KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL.
Vol. 31, No. 2, pp. 448~457 (1999)

미세여과 공정을 이용한 제주산 감귤 주스의 청징화

이은영 · 우건조
이화여자대학교 식품영양학과

Clarification of Korean Tangerine Juice Using Microfiltration Membrane Process

Eun Young Lee and Gun-Jo Woo
Department of Foods and Nutrition, Ewha Women's University

Abstract

Citrus fruits are consumed worldwide due to their unique flavor and nutrition value. It is necessary to remove the haze material as well as to minimize the loss of major compounds such as organic acids, sugars, and ascorbic acid in membrane processes for clarification of juice. The objective of our research was to select the best membrane among one surface filter (Whatman No.4) and five microfiltration filters (GF/A, GF/D, GF/F, Gelman, and SM). Tangerine fresh blended with three times of water was partially clarified with 170 mesh followed by prefiltration in a Samduck filtration system. The best membrane was selected by measuring the amounts of major compounds in the permeates as well as the flux which were statistically analyzed with SAS program. The foulants on the membrane surface were observed by SEM. The flux of GF/A and GF/F decreased with time at probability 0.10. Gelman, SM, and GF/D maintained the stable flux. Gelman showed the highest total scores including nutritive value (the amounts of citrate, malate, and ascorbic acid) and purchasing need (brix and color). Therefore, the microfiltration membrane process was a very effective method in tangerine juice clarification and Gelman type A/E was proved to be the best membrane among the five microfiltration membranes.

Key words: tangerine juice, microfiltration, organic acids, membrane fouling

서 론

Citrus류 과실은 독특한 신맛과 향미를 지니므로, 우리 나라뿐 아니라 전세계적으로 널리 섭취되고 있다. 아시아 지역에서 유래된 citrus류 과실은 유럽을 거쳐 북미 및 남미로 전파되었으며, 브라질에 세계적으로 가장 큰 오렌지 및 오렌지 주스 시장이 형성되어 있다[1]. 우리 나라에서는 감귤의 대부분이 제주도에서 생산되고 있으며, 1996년도 생산량은 약 514,000톤이었다[2]. 국내의 감귤 소비는 주로 신선한 과실을 직접 섭취하는 형태이나, 외국의 경우 1993년 한해 동안 생산된 58,000,000 톤의 citrus 과실 중 75%가 주스 형태로 판매될 만큼 주스의 가공율이 높다[3]. 일반적으로 오렌지 주스의 가용성 고형분은 9~14 °Brix이나 다단계의 농축과정을 거친 오렌지 주스는 65 °Brix 이상이다[1,4]. 대부분의 주스는 가열 · 진공 농축 방법에 의해 제조되므로[1,4], 향기 성분의 손실, 비타민 C의 파괴, 주스의 쓴 맛 증가와 같은 바람직하지 못한 현상이 유발된다. 또한, 펙틴 가수분해효소는 65~70°C의 열처리로 불활성화되지 못하므로 저장 중 오렌지 주스의 혼탁 현상을 유발시킴으로써 제품의 품질 저하를 초래한다[1]. 따라서, 바람직한 성분의 손실을 최소화하는 동시에 불필요한 성분을 선택적으로 제거할 수 있는 새로운 주스 청징화 기술의 개발이 절실하다. 주스 청징화의 초기 단계는 펄프를 제거하는 공정으로 주스의 보존 기간 중 혼탁 현상을 일으키는 펙틴, 검, 금속성 양이온 등을 제거하는 것이 매우 중요하다. 최근 들어 비열처리 공정으로 막 분리 공정(membrane separation process)이 주스 청징화에 시도되었는데, 미세여과(microfiltration, MF) 공정이 사과 주스의 청징화에 이용되었으며[5-7] 키위 주스, 시계풀 열매(passion fruit) 주스, 배 주스의 청징화에 한외여과(ultrafiltration, UF) 막이 사용된 바 있다[8-10]. 한외여과 막의 세공 크기는 혼탁 현상을 유발시키는

Corresponding author: Gun-Jo Woo, Department of Foods and Nutrition, Ewha Women's University, 11-1 Daehyon-dong, Sodaemun-ku, Seoul 120-750, Korea

탄닌과 그 이외의 물질들을 제거시킬 만큼 충분히 작으므로, 과일 주스의 청징화에 한외여과 공정을 도입하는 것은 혼탁 현상을 효과적으로 감소시키는 방법이다[1]. 그러나, 주스 내에 존재하는 수용성 펙틴과 불용성 펄프 입자들에 의한 막 침착 현상은 flux 저하와 막의 손상을 야기시켜 분리 비용의 상승을 초래할 수 있다. 따라서, 분리 효율을 높이기 위해서는 한외여과 전 단계에서 큰 입자의 불용성 섬유질들을 1차적으로 제거하고 분자량이 작은 탄닌, 쓴맛을 내는 나린진과 같은 물질들은 한외여과 단계에서 제거하는 다단계 청징화 공정이 필요하다. 본 연구에서는 한외여과 전 단계로서 막세공의 크기가 서로 다른 미세여과 막을 이용하여 감귤 주스를 청징화 하였을 때, 주스 내 유용 성분의 변화, 분리 효율 및 막 침착 현상을 연구하여 최적 미세여과 막을 선택하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

1998년도에 생산된 제주산 조생종 감귤의 껍질을 제거한 후, 과육 무게의 3배(w/v)가 되는 증류수를 첨가하여 믹서(M1209, LG, Korea)로 4분 동안 갈아 과육즙을 제조하였다. 과육즙을 170 mesh로 1차 여과한 후의 여액을 미세여과 단계에 적용할 시료로 하였다.

미세여과 막

Screen filter인 Whatman No.4와 미세여과 범주의 GF/A, GF/D, GF/F, Gelman Type A/E 및 SM 막을 미세여과 단계에 사용하였다. GF/A, GF/D, GF/F(Whatman Co., USA)막은 세공의 크기가 각각 1.6 μm, 2.7 μm, 0.7 μm이며, 고온에서도 안정한 borosilicate glass 재질로 제조되었다[11]. Gelman Type A/E 막(Pall Co., USA)의 pore 크기는 1.0 μm이며, GF 계열의 막과 재질이 유사한 glass microfiber filter였다[12]. SM (Millipore Co., USA)은 cellulose ester 재질의 친수성 미세여과 막으로 세공 직경이 5.0 μm이었다[13]. 본 실험에 사용된 미세여과 막 다섯 종류 모두 고압살균이 가능하며 막의 면적은 158.3 cm^2였다.

