

한외여과에 의한 다시마 정미성분 분리에 대한 연구

이호봉 · 이승렬 · 장영상 · 신재익

농심 기술개발연구소

Studies on the Separation of Taste Components from Sea Tangle (*Laminaria japonica*) Extract by Cross Flow Ultrafiltration

Ho-Bong Lee, Seung-Ryeol Lee, Young-Sang Chang and Zae-Ik Shin

Nong Shim Research and Development Center, Kunpo

Abstract

This study was aimed to optimize the required condition for recovering the low soluble taste component obtained from sea tangle extract using ultrafiltration, and to investigate effects of membrane type, temperature, transmembrane pressure and flow rate respectively. We also compared relationship between the profile of permeate flux and the recovery yield of taste component under the selected optimal condition using ultrafiltration and diafiltration. Hydrophobic GR 51 PP membrane kept higher average permeate flux than hydrophilic FS membrane, and average permeate flux also had increasing tendency in relation to rising flow rate but it showed limit value of 3.7 l/min. Average permeate flux decreased as transmembrane pressure increased but it showed little change with rising temperature. Investigation upon average permeate flux, total dissolved solid and recovery yield of taste components using ultrafiltration and diafiltration resulted in relatively higher recovery yield in ultrafiltration. Compared ultrafiltration and diafiltration, average permeate flux was lower in ultrafiltration.

Key words: sea tangle extract, fouling, ultrafiltration, diafiltration

서 론

한외여과는 분리막의 양쪽에 압력차이를 주어 분자형 태와 크기에 따라 혼합물로부터 용질을 분리하는 단위 공정으로, 식품공업에서 분리, 농축 등에 사용되고 있다. 한외여과막은 분리기능을 갖는 표면활성층과 이를 지지하는 층으로 구성된 비대칭 세공막으로 표면활성층의 경우 20~200 Å 정도의 미세공을 지니고 있어 수용액 중의 저분자물질과 고분자물질을 분리하는 기능을 갖고 있는데 분리막 공정에서 투과능은 용질과 분리막 소재의 물리화학적 상호작용에 의해 결정된다. 최근에는 막분리 기술을 분리, 농축, 정제 공정에 이용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있으나 산업적인 규모로의 이용은 막 표면에서의 용질 흡착에 따르는 Sublayer의 형성과 fouling 현상으로 인한 투과속도의 급격한 감소로 인해 제약을 받아 왔다¹⁾. 분리막의 fouling 현상은 여과압력, 공급액의 유속 및 점도, 운전온도 등의 조건에 상당한 영향을 받으므로 이들의 영향을 고려하여 줄으로써 분극현상이나 fouling의 발생을 최소화할 수 있다^{2) 6)}. 또한 분극현상이 적게 일어나는 합성 고분자막이 개발됨에

따라 투과유속의 감소 문제를 해결하므로써 그 응용범 위가 점차 확산되고 있다^{7) 11)}. 한편 지속적인 물의 공급없이 한외여과를 실시하여 저분자 물질과 고분자 물질을 분리하는 회분식 공정에서 Feed의 점도 증가로 인해 투과유량이 감소하는 경우가 발생하는데 이를 해결하기 위해 Diafiltration을 실시하는 경우가 있다. 즉, 높은 투과유량을 유지하면서 투과액으로 용질의 회수율을 증가시킬 목적으로 회분식 막분리와 Diafiltration을 결합하는 방법을 실시한다.

본 연구는 다시마의 열수추출물로부터 한외여과에 의해 다시마의 정미에 관여하는 저분자량의 물질인 아미노태질소, 환원당, 핵산관련물질의 회수시 Fouling 현상에 영향을 미치는 공정상의 인자인 온도, 압력, 유속의 변화를 조사하여 최적 운전조건을 선정하고, 이 조건하에서 한외여과를 실시하여 정미성분의 회수율을 측정한 후, 높은 투과유량을 유지하면서 이들 정미성분의 회수율을 증가시킬 목적으로 Diafiltration, 한외여과-Diafiltration 각각을 실시하고 그 효과를 비교 검토하는데 있다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 다시마 추출물은 다음과 같이 제조하였다. 즉, 다시마 분말과 12배(v/w)의 물을 reflux

Corresponding author: Ho-Bong Lee, Nong Shim Research and Development Center, 203-1, Dangjeong-Dong, Kunpo-Si, Kyung Ki-Do, 435-030

Table 1. Chemical compositions of hot water extract of sea tangle

Total solid contents, (w/w)	3.85%
NaCl contents, (w/w)	14.0%
Total reducing sugars	2685.76 mg%
Amino type nitrogrn	2521.59 mg%
5'-Mononucleotides	
5'-AMP	4.165 mg%
5'-GMP	3.497 mg%
5'-IMP	2.812 mg%

condenser가 설치된 추출조에 넣고 60~65°C로 유지하면서 교반 추출 후, 원심분리한 상등액을 실험용으로 사용하였다. 그 화학적 조성은 Table 1과 같다.

