

폐수로 부터 연속한외여과법에 의한 단백질의 분리, 회수에 관한 연구

I. 조작압과 한계유속의 관계

공재열

부산수산대학 생물공학과

A Study on Recovery of Protein Concentrated from Cheese Whey Solution by the Continuous Ultrafiltration

I. Relation of operating pressure and permeate flux

Jai-Yul Kong

Dept. of biological Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan, 608-737, Korea

Abstract

In continuous ultrafiltration equipments with olefin type tubular membranes, mass transfer characteristics on permeate flux of waste cheese whey as the effect of cleaning membrane on the relation of both operating pressure and permeate flux was measured.

The flux recovery of cleaning membranes was appeared higher in the case of using exclusive cleanser for oil and fats than the ordinary ones.

The point at which the operating pressure independently starts is generally considered the optimum transmembrane pressure. In the system it occurred at $7\text{kg}/\text{cm}^2$ in the linear velocity $55.8\sim 27.9\text{cm}/\text{s}$.

On reducing the pressure from the maximum to the minimum, a remarked hysteresis effect was observed in operating pressure $0\sim 10\text{kg}/\text{cm}^2$ and this effect is due to the concentration polarization layer built up on the membrane surface, and it created on additional hydrodynamic resistance for transport of solvent and permeable solute.

서 론

식품 용액의 농축법(濃縮法)에는 증발법(蒸發法), 동결법(凍結法) 및 막분리법(膜分離法)으로 대별할 수 있으며, 이중 막분리법은 상온하의 조작이므로 증발법의 결점인 고온으로 인한 성분파괴, 휘발성 성분의 확산, 동결법의 결점인 변성을 일으키지 않고, 에너지 절약 등의 이점이 있어 유업을 중심으로 한 제품가공면에서 그 이용이 검토되고 있으며, 뿐만 아니라 식품공장에서 배출되는 폐수중에 함유되어 있는 당과 단백질 등의 유가물(有價物)의 회

수 및 폐수의 무해화 처리에도 매우 유용하다 하겠다.^{1,2)}

막분리법에는 크게 나누어 역침투법(逆浸透法, Reverse Osmosis Method)과 한외여과법(限外濾過法, Ultra Filtration Method)이 있으며, 전자는 저분자 용질의 분리에, 후자는 고분자 용질의 분리에 각각 사용되며 두 방법은 모두 막의 양측에 압력차를 주어 용매 또는 용질을 투과시킨다는 점에서 동일하나 역침투법에 있어서는 분자량외에 이와 막과의 상호 작용에 관계하는 물리·화학적 인자가 용질의 투과성에 영향을 주는데 대하여, 한외여과법에 있어서는 용질의 투과성은 분자를 체(Sieve)로 분급

하는 것과 같은 원리라 할 수 있다. 전술한 바와 같이 막분리법은 여타 농축법에 비하여 열조작에 의한 파괴 또는 변성하기 쉬운 식품, 단백질의 영양가, 식품 소재로서의 기능 특성이 우수한 단백질 생산 등의 많은 장점이 있는 반면 영양가가 풍부한 용액을 대상으로 하기 때문에 사용중에 미생물의 오염이 일어나기 쉽고 막의 성능이 저하되기 쉬운점 등이 문제가 되며, 주기적으로 살균 또는 세정을 하고는 있지만 처리액, 처리방법 및 효과에 관해서는 연구가 거의 없어 경험적 방법에 의존하고 있는 실정이므로, 이들의 현상론적 공학적 제 문제의 해결을 위한 이론적, 실험적 검토가 필요하다.

막분리 기술은 1950년대 미국에서 해수의 담수화를 위한 연구가 집중된 이래 많은 응용 연구가 이루어져, 특히 이방성막(異方性膜)³⁴⁾의 개발을 계기로 크게 발전하였다.

