

碩士學位論文

한외여과에 의한 온주밀감주스의
성분변화



제주대학교 중앙도서관
濟州大學校 大學院
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

食品工學科

金 成 美

110.789

2001年 6月

한외여과에 의한 온주밀감주스의 성분변화

指導教授 姜 永 周

金 成 美

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



2001年 6月
제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

金成美의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 河 璣 桓



委 員 高 榮 煥



委 員 姜 永 周



濟州大學校 大學院

2001年 6月

Changes in the Constituents of Citrus Juice by Ultrafiltration

 **Sung-Mi Kim**
(Supervised by Professor Yeung-Joo Kang)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF FOOD SCIENCE AND ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

2001. 6.

목 차

Summary	1
I. 서론	3
II. 재료 및 방법	6
1. 재료	6
2. UF장치	6
3. 실험방법	9
1) 시료의 처리	9
2) Flux	9
3) 일반성분분석	9
(1) 색도	9
(2) pH	10
(3) 총 산도	10
(4) 가용성 고형분	10
(5) 당산비	10
(6) 총 질소	10
(7) 아미노태 질소	11
4) HPLC에 의한 구연산 및 아스코르브산 정량	11
(1) 시료의 처리	11
(2) HPLC의 운용조건	11
(3) 표준품	12

5) HPLC에 의한 유리당 정량	14
(1) 시료의 처리	14
(2) HPLC의 운용조건	14
(3) 표준품	14
6) HPLC에 의한 플라보노이드 정량	16
(1) 시료의 처리	16
(2) HPLC의 운용조건	16
(3) 표준품	17
7) Data 처리	18
Ⅲ. 결과 및 고찰	19
1. Flux	19
2. 색도	21
3. pH, 총 산도, 가용성 고형분 및 당산비	22
4. 총 질소 및 아미노태 질소	25
5. 구연산 및 아스코르브산	26
6. 유리당	29
7. 플라보노이드	31
Ⅳ. 요약	34
참고문헌	36

Summary

The citrus juice obtained from Jeju mandarines, *Citrus unshiu*, was filtered to remove 20% of its original volume through the hollow fiber ultrafiltration systems that were equipped with various pore sizes of membranes. The pore size of membranes was 10, 30, 100 or 500K daltons of nominal molecular weight cut-off(NMWC). The changes of the constituents of citrus juice in permeate and retentate were analyzed to find out conditions for production of higher quality citrus juice. Flux increased as the pore size increased. The flux showed the highest value and the possibility of fouling was expected to be the least when the membrane with 500K NMWC was used. Hunter values of all L, a and b of the retentate increased after ultrafiltration of the juice. In general, the juice color turned lighter and red portion increased, but showed no significant differences between different pore sizes of membranes. The content of total acidity was decreased to 17.4~20.7% and soluble solid decreased to 13% in the retentate by ultrafiltration. As the result, the ultrafiltration increased brix/acid ratio upto 5.5~9.8% in retentate. The contents of total nitrogen and amino-nitrogen in the retentate were lower than the unfiltered original juice, even though the amino-nitrogen content was higher than minimum regulation of 20mg%. The contents of citric acid and ascorbic acid were decreased to 22.7~28.4% and 7.9~14.3% in the retentate. The content of citric acid decreased more than that of ascorbic acid by ultrafiltration. The content of free sugars

became lower than the original juice after filtration. The contents of all the flavonoids such as naringin, hesperidin, neohesperidin also decreased. 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.



I. 서 론

감귤류 과실은 독특한 신맛과 향미를 지니며, 우리나라 뿐만 아니라 전 세계적으로 널리 섭취되고 있다. 아시아 지역에서 유래된 감귤류 과실은 유럽을 거쳐 북미 및 남미로 전파되었으며, 브라질에 세계적으로 가장 큰 오렌지 및 오렌지 주스 시장이 형성되어 있다. 국내에서는 감귤의 대부분이 제주도에서 생산되고 있으며, 국내의 감귤 소비는 주로 신선한 과실을 직접 섭취하는 형태이다. 그러나, 세계적으로 1993년 한해 동안 생산된 58,000,000톤의 감귤류 과실 중 75%가 주스 형태로 가공될 만큼 주스의 가공율이 높다(Braddock, 1995). 그러나 제주산 감귤과즙은 발렌시아 오렌지 농축액과 비교하여 볼 때 색이 붉으며, 산 함량이 높고 당도가 낮으며, 가공시기와 생산지역에 따라 농축액 품질이 일정하지 않은 문제점이 있다. 국내 소비자들은 외국산 오렌지 주스 맛에 길들여져 있어 색이 연하고 신맛이 적은 제품을 선호하고 있다. 이에 따라 가공제품의 품질향상이 이루어지지 않을 경우 제주산 감귤만으로 제품화하는 것은 어렵고 수입 오렌지 농축 주스에 혼합용으로 사용하는 것 이외에는 사용에 제한적일 것으로 생각된다(강 등, 1999).

더구나 보통 가공용 감귤로 수매되고 있는 원료는 생과로서 상품가치가 적은 비상품 감귤에 해당되므로 제주산 감귤만으로 제품화하는 것은 현실적으로 어렵다(고와 강, 1998). 따라서 2차 가공에 있어서는 다른 과일 주스 또는 외국산 농축 주스를 혼합하거나 향기성분, 비타민 등을 보강하는 방법이나 이온교환수지를 통과시켜 감산하는 방법(伊, 1982)을 이용하고 있다.

최근들어 식품산업에 막 분리 공정(membrane separation process)이 여러 분야로 응용되고 있는데, 분리 막으로는 역삼투(Reverse Osmosis, RO),

한외여과(Ultrafiltration, UF), 정밀여과(Microfiltration, MF), 투과증발(Pervaporation, PV) 등이 있다. 이 중 한외여과 막은 처리액을 박막 구조 내에 있는 미세 공극을 통해 여과시킬 때 함유된 물질들을 분자량의 크기에 따라 용액 중의 비교적 큰 용질 분자는 투과시키지 않고 물, 이온, 저분자량 물질은 투과시켜서 특정물질만을 분별, 농축, 정제하는 능력을 가진 분리 막을 말한다.

현재 선진국에서는 막 분리 공정이 초 순수수와 음용수 제조 등의 용수처리, 염료 및 염색폐수, 오일폐수 등의 폐수처리 뿐 아니라 식품산업에 우수성을 인정받아 산업화 응용에 적용되고 있다. 특히 식품산업에서는 커피·주스 농축, 저 알콜 음료 제조, 포도주 제조, 치즈웨이로부터 단백질 및 유당의 분리, 효소고정화, 제균처리 등 가공식품의 고품질화에 많은 연구가 진행되고 있다(고와 최, 1999).

