

복숭아 주스의 한외여과시 겔층형성에 따른 막오염 특성

고은정 · 이주백* · 이준호** · 최용희

경북대학교 식품공학과, *대구보건대학 첨단발효건강식품학과, **대구대학교 식품공학과

The Effect of Gel Layer Formation on Fouling Characteristics in Ultrafiltration of Peach Juice

Eun-Jung Ko, Joo-Back Lee*, Jun-Ho Lee** and Yong-Hee Choi

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University

*Department of Fermentation and Health Food, Taegu Health College

**Department of Food Science and Technology, Taegu University

Abstract

The performance of a 30K polysulfone membrane for clarification of depectinized peach juice was studied. Ultrafiltration of peach juice could minimize to loss of flavor and many compounds and was expected to effectively remove precipitation and suspended solid. The results showed that permeate flux increased with the increase of operating pressure and temperature. The permeate flux declined continuously as the process time increased. The values of soluble solid and titratable acidity of permeate were decreased or were at the same level, the turbidity was largely decreased. Total resistance decreased with lower temperature and lower pressure.

Key words : clarification, peach juice, ultrafiltration, resistance

서 론

복숭아(*Prunus persica* L. Bastch)는 사과, 감귤, 감, 포도에 이어 우리나라 5대 과종 중의 하나(1)이며 1982년 이후 1986년까지 그 생산량이 증가하다가 1990년부터 다시 감소하는 경향이 있었다. 1996년에는 그 생산량이 127, 540톤이었으며 그후부터는 다시 점차적으로 증가하는 추세에 있다. 1994년 복숭아의 가공제품별 원료사용량은 총 24,987톤이며 그 중 주스의 가공량은 14,237톤, 넥타의 가공량은 5,086톤, 통조림의 가공량은 4,243톤으로 주스와 넥타 같은 음료의 가공 비율이 높은 것으로 나타났다. 복숭아는 숙기에 따라 조생, 중생, 만생종으로 구분이 되며 수분이 많고, 독특한 향기와 감미가 강하여 여름철 생과용으로

알맛을 뿐만 아니라 통조림, 잼, 복숭아 주스, 냉동복숭아, 건조 복숭아, 복숭아 술, 복숭아 식초 등에 이용된다(2). 요즘 들어서는 복숭아가 오존으로 인한 기관지 점막손상을 막는 효과도 있는 것으로 알려지고 있으며 과육에 들어있는 유기산이 니코틴의 독성을 없애준다고 보고되고 있다. 복숭아는 저장성이 약한 과일이므로 거의 저장하고 있지 않아 주스나 통조림은 성수기에 농축하였다가 희석하여 제품화하게 되는데(3) 이 때 농축 및 청징 공정으로 막분리 공정인 한외여과 공정을 적용시켜 가공적성이 다양한 복숭아를 이용한 고품질의 주스를 제조하고자 한다(4).

재료 및 방법

막분리 공정 시스템

본 실험에 사용된 복숭아 착즙액은 H사에서 팩팅 처리 한 것을 공급받아 냉동 보관하면서 사용하였다.

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

한외여과 청정 시스템은 batch system 형태로 시료 탱크는 stainless steel 항온조로 자동 온도조절이 가능하도록 하였으며, 시료 중 불순물을 제거하고 막의 오염을 방지하고자 펌프 도입부에 5µm 섬유 예비여과기를 설치하였다. 펌프를 거친 시료는 막을 통과하여 다시 시료 탱크 내로 환류 되어지도록 하였다.

한외여과 모듈은 유효 막면적이 0.8m², 분획분자량 30,000인 polysulfone 재질의 hollow fiber(Sunkyung Industries, Korea)를 장착하여 실험을 수행하였으며 공정압력 1.0, 1.5, 2.0 bar, 공정온도 20, 35, 50°C로 청정화를 수행하였다.

각 공정이 끝난 뒤에는 먼저 증류수로 세척한 후 0.1N NaOH 용액으로 시스템 전체를 세척하고, 20 ~ 30분 동안 증류수를 다시 흘려보낸 뒤 초기 증류수의 투과유속과 비교하여 순수 투과량을 95% 이상 회복시켜 실험을 수행하였다.

