

역삼투법을 이용한 두부순물의 가용성 물질 제거에 관한 연구

김동만 · 백형희* · 진재순 · 이세은 · 김길환
한국식품개발연구원, *루지애나 주립대학교

Factors Influencing the Removal of Water Soluble Solids from Soybean Curd Whey by Reverse Osmosis

Dong-Man Kim, Hyung-Hee Baek*, Jae-Soon Jin, Sei-Eun Lee and Kil-Hwan Kim
Korea Food Research Institute, *Louisiana State University

Abstract

The effects of membrane type, temperature and pH on the permeate flux and removal of soluble solids from soybean curd whey by reverse osmosis were studied at recommended pressures for optimum performance of the membranes. The fluxes obtained with HR 95 and HR 98 membranes at 60 bar were not lower than that with CA 930 membrane at 20 bar. Soluble solid content in the permeate increased to 1.5 Brix after 90 min by CA 930 membrane, as opposed to 0 Brix with the HR 95 and HR 98 membranes. Permeate flux was increased by 28.4% as operation temperature increased from 30°C to 50°C. COD of the whey was rejected up to 80.5%, 99.7% and 99.5% by using the membranes of CA 930, HR 95 and HR 98, respectively. pH adjustment of the whey resulted in decreasing membrane performance. But the rejection rate of COD in permeate with HR 98 membrane was slightly increased to 99.9% when the pH was adjusted to 7.0.

Key words: reverse osmosis, soybean curd whey, soluble matters, membrane performances

서 론

역삼투법은 상온에서 상(phase)의 변화없이 용액중의 물질을 분리, 농축시킬 수 있는 막분리기술의 일종으로 기존의 방법에 비하여 공정이 간편하고, 열에 민감한 제품의 처리시 우수한 효과가 있어 식품공업 및 생물공학 등을 비롯한 넓은 분야에서 각광을 받고 있다. 역삼투법은 삼투시 용매에 용해되어 있는 용질에 의해 나타나는 삼투압 이상의 압력을 용액에 가할 때 고농도 용액중의 용매가 삼투막을 통하여 분리되는 원리를 이용한 것으로 이에 관련된 연구는 크게 분리기능이 우수한 역삼투막의 제조 및 분리능 저하를 방지하기 위한 연구와 역삼투법의 응용범위 확장을 위한 연구분야로 나눌 수 있다. 식품공업에 있어 역삼투법은 과일 및 채소주스^(1, 2), 우유단백질^(5, 6), 천연색소^(7, 8) 및 조당⁽⁹⁾의 농축과 알콜음료의 품질개선 등 다양한 부문에 걸쳐 응용되어 지고 있다.

또한 이 기술은 식품가공시 배출되는 폐액의 정화와 폐액중에 용해되어 있는 물질의 활용을 위한 농축에도 효과가 우수하여 이 분야에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 이에 관한 대표적인 예로는 치즈웨이

함유된 단백질의 농축⁽¹²⁻¹⁶⁾과 장류제조시 발생하는 대두증자액에 함유된 물질의 농축^(17, 18) 등을 들 수 있다. 특히 대두증자 폐액의 BOD(Biochemical Oxygen Demand)는 단백질 등의 가용성물질에 의해 93,000 ppm 정도 되는데 이를 역삼투법으로 처리시 이 BOD값의 76.4~88.2%를 낮출 수 있었으며⁽¹⁸⁾, 이러한 효과는 사용한 역삼투막의 재질특성을 비롯하여 역삼투 처리조건에 따라 차이가 큰 것으로 보고^(19, 20)되어 있다.

이에 본 연구에서는 역삼투법을 이용한 식품제조공장의 폐액처리에 관한 연구의 일환으로 두부공장에서 대량 배출되는 두부순물을 역삼투법으로 정화시 역삼투막의 종류에 따른 역삼투능을 각 역삼투막의 최대효율 압력 하에서 비교하였고 역삼투처리시 온도 및 순물의 pH가 역삼투능에 미치는 효과를 조사하였다.

