

중공사 막반응기에서 단백질용액의 한외여과시 유출속도에 미치는 Fouling의 영향

김 세 권 · 변 희 국 · *이 환 근 · **하 진 환

부산수산대학교 화학과
*경상남도도청 생활위생과
**제주대학교 식품공학과

Effects of Fouling on Permeate Flux during Ultrafiltration of Protein Solutions in a Hollow-Fiber Membrane Reactor

Se-Kwon Kim, Hee-Guk Byun, *Hawn-Geun Lee and **Jin-Hwan Ha

Dept. of Chemistry, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

*Living Sanitation Div., Kyong Sang Nam-Do Provincial Government, Chang-Won 641-702, Korea

**Dept. of Food Science and Technology, Che-ju University, Che-ju 690-756, Korea

ABSTRACT

It is known that a key limiting factor to the use of ultrafiltration membranes is that of membrane fouling, which has been a major cause of permeate flux reduction. In this work, the effects of several factors(operating time, protein concentration, temperature and pH, etc.) influencing permeate flux during ultrafiltration of gelatin, casein and bovine serum albumin using a hollow fiber membrane(M. W. 10,000 cut off) reactor have been examined. The permeate flux of gelatin solution was maintained almost constant during the operation up to 6 hours, but those of casein and albumin solutions were decreased to 50% and 43% of initial value after an operation time of 60min. The permeate flux with increasing concentration and temperature of protein solutions increased, but the permeate flux showed a minimum value near the isoelectric point of proteins. The permeate fluxes of protein solution were enhanced by a temperature increase and pH control. Also, it is proposed that fouling can be decreased by the pretreatment of insoluble proteins with enzymes.

서 론

최근 고분자의 합성기술이 진보됨에 따라 각종 고분자막에 특이적인 기능과 구조를 갖게 하여 여러 가지 선택투과성을 갖는 기능성 막을 합성할 수 있게 되었다. 이런 선택투과성을 갖는 막의 특징을 살려 전기투석(electrodialysis), 확산투석(dialysis),

정밀여과(microfiltration), 한외여과(ultrafiltration) 및 역삼투(reverse osmosis) 등 막분리 기술이 많은 공업분야에 실용화 되고 있다. 막분리법은 상변화를 일으키지 않기 때문에 에너지 소요량이 적고, 연속 조작성 가능하며 열이나 pH에 민감한 물질의 분리를 가능하게 할 수 있는 많은 장점을 가지고 있다 (1). 그러나 한외여과막을 사용하는데 있어 가장 큰

문제점은 투과유출속도를 감소시키는 막의 fouling 현상을 해결하는데 있다(2).

Fouling 현상은 막의 초기유출속도에 대한 시간 변화에 따른 유출속도의 감소로 측정되며, fouling 현상을 일으키는 주요 원인은 막의 성질, 공급액의 성질, 막반응기의 작동조건 등을 들 수 있다(3). 막의 여과공정에 있어서 투과유출속도는 막 표면에 whey protein(4, 5) 및 skim milk(6) 등과 같은 단백질이 흡착됨으로써 발생하는 fouling으로 인해 감소되며, 또한 막의 조밀성(7) 및 소수성도(8) 등과 같은 막의 특성에 따라 투과유출속도의 재환원율도 차이가 있다. 그리고 공급액의 처리 즉, 단백질의 열처리(9, 10), 저온살균법(11) 및 화학적 처리(12, 13) 등에 의해 fouling을 감소시킬 수 있다. 이와 같이 처리액 특유의 성질 및 막의 성질에 의한 fouling 현상을 이해하는 것은 fouling 현상의 방지를 강구하거나 저하된 막의 투과유출속도를 회복시키는 세정과정에 있어서 매우 중요하다.

Fouling 현상에 관하여 대부분 평막에서 연구가 주로 이루어졌으며(14, 15), 중공사막에서는 막의 특성 및 막의 단백질 흡착에 관한 fouling 연구(5, 6)가 약간 보고되어 있지만, 막반응기의 작동조건 및 단백질 용액의 종류에 따른 연구는 찾아보기 어렵다.

본 연구에서는 단백질의 연속적 가수분해에 이용되는 한외여과막(MW 10,000 cut off) 반응기에서 투과유출속도의 감소현상을 구명하기 위하여 용해도가 서로 다른 gelatin, milk casein 및 bovine serum albumin 용액의 농도, 온도, pH 및 막반응기의 작동시간, 효소 첨가 등의 인자들이 투과유출속도에 미치는 영향을 조사하였으며, 아울러 이들 결과로부터 fouling을 억제하기 위한 조건을 확립하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에서 사용한 단백질은 gelatin(경기 젤라틴, 株), milk casein(Junsei Chemical Co.) 및 bovine serum albumin(Sigma Co.)이었다.

