

막분리기술을 이용한 과실주스의 농축에 관한 연구*

1. 한외여과막을 이용한 유자액즙의 청정

하진환** · 송대진** · 김효선***

A Study on the Concentration of Fruit Juice using Membrane Technique

1. Improved Clarification of Citron Juice by Ultrafiltration

Jin-Hwan Ha, Dae-Jin Song and Hyo-Sun Kim

ABSTRACT

For the application of membrane separation technique on food processing, the effects of molecular weight cut-off(MWCO) of ultrafiltration membrane during clarification of citron juice was investigated.

When citron juice was clarified using 1K, 20K, 50K and 100K Daltons MWCO sprial wounded membranes, the larger the membrane pore size, the higher the permeate flux and total solid content and the smaller the membrane pore size, the lower the turbidity while showing higher L-value.

During storage pH of ultrafiltered citron juice was slowly down without sudden change while soluble solid content and acidity were decreased gradually. Turbidity and browning during storage were also increased with especially great range in large MWCO. L-value was higher in smaller membrane pore size but shown stability without great change.

Key words : Membrane, MWCO, Ultrafiltration, Clarification

1. 서론

고분자의 합성기술이 진보됨에 따라 최근에는 고분자막에 특이적인 기능과 구조를 갖게하여 여러 가지 선택 투과성을 갖는 기능성 막을 합성할 수 있게 되었다. 이런 선택 투과성을 갖는 막의 특징을 살펴

전기투석, 확산투석, 정밀여과, 한외여과, 그리고 역삼투 등의 막분리기술이 많은 공업분야에서 실용화 되고 있다.

현재 우리나라에서 과실이나 채소주스는 열처리 과정 등을 거친 후 청정주스로 포장, 유통시키거나, 증발농축 또는 동결농축하여 저장하면서 필요에 따라 제품화에 이용하고 있다. 그러나 증발농축을 하면 과실주스의 초기 수분이 15~20% 제거되는 동안 신선한 주스의 특징인 주요 향기성분 즉 휘발성 알코올류, 에스터류, 알데히드류 등의 손실이 크게 발생하는 데 막분리기술을 적용시키면 가열을 하지 않기 때문

* 본 논문은 1995년도 제주대학교 해외파견연구 지원에 의하여 연구되었음.

** 제주대학교 식품공학과

Dept. of Food Science & Technology, Cheju National Univ.

*** 제주대학교 중소기업 기술개발 지원센터

Center for Technology Development of Small & Medium Business,
Cheju National Univ.

에 가열취가 생기지 않으며 색소의 분해, 식품갈변 등이 일어나지 않고 영양성분의 손실을 최대로 줄일 수 있을 뿐 아니라 증발공정이 없기 때문에 휘발성분의 손실이 적어 양호한 향기를 갖게 할 수 있다는 이점이 있다. 따라서 막분리기술을 이용하여 예비농축한 후 증발농축 하거나 동결농축하면 맛이 신선하고 우수한 품질의 주스를 제조할 수 있다.^{1)~3)}

유자는 감귤류의 일종으로 풍부한 비타민 C와 무기물을 포함한 과실로서 현재 국내에서는 경남, 전남의 남해안 일대와 제주도 등지에서 주로 생산되고 있으며 근년에 와서는 그 재배면적이 크게 증가하고 있다. 유자는 액즙이 풍부하고 향기가 좋기는 하지만 신맛이 강하여 산미료로 요리에 이용되거나 유자청 제조에 이용되고 있는 정도 외에 다른 용도는 거의 없는 실정이다.⁴⁾⁵⁾

따라서 본 연구는 막분리기술을 식품가공에 응용하기 위한 일련의 연구 중 우선 한외여과막을 이용하여 MWCO(Molecular weight cut-off)에 따른 유자액즙의 청정효과를 실험하여 유자의 효율적인 이용을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

2.1. 재료

1996년 12월 초 제주도 남제주군 성산읍에 위치한 남제주식품(주)에서 유자청을 제조하는 중 부산물로서 얻어지는 유자액즙을 실험실로 운반하여 면포로 조여 과한 후 6° ± 2°C의 저온실에 저장하여 두고 실험에 사용하였다.

