

막분리 공정과 유가공 산업

우 건 조 교수
(이화여자대학교)

한국축산식품학회 '97 추계학술포럼 특별강연

막분리 공정과 유가공산업

(Membrane Separation Processes and the Dairy Industry)

연사: 이화여자대학교 우 건 조

일시: 1997년 11월 14일(금)

장소: (주) 한국 야쿠르트

I. 막(Membrane)의 정의 및 막분리 공정의 분류

식품산업, 환경관련 산업, 정수산업 등에 널리 이용되고 있는 막(membrane)이라는 용어를 처음 접하게 되는 경우 흔히 생체막(biological membrane)과 혼동하는 경우가 있다. 그러나, 산업적으로 이용되는 대부분의 막은 인공막(artificial membrane)으로서 다양한 합성 고분자물질들을 재질로 하고 있다. 1975년에 Hwang과 Kammermeyer는 membrane을 "A region of discontinuity interposed between two phases"라고 정의한 바 있으며 Lakshminarayanaiah(1984)는 "A phase that acts as a barrier to prevent mass movement, but allows restricted and/or regulated passage of one or more species" 라고 언급한 바 있다. 두 개념 다 막의 기능과 역할에 대해서 적절히 표현한 내용으로서 요컨대 그 1차적 기능은 막의 선택적 투과성(selective barrier)에 있다. 막의 적용 범위는 용액 속에 녹아 있는 용질의 분리부터 가스혼합물의 분리에 까지 이르고 있다. 막의 세부분류는 i) 막의 성질에 따라 natural vs. synthetic, ii) 막의 구조에 따라 porous vs. non-porous, iii) 막의 적용 범위에 따라 gaseous phase separations, gas-liquid separations, liquid-liquid separations, iv) 막의 작용 기작에 따라 adsorptive vs. diffusive, ion-exchange, osmotic 혹은 non-selective membranes로 분류된다.

Fig. 1.은 주요 분리 공정의 분리 범주를 보여주고 있다. 일반적으로 5대 막분리 공정이라 함은 i) 역삼투(reverse osmosis, RO; hyperfiltration, HF), ii) 한외여과(ultrafiltration, UF), iii) 미세여과(microfiltration, MF), iv) 투석(dialysis), v) 전기투석(electrodialysis, ED)을 지칭한다. 삼투(osmosis) 현상은 희석된 쪽에서 농축된 쪽으로 반투과성 막(semi-permeable membrane)을 통하여 화학적 전위차(chemical potential differences)를 구동력으로 하여 용매가 이동하는 현상을 말한다. 이러한 자연적인 삼투 현상의 구동력과 반대 방향으로 인위적인 압력을 가하여 용매(물)를 제외한 용액내의 모든 성분 물질들을 거르는 dewatering technique를 역삼투라고 한다 (Fig. 2).

지금까지 유가공산업에 가장 많이 이용되고 있는 막분리 공정으로는 역삼투와 한외여과를 꼽을 수 있다. 최근 수년동안 유가공산업에 nanofiltration과 microfiltration 공정이 도입됨으로써 유가공분야의 막분리공정의 이용가능성이 높아지고 있다. 한외여과는 10~200 Å 이상의 크기를 갖는 particle 들만 거르는 공정이며, 미세여과는 feed stream 으로부터 'micron' 범주내의 suspended particle 들을 거르는 공정이다. 한외여과시 분리 대상 macromolecules의 분자량 범위는 1,000~1,000,000 daltons에 해당되며 막에 적용되는 막 횡단 압력(transmembrane pressure)은 역삼투에 비하여 상대적으로 낮은 압력

(1,000 kPa)이 적용되고 있다. 우유를 한외여과시키면 permeate(ultrafiltrate)로 유당, 수용성 무기질, 비단백태 질소와 수용성 비타민이 수분과 함께 빠져 나온다. 반면에 permeate의 양이 증가함에 따라 retentate 내의 유지방과 유단백의 함량은 비례적으로 증가한다. 역삼투에 적용되는 압력은 한외여과에 적용되는 압력의 5~10배의 높은 막횡단 압력을 필요로 한다. 역삼투 막을 통과할 수 있는 물질의 크기는 약 150 dalton 정도로 우유 성분 중 유지방과 유단백은 물론이고 한외여과시 permeate로 빠져나가는 유당과 많은 무기질 성분들이 retentate로 남아 농축되며 물과 약간의 이온성 무기질 성분만이 permeate로 분리된다. 미세여과는 분자량 200,000 dalton 이상의 물질들을 선택적으로 분리하는데 유효한 공정으로서 미세여과 막에 의하여 분리 가능한 우유성분으로서는 whey components, β -casein, β -lactoglobulin과 skim milk components 등이 있다. 분리공정 중 nanofiltration(NF)은 일명 loose RO라고도 불리며 Fig. 1에 나타나 있듯이 역삼투와 한외여과의 중간 범주에 해당된다. 분자량으로는 300~1,000 정도의 물질들이 nanofiltration 막을 통과한다. NaCl은 물과 함께 nanofiltration 막을 통과하는 반면에 유당, 유지방, 유단백질은 retentate로 남으므로 유청의 탈염에 적합한 공정이다.

Fig. 3에서는 식품산업과 유가공산업에 많이 이용되고 있는 미세여과와 한외여과 및 역삼투의 분리능 차이를 도식적으로 비교하였다. 증발농축(evaporation) 혹은 냉동건조(freeze drying) 공정과 비교하였을 때 한외여과와 역삼투와 같은 분리 공정이 갖는 특징과 장점은 다음과 같다. i) 상변화 없이 연속분리가 가능하다. ii) 펌프 작동에 필요한 전기적 에너지만 필요하다. iii) 증발농축기를 운용하는 데는 응축기가 필수 부품이며, 응축기 운용에는 상당량의 냉각수가 필요한데 막분리공정에서는 응축기를 필요로 하지 않는다. iv) 실온에서 운용 가능하다. v) pH나 ionic strength 등 미세 환경의 변화가 거의 없다. 단, 막분리 공정을 통해서만 dried solutes까지 얻기에는 제한점이 있다.

II. 막의 발달과 유가공산업에 이용되는 막분리 장치

II.1. 막제조와 발달

막제조 역사를 살펴보면 1865년 Fick이 최초로 nitrocellulose를 이용해서 막을 제조하여 합성막제조 효시가 되었으며, 1907년 Benchhold는 용매의 증발속도 등을 조절하여 막의 pore size를 조절하는 기술을 개발하게 되었다. Table 1.에서 제시하고 있는 개

발된 막의 용도를 보면 1945년 이전까지는 주로 미생물이나 particle을 제거하는데 이용하였으며 1945년부터 막을 이용한 미생물 배양기법이 개발된 후 수질분석, 음용수분석, 해수의 담수화 및 가스의 분리 등 산업적으로 다양한 용도로 이용되고 있다.

II.2. 유기공산업에 이용되는 막분리 장치

산업적으로 이용 가능한 막분리 장치로는 tubular module, hollow fibers, plate-type units와 spiral-wound module 이 있다.

