

반응표면 분석을 이용한 사과·당근 혼합주스의 청징공정 최적화

석은주 · 이준호[†]
대구대학교 식품공학부

Use of Response Surface Methodology for Optimization of Clarified Mixed Apple and Carrot Juice Production

Eun Ju Seog and Jun Ho Lee[†]

Division of Food Engineering, Daegu University, Gyeongbuk 712-714, Korea

Abstract

Response surface methodology was used to investigate the quality of clarified mixed apple and carrot juices using ultrafiltration. Apple and carrot juices were blended at the ratio of 1:3, 1:1, and 3:1. A three-variable, three-level central composite design was employed where the independent variables were the blend ratio, temperature and average transmembrane pressure (ATP). With increasing temperature and pressure, flux linearly increased regardless of blending ratio. Blend juice with 75% apple showed the highest soluble sugar and total sugar content in apple and carrot blend juices. Soluble solid contents were more affected by blending ratio than temperature and ATP. Total sugar contents were greatly affected by temperature; increasing temperature led to higher total sugar content up to 25°C. Higher carrot ratio led to higher vitamin C content. In general, higher acidity was achieved by higher apple content and acidity was increased with increasing temperature. Turbidity increased for all samples as ATP increased, with the blending ratio of 1:1 (apple:carrot) showing the highest turbidity. Viscosity was greatly changed in the blending ratio of 3:1 (apple:carrot) juice. The polynomial models developed by RSM were satisfactory to describe the relationships between the studied factors and the responses. Analytical optimization gave flux=0.216 L/m²·h, soluble solids=10.39°Brix, total sugar=71.32 mg/mL, vitamin C=315.18 mg%, acidity=7.78 mL, turbidity=0.017, and viscosity=1.44 cp, when using a temperature=44.97°C, ATP=113.57 kPa, and blend ratio=28.50%.

Key words: apple, carrot, mixed juice, clarification, ultrafiltration, RSM, optimization

서 론

국내에서 과실을 가공하여 음료상품으로 만든 역사는 60년대 후반기이며 70, 80년대 들어서면서 과실음료에 대한 소비가 증가함에 따라 과실가공 사업의 중요성이 크게 대두되었다(1). 최근 우리나라의 음료시장이 급격히 다양해지면서 과거 음료시장의 주종을 이루던 사이다와 콜라 등 탄산음료의 성장은 점차 둔화 또는 감소되는 경향을 보이고 있는 반면, 건강 지향적·기능성 음료인 스포츠 음료나 과일이나 채소를 함유한 음료 또는 특정 영양성분을 강화한 음료시장은 눈에 띄게 성장하고 있다(2).

현재 소비되고 있는 과채류의 현황을 살펴보면 과일류의 경우 대부분 생과일 형태로 이용되고 있으며 일부분만이 통조림, 주스, 건조품으로 가공되어 상품화되어 있다. 시판되는 과일주스의 경우 크게 두 종류로 나뉘는데 단순 착즙 후 저온살균을 거치는 신선주스가 그 첫 번째이고, 나머지 하나는 농축 희석주스이다. 과일주스 생산 공정중의 저온살균이

나 가열 농축과정의 가열처리로 인해 과일주스 성분에 변화가 일어나고, 그 결과 맛과 화학적 특성이 변하게 된다. 따라서 주스의 영양학적 및 관능적 품질특성을 유지하기 위해서는 가열처리 단계가 없는 농축공정이 필요하며 또한 실온에서, 과도한 에너지 소비 없이 실행 가능한 공정이 요구된다.

식품산업에서 열처리 방법의 새로운 대안으로 관심을 모으고 있는 기술 중의 하나인 한외여과법은 시료의 청징화, 배제용질의 농축, 용질의 분획화를 주목적으로 과일주스 및 와인 등의 청징, 폐수 중 유효성분의 회수, 효소의 정제 등 여러 분야에 응용되고 있다(3,4). 한외여과막을 이용하면 비타민, 염, 당 등은 물과 함께 통과시키지만 미생물이나 지질, 단백질, 교질 등은 걸러내므로 가열공정 없이, 미생물 오염의 염려 없이, 고유의 향기성분을 함유한 고품질 주스의 제조가 가능하다(4-9).

