

막분리 기술과 酒類工業



卡 裕 亮

〈연세대학교 식품공학과 교수·공박〉

■ 목 차 ■

- I. 서 론
- II. 역삼투와 한외여과의 원리
- III. 막분리에 영향을 미치는 조작변수
- IV. 막의 개발
- V. 막 분리장치
- VI. 주류공업에의 이용
- VII. 결 론
- VIII. 참고문헌

I. 서 론

최근 20년 동안 막분리기술, 특히 역삼투법(reverse osmosis, RO)과 한외여과법(Ultrafiltration, UF)의 발전은 괄목할만 하다. 식품산업에서 막분리기술의 이용이 주목되기 시작한 것은 1965년 Loeb와 Sourirajan이 cellulose acetate(CA) 비대칭막을 개발한데서 비롯되었으며, 1970년대 CA막을 중심으로 RO와 UF기술이 식품공업에 응용되기 시작하였다. 그러나 CA막은 내약품성과 내열성에 한계가 있고, 막분리장치의 살균, 세척법이 확립되지 않아 널리 보급되지 못하였다. 그후 Polysulfone을 중심으로 한 내열성 UF막, CA보다 내열성과 내약품성이 우수한 RO복합막, 세라믹막 등 기능이 우수한 막이 개발됨에 따라 현재는 급속히 응용분야가 확대되고 있다.¹⁻³⁾

주류공업에서 막분리의 이용은 생맥주 및 생청주의 제조, 포도주제조 등에서 실용화 되고 있으며 membrane bioreactor를 이용한 새로운 발효공정의 개발, 알콜과 물의 분리막, 가스분리막 등 새로운 기능을 가진 막의 개발도 활발히 진행되고 있어 앞으로 막이용기술은 매우 기대된다. 여기서는 RO와 UF를 중심으로 막분리기술의 원리와 특징, 특히 주류공업에서 그 이용기술을 중심으로 기술하고자 한다.

II. 역삼투와 한외여과의 원리

1. 역삼투의 원리

용매인 물은 투과시키지만 용질은 투과시키지 않는 막을 반투막(semipermeable membrane)이라 하며, 반투막을 통한 용매의 이동방향은 화학포텐셜(chemical potential)이란 열역학적 양에 의하여 결정된다. 화학포텐셜은 압력, 온도, 용액의 구성 성분의 구성 성분의

농도의 함수로서 용액의 압력을 증가시키거나 용매의 물분율을 증가시키면 용매의 화학포텐셜은 증가한다.

순수한 물이 동일압력과 온도에서 반투막을 사이에 두고 접촉하고 있을 때는 양쪽의 화학포텐셜이 같기 때문에 막을 통해 아무런 흐름도 생기지 않는다. 그러나 막의 한쪽에 가용성 염을 첨가하면 염을 첨가한 쪽의 물의 화학포

텐셜이 낮아져 평형에 도달하기 위해 화학포텐셜이 큰 순수한 물쪽에서 염을 첨가한 용액쪽으로 물은 막을 투과하여 이동하게 된다. 이와 같은 현상을 삼투(osmosis)라 한다. 물의 투과에 의하여 용액쪽의 물의 물분율이 증가하여 물의 화학포텐셜이 증가하며 또한 물의 이동에 의해 그림1a에 나타난 것처럼 용액쪽의 액위가 높아지며, 액위차에 의하여 순수한 물쪽

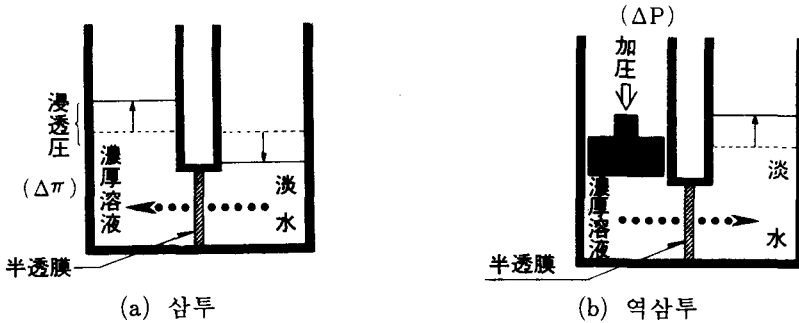


그림 1. 삼투와 역삼투의 원리

보다 희석된 용액쪽의 압력이 증가한다. 이와 같은 두가지 효과로 인하여 용액쪽의 물의 화학포텐셜이 차츰 증가하여 결국 순수한 물과 같아져 평형에 도달하게 된다. 평형에 도달했을 때의 압력차를 삼투압(osmotic pressure)이라 하며 다음 식으로 주어진다.

$$\pi = - (RT / \bar{V}_1) \ln r_1 x_1 \quad (1)$$

여기서 π = 삼투압

R = 기체상수

T = 절대온도

\bar{V}_1 = 용매의 partial molar volume

x_1 = 용매의 물분율

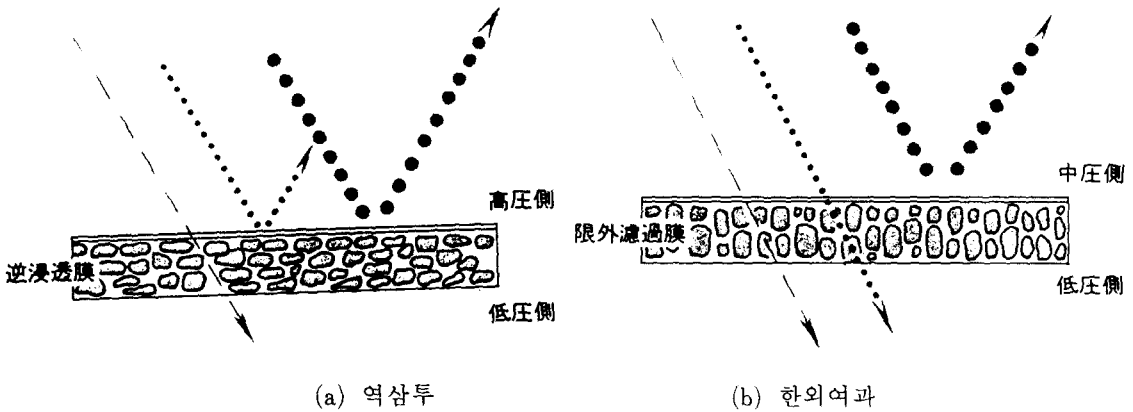
r_1 = 용매의 활동도 계수

만약 용액쪽에 삼투압과 동일한 외압을 가해 주면 역시 평형을 이루게 된다. 그러나 외압을 삼투압 이상으로 증가시키면 용액쪽의 물의 화학포텐셜이 순수한 물쪽보다 높아져 삼투현상과는 반대로 용액쪽에서 순수한 물쪽으로 물이 이동하게 되며 이와같은 현상을 역삼투라 한다. (그림1b)

반투막을 통해 역삼투가 일어나는 현상은 완전히 이해되지 못하고 있으나 일반적으로 두 단계로 일어나는 것으로 해석되고 있다. 즉 용해된 염보다는 물에 대해 더 친화력을 가지는 막의 화학적 성질 때문에 막표면에 물분자가 우선적으로 약한 화학결합을 형성하거나 막물질에 녹아 농도구배가 형성되고, 이 농도구배에 의하여 막층을 확산 투과되는 것으로 생각된다. 분자의 종류에 따라 용해속도와 확산속도에 차이가 있을 것이며 반투막의 선택성은 용질과 용매의 이러한 속도차로 설명할 수 있다.

