최 종
연구보고서

막분리 기술을 이용한 가공식품의 고품질화 기술개발

Development of Food Process Technology by Membrane Separation Technology

주관연구기관
경 북 대 학 교

협동연구기관
충 남 대 학 교

농 림 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 "막분리 기술을 이용한 가공식품의 고품질화 기술 개발" 과제의 최종보고서로 제출합니다.

1999년 12월 일

주관연구기관명	: 경북대학교
총괄연구책임자	: 최 용 희
연 구 원	: 허 상 선
연 구 원	: 박 영 호
연 구 원	: 고 은 정
연 구 원	: 정 호 덕
연 구 원	: 정 재 용
협동연구기관명	: 충남대학교
연 구 책 임 자	: 김 석 신
연 구 원	: 김 동 우
연 구 원	: 장 영 일
연 구 원	: 강 현 아
연 구 원	: 이 승 룡

요 약 문

I. 제목 : 막분리 기술을 이용한 가공식품의 고품질화 기술개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

현재 선진국내에서는 식품산업에 우수성을 인정받아 산업화 응용에 적용되고 있는 한외여과와 역삼투 공정을 이용하여 가공식품의 고품질화에 많은 연구가 진행되고 있으나 국내에서는 그 이용 방법 등에 대한 연구 및 실용화가 이제 상용화되고 있는 실정이다.

따라서 국내에서 많이 생산되고 있는 과일을 이용하여 고품질의 과실 주스 및 과실 발효 음료, 전통주의 가공 공정의 최적화 및 확립은 시급한 연구 과제라 사료된다.

한외여과(Uiltrafiltration, UF), 정밀여과(Microfiltrstion, MF)와 역삼투법(Reverse osmosis, RO)은 식품공업분야에서 가장 널리 응용될 수 있는 분야로서 향후 식품공업에서 매우 중요한 위치를 차지하리라 사료되며, 특히 식품산업에서 열변성이 문제가 되는 분야에서는 종래의 열을 이용한 증발농축법 대신에 막분리 기술을 이용하여 농축하는 방법이 제품의 품질향상을 위하여 훨씬 효과적이라고 생각된다. 즉 막분리 기술을 식품산업분야에 적용시킬 경우, 비교적 적은 면적에서 소규모의 장치로 많은 량을 처리하는 잇점이 있으며 상변화 없이 조작이 가능하므로 비용을 절감할 수 있고 가열하지 않으므로 가열취가 생기지 않을 뿐 아니라 색소의 분리 및 식품갈변 등이 일어나지 않고 영양가의 손실을 최대로 줄일 수 있다는 장점 및 증발공정이 없어 휘발성분의 손실이 적어 양호한 향기를 얻을 수 있다는 잇점이 있다.

따라서 본 연구에서는 막분리 공정을 이용한 고품질 가공식품 제조를 위해 우선 시료 각각에 대하여 UF공정과 RO공정의 적용을 통해 제품의 질적 향상을 꾀하였고, 또한 막분리 운행시 반드시 수반되는 막오염 현상을 정량적으로 검

토하여 공정의 최적화 및 산업화 공정에의 적용에 구체적인 자료를 제공하기 위해 수행하였으며, 주요 연구목적을 요약하면 다음과 같다.

○ 첨단 막 분리공정을 이용한 음료 제품의 고품질화
○ 한외여과 공정 및 역삼투 농축공정의 최적화
○ 고품질의 과일 청징 주스 및 농축주스 제조공정 기술 확립
○ 막분리 기술을 이용하여 새로운 형태의 과실주스 개발 및 농축
○ 전통 과실 발효 음료의 품질 표준화 및 기존의 문제점을 해결하고 유통성 보존기술을 확립
○ 전통 발효주의 품질을 표준화 및 제품의 품질을 높이고 저장 유통기간을 연장시킬 수 있는 기술 개발
○ 이들의 막분리 공정조건의 최적조건을 확립하고 효율적인 Fouling 현상 제거 방안을 수립하여, 실제 산업체에서 이용할 수 있도록 산업화 자료 제시

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

본 과제에서 수행한 주요 연구내용 및 범위를 요약하면 다음과 같다.

세부과제명	소과제명	세부연구개발 내용 및 범위
1. UF와 RO를 이용한 과실농축주스의 고품질화 기술개발	1) UF와 RO공정에 관한 기술정보 수집 및 실험실 규모 시스템에서의 과실주스의 청징 및 농축 공정조건 수립	①UF와 RO공정에 대한 기술적 자료조사 및 장치 설계 ②사과, 복숭아주스에 대한 UF와 RO공정조건의 확립
	2) Pilot plant 규모의 UF와 RO를 이용한 과실주스의 청징 및 농축	①사과, 복숭아주스에 대한 UF와 RO공정조건의 변수인 압력, 온도에 따른 투과플럭스 변화 조사 ②각 공정조건에 대한 투과액의 성분변화조사
	3) 포도주스에 대한 청징 및 농축 조건 확립	①분리막을 달리하여 제조한 포도주스의 여과 특성 및 성분변화 조사
	4) 각 공정에서 fouling현상 고찰	①각 공정조건에 따른 fouling 현상 분석, 정량
	5) 고품질 음료 제조를 위한 최적 모델 및 fouling 모델 수립 및 각 음료 제조 공정의 최적화 기술 연구	①각 제품에 대한 공정 최적 모델 및 fouling 모델 수립 ②앞서 수행한 과실주스 실험결과를 토대로 고품질의 가공제품 개발, 실용화 및 산업화 기술 연구
2. 막분리 기술을 이용한 발효식품의 고품질화	1) 막분리 기술을 이용한 젓갈류의 고품질화 기술개발	①젓갈류의 막분리 공정 조건 및 유통특성 ②투과액의 저장특성
	2) 막분리 기술을 이용한 과실 발효 음료와 전통주의 고품질화	①각 공정조건에 따른 투과액의 성분변화 및 미생물 조사 ②UF와 RO를 이용한 발효음료와 전통주의 최적 생산 조건 확립
	3) 감식초 및 전통주의 발효식품의 품질개선 연구	①감식초 및 감식초 함유음료와 소곡주와 대추주 등 발효 식품의 고품질화를 위한 품질평가 및 품질개선을 위한 공정의 확립 ②UF와 RO공정상의 각 공정조건에 따른 투과유속의 변화 및 농축 한계에 따른 최적 농축조건 수립
	4) 각 대추술 ·구기차술 ·감식초 제조 공정의 최적화 기술 연구	①여과 제품의 저장 중 품질변화의 측정 및 품질변화 지표에 의한 예측모델 수립
	5) 발효식품의 막분리 실험결과를 토대로 고품질의 가공제품 개발 및 실용화, 산업화 기술 연구	①산업화 적정 설비의 검토 및 lay-out 설계 ②Pilot-Plant 규모의 실험을 통한 산업화의 적용 기술 확립

Ⅳ. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

첨단 막 분리 기술을 이용하여 과일주스 및 발효 식품의 고품질화 기술을 개발하여 산업화하기 위해서는 각 제품의 고품질화를 위한 공정 조건을 도출과 기술적인 방법을 확립해야 한다. 따라서 UF와 RO공정의 공정 조건을 확립하기 위해 청징 및 농축주스 제조에 있어 실험실 규모와 Pilot plant 규모의 공정 조건에 따라 실험을 행한 후 투과액의 투과 플럭스의 비교와 성분분석의 결과를 토대로 통계 패키지를 이용하여 최적 공정조건을 확립하고, 공정의 수율을 저해하는 fouling현상 제거를 위한 예측모델을 수립하여 효율적인 UF와 RO공정의 최적 공정 조건을 평가하여 공정의 타당성을 검토하고 다양한 제품의 개발에 관한 연구를 수행하기 위해, 세부과제인 「UF와 RO를 이용한 과실농축주스의 고품질화 기술개발」과 「막분리 기술을 이용한 발효식품의 고품질화」에 대해 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

가. 「UF와 RO를 이용한 과실농축주스의 고품질화 기술개발」과 관련된 연구개발 결과

막분리 기술을 적용하여 고품질의 과실 주스 가공 공정의 최적화 및 확립은 시급한 연구 과제라 사료되며 국내에서 많이 생산되고 있는 사과, 복숭아, 포도를 이용한 과실주스의 고품질화를 위해 공정조건과 막의 분획분자량에 따른 투과 플럭스와 투과액의 성분분석을 행하고 이에 따른 과실주스의 여과 특성을 고찰하여 과실주스 가공에 적합한 최적 조건을 수립하고자 하였으며 막오염 현상을 분석하고 막오염 모델을 적용하여 투과 플럭스를 예측하며, 나아가 이러한 자료를 근거로 산업화 공정에 적용할 수 있는 기초자료를 제시하고자 하였으며 그 결과는 다음과 같다.

사과 착즙액을 시료로 하여 압력의 변화에 따른 투과플럭스의 변화를 살펴보았는데 공정온도 20℃에서는 3L/m²hr에서 12.8L/m²hr로, 35℃에서는 4.7L/m²hr에서 16.2L/m²hr로, 50℃에서는 6.7L/m²hr 에서 17.3L/m²hr로 1bar에

서의 투과 플럭스와 3bar 에서의 투과 플럭스를 비교한 결과 거의 4배 정도 증가함을 알 수 있었다. 사과 착즙액을 한외여과 시스템을 이용하여 청징하는 동안 공정온도에 따른 투과 플럭스의 변화는 공정온도가 높을수록 투과 플럭스도 증가하는 경향을 나타내었으며 시간의 변화에 따른 투과 플럭스의 변화는 청징 초기에는 투과플럭스가 감소하다가 일정 시간이 흐른 후 더 이상 회복되지 않음을 알 수 있었으며 공정압력이 증가함에 따라 투과 플럭스는 더욱더 급격히 감소됨을 관찰할 수 있었고 특히 공정압력 3bar, 공정온도 50℃의 조건에서 수행한 경우 초기의 투과 플럭스와 비교했을 때 투과 플럭스가 급격히 감소함을 알 수 있었다. 한외여과막을 통과한 사과 주스의 청징화를 검토하고자 막 투과액의 Brix, Titratable acidity, Turbidity를 분석 비교하였는데 Brix, Titratable acidity는 막 내에 보유되어 있는 증류수에 희석되어 약간 낮거나 비슷하였지만 Turbidity는 전 공정 조건에 걸쳐 월등히 나아짐을 알 수 있었다. 역삼투 시스템을 이용한 사과주스의 농축의 경우 공정압력에 따른 투과플럭스의 변화는 압력이 상승함에 따라 투과플럭스는 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 공정온도에 따른 투과플럭스의 변화는 공정압력이 35bar 인 경우, 온도를 20℃에서 40℃로 증가함에 따라 투과플럭스도 13.6L/m^2hr 에서 18.6L/m^2hr 로 증가하였다. 사과주스에 대해 한외여과와 농축공정의 경우pilot plant 규모로 실험을 수행한 결과 사과주스의 경우 실험실 규모와 pilot plant 규모로 한외여과 했을 때 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant 규모에서 30배 정도 커짐을 알 수 있었으며 역삼투 농축했을 경우 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant 규모에서 2배 정도 커짐을 알 수 있었다.

한외 여과 시스템을 이용하여 복숭아 주스의 청징화했을 경우 공정압력에 따른 투과플럭스의 변화를 살펴보았는데 공정온도 20℃에서 공정압력이 1에서 3bar 로 높아짐에 따라 투과 플럭스도 2.34L/m^2hr 에서 10.7L/m^2hr 으로 증가하는 경향을 나타내었고, 공정온도에 따른 투과 플럭스의 변화는 공정온도가 높을수록 투과 플럭스도 증가하는 경향을 나타내었다. 시간에 따른 투과플럭스의 변화는 공정압력과 공정온도가 높을수록 투과플럭스가 높게 나타났으며 시간

이 경과함에 따라 투과 플럭스가 감소하다가 더 이상 회복되지 않음을 알 수 있었으며 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. 한외여과막을 통과한 복숭아 주스의 청징화를 검토하고자 막 투과액의 Brix, Titratable acidity, Turbidity를 분석 비교하였다. Brix, Titratable acidity는 약간 낮거나 비슷하였지만 Turbidity는 전 공정 조건에 걸쳐 월등히 나아짐을 알 수 있었다.

복숭아 주스를 pilot plant 규모로 한외여과와 역삼투 농축했을 경우도 사과주스와 유사하게 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 증가하였고 투과 플럭스의 량은 한외여과 pilot plant 규모에서는 20배 정도, 역삼투 농축의 경우는 2 3배 정도 커짐을 알 수 있었다.

막의 분획 분자량을 달리하여 포도주스의 청징화에 있어 투과 플럭스를 고찰하였는데 한외여과(MWCO 30KD, 50KD)와 정밀여과(0.1㎛, 0.2㎛)로 청징화 공정을 수행하였으며 공정 변수로 작용할 수 있는 압력, 온도를 달리하여 투과 플럭스의 변화를 살펴보았다. 한외여과와 정밀여과의 막을 비교했을 때 정밀여과막이 다소 많은 투과플럭스를 보였는데 이는 세공크기가 큰 경우에 투과 플럭스가 높은 일반적인 경우와 일치한다.

포도주스 청징화에 있어 압력의 변화에 따른 투과 플럭스의 변화를 살펴보았는데 압력이 증가함에 따라 2 3배 정도 투과 플럭스가 높게 나타났으며 대체적으로 3.5bar의 압력에서 높은 투과 플럭스를 보였다. 또한 공정온도에 따른 투과 플럭스 변화를 살펴본 것으로 온도가 상승할수록 시료의 점도 감소와 확산 계수의 증가로 인하여 투과 플럭스는 증가하는 경향이었지만 공정압력보다는 투과플럭스에 미치는 영향이 적다는 것을 알 수 있었다. 한외여과 시스템을 이용하여 청징하는 동안 시간의 변화에 따른 투과 플럭스의 변화를 나타낸 것으로 청징 초기에는 투과플럭스가 감소하다가 일정 시간이 흐른 후 더 이상 회복되지 않음을 알 수 있었고 공정압력이 증가함에 따라 투과 플럭스는 더욱 더 급격히 감소됨을 알 수 있었으며 특히 공정압력 2.0bar의 조건

에서 수행한 경우 공정온도에 관계없이 초기의 투과 플럭스가 증가하다가 감소하는 경향을 보였는데 이는 투과플럭스 감소 현상이 공정온도보다는 공정압력에 영향을 더 많이 받으며 고압에서보다 fouling 현상이 서서히 일어나기 때문이라 생각된다. 포도 주스의 청징화 정도를 검토하고자 시료와 투과액의 성분특성을 비교하였다. 막을 통과한 투과액의 청징 정도를 검토한 결과 청징 전 후의 당도, 산도는 비슷한 수준이었고 탁도는 월등히 개선됨을 알 수 있었다. 청징화된 포도주스를 역삼투 시스템을 이용하여 농축하였으며 공정압력에 따른 투과 플럭스의 변화는 압력에 상승함에 따라 투과 플럭스는 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었으며 포도주스 농축시 공정온도에 따른 투과 플럭스의 변화는 공정압력이 35bar인 경우, 온도를 20℃에서 40℃로 증가함에 따라 투과 플럭스도 13.6L/㎡hr에서 18.6L/㎡hr로 증가하였다. 포도주스를 pilot plant 규모로 한외여과 했을 때의 결과로서 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 직선적으로 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant 규모에서 25 30배 정도 커짐을 알 수 있었다. pilot plant 규모로 농축공정의 경우 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant 규모에서 1.5 2.5배 정도 커짐을 알 수 있었다.

나. 「막분리 기술을 이용한 발효식품의 고품질화」과 관련된 연구개발 결과

식품에서 막분리 기술은 상 변화없이 조작이 가능하고, 에너지를 절감할 수 있으며, 가열하지 않으므로 가열취의 발생을 방지하고, 색소의 분해 및 식품갈변등이 일어나지 않으므로 제품의 품질 및 영양가의 손실을 최대한 방지 할 수 있다. 따라서 이러한 막분리 기술을 액젓, 감식초, 대추술에 응용하여 공정압력, 공급액 온도, 시간이 투과플럭스에 미치는 영향을 살펴보았으며, 그에 따른 주요성분변화를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

우리나라 전통식품으로서 대표적인 김치에 필수적으로 첨가되고 있는 부원료인 액젓의 고품질화 및 저염액젓의 생산을 위하여 막분리 기술을 도입하였다. 한외여과막을 이용하여 액젓을 청징시 공급액의 온도가 높을수록 공급

압력이 높을수록 투과유속이 증가하며, 온도가 높을수록, 투과플럭스 증가율도 높아지는 경향을 보여주었다. pH와 염농도는 시료액젓과 차이가 나지 않았고, 탁도의 경우 시료가 0.431-0.649였으나 막투과액은 0.177-0.342범위로 상당히 낮아졌다. 청징화된 액젓의 주요 아미노산으로는 arginine, glutamic acid, alanine, threonine, lysine, valine, Isoleucine등의 순이었으며, 총량은 3.192㎎였다. 청징된 액젓을 4℃에 보관하면서 2개월 후에 색도를 측정하여 본 결과 L값은 모든 시료에서 커졌으며, 염농도가 높을수록 L값의 증가량이 더 크게 나타났다.

감식초의 고품질화를 위한 한외여과 시스템을 구성하고, 그 결과 처리후 감식초의 색도, pH, 총산, 유기산등 주요성분의 변화를 조사였다. 투과액의 Hunter L값은 처리전에 비해 증가한 반면 a,b값은 낮아진 것으로 나타났다. 여과한 감식초의 총산 함량, 환원당, 당도는 감소했고, pH의 변화는 거의 없었다. 감식초의 한외여과후 탁도는 상당히 낮아졌고, 수용성 탄닌의 함량은 약간 낮아졌다. 또한 공정압력과 온도는 탁도 및 수용성 탄닌에 영향을 주지 않았고, 0.2 μ pore size membrane 이 50Kdalton의 것에 비해 회수율이 높았다. acetic acid 와 lactic acid의 함량은 낮아졌고, 공정압력과 온도에 큰영향을 받지 않았다.

0.2 μ와 50KD의 hollow-fiber module을 사용하여 대추술을 여과시에 시간에 따른 투과플럭스의 변화는 초기 10분 경과시까지 급속히 저하되었으며, 공정압력이 높을수록 투과유속이 증가하였다. 막을 투과한 대추술의 색은 L값이 증가하고 b값이 감소하여 밝고 엷어졌으며, 탁도는 크게 낮아져 청징되었다. 또한 pH, 알코올, 총산 및 당도는 같거나 약간 낮아졌으며, 유기산과 유리당은 80%이상 회수되었다. 관능검사결과 대추술을 미세여과와 한외여과시 색은 맑고 밝으며 연하여지나 오히려 선호도가 좋은 것으로 나타났으며, 맛과 향은 시판제품에서 강하게 느끼던 화독내가 적고 무처리 발효주와 비슷한 맛과 향을 보여줘 미세여과와 한외여과법이 기존의 여과와 가열살균법에 비하여 관능적 품질을 개선시킬 수 있음을 보여주었다.

대추술의 Scale-up에서는 투과플럭스의 감소를 해결하고자 역세척 방법을 모색하였다. 대추술의 저장중 Hunter L값은 감소하였고, Hunter a와 b값은 증가하였다. alcohol은 약간 감소하였고, pH, total acid는 증가하였다. Turbidity는 변화가 없었고, yeast, fungi, bacteria는 저장중 발견되지 않았다.

2. 활용에 대한 건의

막분리 기술을 식품산업에 응용함으로써 제반 가공 식품의 품질을 높이고 유통성을 부여하여 소비자에게 고품질의 가공 식품을 단정적으로 공급할 수 있으며, 신제품의 개발과 함께 우리 고유의 제품을 고품질화 함으로써 국제 경쟁력을 높이는데 기여하게 되리라 생각된다.

실험실 규모의 실험을 통하여 각각의 과일주스 및 혼합음료와 기능성 한방 음료에 대한 청징 음료 및 농축음료에 대한 최적 공정 조건을 수립한 후 Pilot-plant 규모의 장치에 의한 실험을 통하여 최적 유속, 온도, 압력을 구하고 각 성분의 품질평가를 통하여 제품의 고품질화를 위한 최적 공정 조건이 수립된다. 따라서 본 연구의 결과를 이용하여 최종적인 산업화의 가능성을 종합적으로 평가하여 산업화함으로서 음료 제품의 고품질화가 이루어져 소비자에게 고품질의 음료를 안정적으로 공급할 수 있고, 또 제품의 다양화를 통한 국제적 경쟁력을 갖게 되어 우리 음료 산업의 성장에 크게 기여하게 되리라 기대되어진다.

3. 현재까지 본 과제와 관련된 발표실적

가. 국내외 전문학술지

1) Microfiltration of Nickel Containing Hydrogenated Vegetable Oil. Foods and Biotechnology, 6(2) 79 82 (1997)

2) Characteristics of the Gel Layer Formation in the Clarification Process of Apple Juice with an Ultrafiltration Process. Foods and Biotechnology, 6(3) 140 144 (1997)

3) 한외여과를 이용한 액젓(Sandlance)의 청징. 산업식품공학, 2(2), 96-101 (1998)

4) 역삼투막 공정을 이용한 사과주스 농축시 겔층형성의 특성. 산업식품공학, 2(2) 144 150 (1998)

5) 미세여과와 한외여과를 이용한 대추술의 고품질화. 한국식품과학회지, 30(5), 1146-1151 (1998)

6) 역삼투압 시스템을 이용한 포도주의 이화학적 성분변화. 산업식품공학, 3(1), 1-7 (1999)

7) 역삼투압 시스템을 이용한 포도주의 향기성분에 관한 연구. 한국식품과학회지, 31(6) (1999)

8) 한외여과를 이용한 포도주스의 청징화 및 막오염 특성. 산업식품공학, 3(2), 57 63 (1999)

9) 과실주스 가공산업에서의 막분리 기술, 식품과학과 산업, 32(3), 14 21 (1999)

10) 분말활성탄 첨가가 한외여과막 투과 성능에 미치는 영향. 산업식품공학, 3(3) 152 158 (1999)

11) 한외여과를 이용한 감식초의 고품질화. 한국산업식품공학회지 투고중, 30(3), (1999)

12) 중공사막을 이용한 가야곡 전통주의 고품질화. 한국산업식품공학회 투고중, 30(3), (1999)

13) 역삼투시스템을 이용한 수박쥬스 농축의 최적화. 한국산업식품공학회 투

고중, 30(3), (1999)

14) 복숭아 주스의 한외여과시 겔층 형성에 따른 막오염 특성. 농산물저장유통학회지 투고중, (1999)

나. 학술대회 발표

1) Efficient Concentration Process of Apple Juice by Ultrafiltration and Reverse Osmosis System (Paper No. 89A-7) 1996 IFT Annual Meeting New Orleans, June 22 26 (1996)

2) 식품산업과 막분리 기술의 이용. 한국산업식품공학회, 1997년도 제 1차 춘계 학술발표회, 서울대 (1997)

3) 한외여과를 이용한 포도주스의 청징화. 한국식품과학회, 추계학술발표집, (1998)

4) 한외여과 시스템을 이용한 대추술의 고품질화. 한국산업식품공학회, 춘계 학술발표초록집, (1998)

5) 한외여과를 이용한 감식초의 고품질화. 한국산업식품공학회 추계발표 논문초록집, p151 (1998)

6) Studies of the Gel Layer Formation in the Apple Juice concentration by Reverse Osmosis Process. 1999년도 국제식품공업전 및 학술발표회, Tokyo (1999)

7) 한외여과를 이용한 복숭아 주스의 청징화. 한국농산물저장유통학회, 춘계 학술발표논문초록집, (1999)

8) 한외여과를 이용한 포도주스 청징화시 막오염 특성 연구. 한국산업식품공학회 춘계학술논문초록집, (1999)

9) Clarification of Grape juice Using Microfiltration Process. 한국산업식품공학회 추계학술논문초록집, (1999)

10) Application of Two Models for Concentration Polarization and Permeate Flux in Ultrafiltration for Pectin Solution. 한국식품과학회 1999년도 제 63차 추계학술발표회, 경희대 (1999)

11) **한외여과 시스템을 이용한 전통주의 고품질화. 한국산업식품공학회 춘계 학술발표논문초록집** (1999)

12) Improving the quality of persimmon vineger using membrane seperation system I.F.T., McCormick Center, Chicago, p24-28 (1999)

SUMMARY

Ⅰ. TITLE

Development of Food Process Technology by Membrane Separation Technology

Ⅱ. OBJECTIVES AND NECESSITY

○ High quality of beverages by using membrane separation process.

○ Optimization of ultrafiltration process and reverse osmosis process.

○ Establishment of manufacturing process of fruit clarified juice and concentrated juice.

○ Development of new type juice by using membrane separation process.

○ The Standardization of quality of traditional fermented beverages and establishment of storage technology.

○ The Standardization of quality of traditional wine and development of technology of extension of shelf life.

○ Establishment of opimization condition of membrane separation process and removal method of fouling.

○ Enhancement of product quality by advanced membrane technique.

Ⅲ. SCOPES OF THE STUDY

1. Development of high quality technology of fruit juices using membrane separation process

1) Collection of information about UF and RO process and Establishment. of clarification and concentration condition in lab scale system.

① Collection of information about UF and RO process and system design.

② Establishment of clarification and concentration condition in apple juice and peach juice.

2) Clarification and concentration of fruit juice in pilot plant system.

① Examination of permeate flux due to process conditions in apple juice and peach juice.

② Examination of components of permeate flux due to process conditions.

3) Establishment of clarification and concentration condition in peach juice.

① Filtration characteristics and examination of component in grape juice.

4) Investigation of fouling due to process conditions.

① Analysis of fouling and quantification due to process conditions.

5) Establishment of optimal models and fouling models to product high quality productions.

① Establishment of optimal models and fouling models to product fruit juices.

② Development of high quality productions, industrialization and utilization.

2. Development of high quality technology of fermented products using membrane separation process

1) Development of high quality technology of *jeotkal* using membrane separation process.

① Establishment of process conditions of *jeotkal* and examination of filtration characteristics.

② Storage characteristics of permeate.

2) Development of high quality technology of fermented beverages and traditional wine using membrane separation process.

① Examination of components and microbiology of permeate flux due to process conditions.

② Establishment of process conditions of fermented beverages and traditional wine.

3) Development of quality of persimmon vinegar and traditional wine.

① Establishment of process conditions of sokokju and jujube wine.

② Establishment of optimal concentration conditions and changes of permeate flux due to process conditions.

4) Study of optimal process in jujube wine, , lycii fructus wine and persimmon vinegar.

① Examination of components and establishment of optimal models of permeate during storage.

5) Development of high quality productions, industrialization and utilization.

① System design and investigation of industrial system.

② Establishment of industrialization technology by pilot plant scale system.

IV. RESULTS AND APPLICATIONS

1. Results of this study

1) Results on 「Development of high quality technology of fruit juices using membrane separation technology」

In the clarification of apple juice by using ultrafiltration, the juice quality values such as soluble solid, turbidity at the different operation conditions of pressure, temperature and flux, etc. measured and analyzed. The values of soluble solid and titratable acidity of permeate were decreased or were at the same level, the turbidity was largely decreased. 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. Total resistance decreased with lower temperature and lower pressure.

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.

Grape Juice was clarified in a laboratory ultrafiltration system with hollow fiber membrane made of polysulfone and MWCO 30,000. Ultrafiltration of grape Juice could minimize loss of flavor and many compounds, and it was expected to remove precipitation and suspended solid effectively. The results showed that permeate flux increased with the increase of operating pressure and temperature. The permeate flux declined continuously while the fouling material accumulated on the membrane as the operation time increased. Resistance decreased with higher temperature and lower pressure, which could be explained by the expansion of pore size at higher temperature and minor compaction of the polarized layer at lower pressure.

The effect of operating variables on permeate flux and changes of contents for the microfiltration of grape juice were studied. The experiments were carried out on a mixed cellulose ester hollow fiber membrane laboratory module. The results showed that flux increased with increasing pressure at low temperature(20℃). Flux was increased initially and then subsequently decreased with increasing pressure at 35℃ and 50℃. It was because of this consolidated particle or gel layer on the membrane that flux became independent pressure. Increasing the operating pressure merely results in a thicker or denser solute layer. In comparing with content of raw juice and microfiltered grape juice, the values of soluble solid content and titratable acidity of permeate solution were at the same level, whereas the turbidity was largely decreased. The result showed the grape juice by microfiltration was better product quality.

2) Results on 「Development of high quality technology of fermented products using membrane separation process」

Membrane separation technology was applied to prepare high quality sandlance joetkal, persimmon vinegar, jujube wine.

Jeotkal(Salt fermented seafood) is the kind of fish products that fermented with salt, and is used as an important material to make kimchi in korea. There is much to be desired to develope low salted and high quality jeotkal products. The permeate flux was increased as the operating temperature and pressure were increased and the rate of increase was increased as operating temperature was increased. There was no difference between pH and salt concentration of permeates and retentates. The turbidity of clarified sandlance jeotkal passed through ultrafiltration was decreased from 0.431 to 0.649, 0.117 to 0.342, respectively. The major free amino acids in fermentation sandlance jeotkal after clarification were arginine, glutamic acid, alanine, threonine, lysine, valine, Isoleucine, etc.. and there was no difference between free amino acids composition of low salt concentration sample and that of high concentration sample.

To produce high quality of the persimmon vinegar, a study was analyzed the changes of color, pH, total acid and organic acid. Hunter L value of the filtered samples, while Hunter a and b value of the treated samples were lower than those of untreated samples. Total acidity was decreased and pH was not changed after filtration. Reducing sugar and soluble solid of filtered samples were decreased after treatment. In filtered samples, turbidity was remarkably decreased and soluble tannin slightly decreased. 0.2μ pore size membrane produced higher turbidity and soluble tannin content than 50Kdalton pore size membrane. Acetate and lactate of filtered persimmon vinegar were lower than untreated samples.

The permeate flux increasing caused the increased operating pressure. The Hunter L value of jujube wine treated MF and UF was increased and that of b value was decreased. The turbidity of jujube wine treated

MF and UF was largely decreased. And the values of pH, ethanol, total acid and soluble solid were decreased or were at the same level comparing with untreated jujube wine, Retention percentage of sugar and organic acid was more than 80% and was not influenced by operating pressure.

Results of sensory evaluation indicated that the color of UF was superior to un-treated and commercial ones. And the flavor and taste were not significantly different with un-treated jujube wine. The quality deterioration of commercial jujube wine could be improved by MF and UF. According to the sensory evaluation, there was also not difference between MF and UF for preference test. Therefore, the quality of jujube wine could be improved by MF having better separation yield efficiency than UF.

The back flushing was conducted to decrease permeate flux of jujube wine in scale- up stage. For jujube wine after the back-flushing, alcohol content and Hunter L were slightly decreased but Hunter a, b, pH and total acid were slightly increased during storage. There was no change on turbidity of that during storage. Yeasts, fungi and bacteria were not detected during storage.

CONTENTS

목 차

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 목적 및 중요성

현재 선진국내에서는 식품산업에 우수성을 인정받아 산업화 응용에 적용되고 있는 한외여과와 역삼투 공정을 이용하여 가공식품의 고품질화에 많은 연구가 진행되고 있으나 국내에서는 그 이용 방법 등에 대한 연구 및 실용화가 이제 상용화되고 있는 실정이다.

따라서 국내에서 많이 생산되고 있는 과일을 이용하여 고품질의 과실 주스 및 과실 발효 음료, 전통주의 가공 공정의 최적화 및 확립은 시급한 연구 과제라 사료된다.

한외여과(Ultrafiltration, UF)와 역삼투법(Reverse osmosis, RO)은 식품공업분야에서 가장 널리 응용될 수 있는 분야로서 향후 식품공업에서 매우 중요한 위치를 차지하리라 사료되며, 특히 식품산업에서 열변성이 문제가 되는 분야에서는 종래의 열을 이용한 증발농축법 대신에 막분리 기술을 이용하여 농축하는 방법이 제품의 품질향상을 위하여 훨씬 효과적이라고 생각된다. 즉 막분리 기술을 식품산업분야에 적용시킬 경우, 상변화없이 조작이 가능하므로 비용을 절감할 수 있고 가열하지 않으므로 가열취가 생기지 않을 뿐 아니라 색소의 분헤 및 식품갈변 등이 일어나지 않고 영양가의 손실을 최대로 줄일 수 있다는 장점 및 증발공정이 없어 휘발성분의 손실이 적어 양호한 향기를 얻을 수 있다는 잇점이 있다.

따라서 본 연구에서는 막분리 공정을 이용한 고품질 농축주스 공정의 최적화를 위해 우선 시료 각각에 대하여 UF공정을 이용한 청징화를 한 후 RO 공정으로 농축을 하여 소비자의 기호에 맞는 음료를 개발하고자 각 시료의 성분 등을 품질 평가하고 아울러 과다한 섬유질에 따른 투과 유속의 현상을 정량적으로 검토하고 역삼투공정과 복합공정을 연계하여 농축 음료 공정의 최적화를 수립하고자 한다.

연구 개발된 고품질의 음료는 국내의 농산물을 이용한 첨단 기술에 의해 가공됨으로써 소비자에 기호도에 맞는 식품의 편의화 및 새로운 제품의

개발이라는 관점에서 우리 농산물의 효율적 활용의 측면과 국내 농산물의 고부가 가치화를 이루워 국내 음료 산업을 국제 경쟁력 있는 산업으로 발전시킬 수 있으리라 사료되며 아울러 수출을 통한 외화 획득에 기여할 수 있을 것이며 수입 음료의 소비를 감소시키는 효과를 가져다 줄 것이다.

한외여과와 역삼투법은 식품가공에서 분획, 농축, 청징 등에 광범위하게 응용할 수 있는 새로운 막분리 기술로서 열변성에 문제가 되는 증발 농축법에 비하여 고품질의 제품을 얻을 수 있으며, 최근 경제성장과 더불어 식생활 습관이 다양해진 소비자들의 고품질 제품에 대한 요구와 새로운 가공 식품에 대한 요구에 부응할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 막분리 공정을 이용한 고품질 가공식품 제조를 위해 우선 시료 각각에 대하여 UF공정과 RO공정의 적용을 통해 제품의 질적 향상을 꾀하였고, 또한 막분리 운행시 반드시 수반되는 막오염 현상을 정량적으로 검토하여 공정의 최적화 및 산업화 공정에의 적용에 구체적인 자료를 제공하기 위해 수행하였으며, 주요 연구목적을 요약하면 다음과 같다.

○ 첨단 막 분리공정을 이용한 음료 제품의 고품질화
○ 한외여과 공정 및 역삼투 농축공정의 최적화
○ 고품질의 과일 청징 주스 및 농축주스 제조공정 기술 확립
○ 막분리 기술을 이용하여 새로운 형태의 과실주스 개발 및 농축
○ 전통 과실 발효 음료의 품질 표준화 및 기존의 문제점을 해결하고 유통성 보존기술을 확립
○ 전통 발효주의 품질을 표준화 및 제품의 품질을 높이고 저장 유통기간을 연장시킬 수 있는 기술 개발
○ 이들의 막분리 공정조건의 최적조건을 확립하고 효율적인 Fouling 현상 제거 방안을 수립하여, 실제 산업체에서 이용할 수 있도록 산업화 자료 제시

제 2 절 연구개발 내용 및 범위

본 과제는 막분리를 이용한 과실농축주스의 고품질화 기술개발과 막분리 기술을 이용한 발효식품의 고품질화의 2개의 세부과제로 구성되어 있으며, 수행한 주요 연구내용 및 범위를 요약하면 다음과 같다.