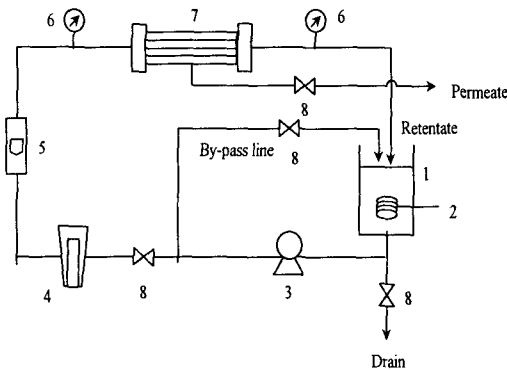


Fig. 1. Schematic diagram of ultrafiltration system
 1. Feed tank 2. Temp. controller 3. Pump
 4. Prefilter 5. Flowmeter 6. Pressure gauge
 7. Module 8. Relief valve.

시료 및 투과액의 성분분석

시료 및 투과액의 soluble solid는 굴절당도계(ATAGO N-1E, Japan)를 사용하여 °Brix로 나타내었고, titratable acidity는 페놀프탈레인을 지시약으로 해서 pH 8.4가 될 때까지 0.1N NaOH로 적정하여 citric acid로 산출하였으며, turbidity는 spectrophotometer (DUKSAN MECASYS OPTIZEN II+, Korea)를 사용하여 650nm에서 측정하였다(5).

막 오염 특성 측정

실험에 사용한 한외여과 막의 오염 정도를 정량화하여 각각의 공정조건에 따른 막오염 특성을 고찰하고자 이상적인 분리막과 용액에 대해 적용할 수 있는 Hagen-Poiseuille식에 접근하여 투과 플럭스(J)변

화에 의한 저항값들을 구할 수 있다(5~7).

$$J = \frac{\epsilon_s D^2 \Delta P}{32 \Delta X \eta} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 ϵ_s 는 표면 공극률(Surface porosity), D_p 는 세공의 지름, ΔP 는 막투과 압력, ΔX 는 분리막 스킨층(Skin layer)의 두께, η 는 동점도(Dynamic viscosity)이다. ϵ_s , D_p , ΔX 는 분리막에 대한 고유한 값이므로 이들 전체를 고유 막저항(Intrinsic membrane resistance) R_m 으로 묶어 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{\Delta P}{\eta R_m} \dots\dots\dots (2)$$

고유 막저항(Intrinsic membrane resistance, R_m)의 측정

회분식 한외여과에 사용된 각 분리막에 대한 고유 막저항(R_m)은 사용하지 않은 분리막을 초순수에 하루 이상 담가두어 보관액을 완전히 제거한 후 초순수를 사용하여 1.0bar에서 투과시켜 이 때의 투과 플럭스를 다음 식에 대입하여 R_m 을 측정하였다.

$$R_m = \frac{\Delta P}{\eta J} \dots\dots\dots (3)$$

총 저항(Total membrane resistance, R_t)의 측정

실제 용액의 한외여과에서 발생하는 투과 플럭스의 감소원인들에는 분리막의 표면위에 형성되는 농도분극에 의한 분극층 저항, 표면 위에 가역적으로 쌓이게 되는 케이크의 저항, 세공 막힘에 의한 저항, 분리막의 흡착에 의한 저항등이 있는데 이들 저항들을 고려하여 실제 한외 여과실험의 종료시점에서의 투과 플럭스에 의해 총 저항을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$R_t = \frac{\Delta P}{\eta J} \dots\dots\dots (4)$$

$$R_t = R_m + (R_c + R_f) \dots\dots\dots (5)$$

젤층 저항 (Gel resistance, R_g)의 측정

세공 막힘, 비가역적인 표면과 세공흡착에 의한 저항, 농도분극층에 의해 형성된 저항, 막 표면 위에 쌓이게 되는 케이크 층 저항의 합을 말하며 총저항

과 고유 막 저항의 차이로 구할 수 있다.

$$R_g = R_c + R_f \dots\dots\dots (6)$$

결과 및 고찰

공정압력과 공정온도에 따른 투과플럭스 변화

한외여과 시스템을 이용하여 복숭아 착즙액을 청정하는 동안 공정압력과 온도에 따른 투과 플럭스의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 공정온도 20℃에서 공정압력이 1.0에서 2.0bar로 높아짐에 따라 투과 플럭스도 2.93에서 4.28l/m2hr으로, 35℃에서는 4.11에서 6.38l/m2hr로, 50℃에서는 4.75에서 6.98l/m2hr로 압력이 증가함에 따라 1.5배 정도 투과 플럭스가 높게 나타남을 알 수 있었으며 압력 상승에 따라 투과 플럭스가 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

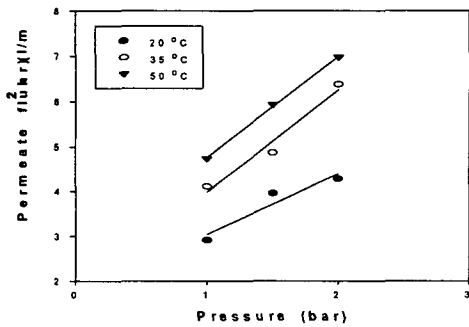


Fig. 2. Influence of pressure on permeate flux of peach juice at different temperature in UF system.

