

역삼투막 공정을 이용한 사과주스의 효율적인 농축공정에 관한 연구

허상선 · 최용희

경북대학교 식품공학과

Studies on the Efficient Concentration Process of Apple Juice with Reverse Osmosis Process

Sang-Sun Hur and Yong-Hee Choi

Department of Food Engineering, Kyungpook National University

Abstract

Membrane separation technology with polymeric membranes for the effective separation and energy conservation has emerged to be a new technology for separation in recent years. In this research, the reverse osmosis process was applied to the concentration process of clarified apple juices. The changes of concentration and permeate flux of apple juice in this process were measured at different membrane characteristics, operating pressures, temperature and flow rate. And the changes of quality were also measured at different pressures. The prediction model for the permeate flux based on these data was established. Generally, the osmotic pressure increased as the concentration of the feed increased in the RO process, which caused a reduction of permeate flux. The changes of permeate flux were not much dependent on temperature and flow rate, but very much dependent on pressure. The most effective factor in increased permeate flux was found to be the operating pressure, followed by temperature and flow rate. The final prediction model for the permeate flux was developed by the SPSS[®] computer program. The result showed that recovery of sugar was not affected by processing pressures, but the percentage recovery of total flavor was increased with increasing pressure.

Key words: apple juice, reverse osmosis, permeate flux, prediction model, quality analysis.

서 론

최근 효과적인 분리와 에너지 절약을 위한 분리공정의 첨단기술로 등장한 방법은 고분자 분리막을 이용한 기체 및 액체 혼합물을 분리하는 방법이다^{1, 2}. 식품산업에 있어서 열변성이 문제가 되는 분야에서는 종래의 열을 이용한 증발 농축법 대신에 역삼투법을 응용하여 농축하는 방법이 제품의 품질향상을 위하여 훨씬 효과적이라고 생각된다. 이러한 역삼투법을 식품분야에 적용시킬 경우 첫째, 상변화가 없이 조작이 가능하므로 에너지 비용을 절감할 수 있다. 둘째, 가열하지 않으므로 가열취가 생기지 않으며 색소의 분해, 갈변 등이 일어나지 않고 영양가의 손실을 최대도로 줄일 수 있다. 셋째, 중발공정이 없기 때문에 휘발성분의 손실이 적어 양호한 향기를 갖게 할 수 있다는 장점이 있다^{3, 4}. 식품의 경우 그 구성성분이 매우 다양하며 또 서로 다른 성질을 갖고

있어 앞으로 많은 연구가 이루어져야 하며 새로운 식품소재개발, 공정개선, 비용절감 및 품질개선 등을 고려한다는 의미에서 막분리 기술의 응용 및 이에 관련된 응용연구는 활발히 이루어져야 할 것이다.

이에 본 연구에서는 역삼투법을 이용한 과일주스의 농축에 있어서 역삼투공정의 기본적인 투과 메커니즘을 토대⁵로 막모듈과 공정내에 흐르는 유체의 특성을 고찰함과 동시에 고품질의 농축주스 생산공정을 확립하는데 그 목적이 있다. 또한 공정전체의 물질이동 현상으로부터 공정의 성능에 영향을 미치는 압력, 온도 등의 조작변수들 사이에 상호관계를 일반화시키는 모델을 유도하여 역삼투공정의 기초자료로 제시하고자 한다.

재료 및 방법

재료 및 사과주스의 조제

본 연구에 사용한 사과는 1991년 10월에 경북 군위 군에서 부가가치를 효율적으로 높이기 위해 상품적 가치가 떨어지는 낙과 및 부패된 후지, 홍옥 사과를 대량구입하여, 믹서로 파쇄한 후 여과포에 담아 착즙하고 정

Corresponding author: Yong-Hee Choi, Department of Food Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

