

나노여과를 이용한 발효액으로부터의 유산 정제

김현한, 장용근
한국과학기술원 생명화학공학과

Recovery of Ammonium Lactate from Fermentation Broth by Nanofiltration

Hyun Han Kim, Yong Keun Chang
Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST

1. 서론

유산은 식품의 중요한 첨가제로 사용되는 유기산으로 전세계 생산량의 반 이상이 발효에 의해서 생산되며 생산비의 많은 부분이 분리정제를 위해 사용된다. 따라서 유산의 분리정제 비용은 유산 발효공정의 경제성을 결정하는 가장 중요한 요소이다.

나노여과는 역삼투와 한외여과 사이의 분리특성을 가진 압력 구배에 의한 분리막 공정으로 낮은 압력에서 높은 투과속도를 나타내기 때문에 역삼투보다 자재비와 운영비가 적게 드는 장점이 있다. 나노여과막의 이론적인 분획 분자량은 200 Da으로 그 이상의 높은 분자량을 가진 물질은 효과적으로 배제시킨다. 또한 이가 이온에 대해서는 95 % 이상의 높은 배제율을 나타내지만, 일가 이온에 대해서는 막의 특성에 따라 다양한 배제율을 나타낸다. 따라서 이러한 다양한 배제율의 차이를 이용하면 lactate와 같은 원하는 이온을 선택적으로 분리할 수 있다.

본 연구에서는 유산의 나노여과막에 대한 투과 특성을 해석한 후, 실제 발효액으로부터 유산을 분리 정제하였다.

2. 재료 및 방법

조업 조건(유속, 온도, 초기 유산 농도, 초기 pH)의 영향

나노여과막의 특성에 영향을 미치는 요인인 유속, 온도, 초기 유산 농도 및 초기 pH의 영향을 알아보기 위하여 다양한 압력(100 ~ 400 psig.)에서의 투과속도 및 배제율을 관찰해보았다. 유속의 영향을 알아보기 위하여

유속을 0.5 ~ 2.5 L/min으로 변화시켜 실험을 수행하였다. 유속의 영향을 알아보는 실험을 제외한 모든 실험에서 유산 농도 2.0 M, 유속 1.5 L/min, 온도 30 °C를 유지해 주었으며, pH는 ammonium hydroxide를 이용하여 5.5로 조절해 주었다. 온도의 영향을 알아보는 실험에서는 다른 조건은 동일하게 유지한 채 온도를 20 ~ 35 °C까지 변화시켜 실험을 수행하였으며, 초기 유산 농도의 영향을 관찰하는 실험에서는 유산의 농도를 0.5 ~ 2.0 M 까지 변화하여 실험을 수행하였다. 또한 초기 pH의 영향을 알아보기 위하여 용액의 pH를 5.0 ~ 8.0까지 변화시켜 실험을 수행하였다.

나노여과를 이용한 모사 발효액으로부터 유산의 정제

실제 발효액의 조성 및 정량분석 결과를 토대로 1.5 M 모델 유산 용액에 15.60 g/L 포도당, 0.26 g/L 단백질, 0.58 g/L acetate 및 0.17 g/L sulfate를 첨가하여 다양한 압력(100 ~ 400 psig.)에서의 투과속도 및 배제율을 관찰하였다. pH는 실제 발효액과 같이 ammonium hydroxide를 사용하여 5.20으로 조절해 주었으며, 조업 온도 및 유속은 각각 35 °C, 1.5 L/min으로 유지해주었다.

나노여과를 이용한 실제 발효액으로부터 유산의 정제

실험조건은 유속 1.5 L/min, 온도 35 °C이었으며 다양한 압력의 변화(100 ~ 400 psig.)에 따른 투과속도를 측정하였고 유산 및 각각의 불순물에 대한 배제율을 측정하여 그 성능을 알아보았다.

3. 결과 및 토의

조업 조건(유속, 온도, 초기 유산 농도, 초기 pH)의 영향

유속의 영향을 관찰한 결과 Fig. 1에서와 같이 유속 변화에 따른 투과속도, 배제율 및 처리량 모두 모든 압력 범위내에서 거의 차이를 보이지 않았다. 따라서 이 후 실험에서 1.5 L/min으로 실험을 수행하였다.