재료 및 방법

재료

정선된 콩(US No.1)으로 이 등⁽²¹⁾의 방법에 준하여 두부를 필요에 따라 제조한 후 유출된 두부순물을 여과지로 여과하여 역삼투장치에 주입하였다.

Corresponding author: Dong-Man Kim, Korea Food Research Institute, Baekhyun-dong, Seongnam-si, Kyungki-do 462-420, Korea

역삼투장치 및 역삼투막

De Danske Sukkefabrikker(DDS, Copenhagen, Den-

mark)사 제품인 Lab Module-20 평판형 역삼투장치에 동일사 제품의 단면적이 0.018 m²인 역삼투막을 장착, 사용하였다. 실험에 사용한 막의 종류로는 셀룰로오스 아세테이트 재질의 막으로 NaCl 제거능이 비교적 우수하여 널리 이용되고 있는 CA 930 막과 박막합성형(Thin layer composite)막인 HR 95 및 98막이었다.

역삼투처리

역삼투막을 역삼투장치에 각각 10매씩 장착하고 수돗물 및 1% Ultrasil 10 용액으로 각각 1시간씩 사용전에 세척(3 bar, 50°C)한 후 증류수를 사용하여 투과속도가 정상인지를 사용전에 확인하였다. 또한 역삼투 처리전 역삼투막의 모듈온도와 시료액의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 모듈의 경우 이에 연결된 급수라인을 외부의 가온 또는 냉각이 가능한 순환장치(Precision Model-255, Cicago, U.S.A.)에 연결하여 경우에 따라 30°C 또는 50°C가 되도록 조정하였다. 시료액의 경우, 스테인레스통에 시료액을 담아 수조에서 천천히 교반하면서 온도가 30°C 또는 50°C가 되도록 조절한 후 10l를 취하여 역삼투장치에 주입하고 역삼투장치를 가동하였다. 역삼투처리시 역삼투막에 가한 압력은 막의 최대 효능을 비교하기 위해 막의 재질에 따라 정해진 최적압력 범위⁽²²⁾ 내에서 최고압력을 가하였는데 CA막의 경우 20 bar, HR막의 경우 60 bar이었다. 또한 역삼투장치의 가동시 압력에 의한 온도변화를 방지하기 위해 역삼투막 모듈 및 역삼투장치내 시료 탱크의 냉각라인을 외부의 냉각수 순환장치에 연결하여 온도를 일정하게 유지시켰다. 한편 역삼투처리시 역삼투막을 통과치 못한 역삼투 잔액은 라인을 통하여 역삼투 시료탱크로 재순환시켰으며 초기 시료액의 약 90%(중량비)가 여액으로 회수되었을 때 역삼투 처리를 종료하였다.

가용성 고형물 함량 측정

역삼투 처리과정중 역삼투막 투과액과 농축액을 각각 소량씩 취하여 Refractometer(Agato, Japan)로 가용성 고형물 함량을 측정하였다.

화학적 산소요구량(Chemical Oxygen Demand, COD) 측정⁽²³⁾

시료 50 ml를 넣은 둥근 플라스크에 HgSO₄ 1g과 비등성을 첨가한 후 5 ml Sulfuric acid reagent(황산 1 kg에 Ag₂SO₄ 5.5g을 녹인 것)를 낮은 온도에서 매우 느리게 첨가하였다. HgSO₄가 완전히 놓았을 때 25 ml의 0.25 N K₂Cr₂O₇ 용액과 70 ml의 sulfuric acid reagent를 첨가하여 2시간 동안 환류시킨 후 증류수로 부피를 300 ml 맞추었고 여기에 ferroin 지시약을 떨어뜨린 후 0.25 N의 ferrous ammonium sulfate 표준용액으로 적정하였다. 대조구로는 시료대신 증류수를 사용하였다.

