

한외여과에 의한 온주 밀감주스의 성분 변화

김성미 · 강영주
제주대학교 식품공학과

Changes in the Constituents of Citrus Juice by Ultrafiltration

Sung-Mi Kim and Yeung-Joo Kang

Department of Food Science and Engineering Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

Abstract

The citrus juice obtained from Jeju mandarines, *Citrus unshiu*, was filtered to remove 20% of its original volume through the hollow fiber ultrafiltration systems equipped with various pore sizes of membranes. As the results of ultrafiltration, the contents of total acids, citric acid, ascorbic acid, free sugars and neohesperidin in retentate showed the tendencies of gradual decreases with the increase of membrane pore sizes from 10K to 100K daltons, but tendencies were inverted when the membrane with 500K was used. The changes of color, soluble solids, total nitrogen, amino-nitrogen, naringin and hesperidin were not consistent with the membrane pore size. Considering all the data obtained using various pore sizes of membranes, the filtration system with NMWC 500K daltons was the most effective to produce citrus juices with higher quality.

Key words : citrus juice, ultrafiltration, hesperidin, sugar

서 론

독특한 신맛과 향미를 지니는 감귤류 과실은 우리나라뿐 아니라 전세계적으로 널리 섭취되고 있다. 우리나라 감귤의 주 생산지인 제주산 온주밀감 과즙의 품질은 색이 붉으며, 산 함량이 높고 당도가 낮으며, 가공시기와 생산지역에 따라 농축액 품질이 일정하지 않은 문제점을 지니고 있으며, 대부분 가공용 감귤은 비상품 감귤로써 제주산 감귤만 단독으로 제품화하는 것은 어렵고(1,2), 다른 과일 주스 또는 외국산 농축 주스를 혼합하거나 향기성분, 비타민 등을 보강하는 방법이나 이온

교환수지를 통과시켜 감산하는 방법(3)등의 2차 가공방법이 이용되어진다. 막 분리 공정을 이용한 주스의 품질 향상에 대한 연구로 외국의 경우 배 주스의 청정화(4), 키위 주스의 제조(5), 패션프르츠 주스의 농축(6,7), 오렌지 주스의 제조(8)에 한외여과막을 이용한 연구와 사과 주스의 청정화에 미세여과공정을 이용한 연구(9)가 이루어져 있으며, 국내에서는 한외여과를 이용한 포도 주스의 청정화 및 막 오염 특성에 대한 연구(10), 미세여과 공정을 이용한 제주산 감귤 주스의 청정화에 관한 연구(11)등으로 대부분 주스의 청정화에 관한 연구가 이루어져 있다. 본 연구에서는 한외여과 중 막의 공극 크기와 20% cut-off 후 경제성을 위해 증류수를 가하여 원래 용량으로 환원하였을 때 제주산 감귤 주스의 당산비 변화 및 주요 성분변화를 알아봄으로써 온주 밀감 주스의 제품화 기술개발에 필요한 기초자료를 얻는데 그 목적을 두고 있다.

Corresponding author : Yeung-Joo Kang, Department of Food Science and Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea
E-mail : yjkang@cheju.ac.kr

재료 및 방법

재 료

2001년도 1월 제주도지방개발공사에서 제주산 온주 밀감을 가지고 만든 농축 온주 밀감 주스(65° Brix)의 원액에 증류수를 5배(w/w) 가하여 만든 환원 주스를 시료로 사용하였다.

Ultrafiltration(UF) 장치

본 실험에 사용된 한외여과 막 시스템은 Quixstand™ Benchtop system(A/G Technology Co., USA)이고, 막은 polysulfone 재질의 중공사막(hollow fiber, A/G Technology Co., USA)으로 막의 공극 크기는 10,000(10K), 30K, 100K, 500K dalton(Nominal Molecular Weight Cut-off, NMWC) 4종류이며, 유효 막 면적은 모두 650cm²인 것을 사용하였다.

시료의 처리

시료 1 l를 사용하여 투과액 200ml 즉, 부피용량 감소율이 20%가 될 때까지 한외여과 처리하였고, 잔류액은 3차 증류수를 가하여 용량손실이 없도록 1 l가 되도록 하였다. 투과액과 잔류액은 0℃에 보관하면서 분석용 시료로 사용하였다. flux(l/m²·hr)는 막의 유효면적(m²)에 대한 투과유속(l/hr)으로 나타내었다.