실제 응용면에 있어서의 연구 현황을 살펴보면 회분식 한외여과법(回分式限外濾過法)에 의한 단백질 추출액의 농축과 정제에 대한 연구로는 Cheryan (1977)⁵⁾과 Cheryan 등(1978)⁶⁾의 아크릴 비닐 공중합체막(共重合體膜)의 중공섬유 모듈(Hollow Fiber Module)을 이용하여 대두 추출액으로 부터 단백질 농축을, Lawhon 등(1976, 1978)^{7,9)}와 Hensley 등(1977)⁸⁾은 무기질을 처리한 복합막의 단관상 모듈(Single Tubular Module)을 사용하여 면실추출액 및 탈지 대두 추출액으로 부터의 단백질 농축, Olsen (1978)¹⁰⁾은 폴리술폰계막(Polysulfonyl Type)의 플레이트 프레임형 모듈(Plate Frame Module)을 사용하여 Fababean 추출액으로 부터의 단백질 농축에 대하여, Yan 등(1979)¹¹⁾이 테프론계 막의 관상 모듈(Tubular Module)을 이용한 우유로부터의 단백질 농축 등에 관한 연구가 있다.

단백질의 공급은 현재 식량문제 해결을 위한 가장 중요한 과제 의 하나로 동물성 단백질 및 이의 생산을 위한 사료를 대량 수입에 의존하고, 영해 200 해리 및 해양의 경제수역 선포시대의 도래에 즈음한 우리의 현실에서는 신단백질 자원의 개발 및 이용과 단백질 함유 폐수로 부터 단백질의 회수에 의한 식량자원의 절약 등의 당면 과제라 아니 할 수 없다.

이런 관점에서 한외여과법의 개발에 의해 기대되

는 효과로는 풍부한 단백질을 함유하고 있는 식물 종자등 신단백질 자원의 이용, 단백질 중에 함유하고 있는 생리적 불량성분, 이취물 등의 분리제거로 양질의 단백질 생산에 활용, 식품공장(예 : 두부, 치제 제조 공장 등)의 폐액으로 부터 단백질 회수로 식량자원의 절약, 그리고 무단백질 폐수화로 폐수 처리비 반감 및 수질 환경의 보존등에 기여하리라 확신하며 이의 연구 개발이 요망된다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 단백질의 분리도와 관련시켜 조작조건의 최적화를 목적으로 오래핀계 관상형막을 이용한 전순환방식의 막분리장치를 제작하여, 막투과유속에 미치는 세정효과의 영향 및 조작압력과 한계유속과의 상관관계를 측정 하였다.

재료 및 방법

막투과 이론 및 분리법

한외여과법에 있어서 용매 및 용질의 투과이론은 Katchalsky 등(1965)¹²⁾에 의해 막의 구조에 관계없이 비가역적과정의 열역학에 입각하여 유도되었으며, 전체의 체적유속(體積流束) J_v 및 용질의 투과유속 J_s 과의 관계는 다음과 같이 나타난다.

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \dots\dots\dots (1)$$

$$J_s = C_s(1 - \sigma)J_v + \omega \Delta \pi \dots\dots\dots (2)$$

단,

L_p : 막의 여과계수 [$cm^2 \cdot s / g$]

C_s : 막양면간의 용질농도의 평균 [g / cm^3]

ΔP : 막양면간의 압력차 [G / cm^2]

$\Delta \pi$: 막양면간의 침투압 [G / cm^2]

σ : 반사계수 [-]

ω : 용질투과계수 [s / cm]

식(1)중의 여과계수 L_p 의 역수에 상당하는 투과 저항은 막저항 R_m 과 겔층 저항 R_g 의 2개의 저항이 직렬로 되어있는 것으로 생각되므로 식(1)은 다음과 표현할 수 있다.

$$J_v = (\Delta P - \sigma \Delta \pi) / (R_m + R_g) \dots\dots\dots (3)$$

여기서 농도 분극층에 있어서의 고분자 용질 이동의 측면에서 투과유속을 검토하기로 한다.

농도분극층(濃度分極層)에 있어서의 용질은 전체 적유속 J_v 에 의해 막면을 향해 이동함과 동시에 농

도가 높아진 용질이 확산현상(擴散現象)에 의해 역 방향으로 이동하는데, 이때 이 양자의 차가 용질의 투과유속이므로, 이때의 물질수지식(物質收支式)은 다음과 같다.

$$J_s = C_s J_v - D \frac{dC_s}{dx} \dots\dots\dots (4)$$

단,

D : 확산계수 [cm²/s]

x : 막면으로부터의 거리 [cm]

C_s : 용질의 농도 [g/cm³]

식(4)에 경계조건을 주어서 풀면

$$J_v = k \ln \frac{C_2 - C_3}{C_1 - C_3} \dots\dots\dots (5)$$

단,

k : 경막물질 이동계수 [cm/s]

식(5)중의 k는 경계층 중의 용질의 확산계수와 경계층의 두께에 관계하고 있으며, 점성 및 막부근의 흐름의 상태에 따라 영향을 받는 정수이다.