생물화학적 산소요구량(Biochemical Oxygen Demand,

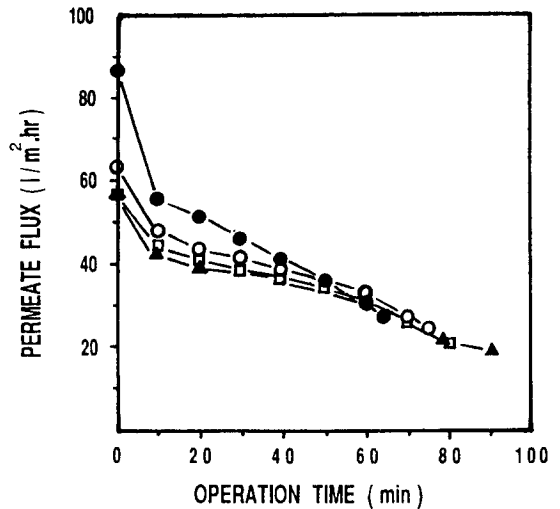


Fig. 1. Changes in permeate flux by membrane types and temperature in reverse osmosis treatments of soybean curd whey

□-□; HR 95, ○-○; HR 98, 30°C, ●-●; HR 98, 50°C, ▲-▲; CA 930

BOD) 측정⁽²³⁾

용존산소가 포화되도록 증류수를 충분한 시간동안 방치시킨 후 Phosphate 완충용액(pH 7.2, KH₂PO₄ 48.5g, K₂HPO₄ 21.75g, Na₂HPO₄·7H₂O 33.04g, NH₄Cl 1.7g을 1l의 증류수에 용해시킨 용액), 2.25% MgSO₄·7H₂O 용액, 2.75% CaCl₂ 용액, 그리고 0.025% FeCl₃·6H₂O 용액을 증류수 1당 1ml씩 첨가하여 희석수를 제조하였다. 이 희석수로 두부폐액과 막투과액의 농도가 각각 0.02%와 5%가 되도록 희석하여 BOD병(300 ml 용량)에 완전히 채우고 15분 후 및 20°C 항온기에서 5일간 저장한 후 용존산소를 Winkler's azide 방법으로 측정하였다.

결과 및 고찰

막의 종류 및 역삼투 온도에 따른 역삼투능

두부제조시 유출되는 두부순물을 역삼투방법으로 정화시킬 때 역삼투막의 종류에 따른 역삼투능을 비교하기 위해 낮은 역삼투압에서도 여액의 유출속도가 빠른 CA막중 NaCl의 제거율이 비교적 높아 기존 역삼투처리 공정에서 널리 쓰이는 CA 930막과 동일 압력하에서는 CA막보다 여액의 유출속도는 느리지만 NaCl 제거능이 우수한 HR형막중 HR95와 HR98막을 역삼투장치에 각각 장착한 후 30°C에서 각 막의 최대효율 압력(CA막 : 20 bar, HR막 : 60 bar)을 가하여 역삼투하면서 막의 종류에 따른 두부순물의 투과속도 및 역삼투잔액과 투과액에 함유된 가용성 고형물의 함량을 조사하였던 바 그 결과는 다음과 같다.

Fig. 1은 CA930, HR95 및 HR98막을 각각 사용하여

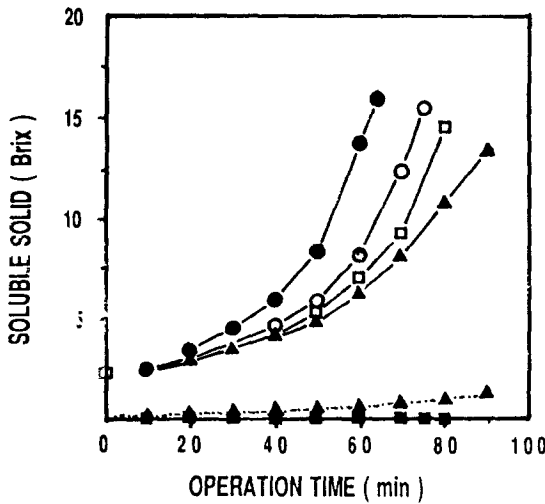


Fig. 2. Changes in soluble solid contents of permeate and retentate by membrane types and temperature in reverse osmosis treatments of soybean curd whey
 □—□; HR 95 Retentate, ○—○; HR 98 Retentate, 30°C, ●—●; HR 98 Retentate, 50°C, ▲—▲; CA 930 Retentate, □—□; HR 95 Permeate, ○—○; HR 98 Permeate, 30°C, ●—●; HR 98 Permeate, 50°C, ▲—▲; CA 930 Permeate