실험장치

연속식 중공사 막반응기(continuous hollow fiber membrane reactor) 장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 단백질 용액 공급장치, 막, 반응기, 순환장치 및 pH 조절장치로 구성되었다. 단백질 공급장치에

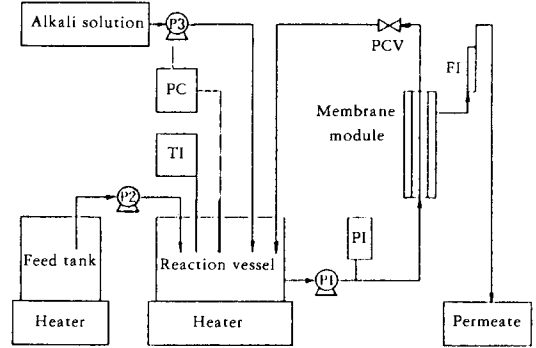


Fig. 1. Schematic diagram of hollow fiber membrane reactor system.

PC:pH controller
 TI:temperature indicator
 PI:pressure indicator
 FI:flow indicator
 PCV:pressure control valve
 P1:recycling pump
 P2:feed pump
 P3:alkali pump

는 공급용기, 단백질공급펌프(peristaltic pump, Cole-Parmer Instrument Co.) 및 열판교반기(Nuova II, stir plate)로, 순환장치는 반응기, 순환펌프, 중공사 막(MW 10,000 cut off), 열판교반기 및 압력조절밸브로 구성되었고, pH 조절기장치로는 pH 자동조절기(pH/ORP Controller, Cole-Parmer Instrument Co.)와 알칼리 공급펌프로 구성되었다.

투과유출속도의 측정

중공사 막반응기 조작 중 막을 통과한 물질의 투과유출속도를 측정하기 위해 반응기에 증류수 600ml를 넣고, pH 8.0, 온도 25°C로 조절한 다음, 유량계의 수치에 대한 투과유출속도를 측정하여 작성한 아래의 상관관계식을 이용하여 각 조건에 따른 투과유출속도를 측정하였다.

$$Y (l/m^2 \cdot hr) = 0.41X - 3.93$$

X: 유량계의 수치

Y: 투과유출속도

중공사막

이 실험에서 중공사 막은 A/G Technology Needham, Co.에서 구입한 UFP10C4(MW 10,000 cut off)를 사용하였다. 이 막은 중공사 형상의 polysulfone으로 만들어진 것으로서 작동이 가능한 최대압력은 30psi이고, 안정한 pH 범위는 25°C에서 pH 2~12이며, 작동이 가능한 온도는 pH 7, 투과압력 25psi에서 80°C까지 사용할 수 있다.

투과압력

반응기에 1%(w/v) 단백질 용액 600ml를 넣어 50°C로 조절하고, 투과유출속도 감소율이 낮은 순환속도인 0.78ℓ/min로 고정시킨 후, 투과압력 조절밸브로 투과압력이 5, 10, 15, 20, 25 및 30psi로 변화시키면서 투과유출속도를 측정하였다.

각종 조업변수의 영향

작동시간

반응기에 1%(w/v)의 단백질 용액 600ml를 넣고, 온도 50°C, 2N-NaOH와 2N-HCl 용액으로 pH 8.0으로 조절한 후, 순환속도 0.78ℓ/min, 투과압력 15psi로 조절하여 작동시간에 따른 투과유출속도를 측정하였다.

단백질 용액의 농도

반응기에 각각 0.5, 1, 2, 4 및 6%(w/v) 단백질 용액 600ml를 넣은 다음, 온도 50°C, 2N-NaOH와 2N-HCl 용액으로 pH 8.0으로 조절한 후, 막반응기의 순환속도를 0.78ℓ/min, 투과압력 15psi로 일정하게 고정시켜 놓고, 막반응기 작동 1시간 후의 단백질 용액의 농도 변화에 따른 투과유출속도를 측정하였다.

단백질 용액의 온도

반응기에 1%(w/v)의 단백질 용액 600ml를 넣고, 온도를 각각 30, 40, 50 및 60°C로 조절한 다음, 2N-NaOH와 2N-HCl 용액으로 pH 8.0으로 조절한 후, 순환속도 0.78ℓ/min, 투과압력 15psi로 고정시켜 놓고, 막반응기 작동 1시간 후의 투과유출속도를 측정하였다.

단백질 용액의 pH

반응기에 1%(w/v)의 단백질 용액 600ml를 넣고, 온도 50°C로 조절하고 2N-NaOH와 2N-HCl 용액으로 pH를 각각 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 및 11로 조절한 다음, 막 반응기의 순환속도 및 투과압력을 각각 0.78ℓ/min 및 15psi로 일정하게 고정시키고 막반응기 작동 1시간 후의 투과유출속도를 측정하였다.

단백질 분해효소의 첨가

1%(w/v)의 gelatin, casein 및 albumin 용액 600ml를 반응기에 넣고, 온도 50°C, 2N-NaOH 용액을 사용하여 pH 8.0으로 조절한 후, 막반응기의

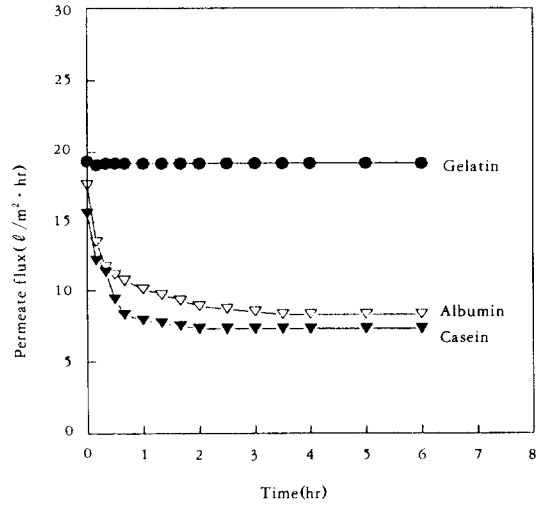


Fig. 2. Comparison of permeate flux of 1%(w/v) gelatin, casein and albumin solutions with operating time at pH 8.0, 50°C and recycling rate 0.78ℓ/min.