2.2. 막분리

위 재료를 5µm Hytrex Catridge Filter를 부착한 정밀여과장치를 통과시킨 후 한외여과장치(Osmotics Co. Model ARO-220EH)에서 MWCO가 각각 1K, 20K, 50K 그리고 100K Daltons인 나권형 막으로 분리하였다. 이때 운전압력은 Kirk 등⁶⁾의 방법에 따라 한외여과장치의 입구와 출구의 평균 압력차이가 157KPa이 되도록 하였고 냄새성분의 손실을 최소화하기 위하여 조작온도는 25~30°C로 하였으며⁷⁾ 분리

한 유자액즙은 tube형 열교환기에서 85°C, 45초 처리하여⁸⁾ 사용하였다.

2.3. 실험방법

전 고형분은 동결건조기(Edwards, model EF 4 Modulyo)에서 동결건조한 시료의 동결전 무게에 대한 비율(%)로서 표시하였으며, pH는 pH meter (Corning model M220)로 측정하였다. 산도는 시료 1ml을 9ml의 증류수와 혼합한 후 1% Phenolphthalein (in 50% isopropyl alcohol)용액 3방울을 가한 후 0.1N NaOH로 적정하여 소비량을 구한 다음 구연산으로 환산하였으며 가용성고형분(soluble solid, ° Brix)은 굴절당도계(Atago Co. model N-1E)를 이용하여 상온에서 측정하였다.

탁도와 갈변도는 분광광도계(LKB Biochrom, model ultraspec. 4050)로 각각 650nm와 420nm에서 흡광도를 측정하였으며 색도는 색차계(Tokyo Denshoku Co. model TC-1)로 명도(L-value)를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

한외여과 공정중 유자액즙의 초기 투과플럭스는 Fig. 1에 나타낸것과 같이 MWCO가 1K Daltons인 경

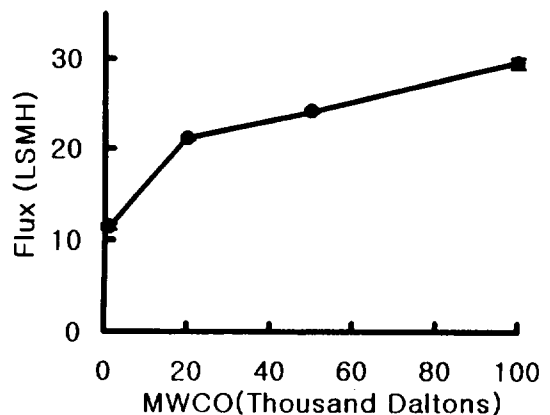


Fig. 1 Effect of molecular weight cut-off(MWCO) on initial citron juice flux during ultrafiltration. Bars indicate standard error of means of three UF runs.

우 플럭스는 11.4 LPMH (l/m^2hr)이었으나 MWCO가 커짐에 따라 그 플럭스는 점점 증가하였으며 특히 1K Daltons에서 20K Daltons사이의 증가폭이 컸다. Kirk 등⁶⁾은 10K Daltons에서 50K Daltons까지의 MWCO를 가진 중공사막으로 배주스를 청징하면서, 그리고 Padilla와 Mclellan¹⁰⁾은 사과주스를 10K, 50K, 100K 그리고 500K Daltons의 MWCO를 가진 중공사막으로 처리할 때 10K에서 100K Daltons 사이에서는 투과 플럭스가 급격히 증가하다가 이후는 완만하게 증가하였다고 보고한 바 있다.

Fig. 2는 한외여과 공정 중의 MWCO에 따른 전고형분 함량의 차이를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 MWCO 1K Daltons에서 여과한 것이 평균 4.8%로서 그 함량이 가장 낮았고, MWCO가 커질수록 전고형분 함량은 높았다.