2. 한외여과의 원리

한외여과법은 역삼투법과 본질적으로 차이가 없으며 명확히 구분되지 않으나 단지 주요 차이는 막의 투과성이다. 역삼투막은 pore 크기가 10³Å 이하로 매우 치밀하여 분자의 크기가 비슷한 용매와 용질의 분리에 일반적으로 이용된다. 이에 대해 한외여과는 단백질, 핵산, 다



(a) 역삼투 (b) 한외여과
 그림 2. 역삼투와 한외여과의 분리모형도

당류 등 비교적 큰 분자량의 용질을 분자량이 적은 용질 또는 용매와 분리하는 것이 목적이다(그림 2). 한외여과막의 pore의 크기는 분자량이 작은 용질이 통과할 수 있는 0.001 ~ 0.02 μm 로서 다공성이기 때문에 삼투압은 문제 되지 않는다. UF막에서는 분자의 크기에 따라 거대분자는 막표면에서의 sieving action에 의하여 저지되며 작은 용질분자와 용매분자는 pore를 통해 점성흐름(viscous flow)으로 이동하므로 막의 물리적 구조에 의하여 투과속도와 저지율이 결정된다.

한편 RO와 UF가 개발되기 전부터 주류공업에서 이용되어온 막처리기술로는 정밀여과(microfiltration, MF)가 있다. 정밀여과는 입자크기 0.01 μm 부터 數百 μm 까지의 입자를 정밀하게 여과, 제거하는 것이다(그림 3). 여과 재료로는 유리섬유, 각종 천연 및 합성고분자, 스테인레스 강그물, 세라믹 소결체 등이 사용된다.

III. 막분리에 영향을 미치는 조작변수

1. 투과속도식

RO시스템의 단순한 구성을 그림4에 나타내었다. 원액은 반투막이 설치된 내압용기에 펌프에 의해 압력을 가해 공급해 주며 막을 투과한 투과액은 대기압으로 배출된다.

RO막을 통한 용매의 투과속도는 다음 근사식으로 표현된다.

$$Q_w = K_w A (\Delta P - \Delta \pi) / \ell \tag{2}$$

여기서

Q_w = 용매의 투과속도

K_w = 용매에 대한 막의 투과계수(permeability coefficient)

A = 막 면적

ΔP = 막 사이의 압력차(농축액의 압력-투과액의 압력)

$\Delta \pi$ = 막 사이의 삼투압 차(즉 농축액과 투과액 사이)

ℓ = 유효 치밀층 막두께

식(2)에서 $\Delta \pi$ 항을 고려하는 것은 대부분의 막에서는 용질이 완전히 저지되지 않기 때문이며, 어떤 경우에는 투과액의 삼투압이 큰 영향을 미치는 경우도 있다.

RO막을 통한 용질의 투과속도는 다음 식으로 주어진다.

$$Q_s = K_s A \Delta C / \ell \tag{3}$$

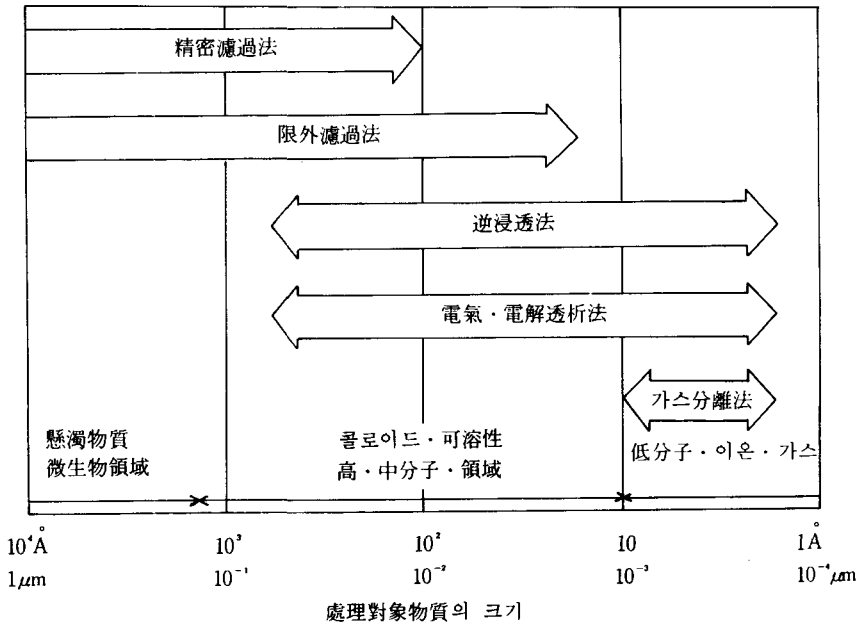


그림 3. 처리대상물질의 크기와 각막처리법의 적용범위

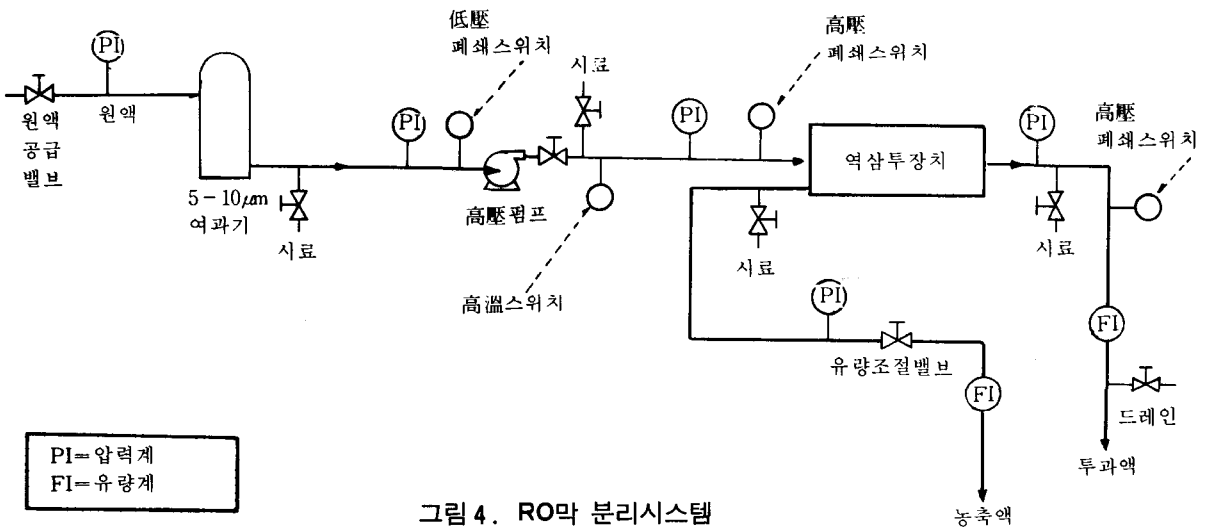


그림 4. RO막 분리시스템

Q_s = 용질의 투과속도
 K_s = 용질에 대한 막의 투과계수
 ΔC = 막을 경계로 한 용질의 농도차 (농축액 중의 용질농도 - 투과액중의 용질농도)
 식 (2)와 (3)에 의하면 막을 통한 용매의 투과량은 압력차에 비례하며, 용질의 투과량은 농

도차에 비례하나 압력차에는 무관하다. 따라서 조작압력을 증가시키면 용질의 투과속도는 변화시키지 않으면서 용매의 투과속도를 증가시킬 수 있다. 역삼투에서는 삼투압이 크기 때문에 치밀한 막을 통하여 용매가 합리적인 속도로 투과하는데 필요한 유효압력차 ($\Delta P - \Delta \pi$)를

연기 위해서는 조작압력을 높이지 않을 수 없으므로 30kg/cm²로부터 80~100kg/cm² 정도의 고압의 조작압력이 필요하다. RO막을 통한 용매의 이동속도는 0.001~0.1kg/m² · s로 낮기 때문에 실제장치에서는 장치단위부피당 막표면적을 넓게 하는 것이 매우 중요하다.

