

한외여과막 반응기에서 단백질의 막 투과특성

변희국·전유진·김세권†

부경대학교 화학과

(1998년 1월 6일 접수, 1998년 3월 5일 채택)

Characteristics on the Permeation of Protein Through Membrane of Ultrafiltration Reactor

Hee-Guk Byun, You-Jin Jeon and Se-Kwon Kim†

Department of Chemistry, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

(Received January 3, 1998, Accepted March 5, 1998)

요약 : 한외여과막 반응기에서 gelatin 및 bovine serum albumin(BSA) 용액을 한외여과막(MWCO 5,000)으로 여과시 작동시간, pH, 온도, 농도 및 단백질 가수분해 효소의 첨가가 투과유속에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 한외여과막 반응기의 작동시간에 따른 gelatin 용액의 투과유속은 작동시간 20분까지 약간 감소하다가 그 이후에는 $18.9 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 거의 일정하게 유지되었으며, BSA 용액은 작동시간 40분까지 완만하게 감소하다가 그 후 $6.4 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 초기유속의 66%가 감소하였다. 온도에 따른 gelatin 용액의 투과유속은 온도가 올라감에 따라 비례적으로 증가하였다. BSA 용액은 60°C 에서 투과유속이 가장 높았으며, $30\sim 50^\circ\text{C}$ 범위에서는 온도의 영향을 받지 않았다. pH 변화에 따른 gelatin 및 BSA 용액의 투과유속은 10psi 이상에서 각각의 등전점 영역인 pH 5.0에서 가장 낮았다. 투과압력 30psi에서 1% 및 6%(w/v) gelatin 용액의 투과유속은 각각 $43.0 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ 및 $13.5 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ 였으며, BSA 용액의 경우는 1% 및 4%에서 $33.0 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ 및 $14.0 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 농도가 증가됨에 따라 각각 68.6% 및 57.6% 감소하였다. Gelatin 및 BSA 용액에 단백질 가수분해효소의 첨가에 의한 투과유속은 gelatin 및 BSA의 저분자화에 의한 점도의 감소로 효소를 첨가하지 않은 것보다 30% 향상되었다.

Abstract : Effects of operating time, pH, temperature, concentration and addition of proteolytic enzyme on permeate flux for the ultrafiltration of gelatin and bovine serum albumin(BSA) solutions were studied. The results showed that permeate flux of gelatin solution was maintained almost constant during the operating time, and that of BSA solution was decreased to 66% of the initial value after 40 min operation. The permeate flux of gelatin solution was increased by increasing temperature. The permeate flux of BSA solution was constant in the temperature range of $30\sim 50^\circ\text{C}$, but increased at 60°C . The permeate fluxes of gelatin and BSA solution showed minimum values near the isoelectric point of pH 5.0. The permeate fluxes of 1%(w/v) and 6% gelatin solution were $43.0 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ and $13.5 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$, respectively. Those of 1% and 4% BSA solution were $33.0 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ and $14.0 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$, respectively. The permeate fluxes of gelatin and BSA solutions were decreased to 68.6% and 57.6% of their initial values by increasing their concentration, respectively. The permeate fluxes of gelatin and BSA solutions were enhanced by 30% with the addition of proteolytic enzyme.

1. 서 론

막 분리법은 분리·정제·농축기술로서 식품과 음료산업, 의약 및 유가공 업계에서 종래의 분리기술의 대체기술로 이용할 수 있도록 개발되어 이와 관련된 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 고분자 합성기술이 발전함에 따라 특정분야에서 이용할 수 있는 특이적인 기능과 구조를 갖는 전하형 막[1], 세라믹 막[2] 및 소수성 막[3] 등의 기능성 막을 합성할 수 있게 되었다. 이들 기능성 막의 특성을 살려 전기투석, 확산투석, 정밀여과, 한외여과 및 역삼투 등의 막 분리기술이 산업적으로 이용되고 있다.

막과 효소반응기 장치를 조합시킨 막효소반응기는 효소 또는 미생물과 같은 생체촉매를 이용하는 데 담체나 가교제에 고정화시켜 사용한 종래의 이용법에 비해 연속적으로 생산할 수 있으며, 에너지 소요량이 적고, 열이나 pH에 민감한 물질의 분리를 가능하게 할 수 있는 많은 장점을 가지고 있다[4].

이와 같은 막 분리기술은 식품공업분야에서 활발한 연구가 진행되어 종래 공정을 변경시킨다든지 또는 전혀 새로운 공정개발이 이루어지고 있어 그 응용분야는 더욱 확대되고 있다. 이들 막 분리법으로 이온영역에서 미립자영역의 물질까지 분리시킬 수 있다.

