관계로서 나타낼 수 있다. 한편 역삼투시 용매 즉, 물만 통과하는 것이 아니라 용질의 일부도 용매와 함께 막을 투과하는데 이를 식으로는



역삼투장치의 기본구성

$J_s = K_s(C_r - C_p)$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 J_s 는 용질의 투과속도, K_s 는 용질의 투과계수, C_r 는 용액중의 용질농도, C_p 는 투과액의 용질농도이다. 일반적으로 역삼투막의 성능은 물의 막투과 속도와 NaCl의 보지율로서 나타낼 수 있으며 보지율은 $R = [1 - (C_r / C_p)] \times 100$ 의 관계를 갖고 있다. 역삼투에 사용되는 막의 종류로는 박층분산법에 의해 제조되는 셀룰로오스 아세테이트막과 계면중합법에 의해 제조되는 thin film composite 형 막이 있으며 막이 기본적으로 갖추어야 할 조건으로 내압성, 내열성, 내산 및 내알카리성, 우수한 화학적 분리능이 요구된다. 막의 모양에 따라 구분하여 보면 평판형(flat sheet), 나선형(spiral), 관형(tubular), 공중섬유형(hollow fiber)으로 나눌 수 있으며 사용목적에 따라 선택적으로 설치할 수 있는데 식품공업의 경우 세척의 용이성과 조업의 위생성등이 막을 선택하는데 가장 중요한 인자가 된다.

2) 역삼투 처리기술 활용

가) 과일 및 채소 주스

과일 및 채소주스는 여과처리등을 거친 후 청징주스로 포장 유통시키거나 이를 40-60 °Brix정도로 농축하여 저장하면서 필요에 따라 제품화에 이용하고 있다. 주스농축을 위한 기존의 방법으로는 감압 농축장치를 비롯한 각종 증발 농축기(evaporator)와 동결 농축방법등이 활용되고 있다. 최근 사과, 오렌지, 배, 토마토, 사탕무우 등 과일 및 채소 주스 농축에 역삼투 처리기술이 활용되고 있는데 막처리 기술이 갖는 여러가지 장점 중 농축시 가열을 하지 않기 때문에 열에 의한 영양성분 및 향기성분의 손실 및 변성이 적다는 것이 이 기술을 활용하는 주된 이유가 되고있다. 그러나 이 처리 기술로 주스를 농축할 때 일반적인 최종 농축도(40-

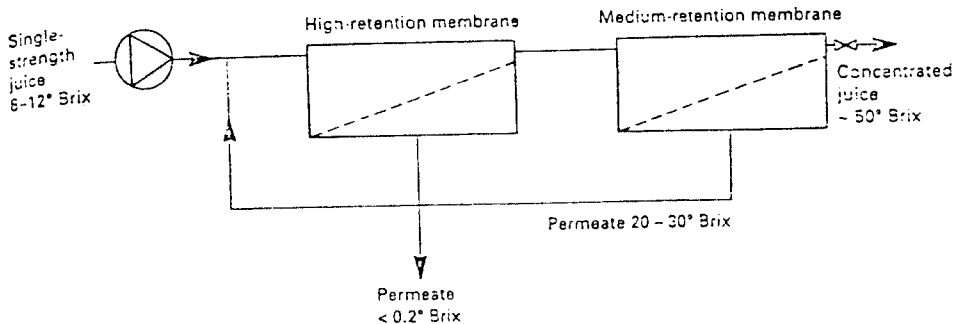
60 Brix)에 도달시키기에는 기술자체의 다소 미흡한 점이 있어 현재로서는 거의 불가능한 실정이다. 여기서 기술자체의 미흡한 점이라하면 농축시 주스의 농도가 증가할수록 막을 통하여 제거되는 물과 함께 빠져 나가는 주스성분의 유출 정도도 증가하는 농도 분극현상(concentration polarization)과 막의 구멍을 막히게 하여 처리속도가 낮지게 하는 fouling현상 등이 있다. 이 농축 처리방법은 증발농축 및 동결농축의 예비농축 방법으로 사용할 수 있으며, 주스 성분의 투과도가 높은 막과 투과도가 매우 낮은 막을 병용하여 막처리기술 자체만으로서 농축도를 높히는 방법도 제시되어 있다.

토마토 주스

역삼투기술은 산업적으로 4.5°Brix 인 토마토 주스를 8.5°Brix 까지 농축시키는데 이용되고 있으며 기술적으로는 15°Brix 까지도 농축이 가능하다. 농축용 토마토 주스는 일반적인 처리방법에 따라 제조한 후, 그리고 hot break 처리를 한 주스는 온도를 65°C로 낮추어 역삼투 처리를 한다. 토마토 농축에 사용할 수 있는 막의 모양은 오직 관형만이 가능한데 그 이유로는 토마토에 함유된 부유입자의 함량이 높기 때문이다. 이와같이 많이 함유된 부유입자중 펄프나 섬유소는 주스의 농축시 급격히 점도가 증가하고 이는 처리속도에 영향을 미치게 되므로 역삼투시 cross flow 속도를 2m/s 이 되게 유지시킨다. 농축처리후 역삼투장치는 가성세제로 2시간이상 처리하는데 막의 수명은 4-5 계전정도 사용할 수 있다. 이렇게 처리한 주스는 증발 농축한 주스의 물성과 유사하나 색상은 증발농축 제품보다 붉은 색이 더 진한 특징이 있다.

오렌지 주스

오렌지주스는 증발농축이나 동결건조를 하기전에 예비농축처리로서 역삼투를 이용하여 18-25 °Brix까지 농축할 수 있는데 오렌지에서 착즙한 주스원액은 역삼투



역삼투를 이용한 과일 주스의 고농도 농축과정

처리전에 살균과정을 거쳐야 한다. 주스자체의 삼투압은 주스농축에 역작용을 하는데 오렌지주스원액은 약11°Brix 정도로 토마토 주스에 비하여 훨씬 낮아 농축이 보다 수월하다. 오렌지 농축시 역삼투 막의 표면에 붙어 물의 막투과를 저해하는 주된 물질로는 헤스페리딘(hesperidin)으로, 장치가 사용중이더라도 7-14시간 간격으로 조업을 중단한 후 NaOH용액으로 약 15분간 처리하여 주면 이를 쉽게 제거할 수 있으며, 3-4일 간격으로는 가성세제로 막을 세척하는 것이 농축처리속도를 향상시키기 위하여 필요하다. 증발농축시 오렌지 주스의 초기 수분이 15-20% 제거되는 동안 신선한 오렌지주스의 특징적인 주요 향기성분인 휘발성 알콜류, 에스터류, 알데히드류등의 손실이 크게 발생하는데, 이와같은 막처리로 예비농축한 후 증발 농축하거나 동결 농축한 주스의 품질은 예비농축을 하지 않고 각각 농축한 주스의 품질보다 신선한 맛이 훨씬 우수하다.

사과 주스

사과로 부터 착즙한 주스는 펙틴 분해효소로 처리하고 한외여과등을 거쳐 분자량이 비교적 큰 고형물을 제거한 후 역삼투를 통해 농축을 하는데 이 경우 역시 농축이 가능한 정도는 한계가 있다. 역삼투방법으로 예비 농축한 사과주스는 다른 주스의 경우에서와 같이 증발농축이나 동결농축을 하여야 하는데, 막처리로 예비농축을 하므로써 사용 에너지의 절약과 생산능력의 향상을 도모할 수 있으며 역삼투 처리만 하여 1차 농축한 주스는 즉시 무균포장을 하여 판매하기도 한다. 청징시킨 사과 주스를 역삼투장치를 이용하여 예비농축한 연구보고중의 대표적인 예를 살펴보면 사용한 역삼투막의 종류에 따라 농축 한계농도가 다른데 셀룰로오스 아세테이트막인 DDS사의 CA막은 한계농도를 보이지 않고 농축시간이 경과할수록 농축도 매우 완만히 증가하는반면 많은 양의 주스성분이 막을 투과하여 손실이 발생하였다. Thin film composite재질의 막 일종인 HR막의 경우 농축의 한계는 상온에서 29°Brix 였으며 농축시 막을 투과하는 당, 유기산 및 향기성분의 손실은 CA막의 경우보다 훨씬 적었다. 또한 HR재질의 막을 사용하여 20-25°Brix범위로 농축시 사과주스에 함유된 당류, 유기산등의 가용성물질의 잔존율은 약 97%였고, 사과주스의 휘발성 향기성분의 잔존율은 약 87% 수준이었다.

나) 주류

포도주

당도가 낮은 포도즙을 사용하여 포도주를 제조할 경우 저알콜농도의 저급 포도주를 얻게 된다. 이론적으로 Gay-Lussac방정식에 의하면 포도즙에 함유된 당의 51%가 혐기적 발효상태에서 에탄올로 전환되고 나머지는 탄산가스나 에너지원으로 소모된다. 그러나 실제 발효에 있어서 에탄올의 수율은 이론치보다 낮기 때문에 설탕, 포도당등의 가당이 필요로 하며 이를 chaperization 이라 한다. 그러나

포도즙을 역삼투 처리하여 농축을 시킬 때는 이와 같은 보당이 필요치 않다. 그 예로서 독일에서는 저농도로 당을 함유한 포도즙의 경우 역삼투처리를 하여 포도주 발효를 시키는 것이 보편화 되어가는 실정이다. 이렇게 제조된 포도주의 품질은 보당을 하여 발효시킨 포도주에 비하여 포도주의 향이나 맛이 보다 우수하다. 역삼투를 하여 포도즙을 농축할 경우 보통 당도가 17°Brix 인 것을 20-25°Brix 까지 농축하는데, 이렇게 함에 따라 발효된 포도주의 에탄올 함량은 1.5-3% 정도 높힐 수 있다. 이 처리는 포도주의 종류에 따라 5-25°C, 60 bar 정도에서 행하여지며 CA재질의 막 보다는 thin film composite 재질의 막의 경우 농축효과가 보다 우수하다고 한다.