또한 복숭아 착즙액을 청정하는 동안 공정온도에 따른 투과 플럭스의 변화도 알 수 있었는데 온도가 상승할수록 유입액의 확산 계수 증가와 유입액 중의 확산물질의 용해도 증가로 투과플럭스가 증가한 것으로 사료된다(8).

시료 및 투과액의 성분분석

한외여과막을 통과한 복숭아 주스의 청정화 정도를 검토하고자 시료 및 투과액의 brix, titratable acidity, turbidity를 비교하여 Table 1에 나타내었다.

청정 전후의 brix, titratable acidity는 약간 낮아지는 경향이었는데 이는 주스 중의 펙틴이나 그 외 부유 고형물이 막 세공을 통과하지 못했기 때문에 투과액의 농도가 낮게 나타났다고 사료되었다. Turbidity는

주스내의 수용성 펙틴이나 펄프 입자들이 막 세공을 통과하지 못함으로써 청정 전보다 월등히 개선되어 한외여과에 의한 청정 효과는 탁월한 것을 알 수 있었다.

Table 1. Physicochemical properties of raw peach juice and ultrafiltered peach juice

Operating condition		Kinds of peach juice	Brix	Titratable acidity (% citric acid)	Turbidity (absorbance at 650nm)
Pressure (bar)	Temp. (°C)				
1.0	20	raw juice	10.0	0.56	1.389
		UF juice*	9.7	0.53	0.004
	35	raw juice	10.0	0.56	1.389
		UF juice	9.8	0.45	0.006
	50	raw juice	10.1	0.70	1.372
		UF juice	9.6	0.63	0.008
1.5	20	raw juice	10.1	0.56	0.0681
		UF juice	9.7	0.49	0.005
	35	raw juice	10.0	0.56	1.683
		UF juice	9.8	0.52	0.008
	50	raw juice	10.0	0.53	1.409
		UF juice	9.7	0.43	0.003
2.0	20	raw juice	10.1	0.56	1.687
		UF juice	9.7	0.43	0.005
	35	raw juice	10.0	0.52	1.681
		UF juice	9.7	0.41	0.008
	50	raw juice	9.9	0.56	1.372
		UF juice	9.7	0.52	0.003

* ultrafiltered juice.

공정시간에 따른 투과플럭스 감소와 막오염 특성

Fig. 3~5는 한외여과를 이용하여 복숭아 착즙액을 청정하는 동안 시간이 경과함에 따른 투과 플럭스 감소와 막오염의 연관성을 살펴본 그림이다. 투과플럭스는 시간이 경과함에 따라 감소하다가 더 이상 회복되지 않음을 알 수 있었다. 특히 공정온도 50℃에서는 초기 플럭스는 높게 나타났지만 20분 경과 후 투과 플럭스가 급격히 감소되었는데 이는 다른 공정온도에서보다 겔층 형성이 더욱 심하게 일어났다는 것을 알 수 있었다.

초기에 급격한 투과 플럭스의 감소는 막에 침착되는 물질의 양이 막 분리 초기에 심하게 발생하기 때문이며 이런 현상은 가역적이며, 물리·화학적 세척으로 회복이 가능하고 시간에 비의존적인 특성이 있다. 그 이후 공정시간이 경과함에 따라 막 표면 또는

세공에 흡착, 막힘으로써 침착되는 용질의 양이 점차 감소함으로써 투과 플럭스가 점차적으로 감소하게 된다. 이는 비가역적이며 시간에 의존적인 오염 현상으로 시간이 경과해도 거의 일정한 투과 플럭스를 유지하게 됨을 알 수 있다(9~11).

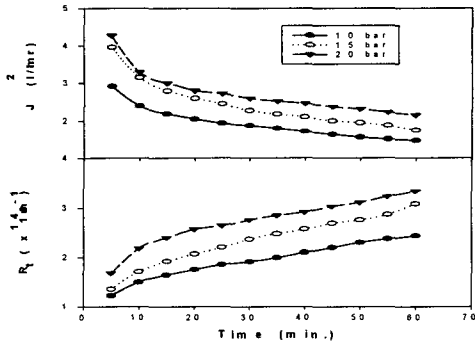


Fig. 3. Permeate flux (J) and total resistance (Rt) vs. process time at different pressures and 20°C in UF system.