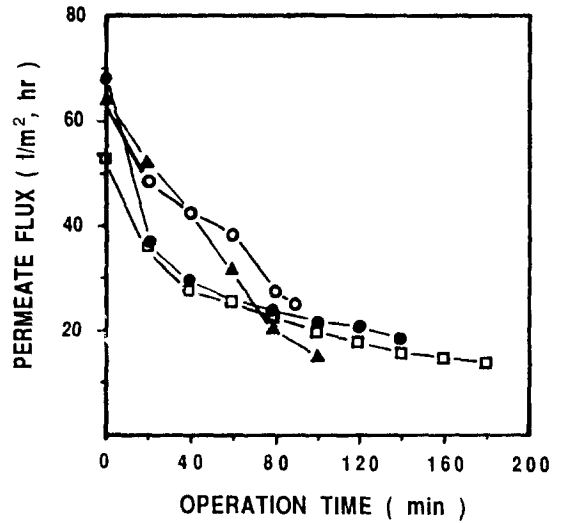


Fig. 3. Changes in permeate flux by pH of soybean curd whey in reverse osmosis treatments
 □—□; pH 4.0, ○—○; pH 5.7, ▲—▲; pH 7.0, ●—●; pH 10.0

가용성 고형물 함량이 2.3 Brix인 순물을 역삼투하였을 때 시간에 따른 여액의 투과속도를 나타낸 것으로 HR98 막이 HR95막보다 다소 빠른 것으로 나타났다. CA 930의 경우 가동압력은 HR형 막보다 낮았지만 여액의 유출속도는 HR95형과 유사한 수준을 나타냈었다. 또한 막 종류에 따른 역삼투 잔액과 여액에 함유된 가용성 고형물 함량변화를 조사하였던 바 Fig. 2에서와 같이 HR형 막은 역삼투 처리과정중 가용성 고형물 함량이 지속적으로 0.0 Brix로 유지되었다. CA막의 경우 역삼투 초기 0.2 Brix를 나타냈으며 처리시간이 경과함에 따라 그 값이 점점 증가하여 90분 후에는 1.5 Brix에 달하였다. 이러한 결과는 CA형 막이 HR형보다 NaCl 제거율이 상대적으로 낮기 때문에 나타난 것으로 CA930막이 낮은 압력하에서도 여액투과능이 높은 점을 이용해 이 막을 두부순물정화에 사용하려면 2회 이상의 연속적인 투과액의 역삼투처리가 필요할 것으로 판단되었다.

한편 두부성형시 유출되는 순물의 온도가 비교적 높은 점을 고려하여 순물의 온도에 따른 역삼투능을 조사코져 하였는데 본 실험에 사용한 역삼투막의 최고 사용온도가 60°C 미만이어서 순물의 온도가 30°C 및 50°C이었을 경우만을 HR98 역삼투막을 사용하여 비교하였다.

두부 순물의 역삼투 초기액 투과속도는 30°C에서 63 l/m²·hr이었으나 온도를 50°C로 높였을 때는 88 l/m²·hr로 30°C에서의 경우와 비교시 28.4% 정도 증가하였으며 이와 같은 경향은 역삼투 시작 후 50분간 유지되었다(Fig. 1). 또한 역삼투 처리온도에 따른 역삼투막

투과액의 가용성 고형물 함량을 비교하면 30°C 및 50°C 처리 모두 역삼투 전기간 동안 동일하게 지속적으로 0.0 Brix를 나타내었다(Fig. 2). 이론적으로도 역삼투 처리 온도를 증가시키면 역삼투막의 membrane coefficient가 증가하고 농도 분극현상이 감소하여 역삼투 속도는 증가하나 막의 수명은 감소하는 것으로 알려져 있다⁽¹⁹⁾.

pH가 액의 투과속도에 미치는 영향

두부순물의 pH를 조절하여 액의 막투과속도를 증가시킬 목적으로 가용성 고형물 함량이 2.1 Brix인 순물의 pH를 4.0, 5.7, 7.0 그리고 10.0으로 각각 조절한 후 HR98 막을 사용하여 60 bar에서 처리하였던 바 그 결과는 Fig. 3 및 4와 같다.