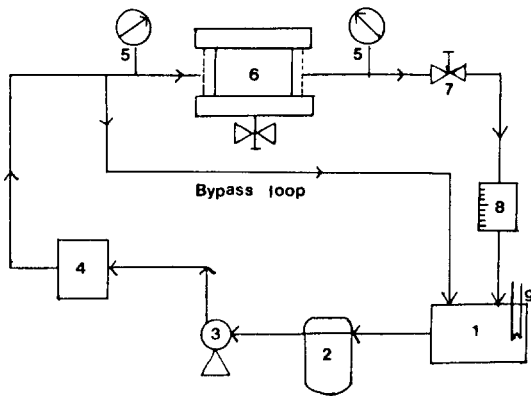


Fig. 1. Schematic diagram of R.O. experimental system

- 1. Feed tank
- 2. Prefilter
- 3. Pump
- 4. Damper
- 5. Pressure gauge
- 6. Module
- 7. Relief valve
- 8. Flowmeter
- 9. Temp. controller

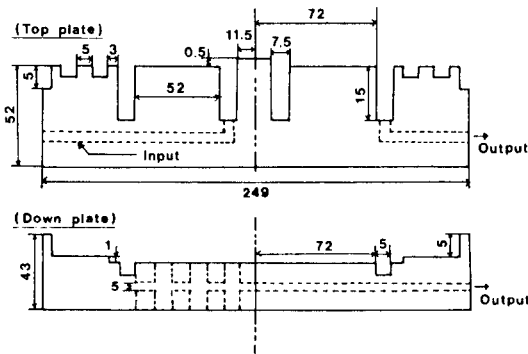


Fig. 2. A front view of inner construction in disk type module (unit:mm)

제된 팩틴 분해효소(0.003%, w/v, ultrazym 100, Schweizerische Ferment AG)를 첨가하여 본 실험에 사용하였다.

역삼투 농축공정 시스템

사과즙 농축공정은 Fig. 1에 나타난 바와 같은 batch system을 사용하였다. 본 실험에 사용한 feed tank는 stainless steel계 항온조로 냉각수 line과 순환 열교환기를 사용하여 feed tank 내의 온도를 일정하게 유지시켰으며 펌프 도입구에 5µm용 섬유 예비여과기(Gen. Elec. Co., U.S.A.)를 설치하여 feed tank 내의 불순물 및 막의 오염을 방지하였다. 예비여과기 및 펌프를 거친 용액은 일정한 압력으로 고압작동시 진동을 완화시켜주는 damper를 통해 막모듈로 급송하였고 막모듈은 내압성과 부식성을 고려하여 stainless steel(SUS316)로 제

Table 1. The specification of the membrane module

Membrane type	Spiral-wound module
Material	Aromatic polyamide(T.F.C)
Recommended operating conditions	pH range : 2-11 C : 0-60C Psi : 0-1000 Psi
Salt rejection	99.1%
Dimension(inch)	Diameter : 1.5 Length : 12.6

Table 2. The operating conditions of HPLC for sugar analysis in apple juice

Items	Condition
Column	Sugar-PAK 1
Column temp.	90C
Detector	Model 401 Refractometer
Mobile phase	H ₂ O (deionized)
Flow rate	0.5 ml/min
Injection volume	4 µl
Chart speed	0.25 cm/min

작된 것을 사용하였다. 막을 통과한 용액은 relief valve를 통과한 후 유량계로 유량을 조절하여 feed tank 내로 환류시켰다.

막모듈

본 실험에 사용한 test cell은 Fig.2에 나타난 바와 같이 cell 내부의 dead space를 최대한으로 줄이고자 원형의 평판형으로 윗 cell과 아래 cell의 길밀성을 위해 요철형으로 제작하였는데 윗 cell의 내부 O-ring은 막의 길밀성을 위해, 바깥쪽 O-ring은 용액의 누수를 방지하기 위해 부착하였으며 특히 아래 cell의 경우 방사형 형태의 홈을 0.5 mm 간격으로 일정하게 파서 막을 통과한 용액의 흐름을 원활하게 하였다. 모듈의 지지대는 고압시 안정성을 고려하여 두께 2.5 cm, 총길이 52.5 cm의 강철 판으로 제작하여 유압식 자기로 고정하였고 cell 내의 막 지지부는 다공성 stainless steel(pore size 5µm) 철망 3장을 겹쳐서 사용하였다.

