

한외여과를 이용한 사과식초의 청징화와 투과특성

윤광섭* · 김순동 · 정호덕¹ · 최용희¹

대구효성가톨릭대학교 식품공학과, ¹경북대학교 식품공학과

초 록 : 사과식초의 청징효과를 얻고자 한외여과 공정을 수행하여 각 공정변수가 투과플럭스에 미치는 영향과 막저항특성을 검토하고 투과액의 품질을 비교 분석하였다. 한외여과시 압력과 flow rate에 따른 투과 플럭스의 변화는 1.5 kgf/cm²에서 가장 높게 나타났으며, flow rate의 증가에 따라 비례적으로 증가하였다. 이는 MWCO 10,000을 이용한 실험결과에서도 같은 결과를 보여 본 한외여과 시스템을 이용하여 청징화공정을 수행할 경우에는 막횡단 압력 1.5 kgf/cm²일 때가 가장 적절한 압력임을 알 수 있었다. 막 분리 후 사과식초의 pH와 적정산도는 무처리와 차이가 없었으며, 탁도는 여과공정을 거친 식초가 여과하지 않은 식초에 비해 현저히 낮아 청징효과가 있음을 알 수 있었다. 색도의 변화에 있어서도 한외여과시 L값은 현저히 높아지고 a값은 큰 차이를 보이지 않고 b값은 더 낮아져 청징효과가 우수함을 알 수 있었다. 막저항은 일정압력에서는 유속의 변화에 따라 큰 차이를 보이지 않았으나 각 저항값들은 압력이 증가할수록 그 값들이 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 유속의 증가에 따라서는 모든 저항값들이 감소하였다. (1999년 10월 14일 접수, 1999년 11월 12일 수리)

서 론

식초는 아주 오랜 옛날부터 제조, 이용되어 온 발효식품의 하나이며 조미료로서 직접 식용하기도 하지만, 피클이나 토마토케찹 등의 제조 및 의약품, 미용제에도 이용되고 있다. 또한 식품의 부패 방지에 식초가 사용되어 방부제로서의 역할도 하는데, 이는 식초산이 세균 특히 부패균의 생육을 억제하기 때문이다. 일반적으로 식초제조에 사용되는 초산균으로는 *Acetobacter orleanence*, *Acetobacter xylinoides*, *Acetobacter rancens*, *Acetobacter aceti* 등이 알려져 있으나 상업적으로는 주로 *Acetobacter aceti*가 사용되고 있다.¹⁾ 식초는 음식을 조리할 때 신맛을 내게 하는 조미료로 쓰이는 것은 물론 그 외에도 짠맛, 단맛 등의 음식 맛을 부드럽게 하고 향미를 더해준다. 또한 생선의 불쾌취인 trimethylamine과 반응해서 비린내를 감소시키며, 식품이 갖고 있는 anthocyan계 색소를 더 선명하게 하고 육류를 연하게 하는 등 조리에 다양하게 이용되고 있다.

식초는 그 제조방식에 따라 전분질의 알코올발효 및 초산발효를 거쳐 제조하는 양조식초와 발효과정을 거치지 않고 빙초산, 물, 향신료, 착색료 등을 혼합하여 양조식초와 유사하게 제조하는 합성식초로 대별된다. 지금까지 일반적으로 행하여지고 있는 양조식초의 제조법은 쌀 등의 전분질 원료를 증숙 혹은 시판효소제를 이용하여 당화하고 이것을 다시 효모로 에탄올 발효시킨 것을 초산균에 의해 초산발효시키고 있다. 이 때 전분당화, 에탄올 발효 및 초산발효의 각 공정이 분할되어 행하여지며, 이러한 공정에는 각각의 최적조건이 있으므로 제조관리가 복잡할 뿐만 아니라 장기간의 제조기간이 요구된다.²⁾ 또한 장기간의 발효기간 중 침전의 형성으로 인한 품질의 저하를

막기 위한 방법으로 청징화가 요구되고 있다.

