

과실주스의 동결건조 중 휘발성분 보유력

심기환 · 최진상 · 주옥수* · 강갑석**

경상대학교 식품공학과, *진주농림전문대학 식품제조과, **부산전문대학 식품가공과

Volatile Retention during Freeze Drying of Fruit Juices

Ki-Hwan Shim, Jine-Shang Choi, Ok-Soo Joo* and Kap-Suk Kang**

Dept. of Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

**Dept. of Food Processing, Chinju National Agricultural and Forestry Junior College, Chinju 660-280, Korea*

***Dept. of Food Processing, Pusan Junior College, Pusan 606-090, Korea*

Abstract

The headspace gas chromatographic(analytical) technique was used to evaluate the retention of volatiles in fruit juices during freeze drying as a function of freezing rate, the content of initial solid and chamber pressure. The effects of freezing rate and drying time on the volatile retention under the experimental conditions were marked, particularly at long freezing time. The retention of volatiles in the freeze dried was largely affected by the freezing rate. The highest volatile loss under the freeze drying conditions was observed during the first stage of drying. The behavior during freeze drying of the volatile substances was affected by high content of initial solid. The volatile retention was higher in quick freeze drying than slow freeze drying and low pressure than high.

서론

식품에 있어서 유기적 휘발성분의 보유는 좋은 품질의 향기를 유지하는데 있어서 중요한 역할을 한다. 과거 몇년 동안 동결건조 식품의 성질이 휘발성분에서 주로 좌우되어 왔기 때문에 많은 사람들이 동결과정 중 휘발성분의 보유에 관하여 많은 관심을 기울여 왔다. 특히 동결건조는 좋은 휘발성분의 보유력을 가지게 하기 때문에 자연 과실주스의 동결건조 중 휘발성분 보유력에 관한 많은 이론적이고 실험적인 연구들이 행하여져 왔다¹⁻⁷⁾. 휘발성분의 보유력은 동결 속도, 압력, 재료의 두께, 초기 고형물의 농도 및 성질 등 여러가지 요인들에 의하여 좌우되는데, 휘발성

분의 보유기작과 휘발성분의 손실에 영향을 끼치는 여러가지 요인들을 찾기위해 많은 연구가 진행되어 왔지만⁸⁻¹²⁾, 휘발성분의 보유기작에 대해서는 아직까지도 정확하게는 알려지지 않은 상황이고, 다만 Rey 등⁴⁾이 "sorption"이론을, Menting 등¹³⁾은 "selective diffusion"이론을 Flink와 Karel이 "microregion entrapment"이론 등¹⁴⁻¹⁶⁾을 제시하고 있다.

본 연구는 headspace gas chromatography 기술을 이용하여 몇가지 과실주스를 동결건조 하였을 때 수분함량, 동결속도, 압력 및 초기고형물의 농도 등이 휘발성분의 보유력 변화에 어떤 영향을 미치는가를 검토하였다.

재료 및 방법

재 료

본 실험에 사용한 재료는 진주 근교에서 재배한 사과(*Malus pumila miller* var. Jonathan), 배(*Pyrus serotina Rehder* var. Jangsiprang), 단감(*Diospyros kaki Thunb* var. Buyou) 및 참외(*Cucumis melo* var. *makuua makino*)를 구입하여 껍질을 벗기고 과심을 제거한 후 5×5×5mm 크기로 잘라 일정량의 물(1:1, w/w)을 첨가하여 homogenizer로 마쇄한 후 과즙 20g을 사용하였다. 그리고 2.5%의 pectin, 2.5~22.5%의 sucrose, 10~45ppm의 acetone 및 ethyl acetate, 60~240ppm의 methanol, ethanol 및 n-propanol을 함유한 용액을 model system 용액으로 사용하였다.

휘발성분의 정량

과실주스를 125ml용 가지달린 플라스크에 10g을 취하고 내부표준물질로 0.02% n-hexane 0.5ml을 넣고 무수 sodium sulfate 9g을 첨가하여 밀봉한 후 60°C의 항온기에서 10분간 방치한 뒤 정확하게 2ml의 headspace vapor를 gas chromatography에 주입하였다. 사용한 gas chromatography의 분석 조건은 Table 1과 같다.