미세여과 효과 측정방법

Flux의 측정: 사용한 서로 다른 여섯 종류의 막을 장착한 여과 시스템(Sam Duck Sciences Co., Korea)을 사용하여 170 mesh 여액의 시간에 따른 flux 변화를 측정하였다.

Ascorbic acid 분석: Feed와 미세여과 여액을 26,800 g에서 20분간 원심 분리하여 상층액을 0.45 μm cellulose acetate filter로 여과시켰다. Sawamura 등[14]의 방법을 변형하여 여과액 중의 ascorbic acid 농도를 243 nm에서 HPLC로 분석하였다. HPLC 시스템(Waters, USA)은 717 autosampler, M510 pump, M486 UV/VIS absorbance detector로 구성되었으며, symmetry C18 column (3.9×150 mm)을 사용하였다. Metaphosphoric acid (2 g/L)를 이동상으로 사용하였으며 flow rate은 1.0 mL/min, 시료 주입 양은 20 μL로 하였다. 시료내의 ascorbic acid 함량은 농도를 달리한 ascorbic acid (35~80 mg/L)의 standard curve를 이용하여 결정하였다.

Organic acids 분석: 유기산은 Aminex™ HPX-87H (7.8×300 mm) column을 사용하여 210 nm에서 분석하였다. 이동상은 0.008 N H_2SO_4를 사용하였으며 flow rate은 0.6 mL/min로 유지하였다. Standard로 사용된 citric acid와 malic acid의 농도는 각각 210~360 mg/100 mL, 65~260 mg/L 였으며, 시료 주입 양은 20 μL였다.

pH 및 가용성 고형분 분석: 감귤 과즙 및 미세여과 단계를 통과한 여액의 pH는 Orion pH meter (Model 420A, Orion Co., USA)를 사용하여 측정하였고, 가용성 고형분 함량은 Abbe refractometer type IT (Atago Co., Japan)로 측정하였다.

색도 측정: 시료의 색도를 나타내는 L (Lightness), a (redness: +, Green: -), b (yellowness: +, Blue:-) 값은 헌터체계(Hunter system)를 따르는 색차계(Chronometer CR 200, Minolta Co., Japan)를 사용하여 3회 반복 측정 후의 평균치로 하였다.

막 침착 현상 관찰: 막 침착 현상을 구명하기 위하여 미세여과 후의 막을 동결 건조시켜 S-4200 FE-scanning electron microscope (Hitachi, Japan)로 막 침착층을 관찰하였다. 탄소 테이프를 붙인 시료판(stub)에 건조된 막을 고정시키고 ε 1030 ion sputter (Hitachi, Japan)에서 도금한 후 1,000, 3,000 및 10,000 배로 관찰하였다.

최적 막의 선정 방법

본 연구의 감귤 주스 막 분리에 있어서는 안정한 flux의 유지뿐만 아니라 분리된 여액내 유용성분의 손실을 최소화할 수 있는 막의 선택이 무엇보다 중요하다. 따라서 여러 종류의 막 중 최적 막의 선택조건은 첫째, 안정된 flux를 유지하는 막이어야 하며, 둘째, flux가 높을수록 좋고, 셋째, 분리된 여액내 성분변화가 적고, 주스 청징화율이 높은 것이어야 한다. 이러한 전제하에 다음 3단계의 분석작업을 수행하였다. 우선 첫 단계로서 시간의 경과에 따른 flux 변화를 파악하

기 위하여 단순회귀분석(simple linear regression)을 6종의 분리 막별로 수행하였다. 시간 경과 효과는 식 (1)에 의하여 모수검증하였으며, SAS (Statistical Analysis System) 프로그램의 regression procedure[15]를 통하여 유의수준 α=0.05 및 α=0.1에서 검증하였다.

$$\text{flux} = \beta_0 + \beta_1 \text{TIME} + \varepsilon \quad (1)$$

두 번째 단계로는 안정화 막으로 선정된 막들의 분산분석(Analysis of Variance: ANOVA)을 수행하여 flux를 비교하였다. 분석은 SAS 프로그램의 general linear models procedure를 이용하여 결과를 산출하였다. 세 번째 단계에서는 여과 전 feed의 수치를 기준으로 여과액 성분의 변화를 식 (2)에 의하여 표준화하였다.

$$\text{변화 \%} = 100 \times \frac{\text{변화지표} - \text{기준지표}}{\text{기준지표}} \quad (2)$$

산출된 각 막들의 변화지표는 영양가치(nutritive value) 지표와 구매력(purchasing need) 지표로 구분하여 제시하였으며, 두 요인을 구성하는 지표들은 동일한 가중치를 부여하여 합산하였다.

결 과

최적 막의 선택

단계 1: 시간에 따른 flux 변화: 다양한 미세여과 막의 시간에 따른 flux 변화는 Fig. 1~3에 나타나 있다. 동일한 재질의 막이지만 세공의 크기가 다른 3종류의 미세여과 막(GF/A, GF/D, GF/F)을 사용하여 막 분리하였을 때, GF/D의 flux 감소 현상이 가장 낮았으며 여과 후 40분 경과시에도 1.0×10^4 liters/m^2/hr (LMH)의 높은 flux를 유지하였다(Fig. 1). GF/F막과 GF/A막의 flux 감소율은 유사하였으나 심한 막 침착 현상으로 여과 시스템 내부 압력이 상승하여 GF/F막의 경우 10분 이상 여과하는 것이 불가능하였다. GF계열 막 중 세공의 크기가 가장 큰 GF/D 막의 여과능이 가장 우수하였다(Fig. 1). 여과 초기에는 SM과 Gelman막의 시간에 따른 flux 변화가 심하였으나, 각각 13분, 17분 경과 후 flux가 안정되는 경향을 나타내었다(Fig. 2). Gelman type A/E 막(1.0 μm)에 비해 SM막(5.0 μm)의 세공 크기가 5배 컸지만, steady-state에서 두 막의 flux 차이는 거의 없었으며 오히려 세공 크기가 작은 Gelman 막의 flux가 약간 더 높았다(Fig. 2). 여과 초기에 GF/D와 Gelman 막의 flux 변화가 매우 심한 것에 반해 Whatman No.4의 flux는 여과 초기부터 매우 안정하여 평균 1.03×10^4 LMH를 나타내었다(Fig. 3). 시간의 경과에 따른 여섯 종류 막의 flux 변화를 단순회귀분석에 의하여 통계적으로 검증한 결과는 Table 1에 제시되어 있다. GF/A막의 flux는 매분 12씩 감소하고