현재 국내 양조식초는 알코올을 주원료로 하여 곡물이 4% 이상 함유된 것을 곡물식초, 과즙이 30% 이상 함유된 것을 과실식초로 시판하고 있으며, 1992년의 생산비율은 양조식초 50%, 사과식초 36%, 현미식초 12% 등으로 양조식초의 소비가 매년 증가 추세에 있으며, 최근에는 100% 순수한 과실을 원료로 자연발효에 의한 감식초 및 포도식초가 일부 생산되기도 하지만, 식초 소비량은 1인당 0.38 l 정도로 1인당 2 l(산도 5% 기준)의 선진국 수준에 미치지 못하고 있는 실정이다.³⁾

현재 식품산업에서 비열처리 방법의 하나로 관심을 모으고 있는 기술인 막분리기술 중 한외여과법은 청징화, 배제용질의 농축, 용질의 분획화를 주목적으로 과일주스, 와인 등의 청징, 폐수 중 유효성분의 회수, 효소의 정제 등 여러 분야에 응용되고 있다.^{4,7)}

따라서 본 연구에서는 한외여과 공정을 거친 사과식초의 품질을 비교함으로써 사과식초의 품질을 높이고자 하였으며, 각 공정변수가 투과플럭스에 미치는 영향의 검토와 투과액의 성분을 비교 분석하였다.

재료 및 방법

재료

식초제조용 사과는 경상시에서 생산된 후지사과를 산지에서 직접 구입하여 사용하였다.

식초의 제조

깨끗이 세척한 사과 1,000 kg을 껍질채 파쇄기로 파쇄한 후 2,000 l의 향은 발효조로 이송하였다. 다음 살균한 사과즙에서 배양한 *Saccharomyces cerevisiae* 배양액(10⁹ cells/ml) 5 l를 곱고루 혼합하여 18~20°C에서 15일간 발효시켜 술덧을 얻었으며 깨끗이 씻어 살균한 부직포를 사용하여 여과하였다. 초산발효

찾는말 : 사과식초, 청징화, 한외여과, 막저항
*연락처 : Tel : 053-850-3209, Fax : 053-850-3209

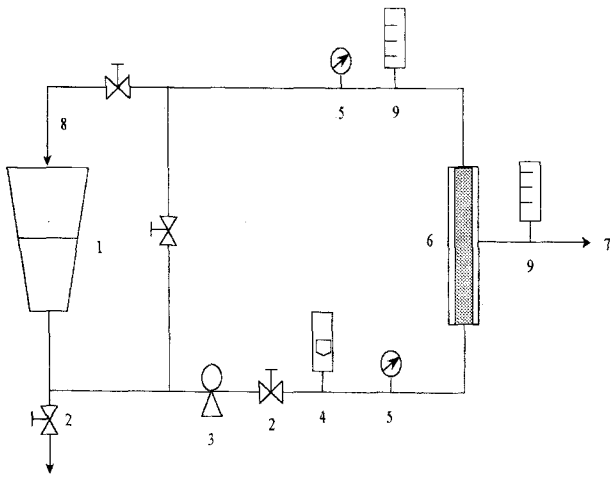


Fig. 1. Schematic diagram of BUS-200 system. 1, Feed Tank; 2, Valve; 3, Feed Pump; 4, Rotameter; 5, Pressure Gauge; 6, Membrane; 7, Permeate; 8, Retentate; 9, Flowmeter.

Table 1. Specification of the membrane module

	Unit	SKUF30-103	SKUF10-103
Membrane ID/OD	mm Φ	0.8/1.4	0.8/1.4
MWCO	-	30,000	10,000
Membrane area	m ²	0.06	0.06
Initial flux*	l/hr	28.8	9.6
Operating pressure	kgf/cm ²	1~2	1~2
Max. pressure	kgf/cm ²	3	3
Max. temperature	°C	60	60

*SKUF with pure water at 25°C, 2 kgf/cm².

는 5% 알코올 발효한 사과주 500 l에 미리 *Acetobacter aceti* 를 5% 사과주에 접종하여 산도 3.5%까지 발효시킨 중초 20 l를 가하여 25°C에서 30일간 정치발효시켜 식초를 제조하였다.