Membrane system 및 막의 선정

본 실험에 사용된 한외여과장치는 Plate and frame type의 module을 갖는 system(DDS, Denmark)으로서, 막 면적은 0.0336 m²이었다. 사용된 막은 FS 81 PP(polymer fluore), FS 61 PP, GR 51 PP(polysulfone), FS 40 PP 네 종류로서 분획분자량은 각각 6,000과 20,000 그리고 50,000과 100,000이었다. 한편 Membrane processing은 Fig. 1과 같이 실시하였다. 공급액은 실험이 진행되는 동안 계속하여 교반을 실시하였으며, 항온 Circulator를 열교환기와 연결시켜서 Module로 들어가기 전에 온도를 일정하게 유지하였다. Diafiltration을 실시할 경우에는 투과유속과 동일한 유속으로, 물이 공급액으로 들어가도록 Peristaltic pump를 이용하여 물을 계속 부가하였다. 각 조건하에서 실험이 완료된 후에는 물과 세정액인 Rodanplus(DDS, Denmark)를 이용하여 초기 Water flux가 회복될 때까지 충분히 세정하였다.

수율 및 환원당의 정량

수율은 추출물의 고형분 함량에 대한 투과액의 고형분 함량 퍼센트로 나타내었으며 환원당은 DNS 방법⁽¹²⁾으로 분석하였다.

아미노태질소 및 핵산관련물질의 정량

추출물내의 아미노태질소 함량은 DL 40 GP Memotitrator(Mettler, Sweden)을 이용하여 분석하고, 핵산 관련 물질 함량은 Ryder⁽¹³⁾와 Lee 등의 방법⁽¹⁴⁾을 병용하여 HPLC(Waters model)로 정량한 후 AMP, GMP, IMP의 함으로 나타내었다.

투과유량(Permeate flux)의 계산

$$J = V/A \times t$$

V : 시간 t에서 투과액 부피
A : 막의 면적
t : 운전시간

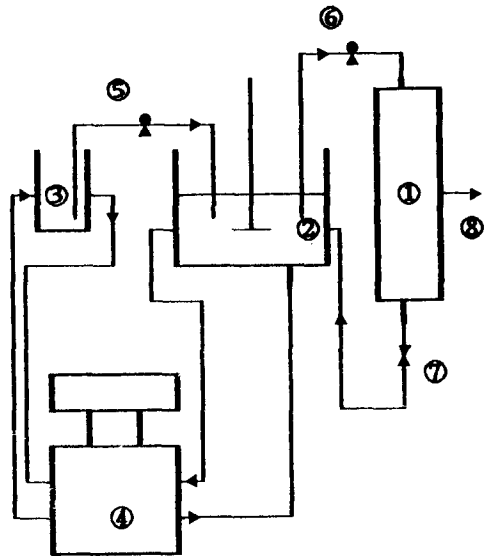


Fig. 1. Simplified flow diagram of cross flow ultrafiltration and diafiltration

①: U/F module, ②: feed tank, ③: water reservoir, ④: heat exchanger, ⑤: peristaltic pump, ⑥: U/F pump, ⑦: U/F valve, ⑧: permeate

J : 투과유량

회수율(Recovery yield)의 계산

투과액으로 회수되는 각 성분의 회수율⁽²⁾은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Recovery yield}(\%) = C_p/C_f \times 100$$

C_p : 투과액의 고형분 함량

C_f : 처리액의 고형분 함량

Fouling index의 계산

Permeate flux의 형태가 전형적인 log 형태를 나타낼 경우 Kuo와 Cheryan⁽¹¹⁾이 제시한 Fouling model에 따라 Fouling index를 계산하였다.