맥주

맥주나 ale에 함유된 에탄올의 함량을 낮추어 저알콜 농도의 제품을 제조키 위하여 에탄올의 투과가 비교적 용이한 셀룰로오스 아세테이트 재질의 막을 사용하는 기술이 개발되어 있다. 이 기술은 덴마크의 DDS가 개발한 것으로 많은 맥주 제조업체에서 현재 활용하고 있다. 이 기술을 대략 설명하여 보면 특수한 역삼투막을 사용하여 맥주에 5%이상 함유된 에탄올을 제거하는데 막을 투과하지 않고 농축되는 맥주의 부피를 일정수준으로 유지키 위하여 물을 연속적으로 가하면서 역삼투를 행하면(diafiltration) 맥주중의 알콜성분은 물과 함께 막을 투과함으로써 맥주의 알콜농도는 낮아지게 된다. 이 처리는 맥주의 품질을 보존키 위하여 탄산가스농도가 일정 수준으로 유지되는 조건하에서 행하여지며 역삼투막을 투과한 에탄올 성분은 다른 막처리 단계에서 회수된다. 중동지역 국가의 일부에서는 종교적인 이유로 알콜농도가 0.1%이하의 맥주만 시판이 허용되고 있는데 역삼투처리로서 이와같은 맥주의 제조가 가능하며, 이렇게 제조한 맥주의 향과 외관등 관능적 품질은 종래의 제품과 유사하다고 한다. 한편 일부 국가의 소비자가 요구하는 맥주의 알콜농도는 3.5-10%로 그 범위가 다양한데 맥주의 일정한 풍미와 안정성을 최적으로 유지하면서 소비자가 요구하는 수준의 알콜 농도를 맞추기 위하여 역삼투처리를 이용하는 기술의 개발도 진행중이다. 이에 적용할 역삼투막은 앞에서 에탄올을 제거하는 막과는 달리 에탄올의 막투과도가 낮은 막이 이용된다.

다) 커피

역삼투처리의 새로운 영역으로 인스턴트 커피의 농축분야가 있다. 인스턴트 커피의 농축을 위하여 추출한 커피원액의 농도는 약 13%인데 이를 70°C 에서 역삼투하면 커피성분의 큰 손실이 없이 총고형물 함량이 36% 되게 농축할 수 있다. 이를 고형물 함량이 48%될 때까지 감압 농축한 후 건조, 포장하여 제품화한다. 커피의 역삼투처리를 이용한 예비농축을 위하여서는 CA막보다는 커피고유의 향미성분의 보존율을 높힐 수 있는 thin film composite막이 보다 바람직하다. 이와

같은 기술은 인스턴트 차의 제조를 위한 차 추출액의 예비농축에도 적용할 수 있다.

라) 풍당시럽

풍당수액은 미국의 뉴욕, 버몬트와 캐나다 등지에 자생하고 있는 풍당나무에 구멍을 내고 이에 플라스틱 호스를 끼워 얻을 수 있는데, 채취시기는 정월부터 3월까지이다. 수확한 풍당액을 농축기 위해서 전래적으로는 수액을 철재탱크에 담아 상압하에서 열을 가하여 농축하는데 농축된 제품은 짙은 갈색을 띠며 캔디나 팬 케익의 코팅제로 이용되고 있다. 이수액은 감압 농축방법을 사용하여 고형물이 62% 이상되게 농축할 수도 있다. 이 방법으로 농축한 제품은 무색, 무취하여 상품성이 낮으므로 농축후 짧은 시간동안 직화를 이용한 가열처리를 하여 풍미 물질이 생성되도록 하고 있으며 이경우에 있어서 감압농축을 대신하여 역삼투처리를 이용하고도 있다.

마) 우유

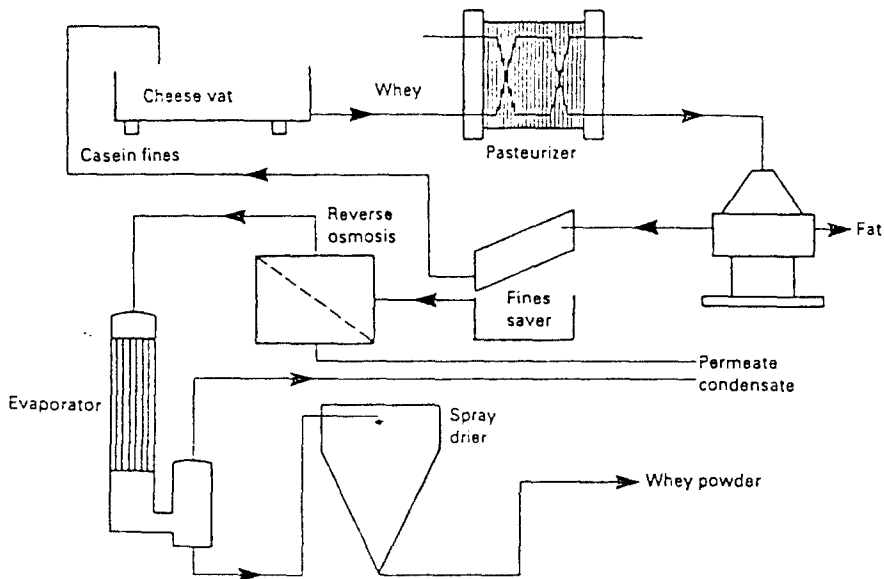
영국, 미국, 네델란드, 뉴질랜드 등지에서는 우유 및 탈지우유의 농축을 위하여 일찍이 역삼투기술의 활용가능성이 검토되었고, 이를 바탕으로 다양한 유제품제조를 위해 우유농축용 역삼투장치의 구조개선이 활발히 이루어져 왔다. 우유의 농축을 위한 막처리시 우유단백질인 카제인이, 치즈 제조부산물인 웨이의 처리시에는 인산 칼슘염이 각각 막의 fouling현상을 일으키는 주원인 물질인데, 이러한 현상으로 인한 처리속도 저하를 방지키 위해 많은 개선이 이루어져 왔다. 역삼투시 우유의 종류에 따라 처리속도가 다른데 전유는 탈지유에 비하여 농축시 fouling현상이 훨씬 적게 발생하며, 우유의 처리중 fouling이 적게 발생토록하기 위해 압력을 20-30 bar정도 적용하고 있다. 역삼투한 전유(whole milk)로 제조한 분유는 유지방 함량이 높음에 따라 산패가 신속히 발생하는 예가 있다. 이러한 원인으로는 34.5bar의 고압과 20-30°C의 온도에서 우유를 처리하므로써 우유 지방의 산패에 관여하는 lipase의 활성이 증가되어 살균처리를 하지 않은 우유의 지방이 가수분해하기 때문이다. 이 문제는 밸브 등의 장치 구조를 개선함과 아울러 역삼투 처리전에 우유를 50°C에서 저온살균하여 냉각시킨 후 역삼투함으로써 해결되었다.

역삼투방법을 이용하여 우유를 약 2배 농축시 막을 통하여 물과 함께 투과된 우유 고형물함량은 약 0.15정도된다. 또한 전유와 탈지유중에 함유된 비단백질태 질소의 막투과도는 각각 0.36 과 0.5 이며 유당은 공히, 0.003정도인 것으로 보고되어 있다. 역삼투처리로 농축한 우유는 요구르트나 치즈제조를 위해 액상형태로 이용되거나, 원유의 수송을 편리케 하고 이송후 재 회석하여 사용할 목적으로 이용

되고 있다. 역삼투법으로 농축한 우유는 한외여과를 한 우유에 비하여 모든성분이 고루 함유되어 있기 때문에 재회석용으로도 사용이 가능하다. 그러나 실제적으로는 일반적인 성분에 있어서는 저온에서 감압 농축한 우유와 별 차이가 없다고 한다. 그 예로서 이 두 종류의 방법으로 각각 농축하여 요구르트를 제조하였을 때 성분이나 품질에 있어 차이가 없었다는 보고가 있다. 한편 한외여과방법을 이용하여 농축한 우유로 제조한 요구르트의 경우 커드의 경도, 점도 및 산도가 다른 두 제품에 비하여 높았다고 한다. 역삼투처리로 농축한 우유로 치즈를 제조시에는 저온에서 감압농축한 우유의 경우에서와 같이 유당의 함량이 높은 점이 단점으로 되어 있다.

바) 치즈 웨이

우유로 치즈를 제조할 때 부산물로 나오는 치즈 웨이에 함유된 유용성분을 역삼투기술을 이용하여 회수키 위한 연구가 많이 수행된 바 있다. 웨이의 저온 역삼투처리는 현재 중형 이상의 치즈 공장에서는 널리 이용되고 있으며, 고형물함량이 6.5%인 웨이를 감압농축 전 단계로 12%까지 농축하고 있다. 최근에는 다단식 재회수 시스템이 개발되어 유청의 가용성 고형물 함량이 28% 까지 되도록 농축할 수 있는 기술이 개발되어 산업적으로 이용되고 있다. Sweet cheese whey의 처리는 28-30°C 또는 8-12°C에서 행하는데 높은 온도에서는 pH가 매우 큰 영향을 미친다. pH가 5.7 이상되면 웨이 중 인산칼슘염의 18%정도가 침전되므로 pH