그러나 막 분리기술의 폭넓은 산업적 응용에도 불구하고 아직까지 막의 fouling은 막의 효율적인 이용에 장애가 되고 있다[5]. 막의 fouling은 막의 초기투과유속이 시간의 경과에 따라 감소하는 것을 말하며, fouling을 일으키는 주요 원인은 막의 종류, 공급액의 성질, 한외여과막 반응기의 작동 조건 등을 들 수 있다[6~8]. 또한 투과유속의 감소원인으로 막의 조밀화[9], 단백질의 겔층 생성으로 인한 막의 표면 및 미세공이 fouling의 원인이 된다고 제안한 많은 연구보고가 있다[10, 11]. 이와 같이 막의 특성 및 여과액의 성질과 fouling 현상에 관한 결과들은 fouling 현상을 방지하거나 막의 투과유속을 회복시키는 세정과정에서 매우 중요하다.

본 연구에서는 산업적으로 많이 사용되고 있는 gelatin 및 bovine serum albumin(BSA)을 사용하여 한외여과막(MWCO 5,000) 반응기에서 이들 용액의 온도, pH, 막반응기의 투과압력, 작동시간 및 단백질 가수분해 효소의 첨가에 의한 투과유속의 변화를 검토하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 장치

본 실험에서 사용한 단백질은 주로 식품가공 및 의약품 캡슐로 많이 이용되는 gelatin(경기 젤라틴)과 BSA(Sigma사)를 이용하였다.

연속식 한외여과막 반응기 장치(Continuous ultrafiltration membrane reactor system)는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 단백질용액의 공급장치, 막, 반응기, 순환장치 및 pH 조절장치로 구성되어 있다. 단백질 공급장치에는 용기, 공급펌프(peristaltic pump, Cole-Parmer Instrument사) 및 열판교반기(stir plate Nuova II)로, 순환장치는 반응기, 유량계, 순환펌프(peristaltic pump), 한외여과막(MWCO 5,000), 열판교반기 및 압력조절밸브로, pH조절 장치는 pH 자동조절기(pH/ORP Controller, Cole-Parmer Instrument사)와 산, 알칼리 공급펌프로 구성되어 있다.

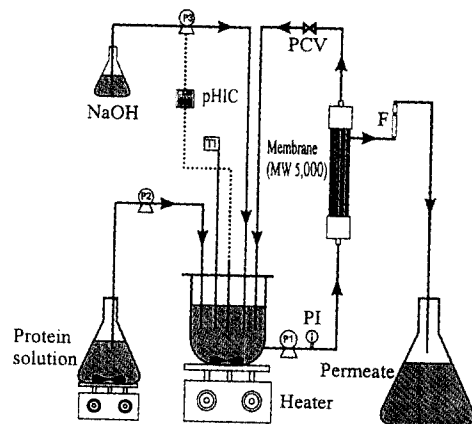


Fig. 1. Schematic of the ultrafiltration membrane reactor.

TI : temperature indicator, PI : pressure indicator, F : flowmeter, P1 : recycling pump, P2 : feed pump, P3 : NaOH pump, PCV : pressure control valve, pHIC : pH indicator controller

2.2. 투과유속의 측정

한외여과막을 통과한 용액의 투과유속을 측정하기 전에 반응기에 증류수 600ml를 넣고, pH 8.0, 온도 25℃로 조절한 다음, 유량계의 각 눈금에 대한 투과유속을 측정하여 작성한 회귀직선식(Fig. 2)을 이용하여 투과유속을 구하였다.

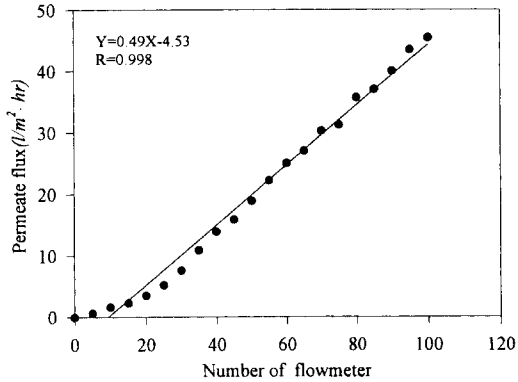


Fig 2. Calibration curve for permeate flux using flowmeter.

2.3. 한외여과막의 특성

한외여과막은 A/G Technology Needham사에서 구입한 UFP5C4 (MWCO 5,000)를 사용하였다. 한외여과막의 특성은 중공사 형상의 polysulfone으로 만들어진 것으로서 작동 가능한 최대 압력은 30psi 이고, 안정한 pH 범위는 25°C에서 pH 2~12범위이다. 그리고 pH 7.0 및 25psi에서 작동이 가능한 최고 온도는 80°C이다.