한외여과에서는 앞서 기술한 것처럼 삼투압을 무시할 수 있으므로 막을 통한 투과속도는 식(2)를 수정한 다음 식으로 표현된다.

$$Q_w = K_w A \Delta P / l \tag{4}$$

한외여과의 조작압력은 역삼투보다 훨씬 낮은 10kg/cm² 이하이며 투과속도도 역삼투보다 크다.

전환율(conversion) 또는 회수율(recovery)은 다음 식으로 정의된다.

$$Y = 100Q_p / Q_f \tag{5}$$

여기서 Y = 전환율(%)

Q_p = 투과액(permeate)의 유량

Q_f = 공급원액의 유량

전환율 75%란 원액을 100³/h의 유량으로 RO시스템에 공급했을 때 75m³/h의 물투과량과 25m³/h의 가용성 염을 함유한 농축액으로 분리된다는 의미이다.

막분리에서는 막의 분리특성을 정확히 파악하는 것이 매우 중요하다. 앞서 기술한 투과속도식에 의하면 우수한 분리특성을 가진 막은 용매투과계수(K_w)가 크고 용질투과계수(K_s)가 작으며 유효치밀층(ℓ)의 두께가 얇은 막이다. RO막의 분리 특성은 식염투과율(salt passage) 또는 식염저지율(salt rejection)로 표현되며 식염투과율은 다음과 같이 정의된다.

$$SP = 100C_p / C_f \tag{6}$$

여기서 SP = % 식염투과율

C_p = 투과액 중의 염농도

C_f = 공급원액 중의 염농도

식염저지율은 (100% - 식염투과율)이다.

한외여과막의 분리특성은 분획분자량(molecular weight cutoff)으로 나타내며, 그 분자량보다 큰 분자량의 용질은 투과시키지 않는

분자량의 크기를 나타낸다. UF막의 분획분자량은 1,000~80,000범위이며 저지율은 막의 종류에 따라 90~95% 이상인 것도 있다.

2. 농도 분극

막의 저지율은 조작압력, 전환율, 원액공급속도, 원액농도 및 조업온도 등에 의하여 영향을 받으나 가장 큰 영향을 미치는 것은 농도분극(concentration polarization)이다. RO막의 표면에서 용매는 투과하지만 용질은 저지되므로 막표면에 용질의 농도가 용액 중심부 보다 높은 경계층(boundary layer)이 형성되며 이와 같은 현상을 농도분극이라 한다. 농도분극에 의하여 막표면에서 삼투압이 증가되어 유효압력차(ΔP - Δπ)가 감소되며, 그 결과 용매의 투과속도가 감소된다. 또한 막표면에서 염농도가 국부적으로 높아지므로써 염의 투과속도가 증가하고 막 표면에 scale이 생길 가능성이 있다.

한외여과에서는 더욱 복잡하여 농축된 고분자 용질과 콜로이드 분자는 막표면에 그림5에 나타낸 것처럼 겔층을 형성하여 제2차 막을 이루므로 투과율이 현저히 저하된다.

콜로이드용액의 흐름

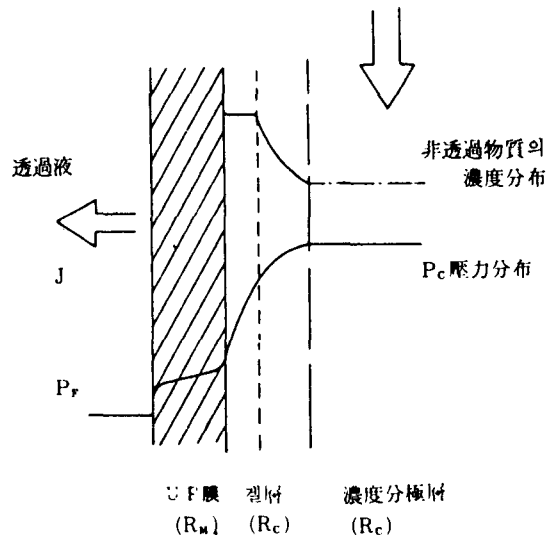


그림 5. 콜로이드용액의 농도분극

이와 같은 농도분극을 방지하기 위해서 원액의 유속을 증가시키거나 용액의 통로를 얇게 하여야 하는데 이는 압력손실을 증가시키므로 pumping 비용과 균형을 고려하여야 한다.

IV. 막의 개발

1950년대 말기 플로리다 대학의 Reid와 Breton은 cellulose acetate (CA)로 만든 막은 가용성 염의 통과를 저지하는 성질이 있다는 것을 발견하였으며, 1960년초 UCLA의 Loeb와 Sourirajan은 성능이 우수한 CA막의 제법을 개발하였다. 이 CA막의 단면을 전자현미경으로 관찰한 결과 두께 0.25 μm 의 치밀한 얇은 표면층과 0.1 μm 의 pore를 가진 다공층으로 된 비대칭구조란 것이 밝혀지므로서 오늘날 역삼투법이 실용화 되었으며 현재 상업적으로 생산되는 모든 막은 비대칭구조이다. 치밀한 표면층이 물은 투과시키지만 염은 저지시키는데 유효하게 작용하며 다공층은 표면층을 지지해 주는 동시에 투과성을 향상시키는 역할을 한다. 그러나 CA막은 생물학적으로 분해되기 쉽고 산성 및 알칼리 영역에서 셀룰로오스 단위로 가수분해되기 때문에 사용pH범위가 4.5~7.5로 제한된다. 1970년 Du pont에서는 합성 고분자계 비대칭 막으로서 polyamide를 소재로 한 RO막을 개발하여 시판하기 시작하였으며 이 막은 pH 4~11 범위에서 사용할 수 있고 안정하다. 1977년에는 치밀한 유효표면층을 아주 얇게 만드는 기술로서 복합막(composite membrane) 제법이 개발되었다.⁽⁴⁾ 즉 다공성의 polysulfone계의 지지막 표면에 계면 중합기술에 의하여 두께 250~500Å의 polyamide 치밀층을 형성시킨다(그림 6). 합성복합막은 분리특성, 내구성, 내압성, 내열성 및 사용pH 영역에 있어 종래의 CA나 polyamide 막에 비하여 현저히 향상되었으나 아직 내산화성이 결핍되고 내열성에서 더욱 개선될 점이 있다.

