

관형 상용막에 의한 우유 농축

김인철·김정학*·탁태문

서울대학교 생물자원공학부·SK케미칼*
(1998년 8월 17일 접수, 1999년 1월 12일 채택)

Milk Concentration by Commercial Tubular Membranes

In-Cheol Kim, Jeong-Hak Kim*, and Tae-Moon Tak

Division of Biological Resources and Materials Eng., Seoul National Univ., Suwon 441-744, Korea
*R&D Center, SK Chemicals, Suwon 440-745, Korea
(Received August 17, 1998, Accepted January 12, 1999)

요 약 : 본 연구에서는 관형 상용막 (ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF))을 이용하여 우유를 농축하고 농축 성분의 변화를 알아보았다. 친수성막 (sulfonated polysulfone (SPSf), polyacrylonitrile (PAN), cellulose acetate (CA))의 경우에는 투과유의 투과속도 감소가 완만하고 소수성막의 경우에는 투과속도 감소가 심하였다. UF 농축의 경우 전고형분, 단백질, 지방, 미네랄은 농축에 따라 증가하고 탄수화물은 감소하였다. NF 농축의 경우 UF와 같은 경향을 보였지만 탄수화물의 감소경향이 훨씬 적었다.

Abstract : Milk was concentrated by commercial tubular membranes. The permeation rate reduction of hydrophilic membranes (sulfonated polysulfone (SPSf), polyacrylonitrile (PAN), cellulose acetate (CA)) was found not to be large but hydrophobic membranes to be pronounced considerably. In the case of UF concentration total solids, proteins, fats and minerals were increased as concentrated but carbohydrates decreased. NF showed the same behavior except carbohydrates showing small reduction rate.

1. 서 론

식품과 음용수 산업에서 막은 중요한 분리기술로서 자리잡고 있다. 막 분리기술은 정밀여과를 이용한 식품 부유물질의 제거, 한외여과에 의한 단백질의 분리, nanofiltration (NF)이나 전기투석에 의한 염의 제거, 역삼투에 의한 농축 등에 널리 적용되고 있다[1]. 즉, 정밀여과는 주류의 제균처리, 식품제조용 용수처리에 가능하고, 한외여과는 맥주에 함유된 분자량이 큰 단백질 등의 제거, 난백농축, 생균제조, 분획우유를 이용한 치즈 제조, 동물 혈액으로부터 유용성분 분리, 효소의 고정화에 사용되고, 전기투석은 염도가 낮은 간장제조, 분유의 탈염, 치즈웨이 등에서 탈염에 쓰이고 역삼투는 주스, 커피 농축, 저알콜 맥주 제조, 치즈 웨이로부터 단백질 및 유당의 분리, 대두유정

처리 전분 폐수 처리등에 사용이 되고 있다[2]. 이런 여러 응용 분야 중에서도 유가공업계의 막 처리 기술이 가장 많이 적용되는 분야이다.

유업에 있어서 분리막의 이용은 특히 에너지 절약 면에서 많은 관심을 끌고 있다. 현재 분리농축에 있어서 많이 이용되고 있는 것은 증발 또는 진공 농축법이 주류를 이루고 있지만 이것은 대량의 에너지를 사용하고 있기 때문에 에너지 손실이 막대하고 특히 열변성이 문제가 되고 있는 분야, 예를 들면, 유업등 식품공업에 있어서는 심각한 문제로 대두되고 있다.

이에 반해 유업에 있어서 막분리 공정은 열에너지를 전혀 사용하지 않고 압력만을 이용하기 때문에 상분리에 의한 물리 화학적 성질을 피할 수 있으며, 비교적 소규모 장치로 많은 양을 처리할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 친수성과 소수성을 갖는 한외여과와 NF 상용막을 사용하여 우유를 농축하여 투과유와 농축유의 우유성분의 변화를 살펴보고 최적의 투과성능을 갖는 상용막에 관하여 조사, 검토하였다.

2. 실험

2.1. 막분리 농축장치

막분리 농축 실험은 18개의 관형막을 장착시킬 수 있는 pilot-scale 장치 SUPERANE MTSR (SK케미칼)를 이용하여 행하였다. 본 농축실험장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. cross-flow 모듈로 실험을 행하였으며 압력, 온도, 유량은 자동적으로 조절할 수 있도록 제어를 하였다. 본 연구에서 사용한 관형 막모듈을 Table 1에 요약하였다. 사용된 막모듈은 외국의 상용되는 관형막을 구입하여 막소재 별로, 즉 cellulose acetate (CA)를 비롯한 polysulfone (PSf), polyet-