이런 막 분리 공정을 이용한 주스의 품질 향상에 대한 외국의 연구로는 Padilla와 Mclellan(1993)의 미세여과(microfiltration, MF) 공정을 이용한 사과 주스의 청징화에 관한 연구, 키위 주스의 제조에 한외여과 막을 사용한 Wilson 등(1983)의 연구와 패션프르츠 주스의 한외여과 시 fouling과 flux 저항에 관한 Chiang과 Yu(1987)의 연구, Kirk 등(1983)의 배 주스의 청징화에 한외여과 막이 사용된 연구, 한외여과 막을 사용하여 패션프르츠 주스의 농축(Yu 와Chiang, 1986)과 패션프르츠 주스 내 성분들의 잔류성에 관한 연구(Yu 등,1986), 한외여과와 증발과정 동안 오렌지 주스 내 휘발성 성분의 손실에 관한 연구(Johnson, 1996), 그리고 Hernandez 등(1992)의 한외여과를 이용하여 오렌지 주스의 제조시 향기성분, 고형분, 현탁물질에 미치는 영향에 관한 연구 등이 있다. 국내에서는 한외여과를 이용한 포도 주스의 청징화 및 막 오염 특성에 대한 고와 최(1999)의 연구, 김 등(2000)의 막 분리 기술이 감 초의 품질에 미치는 영향에 관한 연구, 이와 우(1999)의 미

세여과 공정을 이용한 제주산 감귤 주스의 청징화에 관한 연구, 김 등 (1992)의 좁쌀약주의 청징화에 한외여과 방법을 사용한 연구 등으로 대부분 청징화를 위한 연구가 이루어져 있다.

이 연구에서는 온주 밀감 주스의 품질 향상을 위한 방법을 모색하고자 한외여과 공정을 적용하였다. 즉, 한외여과 중 막의 공극 크기와 20% 용량 감소 후 경제성을 위하여 증류수를 가하여 원래 용량으로 환원하였을 때 제주산 감귤 주스의 잔류액과 투과액에 대한 당산비 변화와 함께 주요 성분변화를 알아봄으로써 제품화 기술개발에 필요한 기초자료를 얻는데 그 목적을 두고 있다.



II. 재료 및 방법

1. 재료

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

2. UF 장치



이 실험에 사용된 한외여과 막 시스템은 Quixstand™ Benchtop system(A/G Technology Co., USA)이고, 펌프는 Watson-Marlow® 313을 사용하였다(Fig. 1). 한외여과 막은 polysulfone 재질의 중공사막(hollow fiber, A/G Technology Co., USA)으로 막의 공극 크기는 10,000(10K), 30K, 100K, 500K daltons (Nominal Molecular Weight Cut-Off, NMWC) 4 종류이며, 유효 막 면적은 모두 650cm²인 것을 사용하였다(Table 1). 한외여과 막 시스템의 운용조건은 Table 2와 같다.

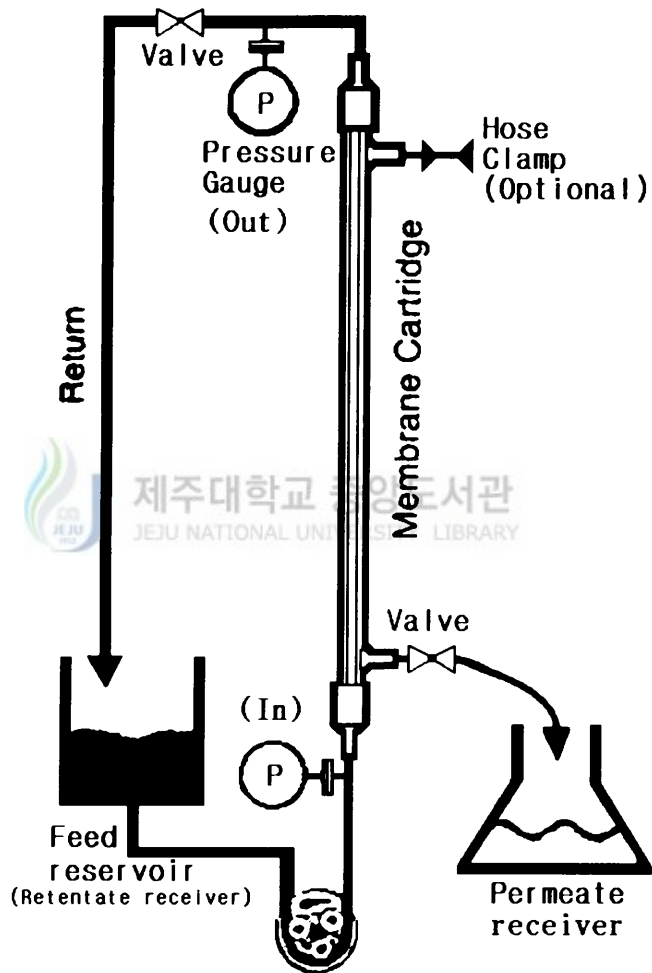


Fig. 1. Schematic diagram of ultrafiltration system.

Table 1. Specification of the membrane module used

Classification	Items	
Pore Size(NMWC*, daltons)	10K, 30K, 100K, 500K*	
Configuration	Hollow-fiber	
Membrane material	Polysulfone	
Dimension	Diameter	1.9cm
	Length	36.2cm
	Fiber Internal Diameter	0.5mm
	Membrane Area	650cm ²

* NMWC : Nominal Molecular Weight Cut-Off

* K : thousand daltons



Table 2. Operating condition in ultrafiltration system of citrus juice

Membrane pore size	Pressure(psi)				Operating time (min)
	In		Out		
	Initial	Final	Initial	Final	
500K	7	10.5	10	12.5	8.65
100K	7	8	10	11	10.38
30K	7	7	10	10	11.85
10K	7	8	10	11	12.16

3. 실험방법

1) 시료의 처리

시료 1 l 를 사용하여 투과액 200ml 즉, 부피용량 감소율이 20%가 될 때까지 한외여과 처리하였고, 잔류액은 3차 증류수를 가하여 용량손실이 없도록 1 l 가 되도록 하였다. 투과액과 잔류액은 0℃에 보관하면서 분석용 시료로 사용하였다.

2) Flux 측정

온주 밀감 주스의 Flux는 다음 식으로 나타내었다.

$$\text{Flux} (\ell / \text{m}^2 \cdot \text{hr}) = \frac{\text{Permeate Flow} (\ell / \text{hr})}{\text{Cartridge Area} (\text{m}^2)}$$

3) 일반 성분분석

(1) 색도

시료의 색도를 나타내는 L(명도), a(적녹도), b(황청도)값은 헌터체계에 따르는 색차계(Model TC-1, Tokyo Denshoku Co. Ltd)를 사용하여 측정하였다.

(2) pH

pH는 실온에서 pH미터(Mettler Delta 340)를 사용하여 측정하였다.

(3) 총 산도

총 산도는 McAllister(1980)의 방법에 준하여 측정하였다. 즉, 시료 1ml를 취하여 증류수로 10배 희석하고 1% 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 하여 0.1N NaOH용액으로 적정하여 소비량을 구한 후 다음의 식에 의해 citric acid로 환산하여 계산하였다.

$$\text{Total Acidity(v/v,\%)} = \frac{\text{Titration Volume(ml)} \times 0.1 \times 0.064 \times \text{희석배수} \times 100}{\text{Sample Volume(ml)}}$$

(4) 가용성 고형분(°Brix)

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

(5) 당산비

당산비는 Abbe형 굴절계로 측정된 가용성 고형분(°Brix)과 총산 함량의 비율로 나타내었다.