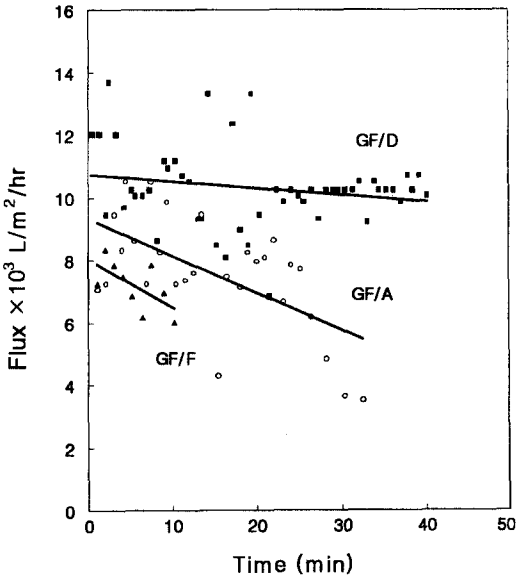

Fig. 1. Decline of permeate flux with time for three Whatman microfiltration membranes. GF/A, GF/D, and GF/F were tested. Feed was Korean tangerine juice pre-filtered with 170 mesh. Microfiltration was conducted in a Samduck filtration system.

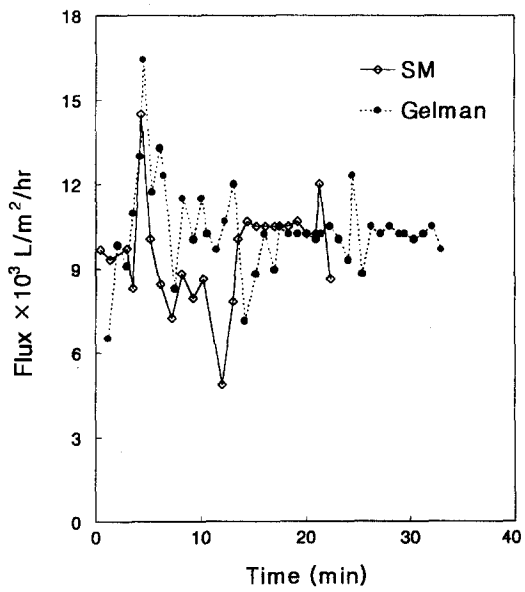

Fig. 2. Effect of time on permeability of tangerine juice using Gelman and SM microfiltration membrane. The nominal pore size of Gelman and SM is 1.0 μm and 5.0 μm, respectively.

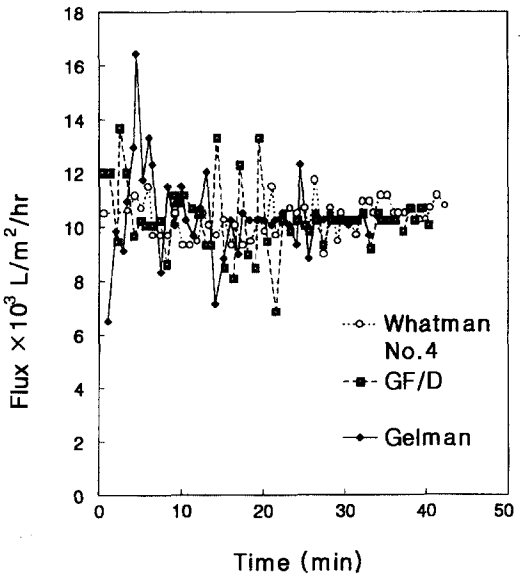

Fig. 3. Effect of time on permeability of tangerine juice using Whatman. No.4, Gelman, and GF/D membrane. Whatman No.4 is a surface membrane. Gelman and GF/D are microfiltration membranes.

있었는데(p=0.0006), 이러한 flux 감소는 유의도 α=0.05 수준에서 통계적으로 유의적이었다. GF/F막의 시간에 따른 flux 감소율은 유의도 α=0.05 수준에서는 유의적이지 않았으나, α=0.10 수준에서는 유의적이었다. 반면, GF/D막의 경우 β가 -0.0216으로 분리시간 경과에 따라 flux가 감소하는 경향을 나타내었으나(Fig. 1), 회귀분석모형에서 시간의 효과는 의미가 없는 것으로 판명되었다(p=0.1588). Whatman No.4는 α=0.1에서 오히려 증가하고 있는 것으로 나타났으나, Whatman 막은 미세여과 막이 아니므로 막 선정시 제외되었다(Fig. 3). 따라서 유의도 α=0.10에서 시간 경과에 따라 flux가 감소하는 막은 GF/A, GF/F 두 막뿐이었으며, 시간 경과의 영향을 받지 않는 막은 GF/D, Gelman, SM 막으로 판명되었다.

Table 1. Simple Regression Analysis Results by 6 filter types

	Parameter Estimate		R-square
	Intercept (p-value)	time (p-value)	
Whatman No. 4	9.99 (p=0.0001)	0.01 (p=0.0814)	0.0632
GF/A	9.33 (p=0.0001)	-0.12 (p=0.0006)	0.3707
GF/D	10.72 (p=0.0001)	-0.02 (p=0.1588)	0.0409
GF/F	8.03 (p=0.0001)	-0.15 (p=0.0732)	0.3879
Gelman	10.92 (p=0.0001)	-0.03 (p=0.2743)	0.0306
SM	9.04 (p=0.0001)	0.05 (p=0.3801)	0.0336

단계 2: 안정화 flux의 비교: 이전 단계에서 선정된 GF/D, Gelman, SM의 flux 안정화 시기는 GF/D는 22분 이후, Gelman은 17분 이후, SM은 13.5분 이후로 한정하였다. 선정된 총 관찰수는 55개였으며, 이들의 ANOVA 결과는 Table 2와 같다. GF/D, Gelman, SM 막은 안정화 시기에서 flux 차이가 없는 것으로 검증되었다.