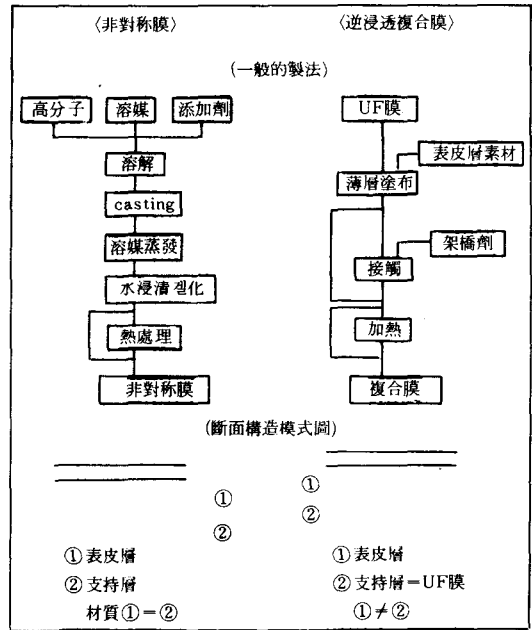


그림 6. 비대칭, 역삼투 복합막의 제법과 단면도

UF막은 RO막과 마찬가지로 다공성지지막 표면에 0.1~1.0 μm 의 얇은 표면층으로 이루어진 비대칭구조를 가지고 있으며 소재로서는 cellulose acetate, polyvinyl chloride, polyacrylonitrile, polycarbonate 및 polysulfone 등의 여러가지 고분자가 사용된다. 그 중에서도 polysulfone막은 93 $^{\circ}\text{C}$ 까지 견딜 수 있고 사용 pH 범위는 0.5~13이며 각종 세제로 세척할 수 있으므로 가장 많이 사용된다.

앞에서 기술한 합성고분자막과는 다른 형태로 주목되고 있는 것은 dynamic membrane이다.⁽⁵⁾ 이는 다공성 지지체에 막형성물질의 묽은 용액을 고압으로 통과시켜 막기능을 가진 층을 형성시키는 방법이다. 여러가지 소재에 대하여 검토되었으나 다공성 스테인레스강 또는 세라믹튜브에 polyacrylic acid와 hydrous zirconium oxide 복합물을 침적시킨 dynamic membrane이 집중적으로 개발되고 있다. Dynamic membrane은 재래CA막에 비하여 투과속도가 0.1kg/m²/s로 크고, 막의 형성, 제거

가 용이하며 내열성과 내약품성이 우수하고 장치내 위생관리가 쉬운점 등의 특징이 있다. 만약 어느 기간 사용하여 막이 오염되면 장치를 해체하지 않고 막물질을 녹여내고 새로운 막을 형성시킬 수 있다. 이와 같은 특징들 때문에 무기질 재료막은 식품공업에서 이용성이 클 것으로 기대되며 과일주우스의 청징, cheese whey의 처리에 일부 실용화되고 있다.⁽⁶⁾

V. 막 분리장치

분리막은 다른 부속재료와 함께 一體로 되어 실용적인 기본요소를 이루며 이를 모듈(module)이라 한다. 모듈은 형태에 따라 관형, 나선형 및 中空섬유형으로 나누어 진다. 식품공업에서는 대상 용액 중에 불용성 고형분을 함유한 경우가 많기 때문에 초기에는 관형, 평판형이 많이 사용되었으나, 최근에는 장치의 소형화, 설비비 등으로 막충전 밀도가 큰 나선형과 중공섬유형의 이용이 증대되고 있다.⁽⁷⁾

1. 관형 모듈

관형모듈(tubular module)은 제일 먼저 고안된 것으로 단단한 다공성 유리섬유 튜브의 안쪽 표면에 막을 코팅한 것을 스테인레스강 외통 내에 설치한 구조이다. 원액을 가압하여 튜브의 안쪽으로 공급해 주면 투과액은 튜브 외측으로 흘러 내려 스테인레스강 외통에 모여 배출되며 농축액은 튜브의 다른 쪽 끝에서 배출된다. 이 방식이 발전되어 오늘날에는 여러 가지 형식의 內壓式 모듈이 널리 실용화 되고 있으며 또한 다공성 지지체 외측에 막을 입힌 外壓式도 상품화 되었다(그림 7).

관형 모듈은 튜브모양의 막을 여러개 묶어서 모듈을 형성한 것이 많다. 이 형식의 특징은 공급액의 통로가 일반적으로 크기 때문에 전처리를 하지 않아도 튜브가 막히는 일이 적

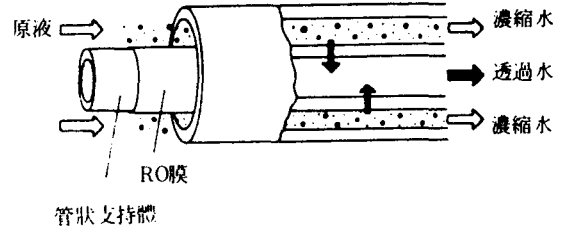


그림 7. 外壓式 역삼투 모듈의 기본 구조

고 막표면은 세척제 이외 스폰지보울 등에 의한 물리적 세척이 가능한 것 등의 이점이 있다. 그러나 모듈 단위 부피당 막의 표면적이 $33 \sim 330 \text{m}^2/\text{m}^3$ 로 작아 다량 처리할 때는 장치비가 고가인 결점이 있다. 관형은 오늘날 처리액량이 적은 경우 또는 고가용액의 처리에 이용된다.

2. 나선형 모듈

나선형(spiral wound) 모듈은 그림 8에 나타낸 것처럼 2장의 막 사이에 다공질 판상의 지지체(투과액이 흐르는 통로를 형성)를 끼우고 주머니 모양으로 3 방향을 밀봉하고 접착하지 않은 한쪽 끝은 옆면에 여러개의 구멍이 뚫린 파이프에 연결시켜 하나의 잎(leaf)을 형성한다. 일반적으로 이와 같은 잎을 2~3개 중심 파이프에 연결하고 막과 막 사이에 공급원액이 흐르는 통로를 형성할 수 있는 net spacer를 올려놓고 파이프를 따라 나선형으로 감아 이를 내압성 외통에 삽입하여 cartridge 형태로 만든다.

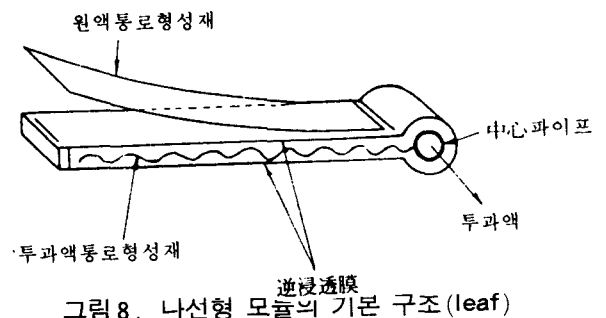


그림 8. 나선형 모듈의 기본 구조(leaf)

그림 9에 나타난 것처럼 원액은 cartridge의 한쪽 끝에서 공급되어 축방향으로 막표면에 평행하게 흘러 다른 쪽으로 농축액이 되어 배출된다. 한편 막을 투과한 투과액은 막 사이의 통로를 거쳐 중심 파이프의 구멍을 통해 유출된다. 원액의 흐름의 형태는 농도 분극을 일으키기 쉬우나 net spacer가 난류를 촉진하는 작용을 하여 농도분극을 감소시키며 어느 부분에

서나 유속이 일정하게 유지되도록 하여준다.