II.2.1. Tubular modules

Fig. 4에 식품 및 유기공산업에 이용되는 파이롯트 규모의 tubular membrane system 을 보여주고 있는데 tube의 길이는 85~600 cm 이고 내부 직경은 3~25 mm 이다. Fig. 5에서 보듯이 통상적으로 몇 개의 tubular membrane elements를 한데 모여 bundle을 형성하고 stainless steel로 된 housing에 넣어 사용한다. 관의 내부구조를 보면 내벽은 막으로 싸여 있고 외부는 막 지지물로 구성되어 있다. 미국과 불란서 등지에서는 최근 multi-channel 구조로 된 한외여과 및 미세여과 tubular system이 개발되고 있다. Tubular type은 내부 세척이 용이하며 고품분 함량과 점도가 높은 액체의 분리에 적합한 장점을 갖고 있다. 그러나, surface area-to-volume ratio가 막분리 장치 중 가장 낮기 때문에 (Fig. 6), 관내 유속이 빨라야 하며 따라서 에너지 소비가 높은 단점이 있다. Tubular membrane module 제조 회사로는 Abcor, Paterson Candy International(PCI), Wafilin, Western Dynamics, Nitto Denko 등의 회사를 들 수 있다. 비교적 관내 내경이 크기 때문에 particle 크기가 큰 slurry 형태의 식품 처리에 적합하며, 운용상의 주의점은 분리할 물질 중 제일 큰 particle의 크기가 channel height가 1/10을 넘어서는 안되는 것으로 알려져 있다. 예컨대 1250 μm 크기의 particle을 분리하기 위해서는 적어도 각 tubular unit이 0.5"는 되야하며, 1.0" unit에서는 2500 μm 크기까지의 particle을 처리할 수 있다. Tubular unit에서 유체의 흐름은 난류(turbulent flow)이며 한외여과시의 관내 적정 유속은 2~6 m/sec 인 것으로 알려져 있다. 대개의 경우 Reynolds number는 10,000 이상이고 pressure drop은 8~12 foot당 평균 2~3 psi 이다. Tubular unit에서 에너지 소모가 큰 이유는 이러한 pressure drop과 빠른 유속에 기인한다. 또한 Reynolds number가 높고 튜브가 straight-forward open design이므로 C.I.P.(clean-in-place) 기술을 이용해서 내부세척이 용이하다. Tubular 디자인 막의 설

치 비용은 상당히 값싼 것(PCI사의 cellulose acetate의 경우 \$85~170 per m')부터 꽤 비싼 것(Abcor사 \$280~700 per m')까지 다양한 범주에 이르고 있다. 이상에서 언급된 여러 조건들을 고려해 볼 때 식품가공분야 중에서 tubular module이 적합한 분야로는 orange juice와 같은 fruit juice 가공을 예로 들 수 있다.

II.2.2. Hollow fiber modules

Hollow fiber module은 tubular type membrane 보다 훨씬 내경이 작은 막으로 되어 있는데 보통 직경이 0.19~1.25 mm 이다. 이 module은 다른 별도의 지지 구조 없이 자체 지지 구조를 갖고 있는 점이 특이하며, 50~3,000 개의 fiber가 한데 bundle을 이루고 내부 막이 보이는 케이싱(polysulfone이나 PVC)에 들어 있다. 거의 모든 공업용 카트리지의 내경은 7.6 cm 이고 길이가 긴 형태(109 cm)는 pressure-dependent, flow rate-independent 영역에서 운용되는 희석된 non-fouling stream에 적합하며, 짧은 cartridge(63.5 cm)는 flow rate-dependent stream에 이용되고 있다. 그리고 길이가 가장 짧은 44 cm cartridge는 점도가 높은 stream 처리에 적절하다. Hollow fiber 막은 Fig. 6에 나타나 있듯이 surface area-to-volume 비가 가장 큰 형태이기 때문에 설치 부지 면적을 가장 적게 차지한다. Fig. 7에서 hollow fiber processing 원리를 그림으로 보여주듯이 hollow fiber 속으로 흘러 들어간 feed의 permeate는 casing 밖에서 한데 모아진다. Hollow fiber module은 cartridge 내의 fiber 하나에 이상이 있으면 tubular type 과는 달리 cartridge 전체를 교환해야 하는 단점이 있다. 반면에 자체지지 구조를 갖고 있는 장점 때문에 운용 막 횡단 압력이 170~270 kPa를 넘을 수 없고 보통 pressure drop이 5~20 psi로 에너지 소모가 적다는 점이 장점으로 작용한다. 한외여과 시스템에서 적절한 운용 속도는 0.5~2.5 m/sec 이다. 이때의 Reynolds number는 500~3,000으로 층류(laminar flow)로 운용된다. 관내의 내경이 작고 유속이 빠르기 때문에 관벽에서의 전단속도(shear rate)는 4,000~14,000 sec⁻¹로 꽤 높은 편이다. 또한 hollow fiber 구조에서는 backflush가 가능하여 막표면에 침착된 foulant 제거가 용이하다. 대부분의 hollow fiber는 한외여과와 미세여과에 적합하고 역삼투용으로는 유일하게 Dupont사의 hollow "fine" fiber만이 가능하다. 이 경우 feed의 흐름은 fiber의 밖에서 안으로 향하게 되어 있다. Hollow fiber module 제조에 대표적인 회사로는 미국의 Amicon과 Romicon을 들 수 있는데 Amicon은 주로 bench-top scale의 실험실용 (Fig. 8)을 Romicon은 공업용 규모의 막과 분리 시스템을 제조하고 있다 (Fig. 9).

II.2.3. Plate Units

Plate type은 plate and frame이라고도 불리우는 membrane module로서 비교적 간단한 구조(a stack of plates and flat sheet membranes)를 갖고 있으며 최초로 상업화된 모델 중의 하나이다. Dorr-Oliver 사의 Ioplate membrane plate와 상업적 규모의 plate and frame 한외여과 시스템을 각각 Fig. 10과 Fig. 11에 나타냈다. 이 plate type에서는 wide channel configuration(20 plates spaced 0.1" apart providing 14.4 ft² of active membrane area)과 thin channel configuration(consisting of 32 Ioplate elements spaced 1.0 mm apart for 23 ft² of membrane area)의 두 가지 형태가 가능하다. 막교체 비용은 평방 ft당 약\$16~20 정도이다. Millipore 사의 Pellicon Cassette 시스템의 경우 최대 100 psi의 압력까지 견딜 수 있는 내구성을 갖고 있으며 이때 유체의 흐름은 난류이다. 최근에는 Genentech과 Millipore의 공동연구로 이 Pellicon Cassette를 이용해서 한외여과 공정을 중간 파이롯트 규모를 거치지 않고 400 배까지 linear scale-up이 가능함을 제시한 바 있다. 1960년대 말부터 개발된 plate-and-frame의 De Danske Sukkerfabrikker(DDS) 시스템의 특징을 요약하면 다음과 같다. i) channel 간의 간격은 0.5~1.0 mm이며 층류와 빠른 전단속도 조건하에서 운용된다. ii) 각 membrane 쌍 사이의 permeate의 흐름을 육안으로 관찰할 수 있기 때문에 특정 막부위에서의 누출 관찰, 분석용 시료의 채취 및 flux 측정이 용이한 장점을 갖고 있다. iii) Fig. 12에서 보듯이 막의 교체가 용이하다. iv) 물질 재순환에 필요한 에너지 소모비용은 spiral wound와 tubular 시스템의 중간 정도에 위치하며 pumping에 필요한 에너지는 0.5~0.7 kW/m² 이다.