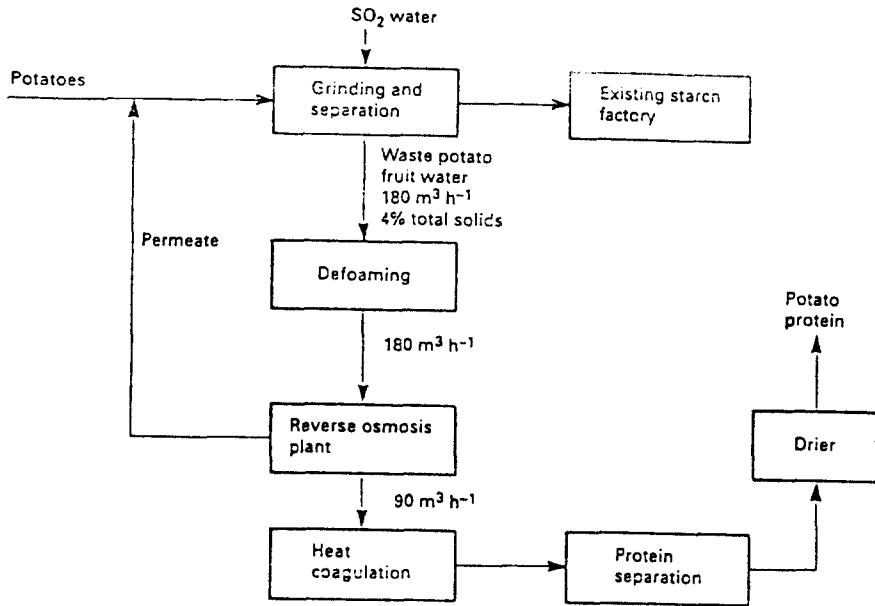
역삼투를 이용한 치즈 웨이 처리의 기본공정

가 높을 경우 가능한 저온에서 역삼투처리를 하여야 한다. 웨이의 pH는 산을 이용하여 조절할 수 있으며, 우수한 품질의 제품을 회수기 위해서는 웨이 에 탄산가스를 주입하여 pH를 조절하기도 한다. 웨이의 역삼투시 사용되는 압력은 30-60 bar이며, 투과속도는 평균 20 l / m²h 정도인데 웨이의 pH, 사용하는 막의 재질이나 모듈 그리고 가동온도 등에 따라 다르다. 막의 세척은 10-24시간동안 장치를 가동한 후 실시하는데 세제로 일차 세척한 후 산으로 재 세척한다. 셀룰로오스 아세테이트막의 세제로는 효소가 함유된 것도 사용하며, 막의 위생처리로 저농도의 염소용액의 사용이 권장되고있다. pH가 4.5-4.7 범위인 산성 웨이는 코테이지 치즈 제조시 얻는 것으로 이 pH범위는 웨이 단백질의 등전점과 유사하므로 농도 분극현상이 다른 웨이의 경우보다 다소 심하여 막처리 속도가 약 10% 낮다. 이와같은 문제는 온도를 다소 높혀 처리하면 극복된다. 웨이를 이용하는 제품에 따라서는 웨이 중에 함유된 무기물의 제거가 필요로 되는데 이를 위하여 종래에는 이온교환수지의 처리를 하였다. 그러나 이러한 처리도 역삼투의 일종으로 투속도가 일반역삼투막보다는 다소 높은 nanofiltration(loose reverse osmosis)방법을 사용하면 가능하다. 이 방법으로는 웨이 중의 무기물을 30-40%정도 감소시킬 수 있다. 이 장치의 가동방법은 일반 역삼투장치와 유사하며 유청에 함유된 유당의 일부가 막을 통과하여 빠져 나감으로 막투과액의 BOD를 높히는 단점은 있으나, 이 투과액을 다시 회수하여 역삼투 처리함으로써 이 문제를 해결할 수 있다.

사) 식품가공폐수

식품가공공장에서 배출되는 폐수의 정화를 위해서는 일반적으로 역삼투처리가 단독으로 적용되지 않지만 폐수중에서도 특별한 경우와 회수함으로써 부가가치가 있는 경우 또는 방류전 처리로서 활용되고 있다.

감자 및 밀 밀 전분의 가공시 원료에 함유된 물에 녹는 물질 및 일부 부유물질 등의 손실이 발생하는데 손실되는 양을 원료 건조 고형물에 대한 비로 나타내면 감자는 20%, 밀의 경우 10% 정도된다. 이렇게 손실되는 건조고형물에는 주로 단백질, 탄수화물, 그리고 무기물이 함유되어 있다. 이러한 물질이 가공중 폐수로 방류되면 하천의 COD를 높히게 되므로 방류전 적절한 처리가 필요하다. 감자의 즙에 함유된 단백질이나 물에 용해된 밀가루 단백질은 가열처리를 통하여 응고시킬 수 있는데 응고되는 양은 전분제조시 발생하는 손실량의 10-20%정도 된다. 따라서 가열처리방법은 감자전분 가공 폐액의 COD를 낮추는 한가지 방안으로 이용될 수 있고 동시에 유용가능한 물질을 얻을 수 있는 처리이기도 하다. 그리고 물에 용해되어 있거나 부유되어 있는 단백질의 물질은 농축과정을 거쳐 제거할 수있다. 한편 가열처리시 처리액의 양을 줄이기위해 감자파쇄 후 원심분리등을 할 때 얻어지는 감자즙은 역삼투막을 이용하여 농축시킬 수 있다. 한편 두부나 된장등을 제조키 위해 콩을 이용하는데 이때에도 많은양의 폐액이 생성된다. 두부의 경우 두



감자전분 제조공정에서의 폐수처리

유를 응고 및 성형 시킨 후 나오는 슛물에는 가용성 고형물이 2%정도 함유되어 있는데 이를 아무런 처리없이 그대로 방류시키고 있는 실정이다. 두부 슛물에 함유된 가용성 고형물의 제거를 위하여 역삼투를 하였던 본연구실의 연구결과를 보면 30°C에서 HR 재질의 막에 60bar로 처리시 물의 막투과 속도는 63 l/m² hr이었고, 온도를 50°C로 올렸을 때 투과속도는 약 40%정도 증가하였다. 또한 두부 슛물의 pH를 5.7 에서 7.0으로 조절시 막 투과속도는 조절하지 않은 것에 비해 약간 감소하였지만 투과액의 생물학적 산소 요구량은 훨씬 낮아졌다. 한편 막을 투과하지 않고 남은 잔사에는 라피노오스, 스타치오스등 기능성 올리고당이 콩에 비해 높게함유되어있어 활용성 검토가 필요한 것으로 나타났다.

나. 한외여과

1) 한외여과의 원리 및 장치

한외여과에서의 기본적인 분리작은 사별공정(sieving process)으로 처리액에 함유되어 있는 물질들을 분자량의 크기에 따라 분획할 수 있다. 한외여과막의 사별 가능한 분자량 즉, 분획분자량(molecular weight cut-off)의 결정은 분자량의 크기가 알려져 있는 표준물질을 시료로 하여 막투과도를 실험하여 막을 투과치 못하는 최소 분자량을 표시하도록 되어 있다. 대부분 한외여과막을 이용하여 분리할

우유성분의 분자량과 크기

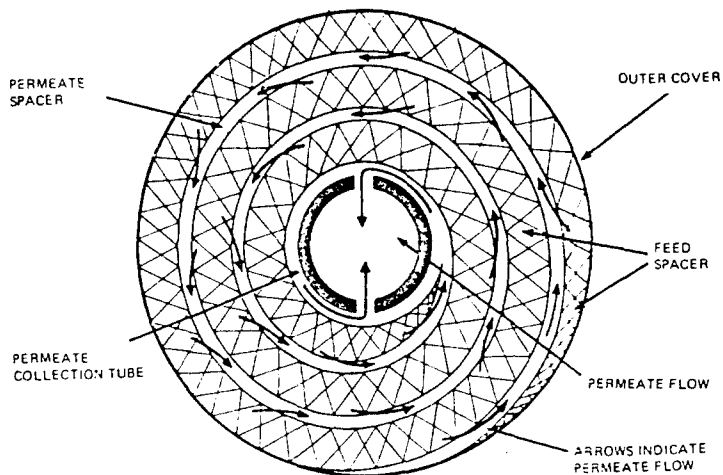
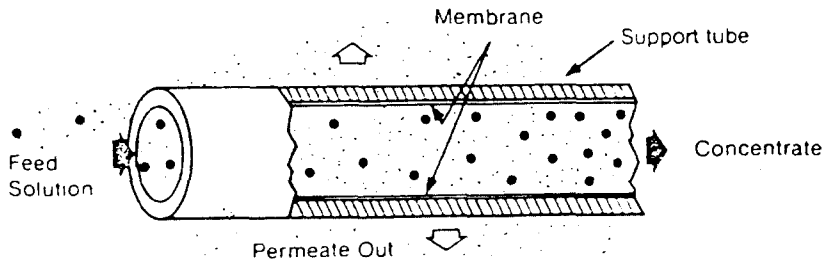
| Milk constituent | Molecular weight (Da) | Diameter (nm) |
|------------------------|-----------------------|---------------|
| Water | 18 | 0.3 |
| Chloride ion | 35 | 0.4 |
| Calcium ion | 40 | 0.4 |
| Lactose | 342 | 0.8 |
| α -Lactalbumin | 14 500 | 3.0 |
| β -Lactoglobulin | 36 000 | 4.0 |
| Blood serum albumin | 69 000 | 5.0 |
| Cascin micelles | 10^5 - 10^6 | 10-600 |
| Fat globules | — | 200-10 000 |

수 있는 분자량 범위는 1,000-100,000 Dalton 인데, 식품에 함유된 각종 성분의 분자량크기와 직경에 대한 이해를 돕기위하여 표에 우유의 예를 들어 놓았다. 일반적인 한외여과막의 공경 크기는 1-50 nm범위로, 우유에 함유된 물, 유당, 이온류 및 일부 수용성 비타민류를 제외하고는 분획이 가능하다. 한외여과막의 구조를 보면 거의 대부분이 비대칭 구조를 갖고 있다. 이는 막의 맨 윗부분이 0.2 μ m 정도 의 얇고 치밀한 구조를 하고 있는 반면, 막의 밑부분은 100 μ m정도 두께의 스폰지 지지체가 받치고 있는 구조임을 의미한다. 표면 및 지지체의 재질은 동일한 고분자나 copolymer가 사용되고 있다.

재질에 따라 한외여과막을 분류하면 셀룰로오스 아세테이트 막, 폴리설폰계 막, 그리고 세라믹 막으로 나눌 수 있다. 셀룰로오스 아세테이트 재질의 막은 상업적으로 가장 먼저 개발된 것이나, 처리가 35°C 이하에서나 가능하고 사용가능한 pII 범위가 3-7 정도로 좁으며, 염소에 대한 내성이 적어 위생처리 곤란, 다른 막에 비해 높은 미생물 오염가능성, 막의 물리적 손상이 용이한 점 등의 단점으로 인해 현재에는 사용이 제한적이다. 폴리설폰계의 고분자물질로 제조한 한외여과막은 셀룰로오스 아세테이트 막보다는 늦게 개발되었으나 현재 산업적으로 가장 널리 쓰이고 있다. 이 막의 특징으로는 75°C에서 까지 조업이 가능하고, 사용가능한 pII 범위가 0.5-13으로 광범위하며, 막세척이 용이한 점, 0.001-0.02 μ m의 다양한 크기의 공경, 염소에 대한 내성을 들 수 있으며, 단점으로는 사용압력 범위가 170-700 Kpa로 비교적 좁다는 것이다. 가장 최근에 개발된 막이며 산업적으로 이용되는 것으로는 세라믹막이 있는데 이 막은 미세한 구멍을 갖는 지지체 위에 동일 재질의 알루미늄, 지르콘이나, 탄소 또는 은을 씌워 제조하였다. 이러한 막은 무기물로 제조되어 있어 고분자 재질의 막이 지니는 한정된 조업온도, pH, 압력등의 제한적 조건으로 인한 문제를 해결할 수 있다. 이 막으로는 막의 손상이 없이 2.0Mpa까지 압력을 가할 수 있고, 400°C 이하, pH의 전 범위에서 조업이 가능하다. 또한 사용 후 막의 세척이 매우 쉽고, 경우에 따라서는 가압솥에서 고온으로 살균까지 할 수 있다. 이 막은 단지 관형 한외여과 장치에서만 사용이 가능하고

공경이 다소 큰 점, 그리고 가격이 비싼 것이 단점이다. 한편 막의 모듈을 살펴 보면 현재 상업적으로 판매되고 있는 한외여과막으로는 역산투막의 경우에서와 같이 관형, 공중섬유형, 평판형, 나선형의 4가지 종류가 있다. 관형 모듈은 산업용 스케일로 처음 제작된 한외여과장치로 이 모듈에 있어 막은 유리 섬유관위에 직접 casting 하거나 종이관에 막을 입힌 후 이를 구멍이 뚫린 스테인레스관에 넣어 사용토록 되어있다. 이렇게 만들어진 여러개의 관은 스테인레스 통으로 된 거푸집안에서 관다발로 조립된다. 이 모듈은 비교적 주입구가 크며, 내경이 12-25 mm, 길이가 0.6-6.4m 정도 된다. 장치에 주입되는 원료액은 난류를 이루며 관형 막안을 흐르며, 막을 통과한 액은 스테인레스 거푸집안으로 빠져 나오도록 되어 있다.