두부순물의 pH를 4.0과 10.0으로 조절시 액의 투과속도가 pH를 조절치 않았을 경우 (5.7)보다 전반적으로 매우 낮아졌으며, pH를 7.0으로 조절시에는 초기의 투과속도는 pH를 조절하지 않은 것보다 다소 빨랐으나 시간이 경과할수록 느려졌다(Fig. 3). Fig. 4는 역삼투 시간에 따른 역삼투 잔액과 투과액의 가용성 고형물 함량변화를 나타낸 것으로 역삼투 잔액의 경우 pH를 4.0으로 조절한 것의 가용성 고형물 함량이 전반적으로 가장 느리게 증가하였으며, pH를 7.0으로 조절한 것의 경우 처음에는 pH를 조절하지 않은 것보다 가용성 고형물의 농축속도가 약간 빨랐으나 시간이 경과할수록 느려지는 경향을 보였다. 한편 역삼투막 투과액에 함유된 가용성 고형물 함량은 순물의 pH와는 무관하게 역삼투 전과정 동안 지속적으로 0.0 Brix를 유지하였다.

Lec 등⁽²⁴⁾은 코티지 치즈케이의 환의여과시 pH를 2.4

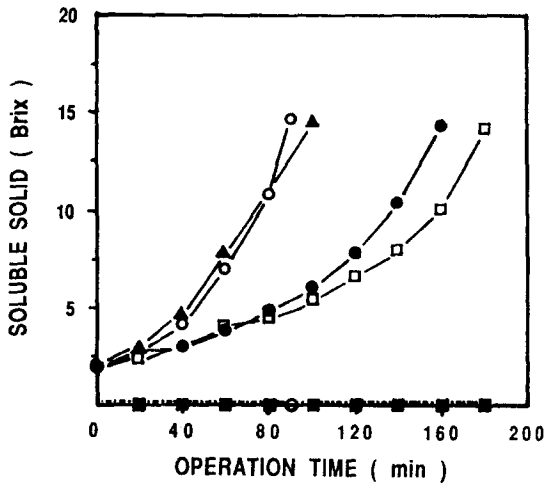


Fig. 4. Changes in soluble solid contents of permeate and retentate by pH of soybean curd whey in reverse osmosis treatments

□-□; pH 4.0, Retentate, ○-○; pH 5.7 Retentate, ▲-▲; pH 7.0 Retentate, ●-●; pH 10.0 Retentate, □-□; pH 4.0 Permeate, ○-○; pH 5.7 Permeate, ▲-▲; pH 7.0 Permeate, ●-●; pH 10.0 Permeate

Table 1. Specifications of reverse osmosis membranes used and operating conditions

Membrane	Permeability % _{NaCl}	Water flux, 1/m	pH	C	Pressure bar
CA 930	66~74	>60	5.7	30	20
HR 95	<5	110	5.7	30	60
HR 98	<2.5	110	4.0~10.0	30, 50	60

로 조절하면 액투과속도가 30% 증가한다고 보고하였으며 이러한 증가는 주요 유청단백질인 β-락토글로불린이 pH 3.5 이하에서 monomer 형태로 해리되어 membrane fouling 현상이 감소되었기 때문이라 하였다. Kuo 등⁽²⁵⁾은 치즈케이의 pH를 감소시키면 유청 salt, 특히 calcium phosphate의 용해도가 증가하므로 액투과 속도가 증가한다고 보고하였다. 또한 Omosaiye 등⁽²⁶⁾은 수용성 콩추출물의 한외여과시 pH를 6.7에서 2.0으로 낮추면 액투과 속도가 33% 정도 증가하는데 이러한 현상은 콩 단백질의 용해도 차이로는 설명이 곤란하다고 보고하였다.