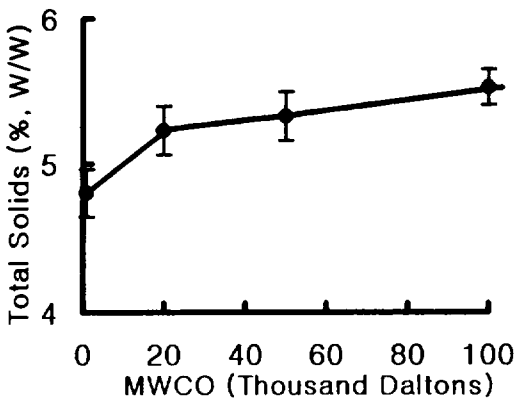


Fig. 2 Effect of MWCO on total solid content of ultrafiltered citron juice. Bars indicate standard error of means of three replicates.

Wucherpennig 등¹¹⁾과 Van Buren¹²⁾은 한외여과 공정 중 MWCO에 따른 전고형분의 함량 차이는, 작은 분자량의 물질이나 가용성 염류의 함량은 거의 일정하지만 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스 같은 중성다당류 그리고 단백질이나 polyphenol 등 분자량이 큰 물질들의 영향때문이라고 하면서 이 분자량이 큰 물질들은 과실 주스의 품질안정성에도 영향을 할 것이라고 보고한 바 있다.

한외여과 전후의 유자액즙의 pH, 가용성고형분 ($^{\circ}Bx$), 산도, 탁도 그리고 명도(L-value)를 Table 1에 나타내었다. 가용성고형분은 여과전후 그리고 MWCO에 관계없이 같은 값을 보였고, pH와 산도는 큰 차이가 없었다.

원료주스의 탁도는 0.523이었으나 한외여과한 유자액즙의 탁도는 아주 낮은 값을 나타내었으며 밝기를 나타내는 L-값은 MWCO가 작을수록 그 값이 컸다. 탁도와 색도는 과실주스의 품질을 나타내는 중요한 인자로서¹³⁾ Baumann등¹⁴⁾은 MWCO가 작을수록 주스는 더 밝은 색을 띤다고 하였다.

한편 당/산 비율은 여과 전후를 막론하고 1.54부근의 값을 나타내었는데 이는 정¹⁵⁾이 전남 고흥산과 경남 거제산 유자로 착즙한 유자액즙에서의 당/산 비율 1.82 보다 더 낮은 값으로 유자의 경우 당/산 비율이 낮은 주된 이유는 가용성 고형분의 함량이 낮기도 하지만 산도가 높기 때문이라고 하였다. 한외여과한 유자액즙의 저장 중 pH의 변화는 Fig. 3과 같다. 전자장기간을 통하여 유자액즙의 pH는 MWCO에 관계없이 소폭 감소하였으나 큰 변화는 없었고 이 중 MWCO 1K Daltons으로 여과한 것의 변화폭이 제일 적었다.

Table 1 Changes in chemical properties of citron juice during ultrafiltration

	pH	Soluble Solid ($^{\circ}Bx$)	Acidity	Turbidity (at 650nm)	L-value	Brix/Acid ratio
Fresh juice	2.83	7.6	4.93	0.523	69.2	1.54
Permeate						
MWCO 1K Daltons	2.83	7.6	4.88	0.000	82.0	1.56
MWCO 20K Daltons	2.79	7.6	4.99	0.000	81.7	1.52
MWCO 50K Daltons	2.75	7.6	4.93	0.011	81.3	1.54
MWCO 100K Daltons	2.74	7.6	4.93	0.013	72.2	1.54

Table 2 Changes in soluble solids and acidity of ultrafiltered citron juice during strage

Storage Days (Months)	Soluble Solids (°Bx)				Acidity			
	MWCO(Thousand Daltons)				MWCO(Thousand Daltons)			
	1	20	50	100	1	20	50	100
0	7.6	7.6	7.6	7.6	4.86	4.99	4.93	4.93
1	7.4	7.4	7.4	7.3	4.86	4.93	4.86	4.86
2	7.2	7.3	7.3	7.3	4.84	4.86	4.84	4.79
3	7.0	7.1	7.2	7.1	4.80	4.83	4.78	4.75
4	6.9	6.8	7.0	6.9	4.74	4.74	4.74	4.70
5	6.8	6.7	6.9	6.6	4.69	4.68	4.67	4.66