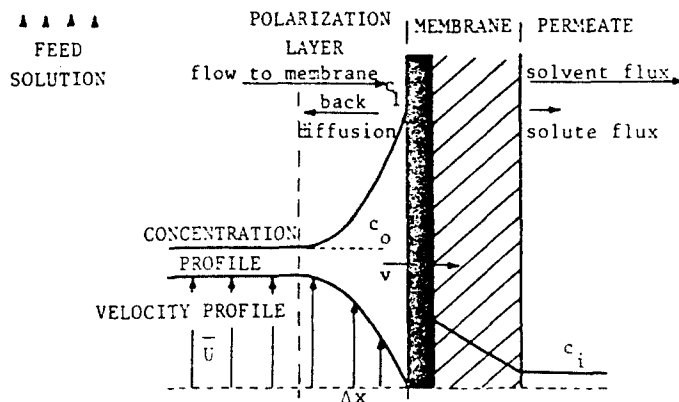
중공 섬유형 모듈은 막 자체를 지지할 수 있는 가는 관의 바깥쪽에 막층이 있으며, 이 관의 직경은 0.5-1.1 mm 정도이다. 이와 같은 관은 거푸집의 크기, 지지체의 직경등에 따라 수백개의 관다발이 shell and tube 형태로 배열되며, 각관의 끝은 epoxy tube sheet에 연결되어 있다. 산업적으로 이용되는 중공섬유형 막모



공중섬유형과 나선형 모듈의 단면도

들(카트리지)의 막면적은 0.7-2.8 m² 정도이다. 이 모듈 안을 흐르는 처리액은 관형의 경우와는 달리 층류 흐름 특성을 갖는다. 평판형 모듈의 경우, 평판형막은 두께가 0.5-2.5 mm 정도로 액이 흐르도록 수로역활을 하는 양쪽의 지지체 사이에 삽입되어 사용되도록 되어있다. 막의 배열은 기존의 frame filter press 와 유사하며 막과 지지체를 샌드위치처럼 배열시 막 면적을 필요에 따라 넓힐 수 있다. 예로서 180개의 스페이서와 360장의 막을 사용할 경우 유효한 막의 면적은 27 m² 정도 된다. 나선형 막모듈은 경제적인 모듈로 평판형 막을 사용하여 제조한다. 이 모듈은 2장의 막 사이에 0.75-1.55m 두께의 그물상의 스페이서가 끼워져 있고, 막의 바깥 양쪽면에 막 투과액이 흐를 수 있는 다공성막을 덮은 후 이 막의 끝을 구멍이 난 관에 연결하고 관을 중심으로 감겨져있다. 처리원액은 막사이에 있는 스페이서를 따라 주입되는데 스페이서의 망상구조는 주입액이 저속으로 흐를 때 막의 fouling을 줄이기위해 흐름을 난류로 만드는 역할을 하며, 막을 투과한 액은 다공성막을 따라 중심에 연결된 관으로 모여 배출도록 되어있다. 한외여과 모듈의 선택시 참고할수 있도록 하기위해 표 에 각 모듈의 특성을 나타내었다.

막 처리 가능한 최대의 처리를 하기위해서는 처리조건을 최적화 하여야 하는데 이때 고려하여야 할 인자로는 압력, 주입액의 농도, 온도, 주입속도가 있다. 일반적으로 막 투과속도는 처리액의 압력에 비례하고, 점도에 반비례한다. 이를 식으로 나타내면, $J = A(\Delta P_t - \Delta p_i)$ 로서, J는 투과속도, A는 확산상수, ΔP_t 는 $P_{\text{주입원료}} - P_{\text{투과액}}$ (P는 수압), Δp_i 는 삼투압을 나타낸다. 한외여과시 처리액중의 고분자 물질에 의한 삼투압은 거의 무시할 만하여 투과속도는 막투과시 소요되는 압력(transmembrane pressure)에 비례하는 것 즉, $J = A(\Delta P_t)$ 로 나타낼 수 있다. 이와 같은 관계는 이상상태에서나 가능하고 막의 boundary layer에서 일어나는 농도 분극현상이나, fouling현상등의 발생시에는 압력은 투과속도와 무관하게 된다. 물질이동이 조절가능한 범위내에서는 막투과속



막 부근에서의 농도 분포

한외여과 모듈의 특성

| Configuration | Advantages | Limitations |
|-----------------|---|--|
| Tubular | Handles suspended solids with larger particles Able to predict membrane performance using simple fluid dynamics Possible to replace individual membrane on site; so replacement cost less Cleaning easy | Highest energy consumption per unit volume of permeate High pressure drop Lowest surface area-to-volume ratio; so needs maximum floor space Hold-up volume per unit area high |
| Hollow fibre | Energy consumption lowest among the modules Highest surface area-to-volume ratio, lowest hold-up volume Only module that allows back-flushing | Since no support for the hollow fibres, operates in narrow pressure range (170-270 kPa) Fibres are susceptible to plugging Handling of large particles and suspended solids problematic Complete cartridge needs to be replaced in case of leakage; so replacement costs high |
| Plate and frame | Energy consumption moderate; less than tubular In case of leakage the particular membrane is replaced; so replacement cost lowest Surface area-to-volume ratio and hold-up volume intermediate between tubular and spiral wound | Cleaning of membrane more difficult Initial capital costs relatively high |
| Spiral wound | Allows very high applied pressure without damage to the membrane Very economical in terms of energy consumption and membrane replacement Capital costs very low Surface area-to-volume ratio very high Low hold-up volume | Relatively difficult to process fluids having high suspended solids or fibrous matter Large particles may hang up in the mesh spacer, so causing cleaning problems High pressure drop |

도는 film theory를 적용하여 식으로 표시할 수 있다. 즉, $J = k \log_e(c_g/c_b)$ 로서 k 는 물질이동상수, c_g 는 막표면에서의 켈농도, c_b 용액내에서 용질의 농도를 의미한다. 이 이론에 따르면 막투과속도는 주입원료의 농도증가에 반하여 감소한다. 그리고 막 접경의 용질농도가 주입용액의 농도와 같을 때 $J = 0$ 즉, 막 투과속도는 0 이 된다. 한편 조업온도가 높아지면 주입액 및 투과액의 점도가 감소하고 확산속도가 증가한다. 따라서 고온은 압력과 물질이동이 조절되는 범위내에서는 막 투과속도를 향상시킨다. 처리액의 주입속도를 막투과 속도와 관련지어 생각해 보면 물질이동이 조절 가능한 범위내에서는 난류의 정도가 심할수록 막투과속도가 향상된다. 또한 모듈내에서 주입액의 이동속도가 증가하면 한외여과막 접경의 농도에 의한 boundary layer 의 두께를 감소시킨다. 즉, 이는 주입원액과 맞닿아 있는 막표면으로 부터 축적된 고농도 용질의 막을 제거하는 효과가 있음을 의미한다.

2) 한외여과기술의 이용

오늘날 식품산업에 있어 한외여과기술은 매우 넓은 분야에서 활용이 되고 있다. 이중 유가공업계는 한외여과기술의 주된 활용분야로 이 부문에만도 200,000m² 정도되며 매년 사용 막 면적의 신장율은 20%에 달하는데, 식품산업에서 한외여과 기술의 주된 활용부문을 살펴보면 다음과 같다.

가) 유가공

우유

한외여과를 한 우유를 이용하여 제조되는 제품으로는 전유, 탈지유, 웨이 버터우유 등이 있다. 한외여과를 하여 농축한 우유는 치즈나 기타 유가공제품 제조의 원료로 필요로 되는 양이 많아짐에 따라 우유의 한외여과처리가 증가되고 있다. 우유에는 일반적으로 약 3.5%의 단백질과 4.0%의 지방을 함유하고 있는데, 이러한 성분특성으로 인하여 농도분극현상이나, 막의 fouling 현상이 다른 음료식품에 비하여 심하게 발생함으로 농축처리가 어렵다. 유가공에 있어서는 엄격한 위생관리가 필요하므로 장치의 설계 및 설치시 이를 주된 고려 사항으로 삼고 있다. 전지 및 탈지우유는 한외여과시 농도를 다르게 조절할 수 있으며, 색상에 있어서도 열은 색에서부터 짙은 크림색까지 다양하다. 우유의 한외여과는 일반적으로 분획분자량이 20,000 정도인 폴리설펜계 막을 이용하여 52-54°C, 주입압력 1.7-3.1 bar (25-45psig) 의 조건하에서 이루어지며, 농축도는 전유의 경우 5배, 탈지우유는 7배정도된다. 이 기술은 양축농가 단위에서도 활용할 수 있는데 50두의 젖소를 키우는 농가의 처리에에서 보면 착유한 우유를 35°C에서 90분 이내 2배로 농축하고, 62°C에서 15초간 살균한 후 냉각하는데 이렇게 처리한 우유는 우유 수집시 부피를 줄일 수 있는 효과도 있다.