한외여과 시스템

본 실험에 사용된 막분리 시스템은 Fig. 1과 같이 구성된 것으로 사용하였다. 사용된 막은 polysulfone 재질의 중공사형막 (Sunkyong Inc, Korea)으로 막 공경크기가 30 K 과 10 K dalton cut-off인 것으로 크기 및 특성은 Table 1과 같다.

pH 및 총산의 측정

pH는 pH meter(Mettler Toledo, 320, England)를 사용하여 측정하였으며, 총산은 시료 1 ml를 취하여 phenolphthalein을 지시약을 가하고 0.1N NaOH 용액으로 pH가 8.2가 될 때까지 중화적정하여 그 적정치(ml)를 적정산도로 하였다.

색도의 측정

사과식초의 색은 색차계(Chromameter, Minolta Co., CR200, Japan)를 사용하여 Hunter L(lightness), a(redness), b (yellowness) 값과 Hue angle 값으로 나타내었다.

탁도의 측정

탁도의 측정은 시료를 취하여 탁도계(Hach-Model 2100A,

turbidimeter USA)를 이용하여 측정하였다.

직렬여과저항 (Resistance in series model)

분리막의 투과유속은 저항의 직렬 연결 개념에서 근거한 여과저항 모델⁸⁾에 의해 표현될 수 있다. 이 모델은 표준 세공폐쇄 모델(standard pore blocking model)이나 막막이론 모델(film theory model)등이 설명할 수 없는 막오염 효과, 압력의 존성 등을 동시에 설명할 수 있다.

$$J_t = \frac{\Delta P}{\eta R_t} = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_c + R_f)} \tag{1}$$

J_t 는 총투과플럭스, ΔP 는 압력, η 는 투과액의 점도, R_m 은 분리막 자체에 의한 저항, R_c 는 가역적인 농도분극 현상 및 부분적인 막표면 오염층에 의한 저항, R_f 는 비가역적인 세공 내부 및 표면 막오염에 의한 저항을 의미한다.

여기서 R_m 은 (2)식에 의해 구하여 지는데 J_w 는 순수의 투과 플럭스이고, η_w 는 순수의 점도이다.

$$R_m = \frac{\Delta P}{\eta_w \cdot J_w} \tag{2}$$

또한 비가역적인 저항 R_f 는 초순수로 10분간 세척후에 측정 한 J_f 를 가지고 (3)식에 대입하여 얻는다.

$$R_f = \frac{\Delta P}{\eta_w \cdot J_f} - R_m \tag{3}$$

나머지 가역적인 저항 R_c 는 (4)식에 의해 구해진다.

$$R_c = R_t - R_f - R_m \tag{4}$$

총저항 R_t 는 실험후의 플럭스를 이용하여 (5)식에 의해 구한다.

$$R_t = \frac{\Delta P}{\eta \cdot J_t} \tag{5}$$

결과 및 고찰

투과플럭스의 변화

막분리 시스템을 이용하여 사과식초 여과시 압력과 flow rate 에 따른 투과 플럭스의 변화를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 공정 조건으로는 사과식초의 온도를 25°C로 조정하고 막횡단압력을 1.0 kgf/cm², 1.5 kgf/cm², 2.0 kgf/cm²로 설정하고 flow rate를 100, 200, 300 ml/min으로 하여 사과식초를 여과시켰다. Fig. 2(a)에서 유속이 일정하고 공정압력을 증가시켰을 때에는 1.5 kgf/cm²에서 투과플럭스가 가장 높게 나타났다. 반면 Fig. 2(b)에서 flow rate가 증가할수록 각 압력별로 직선적인 증가를 보여 flow rate의 증가에 따라서는 비례적인 투과플럭스를 나타내었다. 이것은 일반적인 청정화 공정시 압력이 증가할 때 직선적으로 증가하는 경향과 다른 변화를 나타내어 MWCO 10,000을 이용하여 같은 조건에서 비교하였다. Fig. 3은 그 결과를 나타내는 것으로 역시 1.5 kgf/cm²일 때 투과플럭스가 가장 높게 나타났다. 따라서 본 한외여과 시스템을 이용하여 청정화 공정