2.4. 단백질의 막 투과특성

2.4.1. 작동시간

막반응기에 1%의 단백질용액 600ml를 넣고 온도 50°C, 2N NaOH와 2N HCl 용액으로 pH 8.0으로 조절한 후, 순환속도를 0.8l/min으로 조절하여 압력을 15psi로 고정시켜 놓고, 작동시간 변화에 따른 투과유속을 측정하였다.

2.4.2. 반응온도

막반응기에 1%의 단백질용액 600ml를 넣어 20, 30, 40, 50 및 60°C로 조절한 다음, 2N NaOH와 2N HCl 용액으로 pH 8.0로 조절한 후, 순환속도 0.8 l/min와 15psi 압력으로 고정시켜 놓고 투과유속을 측정하였다.

2.4.5. pH

막반응기에 1%의 단백질용액 600ml를 넣어 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 0.8 l/min, 15psi로 일정하게 고정시킨 후, 투과유속을

측정하였다.

2.4.6. 단백질 농도

막반응기에 각각 0.5, 1, 2, 4 및 6% 단백질용액 600ml를 넣고, 온도 50°C, pH 8.0으로 조절한 후, 막반응기의 순환속도 0.8 l/min로, 압력 15psi로 일정하게 고정시켜 놓고 단백질 용액의 농도에 따른 투과유속을 측정하였다.

2.4.7. 단백질 가수분해 효소의 영향

막반응기에 1%의 gelatin 및 BSA 용액 600ml를 넣고 온도 50°C, pH 8.0으로 조절한 후, 막반응기의 순환속도 0.8 l/min 및 투과압력 15psi로 일정하게 조절하여 각 단백질과 산업적으로 활용이 가능한 단백질 가수분해 효소인 Alcalase의 질량비가 100/1(w/w)이 되도록 가하여 반응시간에 따른 투과유속을 측정하여 단백질 가수분해효소가 막의 투과유속에 미치는 영향을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 작동시간

한외여과막 반응기에 증류수, 1% gelatin 및 BSA 용액을 넣고 막반응기를 작동시킨 후, 시간에 따른 투과유속을 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. Gelatin 용액의 투과유속은 시간이 경과하여도 거의 일정하게 유지되었는데, 이것은 gelatin 단백질 특유의 높은 용해성에 기인된 것으로 생각되었다. 그러나 BSA의 경우는 반응시간 40분까지는 완만하게 감소하

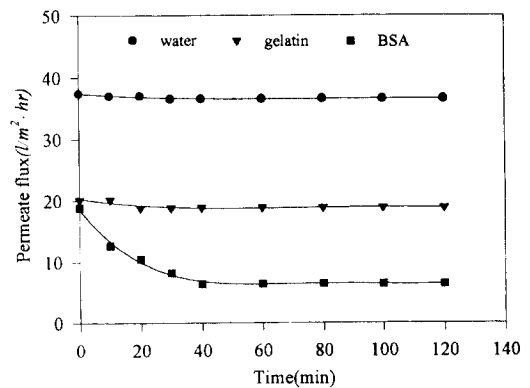


Fig. 3. Comparison of permeate flux of water, 1%(w/v) gelatin, BSA solutions with operating time at pH 8.0, 50°C, and recycling rate 0.8l/min

다가 그 이후에는 거의 일정하였으며, 이때의 투과유속은 초기에 비하여 56%가 감소하였다. Guell과 Davis[12]는 0.6 g/l의 BSA, lysozyme 및 ovalbumin 용액을 막으로 여과하였을 때, BSA 및 lysozyme 용액은 30분 여과 후 초기 투과유속의 약 50%가 감소하였으며, ovalbumin의 경우 90% 이상 감소하였다고 하였다. 이러한 결과는 Kuo와 Cheryan[13]이 cottage cheese whey 용액을 SEPA 20K (Hopkins, MN)막을 투과시켰을 때 시간에 따른 투과유속 변화의 결과와 유사하였다.

Swaminathan 등[14]은 작동 시간에 따라 0.1% BSA 용액을 평막 PM30 (Amicon Co.)으로 여과한 결과, 작동시간 10분 이내에 투과유속의 감소폭이 컸으며, 10분 후에는 일정한 투과유속을 나타내었다고 하였고, Howell과 Velicangil[15]은 0.5% hemoglobin 용액을 평막 PM10으로 처리하였을 때 작동시간 20분까지 투과유속이 급격히 감소하였으나 그 이후 완만히 감소하였다고 보고하였다. 그리고 Bentham 등[16]은 대두단백질의 침전물과 상층액을 미세다공성 막으로 작동시간에 따라 여과하였을 때 막 투과유속은 30분 이내에 급격히 감소하였으며, 30분 이후에는 시간이 지나도 투과유속은 일정하였다고 보고하였다.