나선형 모듈은 안정성이 있고 장치 1m³ 당 830~1660m²의 막면적을 충전할 수 있는 조밀한 구조이며, 다른 모듈에 비하여 유효압력 감소가 적은 장점이 있다. 그러나 cartridge 1개를 통과하는데 전환율은 10~15%에 지나지 않으므로 원하는 전환율을 얻기 위해서는 2~6개의 cartridge를 직렬로 연결하여 사용한다.

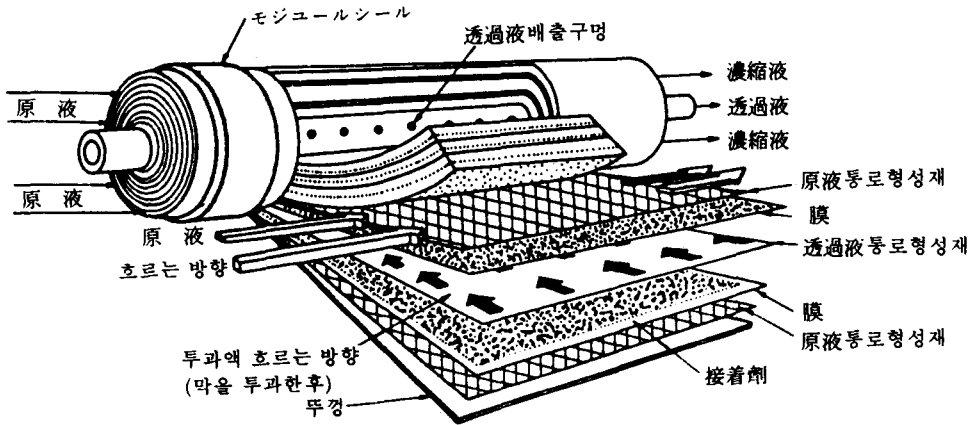


그림 9. 나선형 모듈의 구조

3. 中空섬유형 모듈

미국 Du pont사에서 1970년 방향족 polyamide계 막을 개발하여 이를 문자 그대로 실과 같이 가는 속이 빈 섬유(hollow fiber) 모양으로 압출하였다. 이 중공섬유는 그림10에 나타난 것처럼 비대칭구조를 가지고 있으며 내경 42 μ m, 외경 85 μ m이다. 이 섬유를 4백5십만 개까지 모아 다발을 만들고 양쪽 끝은 에폭시 수지로 결속시키고 이를 외통(shell)에 조립하여 모듈을 구성한다. 일반적으로 중공섬유의 안쪽으로 가압된 원액이 공급되며, 섬유의 내벽에서 外側으로 투과한 투과액은 각 섬유 外側벽을 따라 흘러내려 배출된다.

중공섬유형 모듈은 장치 단위 부피당 막면적이 매우 커 16,000~30,000m²/m³ 정도이며 나

선형에 비해 농도 분극과 막이 오염되는 현상이 잘 생기지 않기 때문에 막 모듈에서 가장 큰 진보라 할 수 있다.

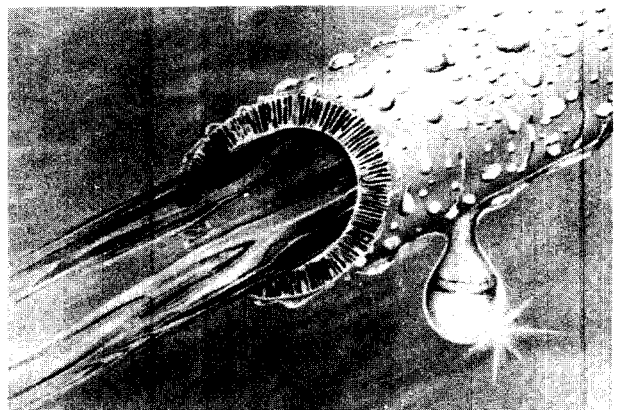


그림10. 中空섬유

4. 막 분리 시스템

막분리의 기본 공정은 원액을 적당한 전처리를 한 다음 고압펌프로 막모듈에 공급하여 투과액과 농축액으로 분리하는 것이다. 그림3에 최소의 기본설비를 나타내었으며 최근 대형공장에서는 모듈설계 개념을 이용하여 단일 막분리 장치를 병렬 또는 직렬로 연결하여 처리용량을 확장하며 원액의 pH와 온도, 원액, 농축액 및 투과액의 전도도, 유량 등을 연속적으로 측정, 기록하고 컴퓨터 제어에 의하여 완전 자동 조업된다.

나선형이나 중공섬유형 1단(single stage)으로는 약 50%의 전환율을 얻을 수 있으므로 그 이상의 전환율이 요구될 때는 다단조작을 한다.

5. 전처리와 세척법

분리막은 사용 가능한 온도범위, pH범위, 용질의 최대 허용농도에 제약이 있고, 미생물에 의해 손상을 받을 수 있으며 또한 대사산물에 의해 slime이 발생되기도 한다. 더우기 원액중의 콜로이드 및 가용성 고분자 물질은 막표면에 퇴적되어 막성능을 저하시킨다. 따라서 막분리시스템을 운전할 때는 문제의 원인을 제거하기 위하여 원액을 막에 공급하기 전에 적절한 전처리를 하지 않으면 안된다. 즉 원액의 온도와 pH를 적정범위로 조절하고 현탁고체, 콜로이드 입자를 제거하기 위하여 응집, 침강 또는 여과처리를 할 필요가 있다.

식품가공 공정에서는 잡균에 의한 제품의 오염은 치명적인 문제이므로 막분리 장치에서는 모듈 및 배관부분에 가능한 dead space가 없게 하는 등 위생적인 상태를 유지할 수 있도록 모듈의 구조를 고려하여야 할 뿐 아니라 정기적으로 살균할 필요가 있다. 살균법으로서는 가열살균이 가장 확실하나 RO막은 내열성이 없기 때문에 차아염소산소다 등의 약품살균을 하며 특히 RO막은 산화제에 내성이 약하므로

약품 살균할 때는 주의하여야 한다. UF막은 polysulfone, polyethersulfone을 재료로한 내열성 막이 시판되고 있으므로 가열살균이 가능하다. Polyethersulfone 튜브막은 128℃의 물과 75℃, 1% NaOH 용액으로 반복하여 CIP하여도 막 성능에 변화가 없는 것으로 보고되었다.⁽⁸⁾

식품공업에서 막처리의 대상이 되는 용액중에는 단백질, 지방, 섬유, 무기염류 등이 고농도로 함유되어 있는 경우가 많으며, 이들은 막을 오염시켜 투과속도를 현저히 저하시키므로 막성능을 회복시키기 위해 여러가지 물리적 또는 화학적 세척법이 사용된다. 알카리 세척제, 계면활성제, 효소 세척제, 차아염소산소다 등 약품으로 세척할 때는 가능한 온도가 높고 약품 농도가 높을수록 세척효과가 크다. 따라서 내열성과 내약품성이 우수한 막이 보다 강한 조건에서 세척할 수 있으므로 유리하다. 막의 오염문제는 세척빈도, 장치를 설계할 때 막연적 또는 수명 등에 직접적인 영향을 미치므로 미리 충분한 대응책을 검토하여야 한다.