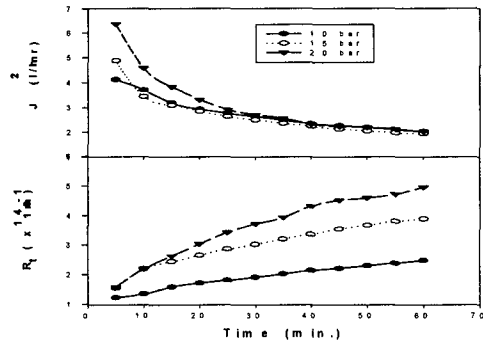


Fig. 4. Permeate flux (J) and total resistance (Rt) vs. process time at different pressures and 35°C in UF system.

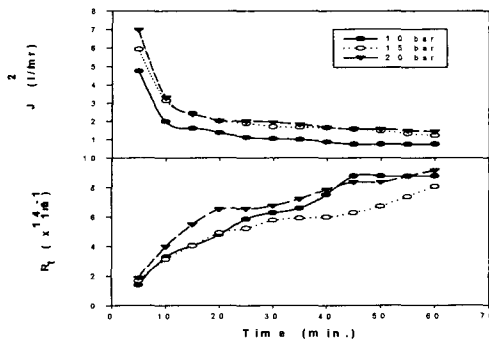


Fig. 5. Permeate flux (J) and total resistance (Rt) vs. process time at different pressures and 50°C in UF system.

또한 막오염 현상은 시간이 경과함에 따라 저항값이 상승하는 것을 볼 수 있었으며 압력이 높을수록 저항값이 더 크게 나타나는 현상을 볼 수 있었다. 그러나 Fig. 5에서는 시간에 따른 총저항의 변화가 Fig. 3~4와는 다른 양상을 보였지만, 막오염이 진행될수록 흐름에 대한 저항, 즉 저항값은 증가하게 되고 이에 따라 투과 플럭스는 시간이 경과되면서 감소하게 됨을 알 수 있었다.

청정화 공정에서의 고유 막저항, 총저항, 겔층 저항의 측정

복숭아 주스 중의 용질에는 다당류, 단백질, 폴리이드성 물질이 존재하는데 청정시간이 경과되면서 이런 고분자 물질들의 농도가 높아지면 gel상태가 되고 이것이 막 표면에 축적되므로써 secondary membrane을 형성하게 된다. 이런 현상은 투과 플럭스를 감소시키고 원래 막의 고유특성인 막의 분획분자량을 변화시키기도 하며 용질제거율이 변화하게 되어 막 효율을 저하시키는 결과를 초래하게 된다(11).

따라서 한외여과 공정에 의한 복숭아 착즙액을 청정화 시 각 공정조건에 따른 고유 막 저항과 총저항, 겔층 저항을 직렬저항 모델을 적용하고 정량화 하여 Table 2에 나타내었다. 분리막 종류에 따라서는 막의 고유 저항에 차이를 보이기도 하는데 본 연구에서는 청정을 수행하기 전 각각의 막 고유저항을 측정하였다. 각 공정조건에 따라 차이는 있었지만 거의 비슷한 저항값을 나타내었다. 공정압력이 낮을수록 총저항이 낮게 나타남을 알 수 있었는데 이는 낮은 압력에서는 겔층의 압축이 최소화되기 때문이며, 공정압력이 높아지면 투과 플럭스는 많아지게 되지만 막 표면에 형성된 겔층이 압축되고 막 자체의 압밀화 현상이 일어나게 되어 총저항은 높아지게 된다(12,13). 또한 공정온도의 영향을 살펴보면 온도가 높게 됨에 따라 막세공이 느슨해져 막 내에서의 유입액의 흐름이 저항을 덜 받게 되거나 점도 감소로 인해 온도가 낮을 때 보다는 높을 때 저항값이 낮게 나타나는데 (12~14), 본 실험에서는 그와는 반대의 결과가 나타났다. 이는 막 오염 물질이 되는 입자성 물질의 용해도가 높아져 막 세공에 막히거나 흡착되는 정도가 심해졌기 때문으로 사료되었다. 겔층 저항은 압력에 상관없이 온도 50°C일 때 가장 높은 값을 나타내었으며, 총저항에 대한 겔층저항의 변화를 살펴보면 0.74~0.94로 공정압력과 온도가 높을수록 차지하는 비율이 커지게 되는 것을 알 수 있었다. 이는 압력과 온도 증가에 의해 투과 플럭스는 많아지게 되지만

막 표면의 케이크 층이 압축되고 막 자체의 압밀화 현상이 일어나기 때문으로 사료되었다.