우유에 함유된 많은 성분들중 지방, 단백질 그리고 이들과 결합하고 있는 모든 성분들은 한외여과처리시 막을 투과하지 않고 농축되므로 이들 성분의 농도는 농축도에 비례하여 증가한다. 그러나 한외여과막의 유당에 대한 저지율은 0 이므로 유당은 모두 막을 투과하므로, 한외여과를 한 우유의 유당함량은 처리치 않은 것에 비해 낮다. 그리고 대부분의 수용성 비타민 역시 막을 투과하므로 농축을 하더라도 우유에 존재하는 이들의 함량은 증가하지 않는다. 우유단백질과 결합되어 있는 비타민 B₁₂, 엽산, 그리고 지방에 결합된 비타민 A, D, E, K 는 막을 투과하지 못하므로 그 함량은 증가하게 된다. 무기물은 그들의 성질 및 우유에 존재하는 상태에 따라 잔존율이 25-90%정도 된다. 막을 투과치 못하는 거대분자인 물질과 결합된 무기물은 막처리시 우유에 잔존하나, 그렇지 않는 무기물과 아미노산, 요소, 암모니아등의 비단백태 질소화합물은 막처리시 막을 투과한다. 한외여과시 막의 조성, 살균 및 균질화 등의 처리는 우유성분의 잔존율에 영향을 미치지 않으나, 산성처리 및 pH조절 등은 농축액과 투과액 사이에 있어 무기물 특히, 인산칼슘염의 분포를 변화시킨다. 농축액에 물을 사용하면서 막처리를 하는 diafiltration 방법을 사용하면 농축액에 잔존하는 무기물과 유당의 함량을 일반 한외여과시에 비해 훨씬 낮출 수 있다. 한외여과시 막을 투과치 않고 남아 농축되는 우유의 점도는 단백질의 농도에 비례하여 증가하며, 비 뉴우톤성 유체의 흐름특성을 보인다. 50°C에서 3%인 단백질의 함량이 18%로 증가하면 점도는 약10배 증가하고, 15°C에서 똑같

이 단백질 함량이 증가할 때 점도는 약 100배 증가한다. 농축에 의해 점도가 증가한 우유는 냉각속도가 느려 미생물의 오염이 발생할 소지가 크다. 농축시 우유에 공기가 들어가 기포를 형성시키는데 이 우유로 치즈를 만들면 스펀지와 같은 조직감을 갖게 된다. 또한 한외여과처리시 가하는 압력에 의해 우유의 지방구를 둘러 쌓고 있던 지방구 막이 파손되며 이러한 손상은 저장중 계속 진행되는데 원유의 품질과 한외여과처리조건에 따라 그 진행 속도가 다르다. 한편 농축중인 우유에 공기가 들어가면 막을 투과하여 나온 투과액(웨이)의 표면에 존재하는 단백질의 변성을 초래한다. 우유의 저온처리시에는 웨이 단백질의 변성을 초래하지 않으나, 55°C 이상에서는 카제인과 베타-락토글로브린이 결합하여 복합체를 형성하고, 이 물질은 체류시간, 농축도, 농축중인 우유에 함유된 공기의 량에 따라 증가한다.

치이즈

여러 종의 치즈가 한외여과방법을 이용하여 제조되고 있다. 한외여과는 제조목적에 알맞는 조성의 농축우유를 얻을 수 있어 널리 사용되고 있는데, 이 기술의 활용시 주된 잇점을 보면 다음과 같다. 가장 먼저 꼽을 수 있는 잇점으로는 치즈의 수율이 높다는 점이다. 채래적인 방법으로 치즈 제조시 총 단백질의 20%를 차지하는 모든 웨이단백질과 일부 카제인, 그리고 일부 유지방이 웨이로 유출되지만 한외여과는 이러한 성분을 가능한 농축우유에 포함시킬 수 있다. 치즈의 종류별 수율 증가율을 보면, 체다치이즈와 같이 조직이 단단한 치즈류는 8%, 조직감이 이보다 연한 치즈류는 30%정도까지 상업적으로 얻을 수 있다. 또한 한외여과처리시 치즈 제조공정의 기계화, 자동화가 가능하고 농축액을 사용하므로 동일한 규모이더라도 생산량을 증대시킬 수 있어, 이에 따라 전체적으로 소모되는 에너지의 양을 줄일 수 있으며, 사용되는 치즈 스타터의 양을 줄일 수 있다. 또 다른 잇점으로는 치즈 제조 후 배출되는 웨이의 양을 한외여과 처리를 통하여 줄이거나 아예 없앨 수 있어 폐수 처리에 일익을 하며, 얻어지는 부산물은 재활용할 수 있다. 한외여과법을 이용하여 농축한 우유로 치즈를 제조시 우유의 농축도에 따라 3종류로 그 제법을 나눈다. 저농축방법 (Low concentration Factor, LCF method)은 원유를 2배로 농축한 우유와 채래식 치즈 제법을 사용하여 치즈를 제조하는 방법이다. 고농축 방법 (High-concentration factor, HCF method)은 원유를 3~6배정도 농축하여 치즈를 제조하는 방식으로, 비교적 조직이 단단한 치즈 제조시 사용한다. 세번째 방법으로 precheese 법이 있다. 이 방법은 탈지우유나 전지우유를 치즈의 최종 고형물 함량과 동일하게 될 때까지 농축을 한 후 치즈를 제조하는 방법으로 치즈로부터 웨이가 생성되지 않는 특징이 있다. 이 방법은 수분이 45% 이상되는 연질 또는 반연질 치즈제조에 적합하다.

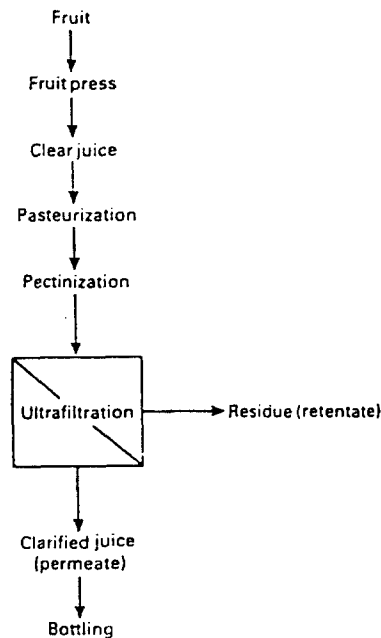
웨이

웨이는 우유의 응결, 치즈 커드의 압축 및 천연상태의 카제인 제조시 얻어지는 맑은 액으로, 고형물 함량이 6.0-6.5%정도되며, 영양성분이 많이 함유되어 있어 BOD 값이 약 30,000-50,000 ppm 에 달한다. 따라서 치즈 공장에서는 이 웨이의 처리에 어려움을 겪어 왔다. 치즈 웨이의 처리 방법으로 분무건조나 한외여과를 이용한 웨이 단백질농축물(WPC)의 제조가 이루어져 왔다. 현재 대부분의 웨이 단백질농축물은 웨이를 역삼투한 후 한외여과와, 분무건조를 하여 제조되고 있다. 역삼투와 한외여과를 병행처리하면 웨이의 BOD값을 89%이상 줄일 수 있다. 웨이로부터 유용성분인 WPC 를 얻기위한 처리조건을 보면 코태이지치이즈에서 얻어지는 산성 WPC (pH 4.6)나, 체다치이즈의 웨이에서 얻는 신선한 WPC (pH 6.0-6.2)를 제조키 위해서는 웨이를 50C, 1.7~3.1 bar (25-45psig) 조건하에서 한외여과하여 고형물 함량이 20%정도될 때까지 농축한다. 역삼투막으로 처리하는 경우 한외여과시보다는 높은 4.1~6.9bar (100psig)의 압력을 가하여 35%정도까지의 고형물이 함유된 농축물을 얻을 수 있다. 건조된 WPC의 고형물 함량은 단백질이 32-45% 정도인데, diafiltration 방법으로는 단백질함량이 80%정도인 고단백의 WPC를 제조할 수 있다. 이 WPC에 함유된 단백질은 알부민과 글로브린으로, 변성이 심하지 않아 기능상이나 영양상으로 볼 때 매우 우수하다. 웨이의 한외여과는 다른 액상 유제품의 처리에 비해 막의 fouling이 심하여 용이치 않다. 웨이처리시 막의 fouling을 줄이기 위해 사용되는 몇가지 처리를 보면 다음과 같다. 우선 막처리전 웨이에 함유된 카제인입자나 지방을 제거시켜야 한다. 그리고 유단백질의 등전점 부근에서는 막투과속도가 매우 낮으므로 처리액의 pH가 이 범위에 있는 경우 이를 다소 변경시켜야 한다. 이러한 조작으로 웨이를 80~85°C에서 15초간 가열처리하고, 산성웨이의 경우 pH 를 3 또는 7로 조절한다. 또한 카제인 미셀과 베타-락토글로블린이 결합하여 만들어진 복합물은 열처리, 가수분해를 위한 효소처리, CMC 처리를 하여 막 투과속도를 높힐 수 있다. 또한 인산칼슘염등의 염류는 fouling 과 밀접한 관계가 있으며 이들에 의한 영향을 줄이기 위해 산성 웨이의 경우 EDTA나 hexametaphosphate 등의 킬레이팅 화합물을 처리하는 것이 효과적이다.