따라서 국내의 생산량이 많은 과실 및 채소를 이용하여 고품질의 주스를 제조하고 가공공정의 최적조건을 제시할 수 있다면 급변하는 소비자의 기호를 충족하면서 동시에 건

[†]Corresponding author. E-mail: leejun@daegu.ac.kr
Phone: 82-53-850-6535, Fax: 82-53-850-6539

강기능성이 향상된 신제품의 개발을 통해 국내산 과실 및 채소의 가공이용률과 소비를 증대시킬 수 있을 것으로 기대된다. 본 실험에서는 여러 가지 혼합비율로 제조한 사과 당근 혼합주스에 막분리 청징 및 반응표면분석(response surface methodology, RSM)을 적용하여 최적 청징조건을 찾아내고 온도, 압력, 혼합비율에 따른 투과플럭스 및 일반성분의 분석을 통하여 제품의 기호성을 높이고 막분리 공정의 효율성을 극대화하기 위한 실험적 기초자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 및 주스 제조

본 실험에 사용된 사과는 경북 영천 지역에서 수확한 부사 품종을 사용하였으며, 당근은 경북 선산 지역에서 수확한 것을 사용하였다. 각 시료는 수세과정을 거쳐 사과와 당근은 박피하지 않고 일정한 크기로 절단 후 실험을 실시하였다.

각각의 과실·채소를 수세 정선한 다음 녹즙기(model DO-9001, Donga-osca, Co., Korea)로 마쇄·착즙하였다. 당근의 경우는 마쇄 전 끓는 물에서 30초간 데치기(blanching)를 실시하여 산화효소를 불활성화시켜 용액의 혼탁을 방지하였으며, 외피의 점착물과 왁스질도 제거하였다. 200 mesh 나일론포를 이용하여 여과한 후 변색을 막기 위해 항산화제(L(+)-ascorbic acid)를 시료 1 L당 2 g 첨가하였다. 마쇄된 주스를 4°C, 10,000 rpm, 15 min 원심분리 후 상등액을 취하여 AP25 filter로 prefiltration하였다. 예비여과과정이 끝난 사과와 당근의 비율은 사과를 기준으로 1:3, 1:1, 3:1의 비율(v/v%)로 혼합하여 한외여과하였다.

한외여과를 이용한 주스의 청징

한외여과를 이용한 혼합과채주스의 청징에는 10 K Dalton의 분획분자량(molecular weight cut-off, MWCO)과 유효막면적이 2.4 m²인 polysulfone 재질의 막(model high flux biomax polysulfone membrane, Millipore, USA)을 막분리장치(Minitan™ II, Millipore Corp., Bedford, USA)에 이용하여 투과플럭스(Flux=L/m²·h, L: 투과유량, m²: 유효막면적, h: 공정시간)를 측정하였으며, 이 때 공정조건은 처리압력의 경우 100 kPa, 150 kPa, 200 kPa, 온도의 경우 5°C, 25°C, 45°C, 사과와 당근의 혼합비율은 사과를 기준으로 25, 50 그리고 75%(v/v, %)이었고, 30분동안 480 rpm에서 막분리한 후 투과액을 대상으로 다음의 품질특성을 측정하였다.

가용성 고형분 및 총당 측정

가용성 고형분의 함량은 일정량의 시료를 취하여 굴절당도계(model Type 1, Atago Co., Japan)로 3회 반복 후 가용성 고형분의 함량을 측정하고 °Brix로 표시하였다. 총당은 phenol-H₂SO₄법을 이용하여 전당을 정량하였는데, 각 시료 1 mL를 취해 5% phenol 1 mL를 가한 다음 H₂SO₄를 5 mL 가하여 상온에서 20분간 반응 냉각 후 480 nm에서 3회 반복

하여 측정하였다(10).

