

캔오렌지주스의 제조조건에 따른 저장중 주석함량의 변화

장 재 권

해태제과 식품연구소

Tin Content of Canned Orange Juice during Storage under the Different Canning Conditions

Jae-Kweon Jang

HaiTai Confectionery Food Research Center, Seoul 140-190, Korea

Abstract

The effects of filling amount and temperature of orange juices on the release of tin from can were investigated according to storage period and temperature. For the experiment, the orange juice in can with the full weight of 200g were filled respectively with 170g, 180g, 190g, respectively, changing filling temperature to 80°C, 88°C, 93°C. In the case of 170g orange juice content, all samples with the filling temperature at 80°C, 88°C, 93°C and the storage temperature at 4°C, 26°C, 40°C surpassed 150ppm(the permitted limit of tin) of released tin content after 30 days in ascending order. In the case of 180g orange juice content, all samples except the one with the filling temperature at 93°C and storage temperature at 4°C, which took 90 days to surpass the limit, surpassed 150ppm of released tin content after 30days. In the case of 190g orange juice content, the samples with the filling temperature of 88°C and 93°C and with the storage temperature at 40°C took 60 days to reached to the limit, while the samples with the storage temperature at 4°C and 26°C contained within the 150ppm limit for 240 days. The vacuum of can increased as the filling temperature was increased, and the sample with higher filling amount and temperature at the lower storage temperature decreased the release of tin.

Key words: tin content, head space, canned orange juice, storage temperature

서 론

국내외에서 가장 많이 소비되고 있는 과실음료인 오렌지주스의 포장용기는 금속캔, 유리병, 종이팩, 플라스틱용기 등이 있다. 이들 중 금속캔은 유통과정 중 저장성이 우수하고 취급과 휴대가 간편하여 오래전부터 많이 사용되어 왔다.

오렌지주스가 충전된 금속캔은 철판에 내부를 주석(Sn)으로 도금하고 도료로 코팅처리 한 캔용기를 사용하나 내용물의 밀봉 및 저장조건에 따라 내부 부식으로 인하여 주석(Sn), 철(Fe)과 같은 중금속이 내용물 중으로 용출될 수 있어 안전성 측면에서 문제가 될 수 있다(1,2). 특히 주석은 무해한 중금속으로 알려졌으나 많은 양이 투여되면 체중 감소, 생육저해, 장내질환, 빈혈, 구토 및 간과 신장에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(3,4).

국내 식품위생법상 과채류 캔음료의 주석(Sn)의 허

용기준은 150ppm 이하로 규정하고 있으며 유통기한은 24개월로 규정하고 있다(5).

통조림 캔의 경우 용기 내부 부식은 산소, 산화성물질 및 유기산 등이 원인인 것으로 알려져 있으며, Mahadevaiah 등(6)은 당액과 당액과 유기산의 혼합물을 첨가한 망고넵타 통조림을 12개월간 저장하면서 주석 용출량을 실험한 결과 당액, 당액과 사과산의 혼합물, 당액과 주석산의 혼합물, 당액과 구연산의 혼합물, 당액과 수산의 혼합물이 첨가된 순서로 증가된다고 하였다. 그러나 캔오렌지주스에서 주석 용출 원인 중의 하나인 유기산을 제거시키는 것은 주스의 특성을 잃어버리기 때문에 불가능하며 보다 현실적인 측면에서 주석의 용출량을 억제할 수 있는 방법에 대해서는 거의 보고되고 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 캔에 충전된 오렌지주스에 대하여 저장 중 주석의 용출량을 제한하기 위한 방법을 찾고자 캔오렌지주스 제조과정에서 충전량, 충전온도

를 달리하고 여러 저장온도(4°C, 26°C, 40°C)에서 240일간 저장하면서 각 조건에 따른 캔의 진공도와 주석의 용출량을 측정하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

원료로는 오렌지 농축액(65°Brix, 산도 6.923%, U.S.A.), 이성화당(세원), 구연산(조양상사), 비타민 C(홍산무역), 정제수를 사용하였으며, 사용한 캔은 철판에 주석이 도금된 캔 표면에 varnish(acryl, polyester)가 coating 된 것을 사용하였다.