Table 1. Tubular membrane modules used in this work

| Modules | Types | Materials | MWCO | Makers |
|----------|-------|-----------|-------|-------------------|
| NTR 1550 | NF | CA | — | NITTO DENKO |
| NTR 7410 | NF | SPES | — | NITTO DENKO |
| NTU 2020 | UF | PAN | 20000 | NITTO DENKO |
| NTU 3520 | UF | PSf | 20000 | NITTO DENKO |
| DRC 3000 | NF | CA | — | Daicel |
| DUS 0410 | UF | PES | 40000 | Daicel |
| MPT 10 | NF | polyamide | — | Membrane products |

hersulfone (PES), sulfonated polysulfone (SPSf), polyacrylonitrile (PAN), polyamide composite 등을 고려하여 선정하였다. 모든 관형막의 내경은 10mm이고 막의 유효면적은 250cm²이었다. 특히, 우유농축

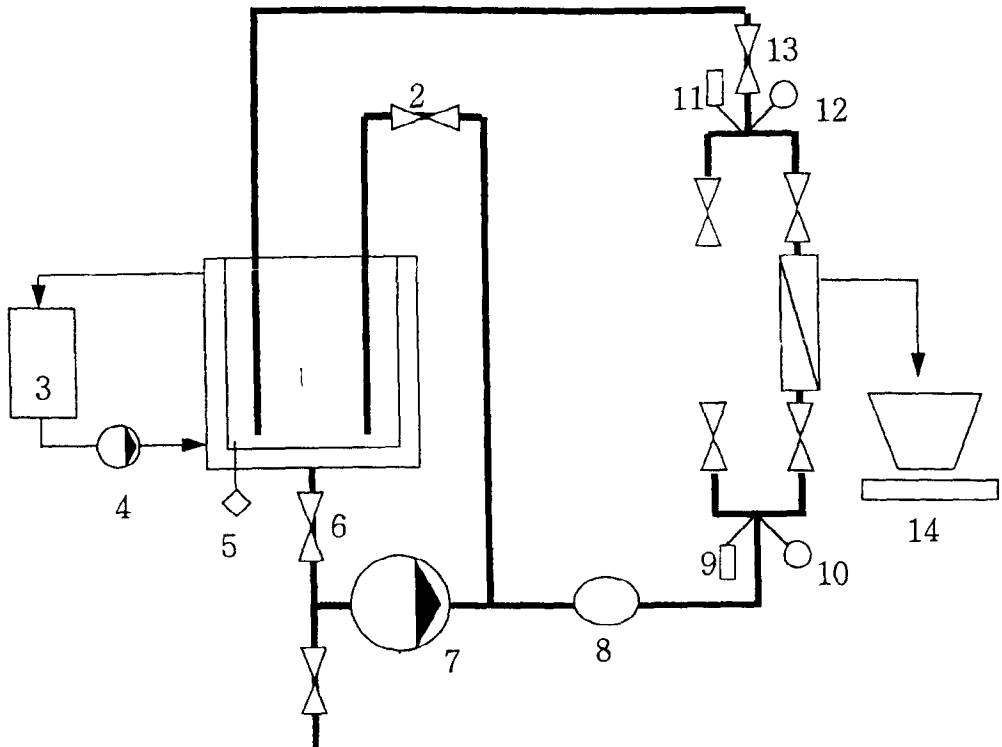


Fig. 1. Schematic diagram of concentration systems using tubular membranes (SUPERANE, MTSR).

1 : feed, 2 : by-pass valve, 3 : heater and cooler, 4 : circulation pump, 5 : thermocouple, 6 : pressure valve, 7 : feed pump, 8 : flow meter, 9 : feed pressure sensor, 10 : pressure gauge, 11 : concentration pressure gauge, 12 : pressure gauge, 13 : pressure valve, and 14 : chemical balance.

시 fouling에 의한 투과속도의 지속적인 감소가 연속적인 농축공정에 있어서 문제가 되므로 농축에 적당한 막의 종류를 차별화하기 위해 소수성 막소재로 PSf와 PES를 사용하였고 친수성 막소재로서는 CA, SPES 그리고 PAN을 사용하였다. 또한 분리막 종류별로 ultrafiltration (UF) 및 nanofiltration (NF) 별로 구분하여 이용하였다. NF인 경우에는 $10\text{Kg}/\text{cm}^2$, UF인 경우에는 $3\text{Kg}/\text{cm}^2$ 으로 일정하게 유지시켰고, 온도는 40°C , 선속도는 $2.5\text{cm}/\text{sec}$ 로 고정시켜 실험하였다.