단계 3: 감귤 주스 유용 성분 분석: 주스 100 mL당

Table 2. ANOVA Results of 3 selected filters

General Linear Models Procedure

Dependent Variable: FLUX

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	2	0.56800933	0.28400466	0.87	0.4259
Error	52	17.01896522	0.32728779		
Corrected Total	54	17.58697455			

R-Square	C.V.	Root MSE	FLUX Mean
0.032297	5.579690	0.57209072	10.25309091

Level of FILTER	N	FLUX Mean	FLUX SD
GF/D	23	10.1643478	0.35846676
Gelman	20	10.2475000	0.64967907
SM	12	10.4325000	0.74908581

Table 3. The amounts of major compounds in tangerine juice and quantitative changes in various membrane permeates after clarification.

	Feed (×4 diluted)	Whatman No.4	GF/A	GF/D	GF/F	Gelman	SM
pH	3.68	3.13	3.52	3.21	3.52	3.49	3.46
(Nutritive Value)							
Ascorbic acid (mg/100 mL)	6.227	8.062 (+29.5%)	6.237 (+0.2%)	7.537 (+21.0%)	5.257 (-15.6%)	7.702 (+ 23.7%)	7.317 (+17.5%)
Citric acid (mg/100 mL)	369.776	361.552 (-2.2%)	282.653 (-23.6%)	325.443 (-12.0%)	262.480 (-29.0%)	360.010 (-2.6%)	251.680 (-31.9%)
Malic acid (mg/100 mL)	1.549	1.649 (+6.5%)	2.119 (+36.8%)	1.874 (+21.0%)	1.886 (+21.8%)	2.199 (+42.0%)	1.951 (+26.0%)
Total		34	13	30	-23	63	12
(Purchasing Need)							
°Brix (%)	3.0	1.99 (-33.7%)	2.51 (-16.3%)	2.23 (-25.7%)	1.57 (-47.7%)	2.49 (-17.0%)	2.22 (-26.0%)
L	30.81±0.07	65.58±0.04 (+112.9%)	99.05±0.01 (+221.5%)	90.85±0.06 (+194.9%)	98.69±0.14 (+220.3%)	94.65±0.02 (+207.2%)	92.55±0.01 (+200.4%)
a	4.67±0.04	2.96±0.08	-0.94±0.01	-1.13±0.03	-0.88±0.03	-1.35±0.02	-0.57±0.01
b	40.81±0.10	30.30±0.07	3.98±0.01	16.22±0.01	4.35±0.02	11.53±0.01	10.94±0.01
Total		79	205	169	173	190	174

함유되어 있는 ascorbic acid, citric acid, malic acid의 함량을 HPLC로 분석한 결과와 청징화 전·후의 pH, 가용성 고형분 함량 및 색도의 변화를 Table 3과 Fig. 4, 5, 6에 나타내었다. GF/F 여액을 제외한 모든 막 통과 여액의 ascorbic acid의 함량은 feed보다 높았다. 미세여과 막 중 특히 GF/D와 Gelman 막을 통과한 시료의 ascorbic acid 농도는 각각 7.537 mg/100 mL, 7.702 mg/100 mL로 원시료에 비해 20% 이상 증가하였다. 미세여과 여액내 citric acid의 농도는 미세여과 전에 비하여 모두 감소하였으나, Gelman 여액의 citric acid 양은 360.01 mg/100 mL로 측정되어 감소율이 3% 미만이었다. Citric acid와는 달리 각 여액 내 malic acid의 농도는 모두 증가하였으며, GF/A와 Gelman 막 여액의 malic acid 양은 feed에 비해 40% 이상 증가하였다. Whatman No.4 막을 사용하여 감귤을 여과하였을 때 ascorbic acid와 citric acid의 투과율은 미세여과 막에 비해 뛰어났으나 malic acid 함량은 오히려 더 낮았다. 원시료에 비해 여과액의 pH는 전반적으로 감소하는 경향을 보였으며, Whatman No.4 여액의 pH가 3.13으로 가장 낮게 나타났다. 가용성 고형분 함량은 모든 막 여액에서 감소하였으며, GF/A와 Gelman이 각각 2.51과 2.49 (°Brix)로 feed와의 가용성 고형분 함량 차이가 가장 작았다. 미세여과 막으로 여과된 감귤 주스의 lightness는 모두 90% 이상이었으며, 청징화가 잘 될수록 이 값이 높았다. 감귤 시료의 redness와 yellowness는 각각 4.67, 40.81이었으나, 막을 통과한 여액에서 두 값이 모두 감소하였으며 특히 미세여과 막을 통과한 여액에서 이러한 현상이 두드러졌다. 영양가치(nutritive value)는 Gelman이 가장 높았고, Whatman No.4, GF/D, GF/A, SM, GF/F의 순이었다. 구매력(purchasing need) 지표는 GF/A, Gelman,

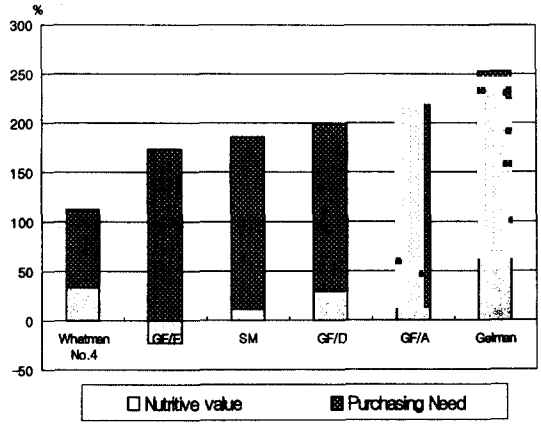

Fig. 4. Comparison of six membrane filters based on the sum of nutritive value and purchasing need.