오렌지쥬스 캔음료의 제조

오렌지 농축액, 이성화당, 구연산, 비타민 C와 정제수를 혼합한 50% 오렌지과즙액(pH 3.6)을 균질기(APV사, U.S.A.)로 150kg/cm²으로 균질한 다음 93°C 이상의 온도에서 30초 동안 열교환기(맨하탄사)를 통과시켜 살균한 쥬스를 80°C, 88°C, 93°C의 충전온도와 170g(head space: 7) : 24mm, 180g(head space: 18mm), 190g(head space: 12mm)의 충전량으로 각각 충전한 후 can seamer(CH-9434 Au(SG), Swiss)로 캔을 밀봉하여 오렌지 쥬스를 제조하였다. 제조한 캔오렌지쥬스는 4°C, 26°C, 40°C의 항온기(비전과학)에서 240일 저장하였다.

캔의 진공도와 주석용출량 분석

캔의 진공도는 vacuum gauge(No. 24132, U.S.A.)를 이용하여 캔의 구멍을 뚫어 측정되는 값(cmHg)으로 측정하였다. 주석량은 제조한 오렌지쥬스 0.5g을 microwave digest(Prolabo사, France)에서 황산과 질산으로 전처리한 액을 증류수 50ml로 정용한 다음 유도결합플라즈마(ICP, Inductively Coupled Plasma)를 사용하여 189.989nm의 파장에서 주석의 함량을 분석하였다. 표준시약은 1000ppm의 Sn용액(Wako Pure Chemical 사)을 사용하였으며 시료의 이동과 분석에는 아르곤가스를 사용하였다.

결과 및 고찰

충전온도(80°C, 88°C, 93°C)와 충전량(170g, 180g, 190g)별로 제조한 캔오렌지쥬스를 4°C, 26°C, 40°C의 항온기에서 240일 저장하면서 각 저장기간에 따라 주석(Sn)의 농도와 진공도를 측정된 결과는 Fig. 1~9와 같다.

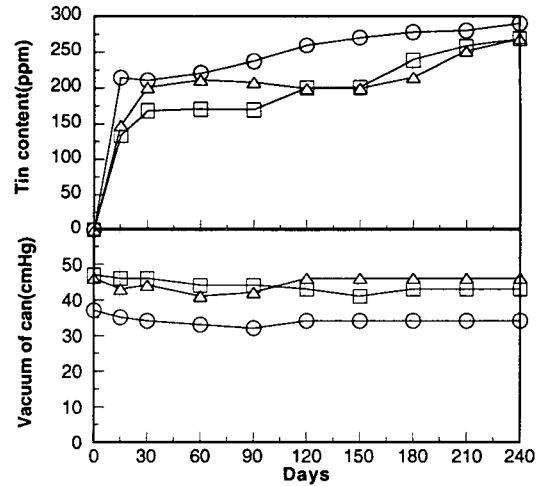


Fig. 1. Changes of tin content and vacuum in canned orange juices filled with 170g during storage at 4°C. (Filling temperature- ○: 80°C, □: 88°C, △: 93°C).

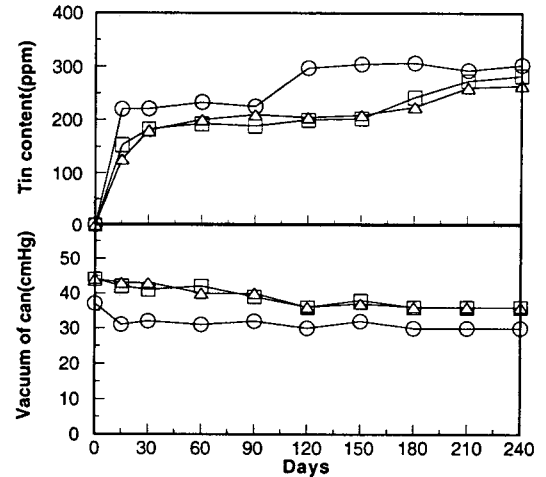


Fig. 2. Changes of tin content and vacuum in canned orange juices filled with 170g during storage at 26°C. (Filling temperature- ○: 80°C, □: 88°C, △: 93°C).