동결건조

과실주스 10g을 가지달린 플라스크에 넣고 내부표준물질로 0.02% diethyl ketone 0.5ml을 넣은

Table 1. The operating conditions of GC for headspace volatiles analysis

Items	Conditions
Instrument	PYE-Unicom G.C 304
Column	8% Carbowax 20 M on acid washed glass(4m×3mm)
Detector	Flame Ionization Detector
Column temp.	60~150°C(3°C/min.)
Detector temp.	180°C
Carrier gas	N ₂ , 30ml/min.
Chart speed	5mm/min.

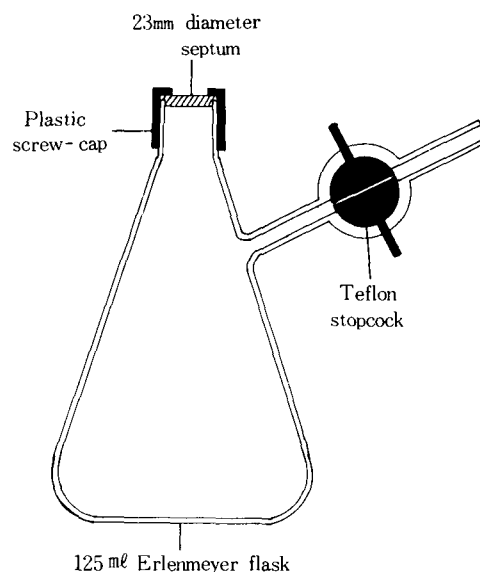


Fig. 1. Cross-sectional view of evacuation flask.

후 뚜껑을 연 상태로 -60°C에서 각기 시간을 달리하여 동결건조기(SB4, United Kingdom)에서 건조하였으며, 동결건조가 끝나면 증류수를 첨가하여 원래의 중량으로 맞춘 후 휘발성분정량법에 의하여 분석을 하였다. 동결건조 시간(hrs)은 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 12.0, 16.0, 20.0 및 24.0으로 구분하였으며, 사용한 플라스크는 Fig. 1과 같다.

결과 및 고찰

휘발성분의 정량

Fig. 2는 사과, 배, 감 및 참외 과실주스를 동결건조하지 않은 상태로 headspace vapor를 gas chromatography에 주입하였을 때의 chromatogram으로 4가지 과실주스 모두 비슷한 경향을 나타내었으며, peak의 검정은 표준물질의 retention time과 비교하여 확인하였다.

휘발물질의 양과 chromatogram 사이에 나타나는 결과들을 동결건조 중 휘발물질 보유력의 측정을 위한 gas chromatographic data로 사용할 수 있는지를 알아보기 위하여 순수한 과실주스만 사용한 것을 농도 100%로 하고 물에 대한 과실주스 농도를 25, 50, 75 및 100%로 구분하여 gas

