

전기투석용 bipolar 막을 이용한 하밀감 및 당유자 주스의 품질개선에 관한 연구

양민호 · 강영주*

제주대학교 식품생명공학과

Study on the Quality Improvement of Acidic Citrus Juices, *Citrus natsudaidai* and *Citrus grandis*, by Bipolar Membrane Electrodialysis

Min-Ho Yang and Yeung-Joo Kang*

Department of Food Bioengineering, Cheju National University

Abstract Acidic citrus juices obtained from *C. natsudaidai* and *C. grandis* were electrodialed with bipolar and organic acid selective membrane (ion exchange membrane) cartridges. The pH levels of the acidic citrus juices gradually increased to 14.5% (*C. grandis*) and 25.2% (*C. natsudaidai*) by electrodialed with the bipolar membranes, while levels remained consistent when organic acid selective membranes were applied. The total acidity levels decreased more with the organic selective membrane than with the bipolar membrane. Conductivity rose with the bipolar membranes while the value continued to fall rapidly with the organic selective membranes. Sugar and flavonoid contents remained relatively unchanged, without any significant differences before and after electrodialed with each membrane. Also, ion contents were almost unchanged with the bipolar membranes and the electrolyte, K_2SO_4 , as compared to rapid changes in sodium and potassium levels with the organic selective membranes and the electrolyte, K_2SO_4 . In summary, the use of bipolar membranes provided juice with better sensory quality than that of the organic acid selective membranes.

Key words: electrodialed, bipolar membrane, organic acid selective membrane, acidic citrus juice, K_2SO_4 electrolyte

서 론

제주지역에서 생산되고 있는 감귤의 품종은 약 90% 이상이 온주밀감(*C. unshiu*)으로 해저리 현상, 홍수출하 등으로 인하여 해마다 가격의 안정화가 문제시 되고 있으며, 이를 극복하기 위하여 온주밀감 주스 가공 확대를 시행하고 있다. 그러나 최근 한미 FTA의 협상 결과로 인하여 오렌지 농축액 관세가 없어지면 감귤 농축액 경쟁력이 상실될 것으로 예상되므로 감귤 가공 산업이 어려움에 처할 것으로 판단된다. 따라서 감귤 가공의 경쟁력 확보를 위해서는 기존의 온주밀감 주스 종류의 다양화 및 기능성을 강화하고 품질개선에 대한 기술개발이 필요하다.

잠감류에 속하는 하밀감(*C. natsudaidai*)과 재래종 감귤인 당유자(*C. grandis*)는 특유의 향기 성분과 기능성 성분이 다량 함유되어 있으나, 산함량이 매우 높고 pH가 낮기 때문에 일부 다류 가공과 약용으로만 이용되는 정도이다(1). 감귤류의 기능성 성분 중 가장 중요한 flavonoid는 항암, 항염증, 심혈관계 질환 예방 및 치료 등의 기능을 가지고 있는데, 하밀감과 당유자에는 일반 온주밀감에서는 검출되지 않는 다양한 flavonoid류가 존재하며 온주밀감보다 상대적으로 그 함량이 높은 것으로 보고되고 있다(2-6).

또한 감귤류의 항산화작용, 활성산소 제거 및 아질산염 소거작용은 발암물질에 의한 질환의 예방 및 치료에 효과가 있다고 보고되고 있다(7). 따라서 이들 감귤 원료의 단점인 고산성과 저pH의 원료단점을 개선한다면 새로운 제품 개발 또는 온주밀감 주스의 혼합원료로 사용 가능하여 향기 성분과 기능성 성분이 우수한 주스가공원료가 될 수 있을 것이다.

Kang 등(8)은 한외여과 시스템과 양·음 이온교환막을 조합한 유기산 선택성 막 cartridge를 가진 전기투석에 의하여 산도 및 당산비의 개선 가능성을 보고하였다. 그러나 이 유기산 선택성 막 cartridge를 사용하여 고산성 초기수확 온주밀감의 탈산에 대한 연구에서 성분 변화, 특히 전극액 Na_2SO_4 를 사용하면 투석 후 나트륨 함량이 급격히 높아진다고 보고하고 있다(9).

바이폴라 막(bipolar membrane)은 양이온 교환막(cation exchange membrane)과 음이온 교환막(anion exchange membrane)이 하나로 결합된 특수한 형태의 이온교환막이다. Bipolar 막에 의한 전기투석은 물을 분해하여 수소이온(H^+)과 수산화이온(OH^-)을 생성할 수 있는 공정으로 이 과정에서 생성되는 수소 및 수산화이온이 시료에 공급되어 최종적으로 원료의 pH가 조정되는 효과를 얻을 수 있으며 막의 특성에 의하여 투석 시료의 양이온, 음이온 통제가 비교적 우수한 것으로 알려져 있다(10). 일반적인 유기산 선택성 막을 사용하여 전기투석을 하였을 때 탈산의 효과는 있으나 pH 상승은 기대하기 어렵고, 전체의 양이온 또는 음이온의 제거로 인하여 천연성이 부족하게 됨에 따라 bipolar 막을 주스의 탈산을 위한 전기투석 공정에 도입을 할 필요성이 있다. 실제로 bipolar 막 전기투석을 응용하여 pH 저하 및 재산성을 통한 사과

*Corresponding author: Yeung-Joo Kang, Department of Food Bioengineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea
Tel: 82-64-756-3613

Fax: 82-64-755-3601

E-mail: yjkang@cheju.ac.kr

Received July 19, 2007; accepted September 27, 2007

주스의 효소적 갈변 방지 효과(11-13) 및 고산성의 passion fruit 주스의 pH가 상승하는 효과가 있다고 보고되고 있으나(14,15), 현재 국내에서 bipolar 막을 주스가공에 이용하려는 연구는 아직 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 생리적 기능성이 풍부하지만 낮은 pH와 산함량이 높아 가공원료로 많이 사용되고 있지 않은 하밀감과 당유자 주스를 제조하고 그 품질개선을 위하여, 일반적으로 유기산 제거용으로 사용되는 유기산 선택성 막 cartridge와 bipolar 막 cartridge 비교 및 전극액 차이에 의한 전기투석 후 감귤 주스의 성분변화를 실험하였다.