충전량 170g의 캔오렌지쥬스(Fig. 1~3)는 충전온도가 낮은 80°C에서 충전하였을 때 4°C, 26°C, 40°C의 저장온도에서 저장 15일 만에 용출되는 주석의 양이 허용기준치 150ppm을 모두 초과하였으며 충전온도가 높은 88°C와 93°C에서는 저장기간 30일에서 허용기준치 150ppm을 초과하여 충전온도 80°C의 조건보다 주석의 용출 속도가 다소 느렸다. 저장온도가 4°C에서 26°C와 40°C로 증가함에 따라 용출되는 주석의 양은 증가하였으며 저장온도 40°C의 시료는 저장 210일에서 용출되는

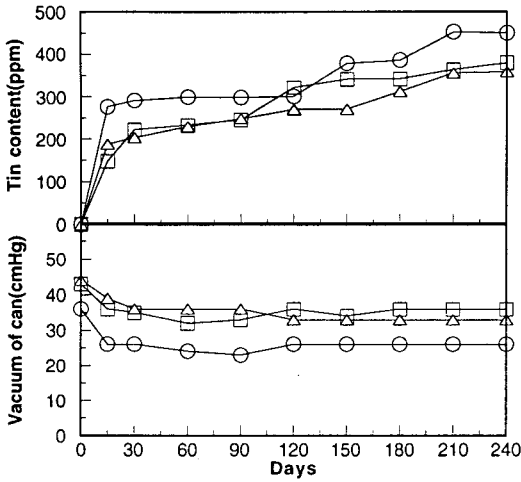


Fig. 3. Changes of tin content and vacuum in canned orange juices filled with 170g during storage at 40°C. (Filling temperature- ○: 80°C, □: 88°C, △: 93°C).

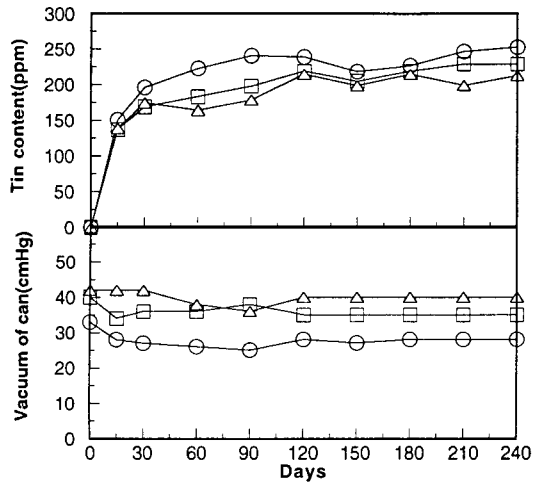


Fig. 5. Changes of tin content and vacuum in canned orange juices filled with 180g during storage at 26°C. (Filling temperature- ○: 80°C, □: 88°C, △: 93°C).

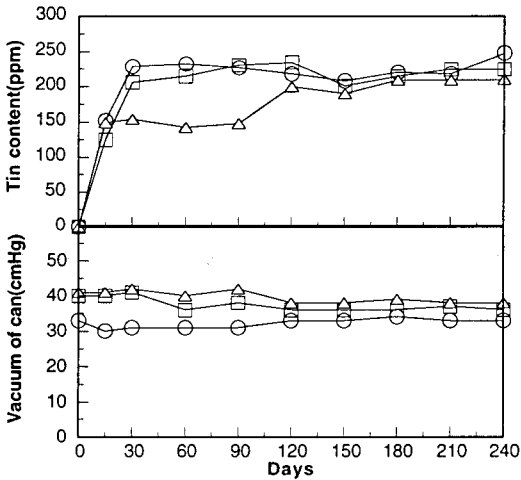


Fig. 4. Changes of tin content and vacuum in canned orange juices filled with 180g during storage at 4°C. (Filling temperature- ○: 80°C, □: 88°C, △: 93°C).

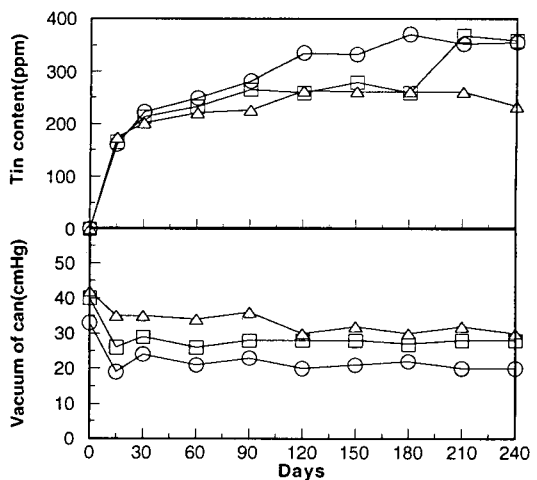


Fig. 6. Changes of tin content and vacuum in canned orange juices filled with 180g during storage at 40°C. (Filling temperature- ○: 80°C, □: 88°C, △: 93°C).