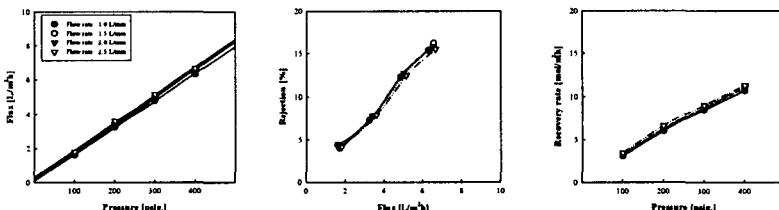


Fig. 1. Effects of flow rate

온도가 젖산 용액의 투과속도 및 배제율에 미치는 영향을 살펴본 결과 Fig. 2에서 알 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 투과속도는 증가함을 알 수 있었다. 같은 투과속도에서의 배제율은 온도가 증가함에 따라 낮아짐을

알 수 있었으며 같은 압력에서의 유산의 처리량은 증가함을 알 수 있었다. 따라서 온도가 높을수록 유산의 투과특성은 우수한 것으로 나타났다.

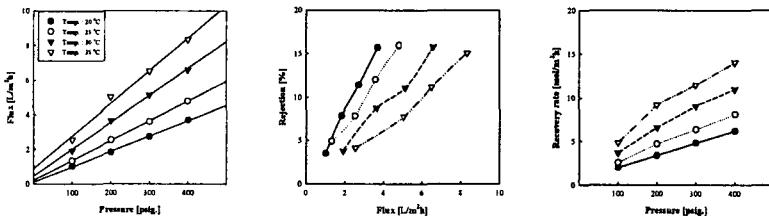


Fig. 2. Effects of temperature

유산의 농도가 나노여과의 성능에 미치는 영향을 알아본 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 농도가 증가할수록 유산 용액의 투과속도는 막의 양단에 걸리는 삼투압의 차이가 증가하게 되어 감소하는 현상을 나타내었다. 농도가 증가할수록 같은 투과속도에서의 젖산 용액의 배제율은 약간 줄어드는 경향을 나타내었으나 그 차이는 그리 크지 않았다. 또한 농도가 증가할수록 같은 투과속도에서의 유산의 처리량도 증가함을 알 수 있었다. 따라서 나노여과막을 이용한 유산의 회수는 유산의 농도가 높을수록 유리한 것으로 판단된다.

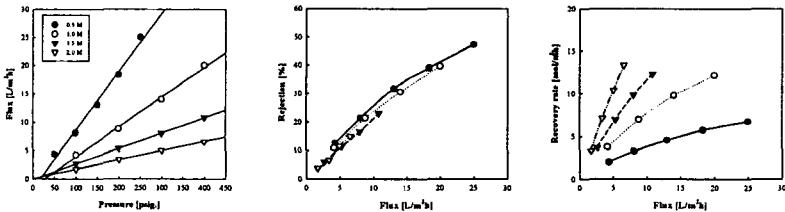


Fig. 3. Effects of initial feed concentration

pH의 영향을 살펴본 결과 Fig. 4에서 알 수 있듯이 pH가 증가함에 따라 투과속도는 증가하였으며 같은 투과속도에서의 배제율은 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 pH가 증가할수록 같은 압력에서의 유산의 처리량은 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 최대 조업압력에서 pH를 높게 유지하는 것이 높은 처리량을 갖는 효과적인 젖산 회수 조건이 될 것으로 생각된다.

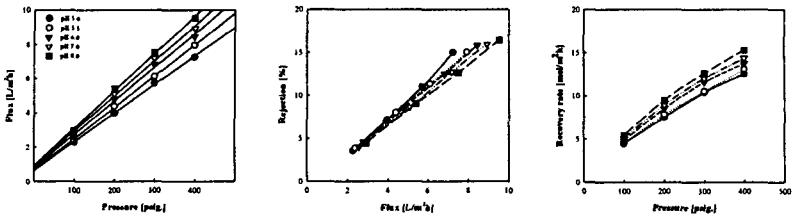


Fig. 4. Effects of initial feed pH

나노여과를 이용한 모사 발효액으로부터 유산의 정제

실제 발효액의 조성 및 정량분석 결과를 토대로 모사 발효액을 제조하여 실험을 수행한 결과 압력이 증가함에 따라 유산 용액의 투과속도는 선형적으로 증가하였으며 유산 이온의 배제율 또한 선형적으로 증가하여 400 psig.에서의 배제율은 17 %로 나타났다 (Fig. 5, Table 1). 이가 음이온인 sulfate에 대해서는 압력이 증가함에 따라 배제율은 66 ~ 83 %까지 증가하였으며 비이온성 물질인 단백질 또한 88 ~ 93 %까지 증가하였다. 그러나 일가 음이온인 acetate의 경우 negative rejection을 나타내어 압력이 높아짐에 따라 그 농도는 증가하여 제거하기 어려운 것으로 나타났다. 포도당의 경우 초기의 농도가 15.6 g/L로 다소 높아 그 배제율은 23 ~ 55 %를 나타내었다.