색도

시료의 색도를 나타내는 L, a, b값은 색차계(Model TC-1, Tokyo Denshoku Co. Ltd, Japan)를 사용하여 측정하였다.

총 산도

과즙의 총 산도는 과즙 1ml를 취하여 증류수로 10배 희석하고 1% 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 하여 0.1N NaOH용액으로 적정한 후 McAllister(12)의 방법에 준하여 측정하였다.

가용성 고형분 및 당산비

과즙의 가용성 고형분은 Abbe형 굴절 당도계(Nippon Optical Works Co., Ltd. No. 501, Japan)를 사용하여 측정하였으며, °Brix로 나타내었다. 당산비는 Abbe형 굴절

계로 측정된 가용성 고형분(°Brix)과 총산 함량의 비율로 나타내었다.

총 질소 및 아미노태 질소

시료의 총 질소 함량은 micro kjeldahl 방법에 의하여 측정하였고, 아미노태 질소 함량은 Formol 적정법에 의해 측정하였다(13).

구연산 및 아스코르브산

시료를 Millipore filter(0.45μm)로 여과한 후 Sep-Pak(C18)으로 처리하여 HPLC(Waters Association, Inc.)로 정량하였으며 칼럼은 μ-Bondapak C-18(3.9mm × 300mm)를 사용하였고, 이동상은 2% KH₂PO₄(pH 2.5 with H₃PO₄)를 사용하였다(14).

유리당

시료를 Millipore filter(0.45μm)로 여과한 후 Sep-Pak(C18)으로 처리하여 HPLC(Waters Association, Inc.)로 정량하였으며 칼럼은 Carbohydrate analysis(3.9mm × 300mm)를 사용하였고, 이동상은 80% CH₃CN(V/V)를 사용하였다(14).

플라보노이드

시료를 Millipore filter(0.45μm)로 여과한 후 HPLC(TSP)로 정량하였으며 칼럼은 Phenomex Luna5 μC18(2)(150mm × 2mm)를 사용하였고 이동상은 Methanol/Acetic acid(1000/5)와 H₂O/Acetic acid(1000/5)를 기울기 용리하여 분석하였다(15).

결과 및 고찰

Flux

식물성 주스류의 막 투과 플럭스에 영향을 주는 주요 물질은 pectin과 cellulose, hemicellulose(7,16)로 이들 물질이 막 표면에서 주스내 함유된 당, 구연산과 함께 gel matrix를 형성하여 flux가 저하된다. 이러한 막 침착 현상은 flux 저하와 막의 손상을 야기시켜 분리비용의 상승을 초래할 수 있다. Fig. 1은 온주 밀감 주스의 한외여과 동안 막의 공극 크기에 따른 투과 flux의 변화를 나타낸 그림이다.

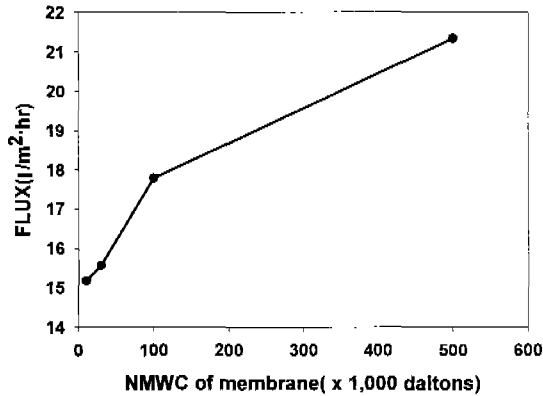


Fig. 1. Effect of membrane pore size on citrus juice flux during ultrafiltration.

10K daltons의 경우 flux는 $15.18 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ 이었으나 공극 크기가 커질수록 그 flux는 증가하였는데, 특히 100K daltons에서 500K daltons 사이의 증가값이 컸다. Padilla와 Mclellan(17)는 사과 주스를 10K, 50K, 100K 그리고 500K daltons의 중공사 막으로 처리할 때 10K에서 100K daltons 사이에서는 투과 flux가 급격히 증가하다 이후는 완만히 증가하였다고 보고한 결과와 비슷한 결과를 얻었다. 하 등(18)은 한외여과 공정 중 유자액즙의 flux는 막 공극 크기가 커질수록 증가하였으며 1K daltons에서 20K daltons 사이에서 증가폭이 컸다고 보고하였다. 이들 결과 모두 공극의 크기가 커질수록 flux가 증가하였다고는 하였으나 최대의 flux 증가율을 나타낸 공극의 크기가 다른 것은 주스의 종류와 한외여과 운용조건에 따라 달라지기 때문에 여겨진다.