주석의 함량이 450ppm으로 높은 값을 나타내었다. 캔의 진공도는 88°C와 93°C에서 충전한 시료들간에는 차이가 적었고 충전온도가 80°C에서 88°C와 93°C로 증가함에 따라 33~35cmHg에서 42~46cmHg의 범위로 충전온도 80°C의 시료들보다 8~11cmHg 높게 나타났다. 또한 저장온도에 따라서도 캔의 진공도는 차이가 있었는데 저장온도 4°C의 시료들의 진공도는 저장온도 26°C보다 약간 높았지만 두 저장온도에 대한 시료들 모두 저장기간에 따라 변화가 적은 반면 저장온도 40°C에

서는 80°C, 88°C와 93°C에서 충전한 시료들 모두 저장기간에 따라 24~26cmHg에서 33~36cmHg의 범위로 다소 큰 폭으로 감소하였으며 저장 15일 후 감소폭이 크고 그 이후의 저장기간에서는 감소폭이 극히 적었다. 또한 저장온도 40°C에서 15일 저장 후 진공도 감소와 더불어 주석 양도 급격히 증가하였다. 높은 저장온도인 40°C에서 진공도의 감소는 온도가 높아짐에 따라 캔 내부의 head space에 gas의 양이 증가된 것으로 생각되며 또한 gas는 금속캔에서 주석이 용출되는 원인들(6) 중

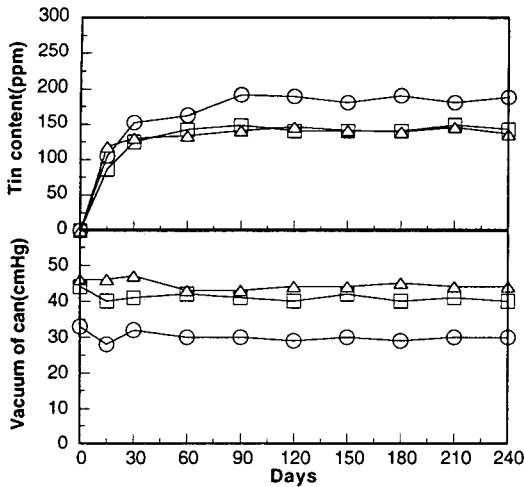


Fig. 7. Changes of tin content and vacuum in canned orange juices filled with 190g during storage at 4°C. (Filling temperature- ○: 80°C, □: 88°C, △: 93°C).

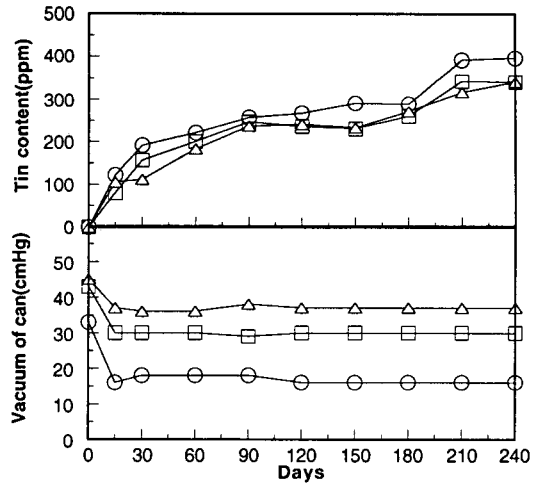


Fig. 9. Changes of tin content and vacuum in canned orange juices filled with 190g during storage at 40°C. (Filling temperature- ○: 80°C □: 88°C, △: 93°C).