$$b = (\log J_1 - \log J_t) / \log t$$

b : Fouling index

J₁ : Permeate flux at t = 1 min

J_t : Permeate flux at time t

t : Operation time

결과 및 고찰

막의 선정

다시마 열수추출물로부터 정미성분의 분리에 적합한 막을 선정하고자 120분간 투과유량의 변화를 살펴본

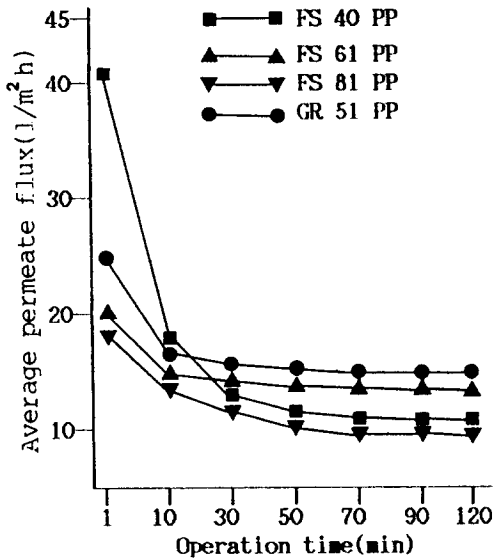


Fig. 2. Comparison of permeate flux profiles of four membranes

Feed concentration: 3.85%, pressure: 0.5 bar, flow rate: 1.6 l/min, temperature: 30°C

결과 Fig. 2와 같다. 즉, 초기 10분 동안에 투과유량이 급격히 감소하는 현상을 보이고 있는데 이러한 현상은 무기염류나 당류 또는 단백질 및 다당류 등의 용질이 막의 미세공 내부에 침전되거나, 막표면에 흡착되어 발생한다는 Maubois⁽¹⁵⁾의 보고에서와 같이, 다시마 열수 추출물 내에도 다량의 NaCl과 당질이 존재하는 것으로 볼 때 이들이 초기 투과유량 감소에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 또한 초기의 투과유량의 변화를 보면 막의 분획분자량이 클수록 투과유량이 증가하는 경향을 보였으나 그 이후부터는 FS 40 PP membrane의 경우 급속한 감소현상을 나타내고 있는데 이는 다시마 열수 추출물내 존재하는 알긴산의 분자량이 Glucuronic acid로 환산할 경우 약 42,000~160,000인 것을 고려할 때 이 물질이 FS 40 PP membrane의 미세공의 급격한 막힘에 원인이 되기 때문으로 추측된다. 또한 30분 이후부터는 투과유량의 Steady-state한 상태가 계속 유지되는 경향을 보이고 있는데, 이는 Kuo와 Cheryan⁽¹¹⁾이 제시한 fouling 이론에서와 같이 Membrane 표면에 Sublayer의 형성과 제거 속도가 일정하게 유지되기 때문으로 생각된다. 본 실험에서는 초기 투과유속은 낮으나 전반적으로 투과유량이 높게 유지되는 GR 51 PP membrane을 이용하여 실험을 진행하였다.

투과유량에 대한 Flow rate의 영향

Flow rate는 한외여과 장치의 control panel에 부착된 펌프의 속도 조절계를 일정하게 하고 Outlet 부위에서 부피를 측정하여 측정시간에 대해 결정하였다. 투과유

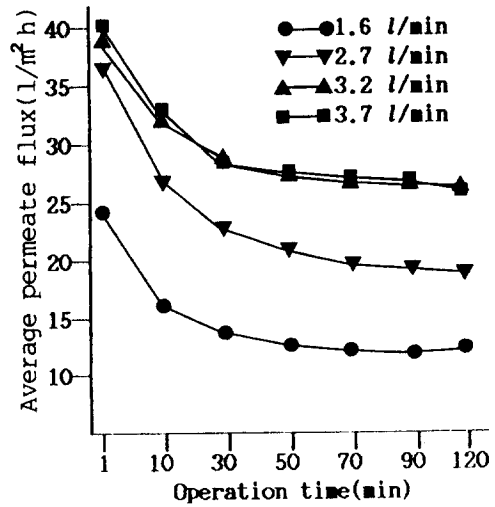


Fig. 3. Effect of flow rate on the permeate flux decline

Feed concentration: 3.8%, pressure: 0.5 bar, temperature: 30°C

Table 2. Effect of flow rate on fouling model parameters

Flow rate (L min ⁻¹)	J ₁ ⁽¹⁾ (L m ⁻² h ⁻¹)	J ₁₂₀ ⁽²⁾ (L m ⁻² h ⁻¹)	Fouling Index
1.6	23.60	17.53	0.14026
2.7	36.10	19.79	0.12556
3.2	39.19	26.06	0.08555
3.7	40.03	24.26	0.10464