순환속도 0.78ℓ/min, 투과압력 15psi로 일정하게 고정시켜 놓고, 각 단백질 용액에 대해 효소비가 100(w/w)가 되도록 Alcalase(Novo Co., 0.6ℓ)을 가하여 반응시간에 따른 투과유출속도를 측정하였다.

결과 및 고찰

작동시간의 영향

중공사 막반응기장치(Fig. 1)에서 작동시간 변화에 따라 1%(w/v)의 gelatin, casein 및 albumin용액의 투과유출속도를 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. Gelatin 용액의 초기 투과유출속도는 19.3ℓ/m²·hr으로 시간이 지나가도 거의 일정하게 유지되었으며, 용해도가 gelatin에 비해 낮은 casein 및 albumin 용액의 초기 투과유출속도는 각각 15.6ℓ/m²·hr 및 17.6ℓ/m²·hr에서 작동시간 60분 후에는 7.9ℓ/m²·hr 및 10.1ℓ/hr·m²로 초기 투과유출속도에 비해 50% 및 43%가 감소하였으며, 전 작동시간에 따른 투과유출속도는 albumin용액이 casein 용액에 비해 약간 높았다. 이와 같이 작동시간에 따른 투과유출속도가 감소하는 것은 각 단백질의 용해성 차이에 기인되며, 또한 작동시간이 경과함에 따라 막에 흡착되는 단백질 양의 증가도 원인이 된다(16). 이것은 Kuo와 Cheryan(17)이 SEPA 20K(Hopkins,

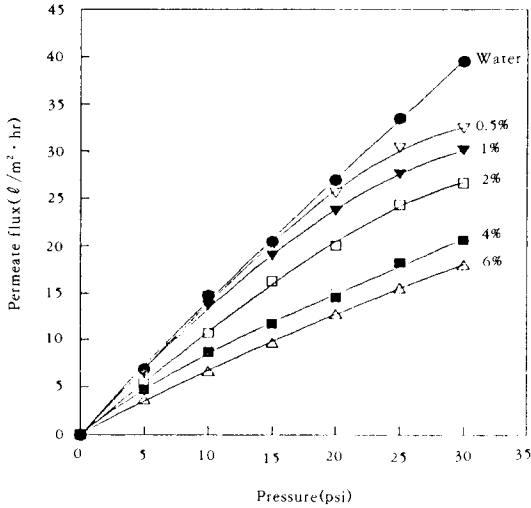


Fig. 3. Effect of transmembrane pressure and concentration of gelatin solution on permeate flux at pH 8.0, 50°C and recycling rate 0.78ℓ/min.

MN)막을 이용하여 작동시간에 따른 cottage cheese whey 용액의 투과유출속도와 동일한 경향을 보였다.

Swaminathan 등(18)은 평막인 PM30(Amicon Co.)을 사용하여 작동시간에 따른 0.1% (w/v) bovine serum albumin 용액의 투과유출속도를 측정할 결과, 작동시간 10분 이내에 투과유출속도의 감소폭이 컸으며, 10분 후에는 일정한 투과유출속도를 나타내었다고 하였고, Howell과 Velicangil(19)은 0.5% hemoglobin 용액을 평막 PM 10으로 처리하였을 때 작동시간 20분까지 투과유출속도가 급격히 감소하였으나 그 이후 완만히 감소하였다고 보고하였다. Bentham 등(20)은 대두단백질의 침전물과 상층액을 한외여과막으로 작동시간에 따라 여과하였을 때 막 투과유출속도는 30분 이내에 급격히 감소하였으며, 30분 이후에는 시간이 지나도 투과유출속도는 일정하였다고 보고하였는데, 이들 결과를 본 연구와 비교해 볼 때 중공사막에 비해 평막에서 투과유출속도의 감소가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.

단백질 용액 농도의 영향

Fig. 1의 장치에서 투과압력 변화에 따른 1% (w/v)의 gelatin, casein 및 albumin 용액의 농도별 투과유출속도를 측정할 결과는 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig.