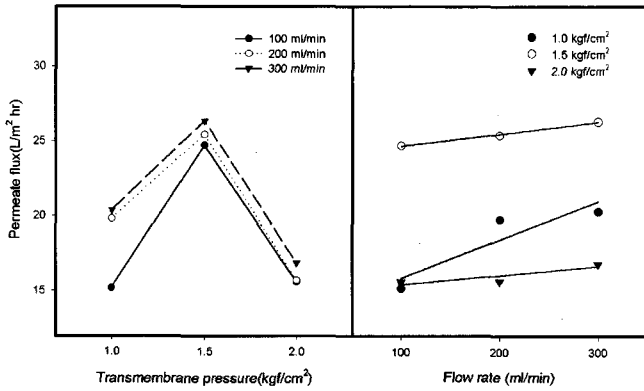


Fig. 2. Changes of permeate flux for transmembrane pressure and flow rate of apple vinegar using hollow-fiber UF system (MWCO 30,000).

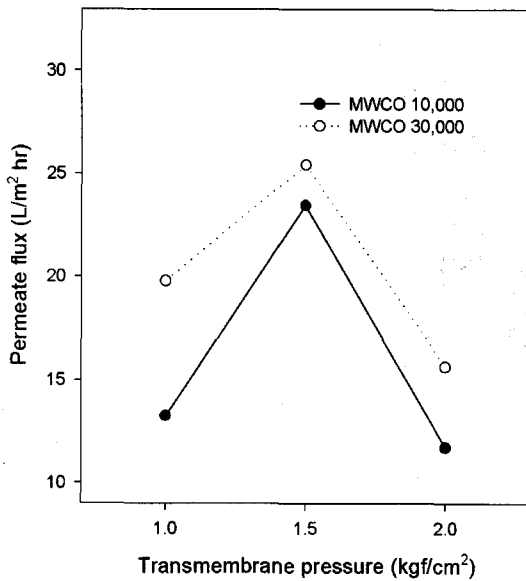


Fig. 3. Comparison of permeate flux for transmembrane pressure about apple vinegar using two membrane at a 200 ml/min.

을 수행할 경우에는 막횡단 압력 1.5 kgf/cm² 일 때가 가장 적절한 압력임을 알 수 있었다. 그러나 이와 같은 결과는 압력이 증가함에 따라 투과플럭스가 증가한다는 Kang 등⁶⁾의 보고와는 다른 것으로 이와 같은 이유는 다음과 같은 것으로 생각된다. 용액이 평행하게 흐르게 되면 막표면에서의 용질농도가 도입액의 용질농도보다 높아지게 되면서 농도경계층 내에서의 물질이동은 벌크용액에서 막표면으로의 대류이동과 반대로 농도구배에 의한 막표면에서 벌크용액으로의 확산이동으로 일어나게 된다. 따라서 1.5 kgf/cm² 이상에서는 역확산이 대류에 의한 물질 전달보다 더 크게 일어나게 되면서 도리어 2.0 kgf/cm² 보다 높은 투과 플럭스를 나타내는 것으로 사료된다.⁹⁾

성분의 변화

막 분리후 사과식초의 성분변화를 살펴보기 위하여 pH, 탁도, 총산, 가용성 고형분등을 분석한 결과는 Table 2와 같다. pH와 적정산도는 무처리 식초와는 별다른 영향이 없는 것으로 나타나 막투과에 따른 유기산의 손실은 없는 것으로 나타났

Table 2. Physicochemical properties of apple vinegar using hollow-fiber UF system

Pressure (kgf/cm ²)	Flow rate (ml/min)	pH	Turbidity	Total acid (%)	Soluble solid (%)
Control		3.49	175	4.34	0.84
1.0	100	3.47	0.8	4.35	-
	200	3.47	0.7	4.49	-
	300	3.49	0.6	4.49	-
1.5	100	3.48	0.8	4.45	-
	200	3.48	0.5	4.45	-
	300	3.47	0.6	4.32	-
2.0	100	3.47	0.7	4.37	-
	200	3.47	0.7	4.44	-
	300	3.46	0.7	4.25	-