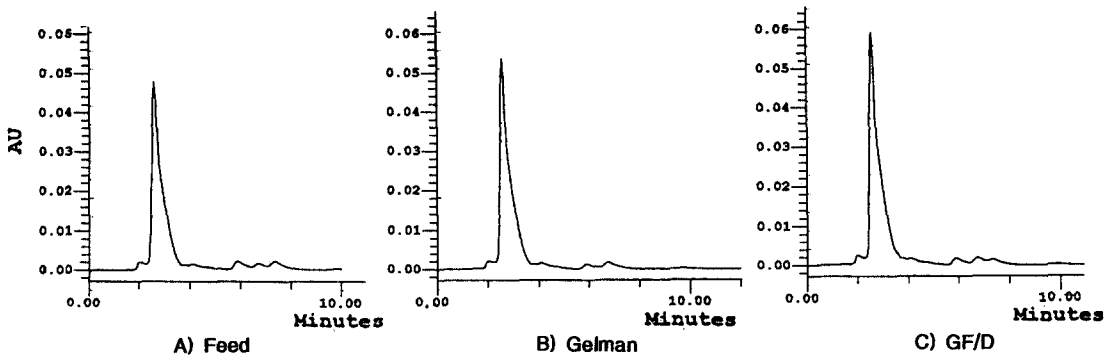

Fig. 5. High performance liquid chromatography of ascorbic acid contents in Korean tangerine juice and membrane permeates. HPLC, composed of an 717 autosampler, M510 pump, and M486 UV/VIS absorbance detector set at 243 nm, was used. Standard concentration was 35~80 mg/L. The mobile phase was 2 g/L metaphosphoric acid run at a flow rate of 1.0 mL/min. The injected sample was 20 μL.

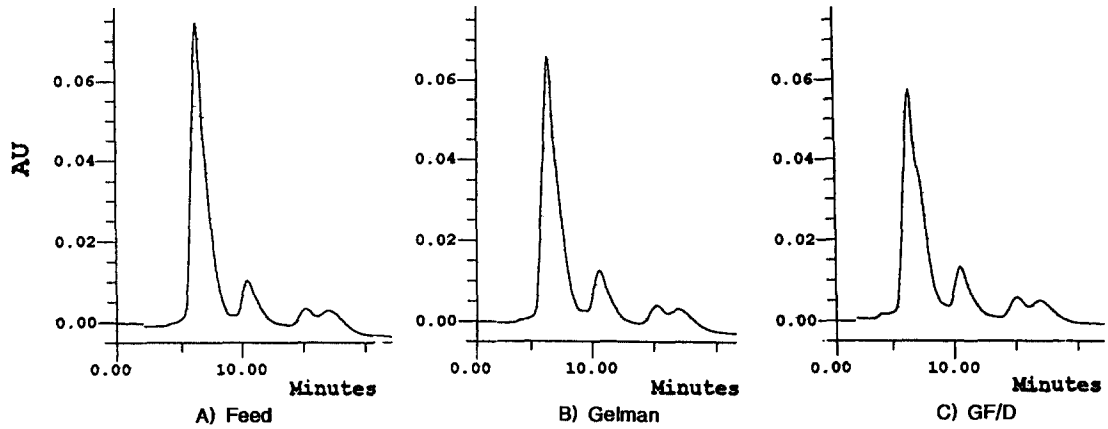

Fig. 6. High performance liquid chromatography of citric acid and malic acid contents in Korean tangerin juice and membrane permeates. UV/VIS absorbance detector was set at 210 nm. The mobile phase was 0.008 N H_2SO_4 run at a flow rate of 0.6 mL/min. The injected sample was 20 μL. Concentration of standard citric acid and malic acid was 210~360 mg/100 mL, and 65~260 mg/L, respectively.

SM, GF/F, GF/D의 순이었으며, Whatman No.4는 다른 막들에 비하여 절반수준 이하로 매우 낮았다. 영양가치와 구매력의 합을 Fig. 4에서 히스토그램으로 나타내었으며, 가장 높은 값을 가진 막은 Gelman 막으로 판명되었다. 결론적으로 시간 경과에 따른 flux가 비교적 안정하고 여액내 유용 성분을 가장 많이 함유하고 있는 Gelman 막이 최적막으로 선정되었다.

막 침착 현상

여과 전·후의 막을 SEM으로 찍어 감귤 주스 청징화시 막 침착 현상을 관찰하였다. Flux 측정 결과 비교적 flux가 높았던 SM, GF/D, Gelman, Whatman No.4 막의 SEM 사진은 Fig. 7과 같다. 가는 실 모양의 glass fiber들이 서로 엉켜있는 Gelman 및 GF/D 막(Fig. 7.B-1,C-1)과는 달리 cellulose ester 재질의 SM 막(Fig. 7.A-1)은 매우 규칙적인 그물 구조를 이루고 있었다. Whatman No.4 막(Fig. 7.D-1)은 같은 배율에서 다른 미세여과 막에 비해 fiber가 매우 굵고 구조가 치밀하지 못하였다. 감귤 주스 청징화 후 SM과 Gelman 막은 막 침착 물질이 막 표면을 고르게 덮고 있어 SEM으로는 막의 구조를 전혀 파악할 수 없었으나(Fig. 7.A-2.B-2), 같은 배율(×1,000)하에서 GF/D (Fig. 7.C-2)는 침착 물질들 사이에서 막의 glass fiber를 일부 발견할 수 있었다. Whatman No.4 (Fig. 7.D-2)는 여과 후에도 막 구조의 변화가 거의 없었다. 막을 10,000배 확대한 Fig. 7. A-3, B-3, D-3에서 막 표면에 침착된 감귤의 섬유소를