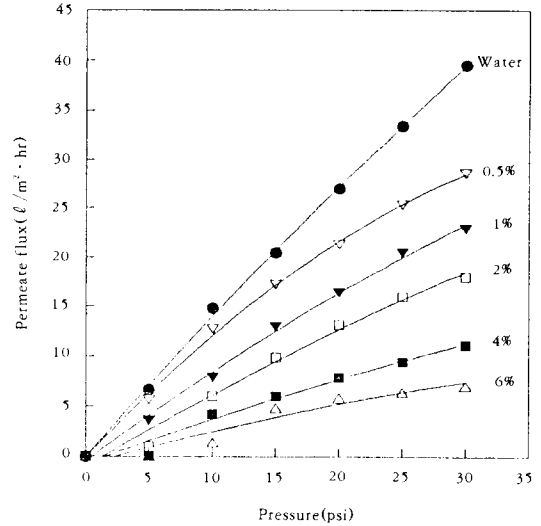


Fig. 4. Effect of transmembrane pressure and concentration of casein solution on permeate flux at pH 8.0, 50°C and recycling rate 0.78ℓ/min.

5와 같다. 증류수의 투과유출속도는 투과압력의 증가됨에 따라 비례적으로 증가하는데 비해 gelatin 용액의 투과유출속도(Fig. 3)는 투과압력 15psi까지는 비교적 비례적으로 증가하다가 그 이상의 투과압력에서는 증가폭이 다소 떨어지는 경향을 보였고, gelatin 용액의 농도가 높아질수록 전체적으로 투과유출속도는 감소하였다. Casein 용액(Fig. 4)의 투과유출속도는 gelatin 용액과는 달리 투과압력이 증가함에 따라 비례적으로 증가하는 경향을 보였으며, 농도가 증가할수록 투과유출속도의 증가폭은 더욱 감소하였다. Albumin 용액(Fig. 5)의 경우는 투과유출속도가 casein 용액과 비슷하게 증가하였으며, 농도변화에 따른 투과유출속도의 변화는 gelatin 및 casein 용액에 비해 큰 차이가 없었다. 이와 같이 각 단백질의 투과유출속도는 단백질 용액의 농도 증가에 따른 점도 및 밀도의 증가(21)와 불용성 단백질이 막의 구멍(pore) 및 표면에 흡착(22)되기 때문에 감소되는 것으로 생각된다.

이들 단백질 분자의 알짜전하는 외부조건에 따라 달라지며, 단백질 용액과 막과의 상호작용은 단백질 용액의 농도, pH 및 이온강도뿐만 아니라 점도, 분산성 및 용해성과 같은 물리적인 성질과도 관련이 있다(23). Tanford(24)는 단백질의 점도 및 분산계수에 대한 이온강도와 pH의 효과는 단백

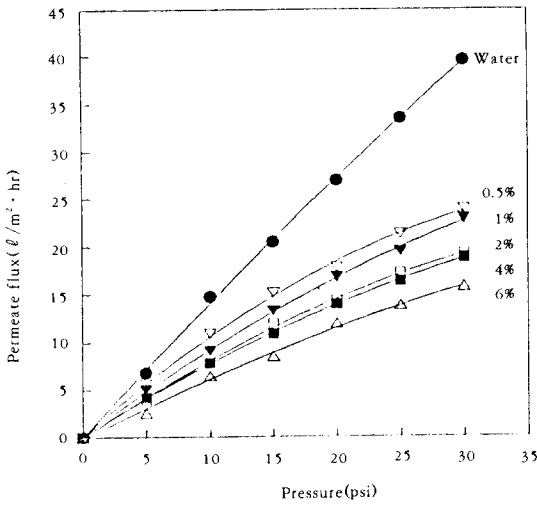


Fig. 5. Effect of transmembrane pressure and concentration of albumin solution on permeate flux at pH 8.0, 50°C and recycling rate 0.78ℓ/min.

질의 등전점 pH를 변화시키면 단백질의 점도, 침전 계수 및 분산계수가 변한다고 보고하였다. 따라서 이들 단백질 용액의 물리적인 특성을 변화시킴으로써 막에 흡착되는 단백질 양을 감소시켜 fouling을 낮출 수 있을 것이다.

본 연구에서 세 가지 단백질 용액의 투과유출속도를 종합적으로 보기 위해 단백질 용액을 pH 8.0, 온도 50°C에서 단백질 용액의 농도 변화에 따른 투과유출속도는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 albumin용액은 농도가 증가하여도 투과유출속도의 차이는 적었으나, gelatin 및 casein용액은 농도의 증가에 따라 투과유출속도는 큰 차이를 보였다.

단백질 용액 온도의 영향

중공사막 반응기에서 1%(w/v)의 gelatin, casein 및 albumin용액을 가수분해효소의 활성온도 범위인 30~60°C에서 투과압력에 따른 투과유출속도를 측정된 결과는 Fig. 7과 같다. 각 단백질 용액의 투과유출속도는 온도가 높아질수록 증가하였으며, 특히 gelatin 용액이 casein 및 albumin 용액의 투과유출속도에 비해 전체적으로 높게 나타났다. 이들 단백질 용액 중에서 온도 변화에 따른 투과유출속도의 영향은 gelatin 및 casein 용액에 비해 albumin 용액이 가장 큰 영향을 받았다. 온도 변화에 따른 단

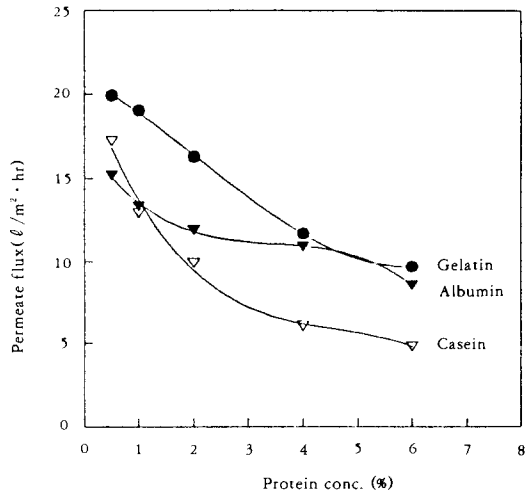


Fig. 6. Comparison of permeate flux of gelatin, casein and albumin solutions of various concentrations at pH 8.0, 50°C, 15psi and recycling rate 0.78ℓ/min.