세부과제명	소과제명	세부연구개발 내용 및 범위
1. UF와 RO를 이용한 과실농축주스의 고품질화 기술개발	1) UF와 RO공정에 관한 기술정보 수집 및 실험실 규모 시스템에서의 과실주스의 청징 및 농축 공정조건 수립	①UF와 RO공정에 대한 기술적 자료조사 및 장치 설계 ②사과, 복숭아주스에 대한 UF와 RO공정조건의 확립
	2) Pilot plant 규모의 UF와 RO를 이용한 과실주스의 청징 및 농축	①사과, 복숭아주스에 대한 UF와 RO공정조건의 변수인 압력, 온도에 따른 투과플럭스 변화 조사 ②각 공정조건에 대한 투과액의 성분변화조사
	3) 포도주스에 대한 청징 및 농축조건 확립	①분리막을 달리하여 제조한 포도주스의 여과특성 및 성분변화 조사
	4) 각 공정에서 fouling현상 고찰	①각공정조건에 따른 fouling 현상 분석, 정량
	5) 고품질 음료 제조를 위한 최적 모델 및 fouling 모델 수립 및 각 음료 제조 공정의 최적화 기술 연구	①각 제품에 대한 공정 최적 모델 및 fouling 모델 수립 ②앞서 수행한 과실주스 실험결과를 토대로 고품질의 가공제품 개발, 실용화 및 산업화 기술 연구
2. 막분리 기술을 이용한 발효식품의 고품질화	1) 막분리 기술을 이용한 젓갈류의 고품질화 기술개발	①젓갈류의 막분리 공정 조건 및 유통특성 ②투과액의 저장특성
	2) 막분리 기술을 이용한 과실 발효음료와 전통주의 고품질화	①각 공정조건에 따른 투과액의 성분변화 및 미생물 조사 ②UF와 RO를 이용한 발효음료와 전통주의 최적 생산 조건 확립
	3) 감식초 및 전통주의 발효식품의 품질개선 연구	①감식초 및 감식초 함유음료와 소곡주와 대추주 등 발효 식품의 고품질화를 위한 품질 평가 및 품질개선을 위한 공정의 확립 ②UF와 RO공정상의 각 공정조건에 따른 투과유속의 변화 및 농축 한계에 따른 최적 농축 조건 수립
	4) 각 대추술 ·구기차술 ·감식초 제조 공정의 최적화 기술 연구	①여과 제품의 저장 중 품질변화의 측정 및 품질변화 지표에 의한 예측모델 수립
	5) 발효식품의 막분리 실험결과를 토대로 고품질의 가공제품 개발 및 실용화, 산업화 기술 연구	①산업화 적정 설비의 검토 및 lay-out 설계 ②Pilot-Plant 규모의 실험을 통한 산업화의 적용 기술 확립

제 2 장 막분리 기술을 이용한 과실주스의 고품질화 기술개발

제 1 절 서 론

현재 선진국내에서는 막분리 공정이 초순수와 음용수 제조등의 용수처리, 염료 및 염색폐수, 오일폐수 등의 폐수처리 뿐 아니라 식품산업에 우수성을 인정받아 산업화 응용에 적용되고 있다. 특히 식품산업에서는 커피 ·주스농축, 저알콜음료 제조, 포도주제조, 치즈훼이로부터 단백질 및 유당의 분리, 효소고정화, 제균처리 등 가공식품의 고품질화에 많은 연구가 진행되고 있으나 국내에서는 그 이용 방법 등에 대한 연구 및 실용화가 이제 상용화되고 있는 실정이다.

따라서 국내에서 많이 생산되고 있는 과실을 이용하여 고품질의 과실주스 제조를 위한 가공 공정의 최적화 및 확립은 시급한 연구 과제라 사료되며, 특히 우리나라 5대 과종 중 사과, 복숭아, 포도를 이용한 과실 주스의 고품질화가 이루워 질 수 있도록 막분리 시스템을 적용하여 과실 고유의 향기 성분과 영양성분의 손실을 최소화 시킬 수 있는 최적 가공 공정 조건을 수립하고자 한다.

그 중 포도에는 주석이 다량 용해되어있는데 이는 칼륨이온과 결합하여 타르타르산칼륨염의 형태로 침전물을 형성하게 된다. 이런 침전물과 탄닌 등의 불용성 물질들은 주스의 산도를 저하시키고, 색소침착을 일으키며 풍미에 나쁜 영향을 끼쳐 상품가치를 저하시켜 포도주스를 제조하는데 있어 문제점으로 작용하게 되는데 일반적으로 이런 침전물은 3 6개월정도 자연침전시킨다든지, 동결침전시켜 제거하게 되는데 여기에 막분리 공정을 이용하면 이미(異味)와 침전물을 효과적으로 단시간내 제거할 수 있으리라고 기대된다.

또한 압력에 의한 막분리 공정은 계속적인 운행으로 조작 중에 플럭스량이 떨어지게 되고 막 수명이 단축되는 fouling현상이 일어나게 되므로 막 사용에

있어서 중요한 문제 중의 하나이며, 이러한 fouling현상을 분석하고 해결점을 찾기 위한 연구가 국외에서는 활발히 수행중이나 국내에서는 fouling현상에 대한 연구는 미약한 실정이다. 따라서 고품질의 포도주스 제조를 위한 막분리 각 공정 조건에 대한 fouling현상을 직렬저항 모델을 적용하여 정량하여 포도주스 여과시 fouling을 일으키는 주된 저항이 무엇인지 구명하고자 하였다.

제 2 절 국내 및 국외 현황

식품산업에 있어 막 분리 기술은 미국 캘리포니아에 있는 Morgan의 연구팀이 역삼투기술을 이용하여 사과주스, 오렌지주스 및 사탕무, 당밀의 농축을 시도하였던 것을 시발로 삼고 있다. 이 이후 식품산업의 많은 분야에서 막분리 기술이 발전 활용되고 있다. 일본의 경우 1970년 일본식품공업학회 심포지움에서 한가지 주제로 역삼투 기술이 처음 거론되었고 산학연의 활발한 연구를 통하여 막기술이 새로운 가공기술 분야로 부상되어 오늘에 이르게 되었으며 '식품 산업 막 이용 기술 연구 조합'을 결성하여 식품의 가공 목적에 알맞는 각종 막의 제조에 관한 연구, 사용 목적에 적합한 막 장치의 설계, 제작, 및 운전 조건의 확립, 막 처리 기술을 이용한 신제품 및 신기술의 개발, 조합원 상호의 막 관련 기술 향상 도모 등을 들 수 있다.

그러나 국내의 연구는 1988년 사과 주스의 예비 농축에 역삼투 장치를 도입하여 실험한 결과의 발표와 함께 그 관심도는 높아지고 있으나, 식품산업에 있어 막 처리 기술 관련 연구 사례는 매우 저조한 실정에 있으며 앞으로 수행해야 할 많은 실험과 해결해야 할 문제점에 직면해 있는 것이다.

제 3 절 주스 가공에 있어 막분리 공정의 잇점

과일주스 및 야채주스 여과에서의 막분리 공정은 잇점은 Cold stabiliy, 향기 및 맛의 보존, 수율의 향상 및 공정 단축, 에너지 절약 측면에서 활발히 이용되고 있다.

기존 주스 여과 공정에서 사용되던 응집제인 젤라틴과 벤토나이트 첨가 공정과 많은 량의 규조토 여과공정을 막분리 처리로 단일공정화가 가능하여 처리시간 단축 및 노동력 절감, 규조토의 완전 제거로 인한 생산비와 폐기물 문제를 절감할 수 있고, 응집 및 여과 침전에 의한 주스의 자연 손실량을 줄임으로 해서 생산 수율을 증가시킬 수 있으며 생산 지속성과 질 특히, 주스의 당과 산성분의 농도는 종래의 젤라틴 벤토나이트 응집법과 동일한 수준이며 청징도는 훨씬 향상시킬 수 있었다. 또한 전분, 펙틴 등 다당류, 효모, 박테리아등 거대 분자는 제거되기 때문에 침전물이 생기지 않으며 효소를 회수하여 재활용할 수 있고, 그러므로 해서 총 효소 소비량을 감소시킬 수 있으며 1차 열살균과 냉각공정이 생략되므로 에너지 절감 효과가 크다는 공정상의 잇점이 있다.

특히 음료 식품 제조시 청징 공정에서의 한외여과의 응용은 공정을 단축시키고 응집 침전제를 사용하지 않아도 되기 때문에 매우 경제적인 것으로 인정되고 있다. 종래의 방법보다 기본품질은 동일한 수준이며 청징도는 훨씬 뛰어나고 전분, 펙틴 등 다당류, 이스트, 효모 박테리아 등 거대분자는 제거되기 때문에 침전물이 생기지 않는다.

가공식품 제조에 막분리 기술을 적용함으로써 주스의 자연손실량을 4배 이상 줄일 수 있으며 응집제등을 사용하지 않으므로 폐기물 발생이 없고, 박테리아, 효모 등 제균 여과된 음료는 상온에 방치하여도 미생물이 번식이 일어나지 않으며 쓴맛, 떫은맛, 산화갈변의 원인이 되는 세균도 제거되고 기존의 공정과 비교했을 때 막분리 공정이 3배 정도 운영비가 작은 것으로 보고되고 있다.

다음은 막분리 공정을 사용했을 때의 경제성을 Table에 요약하였다.

Table 1. Comparison of traditional process and membrane process

Classification	traditional process	membrane process
규조토	16,000	-
Fining Agents	13,000	3,200
인건비	6,500	1,200
전력비	1,600	800
유지비	600	250
세정제	-	320
Filter Pad	3,200	-
Membrane 교체비	-	8,300
합 계	40,900	14,070

가공식품의 고품질화가 이뤄질 수 있도록 한외여과, 정밀여과와 역삼투 시스템을 이용하여 원료 고유의 향기 성분과 영양성분의 손실을 최소화시킬 수 있는 가공 공정 조건을 수립하여 연구 개발된 고품질의 음료는 국내의 농산물을 이용한 첨단 기술에 의해 가공됨으로써 소비자에 기호도에 맞는 식품의 편의화 및 새로운 제품의 개발이라는 관점에서 우리 농산물의 효율적 활용의 측면과 국내 농산물의 고부가가치화를 이뤄 국내 음료 산업을 국제 경쟁력 있는 산업으로 발전시킬 수 있으리라 사료되며 아울러 수출을 통한 외화 획득에 기여할 수 있을 것이며 수입 음료의 소비를 감소시키는 효과를 가져다 줄 것이다.

제 4 절 막분리 공정의 원리

1. 한외여과의 원리

한외여과는 10 200Å 이상의 크기를 갖는 천연 고분자성 거대물질(proteins, starch, gums)이나 콜로이드성 분산물질들(pigments, paints, clays, latex particle)을 분리하는 공정으로서 한외여과시 분리대상 거대물질의 분자량 범위는 1,000 1,000,000dalton에 해당되며 막에 적용되는 압력은 1,000 kPa로 낮은 압력이 적용되고 있다.

한외여과는 세공입구에서의 입체적 장애와 세공내에서의 용질과 세공 벽간의 마찰저항에 의해 분리효과가 나타나며, 한외여과공정에서는 분획분자량(molecular weight cut-off, MWCO)의 개념이 중요한 분리변수로 작용한다. 이때 한외여과막에 있어 MWCO의 개념은 막에 의해 90%이상 배제되는 물질의 분자량을 의미한다.

한외여과 공정은 수많은 액상식품의 농축, 분획, 정제를 위한 단위공정이다. 그 중 한외여과를 이용한 과실주스의 청징 공정은 유효한 성분을 회수하며 공정이 간략하게 되어 경제적인 공정으로 제안되고 있지만 상업적으로 적용될 때 공정의 한계점은 막을 통한 투과액의 감소이며 거대분자나, 단백질, 지질, 미생물, 무기염과 같은 콜로이드성 입자의 막 표면의 축적과 막의 공극을 통한 작은 용질의 침전과 결정에 기인하며, 농도분극, 농도 증가에 따른 구동력 감소, 막의 압밀화(compaction), fouling에 기인한다. 아마도 이 두 가지는 가장 실제적이며 중요한 문제점일 것이다.

2. 정밀여과의 원리

정밀여과는 분자량 200,000 dalton이상의 물질들을 선택적으로 분리하는데 유효한 공정으로서 막 횡단압력은 다른 막분리 공정보다 훨씬 낮은 10 100 psi로 시스템 운영비가 적은 특징을 갖고 있다.

정밀여과막에 의하여 분리가능한 용질의 크기는 0.1 10㎛정도이며, 미세

여과막의 pore size는 0.01 10㎛다. 정밀여과의 분리효과는 분리대상 물질과 막의 pore size에 의해 결정되지만 막의 pore size보다 작은 물질들이 전부 막을 통과하는 것은 아니다. 분리대상의 물질들이 막에 세공을 막거나 흡착되어 pore size보다 작은 크기의 믈질들도 막을 통과하는데 제한을 받게된다.

정밀여과 공정상의 가장 큰 문제점은 콜로이드성 입자에 의한 막 침착 현상을 들수 있으며 이들 입자에 의한 농도분극현상을 분석하고 최소화하기 위한 방안을 마련해야 할 것이다.

3. 역삼투 농축의 원리

삼투현상은 희석된 쪽에서 농축된 쪽으로 반투과성 막을 통하여 화학적 전위차를 구동력으로 하여 용매가 이동하는 자연계의 현상을 말한다. 이러한 자연적인 삼투현상의 구동력과 반대방향으로 인위적인 압력구배를 가하면 삼투현상과는 반대로 고농도 용액쪽의 용매가 저농 도 용액 측으로 역류하게 되는데, 이러한 현상을 이용하여 용매를 제외한 용액내의 모든 성분 물질들을 거르는 dewatering technique를 역삼투(reverse osmosis, RO)라고 한다. 이 공정은 이온 및 분자의 크기가 10Å미만의 용질을 분리하는 공정으로 1953년 Reid에 의해 해수의 담수화 가능성이 제시된 바 있다. 그 후 Sourirajan에 의해서 1970년대에 해수의 담수화에 적용된 이래 폐수처리 뿐만 아니라 유기물의 회수, 식품의 농축, 반도체 산업용 초순수 제조, 의약품 및 생물학 제제의 분리 농축에 적용되어 산업적으로 성공한 바 있다. 역삼투 공정에서는 유기고분자의 dielectric constant 가 낮기 때문에 용존염의 RO 막 흡착율이 낮을 뿐만 아니라 높은 압력하에서(35 100bar)에서는 용매인 물은 막 횡단압력에 비례적으로 투과성이 증가하는 반면에, 용존염은 삼투압차에 비례한다. 따라서 용존염에 비햐여 막횡단압력의 증가에 따른 물의 투과성이 높기 때문에 분리 효과가 크고 해수 및 염수의 담수화도 가능하다.

역삼투 공정은 저온에서 물을 제거함으로써 액상 식품을 농축시킨다. 물을 제거함에 있어 상변화는 필요하지 않으며 따라서 에너지가 절감된다. 용존염의 분리 제거효율이 높아 생리활성 물질 제조 및 분리 공정에 사용되는 염의

탈염과정에 이용될 수 있으며 분자량이 극히 작은 생리활성 유기물들 중 aromatic hydrocarbon의 분리조작에 대한 이용 가능성이 많이 제시되고 있다. 또한 높은 삼투압을 가진 대부분의 과일주스는 역삼투에 의해 효과적으로 농축할 수 있다.

제 5 절 막분리 시스템의 설계

1. 실험실 규모 시스템의 설계

본 실험에 사용된 역삼투막 농축 시스템은 batch system형태로서 Fig. 1에서 보는 바와 같이 시료 탱크는 stainless steel 항온조로서 자동 온도 조절이 가능하도록 하였으며, 시료 중 불순물을 제거하고 막의 오염을 방지하고자 펌프 도입부에 5 ㎛ 섬유 예비 여과기를 설치하였다. 펌프를 거친 시료는 압력 진동을 완화시켜 주는 댐퍼를 통하도록 하였으며, 막을 통과한 시료는 다시 시료 탱크 내로 환류되어지도록 하였다.

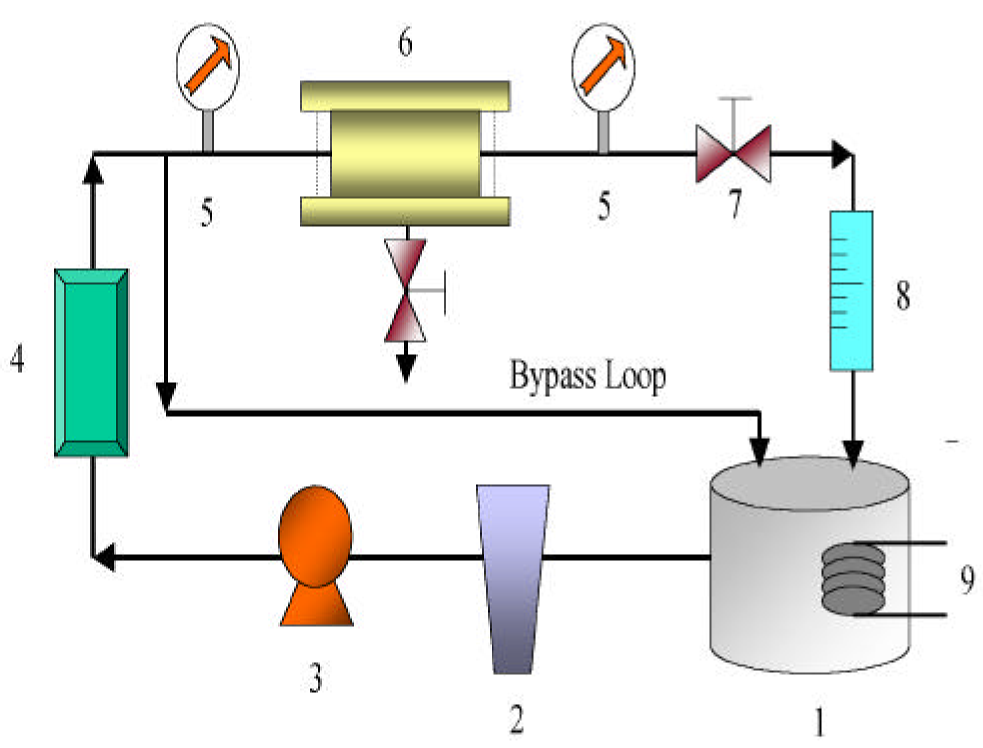


Fig. 1. Schematic diagram of lab scale system

1. Feed tank 2. Prefilter 3. Pump 4. Damper

5. Pressure gauge 6. Membrane module 7. Relief valve

8. Flowmeter 9. Temp. controller

한외여과와 역삼투 공정의 복합공정 시스템은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 먼저 압착 여과한 주스는 일차적으로 청징화 공정인 한외여과 시스템의 모듈을 통과하여 투과액과 배제액으로 나누어지고 배제액은 다시 시료 탱크내로 환류 되어진다. 한외여과 모듈을 통과한 투과액은 고품질의 주스를 생산하기 위해서 역삼투 농축 공정 시스템으로 환류되어 농축의 과정을 거치도록 하였다.

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 비교하였다.

2. Pilot plant 규모 시스템의 설계

Pilot plant 규모의 한외여과와 역삼투 공정 시스템은 Fig.3에서 보는 바와 같다. 먼저 압착 여과한 주스는 시료탱크에서 펌프를 통해 온도 조절이 가능한 열교환기를 거쳐 한외여과 막 모듈을 통과하여 투과액과 배제액으로 나누어지고 배제액은 다시 시료 탱크내로 환류되어지도록 하였으며, 역삼투 공정 시스템은 한외여과 막 모듈을 분리해내고 역삼투 막 모듈을 장착하여 같은 방법으로 농축과정을 거치도록 하였다.

각 공정이 끝난 뒤에는 먼저 증류수로 세척한 후 0.25% P3 ultrasil 11 용액으로 시스템 전체를 세척하고, 20 30분 동안 증류수를 다시 흘려보낸 뒤 초기 증류수의 투과유속과 비교하였다.

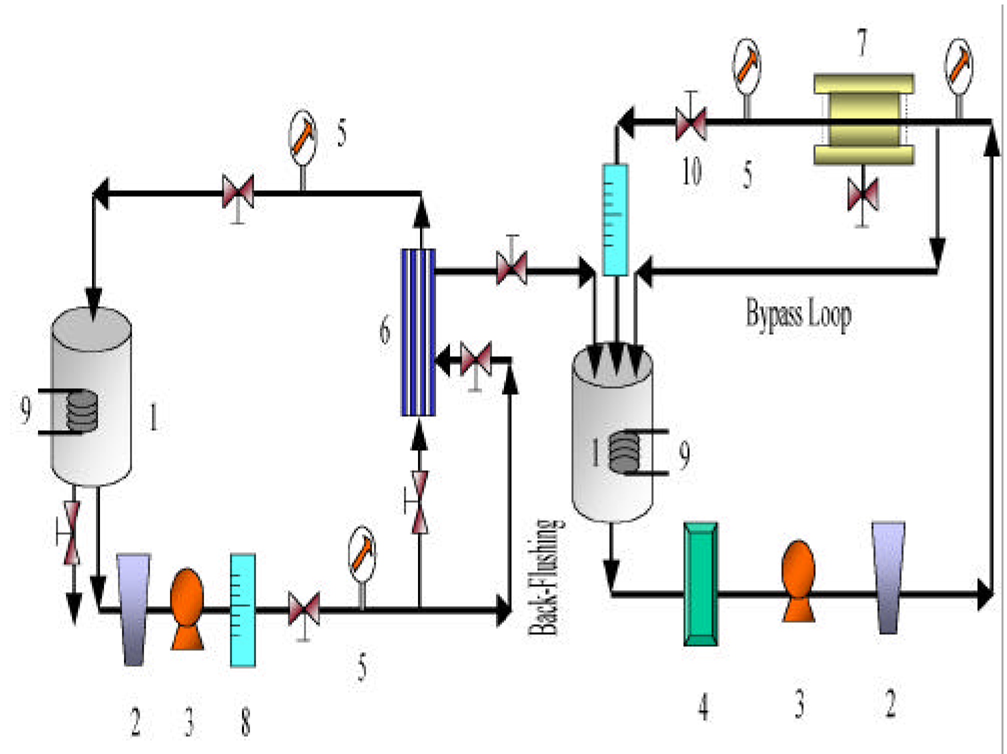


Fig. 2. Schematic diagram of ultrafiltration and reverse osmosis experimental system

1. Feed tank 2. Prefilter 3. Pump 4. Damper

5. Pressure gauge 6. UF Membrane module

7. RO membrane module 8. Flowmeter 9. Temp. controller

10. Relief valve

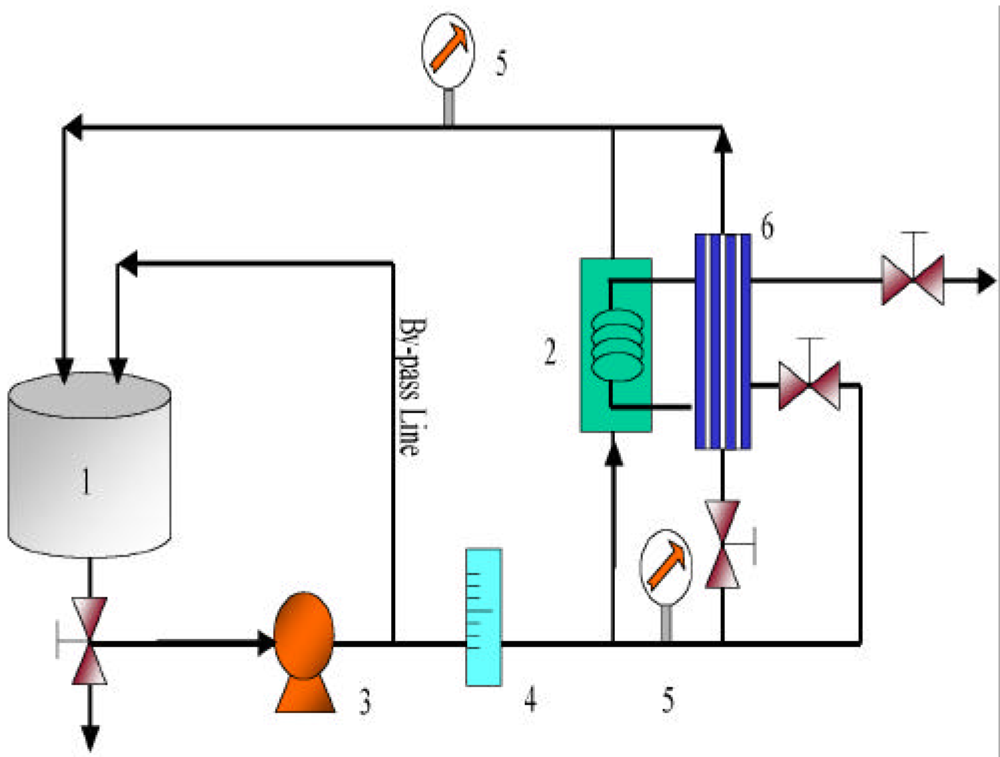


Fig. 3. Schematic diagram of pilot plant scale system

1. Feed tank 2. Heat exchanger 3. Pump 4. Flowmeter

5. Pressure gauge 6. Membrane module

3. 막분리 시스템에 도입된 분리막의 특성

가. 한외여과막의 특성

Table 2. Specification of the membrane module used in this ultrafiltration system

molecular weight cut-off (dalton)	30,000	50,000
Material	polysulfone	polysulfone
Module Size (O.D*length mm^2)	60*585	90*230
Effective Area (m^2)	0.8	1.7
Max.Pressure(bar)	5	2
Max.Temperature(℃)	80	82
pH	1.0 - 14	1.0 - 14

나. 정밀여과막의 특성

Table 3. Specification of the membrane module used in this microfiltration system

Pore size (㎛)	0.1	0.2
Material	mixed cellulose ester	mixed cellulose ester
Module Size (O.D*length mm^2)	90*230	90*230
Effective Area (m^2)	1.2	1.2
Max.Pressure(bar)	2.0	2.0
Max.Temperature(℃)	82	82
pH	1.0 - 14	1.0 - 14

다. 역삼투막의 특성

Table 4. Specification of the membrane module used in this reverse osmosis system

Salt rejection	99.2%
Material	composite polyamide
Module Size (O.D*length mm^2)	61*1016
Effective Area (m^2)	1.2
Max.Pressure(bar)	65
Max.Temperature(℃)	55
pH	3.0 - 10.0

4. 주스 여과 특성 및 막오염 특성 측정

막을 투과하는 투과액은 공정 변수에 따라 단위시간마다 비이커로 받아 메스실린더로 다시 측정하여 투과 플럭스로 환산하였으며 고유 막 저항은 사용하지 않은 분리막에 초순수를 투과시켜 이때의 투과 플럭스를 측정하여 결정할 수 있고 총 저항은 여과 종료 시점에서의 투과 플럭스를 이용하며 겔층 저항은 총저항과 고유 막저항의 차이로 구할 수 있다.

5. 성분 분석

가. pH

각각의 시료를 20℃에서 pH meter(Suntex SP-701)를 이용하여 측정하였다.

나. 점도

회전형 점도계인 Brookfield viscometer(RV-DV II+)를 사용하여 일정온도가 유지되는 water bate상에서 측정하였다.

다. 탁도

유입액과 투과액의 청징도를 측정하기 위해서 Spectrophotometer(SHIMADZU UV-1201, Japan)를 사용하여 650nm에서 흡광도를 측정하였다.

라. 당도

굴절당도계 (ATAGO N-1E)를 사용하여 20℃에서 측정하여 °Brix로 나타내었다.

마. 총산

시료 일정량을 취해 페놀프탈레인 지시약으로 하여 0.1N NaOH 용액으로 적정하여 사과주스는 malic acid로, 복숭아주스는 citric acid로, 포도주스는 tataric acid로 산출하였다.

제 6 절 막 오염 정량화를 위한 직렬 여과 저항 모델 도입

1. 고유 막저항 (Intrinsic membrane resistance, R_m) 분석

분리막의 투과 플럭스은 저항의 직렬 연결 개념에서 근거한 여과저항 모델에 의해 표현될 수 있으며 분리막의 막오염 정도를 정량화 하는 방법이기도 하며 표준 세공폐쇄 모델(standard pore blocking model)이나 박막이론 모델(film theory model) 등이 설명할 수 없는 막오염 효과, 압력 의존성 등을 동시에 설명할 있다.

이 모델은 기본적으로 이상적인 분리막과 용액에 대해 적용할 수 있는 Hagen-Poiseuille식에서 접근할 수 있으며 투과 플럭스 J는 다음과 같이 표현된다.

$$J = \frac{\varepsilon_s D^2 \triangle P}{32 \triangle X \ \eta}$$

여기서 ε_s는 표면 공극률(Surface porpcity), D_p는 세공의 지름, △P는 막투과 압력, △X는 분리막 스킨층(Skin layer)의 두께, η는 동점도(Dynamic viscosity)이다. ε_s, D_p, △X는 분리막에 대한 고유한 값이므로 이들 전체를 고유 막저항(Intrinsic membrane resistance)R_m으로 묶어 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{\triangle P}{\eta R_m}$$

이 때 고유 막저항은 사용하지 않은 분리막을 초순수에 하루 이상 담구어 보관액을 완전 제거한 다음 초순수를 투과시켜 이때의 투과 플럭스를 측정하여 결정할 수 있으며 막오염의 정도와 세정정도를 평가하는데 유용한 지표가 된다.

2. 총 저항 (Total resistance, R_t) 분석

실제 용액의 여과에서 발생하는 투과 플럭스 의 감소원인들에는 분리막의 표면위에 형성되는 농도분극에 의한 분극층저항(Polarization resistance, R_p), 표면위에 가역적으로 쌓이게 되는 케이크에 의한 저항(Cake resistance, R_c), 세공막힘 또는 비가역적인 표면과 세공 흡착에 의한 저항(Fouling resistance, R_f) 등이 있다. 이러한 저항들을 고려하여 실제 용액의 여과에서 총 저항은 R_p, R_c, R_f의 전체 합이며 실제 여과 종료 시점에서의 투과 플럭스를 이용하여 결정할 수 있다.

$$J = \frac{\triangle P}{\eta R_t} = \frac{\triangle P}{\eta \ (R_m + R_p + R_c + R_f)}$$

3. 겔층 저항(Gel layer resistance, Rg) 분석

총저항과 고유 막저항의 차이로 구할 수 있다.

$$R_g = R_t - R_m$$

위의 식을 이용하여 실제 실험으로부터 각 저항 값들을 구함으로써 분리막의 오염정도 및 특성을 평가할 수 있다. 유입되는 시료가 같음에도 불구하고 분리막 재질에 따라 다른 막오염 현상을 보이는 것은 분리막 재질에 따라 유입액에 존재하는 막오염 원인물질과 분리막의 상호작용이 다르기 때문이며, 전체 막오염 저항 중 분극층 저항에 의한 경우 용질의 가역적 침적 현상이기 때문에 공정조건의 변화로 상당한 정도까지 제어가 가능하나, 용질의 비가역적 침적현상일 경우 단순히 공정조건을 변화시키는 방법으로는 제어가 거의 불가능하며 한외여과의 실제 적용시 심각한 문제를 야기시킨다.

그러므로 이 모델을 이용하여 막오염의 주된 원인을 규명하고 그에 따른 적절하고 효과적인 막세척 방법을 모색하여야 할 것이다.

제 7 절 막오염 및 플럭스 예측을 위한 파울링 모델 적용

막오염을 수식으로 표현하는 가장 간단한 방법은 semi-emprirical model (반경험적 모델)이 널리 사용되고 있고 대부분이 exponential 이나 power law 형태이다.

$$J_v = J_o t^{-b}$$

여기서 J_o = 초기의 막투과량, b = Fouling Index 이다.

b가 0일 때 파울링이 일어나지 않는 상태이며 플럭스는 일정하다. 이 식으로써 시간에 따른 플럭스 감소를 예측할 수 있으며 다양한 전처리와 공정조건의 영향을 비교해 볼 수 있다.

제 8 절 막분리 기술을 이용한 과실주스 가공의 최적조건을 위한 통계처리

반응표면 분석법은 두 개 이상의 요인변수 x_1, x_2, x_3, ... x_k 가 복합적인 작용을 함으로써 어떤 반응 변수 Y에 영향을 주었을 때 이러한 반응의 변화가 이루는 반응표면에 대한 통계적인 분석을 하고 이에 관련된 설계를 하는 방법이다. 실험계획은 중심합성 계획법 의하여 설계하였고 반응 표변 회귀 분석을 위해서는 SAS(ststistical analysis system) program을 이용하였다.

Table 5. Experimental design for prediction of permeate flux

X_i	Experimental condition	Levels		
		-1	0	1
X_1	Pressure(bar)	1.0	1.5	2.0
X_2	Temperature(℃)	20	35	50

중심합성계획에서 투과 플럭스 측정을 위한 공정조건은 압력(x_1), 온도 (x_2)이며, 각 반응조건은 -1, 0, 1 세 단계로 부호화 하였다.
또한 투과 플럭스를 반응변수 (Y)로 하였다. 이때 두 가지의 반응조건에 따른 2차 회귀모형식은 아래의 식과 같다.

$$Y = b_0 - b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1 * X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2$$

제 9 절 산업화 공정 적용을 위한 Pilot plant 규모 시스템에 의한 과실주스의 가공

본 연구에서는 실험실 규모에서의 막분리 공정조건과 각 과실 주스의 여과 특성의 연구결과를 토대로 pilot plant 규모에서의 실험을 실시하여 scale-up을 실시하였다. 이는 대량 생산시의 문제점과 산업체에 현장 적용시 기술상의 문제점을 파악하고 이의 해결방안을 모색하여, 효율적인 막오염 현상의 제거방안을 확립하여 실제 산업체에서 활용할 수 있도록 적정설비 검토 및 설계의 문제점을 파악하여 산업화 적용 가능성을 제시하고자 한다.

제 3 장 막분리 기술을 이용한 사과주스 고품질화를 위한 기술개발

제 1 절 실험실 규모를 이용한 사과주스의 가공

1. 청징화 공정을 이용한 사과주스의 가공

가. 공정온도와 압력에 따른 투과플럭스 변화

사과 착즙액을 시료로 하여 압력의 변화에 따른 투과플럭스의 변화를 살펴보았다. Fig. 1는 사과 착즙액을 청징하는 동안의 투과 플럭스 변화를 나타낸것으로 20℃에서는 3L/m²hr에서 12.8L/m²hr로, 35℃에서는 4.7L/m²hr에서 16.2L/m²hr로, 50℃에서는 6.7L/m²hr 에서 17.3L/m²hr로 1bar에서의 투과 플럭스와 3bar에서의 투과 플럭스를 비교한 결과 거의 4배 정도 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 2는 사과 착즙액의 한외여과 시스템을 이용하여 청징하는 동안 공정온도에 따른 투과 플럭스의 변화를 나타낸 것으로 공정온도가 높을수록 투과 플럭스도 증가하는 경향을 나타내었다.