재료 및 방법

재료

이 실험에 사용한 하밀감과 당유자는 2006년도 2월에 제주지역 재래시장에서 구입하여 껍질을 벗기지 않은 통밀감을 자동식유압 착즙기(Model A-30L, Leekun, Korea)로 착즙한 다음 가열살균(85°C, 15분)후 동결저장하면서 분석용 시료로 사용하였다.

전기투석

시료의 처리는 실험실용 전기투석기(MicroAcylizer-S3, Asahi Chemical Co., Shizuoka, Japan)를 사용하여 실시하였다. 유기산 선택성 막 cartridge는 양·음이온 막 비율이 11:9이며 총 면적이 550 cm²로 제작하여 유기산 분리용으로 시판되고 있는 cartridge (AC-230-550, Asahi Chemical Co., Shizuoka, Japan)를 사용하였다. Bipolar 막 cartridge는 bipolar 막(BP-1E, Neosepta, Astom Corp., Tokyo, Japan)과 음이온 막(AMX, Neosepta)을 전지로 구입하여 유기산 선택성 막 cartridge와 같은 비율과 면적으로 실험실에서 제작하여 사용하였다. 막 cartridge의 구성 및 액의 흐름은 Fig. 1과 같다. 전기투석은 두 가지 막 cartridge를 교체하면서 실온에서 20 V로 100분 동안 실시하였다. 전극액은 3% K₂SO₄를 사용하였고, 전극액으로 인한 이온성분 변화를 알아보기 위해 3% Na₂SO₄를 사용하여 비교하였으며, 폐액은 초순수를 사용하였다. 100분 동안 전기투석을 하면서 5분마다 전도도, pH, 총산도, 가용성고형분을 측정하였고, 이화학적 성분, 유리당, 유기산, 플라보노이드 및 이온 정량은 투석전 원액과 50분, 100분 전기투석한 시료로 측정하였으며, 전기투석 후 100분이 경과한 것을 시료로 하여 항산화 작용을 측정하였다.

이화학적 성분

시료는 전기투석 중 매 5분마다 5 mL씩 취하여 주스의 pH, 가용성고형분, 총산도, 환원당 함량은 Ko 등(9)이 방법으로 측정하였다.

유리당, 유기산 및 플라보노이드

전기투석 중 50과 100분에 채취한 시료에 대하여 유리당 및 유기산 분석은 표준물질로 glucose, fructose, sucrose(Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA) 및 oxalic acid, malic acid, ascorbic acid, citric acid, succinic acid(Sigma Chemical Co.)를 사용하였고, 플라보노이드 표준물질로는 narirutin(Extra synthese, Genay Cedex, France), naringin, hesperidin, neohesperidin, diosmin, quercitrin (Sigma Chemical Co.)을 사용하여 Ko 등(9)이 보고한 동일 방법으로 HPLC(Spectra system, Spectra-Physics Co., Mountain View, CA, USA) 분석을 하였다.

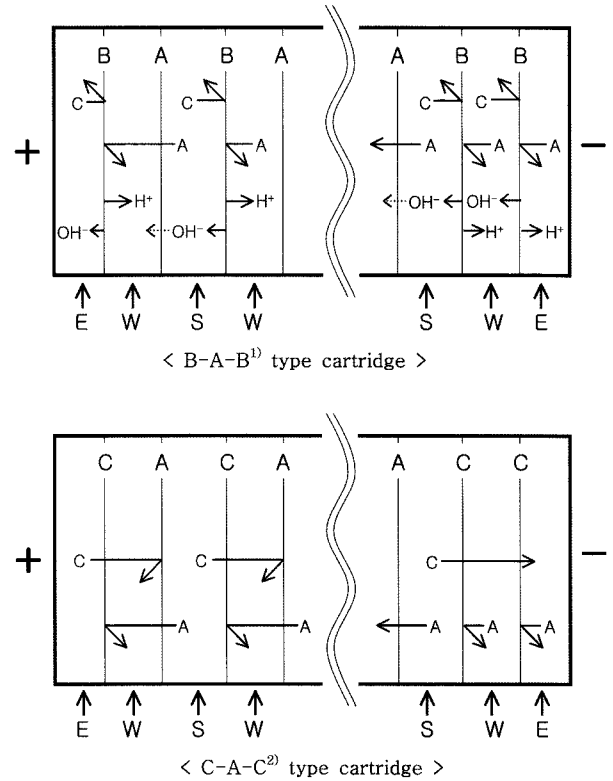


Fig. 1. Process flow sheet and cartridge stack of the electro dialyzer. B: bipolar membrane, A: anion and anion exchange membrane, C: cation and cation exchange membrane, S: sample juice, W: waste liquid, E: electrolyte.

¹⁾Bipolar membrane cartridge

²⁾Organic acid selective membrane cartridge

이온

음이온 chloride, phosphate, sulfate(Shannon Co., Clare, Ireland)와 양이온 sodium, potassium(Shannon Co.)을 표준물질로 하여 Ko 등(9)이 보고한 동일 방법으로 분석하였다.

항산화성 시험

총 polyphenol 함량, 전자 공여작용, 아질산염 소거작용은 Ko 등(9)이 보고한 동일한 방법으로 측정하였다.

관능검사

관능검사는 제주대학교 공과대학 식품생명공학과 재학생 중 15명을 관능검사요원으로 선발하여 실시하였으며, 원 주스, 100분 전기투석 처리한 주스와 각 시료에 설탕으로 12 °Brix되게 가당한 주스를 관능검사 시료로 하였다. 색깔, 향미, 맛에 대한 관능검사는 9점 평점법으로, 종합적 기호도는 9점 기호도 척도법으로 2회 반복 검사를 실행하였다. 관능검사 결과는 ANOVA 방법에 의하여 유의성을 검정하였으며 시료간 차이가 있을 경우에는 다중 비교법(multiple comparison test)으로 Duncan's multiple range test($\alpha < 0.05$)를 실시하여 차이를 검정하였다(16).

결과 및 고찰

전기투석 중 이화학적 성분 및 전기전도도의 변화

원료 주스의 이화학적 성분 특성은 Table 1과 같다. 하밀감, 당유

Table 1. Physicochemical properties of acidic citrus juices

Species	pH	°Brix	Total acidity (%)	Sugar/acid ¹⁾	Reducing sugar (%)
<i>C. natsudaikai</i>	3.01 ± 0.00 ²⁾	10.85 ± 0.08	1.93 ± 0.02	5.62	4.62 ± 0.26
<i>C. grandis</i>	2.87 ± 0.03	9.75 ± 0.12	2.54 ± 0.12	3.84	4.58 ± 0.29

¹⁾°Brix/Total acidity ratio.