이상에서 주지하는 바와 같이 한외여과법을 이용한 단백질과 같은 고분자용질을 분리할 경우에는 조작압, Gel농도 및 침투압 그리고 물질이동계수가 관여하고 있음을 알 수 있다.

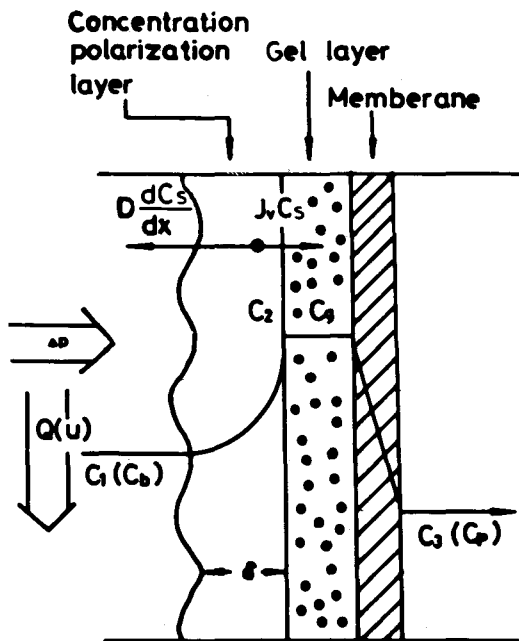


Fig. 1. Gel polarization model.

실험장치

실험에 사용할 막모듈(membrane module)은 직경 1.15cm, 길이 260cm의 플라스틱제로 원관의 내벽에 막이 장착되어 있어 가압에 의해 투과액이 관외로 투과하도록 만든다. 막의 재료는 오레핀계 관상형막으로 내열온도(耐熱溫度) 10~50℃, 내압(耐壓) 1~10kg/cm², pH는 1~3, 분획분자량(分劃分子量) 100,000과 20,000의 2종을 사용하며, 유효막면적(有效膜面積)은 932cm² 정도이다. 이 장치의 특징은 투과액 및 농축액을 연속적으로 공급액조에 리사이클하는 전순환방식(全循環方式)으로, 막면에 공급되는 용액의 조성은 항상 일정하게 유지할 수 있다는 점이다.

온도조절은 모듈의 출구의 온도를 제어하므로 소정의 온도를 얻을 수 있으며 미생물 등에 의한 변

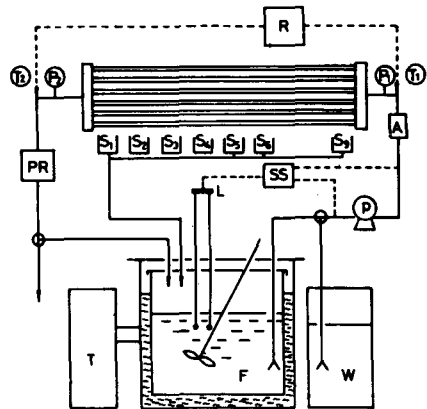


Fig. 2. Schem of experimental apparatus.

A : accumulator F : feed tank L : level indicator
M : membrane module P : pump PR : pressure regulator R : recorder S : safety switch S₁₋₉ : sampler
P₁ P₂ : pressure gauge T₁ T₂ : thermocouple

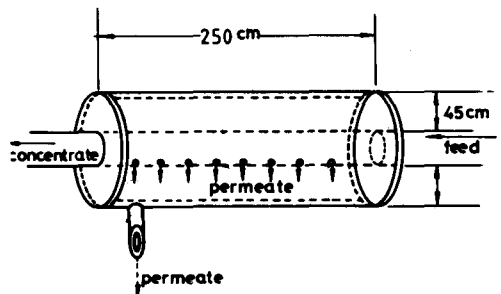


Fig. 3. Sampler.

질을 막고자 낮은 온도를 유지하였다.

장치의 개요도를 Fig. 2,3에 표시했다.