II.2.4. Spiral wound modules

Spiral wound 시스템은 유가공산업과 식품산업에 가장 널리 사용되고 있는 형태로서 지금까지 개발된 막분리 시스템 중 가장 설치 비용이 저렴하다. Fig. 13에 spiral wound module의 분리 개념을 도식적으로 표시하였다. 즉, 구멍이 나있는 permeate 수집 튜브를 spacer 층과 그 spacer 층을 양쪽에서 막으로 덮은 flat sheet가 수집 튜브를 감싸고 있는 형태이다. Spacer는 유체의 흐름에 난류도를 증가시킴으로써 fouling을 최소화시키는 역할을 한다. 그러나, 점도가 높은 retentate를 재순환 시킬 때에는 세척상의 문제가 발생할 수 있다. 현재 spiral wound system은 지금까지 언급된 UF, RO, MF, NF에 다 적용되고 있으며, 막에 별 손상을 주지 않고 높은 막 횡단 압력에서도 운용이 가능하다.

과거에는 한외여과와 역삼투용 막 재질로서 cellulose acetate가 가장 널리 사용되었으나 현재는 거의 polysulfone 막으로 대체 되어 있다. 최근에는 한외여과와 미세여과 분야에 zirconium oxide를 소재로 한 mineral membrane 혹은 ceramic membrane의 이용이 점차 한외여과와 미세여과 분야에서 증가하고 있다. 이러한 막 재질들은 강도가 강하고 고분자 재질의 막보다 pH와 온도에 있어서 운용 범주가 넓어 비록 가격은 비싸지만 내구성이 좋은 것으로 알려져 있다(보통 막의 수명이 18 개월인데 반하여 약 5년). Spiral wound module이 갖는 특징을 요약하면 다음과 같다. i) 보통 spacer의 두께는 30 mils (0.76 mm) 혹은 45 mils(1.1 mm) 이며 channel의 폭이 작을수록 주어진 vessel 내에 더 많은 막을 충전할 수 있는 장점이 있다. ii) channel의 폭이 커지면 surface area-to-volume 비는 줄어들지라도 막분리 중의 pressure drop을 최소화하고 channel 내의 plugging을 최소화 할 수 있는 이점이 있다. iii) 개개 막의 길이는 1 foot 내지 6 feet 정도이다. iv) spiral-wound module에서의 난류도는 확실히 구명돼 있지 않지만 module내에서의 속도는 10~60 cm/sec (Reynolds number 100~1,300)이다. 난류도는 pressure drop(ΔP)과 flow rate(Q)과의 관계 [$\Delta P = f(Q)^n$] 로부터 예측할 수 있는데 층류의 경우에는 n=1 이지만 난류의 경우에는 n=1.5~1.9 사이에 있다. 즉, ΔP 와 Q 사이에 선형 관계를 벗어난다면 이는 유체의 흐름이 난류 범주에 있음을 의미한다. v) surface area-to-volume 비는 비교적 높은 편이다(200~300 ft²/ft³), vi) 유체의 유속과 pressure drop이 낮은 반면에 난류도가 높기 때문에 에너지 소모면 에서 경제적이다. vii) suspended particle이 많은 분리 공정에 적용하기에는 어려운 점이 많으며 suspended matter가 적은 clean feed stream에 적합하다.

현재 상업적으로 이용 가능한 막의 종류와 디자인이 다양하다는 점에서는 운용자의 입장에서 볼 때 선택의 폭이 넓어지지만, 분리 대상물질의 특성이 membrane module 선정시 가장 중요한 관건이다. 참고로 Table 2에 대표적인 막분리 제조사들을 열거하였다.

III. 막분리 기술의 유가공산업에의 응용

공업적 규모의 막분리 장치는 1971년 뉴질랜드에서 유청의 농축에 이용된 것이 세계 최초이었고 이후 1970년대 중반까지 점차 전세계적으로 막분리 기술이 보편화 되어갔다. Table 3을 보면 1979년부터 1983년까지 5년 사이에 식품가공분야에서 막분리기술의 용

용에 관하여 발표된 논문은 총 213편 이 중 유가공분야에 적용된 논문이 157편으로 70% 이상을 차지하고 있다. 비슷한 기간(1977~1983년) 동안에 막분리 기술이 산업적으로 적용된 정도를 Table 4에 나타냈다. 한외여과용 hollow fiber 막이 이용된 분야도 주로 유가공과 유청 처리에 집중되어 있음을 알 수 있다.

III.1. 유가공에 한외여과의 이용

유럽에서는 한외여과를 이용한 유가공은 보편화 되어있고 북미 지역에서도 널리 그 기술을 이용하고 있다. 지금까지 20여년 이상 유가공산업에서 한외여과 공정이 적용되었던 유제품으로는 시유, 탈지유, 유청, Buffalo milk, buttermilk 및 sweet buttermilk 등을 들 수 있다. 다른 식품가공분야에의 적용에 비하여 우유에는 3.5%의 단백질과 4.0%의 유지방이 함유되어 있어 concentration polarization과 fouling을 야기시키는 주된 인자로 작용하기 때문에 유가공분야에의 적용이 간단하지 만은 않다. 치즈와 기타 유제품을 제조하는데 있어서 한외여과 retentate를 치즈와 유제품 제조의 원료로 사용하면서 새로운 제조 기술의 발달에 크게 기여하였다. Table 5와 6에서 보듯이 탈지유와 전유의 구성성분이 선택적으로 retentate로 농축되었음을 알 수 있다. 우유를 한외여과시키면 retentate는 light 혹은 heavy cream 성상을 나타내며 밝은 황록색을 띠는 단백질이 제거된 permeate를 얻게 된다. 우유 한외여과에 사용되는 막은 차단분자량(molecular weight cut-off, MWCO) 20,000의 polysulfone 막을 사용하며 운용조건으로는 inlet pressure 25~45 psi, 온도 52~54℃에서 막분리가 이루어진다. 최대 농축비는 탈지유의 경우 7:1(총단백질 21%), 전유의 경우는 5:1(총단백질 16%)이며 이 농축비는 wide channel membrane을 사용하면 더 증가시킬 수 있다. 현재 유가공에 이용되는 한외여과 막의 재질은 대부분 polysulfone이며, 다른 식품산업에도 널리 이용되고 있으며 앞서 언급된 디자인들이 널리 통용되고 있다. 요컨대 한외여과공정이 유가공산업에 이용되는 대표적인 예로는 치즈유청의 분리와 치즈제조용 원유의 예비농축으로 구분할 수 있다.

III.1.1. 치즈 제조에 한외여과의 이용

지난 수십 년간 북미 지역에서의 일인당 치즈 소비량은 매년 증가 추세에 있고 우리나라에서도 피자산업 등의 활성화에 힘입어 치즈의 소비량이 급증하고 있다. 치즈제조 산업이 어느 정도의 궤도에 오르게 되면 소비자들은 다양한 향미, 조직감 및 모양을 갖는 제품의 다양성을 추구하게 되므로 치즈제조에 한외여과라는 새로운 공정의 도입은 신

제품개발 측면에서도 그 가치가 인정되고 있다.

전통적 개념에서 치즈제조라함은 유청, 수용성 단백질, 무기질 및 비타민 등을 유청과 함께 분리하고, 유지방과 카제인은 커드로 농축하는 공정을 지칭한다. 이때 유청의 형태로 분리되는 것은 우유 무게의 84~91%이고 커드의 수율은 보통 9~16%에 이르게 된다.