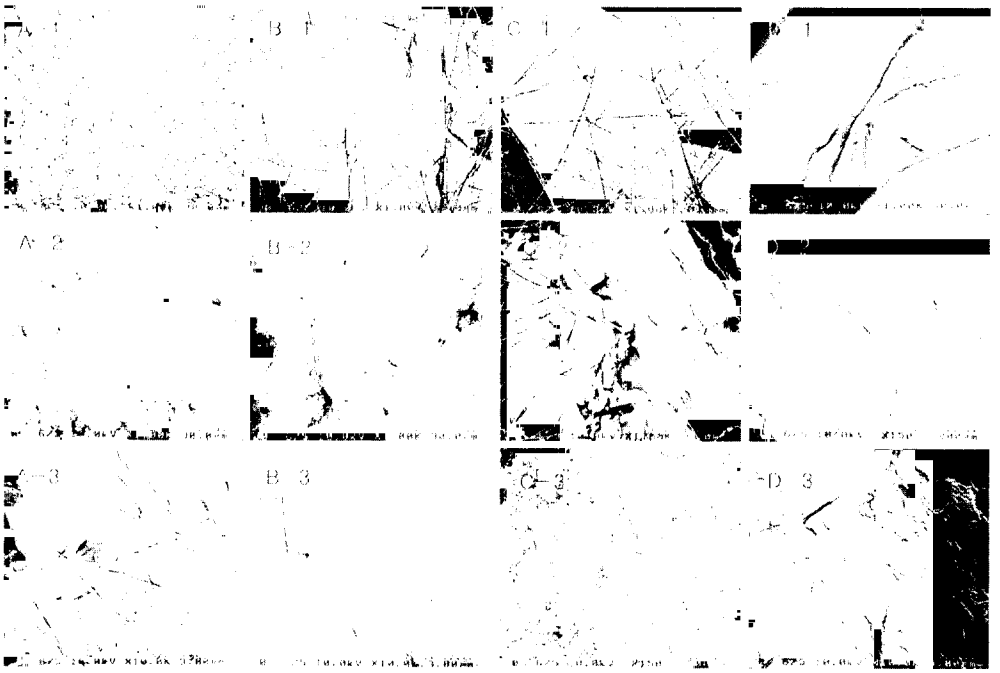

Fig. 7. Scanning electron micrographs of fouling deposits on one surface membrane (Whatman No.4) and three microfiltration membranes (SM, Gelman, and GF/D). A, B, C, and D were SM, Gelman, GF/D and Whatman. No.4, respectively. A-1~D-1 were new membranes. A-2~D-2 and A-3~D-3 were fouled membranes.

관찰할 수 있었다.

고 찰

시간에 따른 flux 변화

감귤 과육은 유기산과 당분을 함유하고있는 'sac'의 집합체라고 할 수 있는데, 이러한 'sac'을 둘러싸고 있는 것이 펙틴, 셀룰로우스, 헤미셀룰로오스 등으로 구성되어 있는 과육 membrane이다[16]. 감귤 주스는 sac 내의 여러 성분들과 sac을 둘러싸고 있는 지지 물질들이 혼합되어 있는 불균일한 혼탁용액이다[17]. 따라서, 한계분자량을 가진 여과 막을 적절히 사용하여 감귤 주스를 청징화하면 분자량이 작은 sac내의 유용 물질은 여과 막을 통과하지만 분자량이 큰 섬유질 등은 retentate로 제거된다. Fig. 1의 GF/A, GF/F 경우처럼 시간이 경과함에 따라 flux가 급격히 감소하는 것은 감귤 섬유질에 의해 막 침착 현상(membrane fouling)과 농도 분극 현상(concentration polarization)이 심하게 발생하였기 때문이다. 제조 방법과 막 재질이 같은 세 종류의 막 중 flux 효율은 GF/D> GF/A> GF/F의 순이었는데(Fig. 1), GF/F 막의 flux가 가장 낮은 이유는 감귤 주스내 펙틴 물질(분자량 200,000~400,000)의 대부분이 막에 침착되었기 때문이다. Fig. 2와 Fig. 3에서 막세공 크기가 1.0 μm~5.0 μm 사이임에도 불구하고 서로 유사한 flux를 나타내는 것은 막의 재질과 제조 방법이 달라 막 세공 크기의 분포도에 차이가 있기 때문으로 사료된다. Cheryan[18]은 명목상의 한계분자량(nominal molecular weight cut-off)이 0.2 μm인 막의 경우 막세공의 분포가 0.1 μm (10%), 0.2 μm (80%), 0.5 μm (10%)로 다양하다고 하였다. 이 등[19]은 한계분자량은 같지만 비이온성 중합체의 PM막과 친수성 cellulosic type의 YM막을 사용하여 단백질 용액을 한외여과하였을 때 PM 막의 flux 효율이 더 좋은 것으로 나타나 막 재질에 따라서 막세공의 크기 분포도가 달라짐을 알 수 있었다. Table 1의 통계 처리 결과에서 나타났듯이 GF/A와 GF/F 막을 제외한 나머지 미세여과 막의 flux는 유의적인 차이가 존재하지 않았으므로 평균 1.0~5.0 μm 크기의 세공은 감귤 청징화시 flux에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다. 시간이 경과함에 따라 flux가 점차적으로 감소하는 타 연구 결과와는 달리[9,10,19] 막 분리 초기에 심한 flux의 변동이 관찰되었는데(Fig. 2, Fig. 3), 이는 본 실험에 사용된 미세여과 막이 depth filter 형태이므로 screen filter 형태에 비해 막 침착 현상이 불균일하게 발생하였기

때문이다. 모든 막에서 막 분리 17분 경과 후 flux가 안정화되는 현상은 어느 정도 막 침착이 진행된 후에는 막 침착도가 감소하기 때문인 것으로 사료된다. Cheryan[18]은 막 분리 초기에 flux가 급격히 감소하는 것은 막 침착 현상이 막 분리 초기에 심하게 발생하기 때문이며, 시간이 경과한 후 일정한 flux를 유지하는 것은 점차 침착되는 양이 감소하였기 때문이라고 하였다. 막 침착 현상의 증감과 관련된 flux 변화는 본 실험에서 관찰된 flux 변화와 일치하였다(Fig. 2, Fig. 3).