시료 및 용질분석법

식품폐액의 모의용액으로 치즈해건조분을 탈이온수에 농도 0.1~16%정도로 용해회석하여 공시한다. 용액중의 당은 대부분이 유당(乳糖)이고 다른당은 미량이므로 전당량을 안드론 황산법(Anthrone Sulfuric acid method)으로 정량하여 유당량으로 환산하고, 단백질은 투과액이 투명(탁도=0)하므로 자외선 흡수 스펙트럼법(ultraviolet spectrometry), 지방은 속스레법(Soxhlet extract method)으로 정량했다.

세정법

알칼리세제(SCAT-20X)와 효소세제(Targ-A--Zgme)를 적당비율로 혼합하여 압력가변하에 통수세정(通水洗淨)과 세제세정(洗劑洗淨)을 반복조합하면서 세정했다.

결과 및 고찰

세정효과 및 보정

막의 투과유속은 사용회수에 따라 저하하므로, 한번 사용한 막은 수세(水洗)하여도 시험전의 투과유속 만큼은 회복하지 않는다(Fig. 4). 그러므로 Table 1과 같은 세정방법을 행하였다.

Table 1의 세정방법중 (2)단계에서는 세제를 바꾸어 사용하였으며 (6)단계에서는 물의 투과속도 $J_w(n)$ 을 측정하고, 최초의 투과속도 $J_w(o)$ 와의 비를 회복율(回復率)로 하여 세정효과를 조사한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

$$r = \frac{J_w(n)}{J_w(o)} \dots\dots\dots (6)$$

단,

$J_w(o)$: 사용전 막의 투과유속 [g / s · cm²]

$J_w(n)$: n회 사용후 막의 투과유속 [g / s · cm²]

Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 막의 투과유속이 저하하는 것은 용액중에 포함되어 있는 용질에 의하여 투과성이 나빠지기 때문이라 생각되며, Fig. 5중의 ●은 유지전용세제(油脂專用洗劑)를 사용하였

기 때문에 높은 회복율을 나타내었다. 그러므로 회복율을 저하시키는 원인은 용액중의 유지분(油脂分)의 영향임을 알 수 있다.

한계유속

앞에서 설명한 장치를 이용하여 Cheese whey액

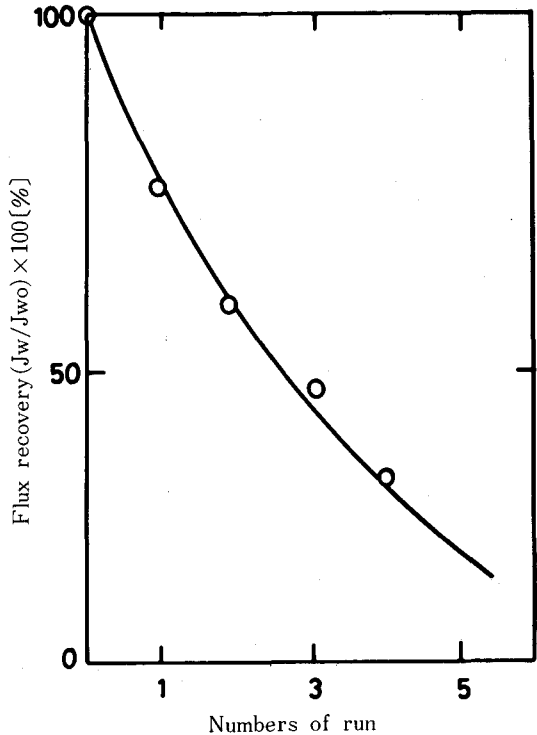


Fig. 4. Irreversible flux decrease (membrane module was washed with tap and deionized-distilled water, and no detergent was used).

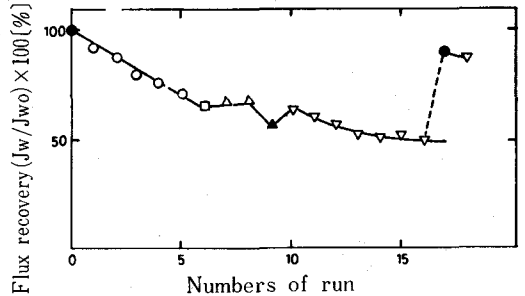


Fig. 5. Irreversible flux decrease: Module was washed with enzyme detergent ○, kitchen cleanser ▲, home cleanser □, alkaline cleanser △, alkaline cleanser—enzyme detergent ▽, and other kitchen cleanser ●.