²⁾Values are means ± S.D. (n = 3).

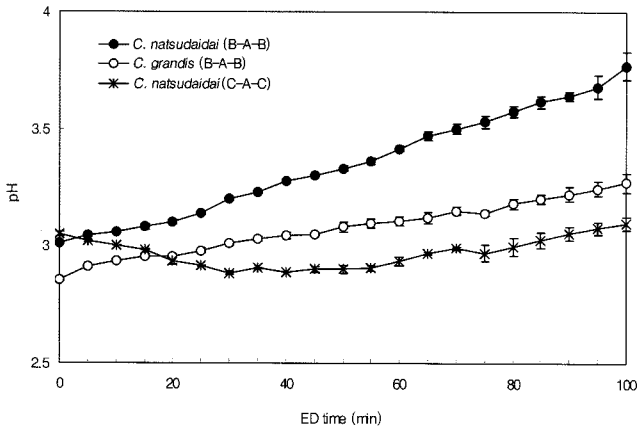


Fig. 2. Changes on pH of acidic citrus juices during electro dialysis. B-A-B type: bipolar membrane cartridge, C-A-C type: organic acid selective membrane cartridge.

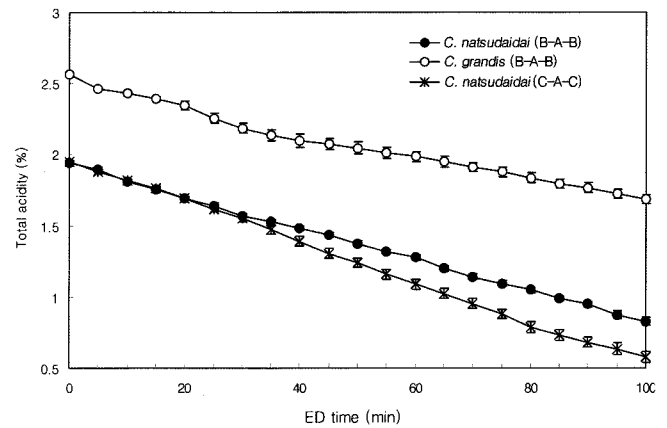


Fig. 3. Changes on total acidity of acidic citrus juices during electro dialysis. B-A-B type: bipolar membrane cartridge, C-A-C type: organic acid selective membrane cartridge.

자 주스의 pH는 3.01, 2.87이고, 총산도는 1.93, 2.54%의 값을 보였다. 일반적으로 기호성이 있는 온주밀감 주스인 경우 총산도가 1% 이내인 것에 비하여 2배 이상으로 착즙 주스 자체로는 높은 산함량을 나타내고 있다. 하밀감, 당유자 주스의 당/산비는 5.62, 3.84로 매우 낮게 계산되었으며, 일반적으로 감귤 주스에서 소비자가 선호할 수 있는 당산비는 12.5 이상이 되어야 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 하밀감과 당유자의 경우 산함량이 높아 생식용으로는 소비자의 기호에 적합하지 않지만, 산함량을 낮추고 pH를 높이면 향기와 기능성 성분에 대한 좋은 장점이 있어 온주밀감 주스 제조 시 품질을 보완할 수 있는 혼합 원료로 사용할 것으로 예상된다.

100분 전기투석을 하는 동안 5분 단위로 측정된 하밀감, 당유자 주스의 pH와 총 산도의 변화는 Fig. 2, 3과 같다. pH는 bipolar 막을 사용하여 전기투석 중 점진적으로 계속 증가하였으며, 반대로 총산도는 감소하였다. 당유자, 하밀감 주스의 초기 pH 3.01, 2.86에서 bipolar 막으로 100분 전기투석 후에는 pH 3.77, 3.27로 약 25.2, 14.5%의 pH가 증가하였다. 그러나 하밀감 주스를 유기산 선택성 막으로 전기투석한 경우 초기 pH 3.03에서 약간 감소하고 다시 증가하여 투석 후 pH 3.10으로 거의 일정한 경향을 보였다. 이와 같은 bipolar 막을 도입한 전기투석 공정에서 pH 상승은 유기산 선택성 막을 이용한 전기투석과는 다르게 물 분자를 해리하여 수소이온(H⁺)과 수산화이온(OH⁻)을 생성할 수 있는 공정에서 생성되는 수산화이온이 투석 주스액에 공급이 되어 점진적으로 원료의 pH가 상승되는 효과가 나타나는 것이다 (10). 이때 생성되는 수소이온은 음극 전하를 띠는 곳으로 이동하여, 결국 폐액에 축적되게 된다. 이러한 bipolar 막의 주스가공에 이용은 사과 주스의 효소적 갈변에 관계하는 polyphenoloxidase(PPO)를 저해하기 위하여 pH를 3.5에서 2.0으로 저하시켰다가 다시 3.5로 변화시키는 데 이용 가능하다고 보고되고 있으며 (11-13), Vera 등(14)은 고산성인 passion fruit의 pH를 2.9에서 4.0