치즈제조에 한외여과공정이 처음 도입된 것은 1969년 Maubois, Macquot와 Vassal에 의해서였다. 이 공정은 주로 Mozzarella, Camembert, Brie, Cottage 치즈와 같은 수분 함량 45% 이상의 연질치즈 제조에 이용되었으며, 반면에 Cheddar, Brick, Colby, Swiss와 같은 경질 치즈(수분함량 45% 미만)제조에 적용된 사례는 드문 편이다. 왜냐하면 한외여과를 거친 "pre-cheese"에서 final cheese에서와 같은 유지방, 단백질 및 수분의 조성을 갖기 위해서는 경질치즈의 경우 50~55%의 고형분 함량을 유지해야 하는데 현실적으로 용이한 일이 아니다. 한편 연질치즈의 고형분 함량(Feta 26% total solids, Cottage 16~20% T.S., Quark 18% T.S., Ricotta 30% T.S., Mozzarella 45%)을 보면 한외여과공정이 연질치즈 제조에서 성공률이 높은 이유를 알 수 있다. MMV 공정으로 알려진 이 개념을 Maubois 등은 유가공과 치즈 제조에 적용하여 1969년과 1980년에 불란서와 미국 특허를 획득한 바 있다. 현재 유럽의 많은 유가공 회사들이 이 MMV 공정 개념을 치즈 제조에 적용하고 있다. 예를 들면 덴마크산 연질 치즈의 15%, 불란서산 연질 치즈의 경우는 20% 이상이 MMV 공정을 거쳐 생산되고 있다. 미국에서는 Wisconsin에 소재한 Ridgeway Foods Ltd.가 1984년 6월 최초로 상업적 규모의 MMV 공정을 도입한 바 있다.

한외여과에 의한 치즈와 일반 치즈와의 차이점은 일반치즈 제조시 유청으로 유리되는 유청 단백질이 pre-cheese에 함유되어 치즈의 수율을 증가시켜 준다. 1982년 말까지 전 세계적으로 막분리 공정(한외여과 혹은 역삼투)을 치즈제조시 전처리 공정으로 이용하는 유가공회사는 100여개에 이르고 있으며 국내 유가공회사 중에서는 서울우유 제3공장 등에 막분리 공정이 도입되어 있다. 한외여과 공정에서 온도의 선정, 특히 회분식 한외여과 공정에서는 운용온도가 중요한데 막분리 온도가 우유의 특성변화에 미치는 영향을 Table 7에 요약하였다.

한외여과를 치즈 제조에 이용할 때의 이점은 다음과 같다. i) 유청단백질이 카제인 매트릭스(matrix)내로 포집되기 때문에 10~30%의 수율 증가를 얻을 수 있다. ii) 일반 치즈 제조공정에서는 가열 시간이 긴데 비하여 전반적으로 에너지 소비가 적다. iii) 우유응고에 소요되는 시간을 단축시킴으로써 효소 사용량을 감소시킬 수 있다. iv) 한외여과후의 permeate에는 약간의 비단백태질소를 제외하고 거의 단백질이 존재하지 않기 때

문에 기존의 일반 치즈제조시의 유청 폐기 문제를 감소시킬 수 있다. v) 단위무게의 치즈 제조시 사용되는 우유의 부피가 줄어들기 때문에 시설 사용 공간을 줄일 수 있어서 한국, 네덜란드, 일본과 같이 국토가 협소한 나라에서는 큰 장점으로 작용한다.

유럽에서는 연질 혹은 반연질 치즈(semisoft cheese)의 제조에 한외여과 공정이 도입되어 성공적으로 운용되고 있다. 1977년 Oleson-Delaney가 Ymer(3%의 butterfat과 11%의 milk solids-not-fat을 함유한 curdled milk product)의 제조에 한외여과 공정을 사용하였는데 수율이 52%에서 60%로 증가하였으며 유청단백질에서 비롯된 새로운 기능적 특성(functional characteristics) 때문에 품질이 향상되고, 저장성이 좋아지고, 더 상큼한 신맛을 부여하는 것으로 보고되고 있다.

Creamed cottage cheese와 유사한 creamed curd 유제품인 Quark의 생산에 한외여과 공정의 도입도 성공한 일례로 꼽히고 있다. 한외여과 공정은 유단백질의 등전점에서 이루어지기 때문에 불안정한 유단백질이 우유 시스템으로부터 분리되어 침전한다. 이때 모듈내의 유체 흐름의 속도가 빠르면 isoelectric protein이 막에 침착되는 것을 막을 수 있다. 이 공정에 특히 적합한 막 구조로는 thin-channel 디자인을 꼽을 수 있다.

일명 white cheese라고 불리우는 Feta 치즈의 제조에 도입된 한외여과 공정이 Fig. 14에 나타나 있다. 이 제조 공정에는 자동화 공정을 도입하여 일일 20 시간의 공장 가동률이 가능하였고 payback은 9~18 개월만에 이루어 질 수 있었다. Danish Feta 치즈 생산량의 95% 이상이 Pasilac/DDS 한외여과 플랜트에서 생산되는 것으로 보고되고 있다.

수분함량이 극히 높고 고형분함량이 낮은(T.S. 20.3%) cottage cheese의 제조에 volume concentration ratio(VCR) 5.0인 retentate를 사용한 결과 단백질, 회분, 칼슘과 인의 함량이 높아진 것으로 나타났다. 그러나, 칼슘의 함량이 많아지면 많아질수록 치즈의 품질은 떨어지는 것으로 나타났다. 이 문제는 치즈 발효와 숙성 전에 retentate를 diafiltration시킴으로써 전반적인 치즈의 질을 향상시킬 수 있었다.

한외여과 공정을 치즈제조에 도입하였을 경우 얻을 수 있는 수익성을 Table 8에 요약하였다.

III.2. 한외여과를 이용한 유청처리

막분리 기술 특히 한외여과의 성공적인 적용 예로서 치즈 유청의 처리를 예로 들 수 있다. 다양한 nutrient를 함유하고 있는 유청의 본래 고형분 함량은 6.0~6.5%로서 BOD가 아주 높아 약 30,000~60,000 정도이다. 이러한 환경오염원으로서의 문제점을 해결하

고 유청내의 단백질을 회수하기 위하여 분무 건조시킨 유청분말과 한외여과시킨 농축유청단백(ultrafiltered whey protein concentrates, WPC)의 제조 방법이 고안되었으며, 이 WPC는 역삼투 공정을 거쳐 예비 농축된 후 한외여과와 진공농축에 의해서 제조되고 있다.

분말형의 농축유청단백을 제조하는 전형적인 공정을 Fig. 15에서 보여주고 있다. 최초의 상업적 규모의 cottage cheese whey를 처리하기 위한 UF/RO 시설은 1972년 New York에 위치한 Crowley's Milk Company가 Abcor tubular cellulose acetate membrane module을 이용한 것으로 보고되고 있다. 현재 많은 유가공 공장에서 유청처리에 막분리 공정을 도입하고 있으며 대부분은 spiral wound module을 사용하고 있다.

분말 WPC의 단백질 함량은 32~45%이지만 diafiltration을 거치면 80%까지 증가시킬 수 있으며, 유당이 WPC 제조시 permeate 중의 주된 고형성분을 차지한다. 분말 WPC는 육가공품과 치즈제품에 사용되며 아이스크림에는 탈지유 대체품으로 사용되고 있다. 또한, WPC는 surimi 제조에 흔히 사용되는 감자전분이나 소의 혈장 단백질과 가격면에서 경제성이 있기 때문에 surimi 제조에 functional ingredient로 사용된다. 수급상 과량 생산되어진 WPC는 당밀과 함께 섞어 가축사료로 이용되기도 한다.

참 고 문 헌

Amicon, Inc. 1992. Publication 195.

Amicon, Inc. 1994. Publication 337.

Amicon, Inc. 1995. Publication 388.