나) 주스

청징주스 및 음료는 포장 전 단계에서 주스에 함유된 부유 고형물을 제거하여야 한다. 이를 위하여 사용된 재래적인 방법으로 과일 주스의 경우 과일로부터 착즙한 주스에 효소인 펙틴나제를 처리하여 주스에 함유된 펙틴등을 분해시킨 뒤 원심분리나 표준여과방법에 의해 이들을 제거시킴으로 주스를 맑게 만든다. 사과, 배, 오렌지, 포도 기타 과실주스는 여과보조제의 처리없이 한외여과만으로 청징이 가능하다. 그리고 소량의 효소처리 또는 효소처리 없이도 주스내의 펙틴, 전분 기타 불

순물이 한외여과시 막을 통과치 못하므로 맑은 주스를 제조할 수 있다. 또한 미생물도 막을 통과치 못하므로 한외여과를 한 주스는 미생물이 존재치 않는 이상적인 상태이다. 원액과즙에 들어있는 향미성분도 한외여과시 주스와 함께 대부분이 빠져 나오므로 다른 처리에 의해 제조된 주스보다 우수하다. Heatherball 등 (1977)은 pilot 규모의 한외여과장치를 이용하여 사과주스를 성공적으로 처리한 초기 연구그룹의 하나이다. 이들은 Romicon 사의 공중섬유형 모듈을 사용하였는데, 분획분자량은 50,000, 유효 막면적은 2.4 m², 처리에 사용한 주스는 원심분리를 한 것이었다. 이 이후 한외여과방법에 의한 사과주스의 청정이 산업적으로 시도되기 시작하였다. 다른 과실주스의 경우에서야 같이 사과주스도 한외여과시 영향을 받는 인자로는 펙틴의 제거정도와 막처리 온도이다. Nielson(1983)의 경우 펙틴 분해효소를 처리치 않은 사과주스를 50°C에서 한외여과시 막 투과속도는 1.0~1.2 gal / ft² hr 이었으나, 75% 정도 펙틴을 제거한 후 동일조건에서 한외여과시에는 주스의 막투과속도가 배로 증가하였다고 한다. 그리고 50°C 이상에서 처리온도를 1°C 증가시킴에 따라 막투과속도가 1.1%씩 증가하는 것으로 보고한 바 있다. 사과주스의 한외여과시 최적조건은 주스의 전처리 상태와 사용 설비에 따라 차이가 있다. 이를 감안하여 대략의 조건을 정리하여 보면, 온도는 50°C, 한외여과막의 분획분자량은 약 10,000정도, 처리액의 주입압력은 1.7~3.1 bar (25-45psig) 범위이다. 또한 산업적 규모로 볼 때 청정주스로서 막을 투과하는



사과주스의 청정 공정

수율은 97%, 처리량은 시간당 20,000리터이다. 주스를 한외여과하면 주스 중의 미생물 수를 낮출 수 있다. 그 예로서 주스에 2,300개의 호기성 박테리아와, 300개의 효모, 650개의 곰팡이가 존재하는 주스를 한외여과하였을 때 막을 투과한 주스에는 ml당 1개 미만의 박테리아만이 존재하였던 것으로 보고되어 있다. 사과주스를 한외여과한 후에는 역삼투막, 감압농축, 또는 이 두가지 방법을 병행하여 농축할 수 있다.

다) 포도주등의 알콜음료

포도주는 포도주스를, 과실주는 과실로 부터 얻은 주스를 효모를 이용하여 혐기적인 상태에서 발효시킨 것이다. 포도주를 제조하는데 있어 난제로는 백포주의 경우 산화에 의한 갈변과 백포도주와 적포도주 공히 주석산의 석출 문제이다. 백포도주에 있어 갈변은 전통적으로 포도의 품질을 저하시키는 요인으로 간주되어오며 따라 이를 방지하기 위해, 유리 아황산가스로서 농도가 100 ppm 까지 포도즙이나 발효초기의 포도주에 처리하였다. 그러나 최근 식품류에 처리한 아황산이 인체에 바람직하지 못한 영향을 미치는 것으로 보고됨에 따라 이의 사용이 점차 제한되어 가고 있다. Anamo(1980) 등은 분자분획량이 20,000인 한외여과막을 사용하여 포도주스를 처리한 실험에서 폴리페놀성 물질과 질소화합물을 제거할 수 있었으며, 더욱 의미있는 결과로는 산소의 흡수와 갈변을 억제할 수 있었음을 보고한 바 있다. 포도주내에서 주석산 석출은 온도의 변화가 심한 곳에서 잘 발생하는데 이를 재래적으로 해결하는 방법으로 포도주를 -8~-6°C 에 2~3주 방치하는 저온안정법이 포도주업계에서 널리 이용되고 있다. 한외여과처리는 이 처리시 소요되는 공간면적을 줄일 수 있는 방안으로 Dubos(1979) 등에 의해 제시되었다. 이 한외여과처리는 발효초기의 포도즙을 한외여과하여 막을 투과하는 물, 알콜 및 가용성염과 투과치 않는 향기성분을 분획한 후 막 투과액만을 저온안정화 처리를 하고 이후 향기성분 분획과 혼합하여 입병하는 방법이다. 그러나 포도주 제조에 있어 한외여과의 가장 중요한 역할은 청정화이다.

라) 제당

제당용 사탕무우 또는 사탕수수 즙은 이를 농축하여 설탕으로 결정화하기전에 검질, 전분, 단백질등의 불순물을 완전히 제거하여야 한다. 이를 위하여 사용하였던 재래방법은 주스에 lime(CaO)을 가하여 pH를 7.0-7.5 로 조절한 후 100°C의 열을 가해 혼탁을 일으키는 물질을 일부 침전시켜 여과하고 그 나머지 혼탁된 인물질은 여러 처리를 거쳐 제거하는데 미생물에 의해 생성된 덱스트란은 dextranases를 이용하여 분해시킨다.

청정도가 높은 사탕무우 주스는 분획분자량이 10,000-30,000인 폴리설펜계의 한외여과막을 이용하여 얻을 수 있다. 이때 최적의 막 투과속도는 처리액의 pH

7.5. 처리온도가 60°C일 때이다. Danish Sugar Corporation (DDS)에서 농도가 열은 사탕무우 쥬스의 한외여과를 산업적 규모로 시행한 바 있는데 처리조건으로 원료의 pH는 6.5, 온도는 80 °C이고 막은 폴리설펜계로, 원료주입 압력은 4.5bar 이었다.

마) 기타

대두단백은 여러부문에서 활용되고 있는데 대두우유의 정제와 농축을 위하여 Rozo(1975)가 pilot 규모의 한외여과장치인 Abcor 22s 를 이용한 실험이 초기의 연구이었다. 사용한 막의 유효면적은 2 m² 이고 막 투과속도가 높으며 분획분자량은 20,000 이었다. 탈지대두박에서 두유를 추출하고 diafiltration 처리를 하여 얻은 대두단백농축물에는 초기 단백질함량의 73-84%가 함유되어 있었고, 물성은 일반 분리단백과 유사하였다고 한다. 이후 이와 유사한 실험에서 대두추출물을 한외여과한 후, diafiltration 을 하면 품질이 우수한 분리 대두단백질을 얻을 수 있음이 확인되었다.

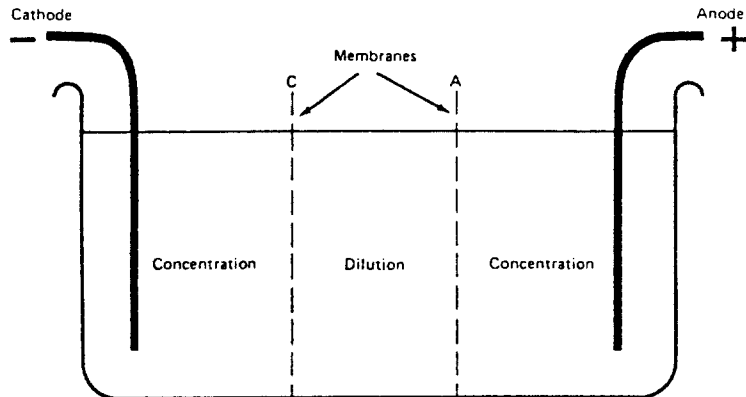
식품에 첨가되는 적색 계통의 인공색소는 인체에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있으므로 최근 천연색소의 활용이 급증하고 있다. 홍당무우로 부터 색소를 제조하기 위한 시도로 마쇄한 홍당무우에서 즙을 얻은 후 한외여과를 하고 이를 다시 역삼투하여 농축시키고자 하는 연구가 시도된 바 있다.

한외여과법은 혈액중의 plasma단백질을 정제 및 농축에 효과적이어서 이에 대한 pilot규모의 연구가 다수 이루어 졌다. 이 연구결과의 하나로 calf 혈액을 DDS 한외여과막을 이용하여, 처리온도가 18-42°C, 사용압력이 5-9bar (73-131 psig) 범위에서 가공시 시간당 3,000-7,000리터를 처리하는 것이 최적이었다는 보고가 있다. 산업적인 혈액의 처리로 한외여과와 diafiltration 법으로 단백질의 분리와 정제를 한 후 역삼투 처리나 분무건조를 하여 농축, 건조하고 있다. 계란의 난 백단백질의 농축에도 한외여과법의 이용이 가능한데, 한외여과와 역삼투를 병행하여 처리를 하면 난백의 고형물 함량을 12%에서 23%까지 농축 가능하며 (Lowell1969), 산업적으로는 한외여과만을 이용하여서도 농도를 45%까지 높힐 수 있다고 한다. (Nordback, 1983). 최근 막분리기술은 생물공학공정에서도 활용되고 있다. 발효액으로 부터 미생물의 분리에 이용되고 있는 한외여과방법은 재래의 여과나 원심분리법에 비해 수율이 높다. 예로서 증공섬유형 한외여과장치를 이용하여 웨이를 처리하면 이에 존재하고 있던 *Lactobacillus bulgaricus* 를 100% 제거할 수 있다. 또한 미생물의 회수시 막의 fouling도 한외여과시 정밀여과보다 적게 발생한다. 식물이나 동물로 부터 추출한 효소의 정제 및 농축에도 이 기술을 활용할 수 있으며, bioreactor역할로 고정화 효소나 미생물을 한외여과막 안에 가두어 놓고 연속적인 반응이나 발효를 시킬 수 도 있다. 한외여과막을 bioreactor로 이용하면 발효공정과 생산성을 향상시킬 수 있다.