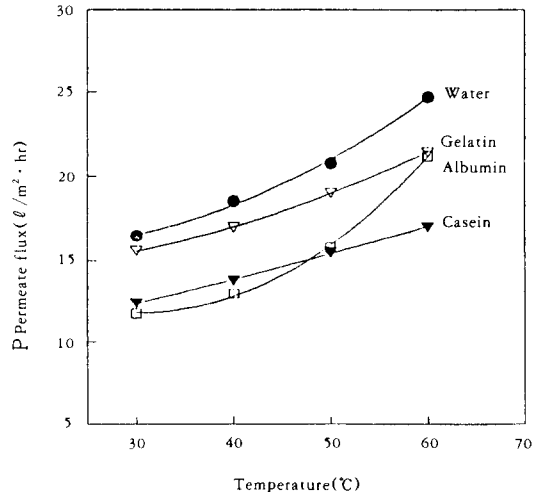


Fig. 7. Comparison of permeate flux of 1%(w/v) gelatin, casein and albumin solutions for various temperatures at pH 8.0, 15psi and recycling rate 0.78ℓ/min.

백질 용액의 투과유출속도는 온도가 높아질수록 단백질 용액의 분산성의 증가와 점도가 감소되기 때문에 높게 나타나는 것으로 생각된다(21). Kuo와 Cheryan(17)은 산성 whey protein 용액의 온도 변

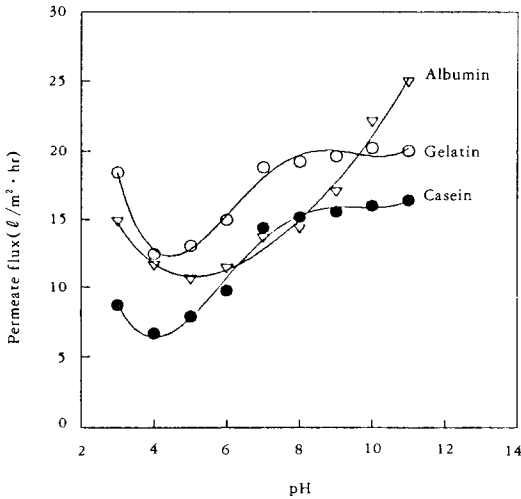


Fig. 8. Comparison of permeate flux of 1%(w/v) gelatin, casein and albumin solutions for various pH at 50°C, 15psi and recycling rate 0.78l/min.

화에 따른 한외여과막의 투과유출속도는 온도간에 거의 차이는 없었지만, 30°C 및 40°C에 비해 50°C에서 약간 높은 유출속도를 나타내었다고 보고하였고, Tarnawski와 Jelen(7)은 cottage cheese whey를 GR60P 막을 사용하여 일정한 압력하에서 온도 증가에 따라 투과유출속도는 증가하였는데 이것은 온도 상승에 의한 막의 열적 팽창에 기인한다고 보고한 바 있다.

단백질 용액 pH의 영향

각 단백질 용액의 pH 변화에 따른 투과유출속도는 Fig. 8과 같다. Gelatin과 casein용액의 pH 변화에 따른 투과유출속도는 pH 4에서 가장 낮았으며, pH 7 이상에서는 거의 일정한 투과유출속도를 나타내었다. Albumin용액의 투과유출속도는 pH 5에서 가장 낮았으며, pH가 높아질수록 투과유출속도는 증가하여 pH 10 이상에서는 gelatin 및 casein 용액에 비해 높게 나타났다. 세 종류의 단백질은 모두 pH 4~6에서 투과유출속도가 가장 낮았는데 그 원인은 gelatin, casein 및 albumin의 등전점이 각각 4.8, 4.9 및 pH 4.5이기 때문이라 생각된다. 등전점에서 정전기적 인력이 최대가 되어 용해도는 가장 낮고, 등전점으로부터 pH를 변화시키면 pH < pHi일 때 양전하, pH > pHi에서는 음전하가 증가하기 때문에 단백질 분자들 사이의 정전기적 인력은 감소되

로 용해도는 증가된다(12). 그러므로 단백질 용액의 투과유출속도는 등전점에서 가장 낮고, 등전점 pH를 벗어나면 단백질의 용해성이 높아져 투과유출속도가 증가한다고 하였으며(25), 이러한 원인은 단백질 용액의 용해성에 따라 막 표면에 흡착되는 단백질 양이 다르기 때문이다(26). 따라서 막반응기에서 단백질 용액의 fouling 현상을 낮추어 투과유출속도를 향상시키기 위해서는 각 단백질 용액의 등전점 pH영역을 벗어나도록 pH를 조절해야 할 것이다.