막특성

본 연구에 사용한 막은 Film Tech.사 제품인 FT-30 composite로 막의 특성 및 dimension은 Table 1에 나타내었다. 사과청징액 10l을 취해 30~60 kg/cm²까지 10 kg/cm² 간격으로 온도는 10, 20, 30C, 유량은 2, 5 l/min로 막의 유효면적은 0.033m²로 하여 실험하였다. 각 공정이 끝난 후 0.1% NaOH 용액으로 시스템전체를 세척하고 15~30분 동안 증류수로 다시 세척한 후 초기증류수의 투과량과 비교하였으며 이때 일정한 투과량을 나타내었다.

Table 3. The operating conditions of GC for headspace volatiles analysis

Items	Condition
Column	10% PEG 20M on Chronosorb W 3.0 mm I.D.×3m, glass
Temp. program	60C (30C/min)-195C (30 min)
Detector	F.I.D.
Carrier gas	Nitrogen, 30 ml/min
Injection port temp.	210C
Detector temp.	210C
Chart speed	0.25 cm/min

Table 4. Coefficient values and R-square for the prediction model of permeate flux on the change of operating perssure

Flow rate (l/min)	Temperature (C)	Coefficient vlaues		R-square
		A ₁	A ₂	
2	10	0.099	0.114	0.954
	20	0.093	0.815	0.966
	30	0.096	0.992	0.943
5	10	0.104	0.226	0.992
	20	0.102	1.045	0.998
	30	0.122	0.487	0.989

시료, 농축액 및 투과액의 성분변화 분석

막의 특성, 시료의 조성 및 공정변수에 따른 사과주스 투과액 및 농축액의 성분 함량변화 분석은 다음과 같이 하였다.

당도는 20C 에서 Abbe 굴절계를 사용하여 brix도도 표시하였다. 당분석은 투과액 및 농축액을 각각 10 ml 취하여 metaphoshoric acid 100 ml에 녹인 후 암소에서 1.5시간 혼들어 추출하여 whatman No.2 filter paper 및 0.45 μm membrane filter로 여과한 것을 SEP-PAK_{C18} Cartridge(Waters Associate, U.S.A.)를 통과시킨 다음 Waters model 246 High performance liquid chromatograph를 사용하여 분석하였고, 이때 분석조건은 Table 2와 같았다. 향기분석은 각 시료 20 ml을 50 ml의 삼각플라스크에 밀봉하여 50C 의 항온조에서 20분간 정지한 후 headspace을 1 ml을 취해 Shimadzu gas chromatograph (GC-6A)로 분석하였으며 total flavor의 량은 원 사과청 정액과 각 농축액, 투과액의 면적을 비교하여 %로 나타내었다. 이때 분석조건은 Table 3과 같았다.

투과유속의 예측모델

역삼투막을 이용한 농축공정에서 공정변수인 압력 및 온도의 변화에 따른 투과유속에 주 모델식은 SPSS 통계 package중 regression program을 이용하여 다중회귀분석을 하여 오차가 적은 범위내에서의 적합한 예측모델 식을 수립하였다.