(6) 총 질소

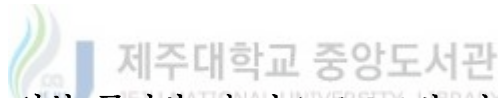
총 질소 함량은 micro kjeldahl 방법에 의하여 측정하였으며, 총 질소 함량은 다음의 식에 의하여 구하였다.

$$\frac{\text{HCl(ml)} \times \text{Normality of HCl} \times 14 \times 100}{\text{Weight of Sample}} = \text{mgN/100g}$$

(7) 아미노태 질소

아미노태 질소 함량은 Formol 적정법에 의해 측정하였다(이와 조, 1992). 즉, 시료용액 2ml에 중성 포르말린 용액 2ml 및 증류수 2ml를 가하고, blank는 시료용액 2ml, 증류수 4ml를 가하였다. 각각 1% 페놀프탈레인 용액 3방울을 떨어뜨리고, 0.1N NaOH로 홍색이 될 때까지 적정하였으며, blank의 적정은 시료용액을 적정한 경우의 색깔과 동일해질 때까지 행하였다. 아미노태 질소 함량은 다음의 식에 의하여 구하였다.

$$\frac{\text{Titration Volume(ml)}(\text{blank} - \text{sample}) \times \text{Factor} \times 0.0014}{\text{Sample Volume(ml)}} \times 100 = \text{mg}/100\text{ml}$$



4) HPLC에 의한 구연산 및 아스코르브산 정량

(1) 시료의 처리

시료를 Millipore filter(0.45 μ m)로 여과한 후 Sep-Pak(C₁₈)으로 처리하여 HPLC 주입용 시료로 사용하였다.

(2) HPLC의 운용조건

구연산과 아스코르브산 분석은 HPLC(Waters Association, Inc.)를 사용하였으며 Detector는 UV Waters 484(Waters Association, Inc.)를 사용하여 214nm에서 측정하였다. HPLC 운용조건은 Table 3과 같다.

Table 3. HPLC conditions for analysis of citric acid and ascorbic acid

Column	μ -Bondapack C-18(3.9mm \times 300mm)
Mobile phase	2% KH ₂ PO ₄ (pH 2.5 with H ₃ PO ₄)
Chart speed	0.25cm/min
Detector	Waters 484 UV Detector(214nm)
Injection volume	10 μ l
Flow rate	1.0ml/min

(3) 표준품



표준물질로서 citric acid와 환원형 비타민 C인 L-ascorbic acid(Sigma Chemical Co., GR)를 사용하였으며 표준품의 농도와 머무름 시간은 Table 4와 같고, 크로마토그램은 Fig. 2와 같다.

Table 4. Concentration and retention time of standard citric acid and ascorbic acid in HPLC analysis

Organic acid	Concentration(%)	Retention time(min)
Ascorbic acid	0.04	4.46
Citric acid	1.0	7.04



Fig. 2. HPLC chromatogram of standard citric acid and ascorbic acid.

5) HPLC에 의한 유리당 정량

(1) 시료의 처리

시료를 Millipore filter(0.45 μ m)로 여과한 후 Sep-Pak(C₁₈)으로 처리하여 HPLC 주입용 시료로 사용하였다.

(2) HPLC의 운영조건

유리당은 HPLC(Waters Association, Inc.)를 이용하여 Table 5와 같은 조건에서 분석하였다.

Table 5. HPLC conditions for analysis of free sugars

Column	Carbohydrate analysis(3.9mm × 300mm)
Mobile phase	80% CH ₃ CN(V/V)
Chart speed	0.25cm/min
Detector	RI(differential refractometer R401)
Injection volume	10 μ l
Flow rate	3.0 ml/min
Column Temperature	20 $^{\circ}$ C

(3) 표준품

유리당 정량을 위한 표준물질로서 fructose, glucose, sucrose (Sigma Chemical Co., GR)를 사용하였으며 표준품의 농도와 머무름 시간은 Table 6과 같고, 크로마토그램은 Fig. 3과 같다.

Table 6. Concentration and retention time of standard free sugar in HPLC analysis

Free sugar	Concentration(%)	Retention time(min)
Fructose	1.0	3.71
Glucose	1.0	4.54
Sucrose	1.0	7.52

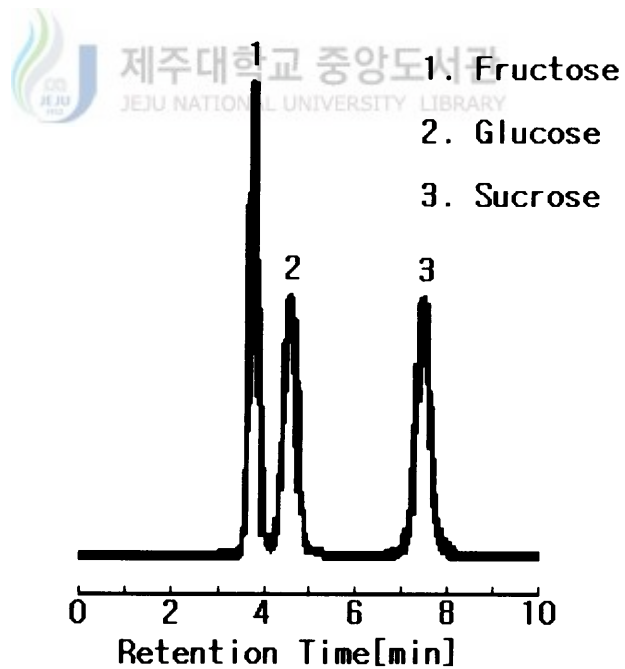


Fig. 3. HPLC chromatogram of standard free sugar mixtures.

6) HPLC에 의한 플라보노이드 정량

(1) 시료의 처리

시료를 Millipore filter(0.45 μ m)로 여과한 후 HPLC 주입용 시료로 사용하였다.

(2) HPLC의 운영조건

플라보노이드 분석은 HPLC(TSP)를 사용하였으며 분석에 사용된 Detector는 UV3000HR(TSP)를 사용하여 280nm에서 측정하였다. 플라보노이드 분석을 위한 HPLC 운용조건은 Table 7과 같다.

Table 7. HPLC conditions for analysis of flavonoid

Column	Phenomex Luna 5 μ C18(2) (150mm \times 2mm)	
Software	Chromquest version 2.1	
Detector	UV3000HR(280nm)	
Injection volume	20 μ l	
Flow rate	0.2ml/min	
Mobile Phase		
Time(min)	Methanol/Acetic acid (1000/5)	H ₂ O/Acetic acid (1000/5)
0	15	85
10	15	85
15	30	70
35	55	45
35.1	100	0
40	100	0
40.1	15	85

(3) 표준품

플라보노이드 정량을 위한 표준물질로서 naringin, hesperidin, neohesperidin (Sigma Chemical Co., GR)을 사용하였으며 표준품의 농도와 머무름 시간은 Table 8과 같고, 크로마토그램은 Fig. 4와 같다.