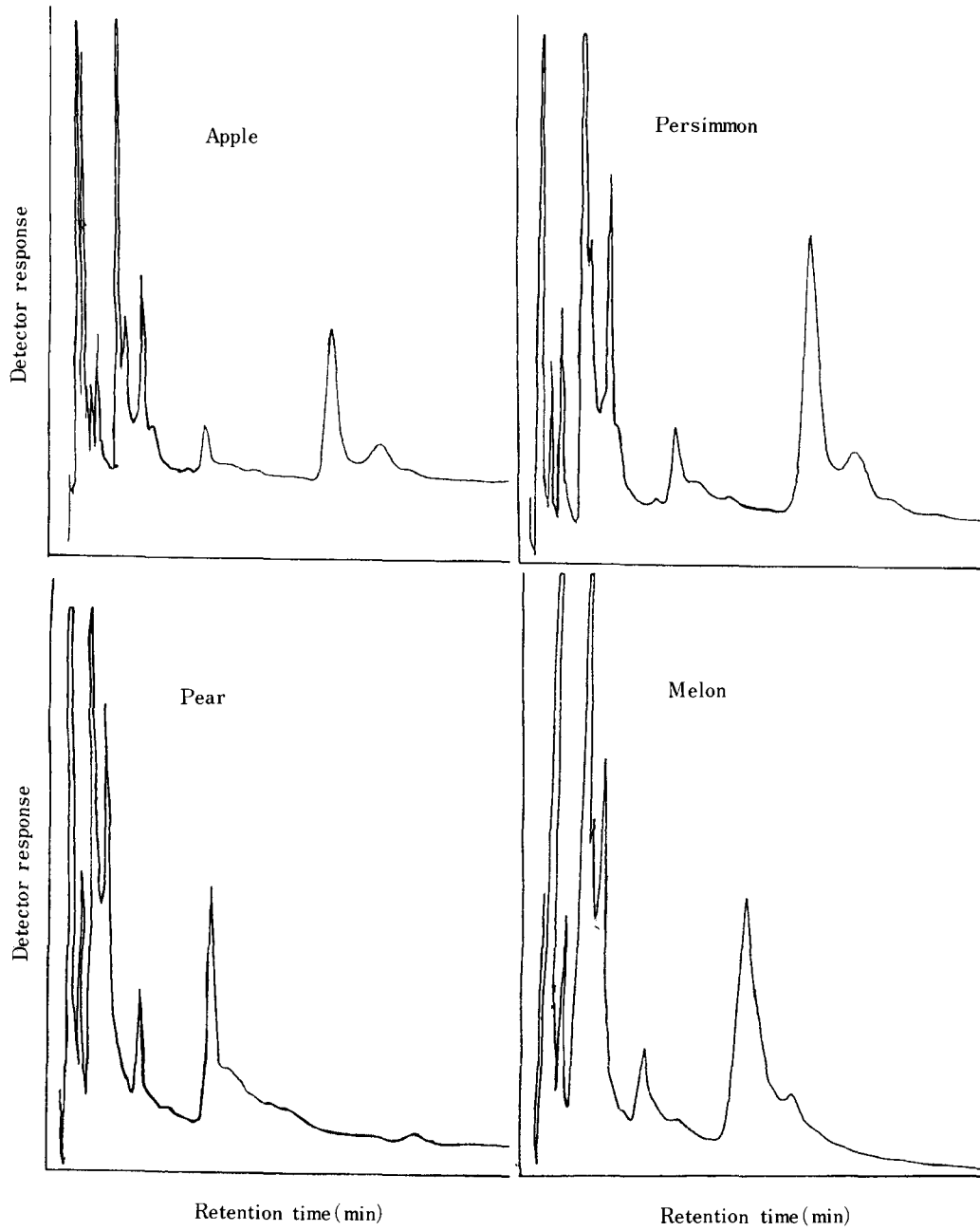
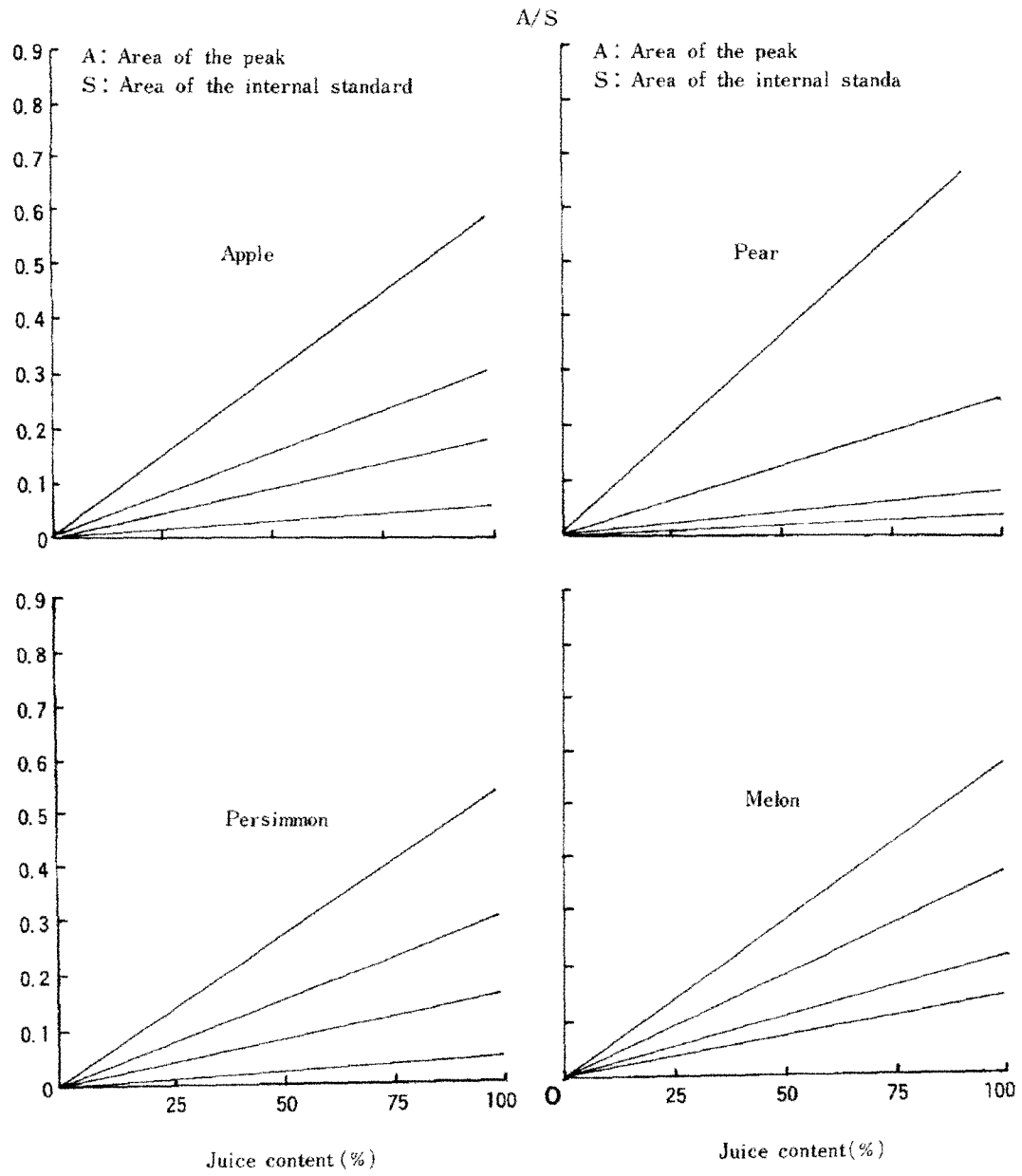