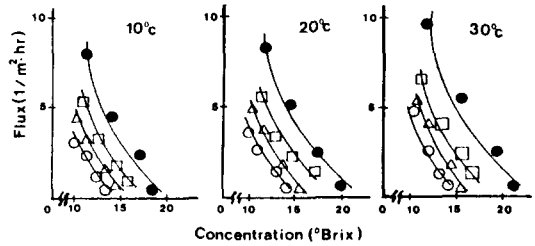


Fig. 3. Flux as a function of feed concentration, using FT-30 composite membrane

(flow rate: 5 l/min)
 ○: 30 kg/cm², △: 40 kg/cm², □: 50 kg/cm², ●: 60 kg/cm²

결과 및 고찰

농도변화에 따른 투과유속의 변화

유량속도가 5 l/min 일 때의 각 압력변화에 따른 농도 및 투과유속의 변화는 Fig. 3에 나타낸 바와 같았다. 일반적으로 역삼투공정동안 주스용액의 농도가 증가할수록 삼투압이 증가하여 투과유속의 감속을 초래하게 되는 데 Fig. 3에서 보는 바와 같이 낮은 압력하에서는 투과유속이 매우 낮게 나타났으며 시간이 지남에 따라 막 자체의 fouling 및 농도분극현상으로 인한 급격한 flux의 감소를 나타내는 경향을 보였다. 전반적으로 낮은 온도 (10C)에서는 압력(30~50 kg/cm²)차에 따라 flux의 증가율이 다소 낮은 경향을 나타냈으나 시료온도가 높을수록 압력변화에 따른 flux의 변화가 현저하게 증가됨을 알 수 있었다.

사과주스 농축에 대한 고찰

공정압력: 일정 유속하에서 공정압력을 30, 40, 50, 60 kg/cm²로 변화시키면서 flux를 측정할 후 각각의 유량과 온도에 따라 측정된 실험 데이터로부터 압력과 투과유속과의 상관관계를 아래와 같은 수식으로 표현하였다.

$$F = A_1(P) + A_2 \tag{1}$$

여기서

- F : permeate flux(l/m²·h)
- P : operating pressure(kg/cm²)
- A₁, A₂ : coefficient values

(1)식을 회귀분석하여 각 유량과 온도에 대한 모델식의 계수값을 구해 Table 4에 나타내었다. 실험값과 모델값을 유속 5 l/min에서 plot한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 공정압력이 높아지면 투과유속이 현저하게 증가함이 보이며 공정압력이 40 kg/cm²에서 60 kg/cm²로 가해지면 투과유속은 거의 1.5배 정도 증가하였다.

공정온도 및 공급액 유량: 공정온도를 10, 20, 30C 로

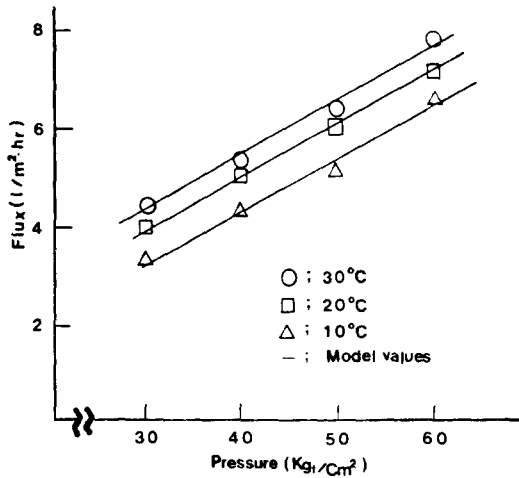


Fig. 4. Comparison between experimental and model flux values at different pressures (flow rate: 5 l/min)

고정시켜 투과유속을 측정된 결과를 model값과 함께 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 공정온도가 높아짐에 따라 투과유속이 증가함을 보이나, 공정압력에 대한 영향보다는 큰 영향을 미치지 못하였으나 60 kg/cm² 압력하에서는 투과유속이 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 이들 실험치로부터 공정온도가 투과유속과의 관계를 다음과 같은 수식으로 표현하여 각 압력과 유량에 대한 모델식의 계수값을 구해 Table 5에 나타내었다.

$$F = A_3(T) + A_4 \quad (2)$$

여기서,

- F : permeate flux(l/m²·h)
- T : operating temperature(C)
- A₃, A₄ : coefficient values

공급액 유량에 대한 투과유속을 측정된 결과는 Fig. 6에 나타내었는데, 이는 다른 두 변수(압력, 온도)보다 투과유속에 가장 적은 영향을 미치는 것으로 나타내었다. 따라서 본 연구에서 투과유속을 높이는 요인으로는 공정압력, 온도, 공급유량의 순이었다.