Gelatin과 같은 용해성이 높은 물질은 시간이 경과하여도 투과유속은 거의 일정하였지만 용해성이 낮은 BSA 및 casein과 같은 단백질들은 작동시간 30분 이내에 막 표면에 흡착 및 막세공을 조밀화시켜 투과유속이 감소되었다.

3.2. 온도

1%(w/v) gelatin 및 BSA 용액을 막반응기에 넣고 막의 투과압력을 조절하여 온도변화에 따른 투과유속을 측정한 결과는 Fig. 4 및 Fig. 5와 같다. Gelatin 용액의 온도에 따른 투과유속은 압력 5psi에서 거의 일정하였으며, 그 이상의 압력에서는 온도가 높아짐에 따라 비례적으로 증가하였다.

BSA 용액의 투과유속은 gelatin 용액과 같이 5psi에서 거의 일정하였으며, 그 이상의 투과압력에서 온도 50℃까지는 거의 변화되지 않고 60℃에서 증가하였다.

Cheryan[17]은 온도변화에 따라 단백질을 여과하였을 때 높은 온도에서 물질의 투과유속은 분산성 증가와 낮은 점도 때문에 높게 나타났다고 보고하였으며, Kuo와 Cheryan[13]은 whey 단백질 용액의 온도변화에 따른 한외여과막의 투과유속은 거의 차이는 없었지만, 30℃, 40℃에 비해 50℃에서 약간

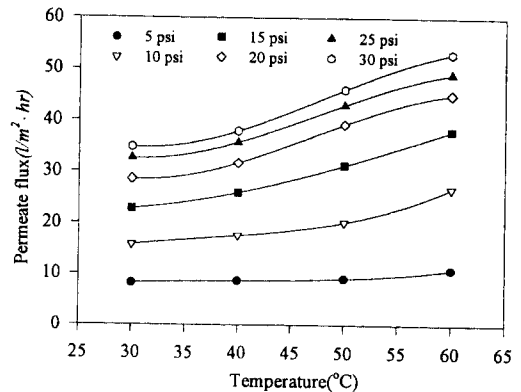


Fig. 4. Effect of temperature on permeate flux of 1%(w/v)gelatin solution with transmembrane pressure using ultrafiltration reactor at pH 8.0 and recycling rate 0.8l/min.

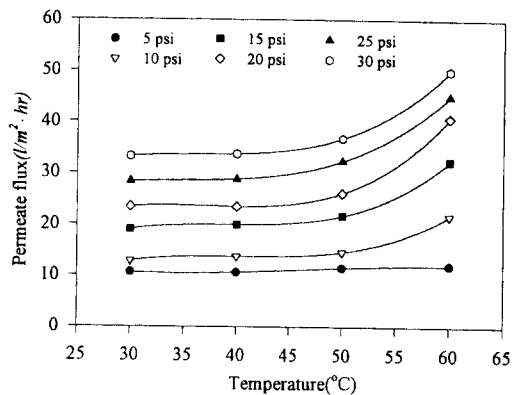


Fig. 5. Effect of temperature on permeate flux of 1%(w/v) BSA solution with various pressure using ultrafiltration reactor at pH 8.0 and recycling rate 0.8l/min.

높은 투과유속을 나타내었다고 보고하였다. 그리고 Tarnawski와 Jelen[18]은 cottage cheese whey를 GR60P 막을 사용하여 일정한 압력 하에서 온도 증가에 따른 투과유속은 증가하였는데 이것은 온도상승에 의한 막의 열적인 팽창에 기인한다고 보고하였다.

막반응기에서 온도에 따른 단백질의 투과유속은 단백질 용액의 온도에 따른 용해도의 증가 및 막의 팽창에 의해 높아지는 것으로 판단된다. 특히 용해성이 높은 gelatin 용액은 온도변화에 따라 용해도의 차이가 뚜렷하여 투과유속의 변화가 점점 증가

하는 경향을 볼 수 있었으나 불용성인 BSA 용액의 경우는 온도변화에 따라 투과유속의 변화가 거의 일어나지 않았다. 따라서 단백질을 막반응기에서 가수분해하거나 농축 및 여과하고자 할 경우, 단백질의 물리적인 특성을 고려하여야 할 것이다.