Table 3. Analysis of variance results for color measurement of apple vinegar using hollow-fiber UF system

Pressure (kgf/cm ²)	Flow rate (ml/min)	Statistical significance			
		L	a	b	Hue angle ¹⁾
Control		69.41	-2.13	17.32	96.9
1.0	100	77.64	-2.69	8.03	108.4
	200	72.97	-4.30	10.44	112.3
	300	76.90	-3.91	10.68	110.0
1.5	100	77.91	-3.12	8.65	109.8
	200	77.72	-3.64	9.06	111.8
	300	81.85	-2.23	8.44	104.7
2.0	100	80.01	-3.07	8.06	110.8
	200	74.77	-3.35	12.16	105.3
	300	80.39	-3.12	7.90	111.5

¹⁾Hue angle : tan⁻¹ (b/a).

다. 탁도는 여과공정을 거친 식초가 여과하지 않은 식초의 175에 비해 0.5~0.8로 현저히 낮아져 청징효과 증진에 크게 기여함을 알 수 있었다. 또한 탁도 감소를 제외한 기타 유용성분의 함량에 있어서는 막분리시 적용압력과 flow rate에는 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었는데 이와 같은 결과는 Ko와 Choi¹⁰⁾ 등의 보고나 Kang 등⁶⁾의 보고와 일치하는 것으로 막분리에 따른 성분의 변화는 거의 없음을 알 수 있었다.

색도

액상식품의 색도는 소비자의 구매요구를 좌우하므로 매우 중요한 성질이라 할 수 있다. 따라서 한외여과시 사과식초 색도의 변화를 Table 3에서 살펴보았다. 한외여과시에 Hunter L값은 69.41에서 72.97~81.85로 현저히 밝아지는 것으로 나타났으며 a값(redness)은 한외여과공정을 거치면서 거의 별 차이를 나타내지 않았다. 반면에 b값(yellowness)은 전체적으로 17.32에서 8.03~12.16의 범위로 색이 훨씬 더 옅어졌음을 알 수 있었다. Hue angle은 +a축을 시작으로 0°는 +a(red), 90°는 +b(yellow), 180°는 -a(green)로 그리고 270°는 -b(blue)로 표현된다. 따라서 Hue angle이 보다 높다는 것은 green쪽에 가깝다는 것을 알려주고 낮은 값은 orange-red쪽에 가깝다는 것으로 표현된다. Table 3에서 보여주듯이 -a값과 b 값이 yellow쪽에

Table 4. Series of resistances for apple vinegar using hollow-fiber UF system (MWCO 30,000)

Pressure(kgf/cm ²)	flow rate(ml/min)	R _t ¹⁾ (×10 ¹² m ⁻¹)	R _m ²⁾ (×10 ¹² m ⁻¹)	R _f ³⁾ (×10 ¹² m ⁻¹)	R _c ⁴⁾ (×10 ¹² m ⁻¹)	R _c +R _f /R _t (%)
1.0	100	19.0384	2.3240	9.0066	7.7078	87.793
	200	13.0282	2.2465	8.0496	2.7322	82.757
	300	14.5543	2.5781	7.6130	4.3632	82.287
1.5	100	18.6755	2.6999	11.0969	4.8785	85.543
	200	17.8994	2.6750	10.4399	4.6751	84.964
	300	18.0951	2.6077	9.0475	6.4405	85.592
2.0	100	51.3744	3.1171	19.245	29.0123	93.933
	200	44.7205	2.8268	14.3928	27.5209	93.679
	300	47.2855	3.6032	18.6276	25.0547	92.380

¹⁾Total resistance.
²⁾Membrane resistance.
³⁾Fouling resistance.
⁴⁾Cake resistance.