2.2. 농축유 및 투과유 분석

본 실험에서는 살균 처리된 우유를 사용하였고, 막 모듈은 UF와 NF 별로 구분하여 농축하였고, 농축비에 따른 우유의 투과속도를 측정하였다. 농축배율을 10~50%로 조절하여 각각 농축액 및 투과액의 성분을 분석하여 원유의 성분과 비교하였다. 농축유 및 투과유의 분석은 한국식품연구소에 의뢰하여 원유의 고형분 함량을 일정하게 유지하도록 희석하여 Milco Scan 104 (Foss Electric, Denmark)로 분석하였다. 이때 각 시료는 온도를 40°C 로 일정하게 유지시켜 측정하였다. 측정하고자 하는 성분은 지방, 단백질, 탄수화물, 전고형량, 미네랄 등 5종류를 선택하였다. 본 실험에서 사용된 원유의 성분을 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Composition of milk used in this work

| | fat | protein | carbohydrate | total solid | Mineral |
|---------|------|---------|--------------|-------------|---------|
| 살균유 (%) | 3.24 | 2.47 | 4.12 | 11.33 | 1.5 |

3. 결과 및 고찰

3.1. UF에 의한 농축유 및 투과유 조성변화

UF 농축시스템을 이용하여 Tubular 막모듈중 막소재 별로 친수성인 PAN, 소수성인 PES와 PSf 등 3종류를 선정하여, 조작온도 40°C , 압력 $3\text{Kg}/\text{cm}^2$, 선속도 $2.5\text{cm}/\text{sec}$ 를 유지시켜 농축 배율에 따른 우유의 투과속도의 변화와 농축유 및 투과유의 조성비를 분석하였다.

우유의 농축배율에 따른 각종 모듈에 의한 우유의 평균 투과속도를 Fig. 2에 나타내었다. 전반적으로 우유가 농축됨에 따라 투과속도는 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 특히 20% 이상의 농축배율부터는 현저한 투과속도의 감소를 볼 수 있다. 이러한 현상은 농

축배율의 상승에 따라 수분이 투과되어 나오면서 원액 우유의 점도가 상승하게 되고 농도분극과 fouling이 일어나기 때문이라 사료된다. 그러나 친수성 막인 PAN으로 제조된 NTU-2020 막모듈인 경우는 다른 모듈에 비해 투과속도의 감소경향이 완만한 형태를 보여 주고 있다. 이러한 현상은 NTU-3520, DUS-0410 모듈은 각각 소수성 재질인 PSf 및 PES로 제조된 것으로, 친수성인 PAN으로 제조된 NTU-2020에 비해 막 표면에서 단백질이 흡착되고

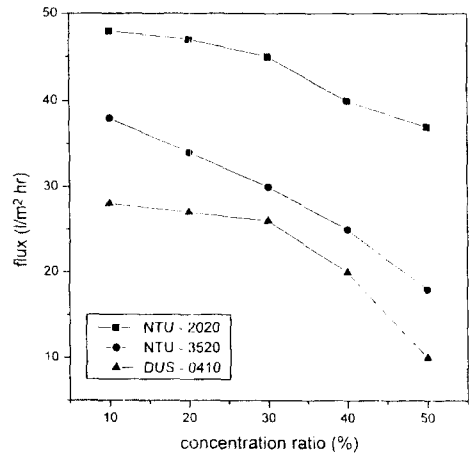


Fig. 2. Flux changes for UF at different concentration ratios.

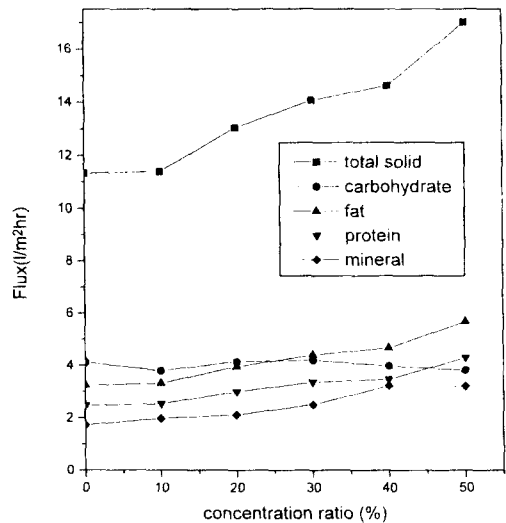


Fig. 3. Composition ratio of the milk for NTU-3520 at different concentration ratios.