Bungay, P.M., Lonsdale, H.K., and de Pinho, M.N. 1986. Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications. D. Reidel Publishing Co., Holland.

Cheryan, M. 1986. Ultrafiltration Handbook. Technomic Publishing Co., Pennsylvania.

Fox, P.F. 1993. Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology. Chapman & Hall., New York.

Gutman, R.G. 1987. Membrane Filtration: The Technology of Pressure-driven Crossflow Processes. Adam Hilger., England.

Ho, W.S.W. and Sirkar, K.K. 1992. Membrane Handbook. Van Nostrand Reinhold., New York.

Howell, J.A., Sanchez, V., and Field, R.W. 1993. Membranes in Bioprocessing: Theory and Applications. Chapman & Hall, New York.

Hsu, C.K. and Kolbe, E. 1996. The market potential of whey protein concentrate as a functional ingredient in surimi seafoods. J. Dairy Sci. 79: 2146-2151.

McGregor, W.C. 1986. Membrane Separations in Biotechnology. Marcel Dekker, Inc., New York.

Millipore Corp. 1997. Lit. No. CAU-1997.

Mistry, V.V., Metzger, L.E., and Maubois, J.L. 1996. Use of ultrafiltered sweet butter milk in the manufacture of reduced fat cheddar cheese. J. Dairy Sci. 79: 1137-1145.

Patel, R.S. and Mistry, V.V. 1997. Physicochemical and structural properties of ultrafiltered buffalo milk and milk powder. J. Dairy Sci. 80: 812-817.

Schweitzer, P.A. 1979. Handbook of Separation Technology. McGraw Hill., New York.

van Reis, R., Goodrich, E.M., Yson, C.L., Frautschy, L.N., Dzengeleski, S., and Lutz. 1997. Linear scale ultrafiltration. Biotechnol. Bioeng. 55: 737-746.

Table 1. Historical developments of membranes

Year	Developments of membranes
1748	Abbe Nollet–Water diffuses from dilute to conc.
1850	Matteucci, Cima, Schmidt–anisotropy of membranes
1866	Fick, Traube–artificial membranes(nitrocellulose)
1877	Pfeffer–quantitative measurements of diffusion
1877~1920	Van't Hoff, Gibbs–thermodynamics
1907	Bechhold–pore size control–ultrafiltration
1927	Sartorius Co.–membranes available commercially
1945	German scientists–methods for bacterial culturing
1956	Yuster predicts advent of RO using Gibbs equation
1957	USPH–officially accepts membrane procedure
1958	Sourirajan–first success in desalinating water
1960	Loeb–Sourirajan asymmetric membrane developed
1965	Non–cellulosic asymmetric membrnaes(hollow fibers)
1969	DuPnot hollow (fine) fiber B–9 permeator
1970	Thin–film composite(NS–100)
1977	Gas separations(Monsanto Prism Separators)

Table 2. Membranes and membrane system manufactures.

SCT, Alcoa Separations Technology
Ceramic Membranes Dept., PO Box 113,
65001 Tarbes, France

A/G Technology Corp.
34 Wexford St.
Needham, MA 02194, USA

Amicon Corp.,
17, Cherry Hill Drive
Danvers, MA 01923, USA

Asahi-Kasei
Hibiya Mitsui Bldg.,
1-2 Yurakucho, 1-Chome
Chiyoda-Ku, Tokyo, Japan

Berghof Membranetechnik GmbH
Harreststrasse 1, D-7412 Eningen
U.A., Germany

Brunswick Technetics
Membrane Filter Products,
4116 Sorrento Valley Blvd.,
San Diego, CA 92121, USA

Carre Inc.,
109 Debra St., PO Box 1555
Seneca, SC 29678, USA

Daicel
3-8-1 Toranomon Bldg, Kasumigasaki
Chiyoda-Ku, Tokyo, Japan

De Danske Sukker Fabrikker
6 Tietgensvej, PO Box 149, DK-4900
Nakskov, Denmark

Desalination Systems Inc.
1107 West Mission Ave,
Escondido, CA 92025, USA

Dorr-Oliver Inc.
77 Havenmeyer Lane
Stanford, CT 06904, USA

Filtron Technology Corp.
500 Main St., PO Box 119
Clinton, MA 01510, USA

Fluid Systems
10054 Old Grove Rd.
San Diego, CA 92131, USA

W. L. Gore & Associates Inc.
Membrane Products Div.
101 Lewisville Rd, PO Box 1550
Elkton, MD 21921, USA

Hoechst Aktiengesellschaft
Werk Kalle, D-2600 Wiesbaden 1
Germany

Koch Membrane Systems
850 Main Street
Wilmington, MA 01887, USA

Kuraray Company Ltd
12-39, 1-Chome, Umeda, Kita-Ku,
Osaka 530, Japan

Millipore Corporation
80 Ashby Road
Bedford, MA 10730, USA

Nitto Denko Corp.
Membrane Division, Mori Bldg,
3rd Fl., 31, 5-7-2 Kojimachi,
Chiyoda-Ku, Tokyo 102, Japan

Hydronautics
8444 Miralani Dr.
San Diego, CA 92126, USA

Osmonics Inc.
5951 Clearwater Dr.
Minnetonka, MN 55343, USA

PCI Membrane Systems Inc.
Laverstoke Mill, Whitchurch
Hampshire RG28 7NR, England

Rhone Poulenc Tech-Sep
Rue Penberthon, Saint-Maurice-de-
Beynost, BP 347-FO1703 Miribel
Cedex, France

Romicon Inc.
100 Cummings Park
Woburn, MA 01801, USA

Sartorius GmbH
Postfach 3243, Weender Landstrasse
94-108, D-3400 Goettingen, Germany

Schleicher & Schuell GmbH
D-3354, Dassel Kr.,
Einbeck, Germany

Schott Glaswerke
Geschäftsbereich Chemie
Produktgruppe Apparate-und
Anlagenbau, Postfach 2480,
Hattenbergstrasse 10, D-6500 Mainz 1
Germany

Wafilin BV
Bruchterweg 88, Post Box 5
7700 AA Hardenberg,
The Netherlands

Western Dynetics Inc.
1152 Tourmaline Dr.
Newbury Park, CA 91320, USA

Table 3. Distribution of scientific papers dealing with molecular membrane separations in food processing (1979-1983).

Food processing areas	Number of papers	
	Ultrafiltration	Reverse osmosis
Milk and milk products		
Cheese	53	3
Whey	40	13
Milk	25	5
Miscellaneous	12	6
Total	130	27
Other foods		
Fruit juices	17	9
Proteins	17	1
Wine	2	4
Egg	2	0
Sugar	4	0
Total	42	14

Table 4. Number, area, and application of hollow fiber cartridge ultrafiltration membranes in use at selected plants (start-up from 1977-1983).

Application	Europe			North America		
	Number of plants	Number of cartridges	Area (m ²)	Number of plants	Number of cartridges	Area (m ²)
Milk and whey	25	1222 ^a	2276 ^a	7	990 ^b	2370 ^b
Enzymes	12	229	526	9	606	1894
Fruit and vegetable juice	0	0	0	7	444	1056
Albumin	1	10	15	3	60	130

^aApplication to whey (estimated): number of cartridges, <27% of total; area, <13% of total.

^bApplication to whey (actual): number of cartridges, 85% of total; area, 84% of total.

Table 5. Composition of skim milk and 5:1 skim milk retentate selectively concentrated.