감귤 주스 유용 성분 분석

감귤 과육 주스의 ascorbic acid 함량은 주스 품질을 좌우하는 매우 중요한 요소이다. Ascorbic acid의 함량은 citrus 종류에 따라 다양하며 오렌지 주스에는 41~57 mg/100 mL가 함유되어 있다[4,17]. 본 연구에 사용된 제주산 감귤의 ascorbic acid 농도는 4배 희석된 시료에서 6.227 mg/100 mL로 측정되어, 시판되고 있는 오렌지 주스의 절반에 해당하는 양의 ascorbic acid를 함유하고 있었다(Table 3). Citric acid는 citrus류 과실의 주요 유기산으로 malic acid와 함께 오렌지 유기산의 95% 이상을 차지한다[17]. Citric acid와 malic acid의 농도는 각각 1,479 mg/100 mL, 6.196 mg/100 mL로 (Table 3) 측정되어, Yamaki[20]가 분석한 감귤의 citric acid 함량(500~1,500 mg/100 mL)과 유사하였으며 malic acid 함량(60~200 mg/100 mL)면에서는 상당히 낮은 수치였다. 제주산 감귤의 유기산을 분석한 HPLC 크로마토그램에서(Fig. 5, 6) citric acid와 malic acid 이외에 다른 유기산 peak가 존재하였으므로 오렌지의 유기산 성분과는 차이가 있었다. 주스의 산도는 감귤 과육과 감귤 주스의 선호도를 좌우하는 신맛에 매우 중요한 영향을 미치므로[17] 막 분리후 여액 내에 유기산 함량이 높다는 것은 바람직한 현상이다(Table 3). 본 실험에 사용된 감귤 과육즙의 pH가 3.68로 측정되었는데 (Table 3), 이는 시판되고 있는 농축 오렌지 주스의 pH와 거의 유사하였다[21]. 감귤 주스의 가용성 고형분 함량은 4배 희석된 시료에서 3.0 °Brix로 측정되어 오렌지 주스의 가용성 고형분 함량 (9~14 °Brix)과 매우 유사하였다[1]. Kefford 등[17]은 감귤 과육에 존재하는 당 성분의 80%가 α-glucose, β-glucose, fructose 및 sucrose라고 하였으며, Baldwin[16]은 감귤 주스 내에 glucose 1.0~2.3%, fructose 1.0~2.8%, sucrose가 6% 존재한다고 보고하였다. 윤 등[21]은 시판 오렌지 주스내 당 함량을 HPLC로 분석하였는데, 주스 100 g당 glucose 2.8~3.6 g, fructose 2.7~3.1 g, sucrose가 2.8~4.9 g 함유되어 있다고 하였다. 한편, Alvarez 등[5]은 사과 주스를 미세여과하였을 때, 당과 유기산의 소실은 거의 없었으나 색소 성분은 일부 감소하였고 pH가 약간 증가되었다고 보고하였다. Table 3의 결과에서 막 분리 후 여액내 ascorbic acid, 유기산 및 당 성분의 함량이 감소하지 않고 오히려 증가 추세를 보이는 이유는 미세여과 공정에서 유용 성분의 손실 없이 혼탁 물질만이 선택적으로 분리, 제거되었기 때문이다. 따라서, Table 3에서 ascorbic acid, citric acid, malic acid로 대표되는 영양가치 측면에서는 Gelman 막이 감귤 청징화시 적합한 막으로 판명되었다. 오렌지 주스 sac내 펙틴의 함량은 21% 정도이며 주스 혼탁 물질의 63% 이상이 펙틴이므로[17], 본 실험에 사용된 미세여과 막을 통과한 모든 여액내에서 lightness가 90% 이상인 것은 펙틴 제거능이 매우 뛰어났음을 의미한다. 반면, Whatman No.4의 경우 lightness가 65.58로 나타나 flux 효율(Fig. 3)에 비해 혼탁 물질의 여과능은 매우 낮은 것으로 나타났다. 이는 Whatman No.4의 세공 크기가 20~25 μm로 비교적 크기 때문에 부유 물질을 완전히 제거하지 못하였기 때문으로 사료된다. Lightness 뿐 아니라 주스의 색도도 막 분리 여액에서 감소하였는데, 오렌지와는 달리 감귤의 주요 색소 성분은 methyl ketone carotenoid와 tangeraxanthin이며[22] 감귤 주스가 진한 주황빛에서 막분리 후 밝은 노란빛으로 바뀐 것은 주스내 carotenoid류의 붉은 색소 성분들이 여과 과정에서 제거되었기 때문이다. Brix와 색도로 대표되는 구매 지표 부분에서는 GF/A가 가장 높았으나 막 침착 현상이 심하였으므로 주스 청징화 막으로는 바람직하지 못하였다. 따라서, 높은 주스 청징화 효과와 최소의 유용 성분 손실을 나타낸 Gelman 막이 감귤 주스를 청징화 시키는 데 가장 적합한 것으로 판단되었다.

막 침착 현상

Fig. 7.A-1~D-1과 Fig. 7.A-2~D-2에 제시된 막 분리 전후의 SEM 사진을 비교해 보면, 주스의 청징화 후 섬유질 성분들이 막 표면에 고르게 침착된 것을 관찰할 수 있다. Chiang 등[9]은 시계풀 열매 주스를 한외여과 막으로 청징화한 후 SEM으로 막 침착 물질을 관찰한 바 있는데, 막에 의해 걸러진 펙틴, 셀룰로우스, 헤미셀룰로우스 등이 막 표면에서 주스내 함유된 당, citric acid와 함께 gel matrix를 형성하여 flux가 저하된다고 하였다. 제주산 감귤 과육의 총 식이 섬유 및 펙틴의 함량이 각각 2.27 g/100 g과 1.53 g/100 g이었으므로[23] Fig. 7.A-2~D-2에서 관찰된 겔 층과 10,000배로 확대한 Fig. 7. A-3, B-3, D-3에서 보이는 작은 섬유질들이 감귤 과육 유래 식이 섬유소 성분인 것으로 판단되었다.

예비여과 막의 적합성

최적의 미세여과 막으로 선택된 Gelman 막을 사용하여 감귤 주스를 막 분리하였을 때, 막 분리 여액내 당, 유기산, ascorbid acid 등의 유용 물질은 펙틴 등의 섬유소 성분의 제거로 단위 부피당 함량이 증가하는 경향을 보였으며 flux 저하도 비교적 적어 미세여과 막이 주스 청징화에 매우 효율적이었음이 판명되었다. 또한, 분자량이 큰 물질들은 미세여과 단계에서 잘 제거되었으므로 한외여과에 적용하였을 때 막 침착 현상을 현저히 감소시키리라 사료된다. 강 등[24]은 한외여과 막(50 k dalton)과 미세여과 막(0.2 μm)을 사용하여 대추술을 막 분리하였을 때, 한외여과를 거치지 않아도 미세여과만으로도 대추술의 품질을 크게 개선시킬 수 있다고 하였다. 따라서, 저장 기간 중 혼탁 유발 물질로 인한 품질 저하 현상이 크지 않다면, 미세여과 공정이 감귤 주스의 청징화에 크게 기여하리라고 판단된다. 비열처리 공정인 막 분리 공정은 주스의 향미 보존 뿐 아니라[16,25] 주스 저장시 갈변화를 유발시키는 효소 및 혼탁 유발 물질도 동시에 제거할 수 있으므로[8] 주스 청징화에 매우 적합한 방법이었으며, 미세여과 공정만으로도 감귤 주스내 분자량이 큰 혼탁 물질의 대부분을 충분히 제거할 수 있었다.