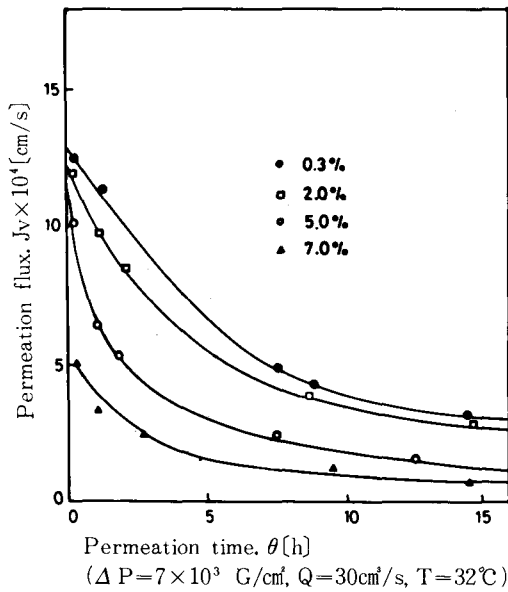


Fig. 6. Change of flux with permeation time.

을 한외여과하면 Fig. 6에 표시한 바와 같이 경시적으로 투과유속은 저하하며 일정시간이 경과하면 정상상태에 도달한다.

이 정상상태의 투과유속 $J_{v\infty}$ 를 조작압력에 대하여 프롯트 한 것이 Fig. 7, Fig. 8이다. Fig. 7은 관내선속도(管内線速度)가 55.8 [cm/s]이고, Fig. 8은

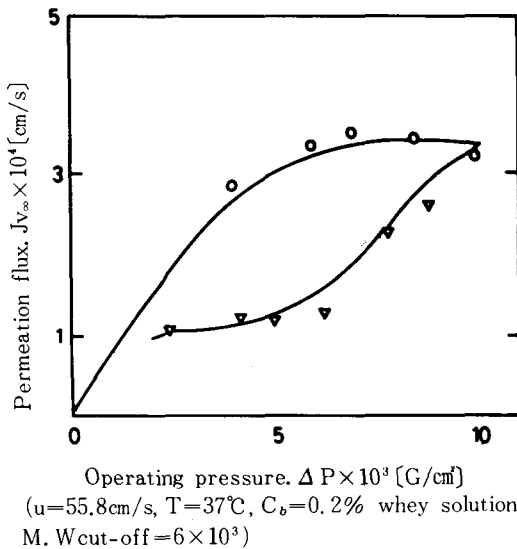


Fig. 7. Effect of operating pressure on permeation flux and its hysteresis.

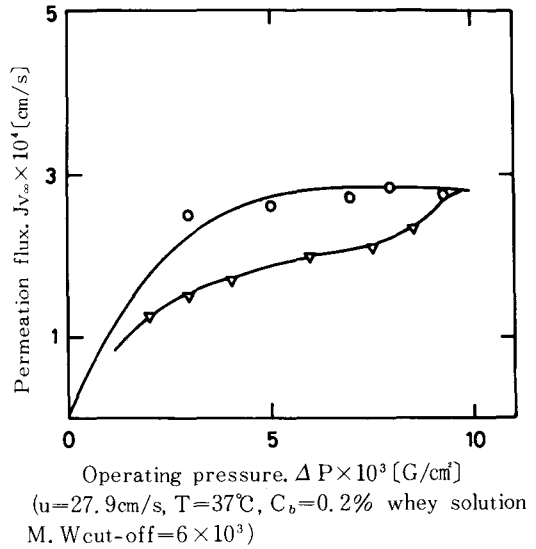


Fig. 8. Effect of operating pressure on permeation flux and its hysteresis.

27.9 [cm/s]이며 그외의 조건은 동일하다. 두 그림에서 상측의 곡선은 압력을 상승시킨 경우이고 약 7kg/cm² 이상에서는 투과유속이 조작압력에 의존하지 않고 일정한 값을 나타내었다. 이러한 한계유속이 존재하는 것은 정상상태에서 (3)식의 투과저항 사이에 $R_g \gg R_m$ 이 성립하며 Gel층의 저항 R_g 가 압력차 ΔP 에 비례하여 증가하기 때문으로 생각된다.

또한 압력의 증가방향과 감소방향간의 투과유속이 다른 이력현상(履歷現象)을 나타내었는데 이것은 Cheryan 등이 분획분자량(分割分子量) 50,000의 중공섬유로서 대두추출액을 처리한 경우와 동일하였다. 이러한 이력현상은 막부근에서 용질의 농도가 점차로 증가하고 일정농도 이상에서 Gel층이 형성되기 때문이다.