VI. 주류공업에의 이용

1960년부터 개발된 RO와 UF법은 가열하지 않고 기계적 압력을 가하여 분리와 농축을 하기 때문에 열변성이 일어나지 않고 산소의 영향을 거의 받지 않는 등 식품공업에 가장 적합한 처리법이라 할 수 있다. 따라서 1970년부터 식품공업에의 응용연구가 시작되었으나 살균, 세척법 등이 확립되지 못하였고 처리비용이 비싸 실용화에 큰 진전을 보지 못하였다. 최근에 이르러서는 내열성, 내약품이 우수한 막재질이 개발됨에 따라 막분리법은 주류공업에서도 여러가지로 실용화 단계에 들어가고 있다.

주류공업에서는 다른 산업과 다른 막성능이 요구된다. 예를 들면 ① 값싸게 대량처리할 수 있을 것 ② 최종제품에 異味, 異臭 등 품질상

의 문제가 없을것, ③ 막 장치의 세척, 살균, 보수 등 위생적인 상태의 유지가 용이할 것, ④ 식품위생법상 허가된 재질일 것 등이다.⁽⁹⁾ 특히 제품마다 품질상 그 특성이 다르므로 막분리 시스템을 선택할 때는 충분히 검토할 필요가 있다.

표 1에 나타낸 것처럼 주류공업에서 막분리 기술은 농축을 목표로한 RO의 이용, 균체 또는 품질에 영향을 주는 불필요한 물질을 분리하기 위한 목적으로 MF와 UF가 이용되고 있다. 또한 UF는 막내에 효소나 미생물을 고농도로 유지할 수 있으므로 membrane fermentor, membrane reactor로서의 이용이 활발히 연구되고 있어 재래 발효법에 혁신을 가져올 것으로 기대된다. 나아가서 물과 알콜을 분리하는 막, 가스분리막 등 새로운 기능성 막이 개발되면 주류공업에서 막 이용은 매우 중요한 위치를 차지할 것으로 기대된다.

1. 포도주용 포도즙의 농축

일반적으로 포도의 당도는 15-16% 이므로 알콜 10-12%의 포도주를 얻기 위해서는 발효하기 전에 포도즙의 당도를 22-24%까지 높일 필요가 있다. 포도착즙액을 감압 진공농축시키는 대신에 RO에 의하여 농축하면 당도, 유기산, 향기성분 등을 천연즙의 조성 그대로 균형을 유지하면서 농축하게 되므로 품질이 우수한 포도주의 제조가 가능하다.

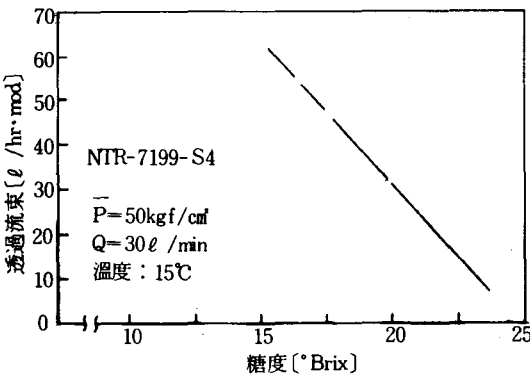


그림11. 포도즙의 투과속도와 당도의 관계

표 1. 주류공업에서 막이용 현황

공 정	이 용 목 적	
	실용화 단계	연구 단계
MF	청주, 맥주, 포도주 등의 제균 청정화 양조용수 및 병세척수의 제균 청정화	Membrane fermentor 간장의 무균 충전 청주제조 용수의 철분 제거
UF	포도주의 혼탁방지 생청주의 품질열화 방지	청주, 맥주의 청정화, 혼탁 방지 양조 폐수처리 및 유용물질회수 Membrane fermentor, reactor 세병 알카리액의 재생
RO	저알콜 맥주의 제조	저알콜 청주의 제조 포도주과즙의 농축 고알콜 포도주의 제조 농축식초 제조 백포도주의 갈변방지
투 석	저알콜 맥주의 제조	
알콜분리막		알콜의 농축
가스분리막		발효가스의 회수 고산소 발효

나선형 RO복합막에 의해 포도즙의 당도를 22-24%까지 농축시킬 때 투과속도와 농축배율과의 관계를 그림11에, 또한 분석 '결과를 표 2에 나타내었다. 당분의 농축비율이 높아지면 투과속도가 저하되며, 당분의 농축과 동시에 酸度も 높아짐을 알 수 있다. 포도즙을 RO법에 의하여 농축한 후 발효시키는 포도주 제조법은 실용 단계이다.

2. 포도즙의 한외여과

백포도주의 제조공정(그림12)에 나타낸 것처럼 청정(Clarification), 여과의 마지막 단계에 한외여과하면 매우 효과적이다. 한외여과의 목적은 산화갈변, 쓴맛, 떫은 맛의 원인이 되는 탄닌과 폴리페놀류를 제거하고 변패의 원