요 약

Citrus류 과실은 독특한 풍미와 영양적 가치로 인하여 전 세계적으로 널리 섭취되고 있다. 막을 이용한 과육 주스 가공시 혼탁 유발 물질을 제거하는 동시에 유기산, 당, ascorbic acid와 같은 주요 성분의 손실을 최소화하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 감귤 주스 청징화에 가장 적합한 미세여과 막을 선정하기 위하여 surface filter인 Whatman No.4와 다섯 종류의 미세여과 막(GF/A, GF/D, GF/F, Gelman, SM)을 사용하였다. 과육에 3배의 물을 혼합한 감귤 주스를 170 mesh로 거른 후 미세여과 막이 장착된 Samduck 여과 시스템에서 막 분리하였다. 시간에 따른 flux와 HPLC로 분석한 여액내 유용성분 함량을 SAS 프로그램으로 통계처리하여 최적막을 선정하였으며 막 표면에 침착된 물질은 SEM으로 관찰하였다. 유의수준 0.10에서 시간 경과에 따라 GF/A와 GF/F 막의 flux는 감소하였으며 Gelman, SM, GF/D 막은 안정한 flux를 유지하였다. Citrate, malate 및 ascorbic acid의 농도로 대변되는 영양적 지표와 brix와 색도로 대변되는 구매 지표를 합한 종합적인 점수는 Gelman 막이 가장 높았다. 따라서, 미세여과법이 청징화시 매우 효과적인 공정이었으며 세공의 크기와 막 재질이 다양한 미세여과 막 중 Gelman 막이 감귤 주스 청징화에 가장 적합한 막으로 판명되었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 보건복지부에서 시행한 보건의료기술개발사업비(HMP-96-F-3-0012)의 지원으로 수행된 연구결과로서 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Fourie, P.C.: Fruit and human nutrition. In *Fruit processing*, Arthey, D. and Ashurst, P.R. (Ed.), Chapman and Hall, New York, p. 20-39 (1996)
2. 농림부 : 농림통계연보 (1997)
3. Braddock, R.J.: Products from juice extraction residues have many functional uses in food and beverage processing. *Food Technol.*, **49**, 74-77 (1995)
4. Braddock, R.J. and Sadler, G.D.: Chemical changes in citrus juice during concentration processes. In *Quality factors of fruits and vegetables*, Jen, J.J. (Ed.), American Chemical Society, USA, p. 293-304 (1989)
5. Alvarez, V., Andres, L.J., Riera, F.A. and Alvarez, R.: Microfiltration of apple juice using inorganic membranes: Process optimization and juice stability. *Canadian J. Chem. Eng.*, **74**, 156-162 (1996)
6. Padilla-zakour, O. and Mclellan, M.R.: Optimization and modeling of apple juice cross-flow microfiltration with a ceramic membrane. *J. Food Sci.*, **58**, 369-374 (1993)
7. Amar, R.B., Gupta, B.B. and Jaffrin, M.Y.: Apple juice clarification using mineral membranes: Fouling control by backwashing and pulsating flow. *J. Food Sci.*, **55**, 1620-1625 (1990)
8. Wilson, E.L. and Bu군, D.J.W.: Kiwifruit juice processing using heat treatment techniques and ultrafiltration. *J. Food Sci.*, **48**, 1101-1105 (1983)
9. Chiang, B.H. and Yu, Z.R.: Fouling and flux restoration of ultrafiltration of passion fruit juice. *J. Food Sci.*, **52**, 369-371 (1987)
10. Kirk, D.E., Montgomery, M.W. and Kortekaas, M.G.: Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration. *J. Food Sci.*, **48**, 1663-1666 (1983)
11. http://www.whatman.com/support/arch4_2.html
12. http://www.pall.com:8080/www/gelman+catal...810e26f3795e052565940071 65bf?OpenDocumument
13. http://www.millipore.com/analytical/catalog/nonus/00000155.html
14. Sawamura, M., Ooishi, S. and Li, Z.F.: Reduction of dehydroascorbic acid by sodium hydrosulphide and liquid chromatographic determination of vitamin C in citrus juices. *J. Sci. Food Agric.*, **53**, 279-281 (1990)
15. SAS Institute: SAS Procedures Guide, Version 6 (1990)
16. Baldwin, E.A.: Citrus fruit. In *Biochemistry of fruit ripening*, Seymour, G.B., Taylor, J.E. and Tucker, G.A.

(Ed.), Chapman & Hall, New York, p. 107-150 (1993)
17. Kefford, J.F., and Chandler, B.V.: *The chemical constituents of citrus fruits.* Chichester. C.O., Mrak, E.M. and Stewart, G.F. (Ed.), Academic press, New York, p. 23-80 (1970)
18. Cheryan, M.: *Ultrafiltration and microfiltration Handbook.* Technomic Publishing Co., Lancaster, PA (1998)
19. Lee, E.Y. and Woo, G.J.: Ultrafiltration and separation process optimization of hen egg white lysozyme as natural antimicrobial enzyme (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.,* **30**, 379-406 (1998)
20. Yamaki, Y.T.: Organic acids in the juice of citrus fruits. *J. Japanese Soc. Horticultural Sci.,* **58**, 587-594 (1989)
21. Yoon, J.H., Kim, K. and Lee, D.S.: Chromometric aspects of sugar profiles in fruit juices using HPLC and GC. *Bull. Korean Chem. Soc.,* **18**, 695-702 (1997)
22. Curl, A.L. and Bailey, G.F.: The carotenoids of Novel oranges. *J. Food Sci.,* **26**, 442-447 (1961)
23. Eun, J.B., Jung, Y.M. and Woo, G.J.: Identification and determination of dietary fibers and flavonoids in pulp and peel of Korean tangerine (*Citrus aurantium* var.) (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.,* **28**, 371-377 (1996)
24. Kang, H.A., Chang, K.S., Min, Y.K. and Choi, Y.H.: Value addition of *Jujube* wine using microfiltration and ultrafiltration (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.,* **30**, 1146-1151 (1998)
25. Johnson, J.R., Braddock, R.J. and Chen, C.S.: Flavor losses in orange juice during ultrafiltration and subsequent evaporation. *J. Food Sci.,* **61**, 540-543 (1996)

(1999년 1월 12일 접수)