3.3. pH

1% gelatin 및 BSA 용액의 pH에 따른 투과유속의 변화를 투과압력별로 측정된 결과를 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내었다. Gelatin 용액의 pH 변화에 따른 압력별 투과유속은 투과압력 10psi까지는 pH가 변화하여도 거의 일정하였으나, 15psi 이상에서 pH 5.0에서 22.8 l/m²·hr로 가장 낮았으며, pH 8.0(33.5 l/m²·hr)까지 급격하게 증가하여 알칼리영역에서는 거의 일정하였다. BSA 용액의 경우는 10psi에서 pH 변화에 따른 투과유속의 변화를 확인할 수 있었으며, pH 5.0에서 투과유속이 가장 낮았다. BSA 용액은 압력 15psi, pH 5.0에서 투과유속은 10.0 l/m²·hr로 gelatin 용액보다 2배 낮았으며, 산성 및 알칼리 영역으로 갈수록 점차적으로 증가하였지만 gelatin 용액에 비하여 전체적으로 낮게 나타났다.

Stirkar와 Prasad[19]은 XM100A 막을 이용하여 0.05% BSA 용액의 pH 변화에 따른 투과유속을 측정된 결과, pH 4.8에서 투과유속이 가장 낮았다고 보고하였고, Ninif[20]은 하전된 막과 하전되지 않은 막을 사용하여 pH 변화에 따른 BSA 용액의 농도별 투과유속은 BSA 용액의 등전점인 pH 4.9에서 가장 낮았으며, 하전된 막의 경우 pH 4.9이하에서도 투과유

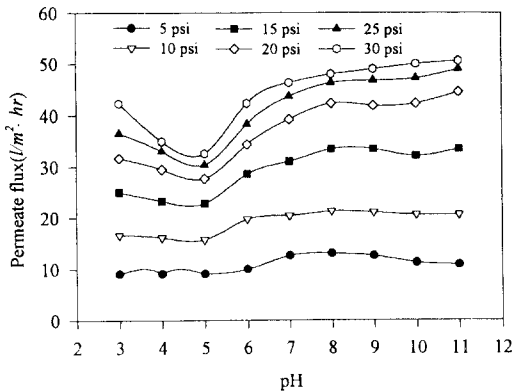


Fig. 6. Effect of pH on permeate flux of 1%(w/v) gelatin solution with transmembrane pressure using ultrafiltration reactor at 50°C and recycling rate 0.8l/min

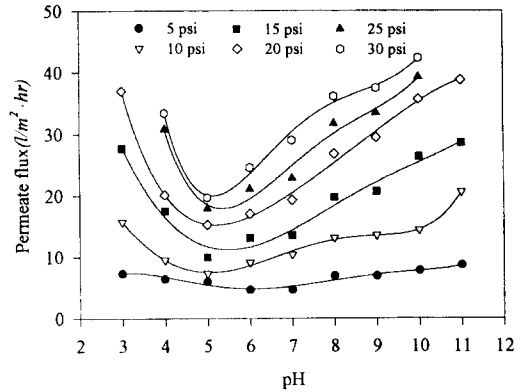


Fig. 7. Effect of pH on permeate flux of 1%(w/v) BSA solution with transmembrane pressure using ultrafiltration reactor at 50°C and recycling rate 0.8l/min.

속은 감소하였는데 그 원인은 단백질이 +로 하전되고 막은 -로 하전되어 이들 사이의 상호작용 때문이라고 보고하였다.

Fane 등[21]은 pH변화에 따라 0.1% BSA 용액을 PM30 막으로 여과한 후, 막에 흡착되는 단백질의 양을 측정된 결과, pH 5.0에서 흡착량이 가장 높았다고 보고하였다. 본 연구 결과에서도 BSA 용액의 경우 투과유속은 pH 5.0에서 가장 낮았는데 이들의 결과와 일치하였다.

Kuo와 Cheryan[13]은 whey 단백질 용액의 pH의 변화에 따른 투과유속을 측정된 결과, pH 7.0에서 감소하였으며, pH 2.0~3.0의 산성영역에서 감소폭이 적었는데 그 원인은 pH 변화에 따른 단백질 용해성의 차이에 기인된다고 보고하였으며, Swaminathan 등[14]은 BSA, hemoglobin 및 egg albumin 용액을 PM30, XM100A 및 XM300A 막으로 여과시 fouling에 미치는 pH 영향을 본 결과, 단백질 용액의 투과유속은 등전점에서 최소가 되었으며, 등전점 pH를 벗어나면 투과유속은 증가하였다고 보고하였다.

Medina 등[22]은 casein 용액의 경우, 등전점에서 정전기적 인력이 최대가 되어 용해도는 가장 낮고, 등전점으로 부터 pH를 변화시키면 pH<pHi일때 +, pH>pHi에서는 -의 알짜 전하가 증가하기 때문에 정전기적 인력은 감소되므로 용해도는 증가한다고 보고하였고, Cheryan[23]은 단백질의 투과유속은 등전점에서 가장 낮고, 등전점 pH를 벗어나면 단백질의 용해성 및 구조가 변하여 투과유속은 증가한다고 보고하였으며, Devereux와 Hoare[24]도 등전점

부근에서 투과유속이 최소가 되는데 그 원인은 막 표면에 단백질 흡착이 최대가 되기 때문이라고 보고한 바 있다.