까지 증가시키는데 다른 여러 가지 방법보다도 bipolar 막을 가지고 전기투석에 의하여 가장 좋은 효과를 볼 수 있다고 보고하고 있다. 유기산 선택성 막에서 하밀감의 총산도는 감소하나 pH 변화가 없는 것은 다른 이온화 성분에 의하여 계속적으로 수소이온 농도가 유지되는 것으로 추정되며, 이러한 결과는 유기산 선택성 막을 사용하여 미숙 온주밀감 주스를 시료로 한 Ko 등(9)이 연구 결과에서도 주스의 pH의 변화가 거의 일정하게 유지되는 결과를 보고하고 있다. 하밀감, 당유자 주스의 총산도는 초기 1.94, 2.57%에서 bipolar 막으로 100분 전기투석을 하였을 때 각각 0.83, 1.69%로 약 57.2, 44.3% 총산도가 급격히 감소하였다. 하밀감의 총산도에 대하여 유기산 선택성 막과 bipolar 막의 차이는 초기 30분까지는 차이가 없으나 30분 이후에는 유기산 선택성 막을 사용하여 전기투석 하였을 때가 총산도가 0.58%로 bipolar 막 0.83%보다 감소가 컸다. 따라서 bipolar 막을 도입하여 전기투석을 하였을 때보다 산을 제거하는 단순 목적으로는 유기산 선택성 막을 사용했을 때가 효과적이다. 당도는 전기투석 전 하밀감은 10.9 °Brix, 당유자는 9.7 °Brix를 보였고, 100분 전기투석 후 모든 시료에서 약 9-16%까지 서서히 감소하였다(Fig. 4). 하밀감의 경우 bipolar 막으로 100분 전기투석 후 12-13%의 감소 경향을 보였으나 유기산 선택성 막을 사용 하였을 때는 약 16.5%의 감소를 보여 bipolar 막을 사용했을 때가 전기투석하는 동안 당도 즉 가용성고형분 감소율이 약간 적었다. 이 결과는 전기투석을 하는 동안 가용성고형분의 감소율이 약 13-17%였다는 Ko 등(9)의 보고와 거의 유사하였다. 한편 Kang 등(8)은 회색 감귤 주스의 가용성고형분 함량은 전기투석에 의해 약 7.4% 감소하였다고 보고하고 있다. 이러한 가용성고형분의 감소는 결국 주스의 기호도와 밀접한 관련이 있기 때문에 전기투석 시 총산도의 감소는 크고, 가용성고형분의 감소는 적어지는 최적 조건을 고려해야 할 것으로 생각된다. 100분 전기투석 후 하밀감은 당산비가 11.39로 투석 전 보다 약 2배 이상 증가하였으며, 당유자는 약

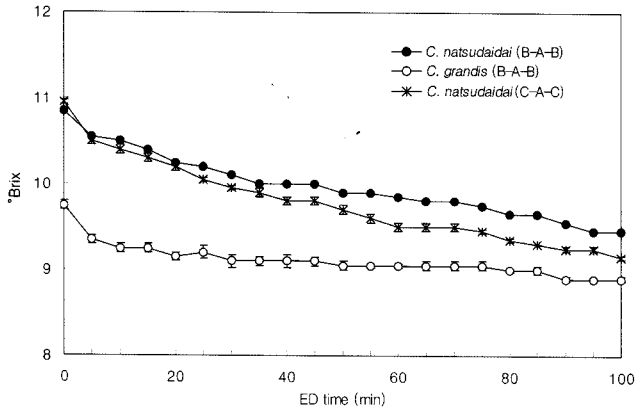


Fig 4. Changes on °Brix of acidic citrus juices during electro dialysis. B-A-B type: bipolar membrane cartridge, C-A-C type: organic acid selective membrane cartridge.

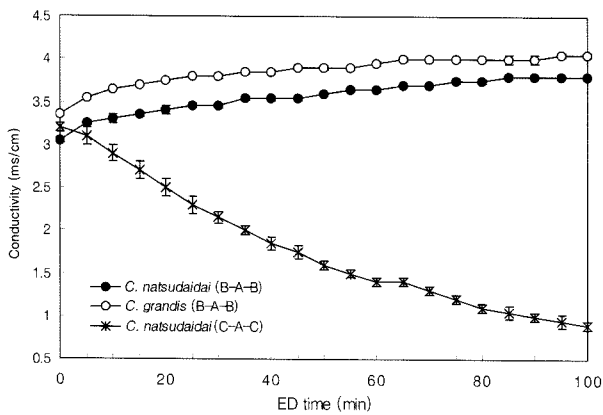


Fig. 5. Changes on conductivities of acidic citrus juices during electro dialysis. B-A-B type: bipolar membrane cartridge, C-A-C type: organic acid selective membrane cartridge.

1.4배의 당산비가 증가하였으나 최종 당산비가 약 5.3 정도여서 기호적인 측면에선 아직도 산함량이 높기 때문에 기호성을 높이기 위해서는 전기투석 시간의 연장, 가당 또는 일반 감귤 주스에 혼합용으로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

Bipolar 막을 도입한 전기투석에서는 100분 전기투석을 하는 동안에 모든 시료에서 약 20.9-24.6%까지 전도도가 상승하는 결과를 보였다(Fig. 5). 그러나 유기산 선택성 막을 이용한 전기투석의 경우에는 하밀감 시료로 실험을 하였을 시 전기전도도가 전기투석을 하는 동안에 계속 감소하는 경향을 보여, 100분 후 3.2에서 0.9까지 전도도가 급격히 감소하였다. Ko 등(9)은 10월 초기 수확 온주밀감시료인 경우 100분 전기투석 후 1.5에서 거의 0까지 떨어진다 보고하였고, Kang 등(8)의 보고에서도 희석 감귤 주스의 전도도가 전기투석 후 2.3에서 85분 후 0으로 감소하였다. Kang 등(8)은 전기투석 후 전도도가 감소하는 원인으로 나트륨 및 칼륨 같이 전도도가 강한 양이온이 해당 시료에서 빠르게 제거됨으로서 전도도가 감소된다고 하였다. 따라서 본 실험에서는 bipolar 막을 도입한 전기투석 과정 중에 투석 시료의 전체적인 이온의 감소가 거의 없을 것이라 예상되며, 또한 전기투석 중 bipolar 막에서 물을 분해하여 수소이온(H⁺)과 수산화이온(OH⁻)을 생성하여 양극으로 이동함으로써 지속적인 전기전도도를 유지 또는 향상시키는 것으로 보인다. 이 같은 bipolar 막의 특징으로 인하여 전기투석장치의 간소화 또는 효율적인 공정이 실현 가능하다고 생각된다. Kang 등(17)은 고분자막에 의한 이온전도도는 이온 함량이 고농도일수록 저농도보다 높은 전도도 측정값을 나타낸다고 보고한 바 있다.