비타민 C 및 산도 측정

비타민 C는 2,4-dinitrophenyl hydrazine 비색법을 통해 분광광도계(model UV-1201 PC, Shimadzu Co., Japan)을 사용하여 540 nm에서 3회 반복하여 흡광도를 측정하였으며, 산도는 주스 20 mL 중화 적정 시 소요되는 0.1 N NaOH의 양으로 표시하였다.

탁도 및 점도 측정

탁도는 시료 3 mL를 취하여 분광광도계(model UV-1201 PC, Shimadzu Co., Japan)를 사용하여 660 nm에서 3회 반복 측정하였다. 과채주스의 점도는 Brookfield viscometer(model LVDV-II⁺, Brookfield Engineering Labs, USA)를 사용하여 25°C에서 3회 반복 측정하여 평균값을 계산하였다.

반응표면분석 및 실험설계

반응표면분석법을 이용하여 주스청징의 최적화를 이루기 위하여 이차식 형태의 반응모형을 얻을 수 있도록 중심합성계획법(central composite experiment design)을 사용하였으며, 반응표면 회귀분석을 위해 SAS(statistical analysis system) program을 사용하였다. 중심합성계획은 Table 1에 나타냈으며 세 개의 요인(독립)변수를 처리온도 3수준(x_1 : 5, 25, 45°C), 처리압력 3수준(x_2 : 100, 150, 200 kPa), 처리혼합비율 3수준(x_3 : 25, 50, 75%)으로 다음의 모델식에 최소자승법을 적용하여 계산하였다(11).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} x_i x_j$$

여기서, Y는 response이고, $x_{i,j}$ 는 coded 독립변수들이며, β_0 , β_i , β_{ii} 및 β_{ij} 는 회귀계수들이다. 3요인-3수준 실험계획법에 따라 실험을 설계한 후 실험오차를 최소화하기 위하여 실험은 무작위 순서로 실시하였다(Table 2).

결과 및 고찰

투과플럭스 변화 분석

Fig. 1은 공정압력과 온도에 따른 혼합과채주스의 투과플럭스의 변화를 나타낸 것으로 압력의 증가에 따라 투과플럭스가 완만히 증가하였는데, 이는 일반적으로 공정압력을 증가시키면 투과플럭스의 증가를 가져오며 압력의 증가에 대한 플럭스의 증가폭은 직선적인 경향을 나타낸다는 Lee 등

Table 1. Independent variables and their coded and actual values used for analysis

Independent variable	Unit	Symbol	Coded levels		
			-1	0	1
Temperature	°C	X_1	5	25	45
Pressure	kPa	X_2	100	150	200
Blend ratio	Apple (v/v, %)	X_3	25	50	75

Table 2. The central composite experimental design with the observed responses

Exp. No.	Variable levels			Flux (L/m ² ·h)	Soluble solids (°Brix)	Total sugar (mg/mL)	Vitamin C (mg%)	Acidity (mL)	Turbidity (660 nm)	Viscosity (cp)
	X ₁	X ₂	X ₃							
1	1	1	1	0.388	11.0	83.19	68.88	7.25	0.011	1.96
2	1	-1	1	0.299	11.0	86.02	203.71	16.21	0.006	1.57
3	0	0	1	0.199	11.0	126.07	225.25	7.50	0.009	1.45
4	-1	1	1	0.148	10.4	59.60	373.57	7.23	0.008	1.35
5	-1	-1	1	0.102	10.2	35.16	222.72	7.41	0.003	1.39
6	1	0	0	0.355	10.2	58.37	113.82	8.46	0.044	1.33
7	0	1	0	0.225	9.0	60.70	247.16	7.12	0.095	1.36
8	0	0	0	0.185	9.2	79.23	348.29	6.53	0.043	1.45
9	0	0	0	0.228	9.2	84.41	293.51	6.44	0.039	1.43
10	0	-1	0	0.128	9.0	86.26	222.72	6.39	0.005	1.48
11	-1	0	0	0.116	8.8	46.63	310.37	6.53	0.015	1.40
12	1	1	-1	0.262	8.4	52.93	290.14	6.00	0.020	1.38
13	1	-1	-1	0.317	8.4	46.81	355.87	6.40	0.008	1.55
14	0	0	-1	0.229	9.4	57.14	293.51	5.21	0.016	1.60
15	-1	1	-1	0.167	8.0	35.52	335.65	8.14	0.021	1.37
16	-1	-1	-1	0.094	9.4	48.62	331.43	5.09	0.035	1.58