Fig. 2. Head-space gas chromatograms of apple, pear, persimmon and melon juices.



Standard GC response of apple, pear, persimmon and melon juices volatiles at different dilutions.

chromatography에 주입하였다.

이 때 농도는 15% sucrose 용액으로 조절하였으며, 내부표준물질로는 0.02% diethyl ketone 0.5 ml을 사용하였고, 내부표준물질의 면적에 대한 주요 4개 peak의 면적 비율을 plotting한 결과는 Fig. 3과 같았다.

즙스의 함량, 즉 농도를 증가시킴에 따라 나타나는 반응이 모두 직선관계를 나타내었기 때문에 보유력 변화를 알아보는 데 사용할 수 있었다. 이 때 기울기의 차이는 peak의 면적에 따라 다르게 나타났는데 면적이 가장 넓었던 peak 4가

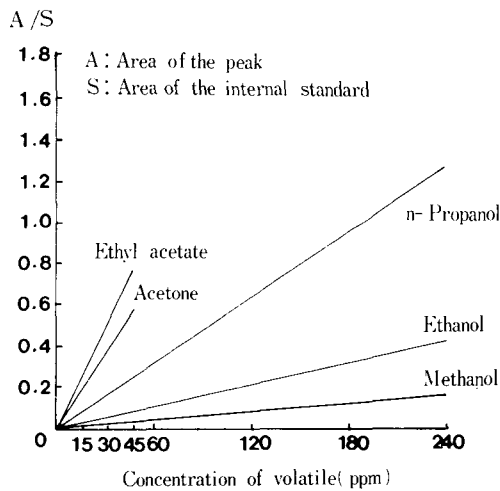


Fig. 4. Model system(2.5% pectin, 12.5% sucrose) at different content of volatile compound: relationship between amount of volatiles and GC response.

가장 큰 기울기를 가졌다.

과실즙스에 대하여 얻은 결과들을 확인하기 위하여, 대조 실험으로 행한 model system용액에 대하여도 과실즙스에 있어서와 같은 결과를 얻을 수 있는지를 알아보기 위하여 pectin과 sucrose의 농도는 일정하게 하고 다른 성분들의 농도를 달리하여 Fig. 4의 결과를 얻었다.

이 때 ethyl acetate 및 acetone은 15, 30 및 45 ppm으로 구분하였으며, n-propanol, ethanol 및 methanol은 60, 120, 180 및 240ppm으로 구분하여 model system 용액으로 사용하였다. Model sys-

tem 용액 역시 과즙에 있어서와 마찬가지로 휘발성분의 농도를 증가시킴에 따라 그 반응들도 역시 일정한 직선관계를 나타내었으며, acetone, ethyl acetate 및 n-propanol은 큰 기울기를 가진 반면, ethanol과 methanol은 완만한 기울기를 가졌지만 모두 직선관계를 나타내었기 때문에 과실즙스에 있어서와 마찬가지로 model system용액도 휘발성분의 보유력 측정 data로 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

동결건조중 휘발성분의 보유력

동결건조 중 휘발성분의 보유력 변화는 동결 시간을 달리하여 각 과실즙스에 대하여 동결건조하였을 때 휘발성분의 보유력변화를 조사하여 Table 2에 나타내었다. 동결건조는 0~24시간으로 구분하였으며, 동결건조를 하지 않았을 때의 보유력을 100으로 기준하여 시간별로 비교하였다.