유리당, 유기산 및 플라보노이드

총유리당 함량은 하밀감이 당유자보다 다소 높았고, 두개의 시료 모두 sucrose 함량이 가장 높았으며 fructose, glucose의 함량이 거의 비슷하였다. 전기투석 과정에서 유리당 함량은 약간 감소하는 경향을 보였으며, 100분 전기투석 결과 총 유리당은 약 2-3% 약간 감소하였지만 유의적으로 큰 차이는 인정되지 않았다(Table 2). 그러나 유기산 함량은 크게 감소하였으며, 특히 전기투석 후 주스의 유기산 중 citric acid의 감소율이 가장 컸고, malic acid와 ascorbic acid가 비슷한 비율로 감소하였으며 oxalic acid와 succinic acid의 경우 변화가 없거나 약간 감소하는 경향을 보였다. 유기산 선택성 막으로 100분 전기투석을 한 하밀감 시료의 경우 citric acid는 bipolar 막을 사용하였을 때보다 약 16% 더 많이 제거됨을 볼 수 있었고, ascorbic acid는 유기산 선택성 막으로 전기투석 후 약 50% 감소율을 보였으며, bipolar 막은 약 30% 감소율을 보였다. 산도가 높은 감귤을 전기투석을 하여 산을 제거한 후 기호성을 높이는 것이 본 실험에서 중요한 사항이나, 감귤 주스

Table 2. Free sugar and organic acid contents of acidic citrus juices treated for 50 and 100 min by electro dialysis (%)

Section	ED time (min)	Free sugar			Organic acid				
		Fructose	Glucose	Sucrose	Oxalic acid	Malic acid	Ascorbic acid	Citric acid	Succinic acid
<i>C. natsudaikai</i> B-A-B ¹⁾	0	1.53 ± 0.06 ³⁾	1.40 ± 0.04	2.69 ± 0.01	0.015 ± 0.00	0.100 ± 0.01	0.028 ± 0.00	2.689 ± 0.21	0.175 ± 0.01
	50	1.48 ± 0.02	1.38 ± 0.01	2.70 ± 0.05	0.016 ± 0.00	0.088 ± 0.01	0.025 ± 0.00	1.938 ± 0.11	0.170 ± 0.00
	100	1.45 ± 0.02	1.34 ± 0.02	2.71 ± 0.00	0.015 ± 0.00	0.073 ± 0.00	0.020 ± 0.00	1.247 ± 0.20	0.168 ± 0.00
<i>C. natsudaikai</i> C-A-C ²⁾	0	1.58 ± 0.02	1.39 ± 0.05	2.65 ± 0.01	0.015 ± 0.00	0.109 ± 0.00	0.025 ± 0.00	2.697 ± 0.18	0.153 ± 0.00
	50	1.63 ± 0.05	1.46 ± 0.08	2.63 ± 0.02	0.013 ± 0.00	0.081 ± 0.00	0.019 ± 0.00	1.628 ± 0.06	0.142 ± 0.00
	100	1.59 ± 0.01	1.40 ± 0.03	2.68 ± 0.01	0.012 ± 0.00	0.052 ± 0.00	0.013 ± 0.00	0.806 ± 0.02	0.143 ± 0.00
<i>C. grandis</i> B-A-B	0	1.52 ± 0.03	1.38 ± 0.01	2.33 ± 0.01	0.017 ± 0.00	0.101 ± 0.01	0.030 ± 0.00	3.254 ± 0.16	0.055 ± 0.01
	50	1.54 ± 0.03	1.38 ± 0.06	2.35 ± 0.06	0.016 ± 0.00	0.089 ± 0.00	0.026 ± 0.00	2.734 ± 0.37	0.057 ± 0.02
	100	1.51 ± 0.03	1.35 ± 0.04	2.32 ± 0.02	0.016 ± 0.00	0.081 ± 0.01	0.024 ± 0.00	2.302 ± 0.57	0.052 ± 0.01

¹⁾Bipolar membrane cartridge.

²⁾Organic acid selective membrane cartridge.

³⁾Values are means ± S.D. (n = 3).

Table 3. Flavonoids contents of acidic citrus juices treated for 50 and 100min by electro dialysis ($\mu\text{g/mL}$)

Section	ED time (min)	Narirutin	Naringin	Hesperidin	Neohesperidin	Diosmin	Quercitrin
<i>C. natsudaoidai</i> B-A-B ¹⁾	0	38.77 \pm 1.58 ³⁾	522.96 \pm 3.92	N.D. ⁴⁾	159.07 \pm 7.24	71.38 \pm 4.84	N.D.
	50	37.74 \pm 2.17	498.50 \pm 12.96	N.D.	163.85 \pm 25.62	66.01 \pm 2.33	N.D.
	100	32.20 \pm 1.21	482.98 \pm 3.91	N.D.	159.36 \pm 14.93	67.83 \pm 0.24	N.D.
<i>C. natsudaoidai</i> C-A-C ²⁾	0	36.90 \pm 2.56	514.83 \pm 7.67	N.D.	154.58 \pm 9.03	68.72 \pm 3.54	N.D.
	50	37.38 \pm 1.89	518.07 \pm 4.16	N.D.	154.23 \pm 16.02	71.81 \pm 7.34	N.D.
	100	36.63 \pm 2.14	506.25 \pm 1.87	N.D.	152.51 \pm 14.49	68.70 \pm 3.53	N.D.
<i>C. grandis</i> B-A-B	0	52.72 \pm 7.24	514.75 \pm 27.19	N.D.	376.70 \pm 23.73	160.91 \pm 11.97	7.51 \pm 0.80
	50	49.73 \pm 4.79	495.09 \pm 8.02	N.D.	360.70 \pm 8.86	151.27 \pm 10.52	6.98 \pm 0.41
	100	47.91 \pm 1.77	494.59 \pm 4.68	N.D.	362.97 \pm 5.63	152.01 \pm 4.00	7.34 \pm 0.20

¹⁾Bipolar membrane cartridge.²⁾Organic acid selective membrane cartridge.³⁾Values are means \pm S.D. (n = 3).⁴⁾Not Detected.**Table 4. Ion contents of acidic citrus juices treated for 50 and 100 min by electro dialysis** ($\mu\text{g/mL}$)