나. 공정시간에 따른 투과플럭스의 변화

한외여과 시스템을 이용하여 청징하는 동안 시간의 변화에 따른 투과 플럭스의 변화를 나타낸 것으로 청징 초기에는 투과플럭스가 감소하다가 일정 시간이 흐른 후 더 이상 회복되지 않음을 알 수 있었으며 공정압력이 증가함에 따라 투과 플럭스는 더욱 더 급격히 감소됨을 알 수 있었는데 특히 공정압력 3bar, 공정온도 50℃의 조건에서 수행한 경우 초기의 투과 플럭스와 비교했을 때 투과 플럭스가 급격히 감소함을 알 수 있었다.

다. 청징 전후 사과주스의 성분변화

한외여과막을 통과한 사과 주스의 청징화를 검토하고자 막 투과액의 Brix, Titratable acidity, Turbidity를 분석 비교하였다.

청징 전후 사과주스의 당도 및 산도는 비슷하거나 약간 낮은 수준이었으며, 탁도는 월등히 개선되어 막분리 효과가 큰 것으로 사료되었다.

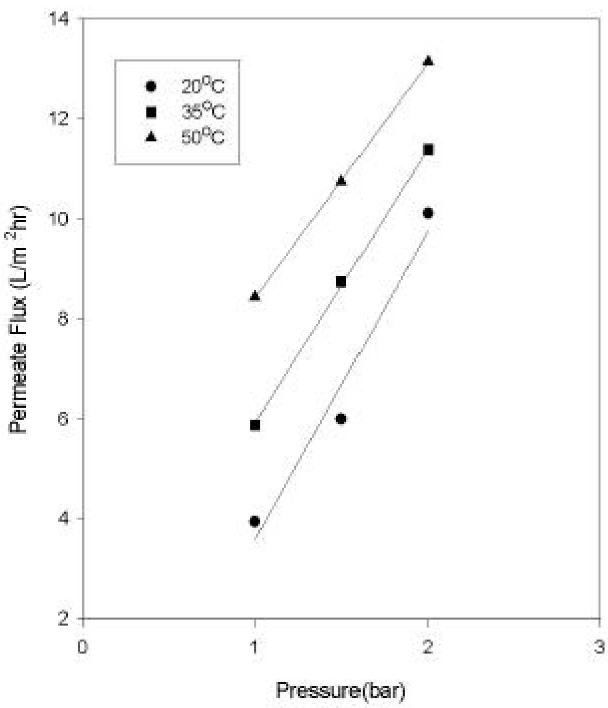


Fig. 1. Influence of pressure on permeate flux of UF system at different temperature from apple juice

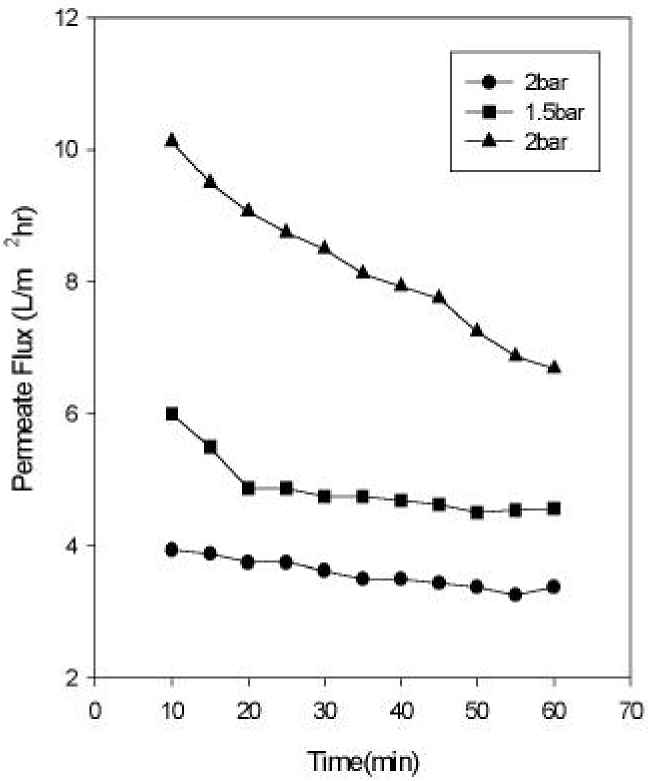


Fig. 2. Influence of time on permeate flux of UF system at diffrente pressure and 20^{O}C

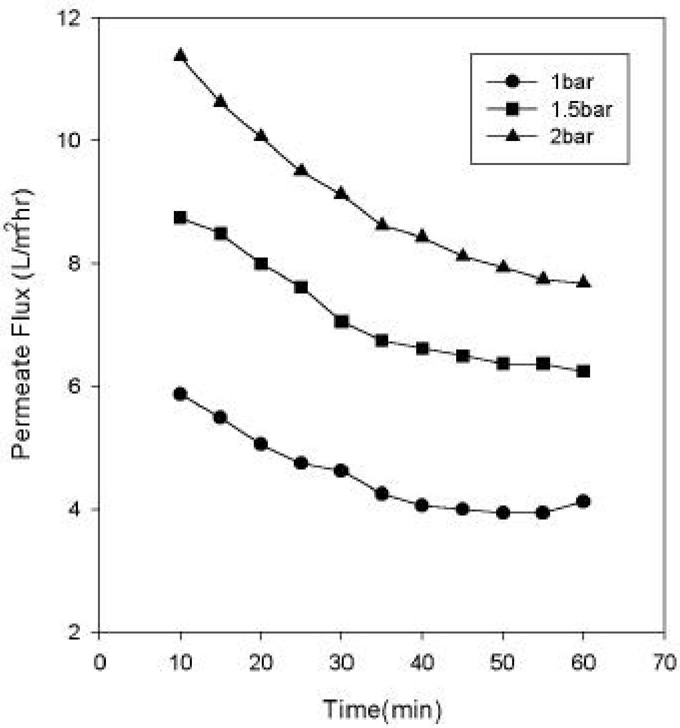


Fig. 3. Influence of time on permeate flux of UF system at different pressure and 35^{O}C

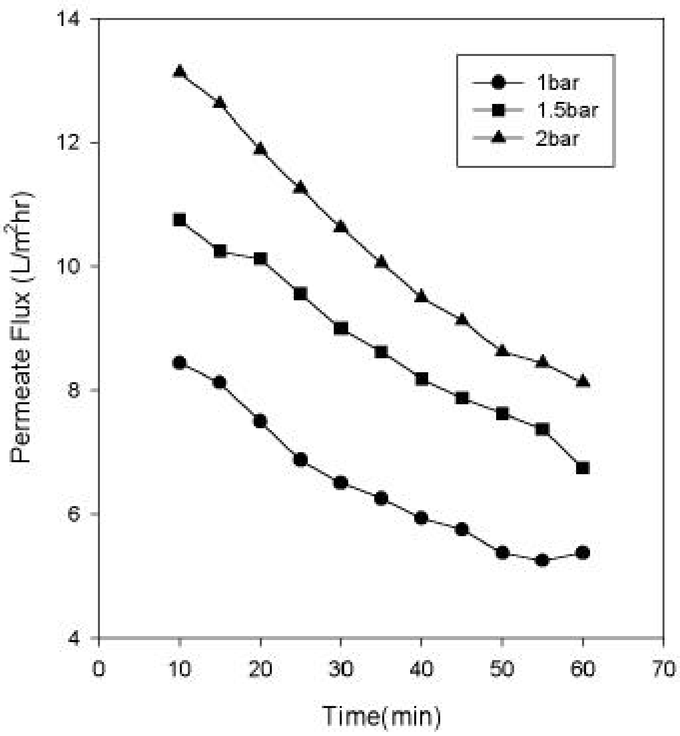


Fig. 4. Influence of time on permeate fiux of UF system at different pressure and 50^{O}C

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

Operating condition		Treatment	°Bx	Titratable acidity (malic acid %)	Turbidity (650nm)
Pressure	Temperature				
1.0 bar	20℃	raw	14.5	0.67	1.776
		permeate	14.0	0.67	0.013
	35℃	raw	14.3	0.66	1.774
		permeate	13.9	0.64	0.011
	50℃	raw	14.5	0.67	1.775
		permeate	13.9	0.63	0.012
1.5bar	20℃	raw	15.5	0.67	1.814
		permeate	14.0	0.61	0.013
	35℃	raw	15.3	0.68	1.810
		permeate	14.0	0.61	0.013
	50℃	raw	15.2	0.67	1.810
		permeate	13.9	0.60	0.012
2.0bar	20℃	raw	13.0	0.67	1.995
		permeate	12.0	0.47	0.0020
	35℃	raw	13.0	0.65	1.995
		permeate	12.0	0.60	0.020
	50℃	raw	13.0	0.65	1.995
		permeate	12.0	0.60	0.019

2. 농축공정을 이용한 사과주스의 가공

가. 공정온도와 압력에 따른 사과주스의 가공

한외여과 시스템에서 청징화된 사과주스를 역삼투 시스템을 이용하여 농축하였으며 Fig. 5는 공정압력에 따른 투과플럭스의 변화를 살펴본 것으로 압력에 상승함에 따라 투과플럭스는 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

또한 공정온도에 따른 투과플럭스의 변화도 살펴볼 수 있었는데 공정압력이 35bar인 경우, 온도를 20℃에서 50℃로 증가함에 따라 투과플럭스도 13.6L/㎡hr에서 18.6L/㎡hr로 증가하였다.

나. 농축 전후 사과주스의 성분변화

역삼투 농축을 수행한 사과 주스의 농축액의 pH, Brix, viscosity를 분석 비교하였다.

pH는 농축 전후 약간 높아지는 경향이었고 Brix, viscosity는 농축이 진행되면서 주스 중의 수분의 손실로 농축전보다 그 농도가 상대적으로 높아지는 경향을 나타내었다.

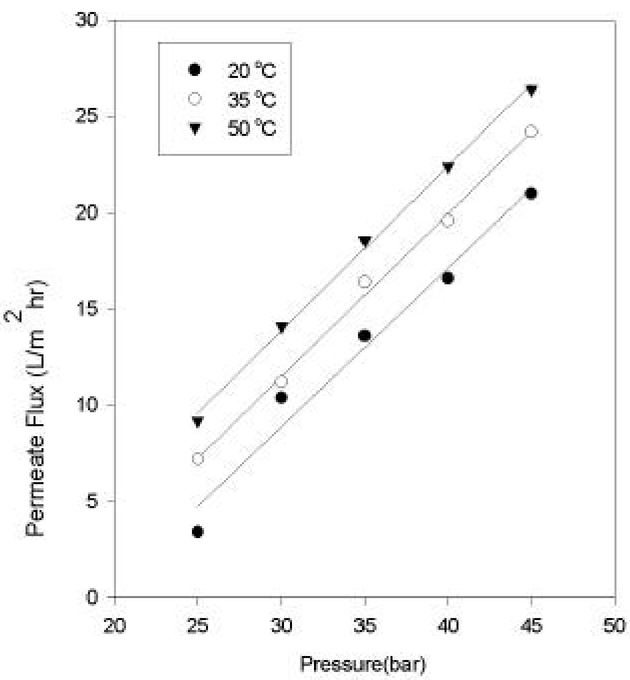


Fig. 5. Influence of pressure on permeate flux of RO system at different temperature from apple juice

Table 2. Physicochemical properties of apple juice using RO system

Operating condition		Treatment	pH	Viscosity (cP)	°Bx
Pressure	Temperature				
25 bar	20℃	raw	4.15	12.0	14.2
		retentate	4.34	13.2	29.8
	35℃	raw	3.82	12.1	14.5
		retentatee	3.95	13.4	29.0
	50℃	raw	3.94	12.0	14.0
		retentate	4.12	13.4	29.4
30bar	20℃	raw	3.91	12.2	14.3
		retentate	4.30	13.7	32.9
	35℃	raw	4.00	12.0	14.0
		retentate	4.29	13.6	33.6
	50℃	raw	4.10	12.3	14.2
		retentate	4.32	13.7	34.1
35bar	20℃	raw	4.12	12.2	14.4
		retentate	4.35	13.9	27.4
	35℃	raw	4.22	12.1	14.3
		retentate	4.37	13.8	31.5
	50℃	raw	4.00	12.0	14.5
		retentate	4.33	13.8	33.4
40bar	20℃	raw	3.95	12.3	14.0
		retentate	4.34	13.7	36.4
	35℃	raw	3.80	12.1	14.0
		retentate	4.26	14.0	38.2
	50℃	raw	4.00	12.2	14.3
		retentate	4.42	14.1	39.2
45bar	20℃	raw	4.00	12.0	14.3
		retentate	4.41	14.0	40.0
	35℃	raw	3.80	12.1	14.2
		retentate	4.30	14.2	40.1
	50℃	raw	3.91	12.2	14.0
		retentate	4.22	14.3	39.9

3. 막분리에 의한 사과주스 가공시 막오염 특성비교

가. 청징화 가공시 막오염 특성 및 공정변수와의 상관관계

과실주스 중의 용질에는 다당류, 단백질, 콜로이드성 물질이 존재하는데 이런 고분자 물질들의 농도가 높아지면 청징시간이 경과되면서 결정화되거나 sol 상태로부터 gel 상태가 되고 이것이 막 표면에 축적되므로서 secondary membrane을 형성하게 된다. 이런 현상은 플럭스를 감소시키고 원래 막의 고유 특성인 MWCO을 변화시키기도 하며 용질제거율 등이 변화하게 되어 막 효율을 저하시키기 되는 결과를 초래하게 된다.

그러므로 투과유속의 감소원인, 즉 막오염을 일으키는 주된 인자가 무엇인지를 파악해야 막오염을 줄일 수 있는 효과적인 방안을 제시할 수 있으므로 선행되어야 할 과제라 사료된다. 따라서 막 분리 각 공정조건에 따른 고유 막저항과 총저항, 파울링저항, 케이크 층 저항을 직렬저항 모델을 이용하여 정량화 하였다. Table 은 어떠한 저항이 투과 플럭스 감소에 지배적으로 영향을 미쳤는가를 보여준다. 대체적으로 막세공이 작은 한외여과막의 저항이 크게 나타남을 알 수 있었고 공정온도가 높을 때 총저항이 작게 나타남을 알 수 있는데 이는 공정온도가 높게 됨에 따라 막세공이 느슨해져 막 내에서의 유입액의 흐름이 저항을 덜 받게 되거나 낮은 압력에서는 겔층의 압축이 최소화되기 때문으로 사료된다. 파울링 저항은 한외여과막 30,00에서 파울링 저항이 크게 나타났는데 이는 유입액 중의 용질이 막의 세공에 침투하여 세공을 막히게 하거나 비가역적인 표면과 세공흡착에 의해 저항값이 증가하기 때문이라고 사료된다. 파울링 저항 비의 값이 큰것은 포도주스의 여과에서는 케이크층에 의한 저항보다는 세공막힘이나 표면 또는 세공의 흡착에 의한 바가역적 저항, 즉 파울링 저항이 차지하는 비율이 큰 것으로 파울링 저항에 의한 플럭스 감소가 포도주스 여과시 막오염의 가장 큰 원인임을 알 수 있었다. 때문에 분리막 운전시 막오염을 정량화 하여 막오염의 주된 원인을 파악하여 적절하며 효율적인 세척 방법과 시료에 따른 여과 막 재질, 적절한 막의 분획분자량을 선택할 수 있으리라 사료된다.

Table 3. Various resistance values in ultrafiltration process of apple juice

Operating condition		Rm[1] (10^{13} x m^{-1})	Rt[2] (10^{13} x m^{-1})	Rg[3] (10^{13} x m^{-1})	Rg / Rt
Pressure	Temp.				
1.0	20℃	4.00	10.6	6.65	0.62
	35℃	5.32	12.1	6.82	0.56
	50℃	6.21	12.2	6.04	0.49
1.5	20℃	4.37	11.8	7.44	0.63
	35℃	6.51	12.0	5.51	0.46
	50℃	6.71	14.6	7.92	0.54
2.0	20℃	4.55	10.7	6.20	0.58
	35℃	6.74	13.0	6.29	0.48
	50℃	5.13	16.2	11.1	0.68

1) Intrinsic membrane resistance

2) Total membrane resistance

3) Gel resistance

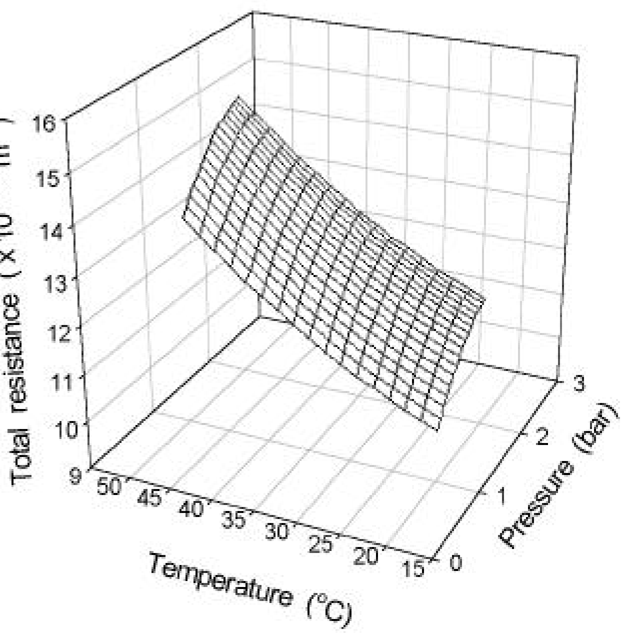


Fig. 6. Effect of pressure and temperature on total resistance in UF system from apple juice

나. 농축공정시 막오염 특성 및 공정변수와의 상관관계

압력에 의한 막분리 공정은 이용한 계속적인 운행으로 조작 중에 플럭스량이 떨어지게 되고 막 수명이 단축되는 fouling, 즉 막오염 현상이 일어나게 된다. 이는 막 사용에 있어 중요한 문제 중의 하나이며 이를 해결하기 위한 방안을 마련하기 위해 fouling 현상을 직렬 저항 모델을 적용하여 정량하였다.

각각의 저항값을 다음의 table에 나타내었으며, 총저항에 대한 겔층저항의 비는 비교적 높게 나타났으며, Fig. 7에서는 공정조건에 따른 총저항의 값이 압력이 높고 온도가 낮을 때 가장 큰 값을 가지게 됨을 알 수 있었다.

Table 4. Various resistance values in reverse osmosis process of apple juice

Operating condition		Rm[1]	Rt[2]	Rg[3]	Rg / Rt
Pressure	Temperature	(10^{14} x m^{-1})	(10^{14} x m^{-1})	(10^{14} x m^{-1})	
25bar	20℃	2.69	153	150	0.982
	35℃	4.72	154	149	0.969
	50℃	6.13	145	139	0.958
30bar	20℃	3.81	167	163	0.977
	35℃	5.37	157	152	0.966
	50℃	7.04	143	136	0.951
35bar	20℃	4.35	181	177	0.976
	35℃	6.18	156	150	0.960
	50℃	8.08	160	152	0.949
40bar	20℃	4.86	203	198	0.976
	35℃	6.88	182	176	0.962
	50℃	8.99	159	150	0.944
45bar	20℃	5.34	213	208	0.975
	35℃	7.34	190	183	0.961
	50℃	9.51	170	160	0.944

[1] Intrinsic membrane resistance

[2] Total membrane resistance

[3] Gel resistance

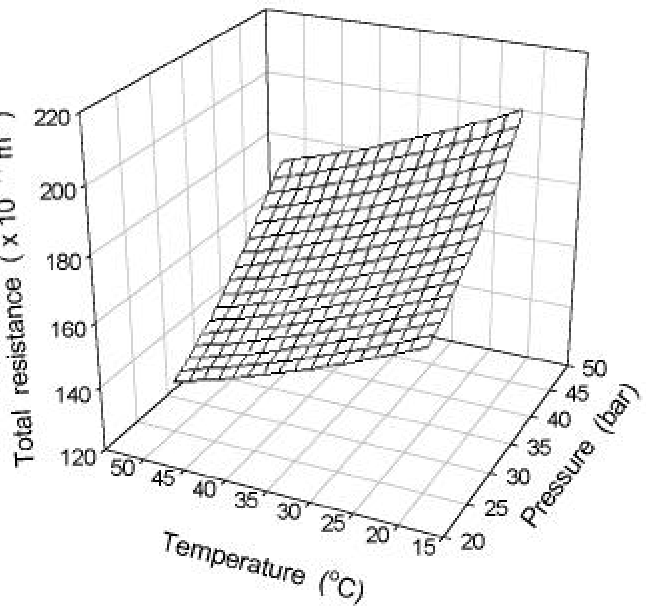


Fig. 7. Effect of pressure and temperature on total resistance in RO system from apple juice

4. 파울링 모델 적용

압력에 의한 막분리 공정은 이용한 계속적인 운행으로 막 수명이 단축되는 fouling, 즉 막오염 현상이 일어나게 되며 조작 중에 플럭스 량이 떨어지게 되는 현상이 발생하게 된다.

막분리 공정 조작 중 시간에 따른 플럭스 량을 예측하기 위해 semi-empirical model를 적용하여 공정조건에 따라 파울링 계수를 구할 수 있었다.

Table 5. Effect of operating condition on semi-empirical model parameters in ultrafiltration system

Operation condition		Fouling model parameters		
Pressure	Temperature	J_1(L/㎡ hr)	-b	R^2
1.0bar	20℃	3.938	0.1051	0.9285
	35℃	5.875	0.2413	0.9499
	50℃	8.438	0.2902	0.9742
1.5bar	20℃	6.000	0.1467	0.8852
	35℃	8.750	0.2113	0.9702
	50℃	10.75	0.2535	0.9216
2.0bar	20℃	10.13	0.224	0.9415
	35℃	11.38	0.2322	0.9924
	50℃	13.13	0.2854	0.9583

5. **막분리를 이용한 사과주스 최적모델 수립**

사과주스의 공정압력과 공정온도에 따른 투과 플럭스를 반응표면 분석한 결과 결정계수 $R^2 = 0.9$ 이상이었으며 이차함수로 회귀된 각각의 회귀식의 예측치를 분석한 결과 공정압력 2bar, 공정온도 50℃구간이 최적의 청징 조건임을 알 수 있었다.

Kirk 등에 따르면 한외여과를 이용하여 배주스 청징시 투과 플럭스는 온도에 따라 직선적으로 증가하므로 최대의 투과 플럭스를 얻기 위해서는 주스의 품질등을 고려하여 온도를 가능한 높게 하는 것이 좋다고 최적의 공정온도라 보고하였다.

또한 역삼투 막을 이용한 사과 주스의 농축시 동일한 방법으로 회귀분석한 결과 실험을 수행한 공정조건에서는 공정압력이 높고, 공정온도가 높은 공정 조건이 최적의 농축조건임을 알 수 있었다.

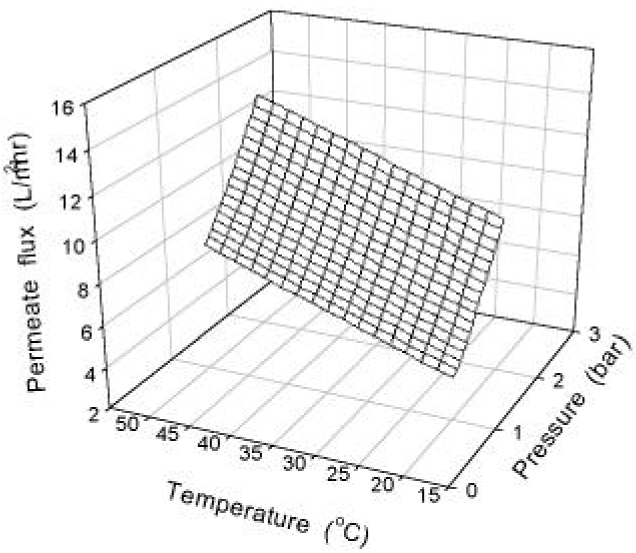


Fig. 8. Response surface for the effects of process conditions on permeate flux by UF system

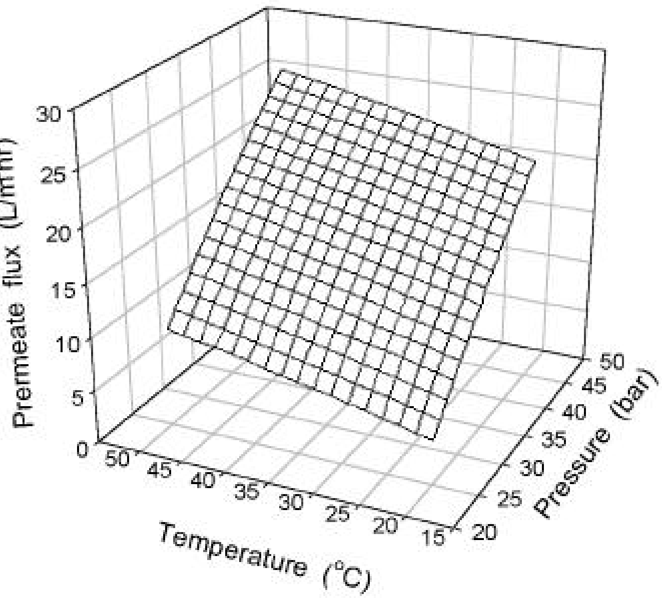


Fig. 9. Response surface for the effects of process conditions of permeate flux by RO system

제 2 절 Pilot plant 규모 시스템을 이용한 사과주스의 가공

1. 청징화 공정을 이용한 사과주스의 공정온도와 압력에 따른 투과플럭스 변화

사과주스와 대해 한외여과와 농축공정의 실험실 규모와 pilot plant 규모로 실험을 수행한 결과는 다음과 같다.

Fig. 1과 10은 사과주스를 실험실 규모와 pilot plant 규모로 한외여과 했을때의 결과로서 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant 규모에서 30배 정도 커짐을 알 수 있었다.

2. 농축공정을 이용한 사과주스의 공정온도와 압력에 따른 투과플럭스 변화

Fig. 5과 11는 사과 주스를 실험실 규모와 pilot plant 규모로 역삼투 했을 때의 결과로서 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant 규모에서 2배 정도 커짐을 알 수 있었다.

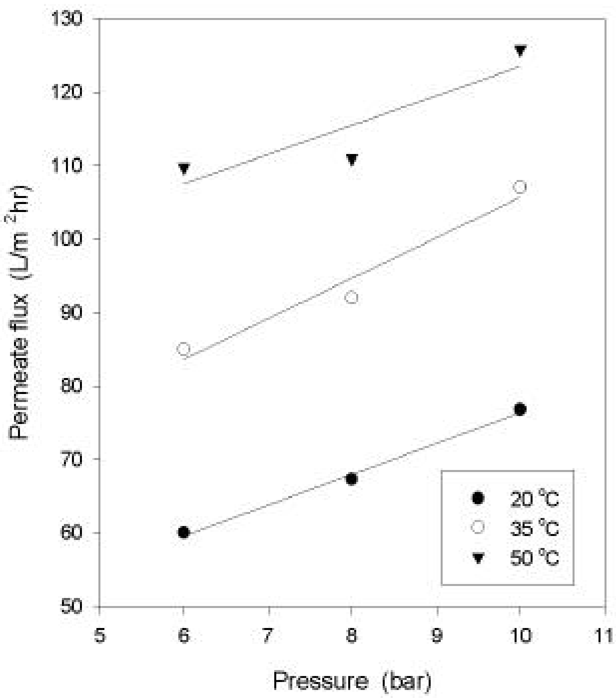


Fig. 10. Influence of pressure on permeate flux of UF pilot plant at different temperature from apple juice

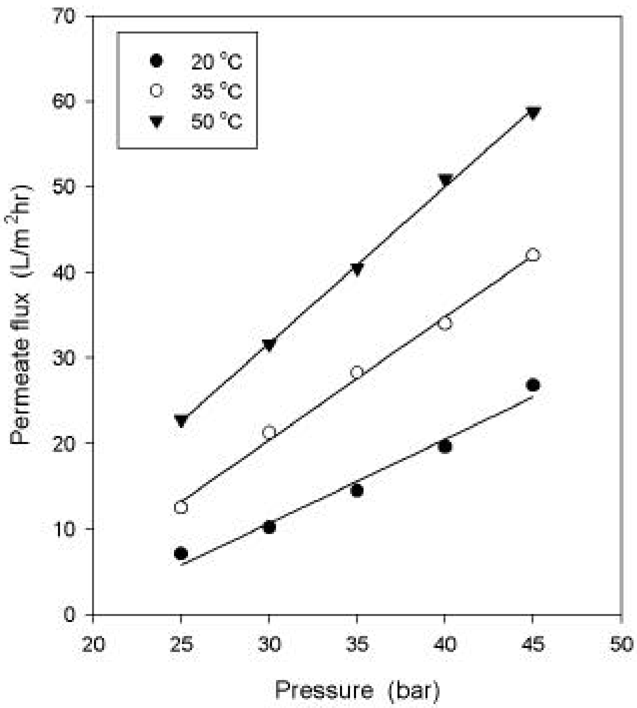


Fig. 11. Influence of pressure on permeate flux of RO pilot plant at different temperature from apple juice

제 3 절 산업화 공정 적용을 위한 회귀분석

앞에서 수행한 실험실 규모의 장치를 이용하여 얻은 사과주스의 여과특성 자료를 바탕으로 pilot plant 규모의 시스템을 구성하여 실험을 수행하였다. 또한 이를 기초로 하여 대량생산 및 산업체에 따른 현장적응 기술의 문제점을 파악하고, 산업화 적정 설비의 검토와 설계를 위한 기초자료로 제시하고자 한다.

따라서 실험실 규모와 pilot plant 규모의 비교 실험을 통하여 산업화 적정설비 검토 및 설계시 요구되는 scale-up factor를 계산함으로써 기타 다른 공정에 적용할 수 있으리라 사료된다.

실험실 규모와 pilot plant 규모의 실험에서 공정온도와 공정압력은 동일 조건으로 설정하고 막의 분획분자량을 scale-up하여 그에 따른 투과 플럭스를 측정하였다. 이때 공정조건에 따라 공정 설비를 scale-up했을시 scale-up factor를 산출하였으며 결정계수는 한외여과공정에서는 0.7이상으로 낮게 나타났고, 역삼투 공정에서는 0.9이상으로 나타났다.

Table 6. Estimation of scale-up factor in ultrafiltration system of apple juice

Operating condition		Permeate flux in lab. system	Permeate flux in pilot plant system	Scale-up factor	R^2
Tempreature	Pressure				
20℃	1.0bar	3.16	10.0	2.2373	0.7836
	1.5bar	4.80	12.6		
	2.0bar	7.90	15.4		
35℃	1.0bar	4.70	14.2	2.4826	0.7086
	1.5bar	7.00	17.3		
	2.0bar	9.10	21.4		
50℃	1.0bar	6.70	18.3	2.5068	0.8473
	1.5bar	8.20	20.8		
	2.0bar	10.5	25.2		

Table 7. Estimation of scale-up factor in reverse osmosis system of apple juice

Operating condition		Permeate flux in lab. system	Permeate flux in pilot plant system	Scale-up factor	R^2
Tempreature	Pressure				
20℃	25bar	3.40	7.10	1.1919	0.9176
	30bar	10.4	11.2		
	35bar	13.6	14.5		
	40bar	16.6	19.7		
	45bar	21.0	26.8		
35℃	25bar	7.20	12.5	1.7482	0.9937
	30bar	11.2	21.3		
	35bar	16.4	28.3		
	40bar	19.6	34.0		
	45bar	24.2	42.0		
50℃	25bar	9.20	22.8	2.2446	0.9917
	30bar	14.1	31.6		
	35bar	18.6	40.5		
	40bar	22.4	51.0		
	45bar	26.4	58.8		

제 4 장 막분리 기술을 이용한 복숭아 주스의 고품질화 기술개발

제 1 절 실험실 규모를 이용한 복숭아 주스의 가공

1. 청징화 공정을 이용한 복숭아 주스의 가공

가. 공정온도와 압력에 따른 투과플럭스 변화

한외여과 시스템을 이용하여 복숭아 착즙액을 청징하는 동안 공정압력과 온도에 따른 투과 플럭스의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 공정온도 20℃에서 공정압력이 1.0에서 2.0bar로 높아짐에 따라 투과 플럭스도 2.93에서 4.28l/㎡hr으로, 35℃에서는 4.11에서 6.38l/㎡hr로, 50℃에서는 4.75에서 6.98l/㎡hr로 압력이 증가함에 따라 1.5배 정도 투과 플럭스가 높게 나타남을 알 수 있었으며 압력 상승에 따라 투과 플럭스가 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

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

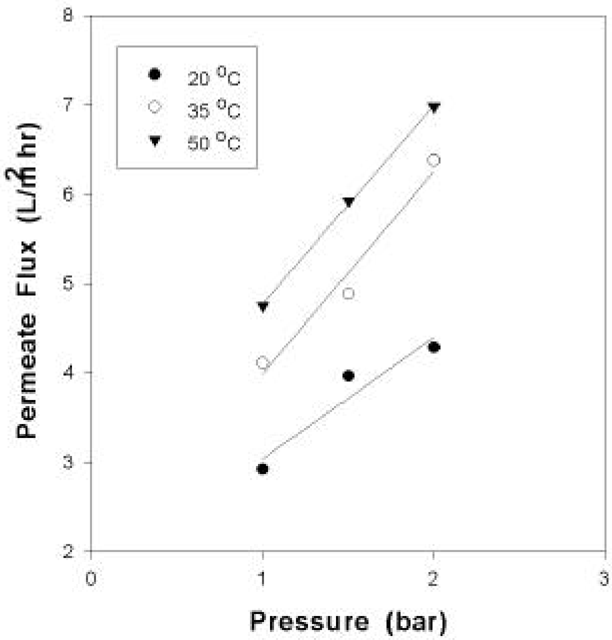


Fig. 1. Influence of pressure on permeate flux of UF system at different temperature from peach juice

나. 공정시간에 따른 투과플럭스 변화

공정압력과 공정온도가 높을수록 투과 플럭스가 높게 나타났으며 시간이 경과함에 따라 투과 플럭스가 감소하다가 더 이상 회복되지 않음을 알 수 있었으며 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.

다. 청징 전후 복숭아 주스의 성분변화

한외여과막을 통과한 복숭아 주스의 청징화를 검토하고자 막 투과액의 brix, titratable acidity, turbidity를 분석 비교하였다.

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

청징 전후의 brix, titratable acidity는 약간 낮아지는 경향이었는데 이는 주스 중의 펙틴이나 그 외 부유 고형물이 막 세공을 통과하기 못했기 때문에 투과액의 농도가 낮게 나타났다고 사료되었다. Turbidity는 주스내의 수용성 펙틴이나 펄프 입자들이 막 세공을 통과하지 못함으로서 청징 전보다 월등히 개선되어 한외여과에 의한 청징 효과는 탁월한 것을 알 수 있었다.