Table 2에 나타난 사과즙스에 있어서의 결과를 살펴보면 0.5시간 건조하였을 때는 약 15~22% 정도의 보유력 감소를 보였으나, 1시간 동결건조시켰을 때는 약 43~62% 이상으로 그 보유력이 크게 감소하였다. 이와 같이 휘발성분의 보유력은 동결건조의 초기단계, 즉 1~2시간 사이에서 약 55~70%의 보유력을 상실함을 나타내었다. 그리고 12시간이 지났을 때는 78~87%의 보유력 감소를 보였으나, 16시간이 지났을 때는 보유력이 약간 증가하는 현상을 보였으며, 이는 16시간 정도 동결건조시키면 시료내의 모든 수분이 제거되는데, 이 때 chamber내의 휘발성분이 시료로 복귀하기 때문에 생기는 "Backflow" 현상일 것으로 생각된다. 4가지 과실즙스 모두가 비슷한 결과를 보였으며, 이는 Flink와 Karel¹⁰⁾, Rulkens와 Thijssen 등¹¹⁾의 결과와도 일치하였다.

한편 pectin의 초기 함량을 2.5%로 일정하게 하고, sucrose의 농도를 달리하여 acetone과 ethyl acetate는 25ppm, methanol, ethanol 및 n-propanol은 125ppm을 함유한 model system에 대한 동결건조 중 휘발성분의 보유력 변화의 결과는 Table 3과 같았다.

이 때 sucrose의 농도는 2.5, 12.5 및 22.5%로

Table 2. Trend of volatile loss in apple, pear, persimmon and melon juices subjected to freeze drying at different times

Fruit juices	Freeze drying time(hrs)	Water loss(%)	Volatile retention(%)			
			Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
Apple juice	0	0	100	100	100	100
	0.5	22.7	81	78	83	85
	1.0	26.1	43	38	40	57
	2.0	45.3	35	30	45	45
	4.0	53.5	27	22	28	30
	8.0	70.0	16	14	15	26
	12.0	86.6	13	14	15	22
	16.0	95.7	24	25	19	32
	20.0	100.0	18	15	15	15
	24.0	100.0	16	14	12	11
Pear juice	0	0	100	100	100	100
	0.5	33.3	85	76	84	83
	1.0	35.4	40	40	60	58
	2.0	58.7	35	34	45	43
	4.0	63.6	22	24	28	35
	8.0	89.5	18	16	19	22
	12.0	98.5	13	13	15	18
	16.0	99.8	20	22	18	25
	20.0	100.0	20	15	20	14
	24.0	100.0	11	14	14	10
Persimmon juice	0	0	100	100	100	100
	0.5	36.7	85	80	79	82
	1.0	60.4	50	55	52	49
	2.0	66.8	37	32	40	39
	4.0	68.8	25	23	29	21
	8.0	88.2	16	18	20	18
	12.0	92.6	15	12	17	16
	16.0	97.5	22	24	25	28
	20.0	100.0	17	20	19	21
	24.0	100.0	16	17	15	16
Melon juice	0	0	100	100	100	100
	0.5	35.4	83	80	81	85
	1.0	40.2	46	44	40	50
	2.0	65.7	38	33	40	41
	4.0	71.5	25	27	22	29
	8.0	90.3	18	14	16	20
	12.0	95.8	14	15	12	17
	16.0	99.2	25	22	26	28
	20.0	100.0	15	17	16	16
	24.0	100.0	14	17	15	18

Table 3. Trend of volatile loss in model systems containing a different sucrose concentration during freeze drying