Table 8. Concentration and retention time of standard flavonoid in HPLC analysis

Flavonoid	Concentration(mg/100ml)	Retention time(min)
Naringin	7.5	30.07
Hesperidin	8.1	30.42
Neohesperidin	7.7	31.20

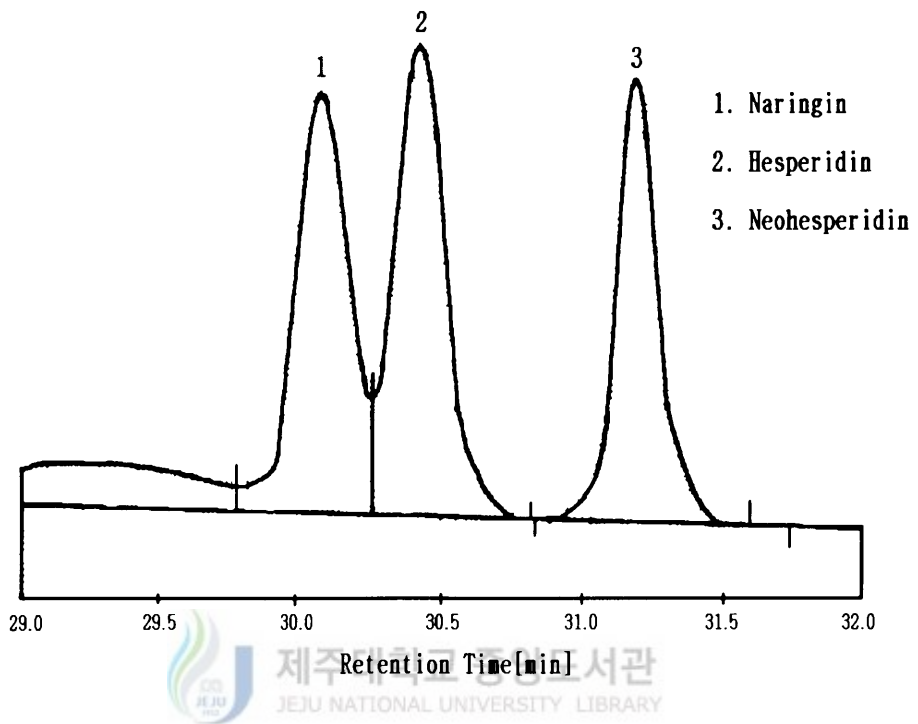


Fig. 4. HPLC chromatogram of standard flavonoid mixtures.

7) Data 처리

모든 분석은 3회 실시하여 평균값으로 처리하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. Flux

막 분리공정에서 가장 큰 문제점은 분리된 고분자물질이 막 표면에 가역적으로 누적되는 농도분극 현상과 누적된 고분자물질이 막과의 상호작용에 의하여 막 표면 또는 막 세공내에 비가역적으로 침착되는 막 오염(membrane fouling) 현상을 유발시킨다는 점이다. 농도분극과 막 오염이 발생되면 세공의 일부 또는 전체가 막혀 막 본래의 분리능력이 변화되며 막 투과프럭스(membrane permeate flux)가 감소하게 된다. 이러한 현상을 일으키는 주요 오염물질은 pectin과 cellulose, hemicellulose로 (Watanabe 등, 1979; Chiang과 Yu, 1987) 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. 5는 온주 밀감 주스의 한외여과 동안 막의 공극 크기에 따른 투과 flux의 변화를 나타낸 그림이다. 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 증가폭이 컸다. Padilla와 Mclellan(1989)는 사과 주스를 10K, 50K, 100K 그리고 500K daltons의 중공사 막으로 처리할 때 10K에서 100K daltons 사이에서는 투과 flux가 급격히 증가하다가 이후는 완만히 증가하였다고 보고하였으며, 하 등(1998)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 증가하였으나 최대의 flux 증가율을 나타낸 공극의 크기가 다른 것은 주스의 종류와 한외여과 운용조건에 따라 달라지기 때문으로 여겨진다.

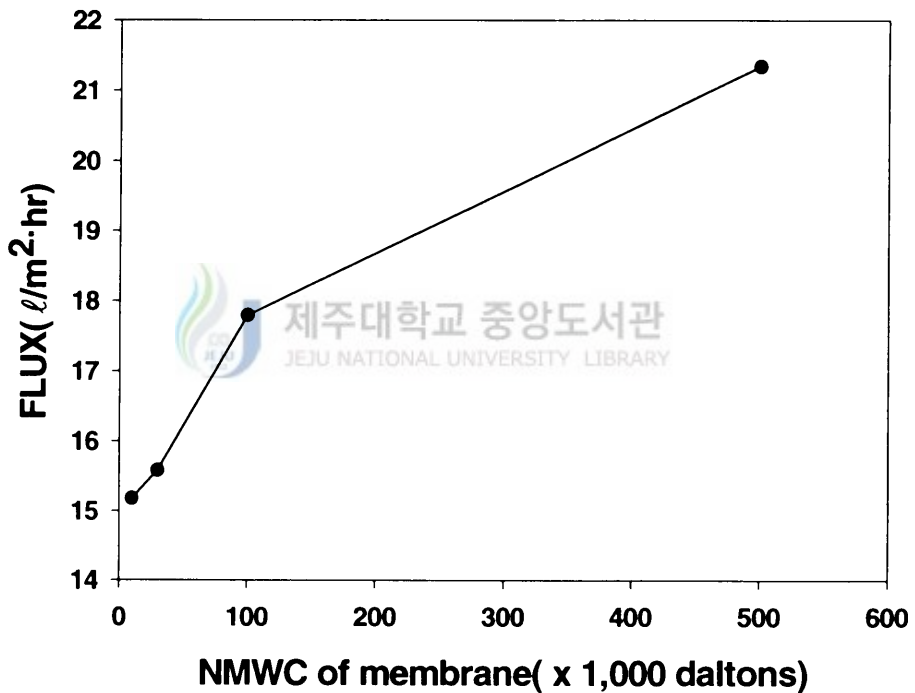


Fig. 5. Effect of membrane pore size on citrus juice flux during ultrafiltration.

2. 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 9에 나타내었다.

Table 9. Influence of membrane pore size on the color of citrus juices

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

원액의 L, a, b값이 각각 37.69, 2.22, 21.47 이었던 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 빠져나가

서 상대적으로 적색이 증가한 것으로 생각되며, 이는 투과액에서 a값이 원액과는 달리 -8.32~-9.13으로 녹색을 띄고 있다는 것을 나타내고 있다. 이와 우(1999)도 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 크기에 따른 색도의 차이는 거의 없어서 공극의 크기는 색도에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다.