투과유속의 예측모델 : 공정압력, 온도에 대한 투과유속의 관계를 다음과 같은 수식으로 나타냈으며, 이때 상관계수(R=0.906)는 높은 값을 나타내었다.

$$F = A_1(P) + A_2(T) + A_3 \quad (3)$$

여기서,

- F : permeate flux(l/m²·h)
- P : operating pressure(kg/cm²)
- T : operating temperature(C)
- A₁, A₂, A₃ : coefficient values

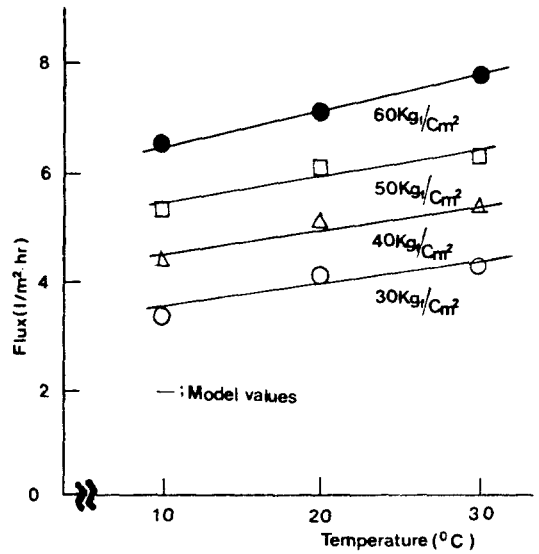


Fig. 5. Comparison between experimental and model flux values at different temperatures (flow rate: 5 l/min)

Table 5. Coefficient values and R-square for the prediction model of permeate flux on the change of operating temperature

Pressure (kg/cm ²)	Flow rate (l/min)	Coefficient values		R-square
		A ₃	A ₄	
30	2	0.052	2.650	0.983
	5	0.040	3.147	0.951
40	2	0.047	3.110	0.928
	5	0.040	4.047	0.953
50	2	0.052	4.323	0.912
	5	0.053	4.867	0.926
60	2	0.046	5.540	0.991
	5	0.067	5.930	0.992

(3)식에 대한 각 모델식의 계수값은 Table 6에 나타내었다.

성분변화 분석

당분석 : 본 실험에 사용한 10°brix 사과즙의 과당, 포도당, 자당의 평균함량은 4.74, 2.95, 1.27%이었다. Table 7은 유속 5l/min, 온도 20C 일 때의 각 압력차에 따른 농축액의 당함량을 나타내었다. Table 7에 나타난 바와 같이 과당과 포도당은 막을 통한 순실이 자당보다 다소 높은 경향을 나타내는데 이는 막공극 및 분자량의 차이에 기인한 것으로 사료되어진다. 전반적으로 압력변화에 따른 당성분의 변화는 큰 차이 없이 전 압력에 걸쳐 전체적으로 높은 회수율을 나타내었다.

향기성분 : 역삼투 공정에 의한 과일즙의 농축에 있어서 중요한 점은 휘발성 성분의 적절한 회수율이 가장

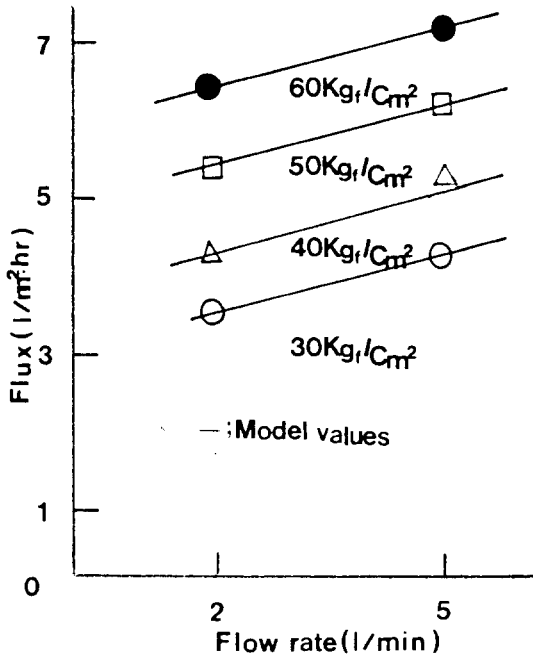


Fig. 6. Comparison between experimental and model flux values at different flow rate (temp.: 20C)

큰 관점이다. 따라서 본 연구에서는 유속 5l/min, 온도 20C 에서 각 압력변화에 따른 향기성분의 변화를 Table 8에 나타내었다. 일반적으로 농축 공정동안 유속용액의 삼투압이 증가하는데 이러한 유속용액의 삼투압증가는 작동압력과 삼투압의 차이를 감소시키는데 이로 인해 막을 통해 투과액 방향으로 휘발성 향기성분이 통과된다. 따라서 Table 8에 나타난 바와 같이 압력이 증가할수록 향기성분의 회수율이 증가함을 보였다.