Section	ED time (min)	Sodium	Potassium	Phosphate	Sulfate	Chloride
<i>C. natsudaoidai</i> B-A-B ¹⁾ , K ₂ SO ₄ ³⁾	0	19.43 \pm 0.97 ⁵⁾	1191.20 \pm 6.93	161.50 \pm 23.18	52.88 \pm 11.02	100.88 \pm 6.99
	50	23.85 \pm 3.23	1283.41 \pm 68.15	161.37 \pm 10.37	46.03 \pm 7.22	83.48 \pm 1.90
	100	23.93 \pm 2.67	1056.70 \pm 26.48	133.16 \pm 23.08	52.68 \pm 2.11	71.70 \pm 2.81
<i>C. natsudaoidai</i> B-A-B, Na ₂ SO ₄ ⁴⁾	0	19.71 \pm 0.98	1129.05 \pm 98.52	161.47 \pm 30.19	55.58 \pm 10.82	98.33 \pm 1.94
	50	57.27 \pm 1.16	1080.22 \pm 28.97	177.68 \pm 9.51	59.96 \pm 5.28	72.50 \pm 1.42
	100	67.87 \pm 1.18	956.93 \pm 20.95	145.85 \pm 25.07	58.59 \pm 2.42	72.60 \pm 6.12
<i>C. natsudaoidai</i> C-A-C ²⁾ , K ₂ SO ₄	0	15.59 \pm 1.0	1144.86 \pm 45.9	164.14 \pm 3.2	60.37 \pm 11.5	105.73 \pm 5.4
	50	16.65 \pm 0.9	526.79 \pm 34.4	97.81 \pm 2.5	48.45 \pm 6.1	79.13 \pm 13.0
	100	18.34 \pm 0.8	102.26 \pm 16.6	63.56 \pm 2.1	44.95 \pm 2.1	73.73 \pm 2.0
<i>C. grandis</i> B-A-B, K ₂ SO ₄	0	11.95 \pm 0.01	1159.58 \pm 42.45	217.43 \pm 30.92	71.38 \pm 14.03	123.58 \pm 6.71
	50	12.58 \pm 0.39	1260.28 \pm 15.89	215.43 \pm 46.39	70.54 \pm 11.97	99.80 \pm 1.17
	100	14.36 \pm 2.06	1232.79 \pm 98.21	224.62 \pm 90.47	78.98 \pm 10.07	85.30 \pm 9.87

¹⁾Bipolar membrane cartridge.²⁾Organic acid selective membrane cartridge.³⁾K₂SO₄ electrolyte.⁴⁾Na₂SO₄ electrolyte.⁵⁾Values are means \pm S.D. (n = 3).

에서 중요 물질 중 하나인 ascorbic acid가 bipolar 막을 도입한 cartridge를 사용하였을 때 상대적으로 적게 감소하는 것으로 보아, bipolar 막을 사용하여 전기투석을 하였을 때 기능적으로 좀 더 우수한 주스 생산이 가능하리라고 생각된다. 하밀감과 당유자 주스의 주요 flavonoid는 모두 naringin 함량이 가장 높았고, 그 다음으로 neohesperidin, diosmin, narirutin이며, 당유자에는 소량이나 quercitrin이 측정되었다. 본 실험에서는 하밀감, 당유자 시료에서 hesperidin이 검출되지 않았는데, 기존에 보고된 논문상에는 소량 검출이 되거나 검출되지 않는 것으로 보고되고 있으며(2-5), 이는 감귤의 숙도에 따라 flavonoids의 조성 및 함량이 달라지고 미량 함량 물질의 상대적인 실험조건의 감도 차이에 의하여 검출의 여부가 결정되어지는 것으로 판단된다. 100분 전기투석을 하는 동안 flavonoids 함량 변화는 Table 3에 표현하였다. 투석 후 플라보노이드 함량은 flavonoid 종류에 따라 달라서 naringin 및 narirutin은 약간 감소하는 경향이 있으나, neohesperidin 및 diosmin은 증가 또는 변화가 없는 것으로 조사되었다. 그리고 하밀감에 대한 전기투석에서 bipolar와 유기산 선택성 막간에 차이가 인정

되지 않았다. 결론적으로 전기투석이 flavonoid 함량에는 거의 영향이 없는 것으로 생각되며, Kang 등(8)과 Ko 등(9)은 감귤주스를 전기투석한 결과 투석 전후의 flavonoid 함량이 약간 감소하지만 큰 차이가 없다고 보고하였다.

이온함량

시료주스의 이온 함량에 대한 조사는 양이온으로는 potassium과 sodium 이온에 대하여, 음이온으로는 phosphate, sulfate, chloride에 대하여 대표적으로 조사하였다. 하밀감 및 당유자 주스는 모두 potassium, phosphate, chloride, sulfate, sodium 이온 순으로 높은 함량을 보였고, 하밀감보다 당유자의 경우가 대체적으로 이온 함량이 높은 것으로 조사되었다. 전기투석을 하는 동안 이온 함량의 변화는 Table 4에 나타내었고, 전기투석 시 전극액 차이로 인한 이온성분 변화를 알아보기 위해 3% K₂SO₄와 3% Na₂SO₄ 두 가지 전극액을 비교 조사하였다. 100분 전기투석한 결과 sodium 이온 함량은 K₂SO₄를 전극액으로 사용하고 bipolar 막인 경우 하밀감, 당유자 주스에서는 각각 23%, 20% 증가하고, 유기산 선택

Table 5. Total polyphenol (TP), electron donating abilities (EDA) and nitrite scavenging abilities (NSA) of acidic citrus juices treated for 100 min by electro dialysis

Section		TP (mg%)	EDA (%)	NSA (%)
<i>C. natsudaidai</i>	Original	62.72 ± 4.41 ¹⁾	49.18 ± 3.08	72.06 ± 0.44
	ED 100 min (B-A-B ¹⁾)	57.68 ± 3.30	45.18 ± 2.20	62.21 ± 3.05
	ED 100 min (C-A-C ²⁾)	58.91 ± 3.02	48.75 ± 6.53	67.29 ± 4.80
<i>C. grandis</i>	Original	82.21 ± 3.02	67.79 ± 1.57	81.51 ± 0.33
	ED 100 min (B-A-B)	80.66 ± 4.58	66.93 ± 1.12	80.25 ± 1.36

¹⁾Bipolar membrane cartridge.²⁾Organic acid selective membrane cartridge.³⁾Values are means ± S.D. (n = 3).**Table 6. Sensory evaluation of acidic citrus juices treated for 100min by electro dialysis**