3. pH, 총 산도, 가용성 고형분 및 당산비

온주 밀감 주스를 막 여과한 후의 잔류액과 투과액 중의 pH, 총산, 가용성 고형분, 당산비를 Table 10에 나타내었다.

pH는 원액이 4.2이던 것이 막 여과 후 잔류액 중의 pH가 4.22~4.25로 큰 차이는 없었다. 총 산도는 잔류액보다 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. 6). 당도는 막의 공극 크기에 따른 차이가 없었고, 총산은 10K에서 100K daltons 사이에서는 공극의 크기가 커질수록 감소율도 커졌는데 100K에서 감소율이 약 21% 였으며, 500K 에서 17.4% 로 가장 낮은 감소율을 나타내었다.

Padilla와 Mclellan(1989)가 사과 주스를 10K, 50K, 100K 그리고 500K daltons의 NMWC 중공사막으로 처리 하였을 때 투과액 내의 총 고형분과 총 페놀의 함량이 10K에서 100K daltons 사이에서는 공극의 크기가 커짐에 따라 증가하다가 500K에서 감소하였고, 100K에서 가장 높은 함량을 나타

Table 10. Influence of membrane pore size on pH, total acidity, soluble solid, Brix/Acid ratio of citrus juices

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	

내었다고 보고한 것과 동일한 결과를 얻었다.

총 산도의 감소율은 Matthews 등(1990)이 Styrene-Divinyl benzene resins을 이용하여 감귤 주스의 고미물질을 제거한 결과 총 산도가 0.82에서 0.78로 4.9% 감소한 것보다 높은 감소율을 보였고, 伊(1982) 등이 이온교환수지를 이용하여 하귤 과즙을 감산 처리하여 구연산함량 1.90%에서 1.32%~1.19%로 31%~38%까지 감산효과를 본 것보다는 적은 효과였다. Kimball과 Norman(1990)은 친수성 흡착제를 사용하여 California citrus의 고미물질을 제거 하였는데 총산이 $0.98 \pm 0.05\%$ 에서 $0.93 \pm 0.05\%$ 로 5% 감소하여 그 결과 당산비가 12.1 ± 0.6 에서 12.7 ± 0.7 로 4.9% 증가하였다고 보고한 바 있다.

제주지역에서 생산되는 생과용 감귤의 경우 당산비가 7~10 정도로서

일본산 온주 밀감에 비하여 기호도가 떨어지는 것으로 알려져 있다(고와강, 1998). 고 등(1994)의 보고에 의하면 여러 가지 과즙을 혼합하여 당산비를 10~18로 조정한 다음 관능검사를 실시하여 선호도를 조사한 결과 당산비가 높을수록 기호도가 높아짐을 보고하였다. 제주지역에서 생산되는 감귤의 당산비가 대부분 10 이하인 점을 고려할 때 과즙의 가공 시 산 함량을 줄여 당산비를 높인다면 기호도는 크게 향상될 것으로 여겨진다.

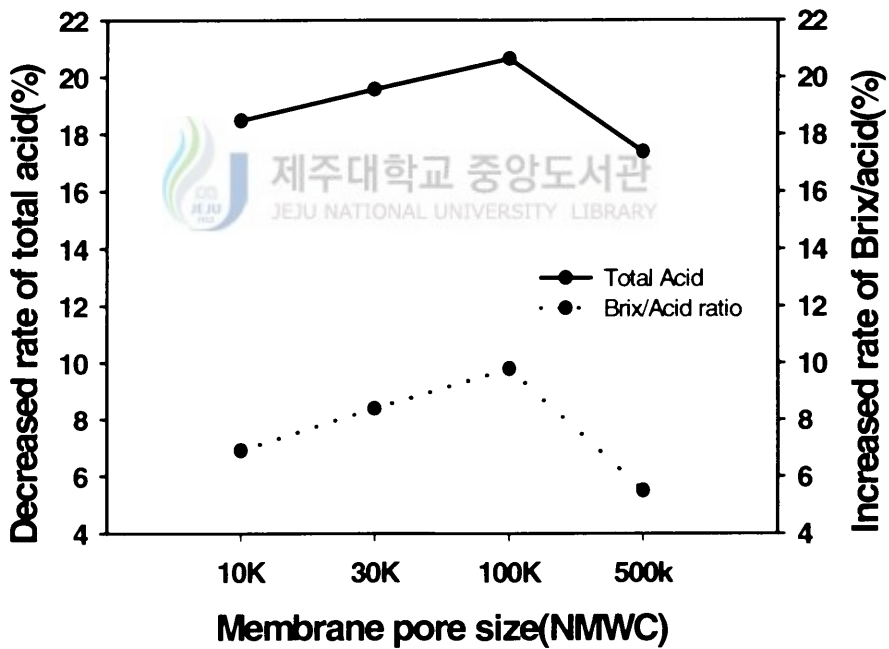


Fig. 6. Changes of total acid and brix/acid ratio by ultrafiltration in citrus juice retentate.

4. 총 질소 및 아미노태 질소

총 질소 및 아미노태 질소 함량의 변화를 Table 11에 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(식품공전, 1997) 한외여과 후 잔류액 중에는 모두 이 규격기준인 20mg% 이상 함유되어 있었다.

Table 11. Influence of membrane pore size on total nitrogen and amino-nitrogen contents in citrus juices

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

5. 구연산 및 아스코르브산

감귤 주스를 한외여과 처리하였을 때 citric acid와 ascorbic acid함량의 변화를 Table 12에 나타내었다.

Table 12. Influence of membrane pore size on citric acid and ascorbic acid contents in citrus juices

Membrane pore size		Citric acid (%)	Ascorbic acid (mg/100ml)
Original		1.41 ± 0.03	30.59 ± 1.13
500K	retentate	1.07 ± 0.02	26.23 ± 0.52
	permeate	1.25 ± 0.00	32.20 ± 1.04
100K	retentate	1.02 ± 0.01	25.87 ± 1.27
	permeate	1.23 ± 0.04	32.68 ± 0.48
30K	retentate	1.05 ± 0.08	26.24 ± 1.33
	permeate	1.28 ± 0.03	31.51 ± 0.49
10K	retentate	1.07 ± 0.06	26.75 ± 1.10
	permeate	1.25 ± 0.01	31.60 ± 0.51

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 함량 변화는 총산의 함량변화와 유사했다. 즉, 10K에서 100K daltons 사이에서는 공극이 커질수록 감소율이 증가하였으나 500K daltons에서는 감소율이 낮아졌다. 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 71~77%의 잔류율을 나타내었고, ascorbic acid는 85~92% 로 citric acid 보다 잔류율이 높게 나타났다(Fig. 7).

감귤 주스의 신맛을 좌우하는 citric acid의 전체 유기산에 대한 구성비율은 90% 이상으로 상당히 높은 것으로 알려져 있다(김 등, 1996; 송 등, 1998). 김(1994)은 제주산 잡감류의 가공적성에 관한 연구 보고에서 홍진조생의 경우 착즙액의 citric acid 함량이 약 1.08%라고 보고하였고, 이 등(1979)은 천연 감귤 착즙 주스에 평균적으로 1.5~1.7%의 citric acid가 함유되어 있다고 보고하였다. Ascorbic acid는 주스의 영양적 품질을 좌우하는 매우 중요한 요소로 존재한다. Ascorbic acid의 함량은 감귤의 종류에 따라 다양하여 김(1994)은 홍진조생의 경우 그 함량이 28mg%라고 보고하였고, 이 등(1979)은 24~29mg% 정도라고 보고하였다.