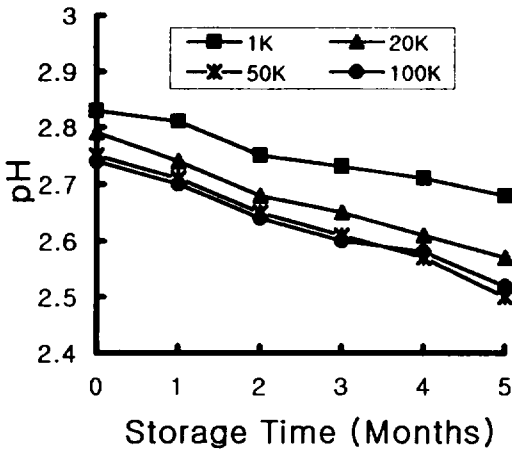


Fig. 3 Changes in pH of ultrafiltered citron juice during storage.

Table 2에 가용성 고형분 함량과 산도를 나타내었다. 가용성고형분 함량은 한외여과 공정 직후 MWCO에 관계없이 7.6 °Bx였으나 저장 중 전 실험군을 통하여 조금씩 감소하여 저장 5개월 후에는 6.6~6.9 °Bx의 값을 나타내었다. 산도도 한외여과 직후 4.86~4.99를 보였으나 점차 감소하여 저장 5개월 후에는 4.66~4.69를 나타내었다.

한외여과한 유자액즙액의 당/산 비율도 여과 직후에는 1.52~1.56을 나타내었으나 3개월째에는 1.46~1.51을 나타내다가 5개월 저장하였을 때는 1.42~1.48 범위로 낮아졌다.

한외여과한 유자액즙 저장 중의 탁도의 변화는

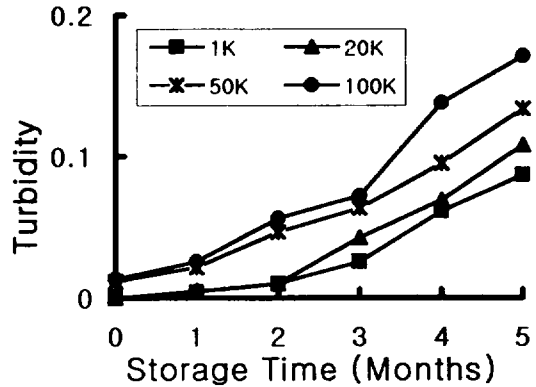


Fig. 4 Changes in turbidity of ultrafiltered citron juice during storage.

Fig. 4에 나타낸 것과 같다. MWCO에 관계없이 650nm에서의 흡광도는 전 저장기간을 통하여 증가하였는데 특히 MWCO가 큰 경우 그 증가폭이 급격하였다. MWCO가 1K 그리고 20K Daltons인 경우는 저장 2개월까지는 비슷한 값을 나타내다가 이후 급격히 증가하여 저장 5개월째에는 각각 0.087과 0.108을 나타내었으나 MWCO가 100K Daltons인 여과막에서 처리한 것은 저장 중의 탁도변화가 커서 여과 직후에는 0.013이던 것이 5개월째에는 0.171을 나타내었다.

Van Buren 등¹⁶⁾, Van Buren¹⁷⁾ 그리고 Nagel과 Schobinger¹⁸⁾ 등은 이러한 현상을 과일 액즙 중의 단백질과 탄닌의 반응 그리고 탄닌이 농축되어 분자량이 거대해진 결과라고 하였으며 Drake와 Nelson¹⁹⁾은

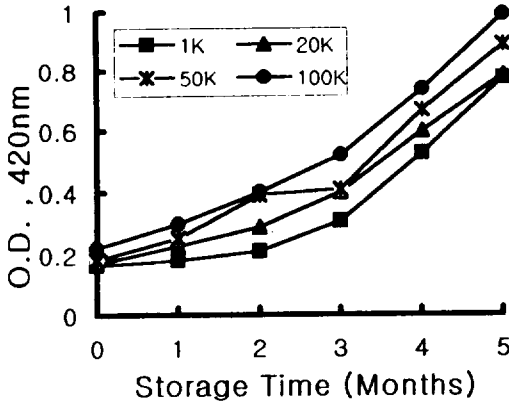


Fig. 5 Changes in browning of ultrafiltered citron juice during storage

한외여과시 MWCO가 작을수록 저장 중 품질은 우수하였고, 탁도는 안정하였다고 보고한 바 있다.