Component	Skim Milk (%)	Skim Milk retentate (%)	Concentration ratio
Fat	Trace	Trace	—
Total protein	3.3	16.7	5.1:1
Ash	0.80	1.9	2.4:1
Total solids	8.5	22.9	2.7:1
Lactose	4.5	4.3	—
Titrateable acidity	0.16	0.44	2.5:1
pH	6.6	6.6	—

Table 6. Composition of whole milk and 4:1 whole milk retentate selectively concentrated.

Component	Whole milk (%)	Whole milk retentate (%)	Concentration ratio
Fat	3.4	14.0	4.1:1
Total protein	3.2	12.3	3.9:1
Ash	0.7	1.4	2.0:1
Total solids	11.6	30.5	2.7:1
Lactose	4.4	2.8	—
Titrateable acidity	0.14	0.33	2.4:1
pH	6.6	6.6	—

Table 7. Effects of operating temperature on milk ultrafiltration.

Temperature (°C)	Effect
2-6°C	<ul style="list-style-type: none"> – increased viscosity (high pumping power consumption) – low flux – little microbial growth
15-45°C	<ul style="list-style-type: none"> – little protein denaturation – significant microbial growth – better flux
50-60°C	<ul style="list-style-type: none"> – good flux – lowered viscosity – low microbial growth – some whey protein denaturation

Table 8. Profit potential for UF cheese (basis: 100,000 kg milk/day).

	Feta	Mozzarella	Cheddar	Queso Fresco
Cheese yield (Kg)				
– Traditional process	13,700	9,930	10,360	11,432
– UF process	17,800	11,750	12,290	14,824
Extra yield/day (Kg)	4,100	1,820	1,930	3,392
Extra yield/day (%)	30	18.3	18.6	30
Cost of cheese (DKr/Kg)	12	20	22	15
Extra income (DKr/day)	49,200	36,400	42,460	50,880
Extra costs/day:				
– Milk Fat (DKr)	20,450	10,030	17,070	12,246
– Power for UF plant (KWH)	1,100	4,000	4,400	1,440
– Cost of power (DKr)	330	1,200	1,320	432
– Steam for cheese base	–	–	1,000	–
– Maintenance, incl. membranes	700	1,600	2,600	700
Total extra costs/day	21,480	12,830	21,990	13,378
Income-costs/day	27,720	23,570	20,470	37,502
Profit (DKr/year)	7,207,200	6,128,200	5,322,200	4,875,260

Fig. 1. Filtration spectrum showing the range of molecular separation.

Fig. 2. Phenomena of osmosis and reverse osmosis.

Fig. 3. Components separated by MF, UF, and RO processes.

Fig. 4. Tubular ultrafiltration pilot system manufactured by Koch/Abcor for food and dairy applications.

Fig. 5. Several tubular membrane elements housed together in its housing.

Fig. 6. Relationship between tube diameter and surface area: volume ratio of membrane systems. For comparison purposes, the approximate packing densities of spiral-wound and plate units are also shown.

Fig. 7. Top: Schematic of the principle of hollow fiber processing. Bottom: Ultrastructure of the cross section of a hollow fiber.

Fig. 8. Hollow fiber cartridges. H1(20.3 cm, 8 in), H10 and H15(63.8 cm, 25.1 in).

Fig. 9. Industrial hollow fiber cartridges from Ronicon in the standard 3"(76 mm) sizes. Left: The long cartridge. Middle: The short cartridge. Right and front: Short-short cartridge. Also shown are end cap adapters for connection to process piping.

Fig. 10. Ioplate membrane element of Dorr-Oliver. The membrane is placed on top of a mesh-like spacer in the permeate channel which is bonded to a plastic support plate. Also shown is the center channel for permeate collection and removal.

Fig. 11. Commercial plate and frame ultrafiltration system.

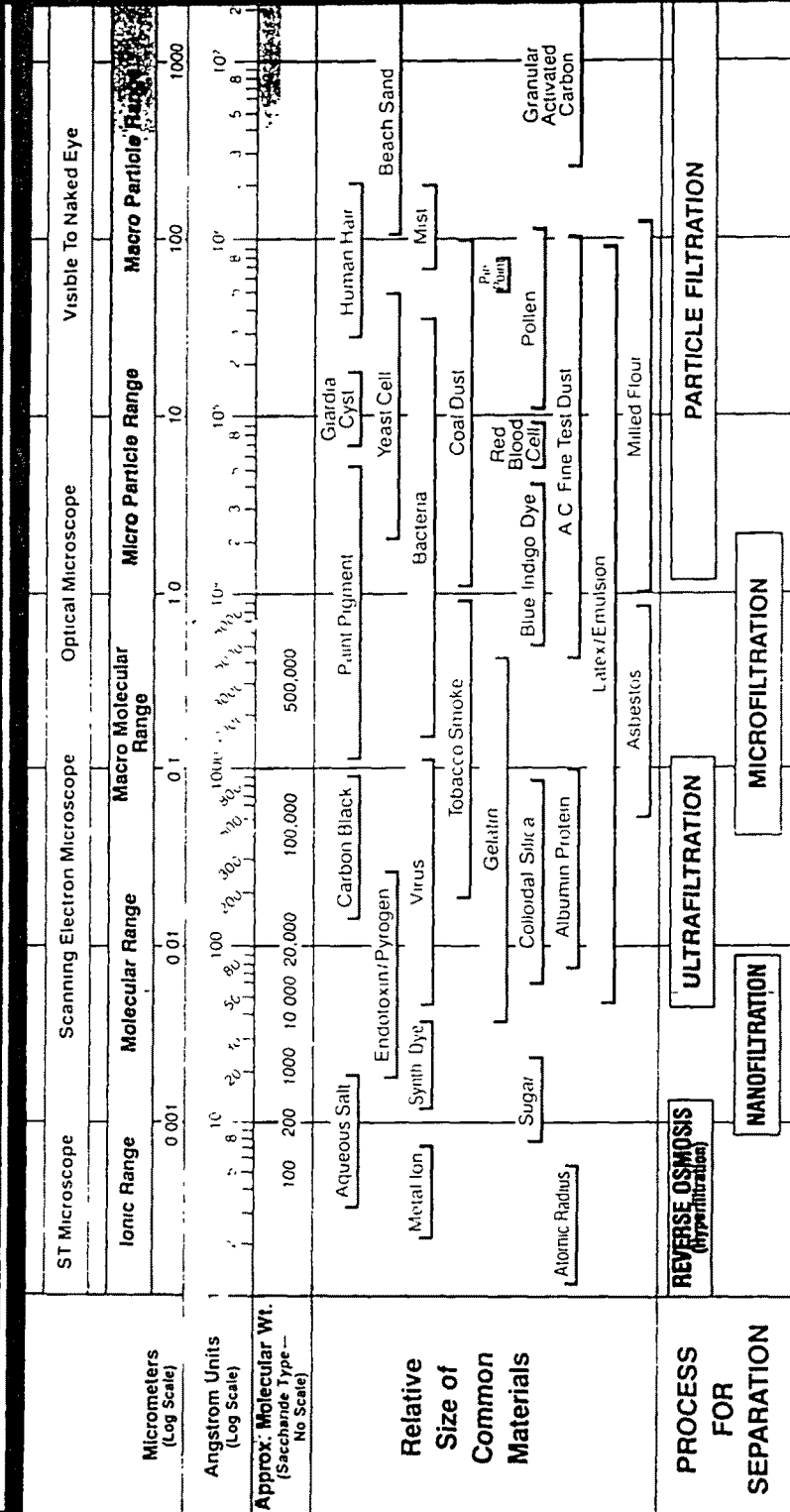
Fig. 12. Horizontal DDS plate and frame system for ultrafiltration, showing the replacement of individual membrane elements.