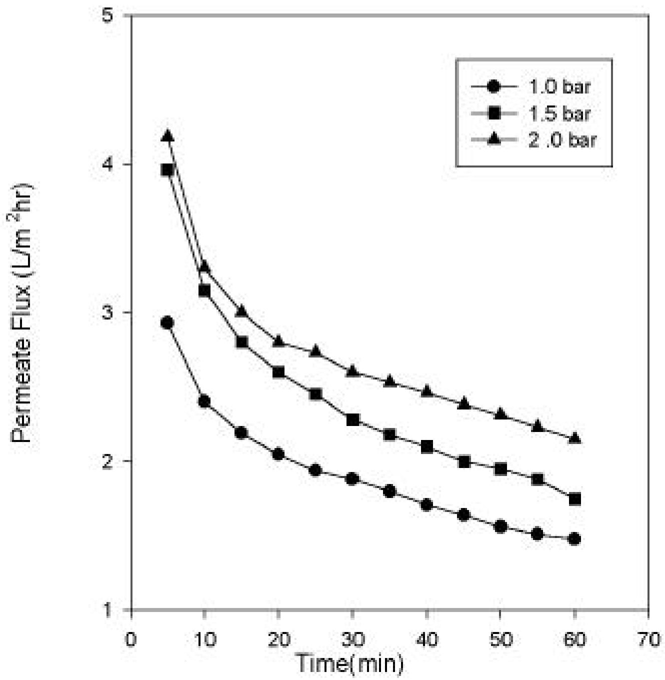


Fig. 2. Influence of time on permeate flux of UF system at diffrent pressure and 20^{O}C from peach juice

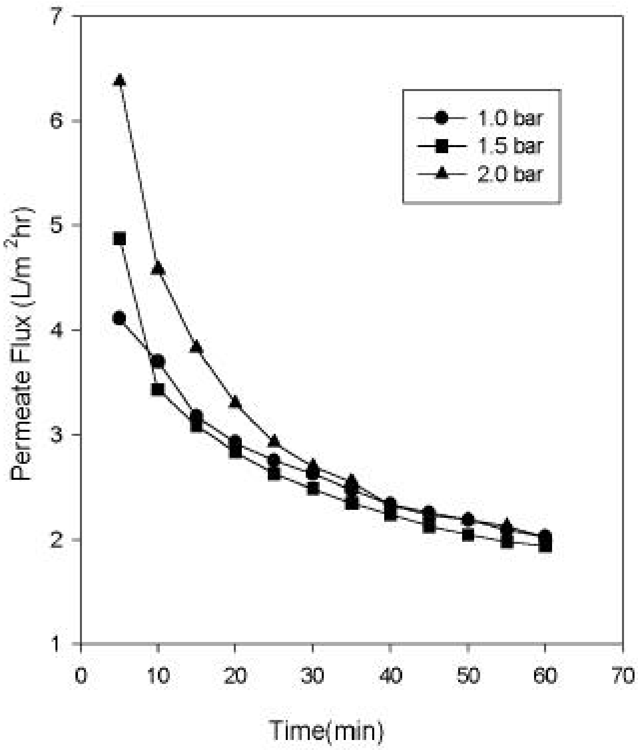


Fig. 3. Influence of time on permeate flux of UF system at different pressure and 35^{O}C from peach juice

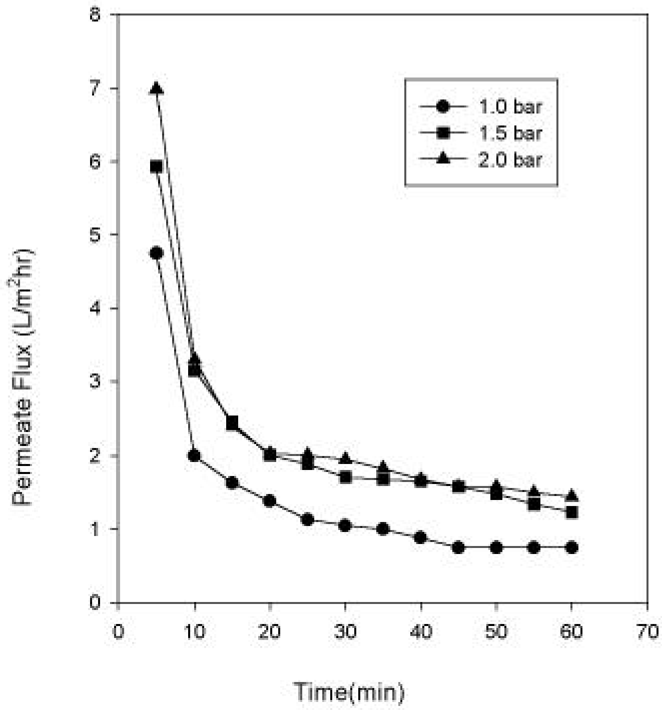


Fig. 4. Influence of time on permeate fiux of UF system at different pressure and 50^{O}C from peach juice

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

Operating condition: Pressure	Operating condition: Temperature	Kinds of peach juice	°Brix	Titratable acidity (%citric acid)	Turbidity (absorbance at 650nm)
1.0bar	20℃	raw juice	10.0	0.56	1.389
		UF juice*	9.70	0.53	0.004
	35℃	raw juice	10.0	0.56	1.389
		UF juice	9.80	0.45	0.006
	50℃	raw juice	10.1	0.70	1.372
		UF juice	9.6	0.63	0.008
1.5bar	20℃	raw juice	10.1	0.56	0.0681
		UF juice	9.70	0.49	0.005
	35℃	raw juice	10.0	0.56	1.683
		UF juice	9.80	0.52	0.008
	50℃	raw juice	10.0	0.53	1.409
		UF juice	9.7	0.43	0.003
2.0bar	20℃	raw juice	10.1	0.56	1.687
		UF juice	9.70	0.43	0.005
	35℃	raw juice	10.0	0.52	1.681
		UF juice	9.70	0.41	0.008
	50℃	raw juice	9.90	0.56	1.372
		UF juice	9.70	0.52	0.003

* ultrafiltered juice

2. 농축공정을 이용한 복숭아 주스의 가공

가. 공정온도와 압력에 따른 복숭아 주스의 가공

한외여과 시스템에서 청징화된 사과주스를 역삼투 시스템을 이용하여 농축하였으며 Fig. 5는 공정압력에 따른 투과플럭스의 변화를 살펴본 것으로 압력에 상승함에 따라 투과플럭스는 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

또한 공정온도에 따른 투과플럭스의 변화도 알 수 있는데 공정압력이 35bar인 경우, 온도를 20℃에서 50℃로 증가함에 따라 투과플럭스도 27.7L/㎡hr에서 36.0L/㎡hr로 증가하였다.

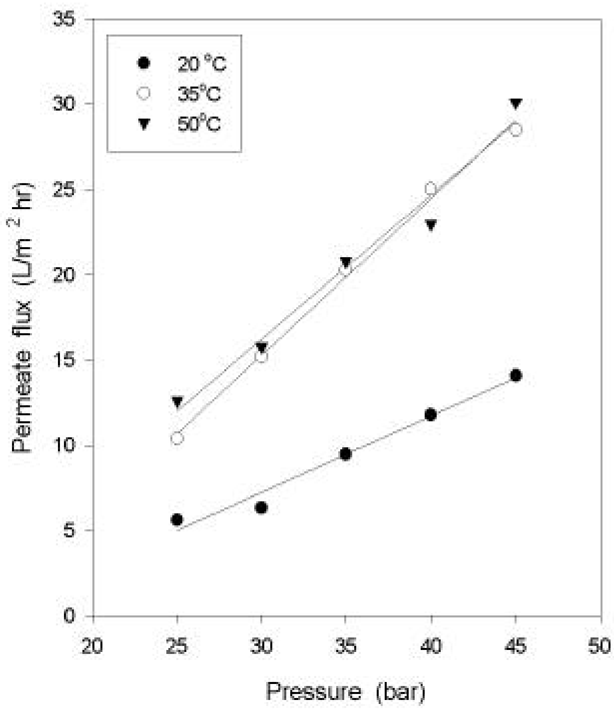


Fig. 5. Influence of pressure on permeate flux of RO system at different temperature from grape juice

나. 농축 전후 복숭아 주스의 성분변화

역삼투 농축을 수행한 복숭아 주스의 농축액의 pH, Brix, viscosity를 분석 비교하였다.

사과 주스를 농축하였을 때의 결과와 유사하게 나타났는데, pH는 농축 전후 약간 높아지는 경향이었고 Brix, viscosity는 농축이 진행되면서 주스 중의 수분의 손실로 농축전보다 그 농도가 상대적으로 높아지는 경향을 나타내었다. 또한 공정압력과 온도가 높아질수록 농축되는 정도가 커짐을 알 수 있었다.

Table 2. Physicochemical properties of peach juice using in RO system

Operating condition		Treatment	pH	Viscosity (cP)	°Bx
Pressure	Temperature				
25 bar	20℃	raw	4.10	11.0	10.2
		retentate	4.24	12.2	24.8
	35℃	raw	3.73	11.1	10.5
		retentatee	3.83	12.4	24.0
	50℃	raw	3.87	11.0	10.0
		retentate	4.09	12.4	24.4
30bar	20℃	raw	3.81	11.2	10.3
		retentate	4.21	12.7	24.9
	35℃	raw	3.95	11.0	10.0
		retentate	4.14	12.6	25.6
	50℃	raw	4.02	11.3	10.2
		retentate	4.22	12.7	25.1
35bar	20℃	raw	4.10	11.2	10.4
		retentate	4.27	12.9	26.4
	35℃	raw	4.12	11.1	10.3
		retentate	4.25	12.8	26.5
	50℃	raw	4.00	11.0	10.5
		retentate	4.15	12.8	27.2
40bar	20℃	raw	3.95	11.3	10.0
		retentate	4.24	12.7	28.4
	35℃	raw	3.98	11.1	10.0
		retentate	4.16	13.0	28.2
	50℃	raw	4.00	11.2	10.3
		retentate	4.27	12.1	28.2
45bar	20℃	raw	4.00	12.0	10.3
		retentate	4.31	14.0	29.0
	35℃	raw	3.70	11.1	10.2
		retentate	4.20	13.2	29.1
	50℃	raw	3.81	11.2	14.0
		retentate	4.12	13.3	29.9

3. 막분리에 의한 복숭아 주스의 가공시 막오염 특성 비교

가. 청징화 공정시 막오염 특성 및 공정변수와의 상관관계

복숭아 주스 중의 용질에는 다당류, 단백질, 콜로이드성 물질이 존재하는데 청징시간이 경과되면서 이런 고분자 물질들의 농도가 높아지면 gel 상태가 되고 이것이 막 표면에 축적되므로써 secondary membrane을 형성하게 된다. 이런 현상은 투과 플럭스를 감소시키고 원래 막의 고유특성인 막의 분획분자량을 변화시키기도 하며 용질 제거율이 변화하게 되어 막 효율을 저하시키는 결과를 초래하게 된다.

따라서 한외여과 공정에 의한 복숭아 착즙액을 청징화 시 각 공정조건에 따른 고유 막 저항과 총저항, 겔층 저항을 직렬저항 모델을 적용하고 정량화하여 Table 3에 나타내었다. 분리막 종류에 따라서는 막의 고유 저항에 차이를 보이기도 하는데 본 연구에서는 청징을 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. 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, 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℃일 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 3. Various resistance values in ultrafiltration process of peach juice

Operating condition		Rm[1]	Rt[2]	Rg[3]	Rg / Rt
Pressure	Temperature	(10^{13} x m^{-1})	(10^{13} x m^{-1})	(10^{13} x m^{-1})	
1.0bar	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
1.5bar	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
2.0bar	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

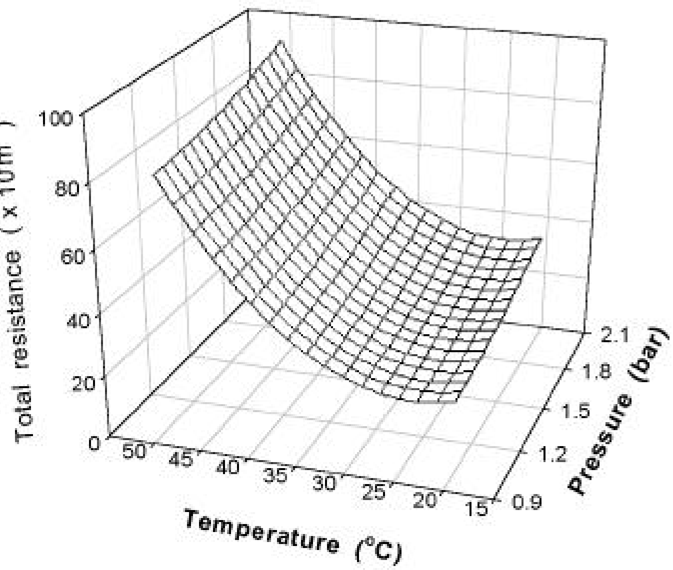


Fig. 6. Effect of pressure and temperature on total resistance in UF system from peach juice

나. 농축공정시 막오염 특성 및 공정변수와의 상관관계

Table 4. Various resistance values in reverse osmosis process of peach juice

Operating condition		Rm[1]	Rt[2]	Rg[3]	Rg / Rt
Pressure	Temperature	(10^{14} x m^{-1})	(10^{14} x m^{-1})	(10^{14} x m^{-1})	
25bar	20℃	2.43	118	115	0.978
	35℃	4.46	179	174	0.975
	50℃	5.87	162	156	0.964
30bar	20℃	3.55	184	181	0.981
	35℃	5.11	176	171	0.971
	50℃	6.78	154	148	0.956
35bar	20℃	4.09	196	192	0.979
	35℃	5.92	166	160	0.964
	50℃	7.82	165	157	0.953
40bar	20℃	4.60	224	220	0.979
	35℃	6.62	192	186	0.966
	50℃	8.73	175	166	0.950
45bar	20℃	5.08	224	218	0.977
	35℃	7.08	200	193	0.965
	50℃	9.25	178	169	0.948

1) Intrinsic membrane resistance

2) Total membrane resistance

3) Gel resistance

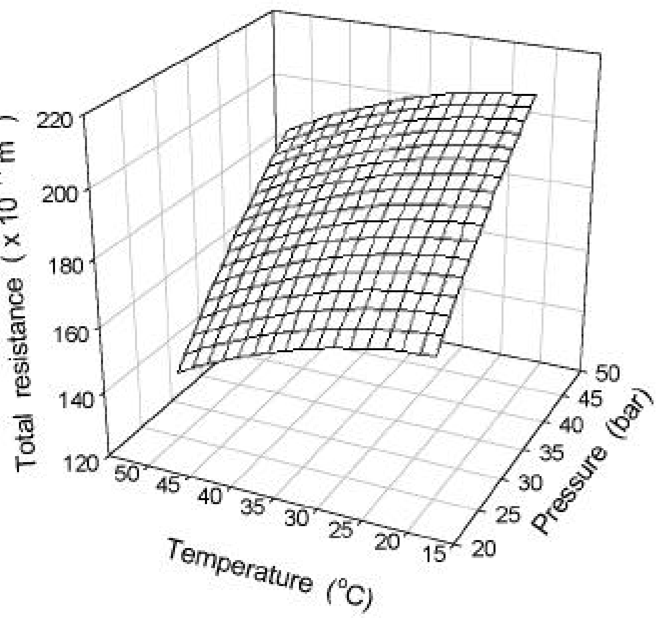


Fig. 7. Effect of pressure and temperature on total resistance in RO system from peach juice

4. **막오염 모델 적용**

막분리 공정 조작 중 시간에 따른 플럭스 량을 예측하기 위해 semi-empirical model**를 적용하여 공정조건에 따라 파울링 계수를 구할 수 있었다**.

Table 5. Effect of operating condition on semi-empirical model parameters in ultrafiltration system

Operation condition		Fouling model parameters		
Pressure	Temperature	J_1(L/㎡ hr)	-b	R^2
1.0bar	20℃	2.925	0.2683	0.9911
	35℃	4.113	0.2957	0.9859
	50℃	4.750	0.7116	0.9650
1.5bar	20℃	3.963	0.3133	0.9954
	35℃	4.875	0.3556	0.9919
	50℃	5.925	0.5618	0.9586
2.0bar	20℃	4.275	0.2527	0.9846
	35℃	6.375	0.4659	0.9975
	50℃	6.975	0.5629	0.9198

5. **막분리를 이용한 복숭아 주스의 최적모델 수립**

복숭아 주스의 공정압력과 공정온도에 따른 투과 플럭스를 반응표면 분석한 결과 결정계수 $R^2 = 0.9$ **이상이었으며 이차함수로 회귀된 각각의 회귀식의 예측치를 분석한 결과 공정압력** 2bar, **공정온도** 50℃**구간이 최적의 청징조건임을 알 수 있었다.**
또한 동일한 방법으로 회귀분석한 결과 공정압력 45bar, **공정온도** 50℃**구간이 최적의 농축조건임을 알 수 있었다.**

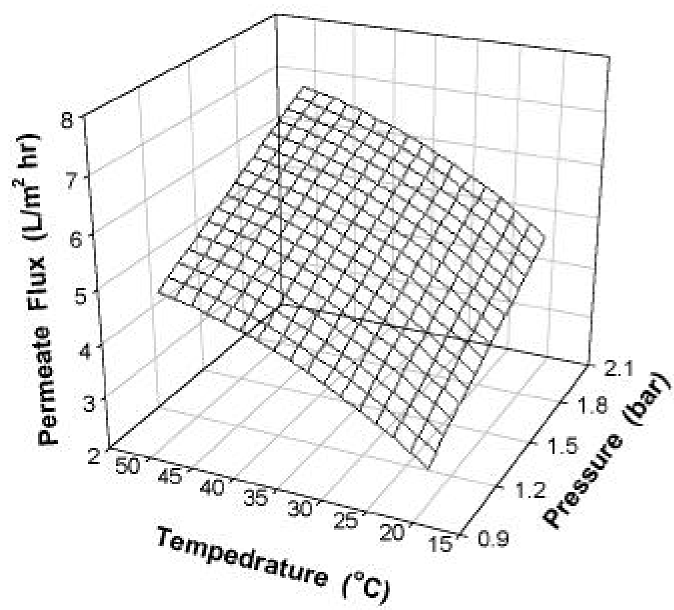


Fig. 8. Response surface for the effects of process conditions on permeate flux by UF system

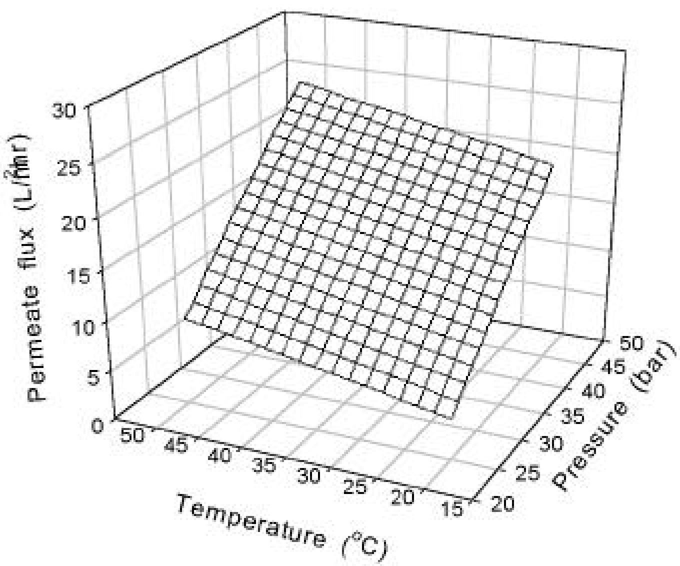


Fig. 9. Response surface for the effects of process conditions on permeate flux by RO system

제 2 절 Pilot plant 규모 시스템을 이용한 복숭아 주스의 가공

1. 청징화 공정을 이용한 복숭아 주스의 공정온도와 압력에 따른 투과 플럭스 변화

복숭아주스에 대해 한외여과와 농축공정의 실험실 규모와 pilot plant 규모로 실험을 수행한 결과는 다음과 같다.
Fig. 1과 10은 복숭아주스를 실험실 규모와 pilot plant 규모로 한외여과 했을 때의 결과로서 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant 규모에서 32 34배 정도 커짐을 알 수 있었다.

2. 농축공정을 이용한 복숭아주스의 공정온도와 압력에 따른 투과플럭스 변화

Fig. 5과 11은 복숭아주스를 실험실 규모와 pilot plant 규모로 역삼투 했을때의 결과로서 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant 규모에서 2배정도 커짐을 알 수 있었다.

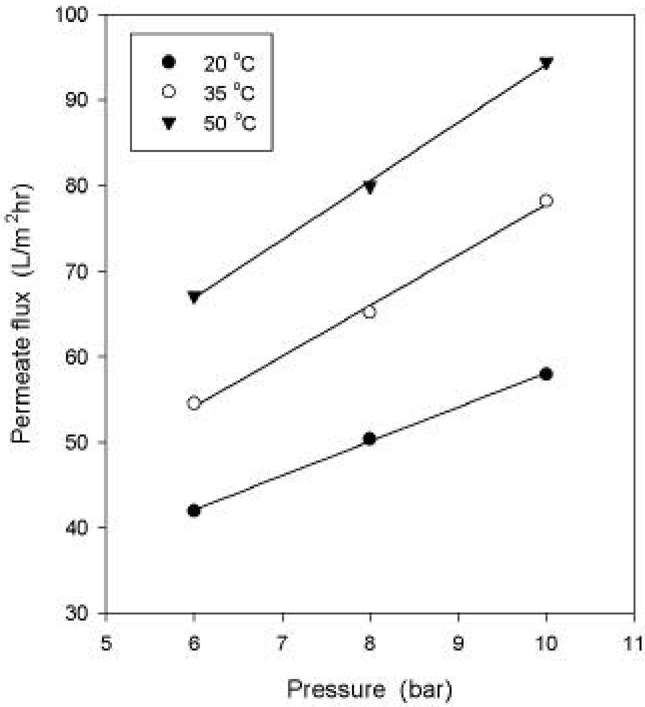


Fig. 10. Influence of pressure on permeate flux of UF pilot plant at different temperature from peach juice

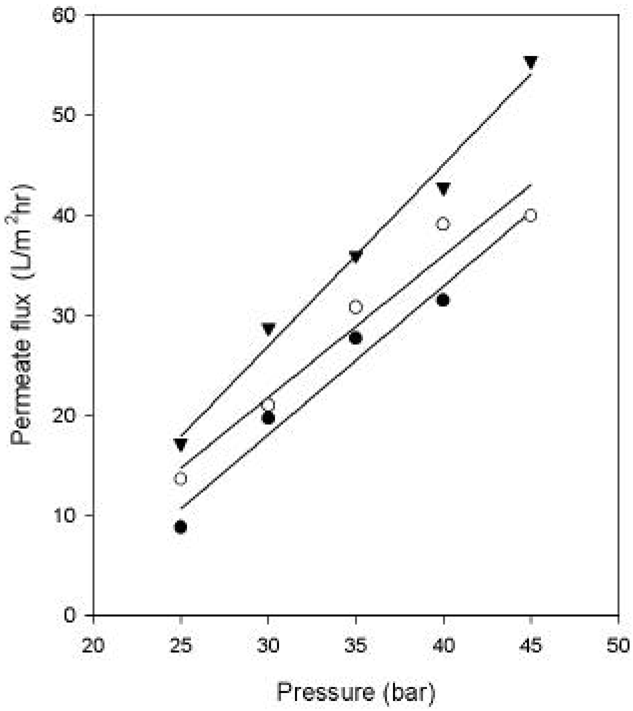


Fig. 11. Influence of pressure on permeate flux of RO pilot plant system at different temperature from peach juice

제 3 절 산업화 공정 적용을 위한 회귀분석

앞에서 수행한 실험실 규모의 장치를 이용하여 얻은 복숭아주스의 여과특성 자료를 바탕으로 pilot plant 규모의 시스템을 구성하여 실험을 수행하였다.

따라서 실험실 규모와 pilot plant 규모의 비교 실험을 통하여 산업화 적정설비 검토 및 설계시 요구되는 scale-up factor를 계산함으로써 기타 다른 공정에 적용할 수 있으리라 사료된다.

공정조건에 따라 공정 설비를 scale-up했을시 scale-up factor를 산출하였으며 결정계수는 한외여과공정에서는 0.9이상으로 나타났고, 역삼투 공정에서는 0.99이상으로 나타났다.

Table 6. Estimation of scale-up factor in ultrafiltration system of peach juice

Operating condition		Permeate flux in lab. system	Permeate flux in pilot plant system	Scale-up factor	R^2
Tempreature	Pressure				
20℃	1.0bar	2.34	7.00	3.1596	0.8956
	1.5bar	3.17	9.45		
	2.0bar	3.42	11.6		
35℃	1.0bar	3.29	9.10	3.0259	0.9553
	1.5bar	3.90	12.23		
	2.0bar	5.10	15.66		
50℃	1.0bar	3.80	11.20	3.2203	0.9321
	1.5bar	4.74	15.00		
	2.0bar	5.58	18.90		

Table 7. Estimation of scale-up factor in reverse osmosis system of peach juice

Operating condition		Permeate flux in lab. system	Permeate flux in pilot plant system	Scale-up factor	R^2
Tempreature	Pressure				
20℃	25bar	4.40	8.80	2.0701	0.9912
	30bar	9.40	19.7		
	35bar	12.6	27.7		
	40bar	15.0	31.5		
	45bar	20.0	40.0		
35℃	25bar	6.20	13.64	2.0424	0.9943
	30bar	10.0	21.0		
	35bar	15.4	30.8		
	40bar	18.6	39.1		
	45bar	23.0	46.0		
50℃	25bar	8.20	17.2	2.1285	0.9882
	30bar	13.1	28.8		
	35bar	18.0	36.0		
	40bar	20.4	42.8		
	45bar	25.2	55.4		

제 5 장 막분리 기술을 이용한 포도 주스의 고품질화 기술개발

제 1 절 실험실 규모를 이용한 포도 주스의 가공

1. 청징화 공정을 이용한 포도 주스의 가공

가. 분리막의 종류와 공정조건에 따른 투과 플럭스의 변화

1) 한외여과막 MWCO 30,000을 이용한 투과 플럭스의 변화

포도 주스를 시료로 하여 압력의 변화에 따른 투과 플럭스의 변화를 살펴 보았다. Fig. 1은 포도 착즙액을 청징하는 동안 투과 플럭스의 변화를 나타낸 것으로 공정온도의 상승에 따라 투과 플럭스는 linear하게 증가하는 경향이었다. 20℃에서는 0.285L/㎡hr에서 3.375L/㎡hr로 35℃에서는 0.33L/㎡hr에서 3.45L/㎡hr로 50℃에서는 1.088L/㎡hr에서 5.888L/㎡hr로 압력이 증가함에 따라 2 3배 정도 투과 플럭스가 높게 나타났으며 대체적으로 3.5bar의 압력에서 높은 투과 플럭스를 보였다.

또한 포도 주스를 청징하는 동안 공정온도에 따른 투과 플럭스 변화도 알 수 있었으며 온도가 상승할수록 유입액의 점도 감소와 확산 계수의 증가, 유입액 중에 존재하는 확산물질의 용해도 증가로 인하여 투과 플럭스가 증가하였다. 그리고 유입액의 온도 상승에 의한 막의 열적 팽창에 의해 막의 세공크기가 변화함으로써 투과 플럭스가 증가된다고 사료된다. Fig. 2 4는 한외여과 시스템을 이용하여 청징하는 동안 시간의 변화에 따른 투과 플럭스의 변화를 나타내었다. 청징 초기에는 투과플럭스가 급격히 감소하다 일정 시간이 흐른 후 거의 완만한 투과플럭스를 나타내었는데, 이는 청징시간이 경과하면서 막에 흡착되는 물질의 양이 증가하는 것도 원인이 된다.

초기에 급격한 투과플럭스의 감소는 농도분극층에 의한 것으로 농도분극층에 의한 투과 플럭스 감소는 가역적이며, 시간에 비의존적인 특성이 있다. 그

이후 시간의 흐름에 따라 주스 중의 용질이 막표면에 흡착되거나, 막세공의 막힘에 의해 점차적으로 투과 플럭스가 감소하는 비가역적이고, 시간에 의존적인 오염으로 인한 플럭스 감소 현상이 일어나게 된다.

공정시간에 따른 투과 플럭스의 변화는 제1단계로 한외여과 조작이 시작된 이후 수분동안 걸쳐 일어나는 막 투과량의 급속한 감소단계로 막 표면 근방에 농도분극층이 형성되는 과정이다. 제2단계는 투과 플럭스의 급속한 감소이후부터는 보다 완만한 투과 플럭스의 감소단계로서, 유입액의 용질, 기타 유・무기물등이 막 표면 또는 막 세공내에 흡착되는 단계이다. 제3단계는 그 이후의 투과 플럭스량이 서서히 감소하는 단계로 제 2단계의 흡착층 위에 추가적으로 용질등이 더 흡착되고, 침지되어 이 침지층이 고형화 되는 과정으로 준정상상태의 과정이라고도 한다. 공정압력이 높을수록 투과 플럭스는 더욱 급격히 감소하는 경향이 두드러졌는데 이는 막오염 현상이 공정 초기에 일어나기 때문이라 사료된다.

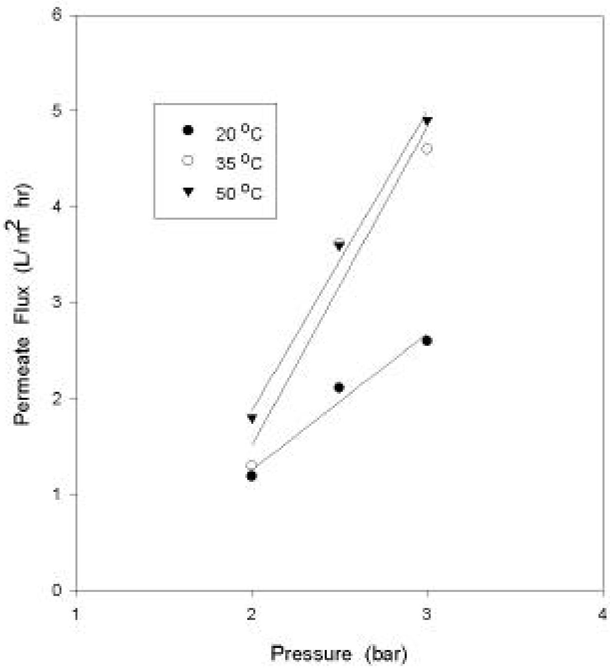


Fig. 1. Influence of pressure on permeate flux of grape juice at different temperatures in 30K UF systen

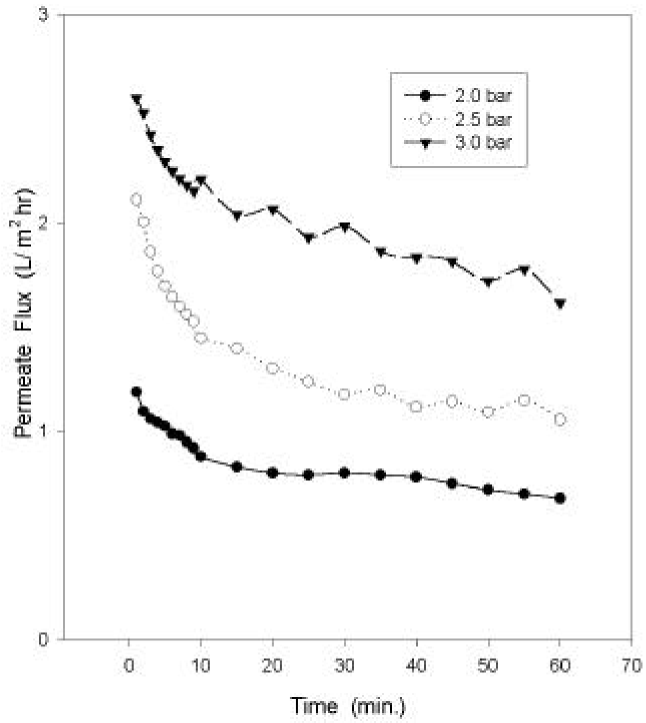


Fig. 2. Influence of time on permeate flux of grape juice at different pressuers and 20^{O}C in 30K UF system

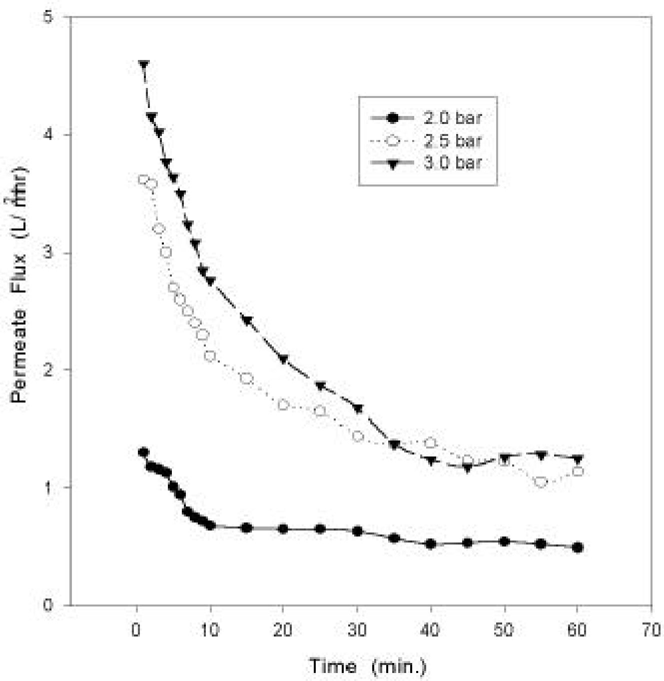


Fig. 3. Influence of time on permeate flux of grape juice at different pressuers and 35^{O}C in 30K UF system

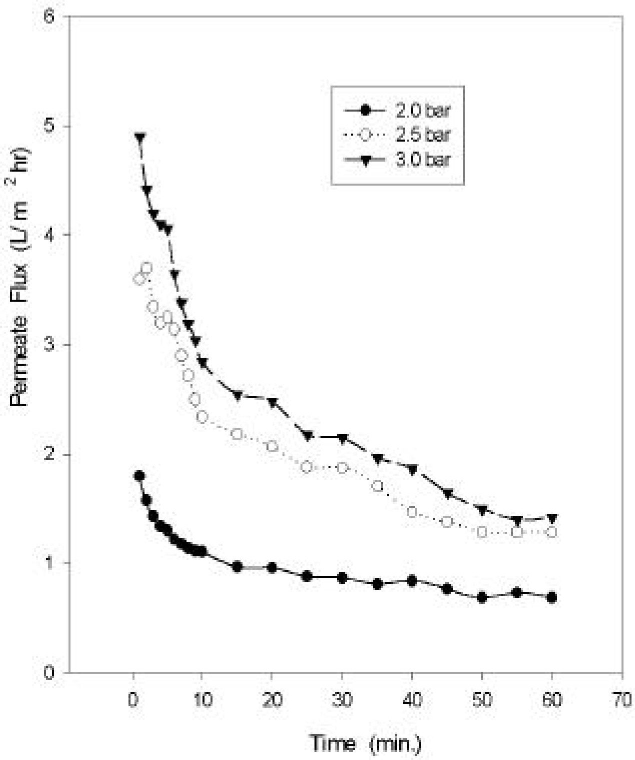


Fig. 4. Influence of time on permeate flux of grape juice at different pressuers and 50^{O}C in 30K UF system.

2) 한외여과막 MWCO 50,000을 이용한 투과 플럭스의 변화

포도 주스를 시료로 하여 한외여과막 MWCO 50,000를 이용하였을 때, 압력의 변화에 따른 투과 플럭스의 변화를 살펴보았다. Fig. 5는 포도 착즙액을 청징하는 동안 투과 플럭스의 변화를 나타낸 것으로 공정온도의 상승에 따라 투과 플럭스는 linear하게 증가하는 경향이었고 압력이 증가함에 따라 2 3배 정도 투과 플럭스가 높게 나타났으며 대체적으로 3.5bar의 압력에서 높은 투과 플럭스를 보였다.