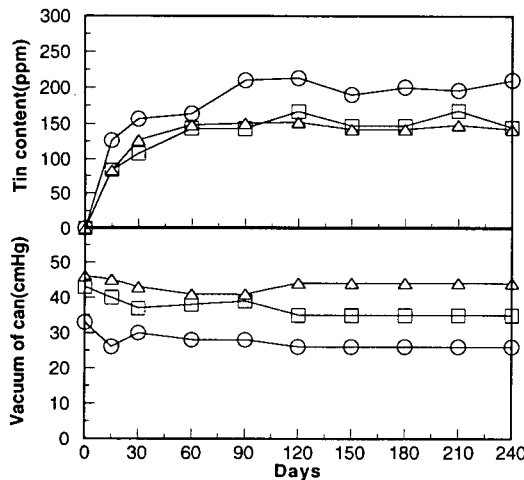


Fig. 8. Changes of tin content and vacuum in canned orange juices filled with 190g during storage at 26°C. (Filling temperature- ○: 80°C, □: 88°C, △: 93°C).

의 하나로 보고되고 있다.

충전량 180g의 캔오렌지주스(Fig. 4~6)는 충전온도 93°C와 저장온도 4°C의 시료가 90일까지 허용기준치(150 ppm)를 초과하지 않았고 그 외의 시료들은 저장 30일 만에 허용기준치를 초과하였다. 저장기간 240일에서 모든 시료들의 캔으로부터 용출된 주석의 함량이 210~358ppm범위인 반면 170g(Fig. 1~3)이 충전된 시료들은 268~450ppm의 범위로 측정되어 충전량이 증가함에 따라 용출량이 적은 결과를 볼 수 있었다. 한편 저장기간 240일까지 4°C와 26°C에서 저장한 캔의 진공도는 80°C에서 충전한 시료들은 30~33cmHg인 반면 88°C와 93°C에서 충전한 시료들은 36~44cmHg의 범위였으며 저장온도 40°C에서는 저장기간 15일 이후 급격히 감소하여 240일까지 19~23cmHg에서 28~36cmHg의 범위로 각각 감소하였다. 이러한 진공도의 값들은 170g을 충전한 캔음료보다 충전량이 더 많으므로 head space의 면적이 적은 조건이기 때문에 약간 작은 값을 나타

Table 1. Correlation coefficients(r) between tin content and vacuum of can according to filling amount, filling temperature and storage temperature(N=10)

Storage temp.(°C)	Filling temperature(°C)								
	80			88			93		
	Filling amount of 170g			Filling amount of 180g			Filling amount of 190g		
4	-0.7201**	-0.7636**	0.2454	-0.7657***	-0.5958*	-0.6110*	-0.7469**	-0.6472**	-0.4598
26	-0.8958***	-0.8276***	-0.7994***	-0.8783***	-0.7178**	-0.3794	-0.8718***	-0.8776**	-0.6545**
40	-0.7642**	-0.5724*	-0.9444***	-0.7666***	-0.7279**	-0.9026***	-0.7487**	-0.6874**	-0.5979*

*Significant at 10% level($r > |0.5495|$), **Significant at 5% level($r > |0.6321|$), ***Significant at 1% level($r > |0.7646|$)

내었다. 저장온도에 따라서 용출되는 주석량은 충전량 170g일 때의 시료들 보다 함량은 적지만 증가되는 경향은 유사하여 저장온도가 높음에 따라 많았다.

충전량 190g의 캔오렌지 쥬스(Fig. 7~9)의 경우 용출되는 주석량은 충전온도 80°C의 시료들은 저장온도 4°C, 26°C, 40°C에서 30일 저장하였을 때 허용기준치를 초과하였고 88°C와 93°C에서 충전한 시료들은 40°C에서 저장할 때 60일 이후 허용기준치를 초과하였으나 4°C와 26°C에서 저장할 때는 저장기간 240일까지 허용기준치를 초과하지 않았다. 저장기간 240일까지 캔의 진공도는 저장온도 4°C와 26°C에서는 80°C에서 충전한 시료들의 진공도가 20~32cmHg인 반면 88°C과 93°C에서 충전한 시료들은 37~46cmHg의 범위였으며 저장온도 40°C에서는 16~18cmHg와 30~39cmHg의 범위로 저장기간 15일 이후 급격히 감소하여 충전량 170g과 충전량 180g의 시료들처럼 감소정도가 크게 나타났다. 또한 충전량 190g에서의 결과들은 이 등(1)이 시중에서 구입한 국내 오렌지쥬스(내용물: 190g, head space: 10~12mm(전체부피의 약 10%))를 40°C에서 저장할 때 16주까지 허용기준치를 초과하지 않았다는 보고와는 다소 차이가 있었다.