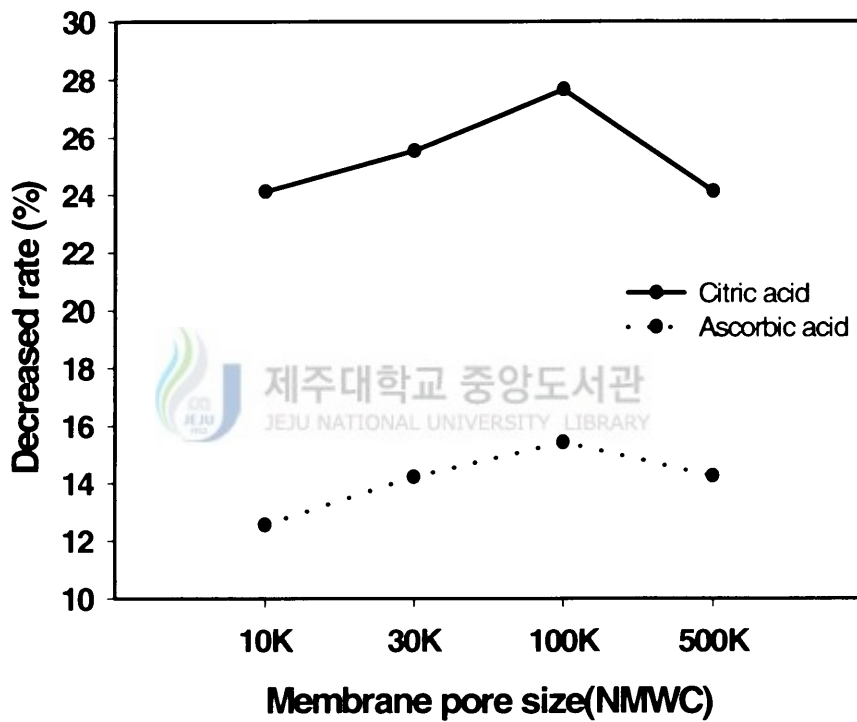


Fig. 7. Decreased rate of citric acid and ascorbic acid by ultrafiltration in citrus juice retentate.

6. 유리당

감귤 주스를 한외여과 처리하였을 때 fructose, glucose, sucrose의 변화를 Table 13에 나타내었다.

Table 13. Influence of membrane pore size on free sugar contents in citrus juices

Membrane pore size		Fructose (%)	Glucose (%)	Sucrose (%)
Original		1.79±0.00	1.42±0.01	5.59±0.05
500K	retentate	1.34±0.01	1.08±0.01	4.48±0.05
	permeate	1.36±0.01	1.03±0.01	5.20±0.13
100K	retentate	1.16±0.03	1.00±0.04	4.14±0.16
	permeate	1.05±0.02	0.60±0.04	5.47±0.18
30K	retentate	1.35±0.02	1.02±0.01	4.29±0.04
	permeate	1.50±0.01	1.13±0.01	5.33±0.12
10K	retentate	1.44±0.04	1.11±0.01	4.61±0.12
	permeate	1.40±0.02	1.04±0.02	4.87±0.09

원액의 유리당 함량은 sucrose 5.59%, glucose 1.42%, fructose 1.79%였고, 막 분리하였을 때 잔류액 내 fructose의 함량은 1.16~1.44%로 19~35% 감소하여 가장 감소율이 높았고, glucose는 1.00~1.11%로 21~29% 감소하였으며, 유리당 중 함유량이 가장 높은 sucrose는 4.14~4.61%로 17~25% 감소하여 가장 감소율이 낮았다(Fig. 8). 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.

이 등(1987)은 온주 밀감 주스에는 sucrose가 4.59~5.22%, fructose가 0.69~1.29%, glucose가 1.2~1.68%의 조성을 나타낸다고 보고하였고, 김 (1994)은 홍진 조생의 경우 sucrose 3.8%, fructose 1.01%, glucose 0.88%가 존재한다고 보고하였다.

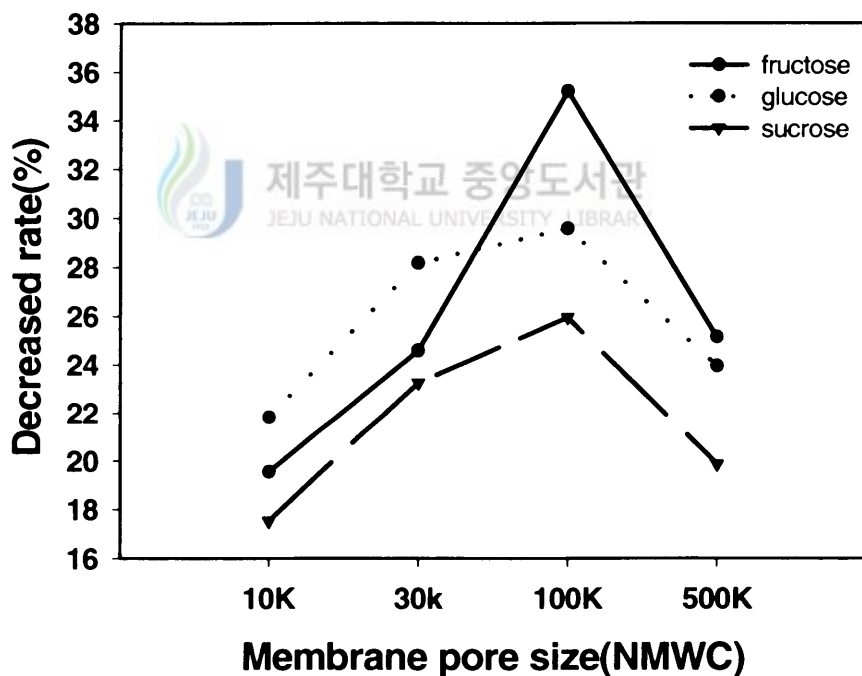


Fig. 8. Decreased rate of free sugars by ultrafiltration in citrus juice retentate.

7. 플라보노이드

감귤 주스를 한외여과 처리하였을 때 플라보노이드 함량의 변화를 Table 14에 나타내었다.