Section		Color	Flavor	Taste	Overall acceptability	
<i>C. natsudaidai</i>	Original juice	I ³⁾	4.18 ± 1.85 ^a	7.18 ± 1.03 ^a	1.70 ± 0.78 ^c	2.82 ± 1.11 ^e
		II ⁴⁾	4.10 ± 0.85 ^a	7.36 ± 1.07 ^a	2.18 ± 0.94 ^c	3.53 ± 0.96 ^{de}
	ED 100 juice, B-A-B ¹⁾	I	4.22 ± 1.34 ^a	7.27 ± 1.05 ^a	4.64 ± 1.07 ^c	5.64 ± 1.15 ^c
		II	4.45 ± 1.23 ^a	7.45 ± 0.89 ^a	7.10 ± 0.74 ^a	7.65 ± 0.66 ^a
	ED 100 juice, C-A-C ²⁾	I	4.27 ± 1.05 ^a	7.27 ± 0.45 ^a	3.18 ± 1.03 ^d	4.18 ± 1.44 ^d
		II	4.36 ± 1.67 ^a	7.27 ± 1.29 ^a	6.42 ± 1.03 ^{ab}	7.09 ± 0.67 ^{ab}
<i>C. grandis</i>	Original juice	I	5.73 ± 1.05 ^e	6.45 ± 1.56 ^a	1.27 ± 0.45 ^a	1.82 ± 0.83 ^a
		II	5.46 ± 1.07 ^a	6.36 ± 0.64 ^a	2.46 ± 0.88 ^b	2.83 ± 0.62 ^b
	ED 100 juice, B-A-B	I	5.62 ± 1.40 ^a	6.27 ± 0.75 ^a	2.91 ± 1.24 ^b	3.27 ± 1.05 ^b
		II	5.55 ± 1.37 ^a	6.62 ± 1.11 ^a	4.82 ± 1.27 ^c	5.45 ± 1.44 ^c

^{a-c}: Means with the same letter are not significantly different ($p < 0.05$).¹⁾Bipolar membrane cartridge.²⁾Organic acid selective membrane cartridge.³⁾Not sweetened juice.⁴⁾Sweetened juice with sugar by 12 °Brix.

성 막인 경우는 하밀감에서 17% 증가하였다. 그러나 Na₂SO₄를 전극액으로 사용하고 bipolar 막인 경우 하밀감 주스에서 약 3.4 배 증가되어 Na₂SO₄를 전극액으로 사용했을 때가 sodium 이온 함량이 급격히 증가함을 알 수 있었다. Potassium 이온에 대한 변화는 bipolar 막을 사용하고 하밀감에서는 전극액에 의한 차이가 투석 후 약간 감소하거나 크지 않았고, 당유자에서는 약간 증가 하였으나 유의적 차이가 없는 것으로 조사되었다. 그러나 유기산 선택성 막을 사용하고 K₂SO₄를 전극액을 사용했을 때 potassium 은 90%, phosphate는 40%, sulfate는 70%, chloride는 70% 수준으로 감소 등 이온 함량 변화가 큰 것으로 조사되었다. 이러한 sodium 이온의 증가는 Vera 등(14)이 passion fruit에 대한 단일 막 전기투석과 Ko 등(8)이 조기 수확 온주밀감 주스를 시료로 한 전기투석공정 결과에서도 보고되었으며, 이는 사용되는 전극액 Na₂SO₄는 투석과정 중 Na 양이온이 투석액으로 이동하는 경향이 있어 sodium 이온의 함량이 급격히 높아지는 결과라고 하고 있다. 따라서 유기산 선택성 막과 Na₂SO₄를 전극액으로 하여 전기투석하면 시료주스의 종류 및 막 종류에 관계없이 sodium 및 potassium 함량이 급격히 변화하는 결과를 가져오게 될 것이다. 일반적으로 감귤주스의 총 미네랄 함량 중 60-70%는 potassium 이온으로 구성되어 있는데(18), 이러한 sodium 및 potassium 함량의 변화는 주스 품질에 크게 영향을 미치므로 유기산 선택성 막과 Na₂SO₄ 전극액의 사용은 부적당한 것으로 생각된다. 따라서 감귤 주스 전기투석 공정에서는 일반적으로 사용되어지는 전극액 Na₂SO₄를 K₂SO₄로 대체하여야 하며, 유기산 선택성 막 대신 이온통제능력이 뛰어난 bipolar 막으로 교체하여 감귤 주스를 전

기투석한다면 투석 후 원료소재에 대한 미네랄 함량 변화가 적은 투석 주스를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

항산화 효과

당유자 주스가 총 폴리페놀, 전자공여작용, 아질산염소거작용 모두 하밀감 주스보다 높은 값을 보였다(Table 5). 전기투석 전후의 총 폴리페놀은 하밀감, 당유자 주스가 약 62.72, 82.21 mg%로 측정되었고 전기투석 후 투석 전보다 하밀감은 약 8.7%, 당유자는 1.9%의 약간 감소하는 경향을 보였다. Ko 등(9)은 조기 수확한 온주밀감 주스를 유기산 선택성 막을 이용하여 100분 전기투석 후 총 폴리페놀의 함량의 감소를 초기 61.69 mg%에서 50.36 mg%로 약 18.4% 감소한다고 보고하고 있어 본 실험의 결과보다 더 큰 감소를 보였다. 전자공여작용은 하밀감이 49.2%, 당유자가 약 67.8%로 측정되었고, 전기투석 전후 각각 약 8.8, 1.3% 감소하였으나 역시 거의 변함이 없었다. 사람의 위내 pH와 비슷한 pH 1.2에서 아질산염 소거효과는 하밀감, 당유자 원 주스가 약 72.1, 81.9%의 소거능을 보였고 투석 후 각각 약 15.8, 1.5%의 감소를 보여 하밀감 시료가 다소 높은 감소를 보였다. 총체적으로 항산화능에 관여하는 값들은 bipolar 막 전기투석에 의하여 하밀감 주스가 당유자 주스에 비하여 효과가 약간 감소하는 경향이 있으나 결과적으로는 모든 값이 분석오차 범위 내 변화로 유의적인 차이는 없는 것으로 판단된다.