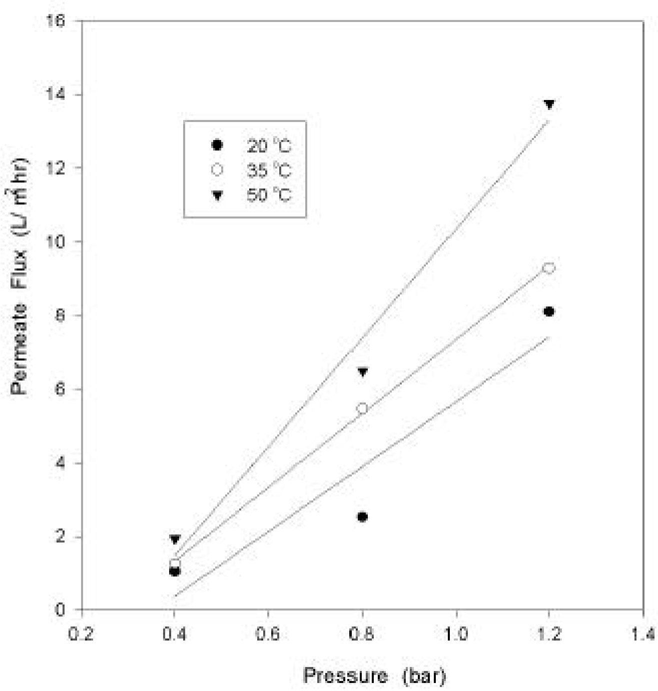


Fig. 5. Influence of pressure on permeate flux of grape juice at different temperatures in 50K UF system

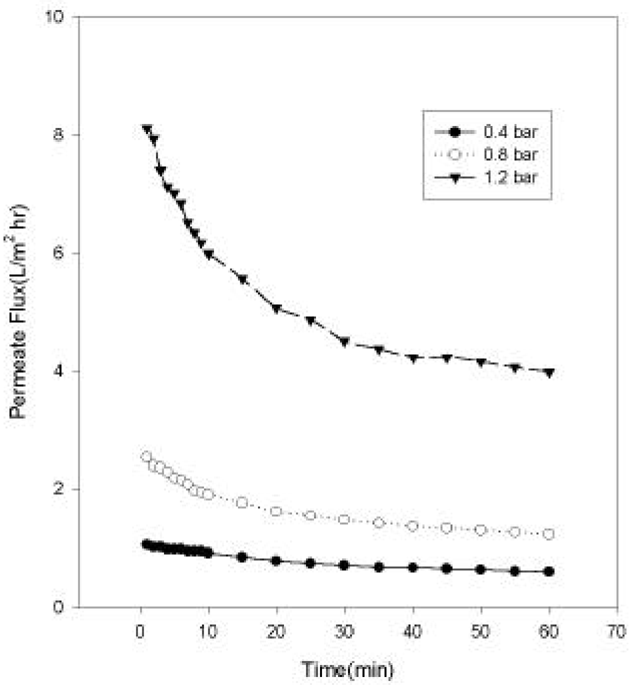


Fig. 6. Influence of time on permeate flux of grape juice at different pressuers and 20°C in 50K UF system.

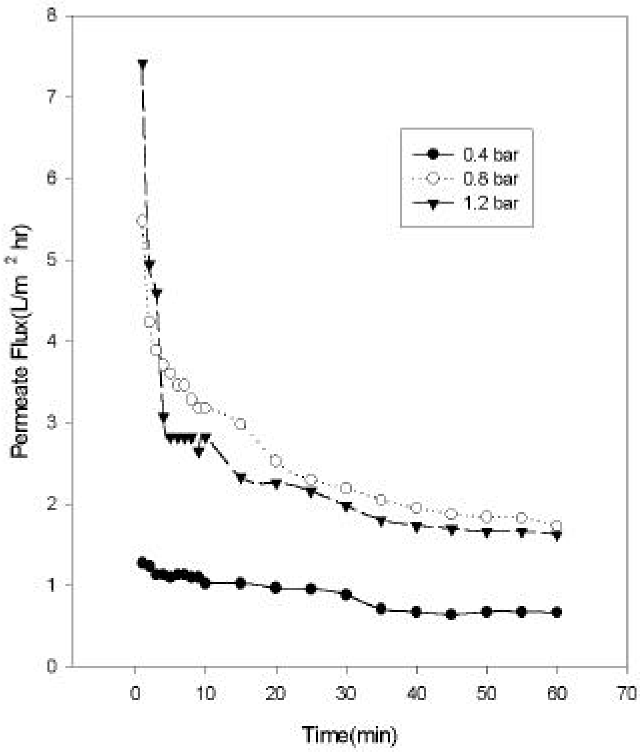


Fig. 7. Influence of time on permeate flux of grape juice at different pressuers and 35°C in 50K UF system

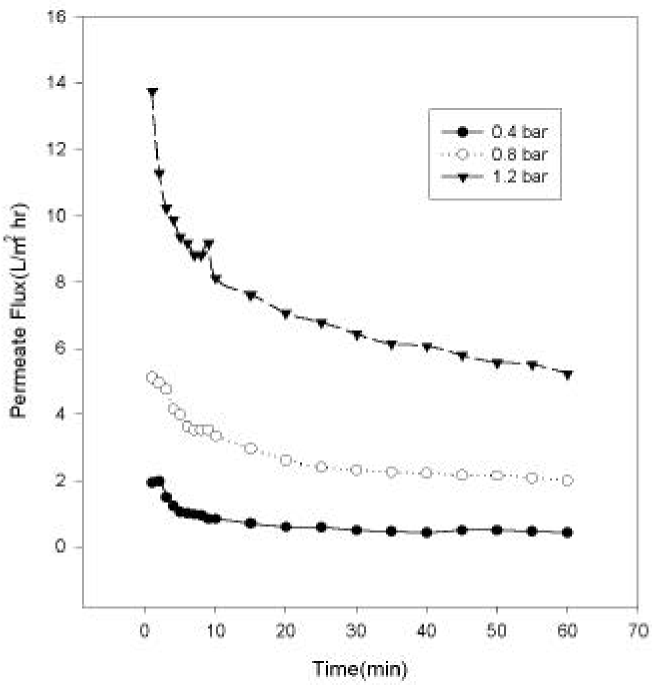


Fig. 8. Influence of time on permeate flux of grape juice at different pressuers and 50°C in 50K UF system.

3) 정밀여과막 0.1㎛를 이용한 투과 플럭스의 변화

포도 주스를 시료로 하여 정밀여과막 0.1㎛를 이용하였을 때, 압력의 변화에 따른 투과 플럭스의 변화를 살펴보았다. Fig. 9는 포도 착즙액을 청징하는 동안 투과 플럭스의 변화를 나타낸 것으로 공정압력의 상승에 따라 투과 플럭스는 증가하다 다시 감소하거나 비슷한 경향이었는데 이는 압력이 증가함에 따라 투과 플럭스가 높게 나타나는 한외여과의 경우와 다른 결과를 나타내었으며, 이런 현상은 공정압력에 영향을 받지 않는 mass transfer-controlled region에 속하기 때문으로 사료되었다.

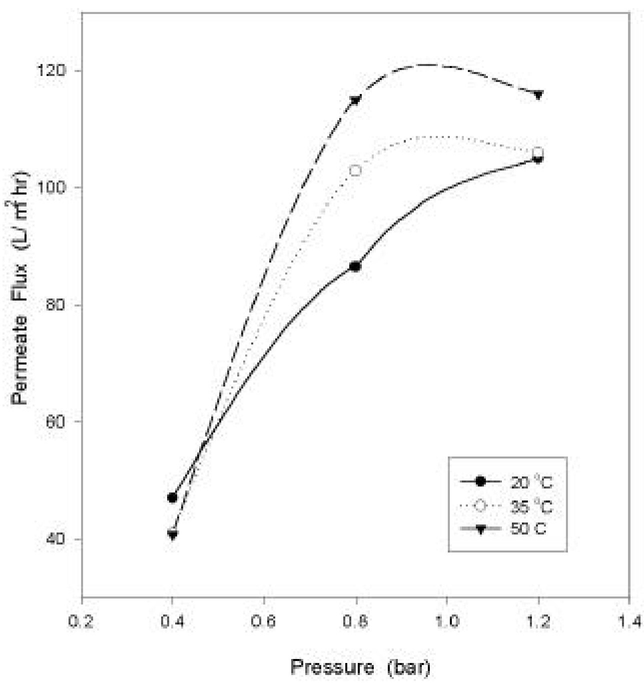


Fig. 9. Influence of pressure on permeate flux of grape juice at different tempertures in 0.1μm MF system

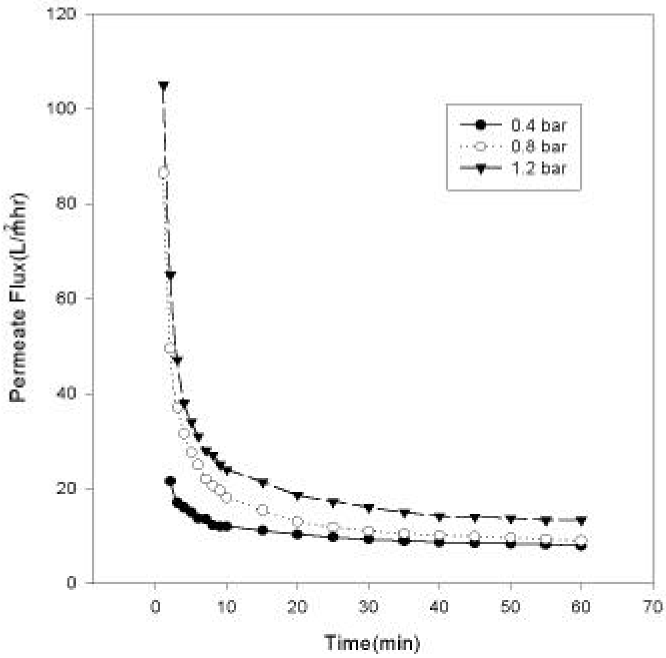


Fig. 10. Influence of time on permeate flux of grape juice at different pressuers and 20°C in 0.1μm MF system

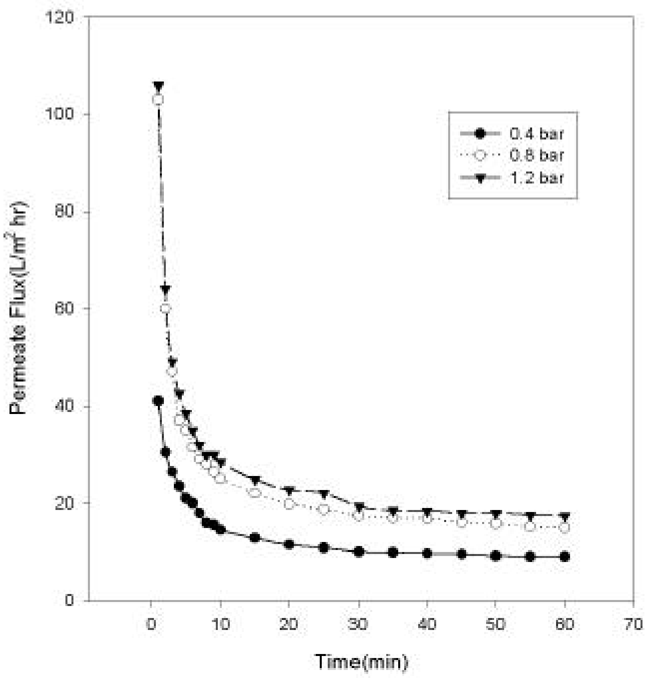


Fig. 11. Influence of time on permeate flux of grape juice at different pressuers and 35°C in 0.1μm MF system

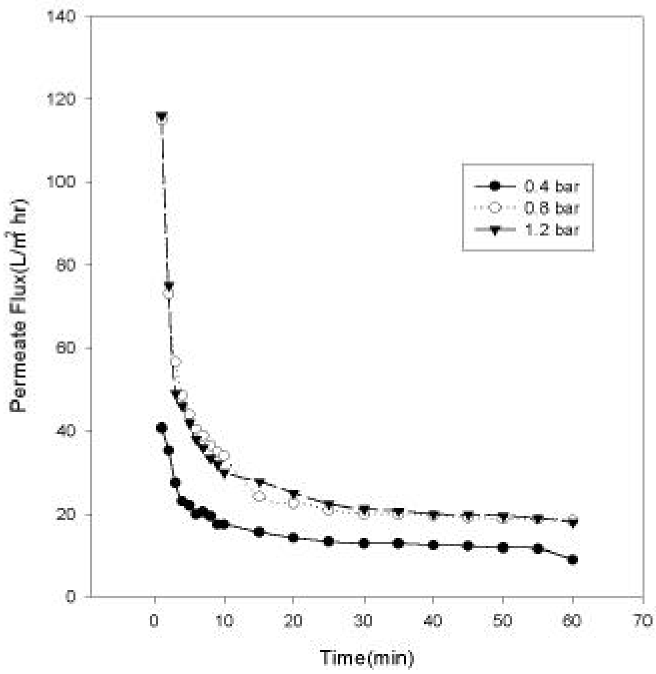


Fig. 12. Influence of time on permeate flux of grape juice at different pressuers and 50°C in 0.1μm MF system

4) 정밀여과막 0.2㎛를 이용한 투과 플럭스의 변화

포도 주스를 시료로 하여 정밀여과막 0.2㎛를 이용하였을 때, 압력의 변화에 따른 투과 플럭스의 변화를 살펴보았다. Fig. 13은 포도 착즙액을 청징하는 동안 투과 플럭스의 변화를 나타낸 것으로 20℃에서는 공정압력의 상승에 따라 투과 플럭스는 증가하다 다시 감소하거나 비슷한 경향을 나타내었다.

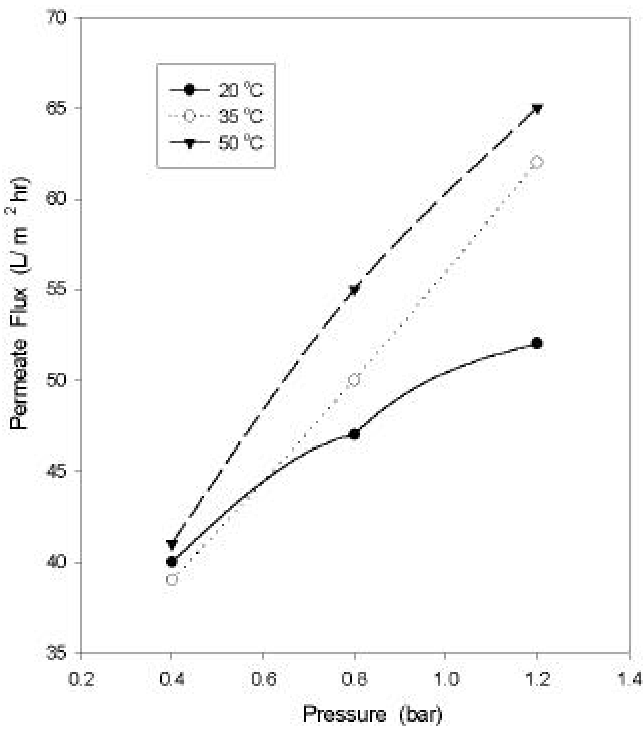


Fig. 13. Influence of pressure on permeate flux of grape juice at different tempertures in 0.2μm MF system

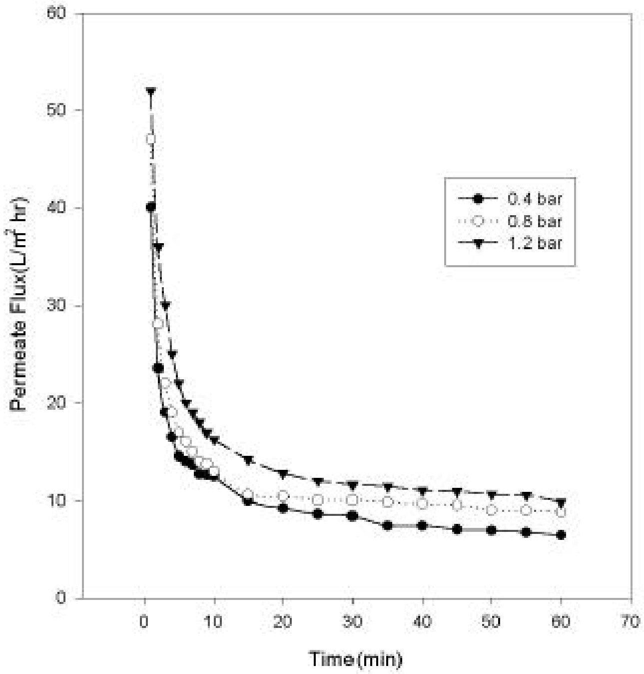


Fig. 14. Influence of time on permeate flux of grape juice at different pressuers and 20°C in 0.2μm MF system

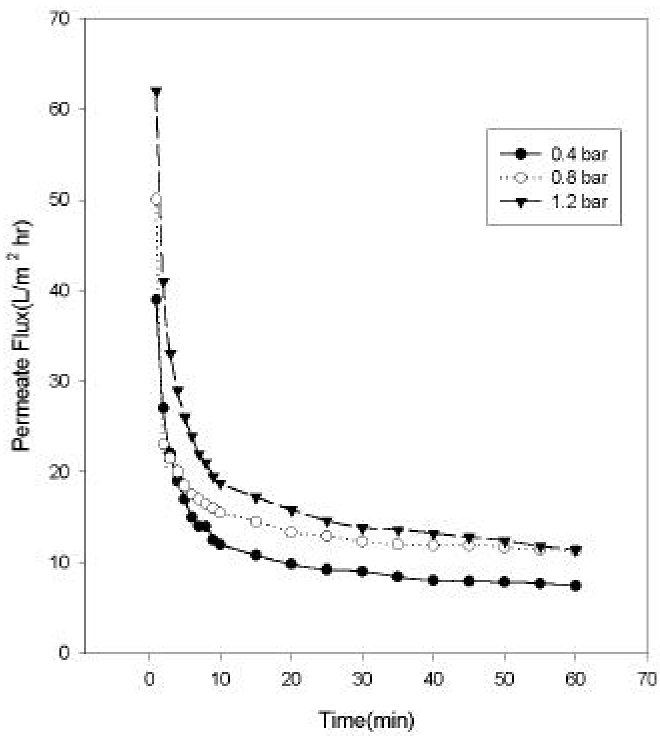


Fig. 15. Influence of time on permeate flux of grape juice at different pressuers and 35°C in 0.2μm MF system

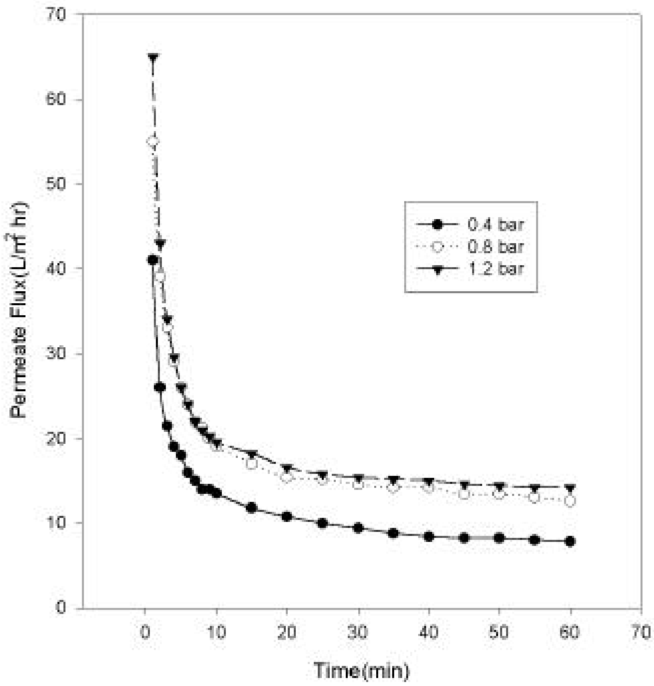


Fig. 16. Influence of time on permeate flux of grape juice at different pressuers and 50°C in 0.2μm MF system

나. 청징 전후 포도 주스의 성분변화

한외여과막을 통과한 포도주스의 청징화 정도를 검토하고자 시료와 투과액의 성분특성을 비교하여 Table 1에 나타내었다. 막을 통과한 투과액의 청징 정도를 검토한 결과 pH, 산도는 청징 전 후 비슷한 수준이었고 당도는 약간 낮은 수준이었는데, 이것은 당 성분이 막에 있는 증류수에 의해 희석되고, 펙틴이나 그외 부유고형물과 함께 막 세공을 통과하지 못했기 때문에 투과액의 농도가 투과전보다 낮게 나타났다고 사료된다. 탁도는 모든 공정조건에서 95% 이상 월등히 개선됨을 알 수 있었다.

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

Kinds of membrane	Operation condition: Pressure	Operation condition: Temperature	Treatment	°Brix	Titratable acidity (% tartaric acid)	Turbidity (650nm)
30K	2.0bar	20℃	raw	10.0	0.30	2.04
			permeate	7.4	0.19	0.06
		35℃	raw	10.1	0.30	2.48
			permeate	8.0	0.20	0.08
		50℃	raw	10.0	0.35	1.98
			permeate	8.0	0.27	0.1
	2.5bar	20℃	raw	9.9	0.35	2.06
			permeate	7.8	0.30	0.1
		35℃	raw	9.8	0.41	1.8
			permeate	7.0	0.30	0.1
		50℃	raw	9.3	0.38	1.86
			permeate	7.3	0.24	0.1
	3.0bar	20℃	raw	9.8	0.28	2.26
			permeate	7.1	0.18	0.1
		35℃	raw	10.0	0.30	2.64
			permeate	7.4	0.22	0.1
		50℃	raw	10.0	0.31	2.1
			permeate	7.4	0.21	0.12
50K	0.4bar	20℃	raw	10.1	0.31	3.0
			permeate	8.0	0.19	0.16
		35℃	raw	10.2	0.36	2.36
			permeate	8.0	0.24	0.2
		50℃	raw	10.0	0.25	2.94
			permeate	9.0	0.27	0.3
	0.8bar	20℃	raw	10.2	0.31	2.96
			permeate	9.0	0.22	0.1
		35℃	raw	9.9	0.29	3.26
			permeate	8.9	0.19	0.12
		50℃	raw	9.9	0.24	2.32
			permeate	8.4	0.22	0.18
	1.2bar	20℃	raw	9.9	0.28	3.54
			permeate	8.0	0.22	0.1
		35℃	raw	10.0	0.48	1.64
			permeate	8.4	0.25	0.08
		50℃	raw	10.0	0.32	1.98
			permeate	9.4	0.29	1.5

Table 2. Physicochemical properties of raw grape juice and microfiltered grape juice

Kinds of membrane	Operation condition		Treatment	°Brix	Titratable acidity	Turbidity (650nm)
	Pressure	Temperature				
0.1 μ	0.4bar	20℃	raw	10.4	0.322	2.06
			permeate	10.0	0.302	0.20
		35℃	raw	10.0	0.288	2.04
			permeate	9.4	0.318	0.22
		50℃	raw	10.0	0.302	1.90
			permeate	9.2	0.295	0.34
	0.8bar	20℃	raw	9.6	0.285	1.86
			permeate	9.2	0.325	0.18
		35℃	raw	10.0	0.379	0.56
			permeate	10.0	0.352	0.08
		50℃	raw	9.8	0.693	1.10
			permeate	9.4	0.402	0.08
	1.2bar	20℃	raw	9.4	0.335	0.56
			permeate	9.0	0.372	0.06
		35℃	raw	10.0	0.352	0.62
			permeate	9.4	0.305	0.08
		50℃	raw	10.0	0.348	0.52
			permeate	9.6	0.352	0.08
0.2 μ	0.4bar	20℃	raw	10.2	0.348	1.46
			permeate	9.6	0.258	0.08
		35℃	raw	10.4	0.365	1.52
			permeate	9.6	0.298	0.20
		50℃	raw	9.7	0.389	2.58
			permeate	9.0	0.275	0.44
	0.8bar	20℃	raw	9.5	0.315	2.16
			permeate	9.4	0.238	0.16
		35℃	raw	10.0	0.328	2.02
			permeate	9.0	0.265	0.28
		50℃	raw	10.0	0.342	1.88
			permeate	9.4	0.291	0.38
	1.2bar	20℃	raw	9.8	0.288	1.62
			permeate	8.8	0.271	0.18
		35℃	raw	9.2	0.312	1.66
			permeate	8.9	0.271	0.20
		50℃	raw	9.4	0.295	2.20
			permeate	9.2	0.255	0.62

2. 농축공정을 이용한 포도 주스의 가공

가. 공정온도와 압력에 따른 포도 주스의 가공

한외여과 시스템에서 청징화된 포도주스를 역삼투 시스템을 이용하여 농축하였으며 Fig. 17은 공정압력에 따른 투과 플럭스의 변화를 살펴본 것으로 압력에 상승함에 따라 투과플럭스는 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

포도주스 농축시에 공정온도에 따른 투과플럭스의 변화를 살펴본 것으로 공정압력이 35bar 인 경우, 온도를 20℃에서 40℃로 증가함에 따라 투과플럭스도 13.6L/m²hr 에서 18.6L/m²hr 로 증가하였다.

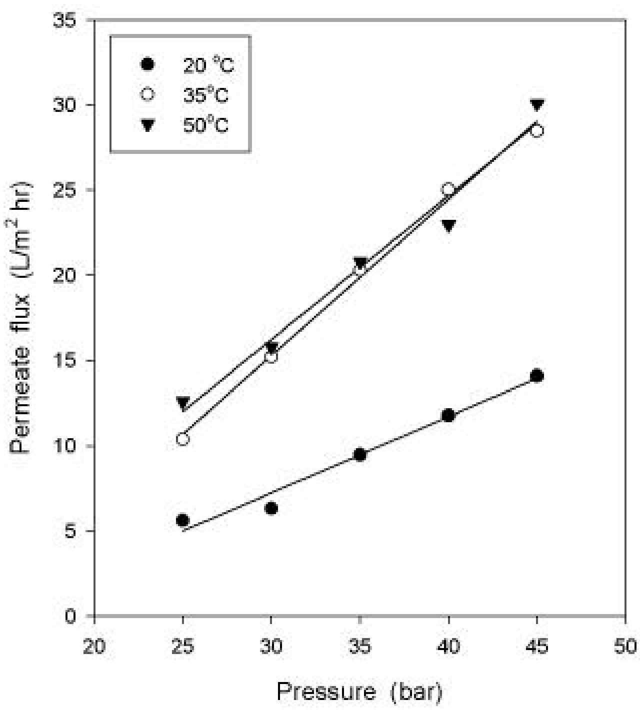


Fig. 17. Influence of pressure on permeate flux of RO system at different temperature from grape juice

나. 농축 전후 포도 주스의 성분변화

역삼투 농축을 수행한 포도 주스의 농축액의 pH, Brix, viscosity를 분석 비교하였다.

Table 3. Physicochemical properties of peach juice using in RO system

Operating condition		Treatment	pH	Viscosity (cP)	°Bx
Pressure	Temperature				
25 bar	20℃	raw	4.20	11.5	10.0
		retentate	4.32	12.7	23.2
	35℃	raw	4.15	11.6	10.0
		retentatee	4.26	12.9	23.5
	50℃	raw	4.10	11.5	10.0
		retentate	4.25	12.9	23.6
30bar	20℃	raw	4.22	11.7	10.3
		retentate	4.37	13.2	24.7
	35℃	raw	4,05	11.6	10.0
		retentate	4.21	13.2	25.8
	50℃	raw	4.02	11.8	10.2
		retentate	4.22	13.5	25.6
35bar	20℃	raw	4.10	11.7	10.2
		retentate	4.26	13.6	26.2
	35℃	raw	4.22	11.6	10.1
		retentate	4.36	13.4	26.3
	50℃	raw	4.00	11.5	10.2
		retentate	4.18	13.3	27.0
40bar	20℃	raw	4.13	11.8	10.1
		retentate	4.34	13.2	28.1
	35℃	raw	4.10	11.6	10.0
		retentate	4.26	13.6	28.2
	50℃	raw	4.00	11.7	10.3
		retentate	4.27	12.6	28.2
45bar	20℃	raw	4.00	12.4	10.3
		retentate	4.29	14.4	28.9
	35℃	raw	4.01	118	10.2
		retentate	4.20	13.9	29.0
	50℃	raw	4.10	11.9	10.0
		retentate	4.22	14.1	29.4

3. 막분리에 의한 포도 주스의 가공시 막오염 특성 비교

가. 청징화 공정시 막오염 특성 및 공정변수와의 상관관계

한외여과 공정에 의한 복숭아 착즙액을 청징화 시 각 공정조건에 따른 고유 막 저항과 총저항, 겔층 저항을 직렬저항 모델을 적용하고 정량화 하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Various resistance values in ultrafiltration process of grape juice

Kinds of membrane	Operation condition		Resistance(m^{-1})			
	Pressure	Temperature	R_m (x10^{13})	R (x10^{13})	Rg (x10^{13})	Rg/Rt
30K	2.0bar	20℃	2.77	89.7	87.0	0.97
		35℃	0.75	106.8	106	0.99
		50℃	0.73	80.9	80.2	0.99
	2.5bar	20℃	0.87	85.1	84.2	0.98
		35℃	0.32	64.7	64.4	0.99
		50℃	0.23	57.5	57.2	0.99
	3.0bar	20℃	3.49	66.7	63.2	0.94
		35℃	1.35	70.9	69.6	0.98
		50℃	0.94	62.9	61.9	0.98
50K	0.4bar	20℃	0.76	17.9	17.2	0.95
		35℃	0.67	13.6	12.9	0.94
		50℃	0.48	25.8	25.3	0.98
	0.8bar	20℃	0.68	18.4	17.6	0.95
		35℃	0.38	13.9	12.6	0.90
		50℃	0.32	12.0	11.7	0.97
	1.2bar	20℃	0.35	9.03	8.68	0.96
		35℃	0.35	20.0	19.9	0.98
		50℃	0.37	62.2	8.38	0.13

한외여과막 MWCO 30K, 50K를 이용하여 포도주스를 청징하였을 때 공정 조건에 따른 총저항값의 경향은 공정온도에는 상관없이 공정압력이 낮을 때 높은 값을 나타냄을 알 수 있었다.

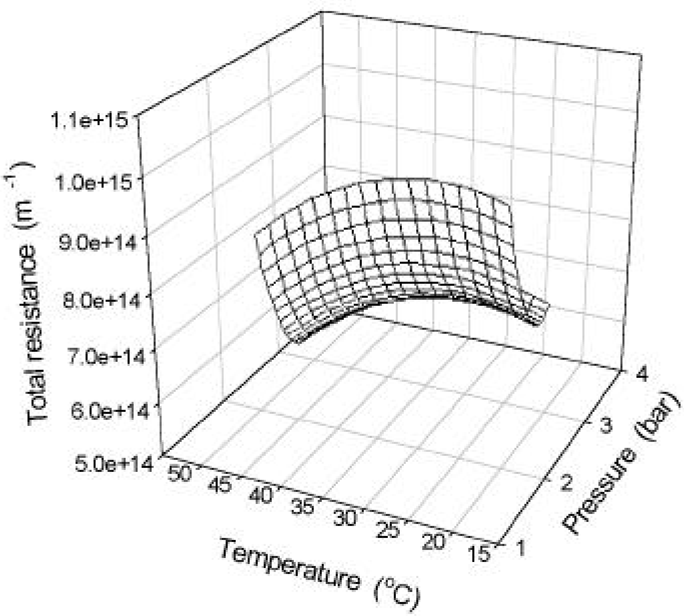


Fig. 18. Effect of pressure and temperature on total resistance in 30K UF system

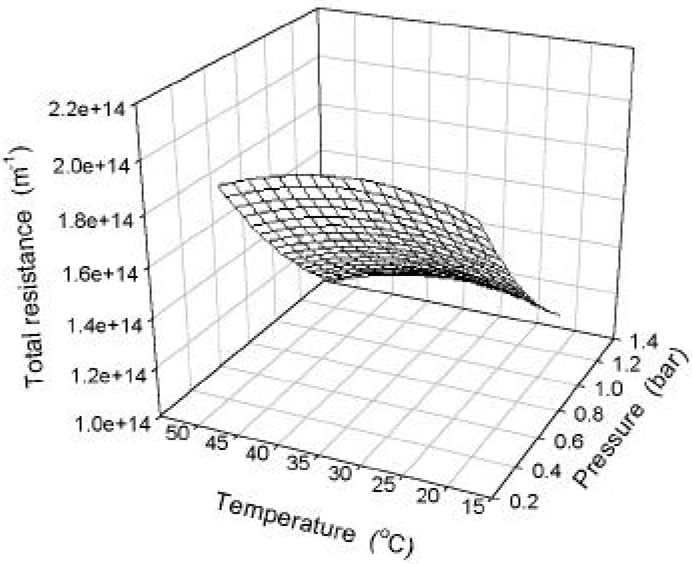


Fig. 19. Effect of pressure and temperature on total resistance in 50K UF system

Table 5. Various Resistance values in microfiltration process of grape juice

Kinds of membrane	Operation condition		Resistance(m^{-1})			
	Pressure	Temperature	R_m(x10^{13})	R_t(x10^{13})	R_g(x10^{13})	R_g/R_t
0.1㎛	0.4bar	20℃	0.079	1.39	1.31	0.94
		35℃	0.091	1.21	1.12	0.93
		50℃	0.12	1.36	1.24	0.91
	0.8bar	20℃	0.091	2.55	2.46	0.96
		35℃	0.027	1.61	1.59	0.98
		50℃	0.020	1.19	1.16	0.97
	1.2bar	20℃	0.024	2.69	2.67	0.99
		35℃	0.021	2.09	2.07	0.99
		50℃	0.027	1.98	1.95	0.98
0.2㎛	0.4bar	20℃	0.016	1.85	1.84	0.99
		35℃	0.15	1.53	1.38	0.90
		50℃	0.031	1.53	1.50	0.98
	0.8bar	20℃	0.079	2.8	2.72	0.97
		35℃	0.028	1.89	1.87	0.98
		50℃	0.013	1.79	1.78	0.99
	1.2bar	20℃	0.024	3.67	3.09	0.84
		35℃	0.014	2.94	2.93	0.99
		50℃	0.015	2.36	2.15	0.91

정밀여과막 0.1㎛, 0.2㎛를 이용하여 포도주스를 청징하였을 때 공정조건에 따른 총저항값의 경향은 한외여과막의 경우와는 다르게 나타났는데 공정온도는 낮고 공정압력이 높을 때 저항값이 높게 나타나는 경향이었다.