Fig. 13. Schematic of basic concept of the spiral wound module.

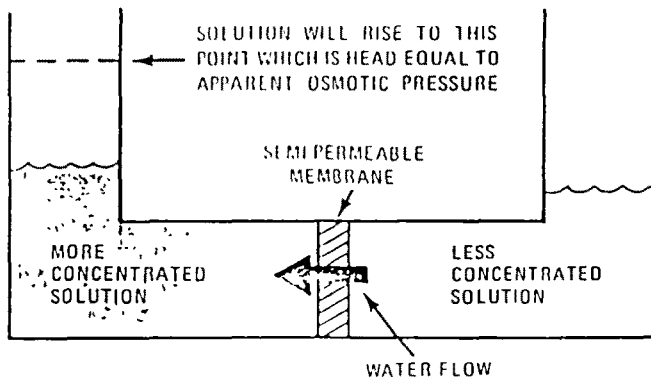
Fig. 14. Manufacture of Feta cheese by ultrafiltration.

Fig. 15. Process train for ultrafiltration of cheese whey.

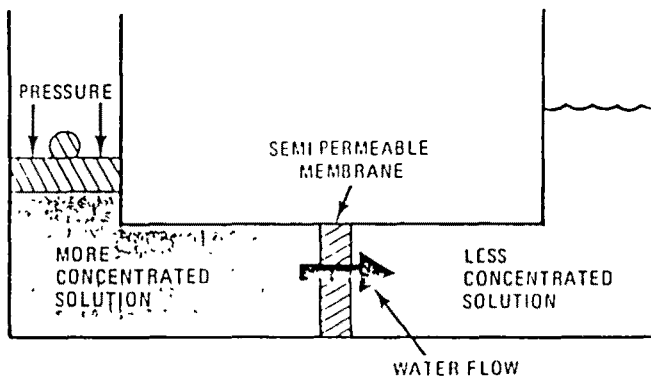
The Filtration Spectrum



Note 1 Micron (1 x 10⁻⁶ Meters) = 4 x 10⁻⁵ Inches (0.00004 Inches)
 1 Angstrom Unit = 10⁻¹⁰ Meters = 10⁻⁸ Micrometers (Microns)