관능검사

하밀감, 당유자 주스 원액과 100분 전기투석액의 관능적 특성

에 대한 결과는 Table 6에 나타내었다. 전반적으로 당유자보다는 하밀감 주스가 원 주스에서 기호도가 높았고, 색, 향은 투석 막에 상관없이 전기투석 전후 통계처리상 유의적인 차이가 없었다 ($p < 0.05$). 맛과 종합적 기호도는 모든 시료에서 전기투석 후 기호도가 높아졌음을 볼 수 있었으며, 유기산 선택성 막을 사용하였을 때보다 bipolar 막을 사용할 때가 더 높은 값을 나타냈다. 그러나 당유자인 경우는 100분 bipolar 막으로 전기투석하여도 잔존 산함량이 1.7%(Fig. 3) 정도로 높기 때문에 기호성이 떨어지는 것으로 생각된다. 그리고 유기산 선택성 막으로 전기투석한 주스는 약품처리를 한 듯한 후미가 있었으나, bipolar 막을 사용하여 전기투석을 한 주스는 고산성 원료에서 산미만을 감소시킨 신선한 맛을 보였다. 그리고 전기투석한 시료에 12 °Brix로 가당하였을 때가 모든 시료에서 맛과 종합적 기호도가 증가함을 알 수 있었다. 따라서 고산성의 감귤 주스를 bipolar 막을 사용하여 전기투석 후 산 함량을 낮추고, 당산비의 조절과 감미의 향상을 위해 적당한 당을 첨가하면 우수한 향기와 기능성성분 등에 큰 변화가 없는 투석 주스 및 원료소재의 개발이 가능하리라고 판단된다.

요 약

고산성 감귤 주스에 속하는 하밀감과 당유자 주스를 bipolar 막으로 100분 전기투석하여 품질변화를 조사하였고, 하밀감 시료에 대하여서는 일반적으로 탈산용으로 사용되는 유기산 선택성 막과 비교분석하였다. Bipolar 막 장착 후 전기투석하였을 때 pH는 점진적으로 증가하는 경향을 보였고, 유기산 선택성 막을 사용하였을 때는 투석 후 거의 pH가 변하지 않았다. 총산도는 유기산 선택성 막을 사용하여 전기투석 후 하밀감 시료인 경우 약 70.0% 감소하였고, bipolar 막은 약 57.2% 감소하였다. 가용성고형분은 모든 시료에서 약 10% 정도 감소하였다. 전기전도도는 유기산 선택성 막을 이용한 경우에는 3.2에서 0.9까지 급격히 감소하였으나, bipolar 막은 반대로 하밀감, 당유자 주스에서 약 24.6, 20.9%의 전기전도도가 상승하는 결과를 보였다. 당산비가 100분 투석 후 약 1.4-2.0배 증가하였다. 유리당, 플라보노이드는 사용된 투석막 차이에 대한 전기투석 전후 유의적인 차이가 없었으며, 유기산은 함량은 투석 후 상당히 감소하였다. 유기산 선택성 막, Na_2SO_4 전극액으로 전기투석 시 potassium 및 sodium의 급격한 함량 변화가 있었으나, bipolar막, K_2SO_4 전극액으로 전기투석에 의하여 이온 함량 변화가 거의 없는 주스 생산이 가능했다. 총폴리페놀 함량, 전자공여 작용 및 아질산염 소거능 등 항산화 효과에 대한 영향은 전기투석 후 약간 감소하는 것으로 조사되었다. 관능검사 결과 bipolar 막을 사용하여 전기투석한 시료가 기호도가 좋았으며, 이 투석 주스에 가당한 시료가 맛과 종합적 기호도에서 가장 평점이 높았다.

문 헌

1. Song EY. Quality characteristics of citrus fruits according to harvest date and variety. MS thesis, Cheju National University, Cheju, Korea (1997)
2. Lee CH, Kang YJ. HPLC analysis of some flavonoids in citrus fruits. Korean J. Postharv. Sci. Technol. 4: 181-187 (1997)
3. Rhyu MR, Kim EY, Bae IY, Park YK. Contents of neohesperidin, naringin and hesperidin in premature Korean citrus fruits. Korean J. Food Sci. Technol. 34: 132-135 (2002)
4. Kim YC, Koh KS, Koh JS. Changes of flavonoids in the peel of Jeju native citrus fruits during maturation. Food Sci. Biotechnol. 10: 483-487 (2001)
5. Satoru K, Yasuhiko T, Eriko K, Kazunori O, Masamichi Y. Quantitation of flavonoid constituents in citrus fruit. J. Agr. Food Chem. 47: 3565-3571 (1999)
6. Song EY, Choi YH, Kang KH, Koh JS. Free sugar, organic acid, hesperidin, naringin, and inorganic elements changes of Cheju citrus fruits according to harvest date. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 306-312 (1998)
7. Kim JW, Jeon YJ, Lee JH, Lee SC. Effect of far-infrared irradiation and heat treatment on the antioxidant activity of extracts from citrus pomaces. J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem. 49: 60-64 (2006)
8. Kang YJ, Rhee KC. Deacidification of mandarin orange juice by electrodialysis combined with ultrafiltration. Nutr. Food 7: 411-416 (2002)
9. Ko WJ, Yang MH, Kang YJ. Studies on deacidification of premature citrus juices by electrodialysis. Korean J. Food Sci. Technol. 38: 202-208 (2006)
10. Bazinet L, Lamarche F, Ippersiel D. Bipolar-membrane electrodialysis: Applications of electrodialysis in the food industry. Trends Food Sci. Tech. 9: 107-113 (1998)
11. Tronc J, Lamarche F, Makhlof J. Enzymatic browning inhibition in cloudy apple juice by electrodialysis. J. Food Sci. 62: 75-79 (1997)
12. Tronc J, Lamarche F, Makhlof J. Effect of pH variation by electrodialysis on the inhibition of enzymatic browning in cloudy apple juice. J. Agr. Food Chem. 46: 829-833 (1998)
13. Quoc AL, Lamarche F, Makhlof J. Acceleration of pH variation in cloudy apple juice using electrodialysis with bipolar membranes. J. Agr. Food Chem. 48: 2160-2166 (2000)
14. Vera E, Ruales J, Dornier M, Sandeaux J, Persin F, Pourcelly G, Vaillant F, Reynes M. Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice. J. Food Eng. 59: 361-367 (2003)
15. Vera E, Ruales J, Dornier M, Sandeaux J, Sandeaux R, Pourcelly G. Deacidification of clarified passion fruit juice using different configurations of electrodialysis. J. Chem. Technol. Biotechnol. 78: 918-925 (2003)
16. Kim KT, Kim SS, Hong HD, Ha SD, Lee YC. Quality changes and pasteurization effects of citrus fruit juice by high voltage pulsed electric fields (PEF) treatment. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 635-641 (2003)
17. Kang MH, Chai HN, Yang WK. Relationship on ionic conductivity and ionic permeability through polymer membrane. Appl. Chem. 6: 328-331 (2002)
18. Ting SV, Rouseff RL. Citrus Fruits and Their Products: Analysis, Technology. Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA. p. 137 (1986)