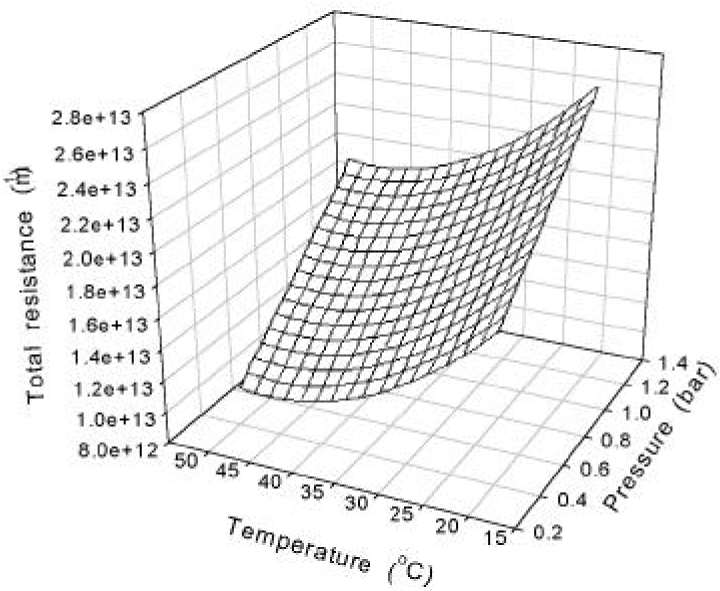


Fig. 20. Effect of pressure and temperature on total resistance in 0.1um MF system

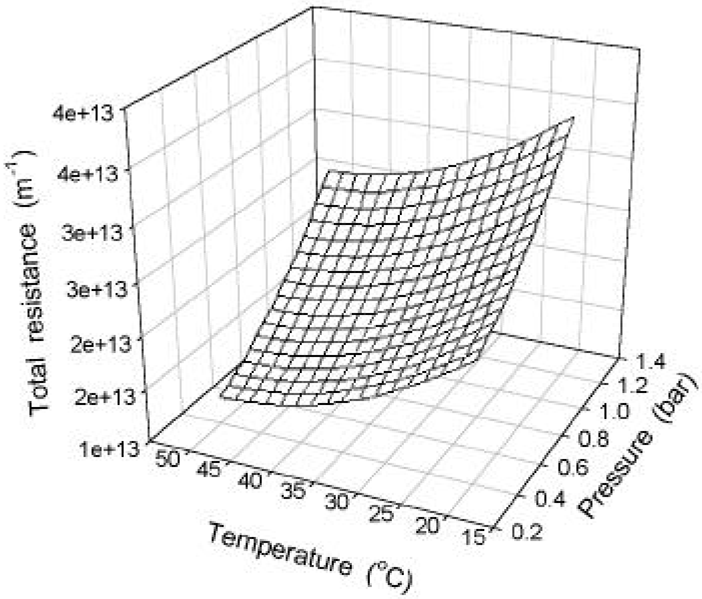


Fig. 21. Effect of pressure and temperature on total resistance in 0.2um MF system

나. 농축공정시 막오염 특성 및 공정변수와의 상관관계

Table 6. Various resistance values in reverse osmosis process of grape juice

Operating condition		Rm[1)]	Rt[2)]	Rg[3)]	Rg / Rt
Pressure	Temperature	$(10^{14}$ x $m^{-1})$	$(10^{14}$ x $m^{-1})$	$(10^{14}$ x $m^{-1})$	
25bar	20℃	3.89	129	125	0.96
	35℃	5.32	125	120	0.95
	50℃	6.73	106	98.9	0.93
30bar	20℃	4.41	157	153	0.97
	35℃	5.97	140	134	0.95
	50℃	7.64	122	114	0.93
35bar	20℃	4.95	149	144	0.96
	35℃	6.78	131	124	0.94
	50℃	8.68	124	116	0.93
40bar	20℃	5.46	202	197	0.97
	35℃	7.48	138	130	0.94
	50℃	9.59	141	131	0.93
45bar	20℃	5.94	219	213	0.97
	35℃	7.94	151	143	0.94
	50℃	10.1	136	126	0.92

1) Intrinsic membrane resistance

2) Total membrane resistance

3) Gel resistance

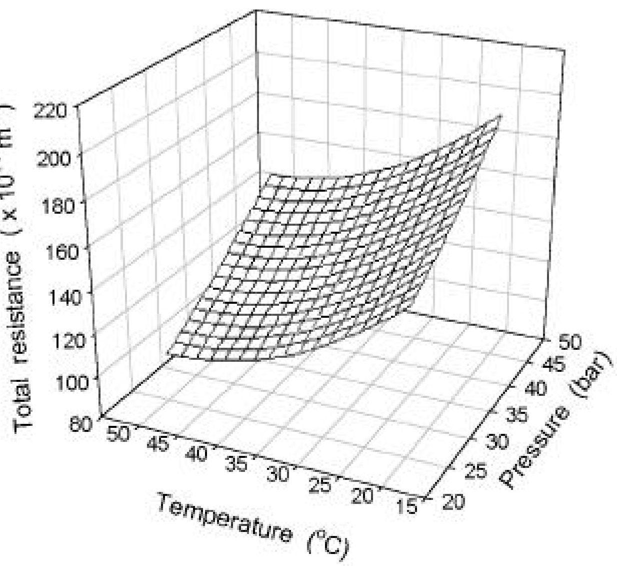


Fig. 22. Effect of pressure and temperature on total resistance in RO system from grape juice

4. 막오염 모델 적용

압력에 의한 막분리 공정은 이용한 계속적인 운행으로 막 수명이 단축되는 fouling, 즉 막오염 현상이 일어나게 되며 조작 중에 플럭스 량이 떨어지게 되는 현상이 발생하게 된다.

막분리 공정 조작 중 시간에 따른 플럭스 량을 예측하기 위해 semi-empirical model를 적용하여 공정조건에 따라 파울링 계수를 구할 수 있었으며 그 값은 0.1 0.4이며 결정계수는 0.9이상으로 semi-empirical model에 잘 적용됨을 알 수 있었다.

Table 7. Effect of operating condition on semi-empirical model parameters in ultrafiltration system

Kinds of membrane	Operation condition		Fouling model parameters		
	Pressure	Temperature	J_1(L/m² hr)	-b	R^2
30K	2.0bar	20℃	1.19	0.1342	0.9720
		35℃	1.30	0.2532	0.9445
		50℃	1.80	0.2315	0.9888
	2.5bar	20℃	2.12	0.1786	0.9869
		35℃	3.62	0.3261	0.9702
		50℃	3.60	0.2968	0.8994
	3.0bar	20℃	2.60	0.1070	0.9503
		35℃	4.60	0.3871	0.9301
		50℃	4.90	0.3295	0.9403
50K	0.4bar	20℃	1.06	0.1596	0.9038
		35℃	1.27	0.1823	0.8335
		50℃	1.94	0.4090	0.9730
	0.8bar	20℃	2.54	0.1959	0.9647
		35℃	5.47	0.2756	0.9782
		50℃	6.50	0.2820	0.9922
	1.2bar	20℃	8.12	0.2011	0.9687
		35℃	9.30	0.2736	0.9549
		50℃	13.76	0.2234	0.9875

Table 8. Effect of operating condition on semi-empirical model parameters in microfiltration system

Kinds of membrane	Operation condition		Fouling model parameters		
	Pressure	Temperature	J_1(L/m² hr)	-b	R^2
0.1㎛	0.4bar	20℃	47.00	0.3334	0.8843
		35℃	41.00	0.3795	0.9827
		50℃	40.75	0.3222	0.9695
	0.8bar	20℃	86.50	0.5208	0.9777
		35℃	103.0	0.4181	0.9505
		50℃	115.0	0.4298	0.9665
	1.2bar	20℃	105.0	0.4680	0.9646
		35℃	106.0	0.3988	0.9543
		50℃	116.0	0.4028	0.9514
0.2㎛	0.4bar	20℃	45.00	0.4096	0.9608
		35℃	39.00	0.3829	0.9712
		50℃	41.00	0.3737	0.9795
	0.8bar	20℃	47.00	0.3532	0.9193
		35℃	50.00	0.2730	0.8657
		50℃	55.00	0.3366	0.9639
	1.2bar	20℃	52.00	0.3793	0.9663
		35℃	62.00	0.3739	0.9684
		50℃	65.00	0.3316	0.9204

5. **막분리를 이용한 포도 주스의 최적모델 수립**

포도주스의 공정압력과 공정온도에 따른 투과 플럭스를 반응표면 분석한 결과 결정계수 $R^2 = 0.9$ **이상이었으며 다음의** Fig. 23 26**에 나타내었다**.

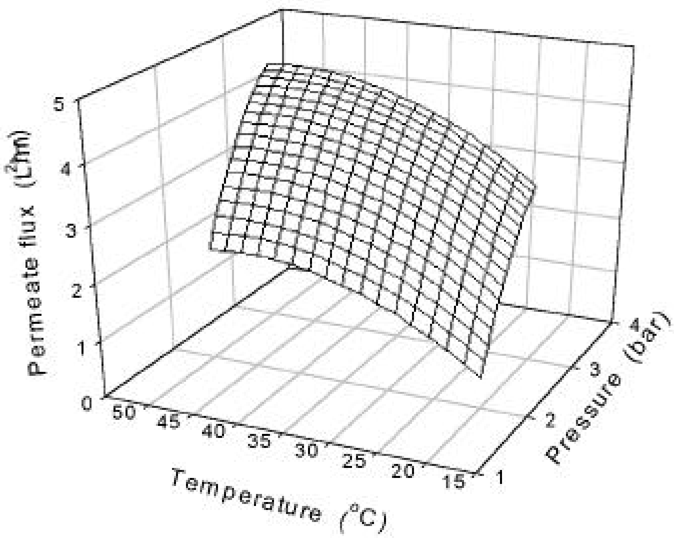


Fig. 23. Response surface for the effects of process conditions on permeate flux by ultrafiltered grape juice(30K)

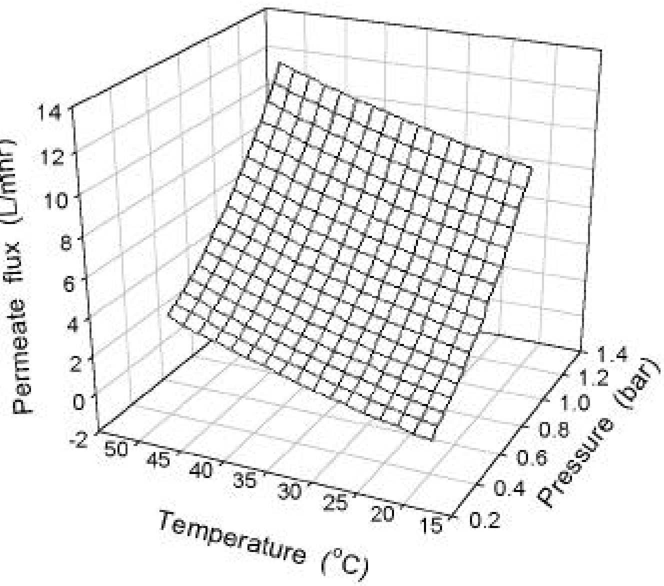


Fig. 24. Response surface for the effects of process conditions on permeate flux by ultrafiltered grape juice(50K)

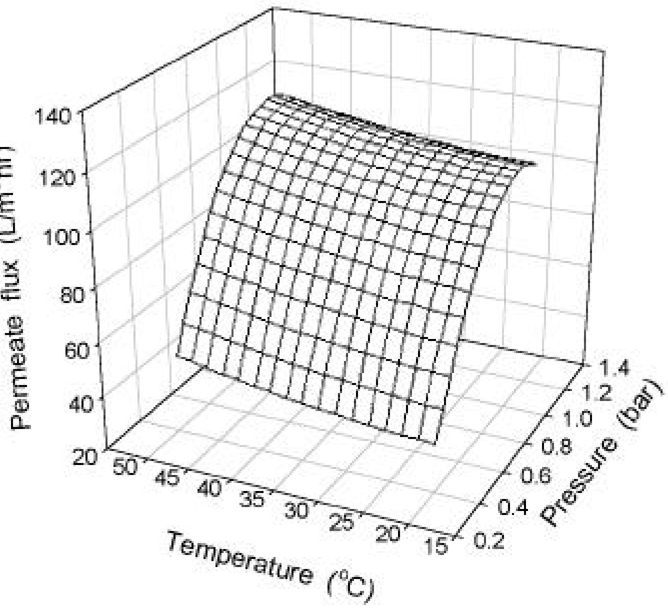


Fig. 25. Response surface for the effects of process conditions on permeate flux by microfiltered grape juice (0.1um)

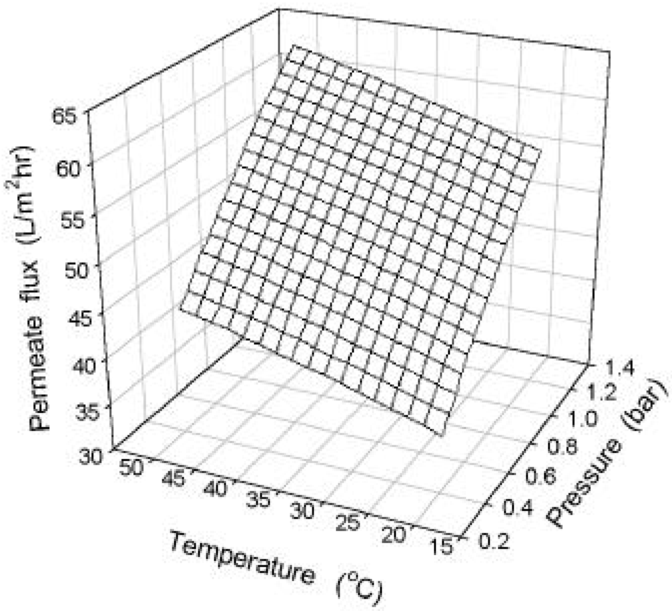


Fig. 26. Response surface for the effects of process conditions on permeate flux by microfiltered grape juice (o.2um)

제 2 절 Pilot plant 규모 시스템을 이용한 포도 주스의 가공

1. 청징화 공정을 이용한 포도 주스의 공정온도와 압력에 따른 투과 플럭스 변화

포도 주스의 청징 및 농축주스 제조에 있어 실험실 규모와 Pilot plant 규모의 공정 조건에 따라 실험을 행한 후 이 자료를 토대로 통계 패키지를 이용하여 공정모델 및 최적 공정조건을 확립하고자 하였다.

포도주스의 한외여과 청징화 공정의 실험실 규모와 pilot plant 규모로 실험을 수행한 결과는 다음과 같다.

Fig. 1과 Fig. 27은 포도주스를 실험실 규모와 pilot plant 규모로 한외여과했을 때의 결과로서 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 직선적으로 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant 규모에서 25 30배 정도 커짐을 알 수 있었다.

2. 농축공정을 이용한 포도 주스의 공정온도와 압력에 따른 투과 플럭스 변화

포도주스의 RO를 이용한 농축공정의 경우 실험실 규모와 pilot plant 규모로 실험을 수행한 결과는 다음과 같다.

Fig. 17과 Fig. 28은 포도주스를 실험실 규모와 pilot plant 규모로 농축했을 경우의 결과로서 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant 규모에서 1.5 2.5배 정도 커짐을 알 수 있었다.

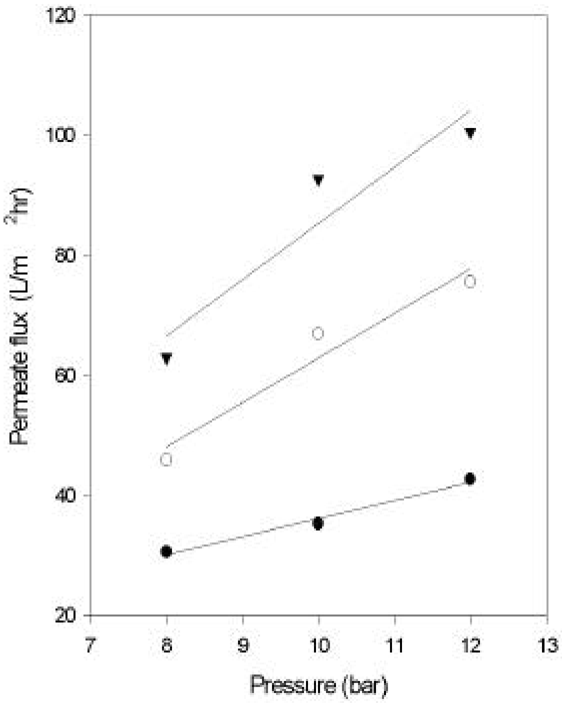


Fig. 27. Influnce of pressure on permeate flux of UF pilot plant system at different temperature from grape juice

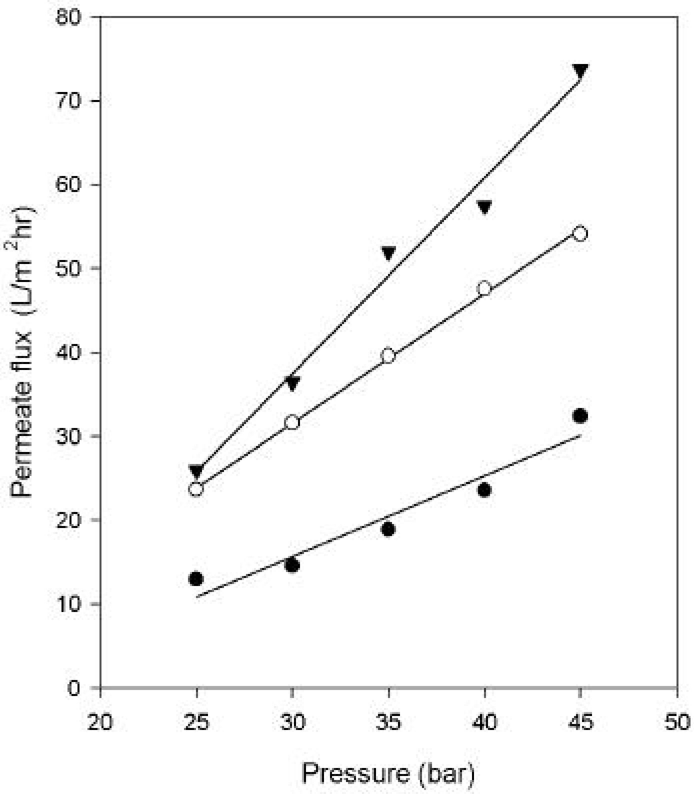


Fig. 28. Influence of pressure on permeate flux of RO pilot plant systemat differante temperature from grape juic

제 3 절 산업화 공정 적용을 위한 회귀분석

실험실 규모와 pilot plant 규모의 비교 실험을 통하여 산업화 적정설비 검토 및 설계시 요구되는 scale-up factor를 계산함으로써 기타 다른 공정에 적용할 수 있으리라 사료된다.

실험실 규모와 pilot plant 규모의 실험에서 공정온도와 공정압력은 동일 조건으로 설정하고 막의 분획분자량을 scale-up하여 그에 따른 투과 플럭스를 측정하였다. 이때 공정조건에 따라 공정 설비를 scale-up했을시 scale-up factor를 산출하였으며 결정계수는 한외여과공정과 농축공정에서 0.99, 0.97 이상으로 나타났다.

Table 9. Estimation of scale-up factor in ultrafiltration system of grape juice

Operating condition		Permeate flux in lab. system	Permeate flux in pilot plant system	Scale-up factor	R^2
Temperature	Pressure				
20℃	2.0bar	0.29	1.40	4.8377	0.9999
	2.5bar	1.82	8.83		
	3.0bar	2.21	10.68		
35℃	2.0bar	0.33	2.25	5.3844	0.9968
	2.5bar	3.19	16.75		
	3.0bar	3.45	18.93		
50℃	2.0bar	1.09	5.25	5.8780	0.9936
	2.5bar	3.87	23.18		
	3.0bar	4.29	25.13		

Table 10. Estimation of scale-up factor in reverse osmosis system of grape juice

Operating condition		Permeate flux in lab. system	Permeate flux in pilot plant system	Scale-up factor	R^2
Temprature	Pressure				
20℃	25bar	5.63	12.95	2.1627	0.9546
	30bar	6.35	14.61		
	35bar	9.46	18.92		
	40bar	11.8	23.60		
	45bar	14.1	32.43		
35℃	25bar	10.4	23.67	1.9469	0.9681
	30bar	15.2	31.60		
	35bar	20.3	39.59		
	40bar	25.0	47.58		
	45bar	28.5	54.15		
50℃	25bar	12.6	26.00	2.4288	0.9782
	30bar	15.8	36.48		
	35bar	20.8	52.00		
	40bar	23.0	57.50		
	45bar	30.1	73.75		

제 6 장 막분리 기술을 이용한 발효식품의 고품질화

제 1 절 막분리 기술을 이용한 액젓의 고품질화

1. 서론

젓갈류라 함은 어류, 갑각류, 연체동물류 등의 전체 또는 일부분을 주원료로하여 이에 식염을 가하여 발효 숙성한 것 또는 이를 분리한 여액에 다른 식품 또는 첨가물을 가하여 가공한 것을 말한다. 김치제조시 조미소재로 이용되는 액젓은 우리나라에서 옛부터 단백질 공급원으로 수산발효식품을 대표할 만큼 널리 알려져 왔다. 근래에 들어서는 기업적 규모로 생산하는 곳이 많아지면서 소비량이 증가하고 그 용도도 김치제조시 뿐만 아니라 조리 식품의 조미소재로도 다양하게 이용될 전망이다. 그러나, 액젓은 특성상 다량 첨가된 식염에 의해 발효에 관여하는 효소의 활성이 억제되고, 이에따른 숙성의 완료시기까지는 1년이상이 소요된다. 따라서, 액젓의 숙성기간을 단축하기 위해 여러 가지 방법이 연구되어 있는바, 단백분해력이 강한 미생물을 이용하는 방법, 상업적인 단백질 분해효소를 첨가하는 방법, 상온이상의 일정 온도에서 숙성하는 방법, 간장과 된장의 제조에 사용하는 코오지를 사용하는 방법 등의 연구가 보고되었다.

식품공업에서 막분리 기술을 이용할 경우의 잇점은 상변화가 없으므로 에너지 비용이 저렴하고, 가열되지 않으므로 제품에서 가열취가 나지 않고, 색소의 파괴 및 갈변이 발생치 않으며, 영양손실이 적고, 증발공정이 없으므로 휘발성 성분의 손실이 매우 적어 고유한 향기를 보존 할 수 있다는 것이다. 이와 같이 한외여과법은 새로운 막분리 기술로써 열변성에 문제가 되는 증발농축법에 비하여 고품질의 제품을 얻을 수 있으며, 최근 경제성장과 더불어 식생활 습관이 다양해진 소비자들의 고품질 제품에 대한 요구와 새로운 가공 식품에 대한 요구에 부응할 수 있는 기술로서 각광 받고 있다. 따라서, 우리나

라 전통식품으로서 대표적인 김치에 필수적으로 첨가되고 있는 부원료인 액젓의 고품질화를 위하여 막분리 기술을 이에 적용하여 연구를 수행하였다. 현재 액젓은 대부분이 영세제조업체에서 비위생적으로 제조되고 있으며, 제품 품질의 균등화가 이루어지지 않아 유통에 많은 문제점을 야기하고 있다. 특히 액젓은 장기간 숙성기간을 거치며, 유통기간 중의 변패를 막기 위하여 고농도의 염을 첨가하고 있어 고유의 맛을 저해하며 저식염을 요구하는 현대인들 뿐만 아니라, 김치의 국제화에도 걸림돌이 되고 있다.

본 연구에서는 염농도와 효소농도에 따른 액젓의 숙성 ·발효와 막분리 기술을 부여한 액젓의 청징화를 목적으로 공정압력, 공정온도, 공정시간이 투과플럭스에 미치는 영향을 조사하였고, 또한 막분리 공정에 따른 액젓의 유동특성과 저장특성에 대하여 검토하였다.

2. 재료 및 방법

가. 재 료

본 실험에 사용한 까나리 액젓은 충남 홍성군 광천산을 2℃ 저온 창고에 저장하면서 사용하였다. 또한 충남 대천군 대천산 까나리를 구입하여 각각 염농도를 15%, 20%, 25%로 조정하여 숙성시키고, 일정량을 채취하여 Sigma사에서 구입한 Protease(P-4755)를 염농도에 따라 각각 0.1, 0.3, 0.5, 0.7%로 처리하여 25℃에 저장하면서 일정시간별 NH-N을 정량하였다. 이에 따른 액젓의 최적 효소농도를 찾고 그 효소농도로서 각 염농도별 효소처리를 하였다. 제조된 시료는 18℃를 유지하는 토굴에 약 6개월간 저장하면서 숙성시켰으며, 염농도를 15%, 20%, 25%로 조정한 시료를 각각 15S, 20S, 25S라 하고, 각 염농도별 효소처리구를 15P, 20P, 25P 라 명명하였다.

나. 막 분리 공정 시스템

액젓의 청징화 공정 시스템은 Fig. 1과 같다. 본 실험의 공정 System에

사용한 시료탱크는 스텐레스 스틸계 항온조로서 냉각장치와 순환 열 교환기를 사용하여 시료의 온도를 일정하게 유지시켰다. 그리고 시료가 모듈로 운송되기 전 단계에 5 ㎛와 20 ㎛용 섬유 예비 여과기를 통과하도록 구성하여 막의 오염을 방지하였다. 본 시스템에는 유효 막면적 0.7㎡의 중공사형(中空絲型) 막을 장착하였다.

다. 막 특성

액젓의 청징화 공정에 사용된 한외여과 막은 선경인더스트리사제의 UF module을 이용하였으며, 사양은 Table 1과 같다. 이는 polysulfone 재질로 이루어진 중공사형(Hollow Fiber) 모듈(module)로서, 단위 부피당 처리 막면적이 넓어 여과 능력이 우수하며, 특히 자기 지지성을 가지고 있어 역세척이 가능하여 막표면이 오염되더라도 역세척에 의해 세정하므로 성능 회복이 쉽게 된다는 장점을 지니고 있다.

라. 공정 조건

막 분리 공정에 있어 투과유속에 영향을 가장 많이 미치는 인자는 공정압력, 공정 온도, 유량 등이다. 이에 본 연구에서는 액의 온도와 공정압력이 액젓의 청징화 공정에 미치는 영향을 살펴보고자 액의 온도는 30℃, 50℃, 70℃로, 공정압력은 2Kg_f/㎠, 3Kg_f/㎠, 4Kg_f/㎠로 조건을 설정하여 실험하였다.

마. 효소처리의 최적조건

까나리젓의 최적 효소처리점을 찾아 보고자 각 염도별로 0.1, 0.3, 0.5, 0.7%로 효소처리하였다. T_0에서 초기 효소작용을 배제하지 않기 위하여, 96시간 후 부터 매 48시간 마다 시료를 채취하여 100℃ Waterbath에 5분간 두어

효소를 불활성화시키고, Spies, T. R and D. C. Chamber의 분광분석법에 따라 NH-N을 정량하여 까나리젓의 분해정도를 살펴보았다.

바. 시료 및 투과액의 성분분석

1) pH : pH meter(HI 9224, Hanna)를 이용하여 20℃에서 측정하였다.
2) Salinity : SINAR SALT METER(NS-3P, JAPEN)를 이용하여 %로 나타내었다.
3) Moisture : 105℃ 상압가열건조법
4) Crude Ash : 건식회화법
5) NH-N : 동염법에 의한 비색정량
6) Crude Protein : Kjeldahl method
7) TBA value : 수증기 증류법
8) TVN : conway unit를 이용한 미량확산법
9) TMA : conway unit를 이용한 미량확산법

Table 1. Specification of the membrane module used in ultrafiltration

Type	Configuration	Hollow-fiber
Material	Membrane polymer	Polysulfone
MWCO(Molecular Weight Cut Off)		30,000
Operating condition	Maximum applied pressure	5Kgf/cm2
	Maximum operating temperature	80℃
	pH range	1.0 14.0
Dimention (mm)	Diameter	50
	Length	580

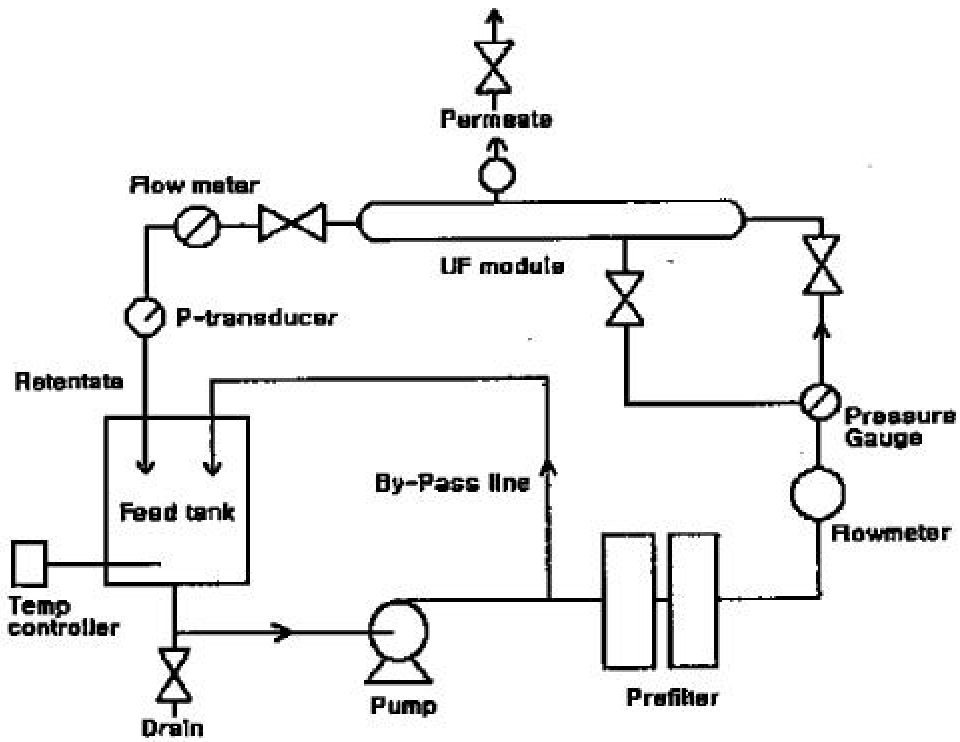


Fig. 1. Schmatic diagram of ultrafiltration experimental system

3. 결 과

가. 효소농도별 아미노태질소 변화량

까나리액젓의 염농도와 효소처리에 다른 시간별 아미노태질소량을 측정하여 본 결과 Fig. 2 와 같았다. 발효초기에는 김등의 연구에서와 같이 효소농도가 높을수록 아미노태질소량이 높게 나타났으나, 숙성발효가 완료되어갈수록 효소농도별로 아미노태질소량의 차이가 초기보다 적게 나타났다. 염농도별로 살펴보았을 때는 저염농도인 15%인 경우 가장 숙성이 빨리 진행되어 아미노태

질소량이 가장 높게 나타났다. 그리하여 액젓의 분해정도와 상업적Protease의 원가를 감안하여 최적효소처리 농도를 0.3%로 선택하고 각 염농도별로 효소처리구를 제조하였다.

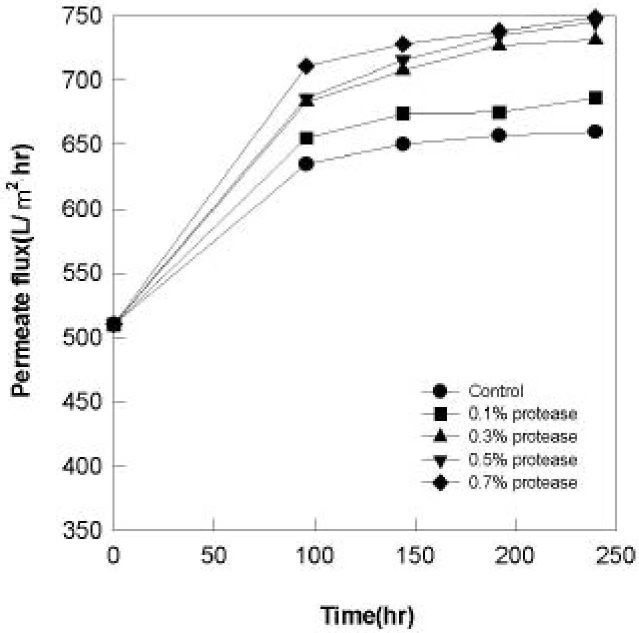


Fig. 2. Changes of amino-nitrogen(NH_2-N) during the fermentation of sandlance at 15% salt concentration.

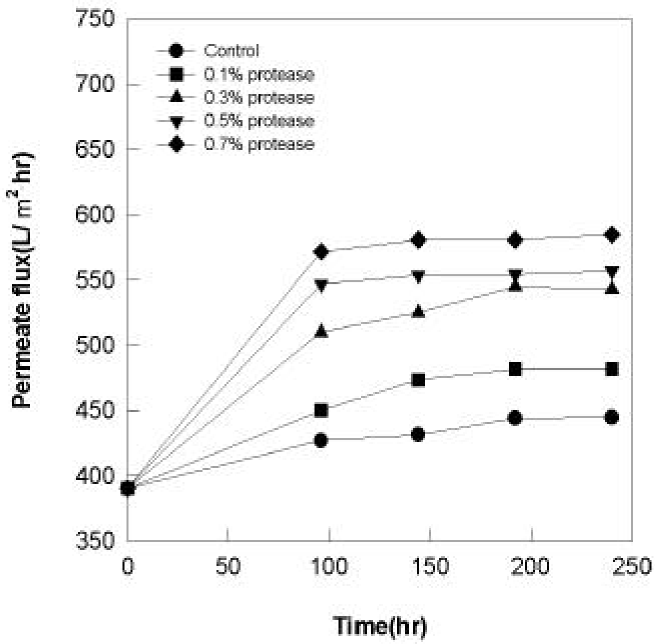


Fig. 3. Changes of amino-nitrogen(NH_2-N) during the fermentation of sandlance at 20% salt concentration.

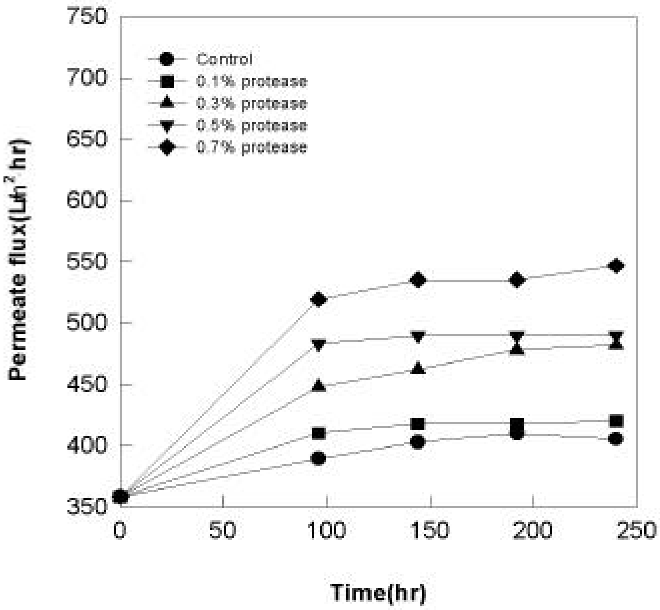


Fig. 4. Changes of amino nitrogen(NH_2-N) during the fermentation of sandlance at 25% salt concentration.