¹⁾Permeate flux at t=1 min

²⁾Permeate flux at 120 min

량에 대한 Flow rate의 영향을 살펴보기 위해 일정한 압력, 온도 및 농도하에서 실시한 실험결과를 Fig. 3과 Table 2에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 투과유량의 변화는 전형적인 fouling profile 따르고 있으며, Flow rate가 증가함에 따라 투과유량도 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 Flow rate의 증가는, 결국 shear rate를 증가시키고 이로 인해 용질의 분리막과의 접촉능도 커지며 막표면에서 형성되는 Sublayer의 제거도 촉진되기 때문으로 사료된다. 그러나 Flow rate를 3.2 l/min⁻¹에서 3.7 l/min⁻¹로 증가시킬 경우 Flux의 증가 효과를 보이지 않아 이 때의 flow rate를 한계값으로 하였다. Table 2는 fouling의 진행 정도를 나타낸 값으로서 비교적 Flow rate가 높을수록 fouling은 낮은 경향을 보였다.

투과유량에 대한 온도의 영향

Flow rate와 농도 및 압력을 일정하게 유지시키고, 30°C~50°C까지 온도를 증가시키면서 이에 따르는 투과유

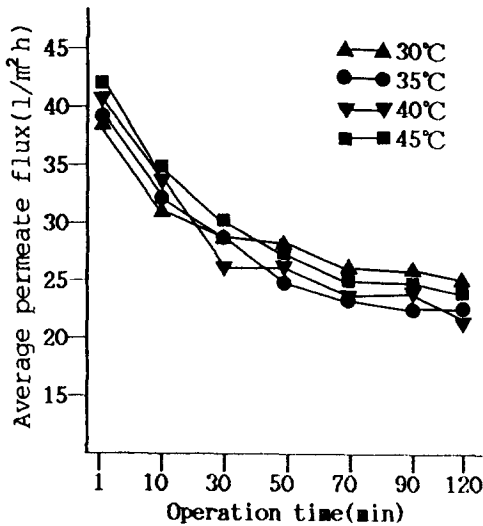


Fig. 4. Flux profile depending on temperature changes

Feed concentration: 3.85%, pressure: 0.5 bar, flow rate: 3.2 l/min

량의 변화를 조사한 결과는 Fig. 4와 같다. 일반적으로 온도의 증가는 용액의 점도가 감소시키고 용해도를 증가시키므로서 용질확산을 촉진시키는 것으로 설명될 수 있다. 본 실험의 경우에도 초기 투과유량은 온도가 상승함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있으나 시간이 경과함에 따라, 30°C~50°C의 범위에서는 유량 변화에 큰 영향을 미치지 않았다. 따라서 온도 증가에 따르는 유량의 증가효과를 기대하기 어렵고, 에너지 비용을 고려하여 30°C에서 한외여과를 실시하였다.

투과유량에 대한 Transmembrane pressure의 효과

투과유량에 대한 Transmembrane pressure 효과를 조사한 결과는 Fig. 5와 같다. Taddei⁽²⁾에 따르면 투과유량은 Transmembrane pressure가 증가함에 따라 높아지나 용액의 점도와 막저항 그리고 Sublayer 형성에 따른 저항에 의해 감소한다고 하였다. 본 실험의 경우에도 Transmembrane pressure가 증가함에 따라 초기 투과유량은 증가하는 경향을 보였으나 Steady-state 상태에서는 오히려 감소하는 현상을 보였다. 이는 압력의 증가에 의해 막표면에 형성된 Sublayer의 압밀화가 발생하고 Gel 층에 의한 저항이 증가하므로써 전반적인 투과유량의 감소가 나타날 수 있다는 Patel⁽³⁾의 보고에 의해 설명될 수 있다. 본 실험에서는 0.5 bar 이상의 압력 증가시 투과유량의 증가 효과는 없었다.