캔오렌지쥬스에서 용출되는 주석의 양은 캔의 진공도에 영향을 주는 내용물의 충전온도와 저장온도 및 캔 head space의 부피와 관계가 있는 충전량과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되어 각 충전온도와 충전량과 저장온도에 따른 캔의 진공도와 주석 함량과의 상관관계(8)를 Table 1에 나타내었다. Table 1의 결과에서 충전온도 93°C와 4°C에서 저장한 충전량 170g의 시료와 충전온도 93°C와 26°C에서 저장한 충전량 180g의 시료와 충전온도 93°C와 26°C에서 저장한 충전량 190g의 시료가 유의수준 10%에서 선형연관성이 낮은 것을 제외하고는 전반적으로 캔의 진공도와 주석 함량과는 유의수준 1%, 5%, 10%에서 선형적인 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

이상의 결과에서 금속캔 내부로부터 용출되는 주석의 양을 감소시키기 위해서는 88°C 이상의 온도에서 충전하고 충전량을 기존의 190g 보다 가능한 범위까지 최대한 늘리고 저장온도를 낮게 유지함으로써 저장기간 동안 캔의 진공도를 높게 유지하는 것이 바람직하다고 사료된다.

요 약

캔오렌지쥬스의 저장중 주석의 용출량을 제한하는

방법을 찾고자 제조과정에서 캔의 충전량과 충전온도를 달리하고 여러 저장온도(4°C, 26°C, 40°C)에서 240일간 저장하면서 각 조건에 따른 캔의 진공도와 캔내부로부터 용출되는 주석량을 측정하였다. 80°C, 88°C, 93°C에서 충전한 각 충전량 170g, 180g, 190g의 캔오렌지쥬스 시료들은 저장온도가 4°C, 26°C, 40°C로 높아지고 동일 저장온도에서도 충전량이 적고 충전온도가 낮을 수록 캔내부로부터 용출되는 주석량은 증가하였다. 저장온도가 낮고 충전온도가 높으며 충전량이 많은 조건인 4°C와 26°C에서 저장한 충전온도 88°C와 93°C 및 충전량 190g의 캔오렌지쥬스 시료들은 실험한 저장기간인 240일까지 주석의 허용기준치(150ppm)를 초과하지 않았다. 캔의 진공도는 170g, 180g, 190g의 각 내용물 중량에서 충전온도가 80°C에서 88°C와 93°C로 높아짐에 따라 증가하였으며 저장온도 4°C와 26°C에서는 저장기간에 따라 변화가 적은 반면 40°C에서 저장할 때는 저장기간 15일 후 시료들 모두 급격하게 감소하였고 그 이후의 저장기간에서는 감소되는 정도가 적었다. 충전온도와 충전량을 높게하여 제조한 시료를 낮은 온도에서 저장할 때 금속캔으로부터 주석이 용출되는 속도는 감소하였다.

문 헌

1. 이남경, 윤재영, 이서래 : 캔 및 병 오렌지쥬스의 저장중 중금속과 비타민 C 함량의 변화. 한국식품과학회지, 27, 742(1992)
2. Nagy, S., Rouseff, R. and Ting, S. V. : Effect of temperature and storage on the iron and tin contents of commercially canned single-strength orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, 28, 1166(1980)
3. De Groot, A. P. : Subacute toxicity of inorganic tin as influenced by dietary levels of iron and copper. *Food & Cosmetics Toxicology*, 11, 955(1971)
4. Greger, J. L. and Johnson, M. A. : Effect of dietary tin on zinc copper and iron utilization by rats. *Food & Cosmetics Toxicology*, 19, 163(1981)
5. 보건사회부 : 식품공전(12-1. 과일채소류 음료). p.337 (1994)
6. Mahadevaiah, M., Gowramma, R. V., Radhakrishnaiah, S. G., Sastry, M., Sastry, L. V. L. and Bhatnagar, H. C. : Studies on variation in tin content in canned mango nectar during storage. *J. Food Sci. Technol.*, 6, 192(1969)
7. Lopez, A. : *A complete course in canning*. 10th ed., A publication of the canning trade, Maryland, p.158 (1975)
8. 최중석, 박석윤, 이남영, 박래현 : 통계학개론. 정익사, 서울, p.433(1986)

(1997년 10월 9일 접수)