나. 담금시 까나리 액젓의 성분분석

까나리는 선도가 저하되기 쉬운 대표적 소형 적색육 어류로서 혈압육 비율이 높고, 지방의 함량도 비교적 높을 뿐만 아니라 근육중에 많은 뼈가 들어있다. 담근 직후 까나리젓갈의 일반성분 조성을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. physical properties of sandlance-sauce material

Salt Concentration (%)	Moisture (g/100g)	Crude Protein (%)	NH_3-N (mg/100g)	Crude Ash (g/100g)	Salinity (%)	pH
15	64.7	14.5	222.6	4.1	14.6	6.05
20	62.2	14.2	174.6	3.6	17.4	5.88
25	61.5	13.8	161.4	4.0	22.6	5.6

다. 액젓의 발효과정 중의 아미노태질소 변화

액젓의 숙성발효는 타 발효식품에서와 같은 엄밀한 발효공정조건을 요하지는 않는다. 특정 미생물이나 효소를 첨가하여 사용하지 않는 경우 숙성발효의 진행은 전적으로 원료의 상태, 가염방법 및 가염량, 숙성발효와 온습도 조건의 영향을 받는다. 비린내의 잔존여부로 판단한 젓갈의 최단숙성 소요기간은 가염량이 많을수록, 숙성온도가 낮을수록 길어지는데 20 30%의 소금을 가하여 상온에서 발효시킬 경우는 3개월 내외, 20%내외의 가염 및 15 20℃의 숙성조건에서는 2 3개월 정도가 소요되며, 액젓의 원료용은 상온에서 6개월정도 소요된다고 한다. 액젓의 경우 숙성이 진행되어 갈수록 아미노태질소량이

증가하므로, 그 함유량으로써 액젓의 품질을 평가하여 식품공전에서는 아미노산성질소의 최저 함유량을 600㎎%로 하고 조미액젓에 한하여 식품첨가물을 첨가할수 있도록 허용하고 있다.

본 연구에서 제조한 까나리 액젓은 저장 약 6개월 이후 가식부의 분해가 거의 이루어지고 아미노태질소의 증가율이 감소하여 숙성발효를 완료하였다. 그리하여 까나리액젓의 염농도와 효소처리에 따른 시간별 아미노태질소량을 측정하여 본 결과를 Fig.5 및 Fig.6에서 나타내었다. 숙성 3 4개월까지는 아미노태질소량의 증가가 높게 나타났으나 그 이후로는 증가율이 상대적으로 감소하였다. 또한 저염농도 일수록 고염농도에 비하여 숙성초기에 아미노태질소량이 높게 나타나고 발효속도가 빠름을 보였으나 숙성시간이 지날수록 아미노태질소량의 차이가 점차로 감소하는 것으로 나타났다. 또한 효소를 처리한 실험구에서는 대조구보다 아미노태질소량이 상대적으로 높게 나타났고, 숙성완결 후의 아미노태질소량에는 차이가 적게 나타났다. 車등은 젓갈의 숙성이 진행되어 갈수록 아미노태 질소량이 숙성초기에 급격히 증가하다가 숙성 60일경에 서서히 감소하는 경향을 보인다고 보고하였으나, 본 연구에서 아미노태질소량은 숙성 4개월까지 증가하다가 이후에는 거의 일정하였으며 감소하는 경향은 거의 나타나지 않았다.

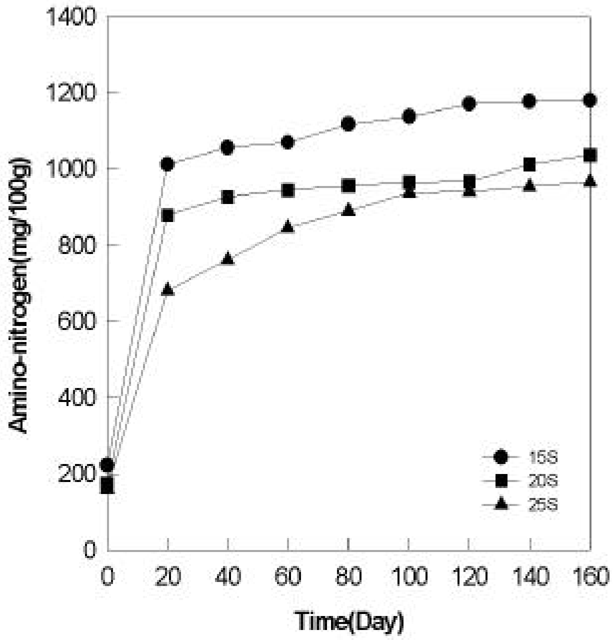


Fig. 5. Changes in amino-nitrogen of the fermented sandlance during aging period.

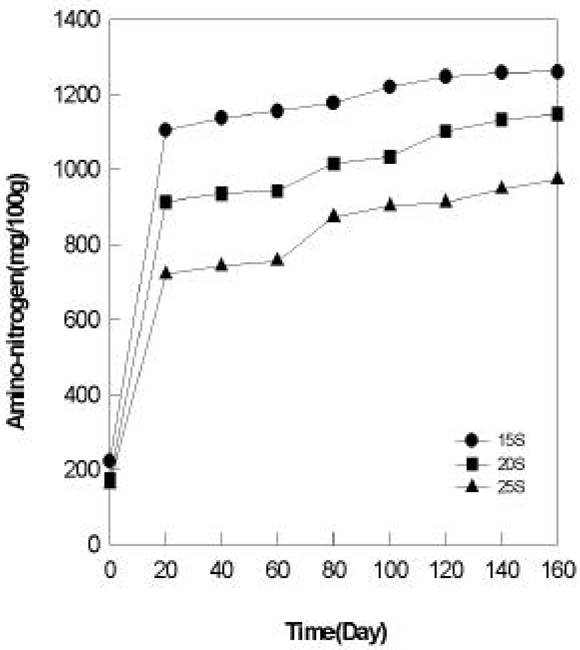


Fig. 6. Changes in amino-nitrogen of the fermented sandlance treated by protease during aging period.

라. 발효완료 후 액젓의 성분분석

車와 金등의 연구에서 보면 원료가 액젓으로 숙성됨에 따른 일반성분 조성의 변화는 대체적으로 수분과 단백질 함량이 감소하고, 회분과 염분함량이 증가하며 지질의 함량은 거의 변화하지 않는 것으로 나타난다. 이와 같은 성분변화는 다량의 염을 첨가한데 따른 희석효과에 기인된다고 할 수 있다. 제품에 따라서는 지질의 함량에 상당한 차이가 발견되기도 하는데, 이는 원료의 어획시기에 따라 체지방의 함량이 변하는 데 기인한 것으로 볼수 있다. 숙성 6개월 이후 본 연구에서 제조한 액젓의 성분을 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 단백질은 액젓의 담금시에 14%내외였으나 숙성이 진행되면서 분해가 되고, 잔존하는 어체를 제거할 때 손실이 일어나 완성된 액젓 중의 단백질은 약 7%로 담금시의 50%정도였다. 어류는 어획시기에 따라 체성분이 변하는데 다지방어인 까나리는 전 어체가 숙성발효되며, 이때 지방성분도 산화된다. 멸치젓의 경우 지방산화는 대체적으로 숙성초기에 급격히 진행되나 숙성기간이 경과함에 따라 산패의 진행속도는 점점 저하되는 특성을 보이는 것으로 알려져 있으며, Terrell은 식염함량이 많을수록 산패를 촉진시키며 KCl은 NaCl보다 억제효과가 있다고 보고한 바 있다. 그리고 車등은 멸치젓의 경우 숙성 60일경에 TBA값은 염농별로 차이를 보이지 않는다고 보고하고 있다.

Table 3. Composition of Fermented sandlance

Salt Conc.(%)	Moisture (g/100g)	Crude Protein (%)	NH_2-N (mg/100g)	Crude Ash (g/100g)	Salinity (%)	pH	TBA (O.D)
15S	73.25	7.94	1178.0	17.82	16.8	6.37	0.31
15P	73.04	8.44	1260.3	15.62	17.75	6.76	0.24
20S	72.29	7.9	1035.9	19.69	19.15	5.87	0.27
20P	70.43	7.78	1148.1	19.64	21.2	5.84	0.192
25S	70.21	7.75	967.7	20.04	21.85	5.74	0.23
25P	70.04	7.8	974.3	21.07	21.85	5.74	0.23

마. 한외여과를 이용한 까나리액젓의 청징

한외여과를 이용한 까나리액젓의 청징시, 압력과 온도가 높을수록 투과플럭스는 증가하였다. 액젓의 염농도가 높을수록 투과플럭스가 감소하였으며, 효소를 첨가한 실험구와는 큰 차이를 나타내지 않았다.

1) 공정압력에 따른 투과플럭스의 변화

한외여과막을 이용한 청징시 공정압력을 1Kgf/cm², 2Kgf/cm², 3Kgf/cm²로 설정하였을 때, 각 공정압력이 염농도와 효소처리구별 액젓의 투과플럭스에 미치는 영향을 Fig.7 에 나타내었다. 50℃에서 공정압력이 1Kgf/cm²에서 3Kgf/cm²으로 증가하면 투과플럭스는 염농도 20%시료의 경우 29.7 L/m²·hr 에서 49.5 L/m²·hr 로 증가하였으며 대부분 직선적인 증가경향을 보였다.

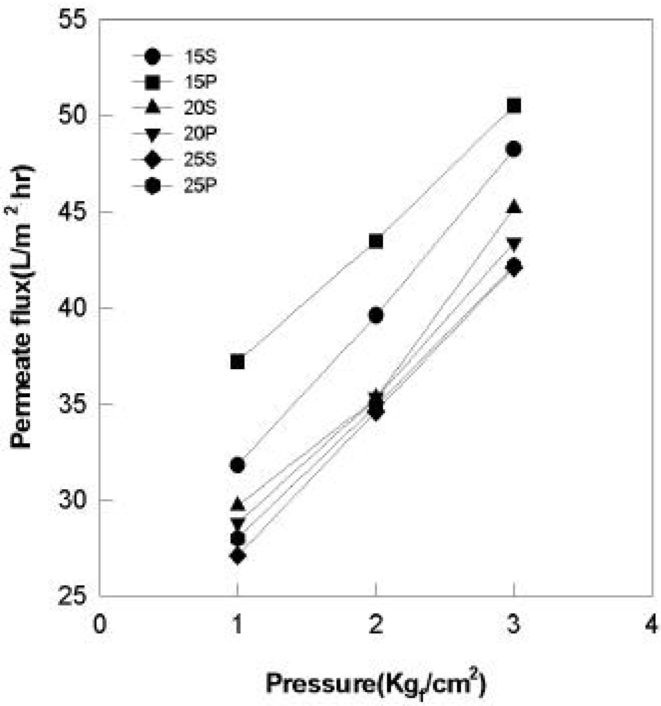


Fig. 7. Effects of pressure on permeate flux of hollow-fiber module at 50°C.

2) 공급액의 온도에 따른 투과플럭스의 변화

한외여과막에 공급되는 액젓의 온도가 투과플럭스에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타내었다. 공급액의 온도가 30℃에서 70℃로 높아지면 투과플럭스는 염농도 20%시료인 경우 32.8 L/㎡ ·hr에서 46.3 L/㎡ ·hr로 증가하였다. 액젓의 온도가 30℃에서 50℃으로 높아졌을 때의 투과플럭스 증가보다 50℃에서 70℃로 높아졌을 때 액젓의 투과플럭스가 약간 더 증가하는 경향을 나타내었다.

공급액의 온도가 높아지면 공급액 및 투과액의 점도가 감소하고 확산속도가 증가한다. 따라서 고온은 압력과 물질이동이 조절되는 범위 내에서는 투과플럭스를 향상시킨다.

Kirk등은 한외여과를 이용하여 배주스를 청징화 시키는 연구에서 투과플럭스는 온도에 따라 직선적으로 증가하므로 최대의 투과플럭스를 위해서 온도를 가능한 높게 하는 것이 좋으나, 막의 안정성과 배주스의 품질, 에너지에 따른 비용 등에 제한을 받으므로 대부분의 실험은 50℃에서 실행한다고 보고하였다.

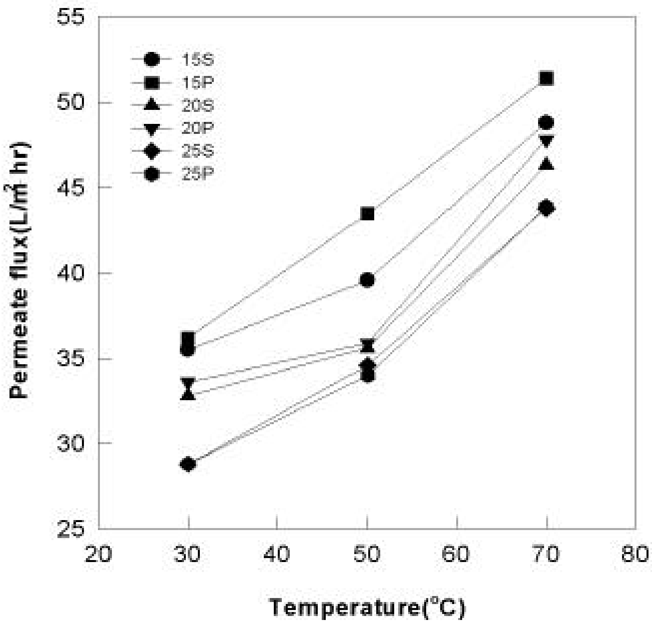


Fig. 8. Effects of temperature on permeate flux of hollow-fiber module at 2kg$_f$/cm^2.

3) 공정시간에 따른 투과플럭스의 변화

한외여과막을 이용한 청징시 시간에 따른 까나리 액젓의 투과플럭스 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 50℃, 2Kgf/cm²에서 공정시간이 지날수록 투과플럭스는 염농도 20%시료인 경우 28.7L/m²·hr에서 14.8L/m²·hr까지 감소하였으며, 이러한 투과플럭스의 감소는 농도분극이나 fouling에 기인한 것으로 생각된다.

막의 boundary layer에서 일어나는 농도분극현상이나 fouling현상 등의 발생시에는 압력은 투과속도와 무관하게 된다. 물질이동이 조절가능한 범위내에는 막 투과속도는 공급액의 농도증가에 비례하여 감소한다. 그리고 막 접경의 용질농도가 공급용액의 농도와 같을 때 막투과 속도는 0이 된다.

Chiang등은 한외여과를 이용하여 passion fruit 주스를 청징화 시킬 때 막 표면에 쌓이는 침전물이 pectin, organic acid 및 hemicellose와 cellulose라고 분석하였고, Peri등은 Cheese whey 가공시에 Casein, α-lactalbumin, γ-globulin등이 막표면에 침적된다고 하였다.

Whole milk의 경우 막면에 축적되는 주요 물질은 Casein과 calcium salt이라는 Watanabe등의 보고에서와 같이 까나리 액젓의 청징시 시간에 따라 투과플럭스가 감소하여 회복되지 않는 것은 protein에서 유래된 물질과 calcium salt등의 gel층 형성에 의한 것으로 추측된다.

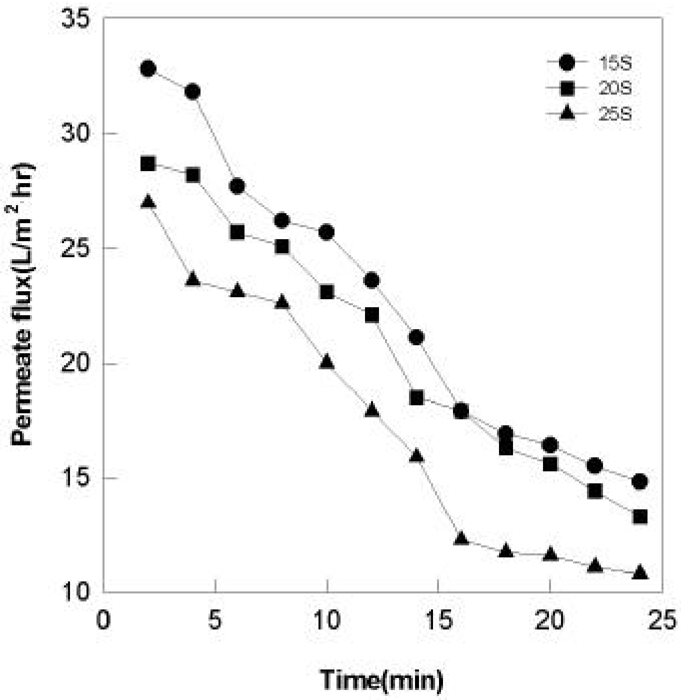


Fig. 9. Effects of time on permeate flux of hollow-fiber module at $2Kg_f/cm^2$, 50°C.

바. 청징된 액젓의 물리화학적 특성

1) 물리적 특성

한외여과 시스템을 이용하여 청징된 액젓의 물리화학적 특성을 Table 4 에 나타내었다. 시료의 pH와 염농도는 한외여과막을 투과한 후에도 변화가 나타나지 않았다. 탁도의 경우 시료가 0.431 0.649였으나 막투과액은 0.177 0.342범위로 상당히 낮아졌으며, 원료액젓에서는 염농도가 낮을수록 탁도가 낮았으나 청징과정을 거친 투과액젓의 경우에는 염농도별 탁도의 유의한 차이를 찾을 수 없었다. 또한 공정온도가 낮을수록 탁도가 낮게 나타나는 경향을 보였다. 색도의 변화에 있어서 투과액의 L, a, b값은 공급액의 온도가 높을수록 청징된 액젓의 L값이 낮게 나타났다. 주스 및 와인, 식초 등과 같은 액상식품에서 탁도 및 색도는 소비자들의 시각적인 감지가 구매욕구를 좌우하므로 매우 중요한 성질이라고 할 수 있다. Padilla등은 한외여과를 이용하여 청징된 사과주스의 청징시 공극이 작을수록 L값이 높게 나타났다고 보고하였으며, 사과주스의 자연적 색상은 phenol 성분에 기인한 polyphenol oxidase 의 효소활성에 기인한다고 하였다. 그리하여 한외여과를 통해 청징된 사과주스는 뛰어난 밝은 황갈색을 갖게 된다고 보고하였다.

2) 유리아미노산 조성

한외여과막을 통과한 청징된 까나리 액젓의 유리 아미노산 조성을 Table 5 에 나타내었다. 젓갈의 숙성은 일반적으로 자가효소의 작용에 의한 어육단백질의 분해과정이며, 이때 생성되는 아미노산과 각종 미생물의 작용에 의하여 생성되는 풍미성분과의 조화에 의하여 가미식품으로 제품이 형성되어가는 식품화학적 반응이다. 특히, 아미노산은 젓갈 특유의 풍미와 관계하고 젓갈의 식품학적 품질, 즉 영양가 성분으로도 관계되므로 매우 중요하다. 2 3개월 정도 숙성한 젓갈의 총 유리아미노산은 원료보다 약 2배정도 증가하는 것으로 알려져 있으며, 朴등은 연구에서 숙성된 멸치젓의 경우 주요 유리아미노산은 Glutamic acid, Alanine, Lysine, Leucine, Isoleucine, Glycine등의 순이었으며, 유리아미노산의 총량은 시판제품이 2,687 7,369(평균 4,295)㎎이라고

하였다. 본 연구에서 제조한 한외여과를 이용하여 청징된 까나리 액젓의 주요 아미노산으로는 Arginine, Glutamic acid, Alanine, Threonine, Lysine, Valine, Isoleucine 등의 순이었으며, 총량은 평균 3,192㎎였다. 숙성발효된 액젓은 숙성조건 즉, 염농도 및 효소처리유무에 따라서 유리아미노산의 생성 패턴에는 거의 차이가 나타나지 않았다.

Table 4. Physicochemical properties of fermented sandlance using by ultrafiltration at 2Kgf/cm2

	Temp. (℃)	pH	Tubidity (520nm)	Salinity (%)	Color L	Color a	Color b
Raw		6.37	0.431	16.8	41.13	+7.03	+28.70
	30	6.26	0.278	15.25	44.74	+4.61	+28.19
15S	50	6.24	0.342	15.85	42.44	+6.18	+29.10
	70	6.40	0.324	16.25	42.59	+6.23	+29.16
Raw		6.76	0.401	17.75	41.33	+7.23	+29.80
	30	6.83	0.259	13.95	43.56	+4.24	+24.67
15P	50	6.73	0.281	16.1	40.50	+6.7	+26.84
	70	6.71	0.264	16.25	39.51	+7.14	+26.79
Raw		5.87	0.546	19.15	46.11	+3.71	+28.87
	30	5.99	0.240	19.15	46.32	+3.19	+29.53
20S	50	6.04	0.221	19.30	46.03	+3.73	+30.58
	70	6.02	0.281	20.1	45.45	+4.37	+31.18
Raw		5.84	0.519	21.2	46.08	+4.07	+29.72
	30	5.93	0.203	19.9	46.13	+3.25	+28.86
20P	50	5.95	0.289	19.6	46.32	+3.99	+30.58
	70	5.945	0.246	20.95	45.05	+4.64	+31.05
Raw		5.74	0.649	21.85	47.42	+2.51	+29.46
	30	5.97	0.193	22.0	47.60	+0.52	+25.29
25S	50	5.93	0.208	22.25	45.58	+1.59	+26.86
	70	5.92	0.235	23.25	44.54	+2.18	+29.0
Raw		5.74	0.595	21.85	47.06	+2.56	+28.66
	30	6.36	0.177	21.2	46.95	+1.87	+28.44
25P	50	6.34	0.227	22.2	44.92	+2.85	+28.78
	70	6.27	0.264	22.85	44.54	+2.78	+28.28

Table 5. Free amino acid of fermented sandlance using by ultrafiltration at 2Kgf/cm2

	15S	15P	20S	20P	25S	25P	Avr.
Cys	13.1	13.7	14.5	14.7	13.8	16.8	14.4
Asp	52.3	7.3	96.8	96.9	66.4	63.7	63.9
Glu	256.8	319.6	316.8	305.9	263.9	238.8	283.6
Ser	137.9	8.2	187.7	180.7	140.8	147.4	133.7
Gly	116.2	152.3	134.7	122.7	108.0	101.8	122.6
His	118.8	232.7	169.4	171.3	119.5	154.3	161
Arg	446.2	176.4	461.1	460.0	403.6	445.9	398.8
Thr	217	303.1	310.2	319.6	219.6	260.8	271.7
Ala	275.3	386.2	283.5	269.6	240.5	244.9	283.3
Pro	126.6	185.2	184.7	187.6	129.1	162.0	162.5
Tyr	45.5	22.1	53.6	46.0	43.6	46.4	42.8
Val	233.7	234.7	253.8	275.7	200.0	235.1	238.8
Met	102.8	93.7	116.5	109.8	92.3	92.8	101.3
Cys2	13.2	25.1	35.0	41.5	25.4	37.1	29.5
Ilu	188.9	153.7	242.3	247.6	255.4	197.5	214.2
Leu	287.0	196.6	23.8	21.7	30.0	22.7	96.9
Phe	140.8	192.9	193.2	214	133.5	183.4	176.3
Trp	77.1	424.6	60.8	68.2	77.7	56.5	127.4
Lys	283.7	208.6	294.8	288.1	296.9	244.9	269.5
Total	3132.9	3336.7	3433.2	3441.6	2860.0	2952.8	3192.8

사. 청징화된 까나리액젓의 저장특성

액젓의 제조에 있어서 대부분 염장한 시료를 일정한 용기에 충전한 후, 3 6개월간 저장하였다가 상품으로 출하하는데 저장중 액젓은 자연숙성 발효과정을 거치게 된다. 액젓은 연중 시장에 출하되나 대체적으로 봄까나리로 담근 젓은 가을 김장용으로 집중 출하되며, 가을 까나리로 담근젓은 저장후 이듬해 봄부터 출하되는 경향이 있다. 따라서 액젓의 저장유통 기간은 보통 6개월 2년으로 볼수 있으나 고염발효제품으로서 저장중 부패의 위험이 거의 없기 때문에 1년이상 저장 유통되는 제품도 많다. 한외여과를 이용하여 청징된 까나리액젓을 4℃저온에 저장하면서 색도와 대장균 검사를 실시한 결과는 다음과 같다.

1) 색도의 변화

청징된 까나리 액젓을 4℃에 보관하면서 2개월 후에 색도를 측정하여 본 결과를 Table 6에 나타내었다. L값은 모든 액젓에서 저장 2개월 후에 커졌으며, 염농도가 높을수록 L값의 증가량이 더 크게 나타났다. a값은 모든 시료가 낮게 측정되었으며 b값도 저장후 상당히 낮게 나타났다.

2) 대장균 검사

EMB agar(Difco) 고체배지에 액젓을 30℃, 24hr 배양한 결과 10-1, 10-2, 10-3배 희석한 모든 시료의 배지에서 녹색형과의 집락이 검출되지 않았다.

Table 6. Changes of color during storage of fermented sandlance

	Temp. (℃)	Color					
		L		a		b	
		Raw	Storage	Raw	Storage	Raw	storage
15S	30	44.74	46.04	+4.61	+1.79	+28.19	+14.49
	50	42.44	44.57	+6.18	+2.60	+29.10	+14.60
	70	42.59	44.67	+6.23	+2.54	+29.16	+14.39
15P	30	43.56	47.02	+4.24	+2.01	+24.67	+11.21
	50	40.50	44.57	+6.70	+2.03	+26.84	+12.70
	70	39.51	42.57	+7.14	+2.42	+26.79	+12.69
20S	30	46.32	50.02	+3.19	+0.21	+29.53	+14.32
	50	46.03	50.58	+3.73	+0.62	+30.58	+15.01
	70	45.45	50.49	+4.37	+0.72	+31.18	+15.18
20P	30	46.13	50.26	+3.25	+0.61	+28.86	+14.56
	50	46.32	50.20	+3.99	+0.86	+30.58	+15.14
	70	45.05	50.72	+4.64	+0.73	+31.05	+15.22
25S	30	47.60	52.34	+0.52	-0.04	+25.29	+13.43
	50	45.58	51.10	+1.59	+0.22	+26.86	+14.10
	70	44.54	51.25	+2.18	+0.32	+29.0	+14.37
25P	30	46.95	52.15	+1.87	+0.01	+28.44	+14.55
	50	44.92	50.46	+2.85	+0.61	+28.78	+14.48
	70	44.50	50.29	+2.78	+0.63	+28.28	+14.78

제 2 절 막분리 기술을 이용한 감식초의 고품질화

1. 서 론

현재에 식초는 조미료로서 뿐만 아니라 건강유지를 위해 적극적으로 음용하는 기능성식품으로 소비자 의식이 바뀌었고, 이 과학적 유용성에 관한 연구는 1953년 영국의 H.A.Krebs와 미국의 F.A.Kipman이 발표한 Krebs cycle이론이다. 인간이 섭취하는 탄수화물의 경우 glucose로 분해되는데 이는 간장 및 근육에 glycogen으로 저장되고 필요시 혈관으로 옮겨져 energy원으로 연소되는데 이때 초성포도산이 생기고 이것은 다시 lactic acid 및 H_2O, CO_2로 된다. 이 TCA cycle의 회전을 촉진시키는데 유기산이 효과적이며 식초를 섭취함에 따라 당분의 연소를 촉진한다는 것이 해명되고 있고 이것이 현대인이 식초를 음용하는 근거의 원점이라고도 할 수 있다. 근대 과학에 의하여 명백해진 식초의 효능을 보면 피로회복상의 역할, 동맥경화 고혈압의 예방, 방사능 오염의 제거효과, 세균 살균효과, 알칼리성 식품으로서의 역할, 소화흡수의 촉진 등을 꼽을 수 있다. 이러한 건강식품으로의 인식에 힘입어 현재 국내에는 대기업에서뿐만 아니라 전통의 옛맛을 발굴보존하고 농가소득증대를 위하여 포도, 매실, 복숭아, 유자, 참다래, 양파, 보리, 현미 등이 영농법인, 작목반 또는 농업인 개인에 의하여 가공 판매되고 있는데, 이에 대한 연구는 아주 미비한 실정이다. 특히 감식초는 다른 어떤 감 가공품보다 만들기도 쉽고 부가가치 제고 효과가 커 인기가 상승하고 있으나, 유통 과정 중에도 계속 발효가 진행되어 침전물의 생성, 갈변 및 맛과 향의 변화 등 제품의 품질을 저하시키는 문제점이 있다. 막분리 기술은 식품산업에서 광범위한 응용분야에 사용될 수 있는 가장 유망한 분리기술로 인식되고 있으며 재래의 증발, 여과, 원심분리, 추출 등의 단위조작을 대체할 수 있는 에너지 절약형이고 효율적인 분리기술로 분리 공정의 합리화뿐만 아니라 고품질의 제품 생산 및 신제품의 개발도 가능할 것으로 기대되고 있는 기술이다. 이와같이 한외여과법은 새로운 막분리 기술로서 최근 경제성장과 더불어 식생활 습관이 다양해진 소비자들의 고품질 제품에 대한 요구와 새로운 가공식품에 대한 요

구에 부응할 수 있는 기술로써 각광받고 있다. 따라서 본 연구의 목적은 감식초를 고품질화 할 수 있는 공정을 모색하고자 한외여과 시스템을 적용하였다. 즉, 재래방법으로 만든 감식초를 한외여과 시스템을 이용하여 공정시간, 공정압력 및 공정온도에 따른 유동특성을 검토하였고, 또한 각 공정조건이 감식초의 품질변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 색도, pH, 총산, 유기산 등 감식초 주요성분의 함량변화를 측정하였다.

2. 재료 및 방법

가. 재 료

본 실험에서는 경북 문경시 가은읍 지역에서 1997년 10월 생산된 월하품종을 이용하여 전통재래 방법으로 만든 감식초를 사용하였다.

나. 막분리 공정 시스템

감식초의 청징화 공정에 이용된 막분리 시스템은 Fig. 1과 같이 구성하였다. 본 시스템에 사용한 시료탱크는 Stainless steel계 항온조로서 냉각장치 및 순환식 열교환기를 장착하여 시료의 온도를 일정하게 유지시키고, 시료는 module로 운송되기정에 섬유 예비여과기를 통하게 하여 막의 오염을 방지하였다. 시스템에 사용된 막 모듈은 중공사형의 모듈로서 막의 공경크기는 0.2 ㎛와 50 Kdalton의 것을 사용하였다. 막의 크기 및 특성은 Table 1에 나타내었다.

다. 공정조건

막 분리 공정에서 투과유속에 영향을 가장 많이 미치는 인자인 공정압력과 공정온도가 감식초의 청징화 공정에 미치는 영향을 규명하기 위하여 공급액의 온도를 20℃, 30℃, 40℃로 설정하여 실험을 수행하였으며, 공정압력

은 1Kgf/cm2, 1.5Kgf/cm2, 2Kgf/cm2으로 각각 설정하였다.

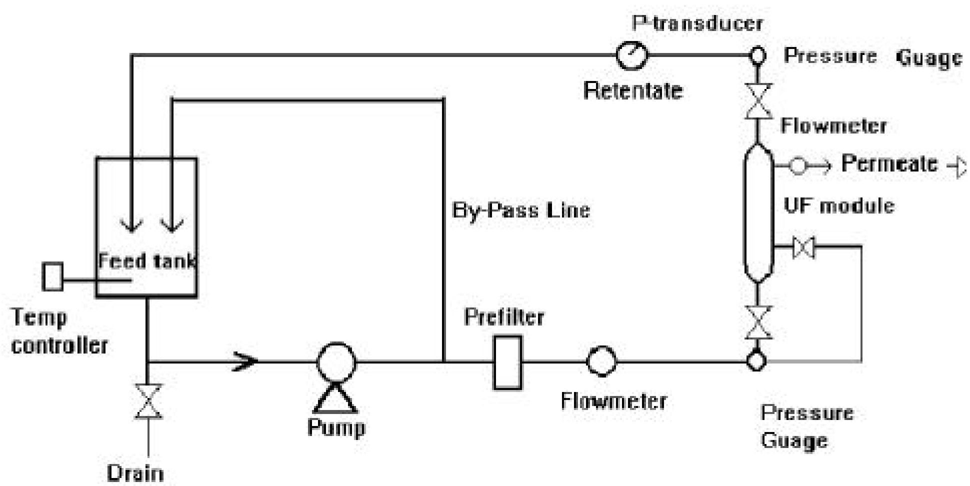


Fig.1. Schematic diagram of hollow-fiber UF system.

Table 1. Specification of the membrane module used in Ultrafiltration

Type	Configuration	Hollow-fiber
Material	Membrane polymer	Polysulfone
Membrane pore size		0.2 μ 50Kdalton
Operating condition	Maximum Applied pressure Maximum Operating temperature pH range	2Kgf/cm2 80℃ 1.0-14.0
Membrane surface area (cm2)	0.2 μ	925
	50Kdalton	3900

라. 시료 및 투과액의 분석

pH : pH meter(HI 9224, Hanna)를 이용하여 20℃에서 3회반복 측정하였다.

Turbidity : 감식초의 탁도는 Spectrophotometer(Spectronic GENESYS 5, MILTON ROY)를 이용하여 660nm에서 비색 측정하였다.

Color : 시료 및 투과액의 색도는 color difference meter (color techno system coporation model JC801)을 이용하여 Hunter L, a, b 및 ΔEab value로 나타내었다. ΔEab는 무처리 감식초를 기준으로 아래와 같이 계산하였다.

$$\Delta Eab = \sqrt{(L-L0)^2 + (a-a0)^2 + (b-b0)^2}$$

당도 : 20℃에서 굴절당도계(ATAGO PR-100)를 이용하여 °Brix로 나타내었다.

탄닌 : 각 시료의 수용성 탄닌의 함량은 Follin Denis법에 의해 구하였다. 즉 감 식품중의 탄닌을 증류수로 추출하여 Follin-Denis시약으로 발색시킨 후 760nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 이를 표준 검량선으로부터 함량을 산출하여 mg%로 나타내었다.

총산 : **우리나라 식품공전에 따라 시료** 10㎖**를 취하고 이에 물을 가하여** 100㎖**로 하고 그** 20㎖**를 페놀프탈레인 지시약으로 하여** 0.1N NaOH **용액으로 적정하고 총산으로 환산하여 나타내었다**.

환원당 : Somogyi-Nelson **법에 따라 측정하였다**.

유기산 : **감식초를 여지**(Whatman #2)**와** membrane filter(milipore 0.45㎛)**로 여과하여** Sep-pak C18 cartridge(Waters Inc.)**로 정제하여** Bio-liquid chromatography(Dionex-500)**로** Table 2**와 같은 조건에서 분석하였다**.

Table 2. Bio-liquid chromatography conditions for organic acid qualification of persimmon vinegar

Detector	Electro conductivity Detector(ECD)
Column	ICE - AS6(9 ×250mm)
Suppressor	Anion-ICE MicroMembrane suppressor
Mobile phase	0.4mN hephafluorobutryic acid
Postcolumn reagents	5mM tetrabutylammonium hydroxide
Flowrate	1㎖ / min-1

3. 결과 및 고찰

가. 한외여과막의 투과계수

막 분리 공정에서 최대의 처리를 하기 위하여 처리 조건을 최적화 하는 주요 인자는 공정압력, 공급액의 온도, 공급액의 농도 및 공급속도 등이며, 일반적으로 막 투과속도는 공급액의 압력에 비례하고 점도에 반비례한다. 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$Jv = Lp(\Delta P - \Delta \Pi) \quad \text{------------------} \quad (1)$$

여기서 Jv는 투과플럭스(L/m2·hr)이며, Lp는 물의 투과계수(L/m2·sec·atm), P는 압력(atm), Π는 삼투압(atm)이다.

위의 (1)식의 용해-확산식을 이용하여 본 시스템에 사용한 막의 투과계수를 구하였다.

Fig.2는 membrane pore size가 0.2 μ인 중공사형 막의 압력변화에 따른 탈이온수의 투과플럭스의 변화를 나타낸 것이다. 압력이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하고 직선의 절편은 0에 접근하였다. 이로써 이 막의 투과계수는 243.3 L·cm2/kgf·m2·hr이며, 시스템에 누수가 되는 부분이 없음을 확인할 수 있었다.