색도

주스, 와인과 같은 액상 식품에서 색도는 소비자들의 시각적인 감지가 구매요구를 좌우하는 매우 중요한 성질이라고 할 수 있다. 온주 밀감 주스를 막 분리하였을 때의 L, a, b 값을 Table 1에 나타내었다. 원액의 L, a, b값이 각각 37.69, 2.22, 21.47이었던 것이 막 분리 후 잔류액 중의 L, a, b가 모두 증가하였다. 잔류액 중의 L값은 40.53~42.23으로 증가하여 주스가 좀 밝아졌으며, 특히 잔류액의 적색도가 증가하였는데 이는 한외여과 장치를 운용하는 동안 녹색 계통의 수용성 색소들이 빠져나가서 상대적으로 적색이 증가한 것으로 생각되며, 이는 투과액에서 a값이 원액과는 달리 -8.32~-9.13으로 녹색을 띄고 있다는 것을 나타내고 있다.

Table 1. Influence of membrane pore size on the color of citrus juice

Membrane pore size	Hunter Value			
	L	a	b	
Original	37.69	2.22	21.47	
500K	retentate	41.82	5.57	25.12
	permeate	68.01	-8.52	7.92
100K	retentate	40.53	5.57	24.22
	permeate	66.97	-9.13	6.83
30K	retentate	42.22	5.86	25.36
	permeate	67.56	-8.32	6.68
10K	retentate	42.23	5.87	25.46
	permeate	65.64	-8.90	5.48

이와 우(11) 등도 미세여과 막을 이용한 감귤 주스의 청징화 공정 중 carotenoid류의 붉은 색소 성분들은 투과액으로 빠지지 않고 잔류액에 남아 잔류액의 색에 영향을 미쳤다고 보고하였다. 그러나 막의 공극 크기는 색도에 큰 영향을 미치지 않아 막의 공극 크기에 따른 색도의 변화는 거의 없었다.

pH, 총 산도, 가용성 고형분 및 당산비

온주 밀감 주스를 막 여과한 후의 잔류액과 투과액 중의 pH, 총산, 가용성 고형분, 당산비를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Influence of membrane pore size on pH, total acidity, soluble solid, Brix/Acid ratio of citrus juice

Membrane pore size	pH	Total acid (%)	Soluble solid (°Brix)	Brix/Acid ratio	
Original	4.20	0.92	10.9	11.85	
500K	retentate	4.22	0.76	9.5	12.50
	permeate	4.27	0.85	10.0	
100K	retentate	4.24	0.73	9.5	13.01
	permeate	4.25	0.85	9.5	
30K	retentate	4.25	0.74	9.5	12.84
	permeate	4.25	0.86	9.6	
10K	retentate	4.25	0.75	9.5	12.67
	permeate	4.24	0.86	9.6	

pH는 원액이 4.2이던 것이 막 여과 후 잔류액 중의 pH가 4.22~4.25로 큰 차이는 없었다. 총 산도는 잔류액 보다 투과액이 더 높은 값을 나타내어 평균 20% 정도가 잔류액에서 감소한 것으로 나타났다. 또한 막 여과 후 잔류액 중의 당도도 감소하기는 하였으나 감소율이 약 13% 정도로 총 산도의 감소율보다는 적어서 잔류액의 당산비는 증가하였다(Fig. 2).

당도는 막의 공극 크기에 따른 차이가 없었지만, 총 산은 10K에서 100K daltons 사이에서는 공극의 크기가 커질수록 감소율도 커졌는데 100K에서 감소율이 약 21% 였으며, 500K 에서 17.4% 로 가장 낮은 감소율을 나타내었다. 즉 막 공극크기와 일정 성분의 감소비율과는 일치하지 않으며 이러한 결과는 Padilla와 Mclellan(17)가 사과 주스를 10K, 50K, 100K 그리고 500K daltons의 NMWC 증공사막으로 처리 할 때 투과액 내의 총 고형분과 총 페놀의 함량이 10K에서 100K daltons 사이에서는 공극의 크기가 커짐에 따라 증가하다가 500K에서 감소하였고, 100K에서 가장 높은 함량을 나타냈다고 보고한 것과 동일한 결과를 얻었다.