Table 2. Various resistance values in ultrafiltration

Operating condition		$R_m^{1)}$	$R_t^{2)}$	$R_g^{3)}$	Rg / Rt
Pressure (bar)	Temp. (°C)	(10^{13} x m^{-1})	(10^{13} x m^{-1})	(10^{13} x m^{-1})	
1.0	20	5.00	24.3	19.3	0.79
	35	6.30	24.7	18.4	0.74
	50	6.52	87.8	81.3	0.93
1.5	20	5.73	30.8	25.1	0.81
	35	7.15	38.7	31.5	0.81
	50	5.71	80.3	74.6	0.93
2.0	20	6.53	33.4	26.9	0.81
	35	7.42	49.3	41.9	0.85
	50	5.31	91.4	86.1	0.94

¹⁾ Intrinsic membrane resistance.

²⁾ Total membrane resistance.

³⁾ Gel resistance.

요 약

복숭아 착즙액을 분획분자량 30,000인 hollow fiber 를 사용하여 공정압력 1.0, 1.5, 2.0 bar, 공정온도 20, 35, 50°C에서 투과 플럭스와 총저항을 측정하고 막을 통과한 투과액의 성분분석을 행하였다. 공정압력에 따른 복숭아주스의 투과 플럭스는 압력이 증가함에 따라 투과 플럭스가 거의 직선적으로 증가하는 경향이 있으며 공정온도 변화에 따른 투과 플럭스의 변화는 온도가 상승할수록 주스의 점도 감소와 확산계수의 증가로 투과 플럭스는 증가하는 경향이였다. 막을 통과한 투과액의 청징 정도를 검토한 결과 청징 전 후의 당도, 산도는 비슷한 수준이었고 탁도는 월등히 개선되었다. 공정시간에 따른 투과 플럭스의 변화는 청징 초기에는 투과 플럭스가 급격히 감소하다 일정 시간이 흐른 후 더 이상 회복되지 않음을 알 수 있었는데 이는 시간이 경과되면서 막오염이 진행되어 저항값이 증가하기 때문으로 사료되었다. 또한 공정 압력과 온도가 높을수록 투과 플럭스는 많아지게 되지만 막표면의 겔층이 압축되고 막의 압밀화 현상이 일어나기 때문에 총저항, 겔층 저항값이 높게 나타남을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참고문헌

1. 농림부 (1998) 97과실 및 채소류 가공현황. 일반 통계 11417호
2. 한응수 (1997) 청과물 저장과 가공기술. 유림문화사, 168-177
3. 이경혜, 이영춘 (1995) 복숭아 펄프에서 회수한 방향성분 획분의 향기특성. 한국식품과학회지, 27, 921-927
4. 이경혜, 이영춘 (1996) 농축 복숭아 펄프의 휘발성 향기 성분. 한국식품과학회지, 28, 226-231
5. Padilla-Zakour O. and Mclellan, M.R. (1993) Optimization and modeling of apple juice cross-flow microfiltration with a ceramic membrane. *J. Food Sci.*, 58, 369-375
6. 장인성 (1995) 막결합형 활성슬러지 시스템에서의 막오염 특성연구. 서울대학교 대학원박사학위논문
7. 서울대학교 환경안전연구소 (1997) 김치산업에서의 염수 재이용 기술
8. Grandison, A.S. and Lewis, M.J. (1996) Separation processes in the food and biotechnology industries - Principle and application. Woodhead publishing, U. S. A. p.115
9. Belfort, G. (1984) Synthetic membrane processes, Fundamental and water applications. Academic Press, U. S. A. p.135
10. 이은영, 우건조 (1999) 미세여과 공정을 이용한 제주산 감귤주스의 청징화. 한국식품과학회지, 31, 448-457
11. 한국막학회 (1996) 막분리 기초편. 자유아카데미. p.122
12. Dornier M., Decloux, M. Lebert, A. and Trystram, G. (1994) Use of experimental design to establish optimal crossflow filtration conditions - Application to raw cane sugar clarification. *J. Food Process Eng.*, 17, 73-92
13. Vigneswaran, S., Wong, Y.K. (1988) Detailed investigation of effects of operating parameters of ultrafiltration using laboratory-scale ultrafiltration unit. *Desalination*, 70, 299-316
14. Mulder, M. (1991) Basic principle of membrane technology. Kluwer academic publishers, U.S.A. p.297

(1999년 7월 12일 접수)