요 약

한외여과법을 이용한 식품 폐액의 단백질 분리, 회수에 관한 조작조건의 최적화를 위하여 cheese whey의 투과유속에 대한 세정효과의 영향과 조작압과 한계유속의 상관관계를 측정하여 다음의 결과를 얻었다.

세정의 효과로부터 유지 전용세제를 사용한 경우

가 막의 투과유속의 회복율이 가장 높았으므로 whey 중에 소량 함유되어 있는 유지분이 막의 투과유속의 저하에 큰 영향을 미침을 알 수 있었고, cheese whey를 한외여과법에 의하여 농축, 분리하는 경우 사용압력범위 1~10kg/cm²에서 분획분자량 100,000인 막을 사용하는 경우 조작압력 약 7kg/cm²에서 한계유속에 달하였으며, 그 이상으로는 압력을 가하여도 투과유속은 상승하지 않았다. 또한 이력현상의 존재도 고려하여 볼 때 과도한 압력은 한외여과의 경우 투과유속의 상승에 효과가 없음을 알 수 있었다.

본 연구의 일부는 1987년도 한국과학재단 연구비에 의하여 이루어진 것임을 밝히고 지면을 빌어 사의를 표합니다.

문 헌

1. 大失晴彦編(著) : 逆浸透法 限外濾過法 II 應用, 辛書房, 東京(1976).
2. 伊藤健介, 神武正信 : 化學と生物, 16, 708(1978).
3. McKinney, R. Jr. : Separation and purification method, 1, 33(1972).
4. Baker, R.W., Eirich, F.R. and Strathmann, H. : Low pressure ultrafiltration of sucrose and raffinose solutions with anisotropic membranes, Phys. Chem., 76, 238(1972).
5. Cheryan, M. : Mass transfer characteristics of hollow fiber ultrafiltration of soy protein systems, J. Food Process Eng., 1, 269(1977).
6. Cheryan, M. and Schlessler, J.E. : Performance of a hollow fiber system for ultrafiltration of aqueous extracts of soybeans, Lebensm.-Wiss.-u.-Technol., 11, 65(1978).
7. Lawhon, J.T., Mulsow, D., Cater, C.N. and Mattil, K.F. : Production of protein isolates and concentrates from oilseed flour extracts using industrial ultrafiltration and reverse osmosis systems, J. Food Sci., 42, 389(1977).
8. Hensley, D.W., Lawhon, J.T., Cater, C.M. and Mattil, K.F. : A study of factors affecting membrane performance during processing of cottonseed protein extracts by ultrafiltration, J. Food Sci., 42, 812(1977).
9. Lawhon, J.T., Hensley, D.W., Mulson, D. and Mattil, K.F. : Optimization of protein isolate production from soy flour using industrial membrane systems, J. Food Sci., 43, 361(1978).
10. Olsen, H.S. : Continuous pilot plant production of bean protein by extraction, centrifugation, ultrafiltration and spray drying, Lebensm.-Wiss.-u.-Technol., 11, 57(1978).
11. Yan, S.N., Hill, C.G.Jr. and Amundson, C.H. : Ultrafiltration of whole milk, J. Dairy Sci., 62, 23(1979).
12. Katchalsky, A. and Curran, P.F. : Non-equilibrium thermodynamics in biophysical, Harvard Univ. Press(1965).
13. Kozinaki, A.A. and Lightfoot, E.N. : Protein ultrafiltration. A general example of boundary layer filtration, AIChE J., 18, 1030(1972).
14. Lee, D.N. and Merson, R.L. : Prefiltration of cottage cheese whey to reduce fouling of ultrafiltration membranes, J. Food Sci., 41, 403(1976).
15. Kozinski, A.A. and Lightfoot, E.N. : Ultrafiltration of proteins in stagnation flow, AIChE J., 17, 81(1971).
16. McDonough, F.E. and Mattingly, W.A. : Pilot-plant concentration of cheese whey by reverse osmosis, Food Technol., 24, 194(1970).
17. May, R.F. and Hill, C.G.Jr. : Use of ultrafiltration/ reverse osmosis systems for the concentration and fractionation of whey, J. Food Sci., 36, 14(1971).

(Received October 19, 1985)