따라서 pH를 조절하여 투과유속을 증가시키기 위해서는 단백질의 등전점 영역을 벗어난 pH영역에서 여과하여야 하며, 또한 단백질의 흡착은 단백질의 용해도와 전하가 가장 낮고 소수성도가 높게 되는 등전점 부근에서 매우 높기 때문에 친수성 막을 사용하여 단백질의 흡착을 감소시킬 수 있다.

3.4. 농도

Gelatin 및 BSA 용액의 농도에 따른 투과압력별 투과유속은 Fig. 8 및 Fig. 9에 나타내었다. Gelatin의 경우(Fig. 8), 1% 및 6% gelatin 용액의 투과유속은 투과압력 10psi에서 각각 20.2 l/m²·hr 및 0.0 l/m²·hr였으며, 30psi에서 43.0 l/m²·hr, 13.5 l/m²·hr로 농도의 증가에 따라 20.0 l/m²·hr 및 29.5 l/m²·hr가 감소하였다. 그리고 투과압력이 10psi에서 30psi로 증가하였을 때, 1% 및 6% 용액의 투과유속은 각각 22.8 l/m²·hr 및 13.5 l/m²·hr로 낮은 농도에서 차이가 크게 나타났다.

BSA 용액의 농도변화에 따른 투과유속은 Fig. 9에서와 같이 농도가 증가함에 따라 감소하였으며, 10psi에서 30psi까지의 투과유속의 변화량은 1% 및 4%에서 각각 21.0 l/m²·hr 및 13.9 l/m²·hr로 gelatin 용액과 비슷하였지만 5% 이상의 농도에서는 막반응기의 작동에 어려움이 있었다.

Sayed Razavi 등[25]은 한외여과막(MWCO 50,000,

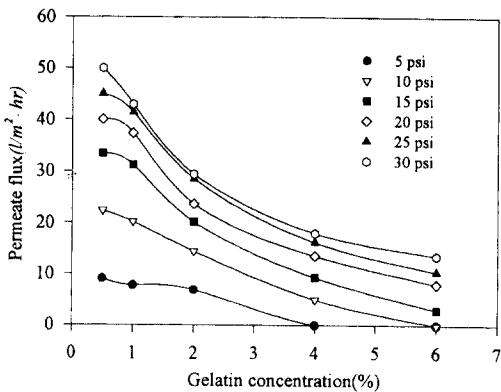


Fig. 8. Effect of gelatin concentration on permeate flux with transmembrane pressure using ultrafiltration reactor at pH 8.0, 50°C and recycling rate 0.8l/min.

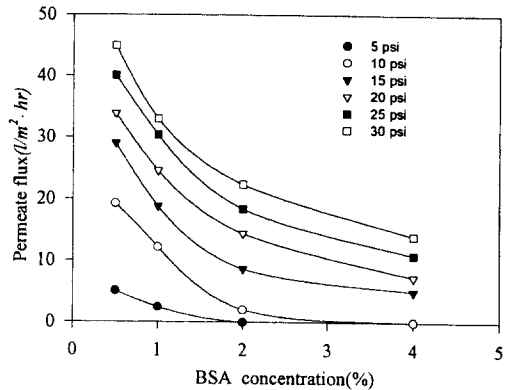


Fig. 9. Effect of BSA concentration on permeate flux with transmembrane pressure using ultrafiltration reactor at pH 8.0, 50°C and recycling rate 0.8l/min.

100,000)으로 4~15% soy extract의 투과유속을 측정 한 결과, 6%까지 급격한 감소하다가 6~15%범위에서는 거의 일정한 정상상태를 나타내었으며, 15% 이상의 농도에서는 높은 점성으로 인해 제순환할 수 없어 막장치의 작동이 불가능하다고 보고하였다. 이와 같이 단백질 용액의 농도가 높아짐에 따라 막에 대한 fouling은 막의 세공과 표면에 단백질의 흡착이 빨리 일어나며, 그것은 전체 투과저항의 60%을 차지한다고 하였고, 또한 fouling은 용질과 막 상호작용 이외의 다른 인자들에 의해서도 일어나지만 단백질 용액의 농도에 가장 큰 영향을 받는다고 보고하였다[26]. 그리고 공급되는 단백질의 농도가 높아질수록 막에 대한 흡착량이 많아져 작동시간에 따른 투과유속은 정상상태에 도달되는 시간이 빨라진다[27].