또한 본 실험에서의 혼합과채주스 배합비율에 따른 투과플럭스의 차이는 크지 않았다(Table 2, Fig. 1).

가용성 고형분 및 총당의 변화

ATP, 온도, 배합비율에 따른 가용성 고형분과 총당 변화의 반응표면을 살펴보면(Table 2, Fig. 2), 전 범위에 걸쳐 사과함량이 증가할수록 시료의 가용성 고형분도 증가하는 경향을 보였다. 이는 단일주스의 경우 당근(8.80°Brix)보다 사과(14.70°Brix)의 가용성 고형분이 높았기 때문에 사과 시료가 된다(15,16). 일반적으로 사과의 함량이 높을수록 가용성 고형분이 높게 측정되었으나, 사과와 당근주스 배합비율 25:75와 50:50 시료간의 차이는 미미했다. 온도와 압력에 따른 가용성 고형분의 변화를 살펴보면 온도증가에 따라 가용성 고형분도 약간 증가했으며, 압력증가의 경우 가용성 고형분은 완만히 증가하다 감소하였다. 총당 변화도 가용성 고형분과 전체적으로 비슷한 경향을 나타내어 사과의 함량이 많을수록 총당의 양도 많았으며 이는 사과주스(25.61 mg/mL)의 총당이 당근주스(6.27 mg/mL)의 총당보다 많기 때문이다(15,16). 압력증가에 따른 총당의 증가는 미미했으나 온도증가에 따라 급격히 증가하다가 감소하였다. 이는 청정 후의 가용성 고형분이나 총당의 함량을 유지하려면 실온 이상의 조건이 필요함을 말해준다.

비타민 C와 산도 변화

Table 2와 Fig. 3에 나타난 것과 같이 전 범위에 걸쳐 당근의 함량이 많을수록 비타민 C 함량이 약간 높게 측정되었으나 저온에서는 시료 배합비율에 따른 비타민 C 함량의 차이는 크지 않았다. 단일주스의 경우에도 당근(45.43 mg%)과 사과(53.83 mg%)의 비타민 C 함량 차이는 크지 않았다(15,16). 온도증가에 따른 비타민 C의 변화는 배합비 별로 차이를 보였는데, 당근함량이 높을수록 온도증가에 따라 비타민 C 함량도 빠른 속도로 증가했으나, 동물 배합비율의 경우 온도증가에 따라 서서히 증가했으며, 사과의 함량이

Fig. 1. Response surfaces for flux due to UF as a function of ATP, temperature and blend ratio.

(12)과 Zarate-Rodriguez 등(13)의 연구결과와 일치한다. 또한 온도의 증가와 더불어 투과플럭스의 증가를 가져왔는데 이는 온도가 높을수록 유체의 점성이 낮아지고, 확산계수의 증가와 유입액 중에 존재하는 확산물질의 용해도 증가와 또한 온도상승에 의한 막의 열적팽창에 의해 세공크기가 변화됨으로써 투과플럭스의 증가를 초래한 것으로 Ko와 Choi(14)의 연구와 유사하다. 고온고압 조건에서는 사과의 혼합비율이 높은 실험구에서, 저온저압 구간에서는 당근의 혼합비율이 높은 실험구에서 투과플럭스가 높았으나, 배합비율에 따른 차이는 크지 않았다(Table 2). 이는 단일주스의 특성과 연관된 것으로, Sohn 등(15,16)의 막 횡단 압력과 온도를 달리하여 측정된 사과주스와 당근주스의 투과플럭스의 경우, 압력과 온도 증가에 따른 투과플럭스 증가현상을 두 종류의 주스에서 공통적으로 볼 수 있었고 전범위에 걸쳐 당근의 투과플럭스가 근소하게 높았으나 그 차이는 크지 않았다.