다. 전기투석

1) 전기투석의 원리 및 장치

전기투석은 비이온성 물질로 부터 전기적 전하를 띠는 이온성 물질을 선택적 투과성이 있는 막을 사용하여 분리하는 단위 공정의 하나이다. 이 공정의 기본원리는 전기분해에서와 같이 전해질이 해리되어 있는 용액에 직류 전류를 흐르게 하면 Na^+ 및 K^+ 와 같은 + 이온은 음극으로, Cl^- 및 PO_4^- 등의 - 이온은 양극으로 이동하게 되며, 각 이온의 이동 속도는 전류 세기의 조절에 의해 가능하다. 또한 그림과 같이 양 극판 중간에 양 이온 또는 음 이온 교환능이 있는 다공성 플라스틱 막을 설치하면 양 이온은 음 이온 교환 막을, 음 이온은 양 이온 교환 막을 각각 통과하여 빠져 나감으로 두 전극의 막 안쪽에있는 용액중의 이온성 물질의 농도가 감소하게 되며, 이에 따라 목적으로 하는 이온을 용이하게 분리해 낼 수 있다. 전기투석 장치는 이와 같은 원리를 이용하여 용액내 함유된 이온성 물질의 제거에 이용할 수 있으며 처리 효과를 높이기 위해 양 이온 및 음 이온 교환막 세트를 300-500개 정도를 반복적으로 양 전극 사이에 삽입하여 조업토록 되어 있다. 이 공정 중 음극에서는 수소가, 양극에서는 산소가 생성된다. $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, $\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$. 또한 용액내에 염소이온이 함유되어 있으면 양극에서 염소가스가 발생한다. $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$. 이와 같이 두 전극쪽에서 생성된 가스는 각 전극쪽으로 흐르는 처리수에 의해 세척되어지며 두극에 형성되는 OH^- 는 산성용액 (pH 2)으로 중화, 세척된다. 전기분해에 사용되는 막으로 음 이온기가 고정되어 음이온을 배척하고, 양 이온의 투과가 가능한 막, 양 이온이 고정되어 양 이온을 배척하고 음 이온만 투과가 가능한 막, 그리고 양 이온과 음 이온의 투과가 모두 가능한 비선택적 막으로 나눌 수 있다. 상업적으로 가

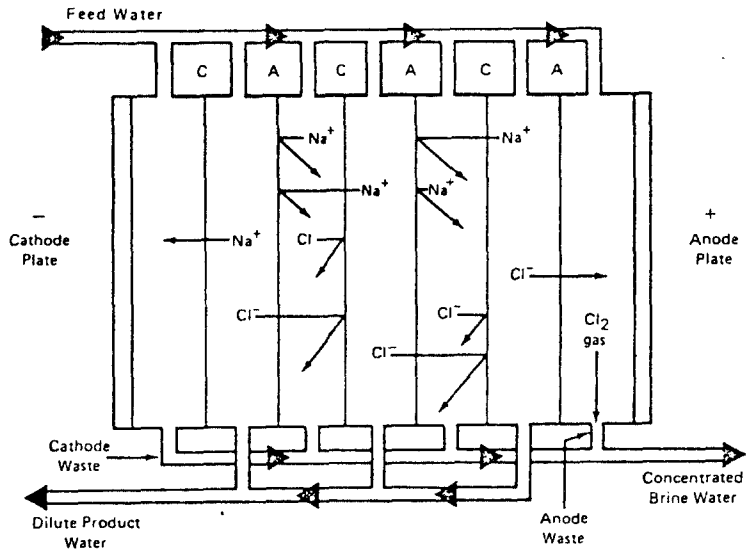


NOTE:

C - Cation Selective Membrane
A - Anion Selective Membrane

전기투석의 원리

능 한 전기투석은 혼합형 막과 단순재질의 막으로 나눌 수 있다. 혼합형 막은 막의 물리적 강화를 위해 사용되는 천이나 체위에 도포한 고분자물질용액에 이온교환 수지를 혼합하여 제조한 것이며, 적절한 이온교환 수지를 사용함으로써 양 이온이나 음 이온막을 제조할 수 있다. 단순재질의 막은 막 재질 자체에 양 이온기나 음 이온기를 활성화시켜 제조한 막이다. 비선택적인 막은 셀룰로오스를 이용하여 만든 것으로 공경이 1-2 nm 정도된다. 전기투석막으로 갖추어야 할 조건으로는 우수한 전기전도도, 물리적 강도, 이온의 높은 투과선택성, 화학적 안정성, 유기분자에 의한 막 fouling 저항성, 액내에서의 불용성, pH 1-10 범위에서의 화학적 안정성, 긴 수명, 압력하에서 물의 불투과성, 내열성등이 요구된다. 전기투석막의 사용에 있어 난제는 막의 분극현상이다. 이 현상은 역삼투처리시에도 발생하는 현상으로 전기투석막의 한쪽에 이온농도가 증가하고 반대편 쪽에는 감소하는 현상으로, 막을 통한 이온의 이동속도가 용액내 이온이 막으로 향하거나, 막으로 부터 대류나 확산되는 속도보다 클 경우 발생한다. 이 현상은 막의 성능에 악영향을 미치고 종국에는 막을 손상시키게 된다. 한편 막 표면에서의 pH 변화가 발생함과 더불어 분극현상은 용액의 오염과 급격한 에너지 효율 저하를 일으킨다. 이러한 현상은 처리용액의 흐름을 심한 난류로 되게 하며, 흐름의 속도를 높여줌으로 개선시킬 수 있다. 전기투석에 있어 또 다른 문제로는 처리용액내 무기물에 의한 막의 스케일링 발생과 유기물에 의한 막의 fouling 발생이다. 이 문제는 처리액 중 부유물을 활성탄등을 사용하여 제거시키거나 산성용액 또는 세제를 이용하여 막을 세척하는 것이 효과적이다. 기존 전기투석장치의 단점을 보완한 새로운 장치인 전기투석 역류 장치 (electrodialysis reversal system, EDR system)는 장치의 가동중 20분 간격으로 전류의 극을 주기적으로 바꾸어 주어 이온의 흐름 방향을 역류시킬 수 있



전기투석의 기본공정도

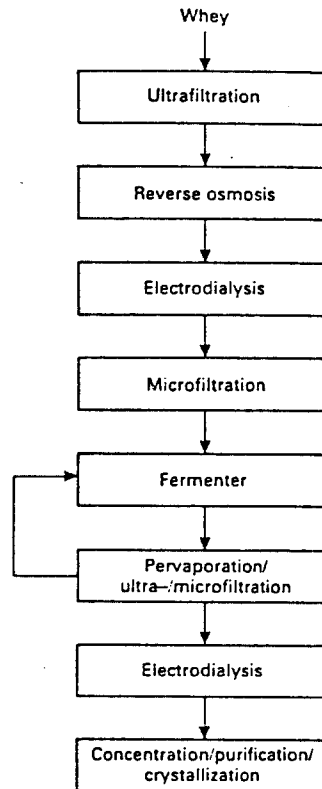
는 장치로, 일정한 방향으로만 이온이 흐르게 하는 재래식 투석방법에 비해 잇점을 많이 갖고 있다. 이 장치는 처리키 곤란한 유기물 및 무기물, 콜로이드성 생물학적 오염물의 처리가 보다 용이하고, 막에 스케일(관석)이나 필름층적이 적게 발생하고 막의 자체 세척능이 있어 사용에 있어 매우 효율적이다.

2) 전기투석기술의 이용

이 처리방법의 가장 중요한 이용 분야는 바닷물로 부터 염분을 제거하여 식수를 생산하고, 여기에서 부산물로 나오는 소금을 제조하는 분야이다. 이 목적으로만 설치된 전기투석 시설이 전 세계적으로 2,000개소가 넘는다. 이 이외 전기투석이 쓰이는 또 다른 중요한 부문은 유가공업, 포도주 제조업, 그리고 음료제조업이다.

유가공업

유가공업계에서 전기투석이 가장 먼저 사용된 것은 웨이에 함유된 무기물의 제거 목적이었다. 웨이는 치즈 1톤당 8톤이 발생되는데, 과거에는 이 웨이가 수거되어 사료용, 농경지 관수용으로 이용되거나 하수로 방류되었다. 웨이에는 치이



웨이발효를 위한 복합적인 막처리 예

전기투석을 이용한 자몽즙의 산 제거

| | |
|--------------------------|--------------|
| Feed Temperature | 92°F |
| Feed Acidity | 1.52% |
| Product Acidity | 0.90% |
| Production Rate | 95 gal/hr |
| Cell Velocity: | |
| Product | 0.3 ft/sec |
| KOH | 0.1 ft/sec |
| Voltage | 176 V |
| Current | 122 amp |
| Current Density | 13 amp/ft |
| Current Efficiency | 70% |
| Energy Consumption, d.c. | 0.22 kWh/gal |

즈제조 후 남는 다양한 우유 성분이 함유되어 있어 이를 농축, 건조하면 영양가가 우수한 식품소재로 사용할 수 있지만 처리 비용이 높은 문제가 있다. 또 다른 단점으로 웨이에는 무기물 함량이 높은 점이다. 전기투석법은 웨이에 함유된 무기물의 90%정도를 신속하고도 저렴하게 제거할 수 있는 장점이 있다. 고품질의 웨이 농축물을 제조기 위해서는 전기투석이외 한외여과, 역삼투, 정밀여과등이 병행하여 사용될 수 있다. 유가공업계에서 전기투석은 웨이 처리 이외에 사용되는 곳은 우유에 함유된 무기물 함량을 조절하거나 다른 무기물과 치환하여 특수용도의 우유를 제조하거나, 영양적 가치를 높히는데 이용되고 있다.

음료업

전기투석의 또 다른 활용 분야는 주스에 함유된 유기산을 제거하는 음료제조분야이다. 오렌지즙의 전기투석처리 공정으로는 제품의 풍미 손상을 주지 않고 구연산 이온을 양 이온막을 사용하여 제거시킬 수 있다. 이렇게 제조한 제품의 질은 이러한 처리없이 주스에 당을 가하고 조합하여 산미를 저하시키는 방법을 사용하여 제조한 제품과 큰 차이가 있다. 주스 처리에 사용되는 양 이온교환 막은 오렌지즙에 함유된 일부 성분이 매우 반응도가 높으므로 특수하게 제작되어 이용된다. 표는 전기투석을 이용하여 자몽즙에 1.52%함유된 함유된 유기산을 0.9%로 낮출 때 적용하였던 처리 조건을 나타낸 것이다.

3. 막기술의 문제점

식품산업에서 막기술은 꾸준한 진전을 보이고 있지만, 아직 해결해야 할 문제는 많다.

가. 막기능의 저하 : Fouling에 의한 투과속도 저하와 분획분자량의 변화가 일

어나기 쉽다. 즉, 식품의 성분은 다양하고, 대부분의 경우에 고분자 물질을 함유하므로 이들 용질이 막표면에 부착, 흡착층의 형성과 세분의 막힘현상인 fouling 을 일으켜 용매의 투과에 대한 저항이 되고, 또한 분획분자량의 변화를 일으키기 쉽다. 더우기, 식품의 막처리에서는 해수의 담수화에서와 같이 농축액이 제품으로 되는 경우가 많으므로 fouling을 방지하기 위한 전처리가 제품의 품질 및 비용면에서 제약조건이 된다.