Cheryan[17]은 용액의 농도가 증가하면 점도와 밀도가 높아지므로 fouling이 증가한다고 보고하였고, Nini[20]는 단백질 분자의 알짜 전하는 외부조건의 변화에 따라 달라지며, 단백질 용액과 한외여과 막과의 상호작용은 단백질 용액의 농도, pH, 이온강도 뿐만 아니라 점도, 분산성 및 용해성과 같은 물리적인 성질을 측정해야 한다고 보고한 바 있다.

3.5. 단백질 분해효소의 영향

한외여과막 반응기에서 gelatin 및 BSA 용액의 투과유속의 변화에 대한 단백질 분해효소의 영향을 측정한 결과는 Fig. 10과 같다. 단백질 분해효소로는 산업적으로 많이 이용되고 있는 Alcalase를 가

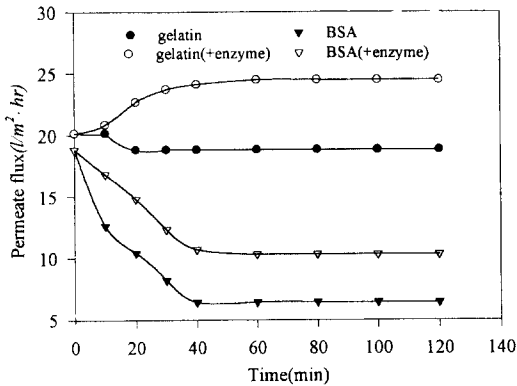


Fig. 10. Effect of Alcalase addition on permeate flux for 1%(w/v) gelatin, BSA solutions with operating time using ultrafiltration reactor at pH 8.0, 50°C and recycling rate 0.8l/min.

하였을 때 gelatin 용액의 투과유속은 효소작용에 의해 증가하였으며, BSA 용액은 효소를 가하여도 시간의 경과에 따라 투과유속이 증가하지는 않았지만 효소를 가하지 않은 대조군에 비해서는 높게 나타났다.

Gelatin 용액에 효소를 첨가하였을 때의 투과유속은 효소를 첨가하지 않은 대조군에 비해 40분까지 계속 증가하였으며, 그 이후 일정하게 유지되었다. Fox 등[28]은 whey 단백질 가수분해물은 pH의 전 영역에서 용해도가 증가하였으며, 정도는 감소하였다고 보고하였다. 따라서 효소를 이용한 단백질의 가수분해 반응은 투과유속의 증가로 인하여 막반응기의 작동에 매우 효율적으로 이용될 수 있다.

Deeslie과 Cheryan[29]은 연속식 막반응기를 사용하여 pronase로 soy protein을 가수분해하였을 때 효소농도가 높을수록 투과유속은 증가한다고 하였는데, 이것은 막을 통과할 수 있는 분자량이 작은 soy protein 가수분해물이 증가하여 반응혼합물의 투과유속을 높였다고 보고하였다. 또한 Byers[30]도 막반응기에서 녹엽단백질을 pepsin으로 가수분해시 효소농도의 증가는 단백질의 용해성을 높이기 때문에 투과유속이 증가한다고 하였다.

본 연구에서 단백질 가수분해 효소에 의한 투과유속은 단백질의 종류에 따라 다소 차이가 있으며, 효소작용에 의한 단백질의 저분자화 및 점도감소로 인해 투과유속이 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 막을 이용한 단백질의 여과공정에서 효소를 이

용함으로써 투과유속을 높일 수 있을 뿐만 아니라 막에 흡착되어 있는 단백질을 제거하기 위한 방법으로 효소를 사용함으로써 막의 세정효과에 의해 막의 재환원성을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

한외여과막 반응기에서 gelatin 및 BSA용액을 한외여과막(MWCO 5,000)으로 여과시 작동시간, pH, 온도, 농도 및 단백질 가수분해 효소의 첨가가 투과유속에 미치는 영향을 검토하였다.

한외여과막 반응기의 작동시간에 따른 수용성인 gelatin 용액의 투과유속은 20분까지 약간 감소하다가 그 이후에는 18.9 l/m²·hr로 거의 일정하게 유지되었으며, 용해성이 낮은 BSA의 경우는 40분까지 완만하게 감소하다가 그 후에 6.4 l/m²·hr로 초기유속의 66%가 감소되었다. 온도에 따른 gelatin 용액의 투과유속은 점점 증가하였으나 BSA 용액의 경우는 30~50°C 범위에서 거의 동일하였으며, 60°C에서 다소 증가하였다. pH 변화에 따른 gelatin 및 BSA 용액의 투과유속은 모두 투과압력 5psi에서 거의 일정하였으나, 10psi 이상에서는 pH 5.0에서 가장 낮았다. 1% 및 6%(w/v) gelatin 용액의 투과유속은 투과압력 30psi에서 각각 43.0 l/m²·hr 및 13.5 l/m²·hr였으며, BSA 용액의 경우, 1% 및 4%에서 33.0 l/m²·hr 및 14.0 l/m²·hr로 농도가 증가됨에 따라 각각 68.6% 및 57.6%로 감소하였다. 한외여과막 반응기에 단백질 가수분해효소의 첨가에 의한 투과유속은 gelatin 및 BSA의 저분자화에 의한 점도저하로 효소를 첨가하지 않은 것보다 30% 향상되었다.