농축배율이 증가함에 따라 미네랄 성분의 용해도가 감소되어 미네랄 성분이 흡착, 침전되어 투과속도의 지속적인 감소가 일어나는 fouling 현상 때문이라 보여진다. 실제로 Hanemaaijer 등은 whey 단백질의 UF 농축 실험시 단백질과 칼슘 성분에 의해 단백질의 막표면에서의 흡착과 칼슘 성분의 용해도 감소로 인한 막의 pore에 침전이 일어나서 투과속도가 급격히 감소한다고 보고하고 있다[3]. 이외에도 단백질과 막표면과의 상호작용에 의해서 소수성 막의 fouling 현

상과 다가이온에 의한 침전과 투과속도와의 관계에 대해서 많은 연구가 되고 있다[4-10].

상용 관형막을 이용하여 10, 20, 30, 40, 50%로 각각 농축하였을 때의 농축 및 투과유체의 조성비를 분석하였다. 성분분석은 전고형량, 지방, 단백질, 탄수화물, 미네랄 등 5종류를 분석하여 그의 조성비를 나타내었다.

이하 각종 UF 모듈에 의한 농축 및 투과유체의 성

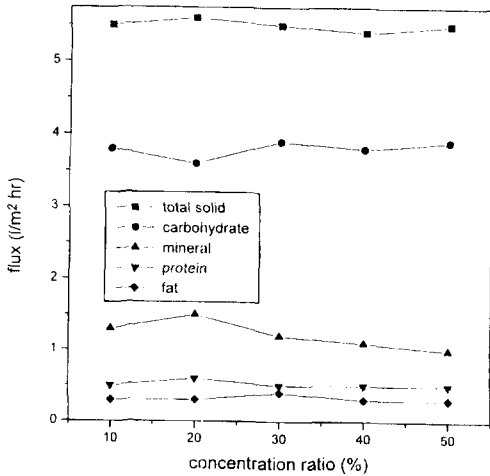


Fig. 4. Composition ratio of permeated milk for NTU-3520 at different concentration ratios.

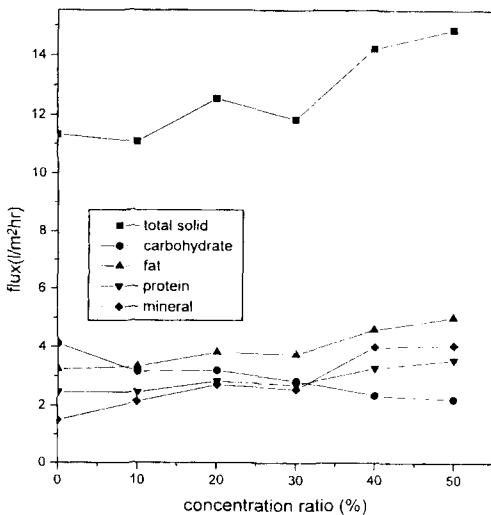


Fig. 5. Composition ratio of milk for DUS-0410 at different concentration ratios.

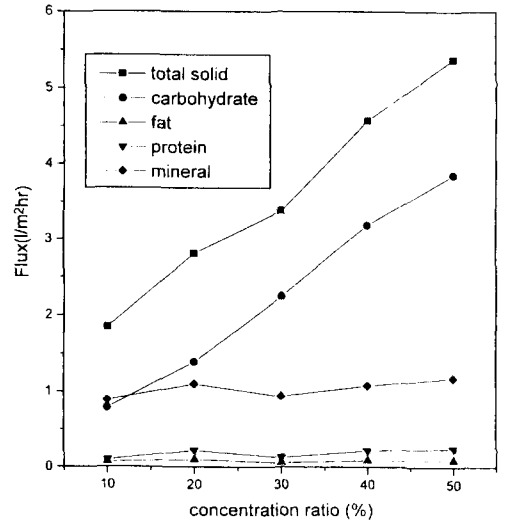


Fig. 6. Composition ratio of permeated milk for DUS-0410 at different concentration ratios.

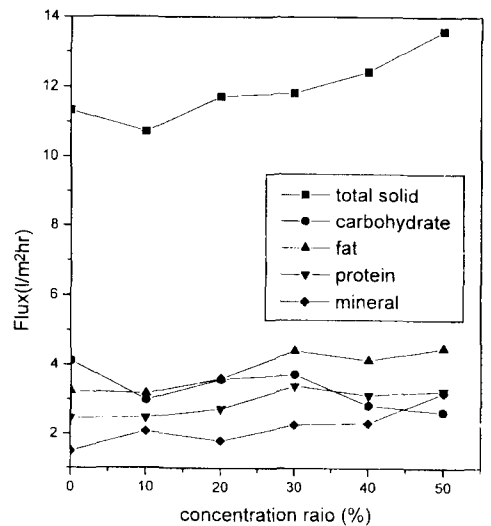


Fig. 7. Composition ratio of milk for NTU-2020 at different concentration ratios.