한외여과한 유자액즙의 저장 중 갈변도 변화는 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 MWCO에 관계없이 420nm에서의 흡광도가 증가하였다. MWCO가 1K, 20K Daltons인 경우는 저장 2개월까지는 조금씩 증가하다가 3개월 부터는 큰 폭으로 증가하였으며, MWCO가 50K, 100K Daltons인 경우 저장 2개월째부터 급격히 증가하여 저장 5개월째에는 각각 0.89, 0.99를 나타내었다. Toribio 등²⁰⁾은 저장 중의 갈변은 아미노산과 전화당에 의한 Maillard 반응과 페놀물질의 산화에 기인한다고 보고하였다.

한외여과한 유자액즙의 저장 중 명도(L-value)의 변화는 Fig. 6과 같이 MWCO에 관계없이 전 저장기간을 통하여 명도는 감소하였는데 MWCO가 1K Daltons인 경우는 전 저장기간을 통하여 서서히 감소하였으나 MWCO 100K Daltons으로 여과한 것은 저장 중 변화폭이 컸다. 과실주스를 한외여과 할 때는 여과시간을 최소화 하기위하여 pore size를 얼마나 크게 할 것인지를 정해야 하지만 이는 여과한 주스의 품질과 여과속도 두가지 측면을 고려하여 결정해야 하므로 아직 이렇다할 방안을 제시한 연구결과가 없다. Baumann 등¹⁴⁾은 10K Daltons과 0.22 μ m로 여과한 경우 색도에서만 큰 차이를 보여 MWCO가 작을수록 주스는 더 밝은 색을 띄었다고 하였으며 Wu 등²¹⁾은 사과주스를 정밀여과와 한외여과하여 청정하였을 때

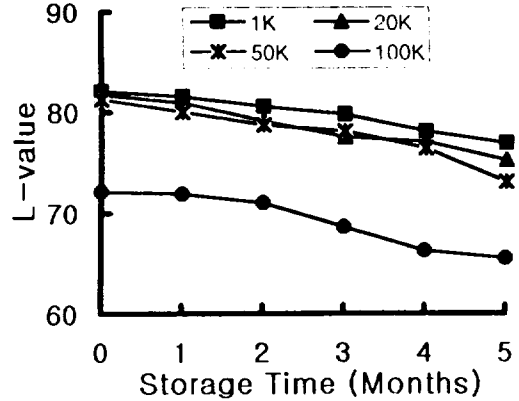


Fig. 6 Changes in L-value of ultrafiltered citron juice during storage.

정밀여과가 여과시간이 더 적게 소요되었지만 탁도와 명도는 한외여과막을 이용한 경우가 더 좋았다고 보고한 바 있다.

요 약

막분리기술을 식품가공에 응용하기 위하여 한외여과막의 MWCO에 따른 유자액즙의 청정효과를 실험하였다.

MWCO가 각각 1K, 20K, 50K, 100K Daltons인 나 권형막으로 한외여과 하였을 때 MWCO가 클수록 유출액즙의 투과플럭스와 전 고형분 함량은 커졌으며, MWCO가 작을수록 탁도는 낮았고 명도는 높은 값을 나타내었다.

한외여과한 유자액즙의 pH는 저장중 서서히 낮아졌으나 큰 변화는 없었고, 가용성고형분의 함량과 산도도 서서히 감소하였다. 저장중 탁도와 갈변도는 증가하였는데 MWCO가 클수록 증가폭이 컸다. 저장중 명도는 MWCO가 작을수록 더 높은 값을 나타내었으며 그 변화폭도 적어 안정성을 보였다.