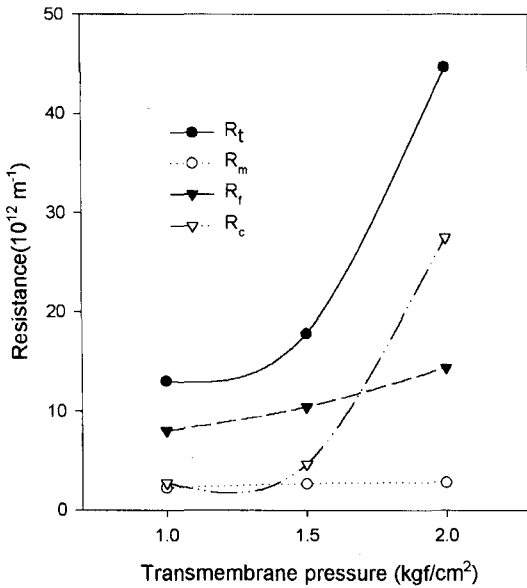


Fig. 4. Changes of resistances for transmembrane pressure at flow rate 200 ml/min (MWCO 30,000).

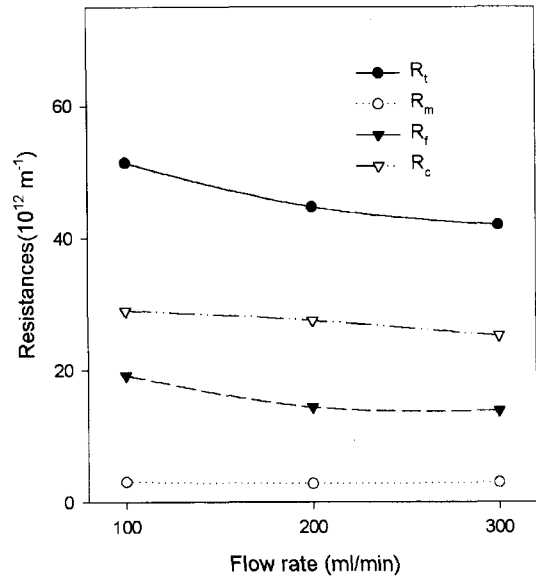


Fig. 5. Changes of resistances for flow rate at 2 kgf/cm² (MWCO 30,000).

가까움을 나타내고 있다. 이러한 색의 변화는 여과공정을 통해 식초에 있는 찌꺼기가 제거되었기 때문이라고 생각된다. 이러한 효과는 일반적으로 pore size가 작을수록 효과가 크다고 알려져 있다.⁶⁾

청징화 공정시 막저항의 변화

청징화 공정 동안 각각의 저항들은 압력이 증가할수록 전반적으로 증가하게 된다. 고분자 물질들의 농도가 높아지면 겔상태가 되고 이것이 막표면에 침착되므로써 secondary membrane을 형성하게 된다. 이런 현상은 투과플럭스를 감소시키고 원래 막의 고유특성인 막의 분획분자량을 변화시키기도 하며 용질 제거율이 변화하게 되어 막효율을 저하시키는 결과를 초래하게 된다. Table 4는 어떠한 저항이 투과플럭스 감소에 큰 영향을 주는가를 알아보기 위한 것으로 각 조건별로 고유의 막저항은 일정압력일 때 유속의 변화에 따라 그 값이 달라졌지만 그 차이는 크게 나타나지 않았다. 하지만 압력의 증가로 그 값도 증

가하고 있음을 알 수 있었다. 공정압력이 낮을수록 총저항이 낮게 나타나는 것은 낮은 압력에서는 겔층의 압축이 최소화되기 때문이며, 공정압력이 높아지면 투과플럭스는 많아지게 되지만 막표면에 형성된 겔층이 압축되고 막 자체의 압밀화 현상이 일어나게 되어 총저항은 높아지게 된다.¹⁰⁾ Jiratananon 와 Chanachai 등¹¹⁾이 상온에서는 모든 저항값들이 압력에 영향을 받는다고 한 것과 같이 본 실험에서도 각 저항값들은 압력이 증가할수록 그 값들이 증가하는 경향을 Fig. 4에 나타내고 있다. 압력의 증가는 플럭스의 증가와 함께 R_c와 R_f를 증가를 통해 농도분극현상을 보다 더 증가시키고 있음을 알 수 있었다. 또한 높은 압력일수록 막세공을 통과하는 당이나 산같은 용질들이 많아지므로 R_m는 Labbe 등¹²⁾이 나타내었듯이 압력에 따라 증가하고 있는 것으로 판단되어진다. 특이한 것은 가역적인 저항값인 R_c값은 압력이 증가함에 따라 그 값이 급격히 증가함을 나타내고 있다. Flow rate의 증가는 물질전달계수를 증가시키고 농도분극과 막표면의 침착물을 줄여주기 때문에 Fig. 5에 나