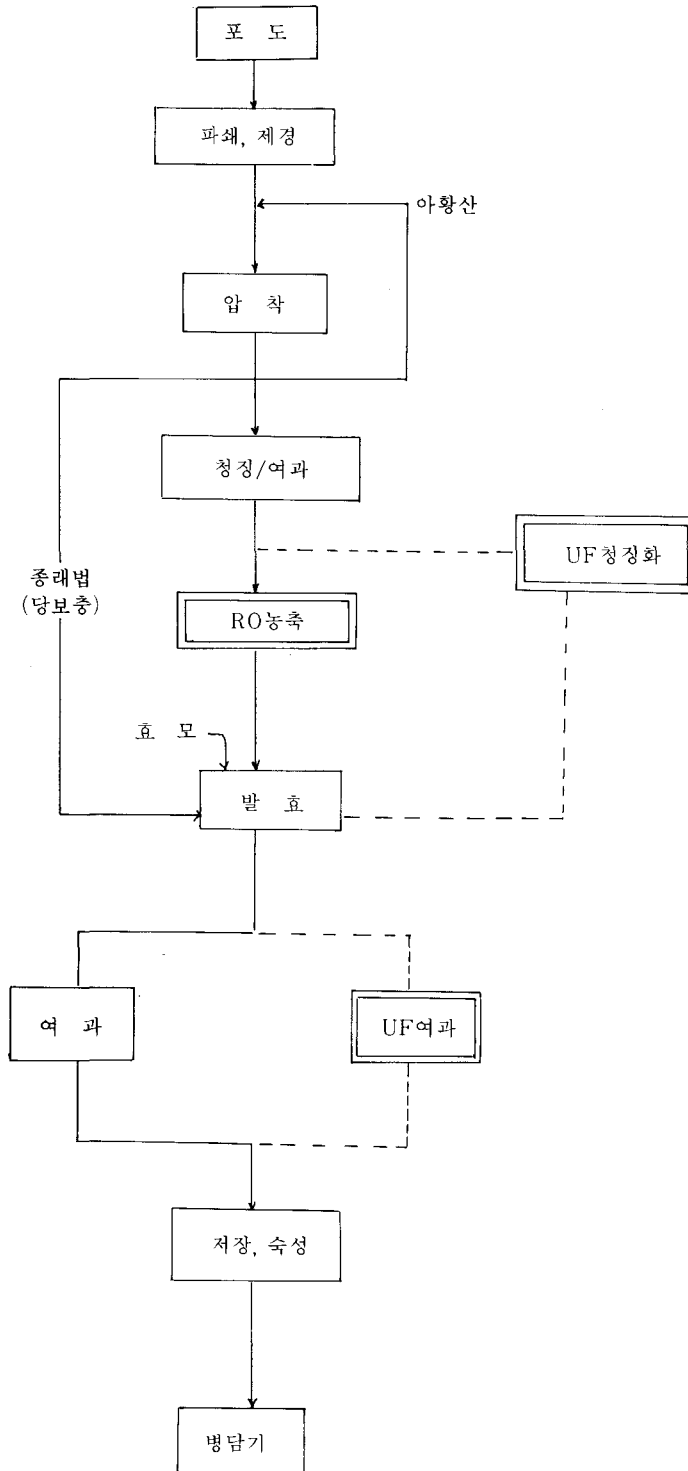


그림12. 백포도주 제조공정에서 막이용

표 2. NTR-7199-S⁴¹)에 의한 포도즙의 농축결과⁽¹⁰⁾

	pH	당 도	비 중	총산도* (g/l)	사과산 (g/l)	타르타르산 (g/l)
원료즙	4.4	17	1.074	5.3	2.0	3.7
농축된 즙	4.45	24	1.099	6.3	2.6	4.4
투과액	3.85	0	1.002	0.8	0.3	0.1

* 타르타르산으로서

1) 복합RO막 (Polyester+Polysulfone)

인이 되는 세균과 야생효모를 제거하여 無菌化하는 것이다. 포도즙의 투과시험자료에 의하면 polysulfone으로 만든 분획분자량 20,000인 막의 투과성이 가장 우수하고 폴리페놀 및 총 질소의 제거효과가 커서 이 막이 포도즙의 한외여과에 가장 적합한 것으로 보고되었다.⁽¹¹⁾

3. 상온 유통할 수 있는 生酒의 제조

맥주, 청주, 포도주 등은 부패하기 쉽기 때문에 출하하기 전에 저온살균할 필요가 있으나 가열에 의하여 품질저하도 동시에 일어난다. 따라서 가열하지 않고 MF에 의하여 균체를 완전히 제거하여 무균화시켜 충전하는 방법은 원래의 맛과 향기를 그대로 유지하므로 품

질향상에 매우 효과적인 방법이다. 최근 MF에 의하여 생맥주, 생청주 등이 개발, 상품화되어 시장에서 인기를 얻고 있다. 생맥주와는 달리 생청주인 경우에는 단순히 MF에 의하여 제균, 청징화하여서는 품질이 안정화되지 못하여 생청주는 출고후에 10℃ 이하의 저온 유통을 하고 유통기간도 1개월 정도이다. 생청주의 품질저하의 원인은 주로 잔존효소때문이다. 효소활성이 남아 있는 생청주를 상온에 저장하면 향미가 나빠지는데 이는 주로 생청주중의 오리고당이 glucoamylase에 의하여 포도당으로 분해되는 것과 함께 carboxypeptidase에 의하여 펩타이드가 아미노산으로 분해되기 때문이다.

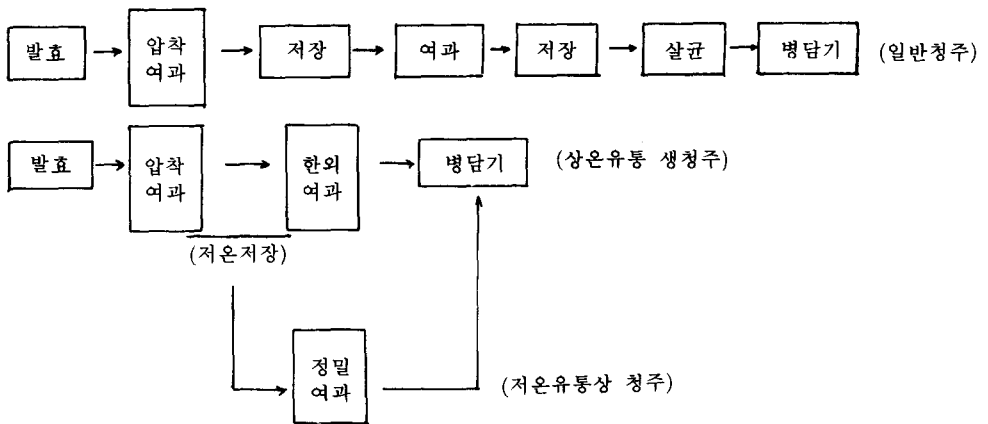


그림 13. 청주제조 공정도

생원주를 UF 처리하면 효모, 잡균 및 효소가 제거되므로 살균한 것과 동일한 효과를 가지며 냉장보관하지 않아도 백탁 등 酒質의 변화가 일어나지 않는 상온유통할 수 있는 생청주의 제조가 가능한 것으로 보고되고 있다. (그림 13) 生原酒를 polyethersulfone 중공 섬유막으로 처리한 결과를 표 3에 나타내었다. 효소류는 96% 이상, 단백질은 87% 제거되었다. 또한 보존실험 결과에 의하면 UF 처리한 생청주는 30°C에서 30일간 보존후에도 포도당과 아미노산 양의 변화없이 우수한 맛이 유지되었다고 한다. 현재 생청주의 제조에 polyethersulfone 막이 순조롭게 운영되고 있는 것으로 알려지고 있다.¹⁰⁾

표 3. 생청주의 UF 처리에 의한 효소류 저지율

	Glucoamylase (unit/ml)	Acidic carboxyl peptidase (unit/ml)	단백질 (mg%)
생청주 원액	10.4	229.8	1.10
UF 처리주	0.4	9.0	0.14
저지율	96.2	96.1	87.3

4. 酒質 안정화

포도주는 발효가 끝난 후 원심분리 또는 filter press 등에 의하여 효모를 분리하고, 청징과 혼탁방지를 위하여 bentonite-gelatin 응집법이 사용된다. 이는 갈변물질인 polyphenol, 혼탁의 원인인 단백질을 제거하여 포도주의 품질을 안정화시키는 것이 목적이다. UF에 의하면 재래 청징법 이상의 효과를 얻을 수 있다는 것이 확인되었으며 현재 그 가격이 재래법과 비슷하여 곧 본격적으로 실용화 될 것으로 기대된다. 이스라엘에서는 3년 이상 실용규모의 시험을 성공적으로 수행하여 효과가 확인되었으며 현재는 보다 처리능력이 큰 막으로

교체하여 연속 운전시험을 실시하고 있는 것으로 알려져 있다.

청주의 경우도 역시 살균에 의하여 단백질이 변성되어 서서히 응집하여 혼탁물질을 형성하므로 제품을 출하하기 전에 젤라틴 응집법으로 단백질을 제거하여 혼탁을 방지한다. UF 처리에 의하여 단백질을 제거하면 살균하여도 혼탁이 생기지 않는 것으로 보고되었다.

5. 저알콜주의 제조

최근에는 알콜음료의 저알콜화가 현저하여 맥주, 청주 등에 대하여 연구되고 있으며 일부 상품화되었다. 저알콜주의 제법으로는 원료배합과 발효법을 변화시키는 방법과 재래의 방법으로 제조한 제품으로부터 알콜만을 제거하는 방법이 있으나 현재는 후자가 일반적이다.