나. 위생관리와 보전관리의 어려움 : 막의 내열성, 내약품성의 제약에 따라 막 장치내부를 완전히 무균화하는 것은 매우 어렵다. 최근 한외여과막 module 에서는 120 °C에서 증기로 살균할 수 있는 것이 개발되었고, 역삼투막에도 종래의 셀룰로오스 아세테이트 막보다는 확실히 내열성, 내약품성이 강한 막이 개발되어 있어서 이전보다는 이 문제가 상당히 개선되고 있다. 그러나 이 문제에 대해서는 충분한 주의를 기울일 필요가 있고, 상온처리를 장시간동안 계속하면 장치내의 dead-space 및 체류구역에서 미생물이 증식하여 제품이 부패취 등에 의해 품질 저하를 일으킬 가능성이 있다. 또한, 농산물 가공에서는 계절성이 있으므로 막처리장치의 운휴시에 막성능이 저하될 가능성이 있다.

다. 농축의 한계: 삼투압과 점도의 밀접한 관계때문에 막처리기술만으로는 원료액을 고농도까지 농축하기 어렵다. 식품에 따라서는 사과쥬스, 귤 쥬스 등에서와같이 고농도까지 농축해야 하는 것이 있음에도 불구하고 삼투압과 점도의 관계상 이것이 불가능한 경우가 있다

라. 식품산업의 특수성 : 식품산업에서는 개별 업종의 규모가 작고, 더우기 각 업종중 개별로 처리하여야 할 양이 작은 경우가 많으므로 다행히 막처리기술이 실용화로 연결되어도 막장치의 규모가 작다. 또한, 특정식품의 처리용으로 개발한 막기술을 다른 식품의 처리에 그대로 응용할 수 없는 경우가 많아서, 각각의 식품별 특성에 적합한 기술개발이 필요하게 되므로, 일반적인 식품업체서는 필요로되는 막처리기술을 자체적으로 개발을 할 만한 힘이 없다. 또한 막 엔지니어링 회사도 그에 적절히 대응키 어려우며, 이러한 문제는 막 제조기술자체가 전무하고 모든 관련기술을 외국의 업체 또는 외국의 국내 엔지니어링 대행사에 전적으로 의존하는 우리의 식품산업 실정으로는 매우 심각하다.

마. 폐수에서 회수한 유용성분의 재이용 곤란: 폐수중에서 유용성분을 회수하여도 양적으로 빈약하여 특별한 용도의 개발이 어려운 실정이다. 치즈웨이와 전분폐수의 문제가 이를 상징적으로 보여 준다.

이처럼 문제점을 정리해 보면 식품산업에 막기술을 도입하는 것이 상당히 어려워, 불가능할 것 같다는 느낌도 없지 않지만, 지금까지 막기술의 실용화는 꾸준히 진전되어 왔다. 일본도 이상과 같은 특수성을 고려하여 의 '막 연구조합'을 설립한 것으로 생각되며, 막기술의 개발 및 보급에 큰 역할을 맡고 있는 것으로 평가되고 있다. 따라서 막처리기술의 초기도입단계에 있는 우리 식품산업의 경우도 이

와 같은 문제점을 산학연이 협력하여, 공동으로 하나씩 해결해 나가는 것이 앞으로의 큰 진전을 위해 반드시 필요하다고 생각된다.

4. 앞으로의 개발과제

전술한 문제점을 근간으로 앞으로 개발하여야 할 과제를 막제조 부문, 장치설비 부문 그리고 식품산업부문으로 나누어 지적해 보면 다음과 같다. 이들 내용은 상호간에 밀접한 관계를 갖는 것으로, 서로의 협력에 의해 각각의 과제가 해결될 수 있다고 생각되지만, 여기서는 주로 담당해야 할 부문별로 나누어 기술한다.

가. 막 제조부문

1) 국내에서는 아직 식품산업용 막을 제조할 수 있는 업체가 전무한 실정으로, 우선 막을 국산화할 수 있는 기술축적 및 시스템의 구축이 빠른 시일 내에 이루어져야 하겠다. 그리고 이를 기본기술로 하여, 식품산업에서 막기술의 활용시 발생하는 막의 기능상 문제점을 해결할 수 있도록 하기 위하여 fouling이 적고, 정상상태에서의 투과유속이 빠르며 내구성이 높은 막의 개발을 하여야 하겠다. Fouling의 발생은 막의 재질과 밀접한 관련성이 있음이 밝혀져 있다. 재질이 따른 이러한 차이가 전기적 힘에 의한 것인지 아니면 소수성결합 등에 의한 것인지는 아직 뚜렷이 밝혀져있지않으나, 이것을 해명함으로써 현재 개발되어 있는 막보다 fouling이 훨씬 적게 발생하는 막을 개발할 수 있을 것이다. 그러나 fouling에 의한 유속 저하현상이 확실히 규명되지 않은 현재로서는 각종 막을 사용하여 그 중에서 fouling에 의한 투과소고 저하가 적은 막을 선택하는 방법 이외에는 없다. 따라서 현재로서는 fouling이 비교적 적은 재질의 막을 선택하는 것이 가장 바람직한 방법으로 판단된다.

2) 내열성, 내약품성 막 모듈의 개발

막 장치내의 위생관리와 막 기능의 유지 회복이라는 점에서 내열성, 내약품성이 높은 막 모듈의 개발이 요구된다. 보통, 식품기계의 내부는 알칼리 세척후 증기 살균 또는 열탕에 의한 살균이 실시된다. 막 장치내부도 스테인레스 배관과 마찬가지로 취급이 가능하도록 되는 것이 바람직하다.

3) 분획성능이 우수한 막의 개발

식품업체에 대한 과제와 관련되지만, 앞으로는 종래의 식품원료를 성분별로 분획하고, 분획된 성분을 이용하여 새로운 식품을 만드는 것이 필요할 것이다. 이 경우 분획성능이 우수한 막이 요구된다. 막을 이용한 가용성분의 분획은 막의 분획성능(rejection ability)과 부착층 2가지 영향을 받는다. 따라서 분획성능이 우수한 막을 사용하여도 부착층이 용질거부성을 갖지 못할 경우에도 농도분극의 영향에 의해 각 용질의 외관상 거부율이 달라지는 경우가 있다. 따라서 분획성능이

우수한 막에서도 그 사용방법에 따라 다른 결과를 낳지만, 같은 사용방법에서도 막에 의한 분획분자량의 정도에는 차이를 나타내는 수가 있다. 부착층의 형성을 극도로 방지하기 위한 노력은 앞으로도 계속되어야 하지만, 막 그 자체의 성능을 우수하게 하는 것이 절실하고, 보다 우수한 막의 개발이 필요하다.

나. 장치 메이커

1) 막 기능의 유지 및 회복법의 개발

내열성, 내약품성이 높은 막의 개발에 의해 막 기능의 회복은 용이하게 되고, fouling이 적은 막의 개발에 의해 기능유지가 용이하게 되지만, 막 처리에서는 반드시 농도분극이 일어나므로 막표면의 부착과 plugging현상이 발생한다. 따라서 역압세척법과 sponge ball 세척법이 개발되어 있지만, 완전한 해결책은 되지 못한 실정이다. 앞으로도 완벽한 기능유지법이 개발되려면 상황에 따라 다양하고도 적절한 방법을 이용하는 것이 필요할 것이다. 이들 기능유지법의 하나로써 가스세척법의 실용화를 위한 연구가 진행중에 있다. 이 방법의 특징으로는 스폰지 세척처럼 막 표면을 문지르지 않으므로 막의 손상도 적고, 장치도 간단하다. 막 기능의 유지 및 회복법은 식품산업에서의 막 기술 발전에 매우 큰 영향을 미칠 수 있으므로 적극적인 대응이 요망된다.

2) 위생적인 장치의 개발

장치의 위생성에 관한 인식도 최근 높아져서 기존 사용되고 있는 장치도 상당히 개량되고 있다. 그러나 기술의 발전은 정체되어 있는 것이 아니므로 앞으로도 개량과 아울러 개발을 계속해야 할 것으로 생각된다.

기존의 막 세척법

| Category | Examples |
|--|--|
| Physical | |
| Mechanical | Foam ball swabs |
| Backflushing | Depressurizing and development of osmotic flow |
| Air/water flushing | High-velocity scouring of system often with countercurrent flow |
| Chemical | |
| Feed additives | Soil dispersants, coagulants, etc. |
| Flushing | Detergent/complexing solutions and oxidizing agents |
| Coagulation | Acid or alkali treatment of fouling layer to neutralize its zeta potential |
| Other | |
| Charged membranes | |
| Precoating membranes with a diatomaceous earth | |

다. 식품가공업계

1) 식품성분 분획물을 활용한 신제품 개발

현재의 식품산업에서 신제품개발은 상당히 어려워지고 있고, 앞으로는 천연적으로 생산된 식품소재의 성분을 분획하고 이를 이용하여 신제품을 개발하는 것이 필요할 것이다. 예를 들어 단순히 우유를 응고시켜 치즈를 만드는 것이 아니라, 단백질만을 한외여과로 농축시켜 치즈를 만들므로 조직감이 다른 치즈가 얻어지고, 또한 수율도 향상되고 있다. 두부의 제조에서도 두부를 단순히 간수로 응고시킬 것이 아니라 한외여과 처리를 하면 치즈와 같은 효과를 얻을 것이다.

2) 전처리방법 및 복합막 처리기술 검토

식품산업에서는 관형 및 평판형 모듈이 일반적으로 사용되고 있지만, 나선형과 중공섬유형을 사용할 수 있다면 장치비용은 저렴해진다. 그래서 적당한 전처리에 의해 식품중의 가용성 고형물과 막 부착성분을 제거하는 방법을 개발하여 막처리 기술을 저렴하게 이용하도록 고려해야 한다.

3) 회수된 유용성분의 용도개발

폐수중에 함유된 유용성분을 회수할 경우, 일반적으로 건조시켜 사료로 사용한다. 건조하는 목적은 보존기간을 연장하는 것이지만, 이 때문에 과도한 에너지를 필요로 하여 제조비용을 상승시키게 된다. 따라서 반건조 또는 중간수분 정도제품으로서 신속히 소비시키는 등의 방법도 고려되어야 한다. 또한, 단백질 등의 고분자물질과 저분자물질을 분별 회수토록 하는 등 가능한 한 부가가치를 높이는 방법으로 회수할 필요가 있다.