요 약

최근 효과적인 분리와 에너지 절약을 위한 분리공정의 첨단기술로 등장한 방법은 고분자 분리막을 이용한 막 분리 기술이다. 따라서 본 연구에서는 청징한 사과주스를 역삼투막 공정을 이용하여, 막의 특성, 공정압력, 온도, 유량 등의 변화에 따른 농도변화 및 투과유속을 측정하여 예측모델식을 수립하고, 품질변화 분석에 관하여 실험한 바 그 결과는 다음과 같았다. 일반적으로 역삼투공정 동안 유속농도가 증가할수록 삼투압이 증가하여 투과유속이 감소하는 경향을 나타냈으며, 온도, 유량의 변화에 따른 투과액 속도는 큰 변화가 있었으나 압력에 따른 투과액 속도는 선형적으로 증가함을 보였다. 따라서 투과유속을 높이는 요인으로는 공정압력, 온도, 농도유량의 순이었다.

투과액 유속에측 모델식은 SPSS[®] computer program

Table 6. Coefficient values of and R-square for the final model

Coefficient values of a model			R-square
A ₁	A ₀	A ₃	
0.102	0.049	-0.388	0.906

Table 7. Recovery percentage of sugar compounds in concentrated juice using FT-30 composite at 20°C

Pressure (kg/cm ²)	Fructose (%)	Glucose (%)	Sucrose (%)
30	93.4	92.5	95.5
40	93.2	92.4	95.4
50	93.6	92.3	95.7
60	93.4	92.5	95.6

Table 8. Recovery percentage of flavor compounds in concentrated juice using FT-30 composite at 20°C

Pressure(kg/cm ²)	Total flavor volatiles(%)
30	62.6
40	77.2
50	84.3
60	89.7

을 이용하여 가장 오차가 적은 범위에서 최종적인 예측 모델식을 얻었다. 압력변화에 따른 당·향기성분의 변화는 당의 경우 각 압력차에 따라 큰 차이가 없이 평균 93.8%의 회수율을 보였으며 향기성분의 경우 압력이 높을수록 회수율이 증가함을 보였다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 한국음식문화원 (주)미원 부설연구비로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

문 헌

- Bungay, P.M., Consdale, H.K. and de Pinho, M.N.: *Synthetic Membranes*; Science, Engineering and Applications. D. Reidel Publishing, p.307(1983)
- Maccarthy, D.: *Concentration and Drying of Foods*. Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, p.273(1985)
- Meares, P.: *Membrane Separation Processes*. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, p.114(1976)
- MacBean, R.D. and Smith, B.R.: Reverse Osmosis in Food Processing. *Food Technol., in Australia*, January, p.247(1977)
- Sourirajan, S.: *Reverse Osmosis/Ultrafiltration Process Principles*. National Research Council of Canada, p.472 (1985)
- Katchalsky, A. and Curran, R.F.: *Non Equilibrium Thermodynamics in Biophysics*. Harvard university Press.

- p.344(1965)
7. Josson, G.: Concentration Polarization in a Reverse Osmosis test cell. *Desalination*, 21, p.105(1977)
 8. Belfort, G. and Altera, F.W.: Towar an inductive Understanding of Membrane Fouling. *Desalination*, 47, p.59 (1983)
 9. Matsuura, T., Baxter, A.G.: Studies on Reverse Osmosis fo Concentration of Fruit Juices. *J. Food Sci.*, 39, p.704(1974)
-
- (1993년 2월 8일 접수)