Kuo와 Cheryan(17)은 whey protein의 pH의 변화에 따른 투과유출속도를 측정된 결과, pH 7.0에서 감소하였으며, pH 2~3의 산성영역에서 감소 폭이 적었는데 그 원인은 pH 변화에 따른 단백질 용해성의 차이에 기인된다고 하였고, Swaminathan 등(18)은 bovine serum albumin, hemoglobin 및 egg albumin 용액을 평막인 PM 30, XM 100A 및 XM 300A 막으로 여과시 fouling에 미치는 pH 영향을 본 결과, 단백질 용액의 투과유출속도는 등전점에서 최소가 되었으며, 등전점 pH를 벗어나면 유출속도는 증가하였다고 보고하였다. 또한 Stirkar와 Prasad(27)은 평막인 XM100A를 이용하여 0.05% bovine serum albumin 용액의 pH 변화에 따른 투과유출속도를 측정된 결과, pH 4.8에서 가장 투과유출속도가 낮았다고 보고하였고, Nini(23)는 하전된 막과 하전되지 않은 막을 사용하여 pH 변화에 따른 bovine serum albumin의 농도별 투과유출속도는 bovine serum albumin의 등전점인 pH 4.9에서 가장 낮았으며, 하전된 막의 경우 pH 4.9 이하에서도 투과유출속도는 감소하였는데 그 원인은 단백질이 양전하로 막은 음전하로 하전되어 이들의 상호작용 때문이라고 보고한 바 있다.

단백질 분해효소 첨가 효과

중공사 막반응기를 이용하여 단백질 용액의 한외여과 후, 저하된 투과유출속도를 재회원시키기 위하여 알칼리액 처리 및 시판 세정제 등을 이용하여 막을 세정하고 있다. 효소를 사용하면 중공사막의 구멍(pore) 및 표면에 흡착되어 있는 단백질을 분해시킴으로써 막의 세정을 용이하게 하는 경우도 있다. 중공사 막반응기에서 단백질 용액에 효소를 가함으로써 투과유출속도에 미치는 영향을 검토한 결과는 Fig. 9, Fig. 10 및 Fig. 11과 같다.

세 종류의 단백질 용액 중에서 Alcalase에 의해 가장 크게 영향을 받은 gelatin 용액의 투과유출속도는 Fig. 9와 같이 효소를 첨가하지 않은 대조구의 투

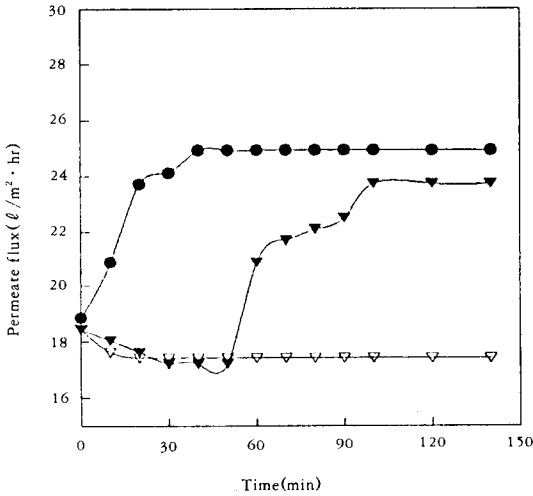


Fig. 9. Effect of Alcalase addition on permeate flux for 1%(w/v) gelatin solution at pH 8.0, 50°C, 15psi and recycling rate 0.78ℓ/min. (▽) no enzyme; (●) addition of enzyme at the beginning; (▼) addition of enzyme at an operating time of 50min.

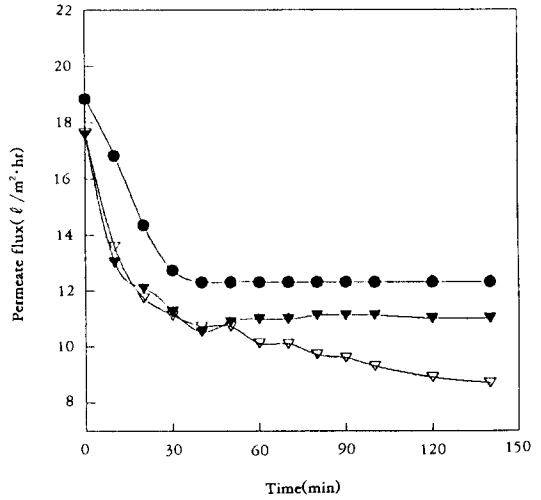


Fig. 11. Effect of Alcalase addition on permeate flux for 1%(w/v) albumin solution at pH 8.0, 50°C, 15psi and recycling rate 0.78ℓ/min.

(▽) no enzyme; (●) addition of enzyme at the beginning; (▼) addition of enzyme at an operating time of 50min.