Diafiltration 효과

물의 공급없이 한외여과에 의해 혼합물을 분리하는 경우, 공급액은 계속 농축되며 이로 인해 용액의 점도가

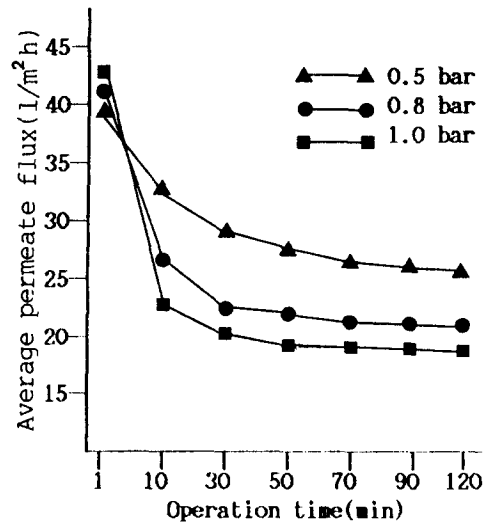


Fig. 5. Effect of transmembrane pressure on the permeate flux

Feed concentration: 3.85%, temperature: 30°C, flow rate: 3.2 l/min

증가하고 분리막의 fouling 정도가 심해져 투과유량 및 용질의 확산이 급격히 감소되는 경향이 나타난다. 이러한 문제점을 해결하고 투과액으로 용질의 회수율을 증가시키기 위해 Diafiltration을 실시하는데 투과액으로 제거하는 양과 동일한 양의 물을 Feed tank에 공급하므로써 이루어진다. 본 실험에서는 한외여과에 의한 Flux profile을 기준으로 하여 Diafiltration point를 선정하였다. 즉, 처음부터 diafiltration을 실시한 것과 투과유량의 감소가 급격히 이루어지는 30분 이후부터 Diafiltration을 실시한 것의 flux profile 비교하고, 각각의 다시마 정미성분의 회수율을 조사하였다. 이때 한외여과의 운전 조건은 Fig. 2~5에서 선정된 최적조건하에서 실시하였으며, 그 결과는 Fig. 6과 Table 3에 나타내었다.

한외여과와 Diafiltration에 따른 투과유속량 변화는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 Diafiltration을 실시할 경우 높은 투과유량을 유지하는 경향을 보이고 있는데 이는 물의 공급으로 인해 Feed tank내 공급액의 농도가 일정하게 유지되고 농축으로 인한 용액의 점도 증가가 억제되기 때문이다. 한편 전체 고형분과 정미성분의 회수율을 Table 3에 나타내었는데 한외여과를 실시할 경우가 Diafiltration보다 높은 회수율을 보이고 있다. 이러한 현상은 한외여과시 투과유량은 낮으나 공급액이 농축됨에 따라 용질과 분리막과의 접촉이 활발해져서 회수율이 높은 반면, Diafiltration의 경우는 비록 투과유량은 높게 유지되나 물의 부가와 분리막 표면에 Sublayer의 형성으로 인한 feed의 부피 증가 때문에 용질과 분리막 사이에 접촉이 낮아지기 때문으로 사료된다. 결국 본 실험에서는 Diafiltration을 실시할 경우 낮은 회수율을

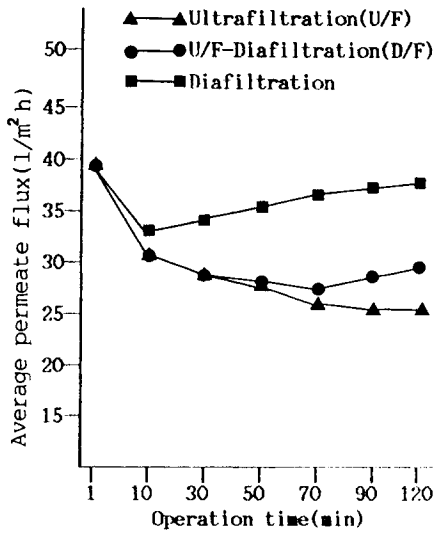


Fig. 6. Comparison of permeate flux profiles of ultrafiltration and diafiltration

Feed concentration: 3.85%, pressure: 0.5 bar, flow rate: 3.2 l/min, temperature: 30°C

Table 3. Comparison of recovery yields between ultrafiltration and diafiltration (Unit: %)

Filtration mode	Recovery yields			
	TDS ¹⁾	RS ²⁾	AN	5-mononucleotide
U/F	78.84	29.7	52.79	53.04
U/F-D/F	62.67	24.12	49.74	28.04
D/F	51.95	26.10	42.70	29.16

¹⁾TDS: Total dissolved solids

²⁾RS: Total reducing sugars, AN: Amino type nitrogen

보였는데 공급액의 농도를 증가시키고 Diafiltration을 실시할 경우 높은 투과유량을 유지하고 회수율을 증가시킬 수 있을 것으로 사료된다.