참고문헌

- 1) Rautenbach, R. and R. Albrecht, 1989.

- Membrane Processes. John Wiley & Sons, New York.
- 2) 김길환, 김동만. 1994. 식품산업에서의 분리막을 이용한 분리농축기술. 멤브레인. Vol. 4(3), pp. 122~141.
 - 3) 허상선. 1994. 膜分離技術을 이용한 사과즙스濃縮의最適化. 慶北大學校 博士學位論文.
 - 4) 한국식품개발연구원. 1994. 유자가공 공장의 제조설비 적정설계 방안.
 - 5) 정진용, 박기재, 정승원, 김종훈. 1995. 유자과즙의 저장 및 착즙조건에 따른 품질변화. 한국농화학회지. Vol. 38(2), pp. 141~146.
 - 6) Kirk, D.E., M.W. Montgomery and M.G. Kortekass. 1983. Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration. J. Food Sci., Vol. 48, pp. 1663 ~1666.
 - 7) Medina, B.G. and A. Garcia III. 1988. Concentration of orange juice by reverse osmosis. J. of Food Proc. Eng., Vol. 10, pp. 217~230.
 - 8) Healtherbell, D.A., J.L. Short and P. Strubi. 1977. Apple juice clarification by ultrafiltration. Confructa. Vol. 22, pp. 157-169.
 - 9) Redd, J.B., C.M. Hendrix Jr. and D.L. Hendrix. 1986. Quality control manual for citrus processing plants. Vol. 1. Regulation, citrus methodology, microbiology, conversion charts, tables, other. pp. 51~52. Intercit Inc. Florida, U.S.A. .
 - 10) Padilla, O.I. and M.R. Mclellan. 1989. Molecular weight cut-off ultrafiltration membranes and the quality and stability of apple juice. J. Food Sci., Vol. 54, pp. 1250~1254.
 - 11) Wucherpfennig, K., H. Dietrich, K. Kanzler and F. Will. 1987. Origin, structure and molecular weight of colloids present in fruit juices and fruit wines and their significance for clarification and filtration processes. Confructa. Vol. 31(3), pp. 80~88.
 - 12) Van Buren, J.P., 1984. Haze in bottled apple juice. NYS Agric. Exp. Station Special Report, No. 54, Downing, D.L. (Ed.), Geneva, New York.
 - 13) Lea, A.G.H., 1984. Tannin and color in English cider apples. Flüssiges Obst, Vol. 51(8), pp. 399~404.
 - 14) Baumann, G., B. Strobel and K. Gierschner. 1986. Microfiltration and ultrafiltration of apple juice. Comparison of inorganic/organic membranes and conventional deep-bed filters. Flüssiges Obst, Vol. 53(5), pp. 251~255.
 - 15) 정진용. 1997. 국내산 유자의 가공이용 및 저장성 증대를 위한 기술연구. 농림부.
 - 16) Van Buren, J.P. and R.D. Way, 1978. Tannin hazes in deproteinized apple juice. J. Food Sci. Vol. 43, pp. 1235~1238.
 - 17) Van Buren. 1988. The sources and prevention of turbidity in apple juice. In "Processed Apple Products," Downing, D.L. (Ed.). VNR/AVI Publishing Co. Westport, Connecticut.
 - 18) Nagel, C.W. and U. Schobinger. 1985. Investigation of the origin of turbidity in ultrafiltered apple and pear juice concentrate. Confructa. Vol. 29, pp. 16~22.
 - 19) Drake, S.R. and J.W. Nelson. 1987. Apple juice quality as influenced by ultrafiltration. J. Food Qual., Vol. 9, p. 399.
 - 20) Toribio, J.L. and J.e. Lozano. 1986. Heat induced browning of clarified apple juice at high temperatures. J. Food. Sci., Vol. 51, pp. 172~176.
 - 21) Wu, M.L., R.R. Zall and W.C. Tzeng. 1990. Microfiltration and Ultrafiltration comparison for apple juice clarification. J. Food. Sci., Vol. 55, pp. 1162~1163.