Table 14. Influence of membrane pore size on flavonoids contents in citrus juices

Membrane pore size		Naringin (mg/100ml)	Hesperidin (mg/100ml)	Neohesperidin (mg/100ml)
Original		1.95	18.84	5.31
500K	retentate	1.48	15.13	3.69
	permeate	1.76	6.90	1.45
100K	retentate	1.68	15.76	3.44
	permeate	1.80	6.70	1.29
30K	retentate	1.20	14.37	4.47
	permeate	1.49	1.63	1.26
10K	retentate	1.24	14.77	4.74
	permeate	1.45	1.44	0.99

원액의 플라보노이드 함량은 naringin 1.95mg/100ml, hesperidin 18.84mg/100ml, neohesperidin 5.31mg/100ml였다. 감귤 주스의 고미물질로 알려진 naringin은 생육초기에 생성되어 함량이 증가하다가 성숙기에 자연 분해되는데 대부분은 과실중의 pectin질과 결합하여 불용형 상태로 있다가 가열, 냉동 등의 가열 처리로 인하여 과즙 중에 용출되며 용출된 함량이 30mg% 이상이면 고미를 느끼게 된다(이 등, 1979). 국산 온주 밀감에서 착즙한 과즙은 특

히 고미가 강한데 이러한 것은 국산 감귤 주스의 품질을 저하시키는 요인이다. 이런 고미의 원인 물질인 naringin은 막 분리에 의하여 13~38% 감소되었다. 또한 감귤 통조림 제조 시 특유하게 나타나는 시럽의 백탁 현상은 hesperidin 때문인데 감귤 주스나 통조림의 품질 악화에 영향을 미치는 hesperidin도 막분리에 의해 16~23% 감소되었다. Neohesperidin은 막분리 후에 10~35% 감소하였다. 공극의 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(Fig. 9).

분석방법에 따른 함량변화를 보면 福谷과 宮本(1983)은 Hassaku juice 중 naringin이 Davis법으로는 41mg/100ml이나 HPLC법에서는 12mg/100ml, Natsudaidai juice 중 naringin이 Davis법으로는 55mg/100ml이나 HPLC법에서는 29mg/100ml로 Davis법이 HPLC법 보다 약 2배 이상 높게 나타난다고 하였다. 또, 시료의 전처리에 따른 함량변화를 보면 추출에 의한 경우(이 등, 1987)가 주스를 여과하여 직접 분석한 경우(이 등, 1979)보다 2배 이상 높게 나타났다. 이 등(1987)은 온주 밀감 주스의 플라보노이드 함량을 HPLC법으로 분석한 결과 naringin은 검출되지 않았고, hesperidin은 54.2~74.2 mg% 함유하고 있다고 보고하였고, 이 등(1979)은 Rewell-Winter법을 사용하여 정량하였을 때 hesperidin 함량은 25mg% 내외라고 보고하였다. 이 (1994)는 HPLC법으로 측정하였을 때 온주 밀감 주스 중 naringin과 neohesperidin은 검출되지 않았고, hesperidin 함량은 108.1mg/100ml라고 보고하였다. 김(1994)은 Davis 법으로 측정한 결과 홍진 조생의 경우 naringin은 40mg% 이상, hesperidin은 108mg%의 함량을 나타낸다고 보고하였다. 플라보노이드 함량이 본 실험의 결과와 많은 차이를 나타내고 있는데

이것은 원료자체의 차이로써 주스의 농축과정 중 hesperidin이 제거된 것으로 생각되며, 시료의 추출방법과 분석방법의 차이로 생각된다.

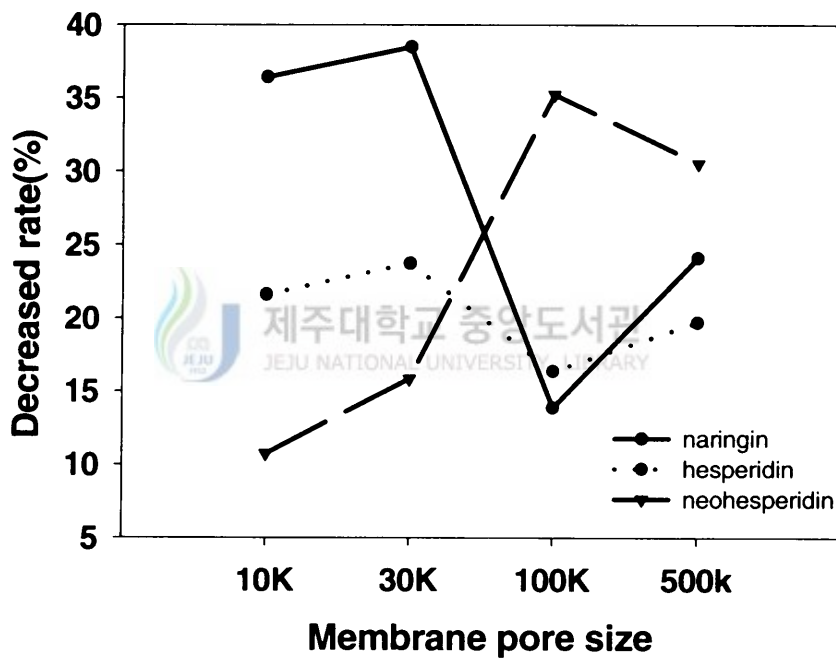


Fig. 9. Decreased rate of flavonoid by ultrafiltration in citrus juice retentate.

IV. 요약

제주산 온주 밀감 주스의 제품화 기술개발에 필요한 기초자료를 얻기 위하여 공극의 크기가 서로 다른 네 종류의 한외여과 막을 사용하여 원액을 20% 용량 감소한 후 용량 손실이 없도록 잔류액에 증류수를 가하여 원래 부피로 환원하여 잔류액과 투과액의 성분 변화를 조사하였다.

Flux는 공극의 크기가 클수록 높게 나왔고, 공극의 크기가 500K인 막을 사용하였을 때가 flux가 가장 높아 fouling이 적을 것으로 예상된다.

색도는 막 분리 후에 잔류액의 L, a, b값은 모두 증가하여, 색이 좀더 밝아졌고, 적색이 증가하였으며, 공극의 크기에 따른 큰 차이는 보이지 않았다.

산 함량은 한외여과 후 잔류액에서 17~20% 정도 감소되었고, 당도는 13% 정도 감소하여 당산비가 12.5~13.01로 5.5~9.8% 증가하였다.

총 질소와 아미노태 질소는 원액보다 모두 감소하였고, 아미노태 질소는 규격기준인 20mg% 이상 함유하고 있다.

유기산 중 citric acid와 ascorbic acid의 함량이 각각 22~28%, 12~15% 정도 감소하였으며, 잔류액 중 ascorbic acid보다 citric acid의 감소가 훨씬 크게 나타났다.

유리당의 함량은 원액보다 감소하여 fructose는 100K에서 36% 로 감소율이 가장 높았고, 유리당 중 함유량이 가장 많은 sucrose의 감소율은 17~25%로 감소율이 가장 낮았다.

플라보노이드 성분 중 naringin은 13~38% 정도 감소하였고, hesperidin은 16~23% 감소하였으며, neohesperidin은 10~35% 감소하였다.

한외여과 막을 사용하여 온주 밀감 주스를 처리하여 성분변화를 살펴본

결과 잔류액의 총산, citric acid, ascorbic acid, 유리당, neohesperidin의 감소율은 10K에서 100K daltons 사이에서는 막의 공극 크기가 커짐에 따라서 증가하다가 500K daltons에서 감소하였으나, 색도, 당도, 총 질소, 아미노태 질소, naringin, hesperidin의 함량은 막 공극의 크기에 따른 차이가 적거나 일정한 경향을 나타내지 않았다.

10K, 30K, 100K, 그리고 500K daltons의 한외여과 막 중 flux가 가장 높고, 성분들의 감소율도 가장 적은 500K daltons의 막이 온주 밀감 주스 제조시 운영면에서 가장 적합할 것으로 생각된다.