분 조성비 변화를 Figs. 3~8에 나타내었다. 농축유의 성분을 보면, 전고형분, 단백질, 지방, 미네랄은 농축에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있으나, 탄수화물인 경우에는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 반대로 투과유의 조성을 보면, 단백질과 지방은 거의 없는 반면에 탄수화물은 농축비에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서 단백질과 지방은 거의 UF 막에 의해 배제된다고 보여 지며, 미네랄은 가용성 성분과 단백질과 결합된 성분으로 이루어져 있기 때문에 가용성 성분은 막을 투과하지만, 단백질과 결합된 미네랄이 쉽게 투과되지 않고 단백질과 함께 농축되기 때문에 농축유의 미네랄 성분이 증가한다고 보여 진다. 탄수화물인 경우에는 거의 유당이기에 때문에 UF 막을 투과하게 되어 농축유에서는 감소하게 되며 투과유에서는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 사실로 보아 UF에 의한 우유의 농축은 단백질 및 지방, 미네랄이 풍부한 우유를 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한 치즈 생산시 유당이 적으므로 유산에 의한 산도가 높아지는 것을 방지할 수 있는 특징이 있는 제품을 만들 수 있다는 것을 나타내고 있다.

3.2. NF에 의한 농축유 및 투과유 조성변화

RO 농축시스템 장치를 이용하여 Tubular 막모듈 중 막소재 별로 CA, SPES, Composite 등 3종류를 선정하여, 조작용도 40℃, 압력 10Kg/cm², 선속도 2.5cm/sec를 유지시켜 농축 배율에 따른 우유의 투과 속도의 변화와 농축유 및 투과유의 조성비를 분석하

였다. UF 농축시에는 대부분 단백질이 농축되고 lactose와 salt 등은 제거되지만 RO 농축시에는 수분만 제거되어 대부분의 물질을 농축시킬 수 있다[11]. 하지만, RO에 의한 농축은 투과효율이 떨어지므로 RO 농축과 같은 효과를 내면서 투과효율이 훨씬 높은 NF에 의한 농축이 필요로 되고 있다.

Fig. 9는 NF 각 모듈에 대한 평균 투과속도 변화를 나타낸 것이다. UF와 마찬가지로 전반적으로 우유가 농축됨에 따라 투과속도는 감소하는 경향을 볼 수

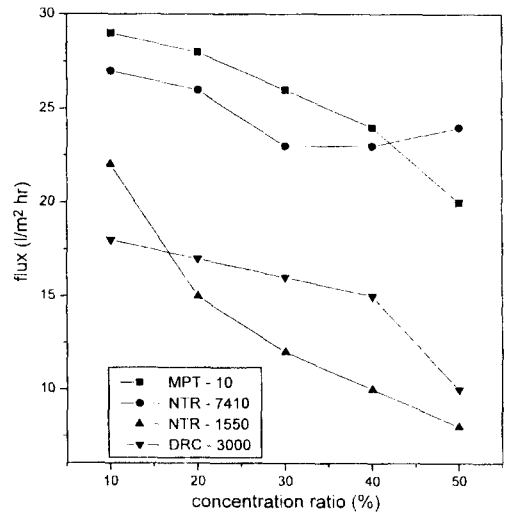


Fig. 9. Flux changes for NF at different concentration ratios.

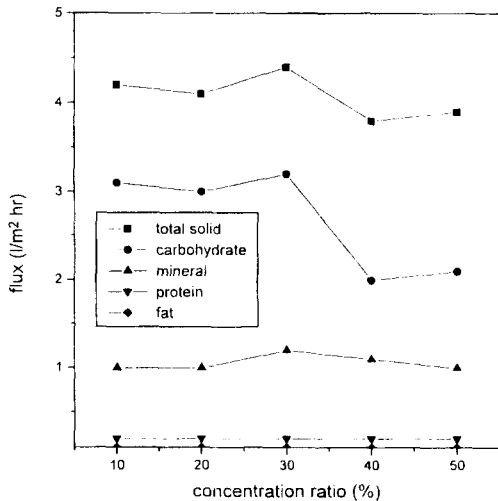


Fig. 8. Composition ratio of permeated milk for NTU-2020 at different concentration ratios.