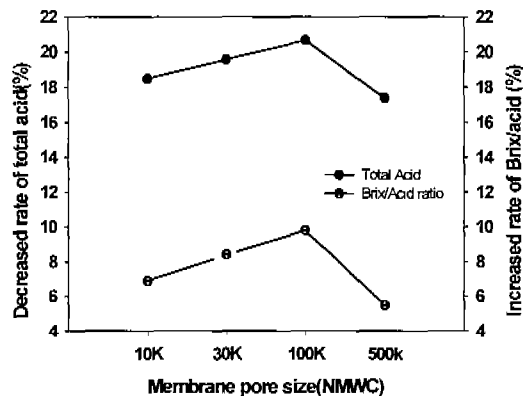


Fig. 2. Changes of total acid and brix/acid ratio by ultrafiltration in citrus juice retentate.

총 산도의 감소율은 17~21%로 伊(15) 등이 이온교환 수지를 사용하여 하귤 주스에서 총 산도가 31~38% 감소한 것 보다는 작으나, Matthews 등(19)이 Styrene-Divinyl benzene resins을 이용한 결과 총 산도가 4.9% 감소한 것보다 높은 감소율을 보였다. Kimball과 Norman (20)은 친수성 흡착제를 사용하여 California citrus의 총 산이 5% 감소하여 그 결과 당산비가 4.9% 증가하였다

고 보고한 결과보다도 높은 것으로 판단되어 이 연구의 한외여과법은 온주 밀감 주스의 감산 방법으로 상당히 효과적인 방법으로 생각된다.

총 질소 및 아미노태 질소

총 질소 및 아미노태 질소 함량의 변화를 Table 3에 나타내었다.

총 질소 함량은 원액에서 90mg%이던 것이 잔류액에서 73~74mg%로 막 공극의 크기에 따른 총 질소 함량의 차이는 없었다. 아미노태 질소 함량은 원액에서 31mg%이던 것이 잔류액에서 21~29mg%로 막 공극이 작을수록 잔류액에 함량이 적어지는 결과가 나타났다. 그러나 오렌지 주스 중 아미노태 질소의 규격기준은 20mg% 이상인데(21) 한외여과 후 잔류액 중에는 모두 이 규격기준인 20mg% 이상 함유되어 있었다.

Table 3. Influence of membrane filtration on total nitrogen and amino-nitrogen contents in citrus juice

Membrane pore size		Total nitrogen (mg%)	Amino-nitrogen (mg%)
Original		90	31
500K	retentate	73	29
	permeate	72	19
100K	retentate	74	25
	permeate	70	26
30K	retentate	74	23
	permeate	71	26
10K	retentate	73	21
	permeate	67	21

구연산, 아스코르브산

본 연구에 사용한 감귤 주스 원액 중의 citric acid와 ascorbic acid 함량은 각각 1.41%와 30.59mg/100ml 였는데, 한외여과 처리 후 잔류액의 citric acid와 ascorbic acid의 함량은 원액보다 모두 약간 감소되었고, 공극의 크기에 따른 유기산의 함량 변화는 총산의 함량변화와 유사했다. 즉, 10K에서 100K daltons 사이에서는 공극이 커질수록 감소율이 증가하였으나 500K daltons에서는 감소율이 낮아졌다(Fig. 3).

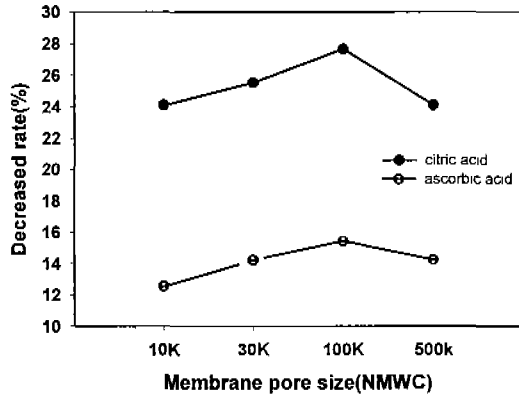


Fig. 3. Decreased rate of citric acid and ascorbic acid by ultrafiltration in citrus juice retentate.

주스의 신맛을 좌우하는 citric acid의 함량이 감소하는 것은 당산비 증가를 위해서는 좋은 효과로 여겨진다. 한외여과 후 ascorbic acid의 감소는 영양적 손실로 여겨지지만, 그 감소율은 citric acid 보다 10% 가량 적었다. Citric acid와 ascorbic acid의 잔류율을 살펴보면 citric acid는 71.6~77.3%의 잔류율을 나타내었고, ascorbic acid는 85.7~92.1%로 citric acid 보다 잔류율이 높게 나타났다.