Initial content		F.D.T.* (hrs)	Water loss (%)	Volatiles retention(%)				
Pectin (%)	Sucrose (%)			Acetone	Ethyl acetate	MeOH	EtOH	n-Propanol
2.5	2.5	0	0	100	100	100	100	100
2.5	2.5	0.5	33.3	93	89	80	85	91
2.5	2.5	2.0	58.7	60	60	40	53	77
2.5	2.5	4.0	63.6	17	15	10	17	27
2.5	2.5	8.0	89.5	3	3	—	3	10
<hr/>								
2.5	12.5	0	0	100	100	100	100	100
2.5	12.5	0.5	29.0	75	70	69	65	77
2.5	12.5	2.0	60.2	60	65	55	60	68
2.5	12.5	4.0	79.6	23	18	10	20	36
2.5	12.5	8.0	96.8	10	13	10	15	26
<hr/>								
2.5	22.5	0	0	100	100	100	100	100
2.5	22.5	0.5	27.0	96	97	94	98	95
2.5	22.5	2.0	55.0	50	52	50	53	68
2.5	22.5	4.0	82.5	29	25	20	33	51
2.5	22.5	8.0	93.6	27	24	10	27	42

*F.D.T. means freeze drying time.

구분하여 4시간 동결건조시켰을 때의 acetone 경우는 sucrose의 양이 2.5% 일 때 휘발성분의 보유력이 17%이던 것이 sucrose의 함량을 12.5%로 증가시켰을 때는 23%까지 그 보유력이 증가하였고, 22.5%로 증가시켰을 때는 거의 30%까지 보유력이 증가함을 나타내었다.

Ethyl acetate, methanol, ethanol 및 n-propanol도 acetone의 경우와 비슷한 경향을 보였는데, 이는 고형물, 즉 sucrose의 함량이 증가함에 따라 그 보유력도 증가한다는 사실을 알 수 있었다. 이는 Saravacios와 Moyer가 포도주스를 진공건조하였을 때 glucose의 함량을 10%에서 50%로 증가시키기에 따라 휘발성분의 보유력이 약 2배 가까이 증가한다는 결과¹⁷⁾와 일치하였다. 또한 많은 연구자들이 동결건조 중 휘발물질 화합물의 보유력에 있어서, 초기 고형물 농도의 중요성에 대하여 많은 연구를 하였는데, Chirite와 Thijssen 등은 10~20% 사이의 고형물 농도에 있어서 고형물의 농도가 증가함에 따라 휘발 성분의 보유

력도 함께 증가하지만 고형물의 농도가 25% 이상이 되면 휘발성분의 보유력에 더 이상의 영향을 미치지 않는다고 보고^{8,18)} 하였다.

과실주스에 있어서 나타났던 “Backflow”현상을 확인하기 위하여 model system용액에 대하여 동결시간을 달리하여 동결건조 시켰을 때 Table 4와 같은 결과를 얻었는데, 과실주스에 있어서와 마찬가지로 시료중의 수분이 거의 제거되는 16시간 경에 “Backflow”현상이 일어났으며, 일정 시간이 지나면 “Backflow”현상도 점차적으로 중지되었고, 그 이후는 건조시간을 증가시켜도 “Backflow”현상은 일어나지 않고 20시간이 경과하였을 때 휘발성분의 보유력이 감소함을 나타내었는데, 이는 Capella 등¹⁹⁾의 결과와 일치하였다.

동결건조한 각 과실주스에 있어서의 휘발성분 보유력 수준

동결시간과 압력(24시간, 0.05mmHg)을 동일하게 하여 급속동결로 각 과실주스를 동결건조

Table 4. Volatile retention levels in different juices during freeze drying(24 hrs)

Fruit juices	Dry matter (%)	Volatile compounds					
		Total area	Volatile retention(%)				
			Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Total
Apple	13.5	0.45	58	10	17	31	35
Pear	16.9	1.14	76	8	19	27	18
Persimmon	15.9	0.79	58	7	20	33	39
Melon	13.8	0.86	64	18	24	38	13

Total area means the peak area before drying.

하였을 때 그 보유력의 변화를 Table 4에 나타내었다.

과실즙의 성질에 따라 각각 다른 보유력 변화를 보였는데, 건조 전 peak의 면적이 높았던 배즙과 참외즙의 경우에 더 큰 보유력 변화를 나타내었으며, 이는 Capella 등¹⁹⁾의 건조 전 휘발물질의 함량이 높았던 과실즙에 있어서 보유력 손실이 많았던 결과와도 같았다. 한편 휘발성분의 초기농도에 따른 휘발성분의 보유력 변화는 휘발성분의 초기농도를 달리한 model system 혼합물에 대하여는 Fig. 5와 같이 초기농도가