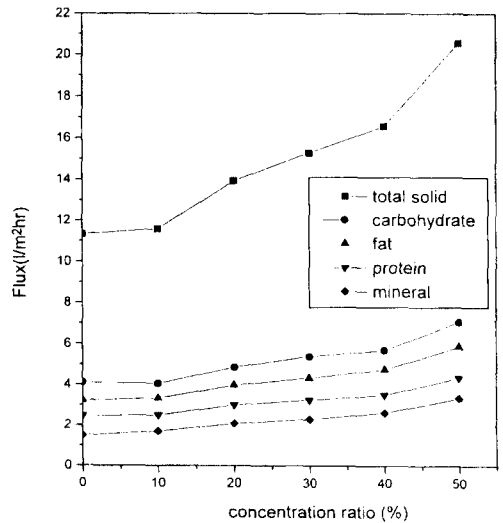


Fig. 10. Composition ratio of milk for DRC-3000 at different concentration ratios.

있다. 이러한 현상은 농축이 진행됨에 따라 대부분 수분만 투과되므로 UF 농축실험에서와 마찬가지로 원액의 점도가 상승하게 되고 농도분극과 fouling이 일어나기 때문이다.

막모듈을 비교하여 보면 CA 재질로 만들어진 NTR-1550 및 DRC-3000인 모듈에 비해 술폰화된 소재로 제조된 NTR-7410 막모듈이 상대적으로 투과속도가 감소하는 경향이 적은 것으로 확인되었다. MPT-10 막모듈은 복합막인 관계로 다른 모듈에 비해 투과속도가 상대적으로 높은 경향을 나타내고 있

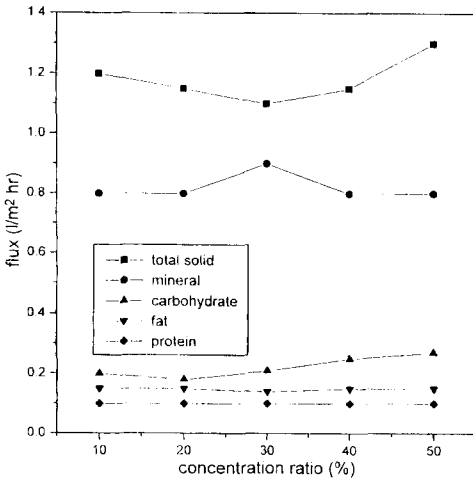


Fig. 11. Composition ratio of permeated milk for DRC-3000 at different concentration ratios.

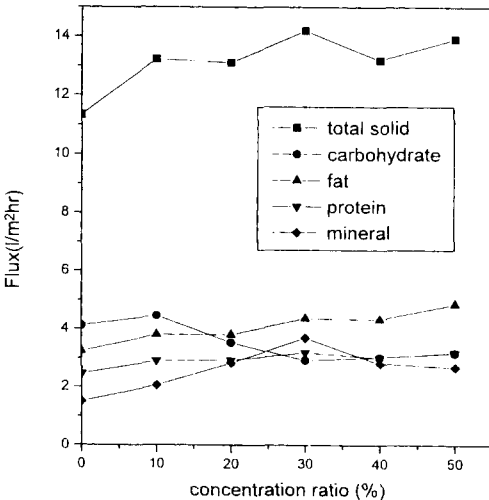


Fig. 12. Composition ratio of milk for Nitto-1550 at different concentration ratios.

으나 농축배율이 커짐에 따라 감소하는 경향을 보여주고 있다. 전체적인 실험 결과로 보아, 막에 이온성이 부여된 것이 (SPES) 그렇지 않은 것 (PES)에 비해 투과성능이 우수한 것을 알 수 있다. SPES는 PES의 main chain의 aromatic ring에 극성이 강하고 이온성이 큰 술폰산기 (-SO₃H)를 부여한 것으로서 이것은 우유 성분 중 단백질의 흡착이 소수성에 비해 친수성

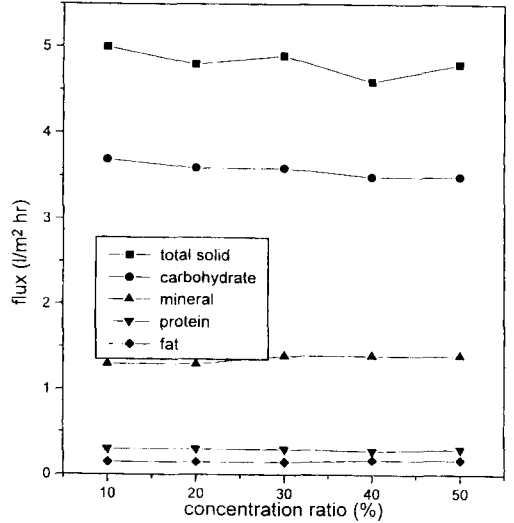


Fig. 13. Composition ratio of permeated milk for Nitto-1550 at different concentration ratios.