Fig. 2. Response surfaces for soluble solids and total sugar contents of clarified mixed apple and carrot juice as a function of ATP, temperature and blend ratio (same legend as in Fig. 1).

Fig. 3. Response surfaces for vitamin C and acidity of clarified mixed apple and carrot juice as a function of ATP, temperature and blend ratio (same legend as in Fig. 1).

높은 경우 오히려 온도증가에 따라 비타민 C의 함량이 감소했다. 압력증가에 따라 비타민 C 함량은 비례적으로 배합비율과 상관없이 증가했다. 고온 고압일 때 배합비율에 상관없이 비타민 C의 함량이 낮았다. 산도의 경우는 일반적으로 사과 함량비가 높을수록 산도도 높았으며, 온도증가에 따른 산도의 변화를 살펴보면(Table 2, Fig. 3) 사과 함량비가 높을수록 높은 산도 경향을 유지하면서 산도도 완만히 증가하였다. 압력변화에 따른 산도의 변화는 일정치 않고 높은 압력에서 오히려 사과함량이 높을수록 시료의 산도가 감소하였다.

탁도 및 점도 변화

소비자의 기대치에 따라 과일주스의 탁도는 장점 혹은 단점이 될 수도 있는데(17), 음료시장에서 청징주스로 소비자에게 소개되려면, 혼탁도가 낮은 맑은 주스가 필수조건으로, 청징주스 제조 시 탁도는 중요 품질평가 지수중의 하나이다

(18). Fig. 4는 한외여과의 최대효과 중 하나인 탁도의 변화를 나타낸 것으로 공정변수, 혼합비율에 관계없이 우수한 청징효과를 나타내었다. 사과함량이 가장 많은 시료의 탁도가 전범위에 걸쳐 가장 낮고, 동량비율의 시료에서 전범위에 걸쳐 높은 탁도를 나타내어 시료 구성에 따른 탁도 변화는 찾을 수 없었다. Sohn 등(15,16)은 사과주스의 탁도(5.017)가 당근주스의 탁도(7.517)보다 낮다고 보고하였고 그 결과 혼합주스의 경우 사과함량이 많은 시료는 낮은 탁도값을 나타냈으나 사과 당근 동일비율의 시료에서는 단순히 단일주스의 탁도만으로는 설명될 수 없었다. 온도증가에 따라 탁도는 서서히 증가하다 감소하였고, 압력의 변화에 따라 초기에는 서서히, 160 kPa 후에는 급속히 증가함을 볼 수 있었다. 점도의 경우, 고온고압조건에서는 사과함량이 높은 시료의 점도가, 저온저압 조건에서는 당근함량이 높은 시료의 점도가 높았고, 사과함량이 높은 시료의 점도변화가 가장 컸다(Table 2).

Fig. 4. Response surfaces for turbidity and viscosity of clarified mixed apple and carrot juice as a function of ATP, temperature and blend ratio (same legend as in Fig. 1).

Table 3. The equations derived using RSM for the prediction of the dependent variables (physicochemical properties)