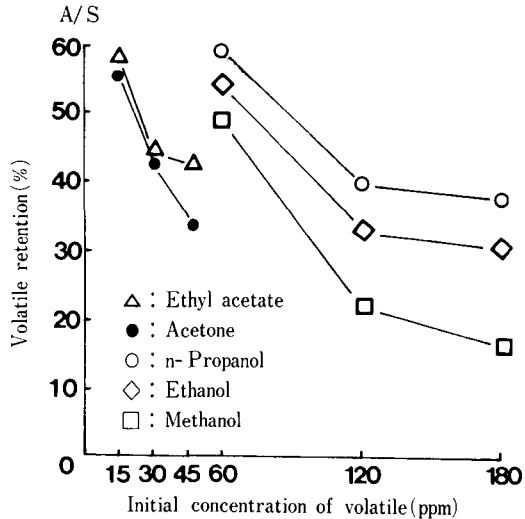


Fig. 5. Volatile retention in freeze drying model system(2.5% pectin 12.5% sucrose containing a different initial concentration of volatiles.

증가할수록 그 보유력은 감소하였는데, 이는 용해된 휘발성분이 조직의 틈새농도를 소성화시키는 이유 때문에 확산계수가 증가함에 따라 보유력이 감소한다는 Karel 등과 Massaldi의 결과^{20,21)}와 일치하였다.

Chamber내의 압력과 동결속도가 휘발성분의 보유력에 미치는 영향

Chamber내의 압력과 동결속도가 과실즙의 동결건조시 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 진공도가 다른 두가지의 펌프로써 압력을 0.1mmHg, 0.05mmHg로 구분하였으며, 동결속도는 완만동결과 급속동결 두 경우로 나누었다. 주요 peak 4개로 보유력 변화를 비교해보면 peak 1 보다는 peak 4에 있어서, 0.1mmHg 압력에서 보다 0.05mmHg로 압력을 낮추었을 때가 더 큰 보유력의 변화를 나타내었으며, 4가지 과실즙에 있어서는 비슷한 변화를 나타내었는데, 이는 Flink와 Karel 등¹⁰⁾의 커피에 대한 연구 결과와 같이 압력이 낮아질수록 휘발성분의 보유력도 함께 증가함을 알 수 있었으며, Sauvageot 등²²⁾의 결과와도 비슷하였다. 또한, 동결속도가 휘발성분의 보유력에 대한 영향은 급속동결과 완만동결로 구분하여 동결건조한 결과를 Table 5에 나타내었다.

급속동결에 있어서 보다는 완만동결에 있어서 휘발성분의 보유력 증가율이 높았으며, 이는 다른 연구자들¹⁻⁵⁾의 결과와 일치하였고, 또한 Flink와 Karel 등²³⁾이 동결 속도를 다르게 하였을 때 mal-

Table 5. Retention levels freeze drying samples different freezing rate and chamber pressure at -65°C

Fruit juices	Freezing	Chamber pressure(mmHg)	Volatile retention(%)			
			Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
Apple	Quick*	0.1	4	5	19	25
		0.05	15	8	33	54
	Slow**	0.1	4	7	17	26
		0.05	17	12	35	59
Pear	Quick	0.1	3	6	17	21
		0.05	7	10	30	47
	Slow	0.1	5	7	20	24
		0.05	10	15	35	53
Persimmon	Quick	0.1	5	6	20	20
		0.05	15	16	37	47
	Slow	0.1	6	8	21	25
		0.05	18	19	41	54
Melon	Quick	0.1	7	10	16	30
		0.05	20	34	25	56
	Slow	0.1	8	15	24	36
		0.05	25	39	35	64

*Quick means the reaching time quickly untill the zone of maximum ice crystal formation.

**Slow means the reaching time slowly untill the zone of maximum ice crystal formation.

tose에 의한 2-propanol의 보유력 변화에 어떤 영향을 미치는가에 대한 연구 결과와도 같았지만, 이들은 완만동결이 급속동결보다 2~3배 정도 많은 보유력의 변화를 나타낸다고 한 보고와는 다르게 본 실험에서는 적은 보유력의 변화를 보였다.

시간 사이에서 일어났다. 휘발성분의 보유력은 초기 고형물의 함량이 많을수록 높았다. 동결속도가 빠를 때보다는 늦을 때가 휘발성분의 보유력이 높았으며, 높은 압력에서보다 낮은 압력에서 높았다.