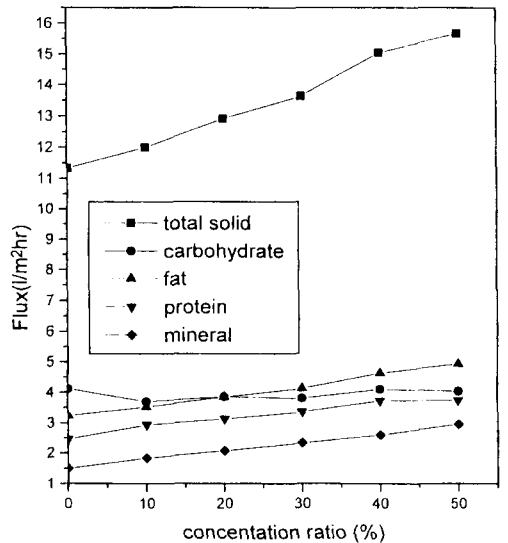


Fig. 14. Composition ratio of milk for NTR-7410 at different concentration ratios.

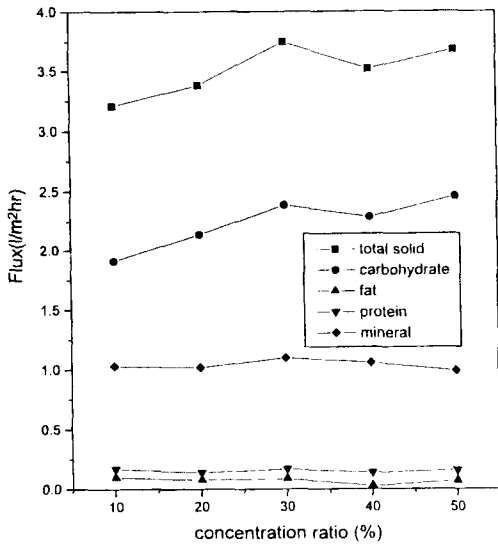


Fig. 15. Composition ratio of permeated milk for NTR-7410 at different concentration ratios.

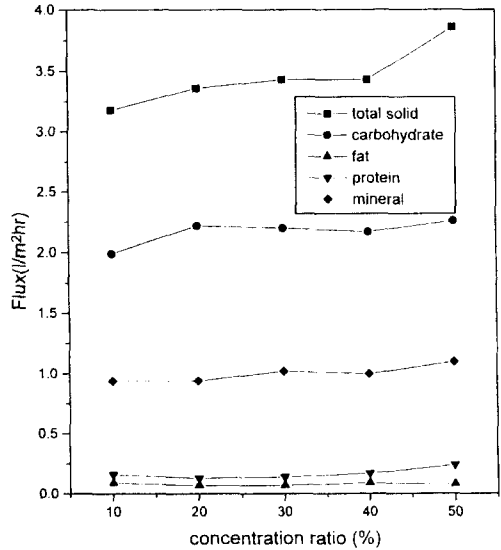


Fig. 17. Composition ratio of permeated milk for MPT-10 at different concentration ratios.

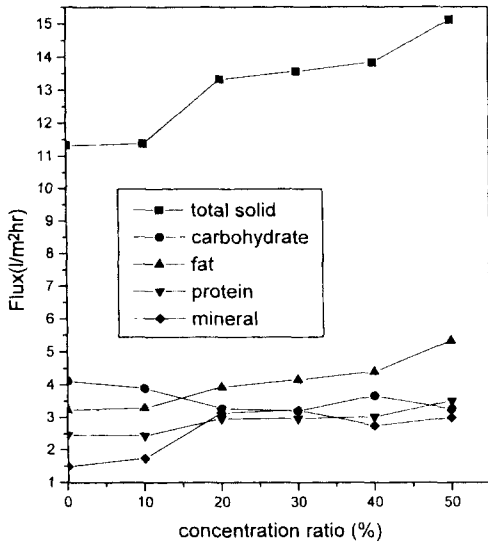


Fig. 16. Composition ratio of milk for MPT-10 at different concentration ratios.