요 약

한외여과를 이용하여 다시마 열수추출물로부터 가용성 저분자량의 정미성분을 회수하는데 필요한 조건을 최적화하기 위해, 분리막 선정 및 온도, 압력, Flow rate의 영향을 고찰하였고 선정된 최적 조건하에서 한외여과와 Diafiltration을 실시하여 투과유량의 flux profile과 정미성분의 회수율을 비교하였다. 분리막은 소수성인 GR 51 PP가 친수성인 FS 형태보다 높은 투과유량을 유지하였다. Flow rate의 증가에 따라서 투과유량도 증가하는 경향을 보였으나 3.7 l/min¹에서 한계값을 나타내었다. 한편, 압력이 높은 경우에는 Steady-state에서 투과유량이 감소하는 경향을 보였고 온도 증가에 따라서는 큰

변화는 없었다. 한외여과와 Diafiltration 실시에 따른 투과유량의 Flux profile과 전체 고형분과 정미성분의 회수율을 조사한 결과 한외여과를 실시한 경우가 비교적 높은 회수율을 보였으나 투과유량은 전반적으로 Diafiltration 보다 낮았다.

문 헌

1. Kuo, K.P. and Cheryan, M.: Ultrafiltration of acid whey in a spiral wound unit; Effect of operating parameters on membrane fouling. *J. Food Sci.*, **48**, 1113 (1983)
2. Taddei, C., Daufin, G., Aimar, P. and Sanchez, V.: Role of some whey components on mass transfer in ultrafiltration. *Biotechnol. Bioeng.*, **38**, 528(1991)
3. Patel, P.N., Mehaia, M.A. and Cheryan, M.: Cross-flow membrane filtration of yeast suspensions. *J. Biotechnol.*, **5**, 1(1987)
4. Kroner, K.H., Schutte, H. and Kula, R.: Cross-flow filtration in the downstream processing of enzymes. *Process. Biochem.*, **19**, 67(1984)
5. Scott, J.A.: Application of cross-flow filtration to cider fermentation. *Process. Biochem.*, **23**, 146(1988)
6. Nagata, N., Herouvis, K.J., Dziewulski, D.M. and Belfort, G.: Crossflow membrane microfiltration of a bacterial fermentation broth. *Biotechnol. Bioeng.*, **34**, 447 (1989)
7. Tanny, G.B., Mirelman, D. and Pistole, T.: Improved filtration technique for concentrating and harvesting bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, **40**, 269(1980)
8. Nielsen, W.K. and Kristensen, S.: The application of membrane filtration to the concentration of fermentation broths. *Process. Biochem.*, **18**, 8(1983)
9. Patocka, J. and Jelen, P.: Calcium chelation and other pretreatments for flux improvement in ultrafiltration of cottage cheese whey. *J. Food Sci.*, **2**, 1241(1987)
10. Lawhon, J.T., Hensley, D.W., Mulsow, D. and Mattil, K.F.: Optimization of protein isolate production from soy flour using industrial membrane system. *J. Food Sci.*, **43**, 361(1978)
11. 渡邊敦夫, 伊藤秀明, 中鶴光敏, 鍋谷活志, 大谷敏郎, 名和美彦: 自己沮止型 ダイナミック 限外濾過膜 および高分子 限外濾過膜による 火入れ醬油の オリ除法. *日本食品工業學會誌*, **37**, 31(1990)
12. Miller, G.L.: Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Anal. Chem.*, **3**, 426 (1959)
13. Ryder, J.M.: Determination of ATP and its breakdown products in fish muscle by HPLC. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 678(1985)
14. Lee, S.H., Han, J.S. and Koh, J.K.: Changes in cerebral energy metabolism during ischemia and reperfusion. *Korean J. Chem.*, **20**, 125(1988)
15. Kuo, W.S. and Chiang, B.H.: Recovery of glutamic acid from fermentation broth by membrane processing. *J. Food Sci.*, **52**, 1401(1987)

(1991년 12월 31일 접수)