막투과액의 화학적 산소요구량과 생물학적 산소요구량

두부순물을 역삼투한 후 투과액의 COD와 BOD를 측정하였던 바 그 결과는 Table 2 및 3과 같다. 막 종류에 따른 COD의 제거율을 살펴보면(Table 2) 가용성 고형물 함량이 2.3 Brix인 두부순물의 역삼투전 COD는 19,258 ppm이었으나 이를 CA930, HR95 및 HR98막을 사용하여 역삼투하였을 때 투과액의 COD는 각각 3763, 64,

Table 2. Effect of membrane type on reduction of COD of soybean curd whey by reverse osmosis¹⁾

Sample	COD ppm	Rejection rate of COD, %
Soybean curd whey	19,258(20,821) ²⁾	
Permeate, CA 930	3,763	80.5
HR 95	64	99.7
HR 98	91(85)	95.5

¹⁾Pressure at 20 bar for CA 930, 60 bar for HR 95 and HR 98

²⁾The value in parenthesis is BOD

Table 3. Effect of pH adjustment of soybean curd whey on COD of permeate by reverse osmosis¹⁾

Sample	COD ppm	Rejection rate of COD, %
Soybean curd whey	18,657	
Permeate, pH 4.0	56	99.7
5.7	88	99.5
7.0	15	99.9
10.0	77	99.6

¹⁾Membrane: HR 98, pressure: 60 bar

91 ppm을 나타냈으며 순물에 대한 투과액의 COD 제거율은 각각 80.5%, 99.7% 그리고 99.5%로 HR형막의 COD 제거율이 CA형 보다 훨씬 높았다.

또한 두부순물을 역삼투한 투과액의 BOD와 COD를 비교하기 위해 동일한 시료로 BOD와 COD를 측정해 본 결과 Table 2에서 보는 바와 같이 거의 비슷한 수치를 나타내었다.

Nakao 등⁽¹⁸⁾은 된장 제조공장에서 유출되는 대두 증자액을 역삼투하여 막종류에 따른 BOD를 조사한 연구에서 BOD를 충분히 감소시키기 위해서는 CA형 이외 재질로 제조된 역삼투막의 사용이 효과적일 것이라고 보고한 바 있다.

한편 HR98막을 사용하여 가용성 고형물 함량이 2.1 Brix인 두부순물의 pH를 달리해서 역삼투하였을 때 투과액의 COD와 그 제거율은 Table 3과 같다. COD값은 순물의 pH에 따라 근소한 차이를 보였는데 pH를 7.0으로 조절하였을 때 COD값은 15 ppm이었고 이를 두부순물에 대한 COD 제거율로 환산시 99.9%에 달하였으며 이 값은 pH를 조절치 않았을 경우보다 약간 높았다.

요 약

두부순물에 함유된 가용성 고형물의 제거를 위해 두부순물을 각 역삼투막의 최대 허용압력(CA 930 : 20 bar, HR95, HR98 : 60 bar)하에서 역삼투처리시 HR형막의 액투과속도는 CA형막에 비해 거의 유사한 수준 이상을 유지하였으며 HR98막의 경우 역삼투 처리온도가 50℃ 일

때 30°C 에서의 경우에 비하여 액의 막투과속도가 28.4% 증가하였다. 순물의 pH 조절에 따른 여액의 막투과속도 비교시 pH에 따라 액의 막투과속도는 다소 차이를 보이지만 전반적인 속도면에서 볼때 막투과속도 향상에는 효과를 보이지 않았다. 순물의 가용성 고형물 함량이 2.3 Brix일 때 CA930, HR95 및 HR98막을 투과한 여액의 COD값은 각각 3,763 ppm, 64 ppm 및 91 ppm이었으며 순물의 pH를 7.0으로 조절하여 역삼투시 순물에 함유된 COD 값의 99.9%를 제거시킬 수 있었다.