저알콜맥주 제조법으로는 미국에서는 주로 RO법이, 유럽에서는 확산투석법이 연구되고 있다. 최근 일본에서 화제를 모으고 있는 저알콜청주도 RO법에 의하여 만들어지고 있다. 먼저 알콜농도 15-20%의 청주를 순수한 물로 희석한 후 RO막 농축에 의하여 물과 알콜을 제거한다. 알콜 이외의 술성분이 원래의 술농도에 도달할 때까지 농축함으로써 풍미 등은 그대로 유지하고 알콜농도만 8-10%로 저하시킨다.

6. Membrane fermentor에 의한 알콜생산

연구단계에 있으나 앞으로의 개발이 기대되는 것은 membrane fermentor이다. 현재 발효나 효소반응은 대부분 회분식 발효이기 때문에 화학공업에 비하여 생산속도가 낮고 합리화에 한계가 있으며 장치의 대형화에 고가의 비용이 소요되는 등 많은 문제점이 있다. 발효조 또는 효소 반응기를 막분리와 조합하면 연속반응이 가능하다.¹²⁾

회분식 발효법에서는 균체농도 10⁸ cell/ml

수준이 최대로서 그 이상 증식시키는 것은 곤란하다. 따라서 sodium alginate 또는 k_1 -carragenan 등의 고분자겔 내에 균체를 고정화하여 겔 내의 균체 농도를 10^8 cell/ml 수준으로 유지하여 생산속도를 향상시키는 고정화 균체 연속발효법이 연구되고 있다. 그러나 실용화하기에는 고정화 균체의 제조법, 잠균오염의 문제 등 많은 문제점이 남아 있다.

균체농도를 높이는 방법에는 이와 같은 고정화 균체를 사용하는 방법 이외에 MF 또는 UF에 의하여 균체를 재순환시키는 방법이 연구되고 있다. 에탄올 생산에 있어서 membrane fermentor의 연구에로서 중공섬유 SF막(Super fine : MF와 UF의 중간영역의 입자를 분리하는 막의 상품명)을 사용하여 균체를 분리, 재순환시킴으로써 균체농도를 4×10^8 cell/ml로 유지하여 약 30g/l.h의 에탄올 생산성을 얻었

다고 보고되었다.⁽⁵⁾ 이것은 종래의 회분식 발효법에 비하여 약 20배의 높은 생산성이다.

UF막은 membrane fermentor로서 뿐만 아니라 효소반응에서 membrane reactor로서 개발되고 있다. Membrane reactor로서는 고분자 물질의 가수분해 등을 대상으로 한 遊離 효소 막분리 방식, 저분자물질의 반응을 대상으로 한 섬유상 막모듈 내에 효소를 고정화시키거나 막 자체에 효소를 고정화시켜 압력에 의해 기질을 통과시킴으로써 반응속도를 제어하는 강제투과 방식이 있다. 그림14에 나타낸 UF막을 이용한 遊離 효소 막분리법은 membrane fermentor와 유사한 원리와 구조로써 전분, 섬유소 등의 고분자물질의 가수분해에 연구되고 있다. 효소와 기질은 막을 투과하지 않고 저지되어 반응기 내부에 남게 되나 저분자량의 생성물은 용매와 함께 막을 투과한다.

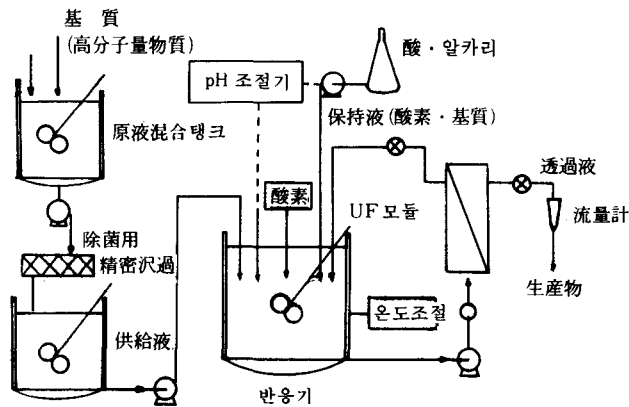


그림14 遊離 효소 막분리형 반응기

7. 가스분리막의 이용

새로운 기능성 막으로서 주류공업에서 주목되고 있는 것은 가스분리막과 알콜분리막이다. 가스분리막으로서는 여러 가지 다른 특성을 가

진 것이 개발되고 있으나 특히 biogas분리막과 산소농축막이 앞으로 기대되고 있다. 미국 General Electric사에서는 혐기성 발효가스로부터 도시가스로 이용할 수 있는 조성을 가진 가

스를 얻을 수 있는 가스분리막을 개발하였다. 이 막은 혐기성 발효가스에 함유되어있는 CO₂, H₂S, H₂O 등 CH₄ 이외의 성분은 잘 통과시키는 성질이 있으므로 다른 화학흡수법이나 흡착분리법에 비해 저렴해질 가능성이 있다고 보고하였다.⁽⁹⁾

한편 주류공업에서는 발효가스 중의 CO₂는 가압액화시켜 회수하며, 에탄올이나 에테르류는 냉각법, 흡착법 등으로 회수한다. 이와 같은 목적에 적합한 가스분리막이 개발되면 주류공업에서 매우 유용하게 실용화될 것이다.

또한 기대되는 가스분리막은 산소농축막이다. 산소농축막이 개발되면 연소장치에 응용되어 연소효율을 향상시킬 수 있을 것이며 의료용 기구로도 활용될 것으로 기대된다. 양조공업에서는 호기적 조건에서 미생물의 배양 또는 활성오니에 의한 폐수처리에 이용될 것이다. 특히 폐수처리에서는 침강탱크 대신에 막을 이용하여 활성오니를 분리하는 방법이 맥주폐수에서 실용화되고 있다. 막을 이용함으로써 MLSS를 고농도로 유지할 수 있지만, 산소공급이 문제되므로 산소농축막의 역할은 매우 클 것이다.

VII. 결 론

최근 우수한 기능성 막의 개발에 괄목할만한 진전을 보여 130℃에서 살균 가능한 막모들이 개발되고 다공질 세라믹막, 내열성, 내약품성 막을 이용한 membrane reactor의 실용화에 많은 진전을 보이고 있어 유전자 재조합 균주

등 새로운 기술을 이용하는 new biotechnology와 더불어 막 이용기술은 주류공업에 많은 혁신을 가져올 것으로 예상된다. 특히 오늘날 천연 그대로를 선호하는 소비자의 경향에 부응하여 막기술은 주목되고 있다.

VIII. 참고문헌

1. Bemberis, I. and Neely, K. : Chem. Eng. Prog., Nov. 11, 29(1986)
2. Gooding, C.H. : Chem. Eng., Jan. 7, 56 (1985)
3. Applegate, L.E. : Chem. Eng., Jun. 11, 64(1984)
4. 清水博 : 最新の膜處理技術과 그 應用, Food Techsystem, 東京(1984)
5. 渡邊敦夫, 食品工業, IF, 26(1987)
6. Swientek, R.J. : Food Technol., No. 1, 80(1986)
7. 大失晴彦 : 膜利用技術handbook, 幸書房, 東京(1978)
8. 大友輝雄 : 化學裝置, No.6, 53(1987)
9. 中沢英五郎 : Japane Food Science, No. 5, 33(1986)
10. 藪下利男, 中込敬祐 : 化學裝置, No. 6, 37 (1987)
11. 荻野敏, 池田俊和, 小沢俊治 : New Food Industry, 29(1), 41(1987)
12. Toledo, R.T. : Food Technol., No. 12, 92(1984)