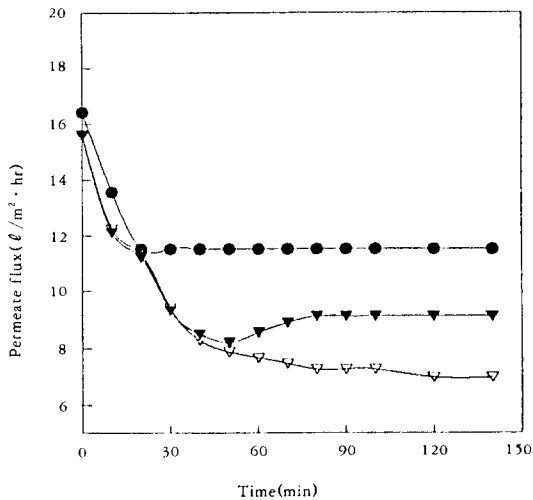


Fig. 10. Effect of Alcalase addition on permeate flux for 1%(w/v) casein solution at pH 8.0, 50°C, 15psi and recycling rate 0.78ℓ/min.

(▽) no enzyme; (●) addition of enzyme at the beginning; (▼) addition of enzyme at an operating time of 50min.

과유출속도는 20분까지 약간 감소하였으며, 20분 후에는 거의 일정하였다. 막반응기 작동과 동시에 효소를 첨가하였을 때의 투과유출속도는 20분까지 급격히 증가하였으며 그 이후에는 완만하게 증가하여 40분 후에는 거의 일정하였다. 그리고 막반응기를 작동하여 50분 후에 효소를 가하였을 때의 투과유출속도는 효소 첨가 후 20분만에 급격하게 증가하다가 40분까지는 완만하게 증가하였으며, 그 이후에는 거의 일정하였다. 막반응기 작동 50분 후에 효소를 첨가한 경우, 막반응기 작동 초기 효소첨가구에 비해 투과유출속도가 약간 낮았다. 이것은 효소를 가하지 않고 작동한 50분 동안의 fouling으로 초기 효소첨가구에 비해 투과유출속도가 낮게 나타난 것으로 생각된다.

Casein의 경우(Fig. 10), 효소를 첨가하지 않았을 때의 투과유출속도는 30분까지 급격하게 감소하였으며, 그 이후에는 완만하게 감소하였다. 막반응기 작동과 동시에 효소를 첨가하였을 때의 투과유출속도는 20분까지 급격하게 감소하다가 그후에는 거의 일정하였다. 막반응기 작동 50분 후에 효소를 첨가하였을 때의 투과유출속도는 효소 첨가 후 30분까지는 완만하게 증가하다가 이후에는 거의 일정하였다.

Albumin 용액의 경우는 Fig. 11과 같이 효소를 첨가하지 않은 대조구의 투과유출속도는 40분까지 급격하게 감소하였으며, 그 이후에는 완만하게 감소하였다. 막반응기 작동 초기에 효소를 첨가한 경우의 투과유출속도는 30분까지 급격하게 감소하였으며, 그후에는 거의 일정하였다. 그러나 효소를 가함으로써 투과유출속도는 막반응기를 작동시켜 2시간 경과하였을 때 $3.42\text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ 정도 향상되었음을 알 수 있었다. 그리고 막반응기 작동 50분 후에 효소를 첨가하였을 때의 투과유출속도는 효소 첨가 후 20분에 약간 증가하였으며, 그후에는 일정하였다. 막반응기 작동 50분 후에 효소를 첨가하였을 때의 투과유출속도는 작동과 동시에 효소를 첨가하였을 때 보다 낮았는데, 이것은 막반응기 작동 50분 동안 fouling이 일어났기 때문이라고 생각된다.

Alcalase의 최적 활성조건하에서 gelatin, albumin 및 casein 용액에 Alcalase를 가하였을 때 gelatin 용액은 초기 투과유출속도에 비해 20분까지 현저히 증가하다가 40분 이후에는 거의 일정하였으나 albumin 및 casein 용액의 경우는 초기 투과유출속도에 비해 낮게 나타났다.

이와 같이 gelatin 용액의 투과유출속도에 비해 불용성인 albumin 및 casein 용액의 투과유출속도는 각각의 초기 투과유출속도보다 낮았지만, 효소의 작용에 의한 투과유출속도의 증가는 볼 수 있었다. 김(28)은 불용성 단백질인 FPC(fish protein concentrate)를 막반응기를 사용하여 protease로 가수분해하기 전에 10분간 FPC를 효소로 처리한 후, 막반응기를 작동시켰을 때 fouling 현상이 현저하게 낮아졌다고 하였다. 따라서 불용성 단백질의 경우, 막반응기에서 단백질을 가수분해하기 전에 반응기에 효소를 가하여 일정시간 처리한 후, 막반응기를 작동시켜 재순환시키면 fouling을 현저하게 낮출 수 있을 것이다.