문 헌

1. ANON: New concept for juice concentration using centrifugation and membrane filtration. *Food Eng.*, **55**, 153(1983)
2. ANON: Reverse osmosis for juices. *Food Eng. Int'l.*, **8**, 44(1983)
3. Baxter, A.G., Bednas, M.E., Matsuura, J. and Sorirajan, S.: Reverse osmosis concentration of flavor components in apple juice waters. *Chem. Eng. Commun.*, **4**, 471(1980)
4. 김길환, 박현진, 김동만: 역삼투막을 이용한 사과주스의 예비 농축. 한국식품과학회지, **20**, 419(1988)
5. Agebevavi, T., Rouleau, D. and Mayer, R.: Production and quality of cheddar cheese manufactured from whole milk concentrated by reverse osmosis. *J. Food Sci.*, **48**, 642(1983)
6. Glover, F.A. and Brooker, B.E.: The structure of the deposit formed on the membrane during the concentration of milk by reverse osmosis. *J. Food Res.*, **41**, 89(1974)
7. Lee, Y.N., Wiely, R.C., Sheu, M.J. and Schlimme, D.V.: Purification and concentration of betalaines by ultrafiltration and reverse osmosis. *J. Food Sci.*, **47**, 465(1982)
8. Philip, T.: Purification and concentration of natural colorants by membranes. *Food Technol.*, Dec., 107(1984)
9. Baloh, A.: Reverse osmosis in the sugar industry. *Sugar J.*, **38**, 19(1976)
10. Nielsen, C.E.: Low alcohol beer by the hyperfiltration route. *Brew. Distill. Int.*, **12**, 39(1982)
11. 荻野敏, 池田俊和, 小泥俊治 "ワイン醸造における膜利用. *New Food Industry*, **29**, 41(1987)
12. Hiddink, J., Deboer, R. and Nooy, P.F.C.: Reverse Osmosis of dairy liquid. *J. Dairy Sci.*, **63**, 204(1980)
13. Hiddik, J. and Van der Wall, M.J.: Evaluation of hyperfiltration systems for sweet cheese whey. *J. Food Eng.*, **3**, 225(1984)
14. Johnson, K.T., Hill, C.G. Jr. and Amundson, C.H.: Electrodialysis of raw whey and whey fractionation by reverse osmosis and ultrafiltration. *J. Food Sci.*, **41**, 770(1976)
15. Marshall, P.G., Dunkley, W.L. and Lowe, E.: Fractionation and concentration of whey by reverse osmosis. *Food Technol.*, **22**, 37(1968)
16. Morales, A., Amundson, C.H. and Hill, C.G.: Osmosis membranes for processing dairy fluids. *J. Food Proc. and Pres.*, **14**, 59(1990)
17. Nakao, S.I., Yumoto, S., Watanabe, A. and Kimura, S.: Performance of membranes during the treatment of soybean cooking drain from a Miso factory by ultrafiltration and reverse osmosis. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **30**, 442(1983)
18. Nakao, S.I., Yumoto, S., Watanabe, A. and Kimura, S.: Characteristics of the gel layer during the treatment of soybean cooking drain from Miso factory by ultrafiltration and reverse osmosis. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **30**, 449(1983)
19. Madsen, R.F.: Hyperfiltration and Ultrafiltration in Plate-and-Frame System. *Elsevier Scientific Pub. Co.*, New York (1982)
20. Monge, L.E., McCoy, B.J. and Merson, R.L.: Improved reverse osmosis permeation by heating. *J. Food Sci.*, **38**, 633(1973)
21. 이부용, 김동만, 김길환: 한국산 콩 품종의 두부가공 적성에 관한 연구. 한국식품과학회지, **22**, 363(1990)
22. D.D.S.: Manual for Reverse Osmosis System (Lab. Module 20 plate and frame Type), *De Danske Sukkefabrikker* (1986)
23. Franson, M.A.H.: Standard Methods or the Examination of Water and Waste Water. *American Public Health Association*. Washington, D.C (1981)
24. Lee, D.N. and Merson, R.L.: Chemical treatments of cottage cheese whey to reduce fouling of ultrafiltration membranes. *J. Food Sci.*, **41**, 778(1976)
25. Kuo, K. and Cherran, M.: Ultrafiltration of acid whey in a spiral-wound unit: Effect of operating parameters on membrane fouling. *J. Food Sci.*, **48**, 1113(1983)
26. Omosaiye, O., Cheryan, M. and Matthews, M.E.: Removal of oligosaccharides from soybean water extracts by ultrafiltration. *J. Food Sci.*, **43**, 354(1978)

(1991년 11월 13일 접수)