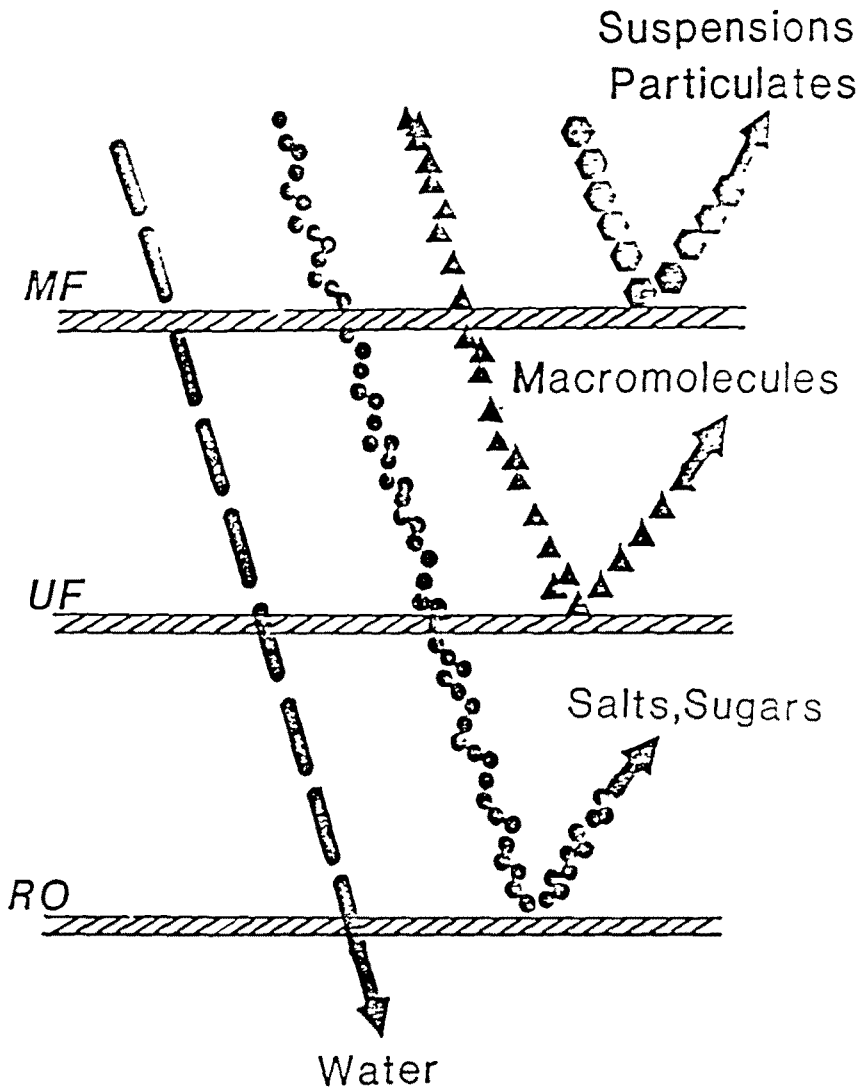


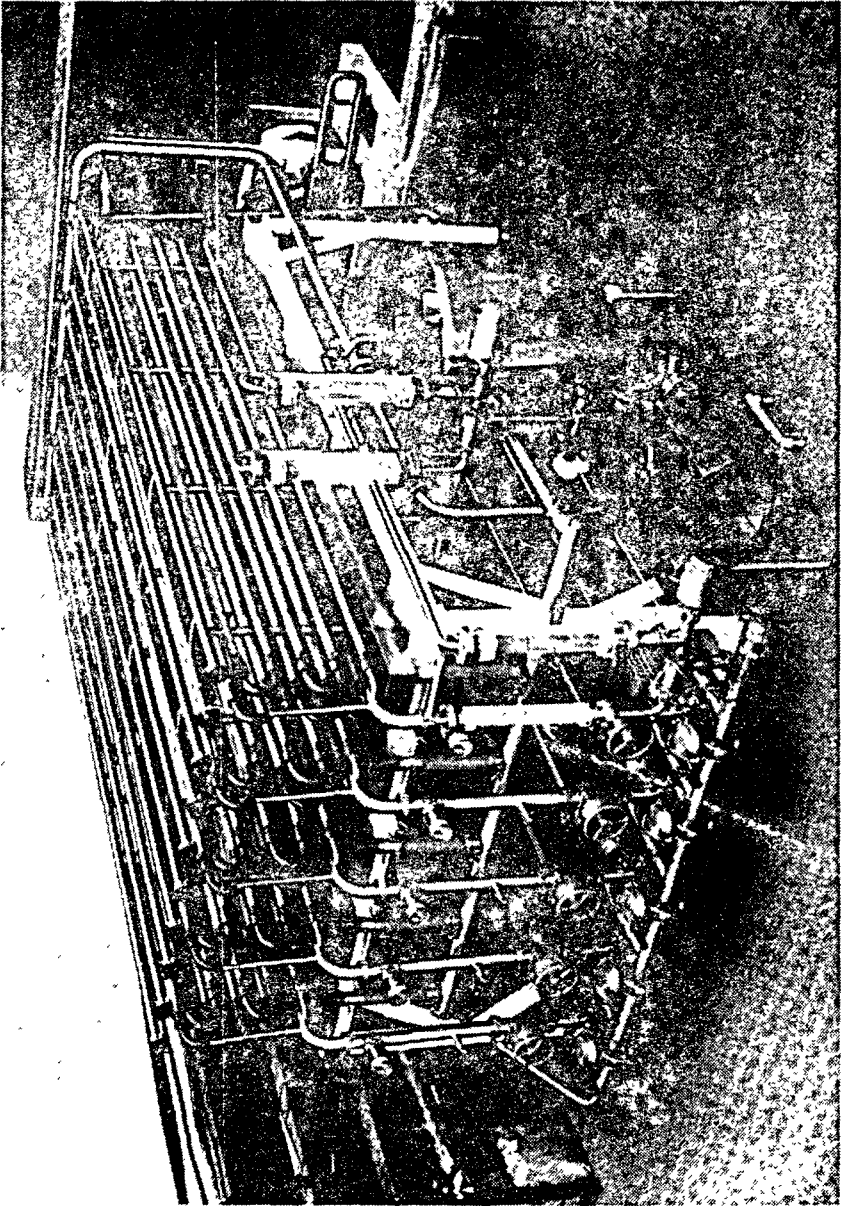
OSMOSIS

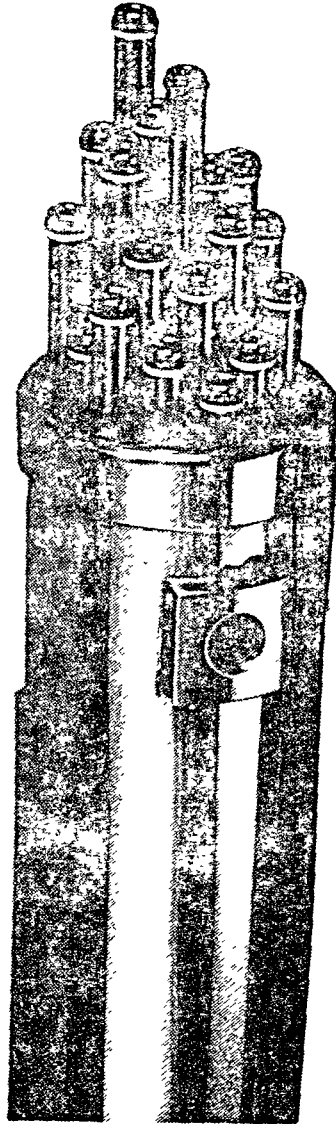


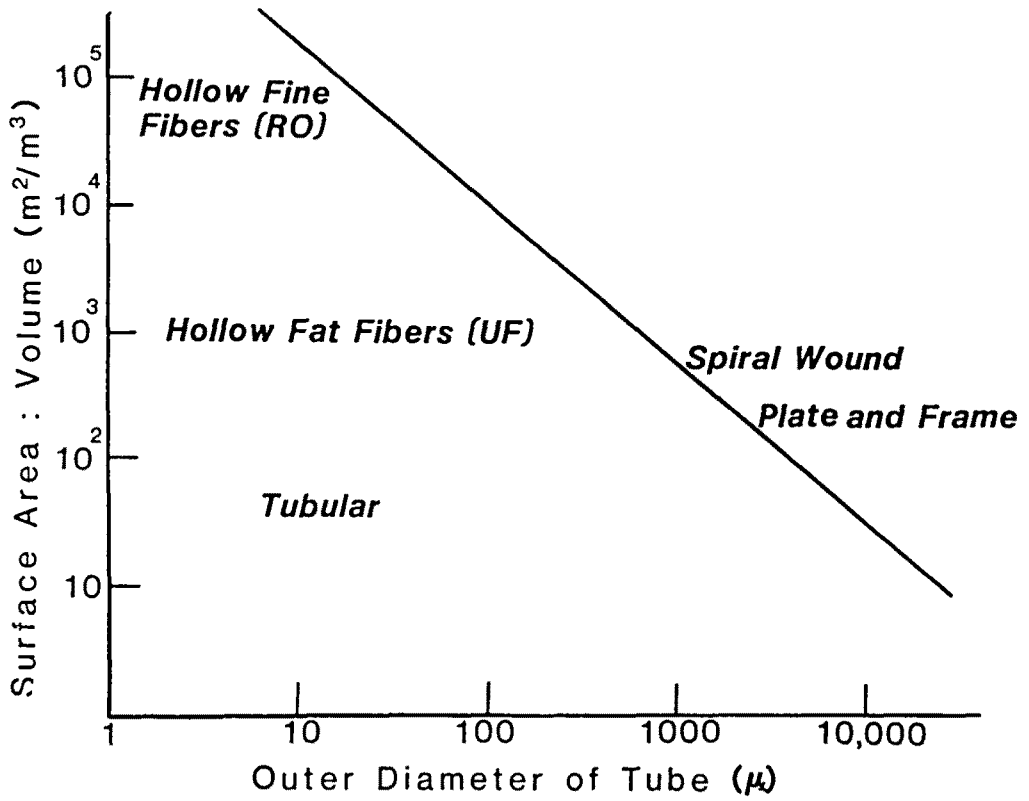
REVERSE OSMOSIS

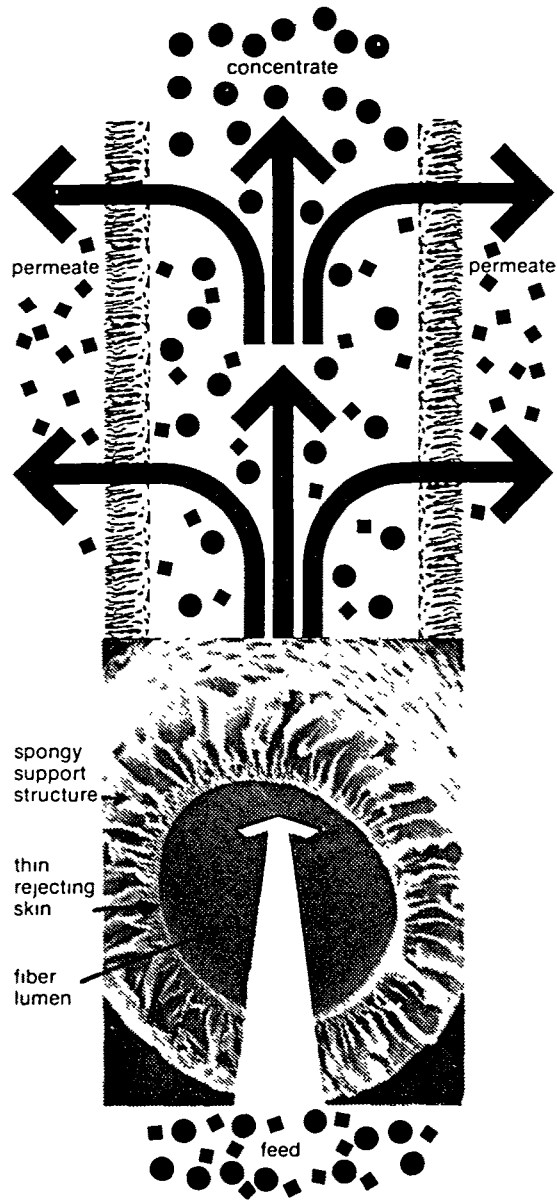
MEMBRANE SEPARATIONS











- High molecular weight solute (rejected by the membrane)
- Low molecular weight solute (not rejected by membrane)
- Solvent