Response	The second order polynomial	R ²
Flux	$Y = -0.062341 + 0.001008X_1 + 0.003304X_2 - 0.004010X_3 + 0.000081843X_1^2 - 0.000010833X_1X_2 - 0.000010405X_2^2 + 0.000029792X_1X_3 + 0.000011750X_2X_3 + 0.000017713X_3^2$	0.9338
Soluble solids	$Y = 8.316250 - 0.037793X_1 + 0.044609X_2 - 0.110155X_3 + 0.000025862X_1^2 + 0.000150X_1X_2 - 0.000196X_2^2 + 0.000500X_1X_3 + 0.000160X_2X_3 + 0.001137X_3^2$	0.9188
Total sugar	$Y = 8.597487 + 3.484606X_1 + 0.759984X_2 - 1.900787X_3 - 0.071195X_1^2 - 0.001009X_1X_2 - 0.002999X_2^2 + 0.014710X_1X_3 + 0.002859X_2X_3 + 0.017003X_3^2$	0.8089
Vitamin C	$Y = 301.299733 + 10.579925X_1 + 0.661655X_2 - 5.257921X_3 - 0.056714X_1^2 - 0.044452X_1X_2 + 0.000066254X_2^2 - 0.075660X_1X_3 + 0.007753X_2X_3 + 0.039366X_3^2$	0.7718
Acidity	$Y = -2.145875 + 0.014904X_1 + 0.036800X_2 + 0.174446X_3 + 0.002868X_1^2 - 0.001529X_1X_2 + 0.000163X_2^2 + 0.002413X_1X_3 - 0.001179X_2X_3 + 0.0000113010X_3^2$	0.9367
Turbidity	$Y = 0.027169 + 0.000353X_1 - 0.001224X_2 + 0.003651X_3 - 0.000024612X_1^2 + 0.000003250X_1X_2 + 0.000004262X_2^2 + 0.000008500X_1X_3 + 0.000001200X_2X_3 - 0.000042952X_3^2$	0.5579
Viscosity	$Y = 2.923563 - 0.010653X_1 - 0.007426X_2 - 0.034528X_3 - 0.000095690X_1^2 + 0.000058750X_1X_2 + 0.000006690X_2^2 + 0.000203X_1X_3 + 0.000073000X_2X_3 + 0.000195X_3^2$	0.7834

반응표면 모델링

사과·당근 혼합주스의 품질특성을 예측할 수 있는 반응 표면식은 Table 3에 주어졌다. R²(coefficient of determination)값은 전체변화(total variation)에 대한 explained variation의 비로 정의할 수 있는데 이 값은 모델식의 적합도(degree of fit)를 나타내는 척도이기도 하다(19). R²값이 1에 가까울수록 실험모델식이 실제 실험값과 가깝게 일치함을 의미한다. 품질특성에 대한 반응표면분석결과 R²값의 범위가 0.5579~0.9514로 나타났다. Joglekar와 May(20)는 R²값이 적어도 0.80이상일 경우 그 모델식이 적합하다고(good fit of a model) 제시한바 있는데 본 실험의 경우 사과·당근 혼합주스의 비타민 C, 탁도 및 점도특성을 제외한 모든 품질 특성에서 적합한 모델식을 얻었다고 판단된다.

공정 최적화

사과·당근 혼합주스 제조의 최적조건을 구하기 위하여 Design Expert 프로그램의 graphical optimization 기법을

이용하였다. Table 4에 주어진 제한조건들을 기준으로 구해진 반응들에 대한 결과를 superimpose하면 Fig. 5와 같다. 그림에 진하게 표시된 부분은 Table 4에 주어진 조건들, 예를 들면, 투과플럭스, 고형분, 총당, 비타민 C 등은 최대화하고 탁도는 최소화할 수 있는 공정조건의 구간(feasible region)을 나타낸다. 구체적인 A점에서의 criteria 및 goal은

Table 4. Criteria used for graphical optimization

Criteria	Goal	Limit
X ₁ : Temperature (°C)	In the range	5~45
X ₂ : Pressure (kPa)	In the range	100~200
X ₃ : Blend ratio (apple (v/v, %))	In the range	25~75
Y ₁ : Flux (L/m ² ·h)	Maximize	0.2~0.388
Y ₂ : Soluble solids (°Brix)	Maximize	10~11
Y ₃ : Total sugar (mg/mL)	Maximize	66~126.07
Y ₄ : Vitamin C (mg%)	Maximize	280~373.57
Y ₅ : Acidity (mL)	In the range	5.09~16.21
Y ₆ : Turbidity (660 nm)	Minimize	0.003~0.025
Y ₇ : Viscosity (cp)	In the range	1.33~1.96