따라서 한외여과막 반응기에서 gelatin 및 BSA 용액의 투과유속을 높이기 위해서는 단백질에 영향을 주지 않는 온도범위에서 온도증가, 단백질의 등전점을 벗어난 pH 및 단백질 가수분해효소의 첨가에 의해 단백질의 여과시 fouling의 영향을 매우 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. 伊藤浩志, 食品と開發, 25, 32 (1990).
2. 清水康利, 渡辺敦夫, 食品と開發, 28, 9 (1993).
3. D. A. Musale and S. S. Kulkarni, *J. Memb. Sci.*, 111, 49 (1996).
4. 伊藤健介, 神武正信, 化學と生物, 22, 166 (1984).
5. K. K. Chang, D. L. Cho and H. Yasuda, *Inte-*

- rnational Membrane Science and Technology Conference, p. 257 (1992).
6. K. J. Kim, A. G. Fane, C. J. D. Fell and M. R. Dickson, *J. Memb. Sci.*, 54, 89 (1990).
 7. J. Mueller, R. H. Davis, *J. Memb. Sci.*, 116, 47 (1996).
 8. A. Nabe, E. Staude and G. Belfort, *J. Memb. Sci.*, 133, 57 (1997).
 9. V. R. Tarnawski and P. Jelen, *J. Food Sci.*, 41, 778 (1968).
 10. P. S. Tong, D. M. Barbano and M. A. Rudan, *J. Dairy Sci.*, 73, D18 (1988).
 11. G. Taddi, G. Daufin, P. Aimar and V. Sanchez, *Biotechnol. Bioeng.*, 34, 171 (1988).
 12. C. Guell and R. H. Davis, *J. Memb. Sci.*, 119, 269 (1996).
 13. K. Kuo and Cheryan, M., *J. Food Sci.*, 42, 1113 (1983).
 14. T. Swaminathan, M. Chaudhuri and K. K. Sirkar, *Biotechnol. Bioeng.*, 23, 1873 (1981).
 15. J. A. Howell and O. Velicangil, "Ultrafiltration Membranes and Applications", A. R. Cooper, Ed., Plenum, New York, p. 217 (1980).
 16. A. C. Bentham, M. J. Ireton and P. Dunnill, *Biotechnol. Bioeng.*, 31, 984 (1988).
 17. M. Cheryan, *J. Food Eng.*, 1, 269 (1977).
 18. V. R. Tarnawski and P. Jelen, *J. Food Eng.*, 5, 75 (1986).
 19. K. K. Stirkar and R. Prasad, "Membrane Separations in Biotechnology", W. C. McGregor, Ed, Marcel Dekker Inc., New York, p. 37 (1986).
 20. M. Nini, *Ultrafiltration of Proteins-Theory and Application*, Thesis of Degree Doctor, London (1979).
 21. A. G. Fane, D. J. D. Fell and A. Suki, *Symposium on Membrane and Membrane Process Perigia*, Italy, p. 19 (1982).
 22. A. L. Medina, B. Colas, M. Le Meste, I. Renaudet and D. Lorient, *J. Food Sci.*, 57, 3 (1992).
 23. M. Cheryan, "Ultrafiltration Handbook", Technomic Lancaster Publishing Co., Inc., p. 171 (1986).
 24. N. Devereux and M. Hoare, *Biotechn. Bioeng.*, 28, 422 (1986).
 25. S. K. Sayed Razavi, J. L. Harris and F. Sherkat, *J. Memb. Sci.*, 114, 93 (1996).
 26. M. Koutake, I. Matsuno, H. Nabetani, M. Nakajima and A. Watanabe, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 56, 697 (1992).
 27. P. Pradanos, A. Hernandez, J. I. Calvo and F. Tejerina, *J. Memb. Sci.*, 114, 115 (1996).
 28. P. F. Fox, P. A. Morrissey and D. M. Mulvihill, "Developments in Food Proteins", B. J. F. Hudson, Ed., Applied Science Publishers, London (1982).
 29. W. D. Deeslie and M. Cheryan, *J. Food Sci.*, 46, 1035 (1980).
 30. M. Byers, *J. Sci. Food Agric.*, 18, 33 (1967).