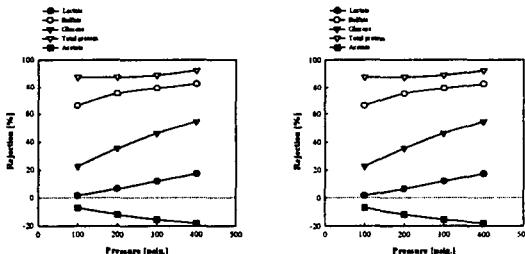


Fig. 5. Flux and rejection of each component in the simulated fermentation broth

나노여과를 이용한 실제 발효액으로부터 유산의 정제

본 연구에서는 microfiltration에 의해 세포만 제거만 실제 발효액으로부터 유산을 분리 정제하는 실험을 수행하였다. 그 결과 Fig 6에서 보는 바와 같이 압력의 증가에 따라 용액의 투과속도는 선형적으로 증가하였으나 모사 발효액에서의 결과와 비교하여 약 50 % 정도 감소함을 알 수 있었다 (Table 1). 이는 실제 발효액 내에 세포 잔해 및 다른 여러 불순물들이 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 압력이 증가함에 따라 배제율도 모두 증가하였으며 이는 모사 발효액과 같은 형태를 나타내었다. 유산의 처리량 또한 압력이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다. 200 psig. 압력에서의 유산 이온의 배제율은 5 %를 나타내어 95 % 이상 회수가 가능함을

알 수 있었으며, sulfate와 단백질의 배제율은 각각 72 %, 84 %를 나타내어 효과적으로 불순물을 제거할 수 있음을 확인하였다. 따라서 본 실험에 사용한 NTR-729HF 나노여과막을 이용하여 유산의 배제율에는 영향을 미치지 않으면서 다른 이온성 물질 (sulfate 등) 및 비이온성 물질 (단백질 등)인 불순물들에 대해서 80 % 이상의 제거율을 나타내어 효과적인 유산의 분리가 가능함을 알 수 있었다. 그러나 acetate에 대해서는 모사 발효액과 마찬가지로 negative rejection을 나타내어 나노여과공정에 의해 제거시키는 것은 힘들 것으로 사료된다. 또한 아미노산 분석을 통해 아미노산의 배제율을 측정한 결과 약 36 %를 나타내어 이 또한 상당량이 제거되지 않음을 알 수 있었다. 따라서 추후 아미노산 및 acetate 등의 제거에 관한 연구가 추가적으로 필요할 것으로 생각된다.

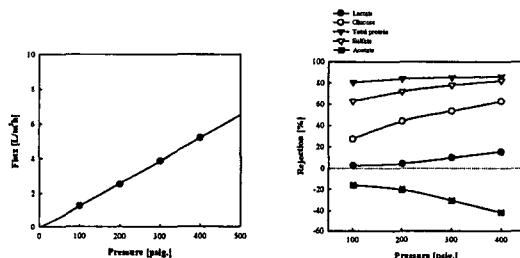


Fig. 6. Flux and rejection of each component in the real fermentation broth

Table 1. Flux, rejection and recovery rate for fermentation broth

Pressure [psig.]	Flux [L/m ² ·h]	Rejection[%]						Recovery rate [mol/m ² ·h]
		Lactate	Sulfate	Acetate	Glucose	Total protein	Total aminoacid	
100	1.3	3	63	-7	28	81	-	1.8
200	2.5	5	72	-12	44	84	36	3.5
300	4.8	10	78	-15	54	85	-	5.1
400	5.2	15	82	-18	63	86	-	6.4
100*	2.6	2	66	-16	23	88	-	3.8
200*	4.8	6	75	-20	36	88	-	6.8
300*	7.2	12	80	-31	46	89	-	9.5
400*	9.0	17	83	-42	55	93	-	11.2

* : simulated fermentation broth

4. 참고문헌

1. S. H. Kang, Y. K. Chang and H. N. Chang, "Recovery of ammonium lactate and removal of hardness from fermentation broth by nanofiltration", *Biotechnology Progress*, 20, 764 (2004).