참고문헌

Braddock, R. J, 1995. By-products of citrus fruit. *Food Tech*, 49(2), 74~77.

Chiang, B. H. and Z. R. Yu, 1987. Fouling and flux restoration of ultrafiltration of passion fruit juice. *J. Food Sci*, 52(2), 369~371.

하진환, 송대진, 김효선, 1998. 막분리기술을 이용한 과실주스의 농축에 관한 연구. 제주대학교 산업기술연구소논문집, 9(1), 1~6.



Hernandez, E., C. S. Chen, P. E. Shaw, R. D. Carter and S. Barros, 1992, Ultrafiltration of orange Juice: Effect on soluble solids, suspended solids, and aroma. *J. Agric. Food Chem*, 40(6), 986~988.

Johnson, J. R., R. J. Braddock and C. S. Chen, 1996. Flavor losses in orange juice during ultrafiltration and subsequent evaporation. *J. Food Sci*, 61(3), 540~543.

강영주, 고정삼, 현공남, 유영봉, 박종원, 1999. 감귤복합처리시설 설치 타당성 조사 연구 보고서. 제주대학교, pp. 37~40.

福容敬三, 宮本等, 1983. 柑橘果實の苦味物質の含量と時期別變化. 日本食品工業學會誌, 30(11), 642~649.

Kimball, D. A. and S. I. Norman, 1990. Changes in california orange juice during commercial debittering. *J. Food Sci*, 55(1), 273~274.

김병주, 1994. 제주산 감귤류의 가공적성에 관한 연구. 제주대학교 대학원 석사학위 논문. pp. 29~44.

김병주, 김효선, 고정삼, 강영주, 1996. 제주산 감귤 품종별 carotenoid, 색도, UV 스펙트럼, 유기산 및 유리당 함량. 한국농산물저장유통학회지, 3(1), 23~32.

김효선, 양영택, 정용현, 고정삼, 강영주, 1992. 좁쌀약주의 청징화. 한국식품과학회지, 24(1), 101~106.

김삼순, 강현아, 장규섭, 2000. 막분리 기술이 감식초의 품질에 미치는 영향. 한국산업식품공학회지, 4(3), 167~172.

Kirk, D. E., M. W. Montgomery and M. G. Kortekaas, 1983. Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration. *J. Food Sci*, 48, 1663~1666.

고정삼, 고정은, 양상호, 안성웅. 1994. 제주산 온주밀감의 특성과 관능평가. 한국농화학회지, 37(3), 161~167.

고정삼, 강영주, 1998. 감귤가공-수확후 관리, 저장 및 가공. 제주대학교 출판부. pp. 74~75, pp. 199~219.

고은정, 최용희, 1999. 한외여과를 이용한 포도주스의 청징화 및 막오염 특성. 한국산업식품공학회지, 3(2), 57~63.

이창환, 1994. HPLC에 의한 柑橘類 flavonoids 分析法에 관한 研究. 제주대학교 석사학위 논문, p. 10, pp. 29~35.

伊福靖, 1982. 温州ミカン果汁工場における2~3の課題. *New Food Industry*, 24(1), 49~53.

이현유, 석호문, 남영중, 정동효, 1987. 한국산 감귤주스의 이화학적 성상. 한국식품과학회지, 19(4), 338~345.



이종욱, 신두호, 윤인화, 한판주, 1979. 한국산 감귤류의 가공특성에 관한 연구. 한국농화학회지, 22(1), 28~32.

이은영, 우건조, 1999. 미세여과 공정을 이용한 제주산 감귤 주스의 청징화. 한국식품과학회지, 31(2), 448~457.

李應昊, 趙舜榮, 1992. 食品加工·貯藏學의 實驗·實習. 信興出版社, pp. 275~276.

Matthews, R. F., R. L. Rouseff., M. Manlan, and S. I. Norman, 1990. Removal of limonin and naringin from citrus juice by styrene-divinyl resin. *Food Tech*, 44(4), 130~132.

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, pp. 291~300.

Padilla, O. I. and M. R. Mclellan, 1989. Molecularweight cut-off ultrafiltration membrane and the quality and stability of apple juice. *J. Food Sci.* 54(5), 1250~1254.

Padilla, O. Z. and M. R. Mclellan, 1993. Optimization and modeling of apple juice cross-flow microfiltration with a ceramic membrane. *J. Food Sci.* 58(2), 369~374.



송은영, 최영훈, 강경희, 고정삼, 1998. 제주산 감귤류의 숙기에 따른 유리당, 유기산, 헤스페리딘, 나린진, 무기물 함량의 변화. *한국식품과학회지*, 30(2), 306~312.

Watanabe, A., S. Kimura, Y. Ohta, J. M. Randall and S. Kimura, 1979. Nature of deposit reverse osmosis membrane during concentration of pectin/cellulose solution. *J. Food Sci*, 44, 1505~1509.

Wilson, E. L. and D. J. W. Burns, 1983. Kiwifruit juice processing using heat treatment techniques and ultrafiltration. *J. Food Sci*, 48, 1101~1105.

Yu, Z. R. and B. H. Chiang, 1986. Passion fruit juice concentration by ultrafiltration and evaporation. *J. Food Sci.* 51(6), 1501~1505.

Yu, Z. R. and B. H. Chiang, L. S. Hwang, 1986. Retention of passion fruit juice compounds by ultrafiltration. *J. Food Sci*, 51(3), 841~844.

한국식품공업협회, 1997. 식품공전: 청량음료 성분규격, p. 325.



사 사

우선, 나의 삶에 있어 가장 큰 힘과 위로가 되어주시는 하나님께 감사와 영광을 돌립니다.

또한 부족한 저를 늘 이끌어주시고 논문이 완성되기까지 아낌없는 사랑으로 지도해 주신 강영주 지도교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 바쁘신 가운데에도 미흡한 논문을 세심하고 자상하게 다듬어 주신 하진환 교수님, 고영환 교수님께도 감사드리며, 대학원 과정 동안 많은 조언과 따뜻한 격려를 주신 송대진 교수님, 김재하 교수님, 김수현 교수님, 임상빈 교수님께도 감사드립니다.

본 연구를 수행하는 과정에 있어 많은 충고와 논문 교정을 해주신 김효선 선배님과 연구에 많은 도움을 주신 이창환 선배님, 그리고, 많은 이해와 사랑으로 힘이 되어준 허윤희 선배님, 좌미경 선배님, 현은희 선배님, 고정립 동료를 비롯한 식품공학과 대학원 선배님들과 식품가공실험실 여러분들께도 감사 드립니다.

항상 곁에서 든든한 버팀목이 되어주었던 사랑하는 나의 친구들과 신앙의 인도자이신 이요한 목사님, 그리고 서귀포교회 청년부에게도 고마움을 전하고 싶습니다.

끝으로 따뜻한 사랑과 기도로 지켜봐 주신 사랑하는 부모님과 할아버지, 할머니를 비롯한 가족들에게 이 논문을 바칩니다.