요 약

중공사막 반응기를 이용한 유용단백질의 분리 및 효소로 분해된 단백질 가수분해물의 분자량별 분획에 있어서 발생하는 fouling 현상은 투과유출속도의 감소와 막반응기의 효율적인 이용에 문제가 되는 주된 원인이다. 따라서 본 연구에서는 중공사막(MW 10,000 cut off)반응기를 이용하여 단백질(gelatin, milk casein 및 bovine serum albumin)을 연속적으로 가수분해할 때 가수분해물의 한외여과에 있어 발

생되는 fouling을 알아 보기 위해 막반응기의 작동 시간, 단백질 용액의 농도, 온도 및 pH 변화에 따른 투과유출속도로 측정하였으며, 아울러 효소 첨가에 의한 생성물의 투과유출속도도 효소무첨가구와 비교 검토하였다. Gelatin 용액의 초기 투과유출속도는 $19.3\text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 작동시간에 관계없이 거의 일정하였으며, casein 및 albumin 용액은 각각 작동시간 60분 후에 초기 투과유출속도의 50% 및 43%가 감소하였다. 단백질 용액의 농도 및 온도의 증가에 따른 투과유출속도는 증가하는 경향을 보였으며, pH 변화에 따른 투과유출속도는 세 종류의 단백질 모두 등전점 pH영역에서 가장 낮았다. Alcalase의 첨가로 인한 gelatin 용액의 투과유출속도는 작동시간 40분까지 초기 투과유출속도에 비해 $7.51\text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ 증가하였으나, 불용성 단백질인 casein 및 albumin 용액의 투과유출속도는 초기 투과유출속도에 비해 감소하는 경향이 있었다. 그러나 효소를 첨가하지 않았을 경우보다는 향상되었다. 따라서 연속식 재순환 막효소반응기에서 분해물의 투과유출속도는 단백질의 성질이 변하지 않는 온도범위 내에서 온도의 증가 및 등전점 pH영역을 벗어난 pH로 조절해야 하며, 불용성 단백질의 경우는 가수분해시 미리 단백질을 효소로 일정시간 처리한 다음 재순환시키면 fouling을 현저하게 감소시킬 수 있다.

참 고 문 헌

1. 伊藤健介, 神武正信(1984), 化學と生物, **22**, 166.
2. I. K. Chang, D. L. Cho and H. Yasuda (1992), International Membrane Science and Technology Conference, p. 257.
3. K. J. Kim, A. G. Fane, C. J. D. Fell and M. R. Dickson (1990), *J. Memb. Sci.*, **54**, 89.
4. P. S. Tong, D. M. Barbano and M. A. Rudan (1988), *J. Dairy Sci.*, **73** D18.
5. G. Taddi, G. Daufin, P. Aimar and V. Sanchez (1988), *Biotechnol. Bioeng.*, **34**, 171.
6. L. Meunier-Goddik, D. M. Barbano and R. R. Rasmussen (1990), *J. Dairy Sci.*, **73**, D18.
7. V. R. Tarnawski and P. Jelen (1968), *J. Food Sci.*, **41**, 778.
8. G. Capannelli, A. Bottino, V. Gekas and G. Tragardh (1990), *Process Biochem. Int.*, **12**, 221.

9. C. V. Morr, P. E. Swanson and R. L. Richter (1973), *J. Food Sci.*, **38**, 324.
10. M. Meireles, P. Aimar and V. Sanchez (1991), *Biotechn. Bioeng.*, **38**, 528.
11. H. W. Hickey, R. D. Hill and B. R. Smith (1980), *N. Z. J. Dairy Sci. Technol.*, **15**, 109.
12. A. L. Medina, B. Colas, M. LE Meste, I. Renaudet and D. Lorient (1992), *J. Food Sci.*, **57** (3), 617.
13. D. N. Lee and R. L. Merson (1976), *J. Food Sci.*, **41**, 778.
14. A. G. Bozzano and C. E. Glaz (1991), *J. Membrane Sci.*, **55**, 181.
15. L. Ramen (1988), *Am. Biotechnol. Lab.*, **6** (3), 20.
16. W. M. Clark, A. Bansel, M. Sontakke and Y. H. Ma (1991), *J. Membrane Sci.*, **55**, 21.
17. K. Kuo and M. Cheryan (1983), *J. Food Sci.*, **42**, 1113.
18. T. Swaminathan, M. Chaudhuri and K. K. Sirkar (1981), *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 1873.
19. J. A. Howell and O. Velicangil (1980), "Ultrafiltration Membranes and Applications", Ed. A. R. Cooper, Plenum New York, 217.
20. A. C. Bentham, M. J. Ireton and P. Dunnill (1988), *Biotechnol. Bioeng.*, **31**, 984.
21. M. Cheryan (1977), *J. Food Eng.*, **1**, 269.
22. M. Koutake, I. Matsuno, H. Nabetani, M. Nakajima and A. Watanabe (1992), *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 697.
23. M. Nini (1979), Ultrafiltration of Proteins—Theory and Application, Thesis of Degree Doctor, London.
24. C. Tanford (1956), "Physical Chemistry of Macromolecules", Wiley, N. Y., p. 225.
25. M. Cheryan (1986), "Ultrafiltration Handbook", Technomic Lancaster Publishing Co., Inc. p. 171.
26. N. Devereux and M. Hoare (1986), *Biotechn. Bioeng.*, **28**, 422.
27. K. K. Sirkar and R. Prasad (1986), "Membrane Separations in Biotechnology", Ed. W. Courtney McGregor, Marcel Dekker, Inc., New York, p. 37.
28. 김세권 (1994), Continuous hydrolysis of fish protein concentrate in a membrane reactor, 발표준비중.