인 하전막에 덜 일어나는 것으로 사료되어 투과속도의 감소가 완만해진 것으로 생각된다. 일반적으로 소수성막에 친수성기를 도입하여 친수화시키면 막 형성시 막 표면의 morphology의 변화가 일어나서 소수성 물질의 투과시 일어나는 fouling이 감소하게 된다. 따라서 유업용 농축시스템에 적용되는 막소재는 이온성

이 부여되는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

상용 관형막을 이용하여 10, 20, 30, 40, 50%로 각각 농축하였을 때의 농축 및 투과유 조성비를 분석하였다. 성분분석은 전고형량, 지방, 단백질, 탄수화물, 미네랄 등 5종류를 분석하여 그의 조성비를 나타내었다. 이하 각종 NF 모듈에 의한 농축 및 투과유의 성분 조성비 변화를 Figs. 10~17에 나타내었다. 농축유의 성분을 보면 UF와 비슷한 경향의 투과특성이 일어나며 전고형분, 단백질, 지방, 미네랄은 농축에 따라 증가하는 경향을 보이지만 탄수화물인 경우에는 DRC-3000을 제외하고는 약간 감소하고 있다. 또한 투과유의 조성을 보면 단백질과 지방은 거의 투과되지 않는 반면에 미네랄과 탄수화물은 농축비에 따라 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 따라서 단백질과 지방은 거의 NF막에 의해 배제된다고 보여지며 미네랄은 가용성 성분만이 막을 투과하여 나온다고 생각된다. 또한 탄수화물인 유당인 경우 모듈에 따라 일부 막을 투과하여 나온다고 보여진다. 이것은 막의 특성에 따른 것이라 볼 수 있다. 예를 들면, DRC-3000인 경우 거의 RO에 가까운 막이라 볼 수 있다. NF에 의한 우유의 농축은 수분은 제거되고 단백질, 지방, 미네랄은 풍부하고 유당은 모듈에 따라 농도를 조절할 수 있는 우유를 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

UF 및 RO 농축시스템 장치를 이용하여 관형막 모듈 중 PSf, PAN, PES 등 막소재 별로 3종류를 선정 한 결과, 전반적으로 우유가 농축됨에 따라 투과속도는 감소하였다. 친수성 막인 PAN으로 제조된 NTU-2020 막모듈인 경우, 다른 모듈에 비해 투과속도의 감소가 완만한 형태를 보여 주고 있다. 전고형분, 단백질, 지방, 미네랄은 농축에 따라 증가하지만 탄수화물인 경우에는 감소하므로 UF에 의한 우유의 농축은 단백질 및 지방, 미네랄이 풍부한 우유를 제조할 수 있었다. 또한 치즈 생산시 유당이 적으므로 유산에 의한 산도가 높아지는 것을 방지할 수 있는 특징이 있는 제품을 만들 수 있을 것이다.

NF 막모듈의 경우 우유가 농축됨에 따라 투과속도는 감소하였다. CA 재질로 만들어진 모듈에 비해 슬픈화된 소재로 제조된 막모듈이 상대적으로 감소 경향이 적었다. 따라서 유업용 농축시스템에 적용되는 막소재는 이온성이 부여되는 것이 바람직하였다. 전고형분, 단백질, 지방, 미네랄은 농축에 따라 증가하지만 탄수화물인 경우에는 일부 모듈을 제외하고는 약간 감소하였다. 단백질과 지방은 거의 NF막에 의해 배제되었으며 미네랄은 가용성 성분만이 막을 투과되어 나왔다. NF에 의한 우유의 농축은 수분은 제거되고 단백질 및 지방, 미네랄은 풍부하고, 유당은 모듈에 따라 농도를 조절할 수 있는 우유를 제조할 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 에너지기술개발사업의 연구지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Cheryan, *Effective Industrial Membrane properties: Benefits and Opportunities*, M. J. Tuner, Elsevier, New York (1991).
2. 김길환, 김동만, *멤브레인*, **4**(3), 163 (1994).
3. J. H. Hanemaaijer, T. Robbertson, Th. van den Boomgaard, and J. W. Gunnink, *J. Membrane Sci.*, **40**, 199 (1989).
4. P. Aimar, S. Baklouti and V. Sanchez, *J. Membrane Sci.*, **29**, 207 (1986).
5. M. Lopeq-Leiva and E. Mathiasson, *Proceedings of an International Workshop, Fundamentals and Applications of Surface Phenomena Associated with Fouling and Cleaning in Food Processing*, Tylosand, Sweden (1981).
6. L. J. Zeman, *J. Membrane Sci.*, **15**, 213 (1983).
7. A. G. Fane, C. J. D. Fell, and A.S. Michaels, *J. Membrane Sci.*, **16**, 211 (1983).
8. A. S. Michaels and K.E. Lange, OWRT Rep., Stanford University (1981).
9. J. H. Hanemaaijer, 4th Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry, Tubingen, Sept., 6 (1983).
10. H. Reihanian, C.R. Robertson, and A. S. Michaels, *J. Membrane Sci.*, **16**, 237 (1983).
11. E. Suarez, F. San Martin, R. Alvarez, and J. Coca, *J. Membrane Sci.*, **68**, 301 (1992).