타난 것과 같이 flow rate가 증가함에 따라 모든 저항값들은 감소하는 모습을 보여 주었으며 이것은 Jiratananon 등¹¹⁾의 보고와 같은 결과를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 · 한국과학재단 지정 대구대학교 농산물 저장 · 가공 및 산업화 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Won, C. -Y. (1994) Studies on the fermentation process and quality of persimmon vinegar, Yeung Nam Univ. M.S. Thesis.
2. Jeong, D. H. (1984) In 'Vinegar. Korean Food Research literature superintendence', Vol. 3., pp.277-279, Kor. Soc. Food Sci. and Tech., Korea (In Korean).
3. Jeong, Y. -J. (1996) Optimization for the fermentation of persimmon vinegar using response surface methodology. YeungNam Univ. Ph. D. Thesis.
4. Ministry of Trade, Industry and Energy (1996) Studies on the extension of membrane filtration system. Final Report. Membrane Society of Korea. Seoul, Korea (In Korean).
5. Marcel, M. (1991) In 'Basic principles of membrane technology', Kluwer Academic Publisher, Netherlands.
6. Kang, H. -A., Chang, K. -S., Min, Y. -K. and Choi, Y. -H. (1998) Value addition of jujube wine using microfiltration and ultrafiltration. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **30**, 1146-1151.
7. Lee, E. -Y. and Woo, G. -J. (1998) Optimization of separation process of bioflavonoids and dietary fiber from tangerine peels using hollow fiber membrane. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **30**, 151-160.
8. Padilla-Zakour, O. and McLellam, M. R. (1993) Optimization and modeling of apple juice cross-flow microfiltration with ceramic membrane. *J. Food Sci.* **58**, 369-374.
9. Jeon, M. S., Kim, J. J. and Jang, M. S. (1997) Membrane fouling characteristics and its control in membrane filtration system. *Chemical Industry and Technology* **15**, 196-203. (In Korean).
10. Ko, E. -J. and Choi, Y. -H. (1999) Clarification of grape juice by ultrafiltration and membrane fouling characteristics. *Food Engineering Progress.* **3**, 57-63.
11. Jiratananon, R. and Chanachai, A. (1996) A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. *J. Membrane Sci.* **57**, 39-48.
12. Labbe, J. P., Quemerais, A., Michel, F. and Daufin, G. (1990) Fouling of inorganic membranes during whey ultrafiltration : Analytical methodology. *J. Membrane Sci.* **51**, 293-307.

Clarification of Apple Vinegar by Ultrafiltration and Flux Characteristics

Kwang-Sup Youn*, Soon-Dong Kim, Ho-Duck Chung¹ and Yong-Hee Choi(Department of Food Science and Technology, Catholic University of University Taegu-Hyosung; ¹Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University)

Abstract : This study was conducted to evaluate the effect of ultrafiltration (UF) process variables on permeate flux and membrane resistance and to clarify apple vinegar for quality improvement. Apple vinegar was clarified in a laboratory ultrafiltration system with hollow fiber membrane made of polysulfone and MWCO 30,000 and 10,000. The permeate flux increased with the increase of flow rate and the optimum pressure was 1.5 kgf/cm² in this system. The turbidity of clarified apple vinegar treated UF largely decreased. pH and acidity of treated samples showed the same level as those of untreated apple vinegar. The permeate flux continuously declined while the fouling material accumulated on the membrane as the operation time increased. Resistance decreased with lower pressure, which could be explained by expansion of pore size at lower pressure and minor compaction of the polarized layer at lower pressure.

Key words : apple vinegar, ultrafiltration, clarification, membrane resistance

*Corresponding author