유리당

원액의 유리당 함량은 sucrose 5.59%, glucose 1.42%, fructose 1.79% 였다. 이 등(19)은 온주 밀감 주스에는 sucrose가 4.59~5.22%, fructose가 0.69~1.29%, glucose가 1.2~1.68%의 조성을 나타낸다고 보고하였고, 김(14)은 홍진 조생의 경우 sucrose 3.8%, fructose 1.01%, glucose 0.88%가 존재한다고 보고하였다. 막 분리를 했을 때 잔류액 내 fructose의 함량은 1.14~1.44%로 19.55~36.31% 감소하여 가장 감소율이 높았고, glucose는 0.98~1.11%로 21.83~30.99% 감소하였으며, 유리당 중 함유량이 가장 높은 sucrose는 4.14~4.61%로 17.53~25.95% 감소하여 가장 감소율이 낮았다(Fig. 4).

한외여과 후 잔류액의 유리당 함량은 원액보다 20% 정도 감소하여 원액의 용량 감소율인 20%와 비슷한 수준으로 감소하였다. 공극의 크기에 따른 유리당 함량의 변화는 10K에서 100K daltons 사이에서는 공극이 커질수록 감소율이 증가하다가 500K daltons에서는 감소하였다.

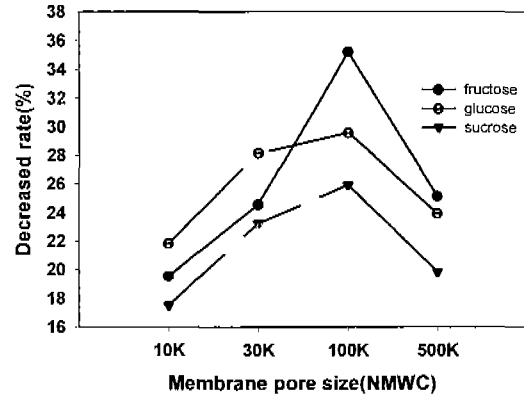


Fig. 4. Decreased rate of free sugars by ultrafiltration in citrus juice retentate.

플라보노이드

감귤 주스를 한외여과 처리하였을 때 플라보노이드 감소율을 Fig. 5에 나타내었다.

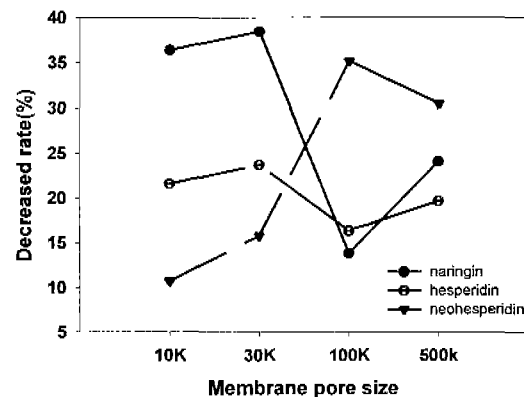


Fig. 5. Decreased rate of flavonoid by ultrafiltration in citrus juice retentate.

원액의 플라보노이드 함량은 naringin 1.95mg/100ml, hesperidin 18.84mg/100ml, neohesperidin 5.31mg/100ml 였다.

국산 온주 밀감에서 착즙한 과즙은 특히 고미가 강한데 이러한 것은 국산 감귤 주스의 품질을 저하시키는 요인이다. 이런 고미의 원인 물질인 naringin은 막 분리에 의하여 13~38% 감소되었다. 또한 감귤 통조림 제조시 특유하게 나타나는 시럽의 백탁 현상은 hesperidin 때문인데 감귤 주스나 통조림의 품질 악화에 영향을 미치는 hesperidin도 막 분리에 의해 16~23% 감소되었다. Neohesperidin 은 막분리 후에 10~35% 감소하였다. 공

극의 크기에 따른 플라보노이드 함량의 변화는 neohesperidin의 경우 10K에서 100K daltons 사이에서는 공극이 커질수록 감소율이 증가하다가 500K daltons에서는 감소율이 적어졌고, naringin과 hesperidin은 30K에서 감소율이 가장 높았고, 100K에서 가장 적어졌다가 500K에서 다시 증가하였다.

요 약

제주산 온주 밀감 주스의 제품화 기술개발에 필요한 기초자료를 얻기 위하여 공극의 크기가 서로 다른 네 종류의 한외여과 막을 사용하여 잔류액과 투과액의 성분 변화를 조사하였다.