요 약

과실주스와 같은 자연 생산물의 동결건조에 있어서 가공처리중 휘발성분의 보유력 변화를 알아보기 위하여 headspace gas chromatography 기술의 특징을 이용하여 동결건조 속도, 초기 고형물의 함량 및 압력 등이 어떠한 영향을 미치는가에 대한 실험결과는 다음과 같다. 동결건조 속도가 휘발성분의 보유력에 대한 영향은 현저하였으며, 동결시간이 길수록 뚜렷하였다. 동결건조 제품에서 휘발성분의 보유력은 동결에 의해 영향을 받았다. 동결건조 조건하에서 가장 많은 휘발성분의 손실은 동결건조 초기단계, 즉 1~2

문 헌

1. Thijssen H. A. C. and Rulkens W. H. : Retention of aroma in drying. *Food Ingenieur*, **80**, 45(1968)
2. King C. J. : Freeze drying of food stuffs. *Critical Review of Food Technol.*, **1**, 379(1970)
3. Rulkens W. H. : Phenomena controlling the retention of volatile aromas in freeze drying food liquids. *Food Sci. Technol.*, (1974)
4. Rey L. and Bastien M. C. : Freeze drying of foods. Ed. Natl. Acad. Scu. Res. Council, Washington. D. C. 189(1962)
5. Flink F. M. and Labuza T. P. : Retention of 2-propanol at low concentrations by freeze drying carbohydrate solutions. *J. Food Sci.*, **37**, 617(1972)

6. Kayaert G., Tobbag P., Mass E., Flink J. and Karel M. : Retention of volatile organic compounds in a complex freeze dried food gel. *J. Food Technol.*, **10**, 11(1975)
7. Flink J. and Karel M. : Retention of organic volatiles in freeze dried solutions of carbohydrate. *J. Agri. Food Chem.*, **18**, 295(1970)
8. Thijssen H. A. C. : Flavor retention in drying pre-concentrated food liquids. *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **21**, 372(1971)
9. Flink J. : Sixiemes Cours Internationaux De Lyophilisation Et de Technologic Moderne. Burgenstock, 17(1973)
10. Flink J. M. and Karel M. : Effect of process variables on retention of volatiles in freeze drying. *J. Food Sci.*, **35**, 444(1970)
11. Rulkens W. H. and Thijssen H. A. C. : Retention of model aromas in freeze drying slabs of maltodextrin. *J. Food Technol.*, **7**, 95(1972)
12. Batholmai G. B., Brennan J. G. and Jowitt R. : Mechanisms of volatile retention in freeze drying. The contribution of adsorption. Proc. IV Int. Congress Food Sci. Technol., **4**, 169(1974)
13. Menting L. G., Hoogstads B. and Thijssen H. A. C. : Diffusion coefficients of water and organic volatiles in carbohydrate-water system. *J. Food Technol.*, **5**, 111(1970)
14. Flink J. M. and Geil-Hansen F. : Retention of organic volatiles in freeze dried carbohydrate solution : Microscopic observations. *J. Agri. Food Chem.*, **20**, 69(1972)
15. Karel M. and Flink J. M. : Theoretical approach to choosing process conditions giving optimal flavor quality in freeze dried foods. Proc. IV Intl. Congress Food Sci. Technol., **4**, 175(1974)
16. Flink J. M., Geil-Hansen F. and Karel M. : Microscopic investigations of the freeze drying of flavor containing model food solutions. *J. Food Sci.*, **38**, 1174(1974)
17. Saravacios G. D. and Moyer J. C. : Volatility of some aroma compounds during vacuum-drying of fruit juices. *Food Technol.*, **22**, 89(1968)
18. Karel M. and Chirite J. : Volatile retention during drying of protein solutions. *Cryobiology*, **11**, 107(1974)
19. Capella P., Lercker G. and Lerici R. : Aroma retention during freeze drying of fruit juices. Proc. IV Int. Congress Food Sci. Technol., **4**, 235(1974)
20. Karel M. and Chirife J. : Contribution of adsorption to diffusion in a freeze dried food models containing PPV. *J. Food Sci.*, **38**, 768(1973)
21. Massaldi H. A. and King C. J. : Volatiles retention during freeze drying of orange juice. *J. Food Sci.*, **39**, 445(1974)
22. Sauvageot F., Beley P., Marchand A. and Simatos D. : Symposium on surface reactions in freeze dried systems. Int. Inst. of Refrigeration. Paris, (1969)
23. Flink J. M. and Karel M. : Mechanisms of retention of organic volatiles in freeze dried systems. *J. Food Technol.*, **7**, 199(1972)

(1990년 7월 14일 접수)