공극의 크기에 따른 감소율은 총산, citric acid, ascorbic acid, 유리당, neohesperidin은 10K에서 100K daltons 사이에서는 막의 공극 크기가 커짐에 따라서 증가하다가 500K daltons에서 감소하였다. 색도, 당도, 총 질소, 아미노태 질소, naringin, hesperidin의 함량은 막 공극의 크기에 따른 차이가 적거나 일정한 경향을 나타내지 않았다. 한외여과 처리를 한 결과 구연산이 감소하여, 당산비가 증가하였다. 연구된 한외여과 막 중 flux가 가장 높고, 성분들의 감소율이 가장 적은 500K daltons 막이 온주 밀감 주스 제조시 가장 적합할 것으로 생각된다.

참고문헌

- 고정삼, 강영주 (1998) 감귤가공-수확후 관리, 저장 및 가공. 제주대학교 출판부. p.203
- 강영주, 고정삼, 현공남, 유영봉, 박종원 (1999) 감귤 복합처리시설 설치 타당성 조사연구 보고서. 제주대학교출판부. p.37~40
- 伊福靖 (1982) 温州ミカン果汁加工工場における 2~3 の課題. *New Food Industry*. 24, 49-53
- Kirk, D.E., Montgomery, M.W. and Kortekaas, M.G. (1983) Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration. *J. Food Sci.* 48, 1663-1666
- Wilson, E.L. and Burns, D.J.W. (1983) Kiwifruit juice processing using heat treatment techniques and ultrafiltration. *J. Food Sci.* 48, 1101-1105
- Yu, Z.R. and Chiang, B.H. (1986) Passion fruit juice concentration by ultrafiltration and evaporation. *J. Food Sci.* 51, 1501-1505
- Chiang, B.H. and Yu, Z.R. (1987) Fouling and flux restoration of ultrafiltration of passion fruit juice. *J. Food Sci.* 52, 369-371
- Hernandez, E., Chen, C.S., Shaw, P.E. Carter, R.D. and Barros, S. (1992). Ultrafiltration of orange juice: Effect on soluble solids, suspended solids, and aroma. *J. Agric. Food Chem.* 40, 986-988
- Padilla, O.Z. and Mclellan, M.R. (1993) Optimization and modeling of apple juice cross-flow microfiltration with a ceramic membrane. *J. Food Sci.* 58, 369-374
- 고은정, 최용희 (1999) 한외여과를 이용한 포도주스의 청징화 및 막오염 특성. *한국산업식품공학*. 3, 57-63
- 이은영, 우건조 (1999) 미세여과 공정을 이용한 제주산 감귤 주스의 청징화. *한국식품과학회지*. 31, 448-457
- McAllister, J.W. (1980) Methods for determining the quality of citrus juice. In "Citrus Nutrition and Quality"(ed. Nagy, S. and J. A. Attaway). ACS Sym Ser., 143, p.291-300
- 李應吳, 趙舜榮 (1992) 食品加工·貯藏學의 實驗·實習. 信興出版社. p.275-276
- 김병주, 김효선, 고정삼, 강영주 (1996) 제주산 감귤 품종별 carotenoid, 색도, UV 스펙트럼, 유기산 및 유리당 함량. *한국농산물저장유통학회지*. 3, 23-32
- 김성미 (2001) 한외여과에 의한 온주밀감주스의 성분변화, 제주대학교 석사학위 논문. p.16
- Watanabe, A., Kimura, S., Ohta, Y., Randall, J.M. and Kimura, S. (1979) Nature of deposit reverse osmosis membrane during concentration of pectin/cellulose solution, *J. Food Sci.* 44, 1505-1509
- Padilla, O.I. and Mclellan, M.R. (1989) Molecularweight cut-off ultrafiltration membrane and the quality and stability of apple juice. *J. Food Sci.* 54, 1250-1254
- 하진환, 송대진, 김효선 (1998) 막분리기술을 이용한 과실주스의 농축에 관한 연구. 제주대학교 산업기술 연구소논문집. 9, 1-6
- Matthews, R.F., Rouseff. R.L., Manlan, M. and Norman, S.I. (1990) Removal of limonin and naringin from citrus juice by styrene-divinyl resin. *Food Tech.*

- 44, 130-132
20. Kimball, D.A. and Norman, S.I. (1990) Changes in califomia orange juice during commercial debittering. *J. Food Sci.* 55, 273-274
21. 한국식품공업협회 (1997) 식품공전: 청량음료성분규격. p.325
-
- (접수 2001년 8월 28일)