Fig.3은 50Kdalton의 cut-off를 갖는 중공사형 막의 압력변화에 따른 탈이온수의 투과플럭스를 나타낸 것으로 이 막의 투과계수는 20 L·cm2/kgf·m2·hr임을 알 수 있었다.

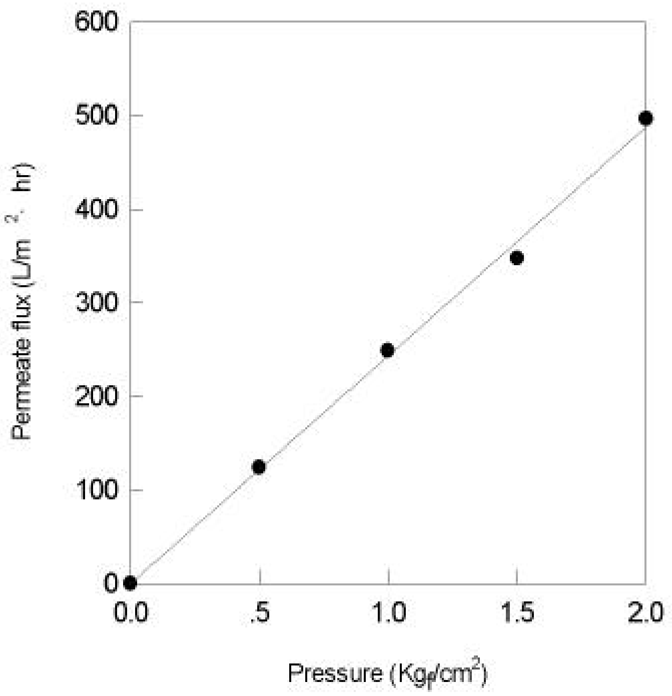


Fig.2. Pure water permeate flux as function of pressure for UF system equipped with 0.2μ pore size membrane.

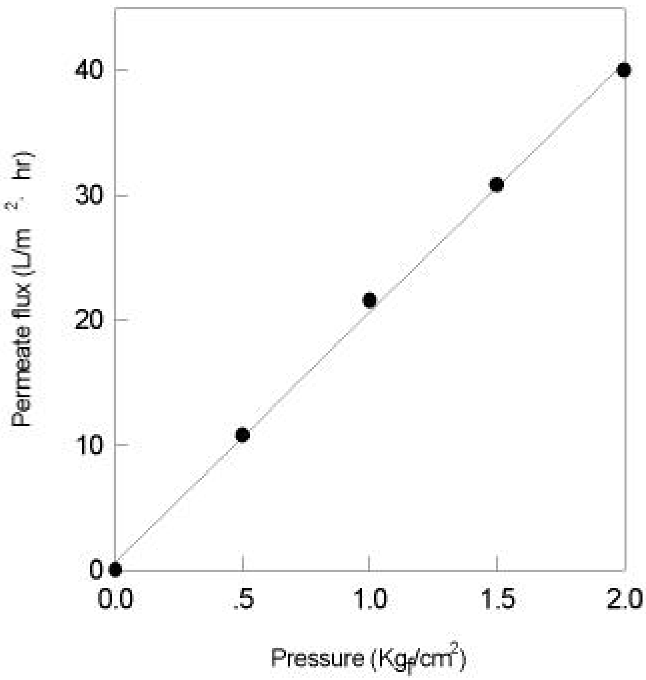


Fig.3. Pure water permeate flux as function of pressure for UF system equipped with 50Kdalton pore size membrane.

나. 시간이 투과플럭스에 미치는 영향

한외여과 시스템을 이용하여 감식초를 여과시에 시간에 따른 투과플럭스의 변화를 살펴보았다. Fig. 4와 5는 감식초의 온도를 30℃로 하여 한외여과 시스템을 이용하여 여과시에 투과플럭스의 변화를 나타낸 것이다. 막의 pore size에 관계없이 여과 시작후 10분 경과시까지 투과플럭스가 급속히 저하되어 회복되지 않았다.

이러한 투과플럭스의 감소는 막 분리 공정시의 문제점중의 하나인 fouling과 농도분극 현상에 기인한 것으로 생각된다. 막의 boundary layer에서 일어나는 농도분극 현상이나 fouling 현상 등의 발생 시에는 압력이 투과속도와는 무관하게 되며, 물질이동이 조절 가능한 범위 내에는 막 투과속도는 공급액의 농도증가에 비례하여 감소하고, 막접경의 용질농도가 공급용액의 농도와 같을 때 막 투과속도는 0이 된다고 보고되고 있다. 또한 Yu 등은 한외여과를 이용하여 passion fruit 주스를 청징화 시킬 때 막표면에 쌓인 침전물이 pectin, organic acid 및 hemicellulose와 cellulose라고 분석하고 있다.

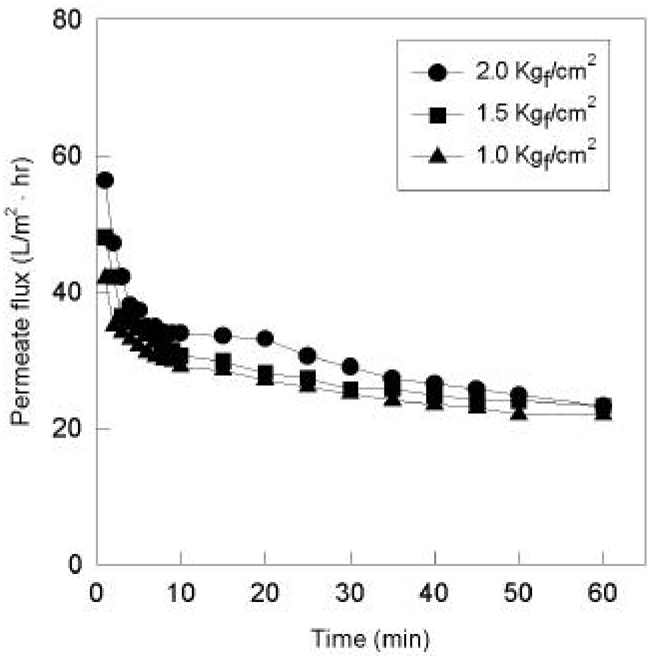


Fig.4. Effects of time on the permeate flux of ultra -filtration of persimmon venegar hollow-fiber UF system equipped with 0.2μ pore size membrane at 30°C.

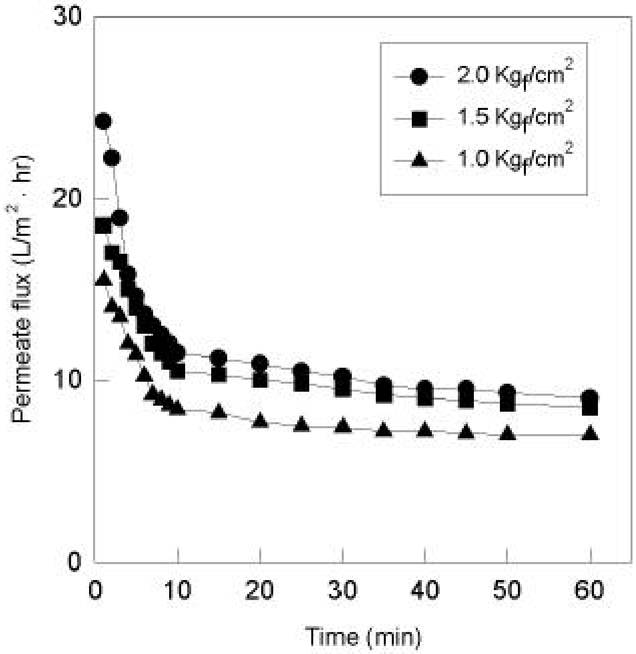


Fig.5. Effects of time on the permeate flux of ultrafilt -ration of persimmon vinegar hollow-fiber UF system equipped with 50KDalton pore size membrane at 30°C

다. 공정압력이 투과플럭스에 미치는 영향

한외여과 시스템을 이용하여 공정압력을 1Kgf/cm2, 1.5Kgf/cm2, 2Kgf/cm2로 설정하여 감식초를 여과시에 각 공정압력이 투과플럭스에 미치는 영향을 Fig.6과7에 나타내었다. 공정압력을 증가시에 0.2 μ와 50Kdalton의 pore size의 membrane에서 모두 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보여주었다.

한편, Yu 등은 passion fruit juice의 한외여과시에 압력이 증가하면 투과플럭스는 약간 증가하였으나, 12bar 압력 이상에서는 투과플럭스의 변화가 없었다고 보고하고 있으며, 이와같이 높은 압력에서 압력이 투과플럭스에 영향을 미치지 않는 이유를 농도분극 현상에 기인한 것으로 보고하고 있다.

라. 공급액의 온도가 투과플럭스에 미치는 영향

한외여과 시스템에 공급되는 감식초의 온도가 투과플럭스에 미치는 영향을 Fig.8과 9에 나타내었다. 공급액의 온도가 20℃에서 40℃로 증가할수록 투과플럭스도 증가하였다.

한편, Thomas 등은 많은 연구에서 온도 증가시에 투과플럭스는 증가한다고 보고하고 있다. 또한 Kirk 등은 한외여과를 이용하여 배주스를 청징화 시키는 연구에서 투과플럭스는 온도에 따라 직선적으로 증가하므로 최대의 투과플럭스를 위해서 온도를 가능한 높게 하는 것이 좋으나, 막의 안정성과 배주스의 품질, 에너지에 따른 비용 등에 제한을 받으므로 대부분의 실험은 50℃에서 실행한다고 보고하였다.

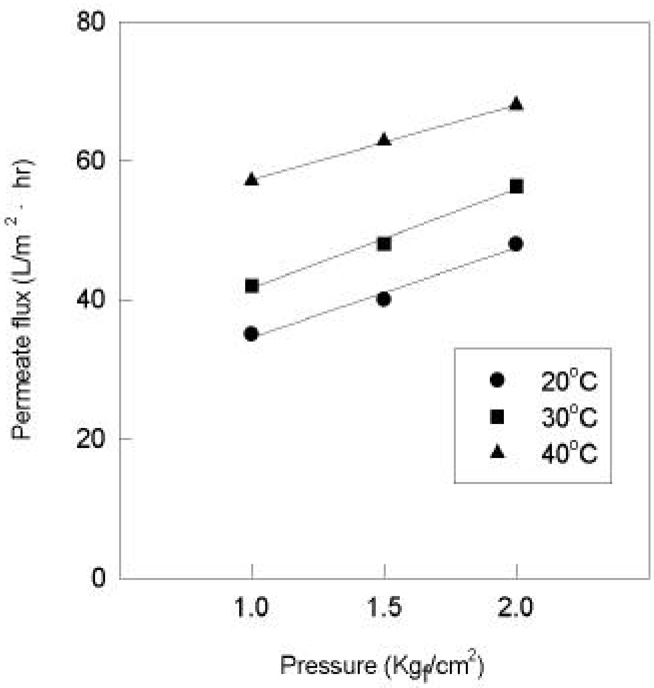


Fig.6. Effects of pressure on the permeate flux of ultra -filtration of persimmon vinegar using hollow-fiber UF system equipped with 0.2μ pore size membrane.

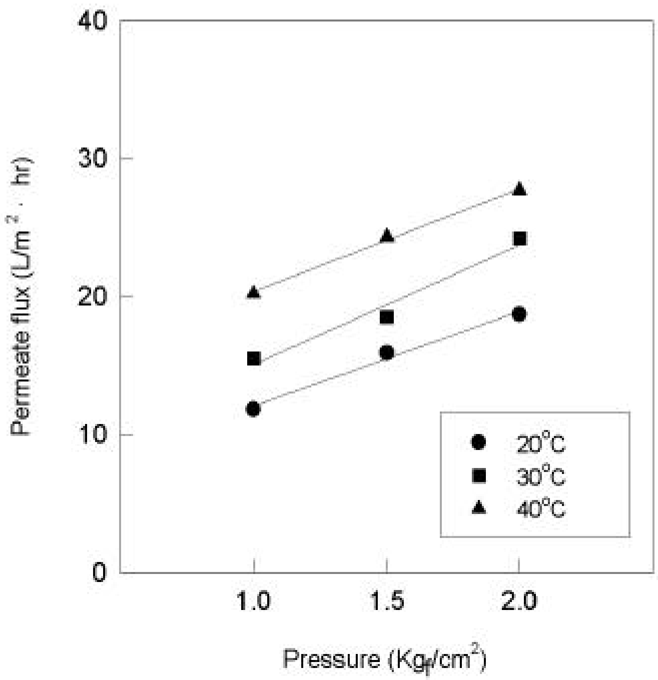


Fig.7. Effects of pressure on the permeate flux of ultra -filtration pf persimmon vinegar using hollow-fiber UF system equipped with 50KDalton pore size membrane.

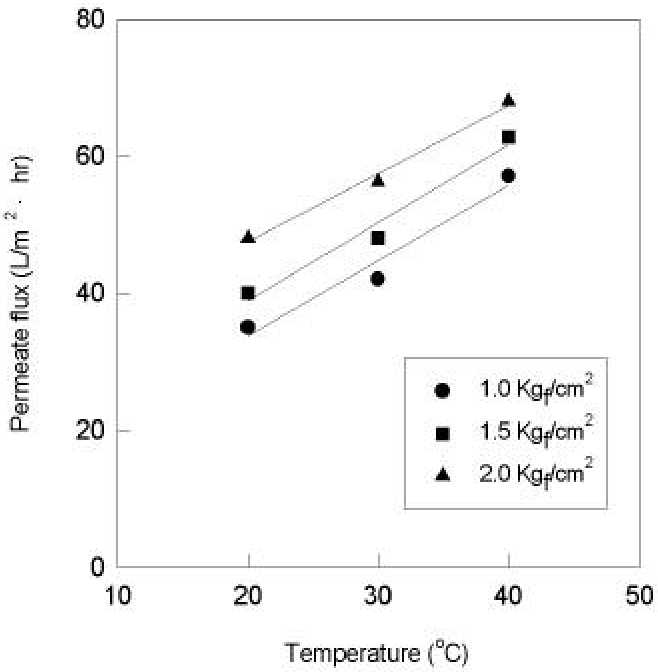


Fig.8. Effects of temperature on the permeate flux of ultrafiltration of pereimmon vinegar using hollow-fiber UF system equipped with 0.2μ pore size membrane.

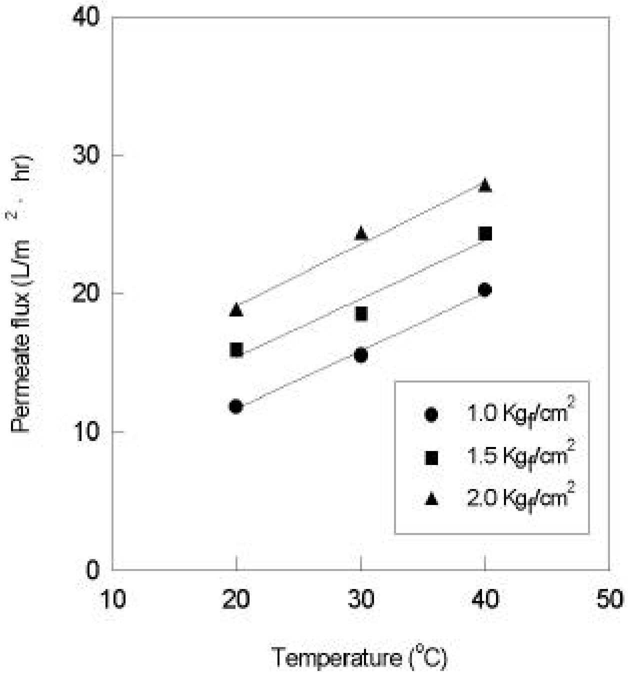


Fig.9. Effects of temperature on the permeate flux of ultrafiltration of persimmon vinegar using hollow-fiber UF system equipped with 50KDalton pore size membrane.

마. 성분의 회수율

1) 색 도

주스, 와인, 및 식초 등과 같은 액상 식품에서 색도는 소비자들의 시각적인 감지가 구매요구를 좌우하므로 매우 중요한 성질이라고 할 수 있다. 따라서, Table 3에 감식초를 한외여과 시스템을 이용하여 여과시에 색도에 미치는 영향을 살펴보았다. 투과액의 Hunter L 값은 52.04에서 88.53 93.97로 증가하며, Hunter a와 b값은 8.75에서 최저 2.83, 26.32에서 최저 16.16까지 감소하여 여과하지 않은 감식초의 색차를 나타낸 ΔE값은 큰 차이를 보였다. 또한 membrane의 pore size가 작은 50Kdalton에서 더 큰 값의 차이를 나타내었는데 이는 감식초중에 부유되어 있던 물질이 제거되면서 색이 맑고 투명하게 보이는 것으로 생각된다. 그리고 공정압력과 공급액의 온도가 색도에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

한편, Padilla 등은 한외여과를 이용하여 청징된 사과주스의 청징시 공극이 작을수록 L값이 높게 나타났다고 보고하였으며, 한외여과를 통해 청징된 사과주스는 뛰어난 밝은 황갈색을 갖게 된다고 보고하였다.

Table 3. Influence of membrane separation of color of persimmon vinegar

Membrane pore size	Pressure (Kg_f/cm^2)	Temp. (℃)	Hunter L	a	b	ΔE
un-treated			52.04	8.75	26.32	
0.2 μ	1.0	20	88.73	3.19	21.15	37.46
		30	89.07	3.16	20.77	37.85
		40	89.82	3.17	20.84	38.58
	1.5	20	89.12	3.02	22.08	37.75
		30	88.63	2.83	22.19	37.29
		40	89.08	3.00	21.54	37.79
	2.0	20	89.03	3.20	22.26	37.62
		30	88.94	3.16	21.55	37.62
		40	88.53	3.29	21.57	37.20
50Kdalton	1.0	20	91.58	3.01	17.02	41.02
		30	92.00	3.11	16.38	41.56
		40	93.16	2.90	17.12	42.54
	1.5	20	92.80	3.02	17.63	42.07
		30	93.97	3.12	18.26	43.07
		40	92.98	3.15	17.23	42.31
	2.0	20	93.54	3.16	16.45	43.02
		30	92.01	3.09	16.16	41.63
		40	92.21	2.91	16.29	41.81

2) pH 및 총산

한외여과 시스템을 이용하여 감식초를 여과하였을 때 pH 및 총산에 미치는 영향을 Table 4에 나타내었다.

한외여과막을 투과한 액은 pH의 변화가 거의 없는 것으로 나타났으며, 총산 함량은 여과하지 않을 시 4.20이던 것이 3.60 3.78로 85% 이상 회수되었다. 그리고 공정압력과 공급액의 온도는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며, 막의 공경크기에도 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

3) 환원당 및 당도

한외여과 시스템을 이용하여 감식초를 여과하였을 때 각 공정조건이 환원당 및 당도에 미치는 영향을 Table 5에 나타내었다.

한외여과막을 투과한 액은 환원당이 80%이상 회수되었으며, 당도는 약간 낮아짐을 볼 수 있었다. 또한 막의 공경크기가 작은 50Kdalton의 회수율이 약간 낮게 나타났다.

한편, 공급액의 온도와 공정압력은 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

Table 4. Influence of membrane separation on pHs and total acid contents persimmon vinegar

Membrane pore size	Pressure (Kg$_f$/cm^2)	Temp. (℃)	pH	Total acid (%)
un-treated			3.46	4.20
		20	3.46	3.78
	1.0	30	3.47	3.73
		40	3.47	3.74
		20	3.47	3.73
0.2 μ	1.5	30	3.46	3.66
		40	3.47	3.72
		20	3.45	3.66
	2.0	30	3.45	3.74
		40	3.46	3.72
		20	3.46	3.74
	1.0	30	3.47	3.72
		40	3.47	3.60
		20	3.46	3.60
50Kdalton	1.5	30	3.47	3.74
		40	3.47	3.75
		20	3.46	3.66
	2.0	30	3.47	3.75
		40	3.47	3.74

Table 5. Influence of membrane separation on reducing sugar and soluble solid contents of persimmon vinegar

Membrane pore size	**Pressure (Kg_f/cm^2)**	**Temp. (℃)**	**Reducing sugar (%)**	**Soluble solid (°Birx)**
un-treated			0.55	6.8
0.2 μ	1.0	20	0.47	6.6
		30	0.48	6.5
		40	0.48	6.6
	1.5	20	0.44	6.6
		30	0.45	6.5
		40	0.48	6.7
	2.0	20	0.48	6.7
		30	0.48	6.7
		40	0.45	6.7
50Kdalton	1.0	20	0.45	6.5
		30	0.44	6.5
		40	0.44	6.3
	1.5	20	0.47	6.6
		30	0.45	6.4
		40	0.46	6.5
	2.0	20	0.47	6.5
		30	0.45	6.4
		40	0.45	6.5

4) 탁도 및 수용성 탄닌

한외여과 시스템을 이용하여 감식초를 여과하였을 때 탁도 및 수용성 탄닌에 미치는 영향을 Table 6에 나타내었다.

한외여과 시스템을 이용하여 감식초를 여과시에 탁도는 0.458에서 0.02 - 0.14의 범위로 상당히 낮아짐을 볼 수 있었다. 이는 강의 보고와 같은 결과이며, 정은 감식초의 탁도는 pectin이 잔존하기 때문이라고 설명하고 있다. 따라서 이러한 탁도의 현저한 저하는 한외여과막의 공경크기 이상의 pectin 분자가 막을 통과하지 못하고 배제되었기 때문이라 생각된다.

또한 수용성 탄닌의 함량은 75% 이상 회수되었는데 그 손실률은 막의 공경크기가 작은 막에서 더 큰 것으로 나타났다. 이는 탄닌이 막을 투과하지 못하고 배제되었기 때문으로 생각된다.

5) 유기산

정은 시판 감식초 중에 acetic acid 와 lactic acid가 대부분을 차지하였다고 보고하였다. 따라서 한외여과 시스템을 이용하여 감식초를 여과시에 이들의 함량에 미치는 영향을 조사한 결과는 Table 7과 같다. 공정압력과 공급액의 온도에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며, 50Kdalton과 0.2 μ pore size membrane에서 모두 80%이상의 높은 회수율을 보여주었다.

Table 6. Influence of membrane separation on turbidities and soluble tannin contents of persimmon vinegar

Membrane pore size	Pressure (Kg_f/cm^2)	Temp. (℃)	Turbidity (O.D. at 660nm)	Soluble tannin (mg%)
un-treated			0.458	87.48
0.2 μ	1.0	20	0.115	74.32
		30	0.112	75.28
		40	0.118	75.92
	1.5	20	0.122	75.21
		30	0.145	73.94
		40	0.111	75.34
	2.0	20	0.114	74.24
		30	0.116	74.33
		40	0.110	71.84
50Kdalton	1.0	20	0.027	67.26
		30	0.021	67.98
		40	0.025	68.20
	1.5	20	0.025	68.18
		30	0.028	67.62
		40	0.027	68.08
	2.0	20	0.027	66.04
		30	0.021	67.26
		40	0.023	67.51

Table 7. Influence of membrane separation of organic acid components of persimmon vinegar

Membrane pore size	Pressure (Kg_f/cm^2)	Temp. (℃)	acetate (mg/100ml)	lactate (mg/100ml)
un-treated			3334.93	891.69
0.2 μ	1.0	20	3012.02	772.57
		30	2953.41	780.34
		40	2826.30	795.70
	1.5	20	2964.25	760.22
		30	2727.08	780.42
		40	2705.60	799.17
	2.0	20	2964.25	772.34
		30	2952.67	796.64
		40	2788.00	777.32
50Kdalton	1.0	20	3096.94	765.05
		30	3044.09	728.50
		40	2822.40	770.10
	1.5	20	2729.48	733.84
		30	2823.80	766.65
		40	2828.08	793.54
	2.0	20	2826.97	760.41
		30	2765.85	747.90
		40	2856.34	775.75

제 3 절 막분리 기술을 이용한 소곡주의 고품질화

1. 서 론

술은 인류가 만든 가공음료 중에서 가장 역사가 오래된 것으로 알코올 성분을 포함한 기호성 음료이다. 이러한 술의 발효기술은 식품공학적인 측면에서 중요할 뿐만 아니라 생명공학의 모체가 되기도 한다. 그 중 전통주는 그 지역의 특성과 기후에 따라 많은 변화를 가지며 원료와 효모 및 발효와 숙성 조건에 따라 독특한 맛과 향기성분을 형성하게 된다. 그러나 원료의 상태, 잡균의 번식, 살균온도와 시간, 저장온도와 기간, 빛이나 산소에 대한 노출등에 의해서 술의 품질을 저하시키는 성분이 생성된다. 특히 비교적 낮은 알코올 농도의 술은 장기저장하기 어렵고, 따라서 미생물을 불활성화 시키는 가열 살균 공정은 필수적이고 이에 의해 많은 품질저하 현상이 일어나게 된다.

막분리 기술은 상변화 없는 조작이 가능하고, 가열취가 생기지 않을 뿐 아니라 색소의 분해 및 식품갈변 등이 일어나지 않고 영양가의 손실을 최대로 줄일 수 있다는 장점 및 증발공정이 없어 휘발성분의 손실이 적어 열변성이 문제가 되는 분야에서는 제품의 품질향상을 위하여 훨씬 효과적이라고 생각된다.

충남지방의 민속주인 소곡주는 한민족이 옛날부터 즐겨 마셨던 술중 고급약주로서, 청주 등과는 다르게 전통적인 제조과정의 화입과정을 거치지 않기 때문에 발효에 관여한 미생물이 그대로 존재하므로 자연상태로 보관하면 여름에는 10일, 겨울에는 한달 반 정도면 시어져서 상품으로서의 가치를 잃어버리게 된다. 따라서, 소곡주의 품질개선 및 균주제거에 의한 저장기간의 연장을 위하여 막분리 기술을 이에 도입하였다.

2. 처리조건에 따른 소곡주의 성분변화

Table 1과 2는 막분리 시스템을 이용하여 소곡주를 여과시 각 처리조건에 따른 물리화학적 특성의 변화이다. 처리전 시료에 비하여 pH 및 당도는 약간

저하되었으며, ethanol의 함량은 여과공정에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 한편, 처리온도는 물리화학적 특성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났으며, membrane의 pore size가 작은 50KD에서 yellowness를 나타내는 Hunter b값이 줄어들어 색이 약간 엷어졌음을 알수 있었다. Fig. 1, 2, 3은 소곡주를 막분리하였을 때 투과플럭스에 미치는 온도의 영향을 본 것이다. 온도가 증가할수록 투과플럭스는 거의 직선적으로 증가하는 것을 나타났다.

Table 1. Influence of physicochemical properties in ultrafiltration of sokokju using hollow-fiber UF system

Membrane pore size	Temp. (℃)	pH	Turbidity (660nm)	Total acid (%)	Soluble solid (°Brix)	Ethanol (%)
un-treated		4.70	0.029	0.39	21.1	16
	20	4.65	0.034	0.42	21.1	18
0.1 μ	30	4.66	0.029	0.29	21.0	16.5
	40	4.67	0.042	0.36	21.0	15
	20	4.57	0.040	0.39	20.9	16.5
0.2 μ	30	4.60	0.030	0.36	21.9	16
	40	4.65	0.041	0.36	21.0	16
	20	4.68	0.033	0.36	20.8	16
50KD	30	4.68	0.030	0.35	20.8	18
	40	4.66	0.040	0.33	20.8	15

Table 2. Influence of membrane seperation of color of sokokju

Membrane pore size	Temp. (℃)	Hunter L	a	b
un-treated		55.06	-0.37	4.11
	20	54.14	-0.58	5.41
0.1 μ	30	54.86	-0.66	5.14
	40	53.96	-0.44	5.30
	20	54.13	-0.54	5.51
0.2 μ	30	54.25	-0.58	5.13
	40	53.64	-0.49	5.25
	20	54.55	-0.25	3.75
50KD	30	54.81	-0.22	3.48
	40	54.60	-0.13	3.46

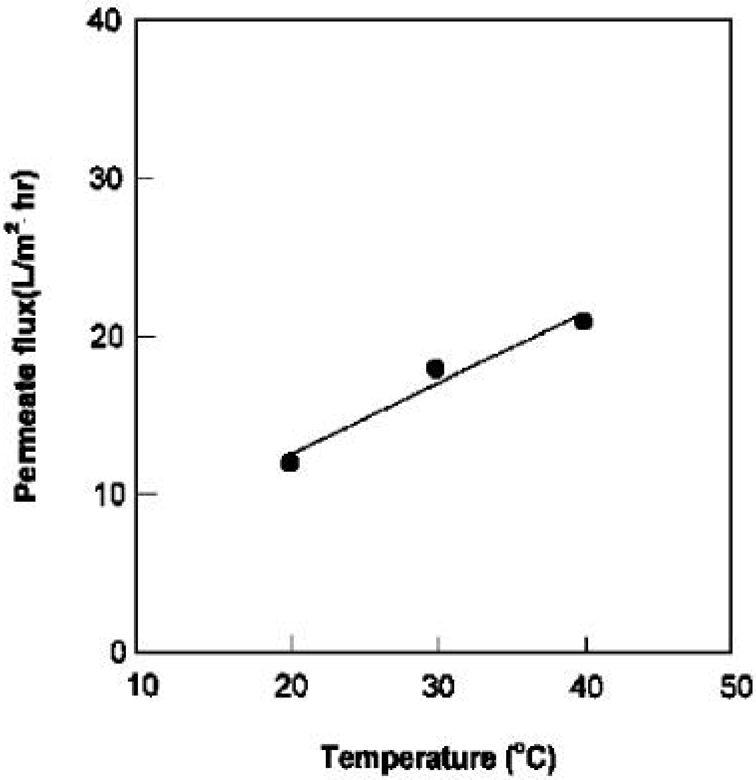


Fig.1.Influence of temperature on permeate flux of hollow-fiber (50KD) module for sokokju.

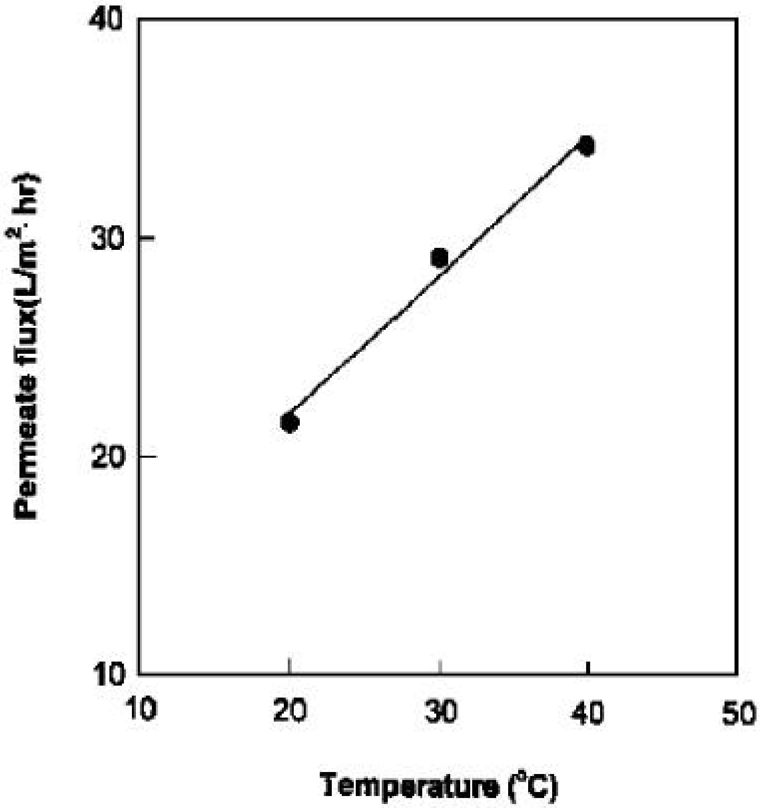


Fig.2.Influence of temperature on permeate flux of hollow-fiber (0.1μ) module for sokokju.

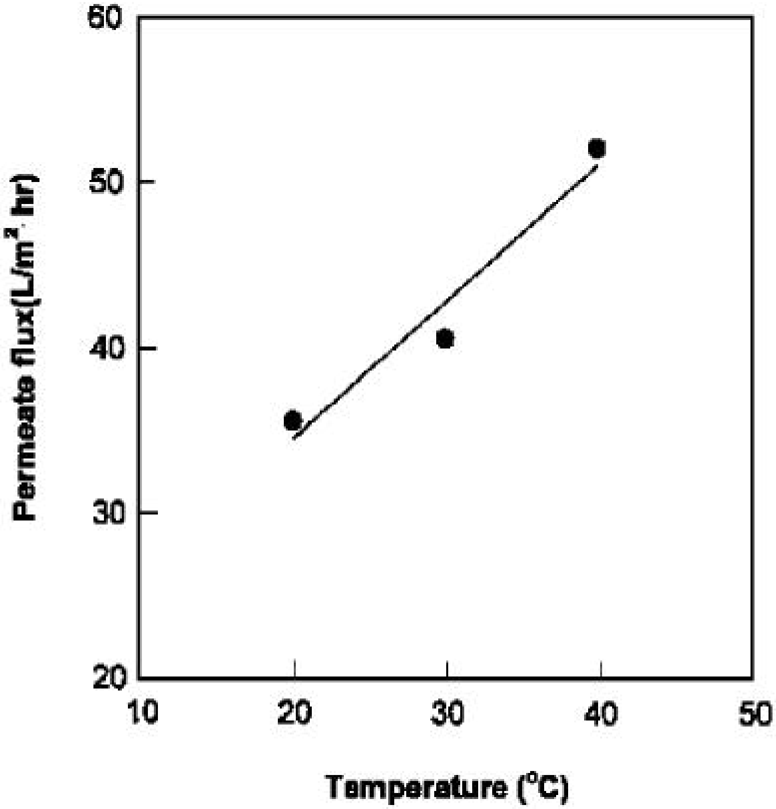


Fig.3.Influence of temperature on permeate flux of hollow-fiber (0.2μ) module for sokokju.

제 4 절 막분리 기술을 이용한 대추술의 고품질화

1. 서 론

대추술은 대추액과 쌀을 원료로 발효시킨 갈색빛 술로 청주지역의 민속주로 잘 알려져 있다. 대추술의 제조공정은 크게 발효, 여과, 살균, 포장공정으로 구분할 수 있는데, 여과와 살균공정 중에 품질이 저하되어 상품가치가 감소되는 문제점을 안고 있다. 이철호등은 탁주의 열처리 살균시에 품질저하의 원인이 화독내와 쓴맛의 발현임을 보고하고 있다. 이와같이 대추술을 비롯하여 많은 민속주의 살균에 쓰이고 있는 가열처리 방법은 저장성을 향상시키고 처리가 간편하다는 장점이 있어 일반적으로 식품산업에서 많이 사용되고 있으나, 식품의 풍미성분, 조직감, 색 및 영양성분 등에 좋지 않은 영향을 미치므로 고유의 품질을 최대한 보존하기 위한 비열처리 공정에 관심이 증가하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 열처리 공정 없이 균체 또는 품질에 영향을 주는 불필요한 물질을 제거할 수 있는 미세여과 공정과 한외여과법을 도입하여 두 막분리 공정을 거친 대추술의 품질을 비교함으로써 대추술의 품질을 높이고자 하였다. 막의 pore size가 다른 2개의 중공사형 막을 사용하여 시스템을 구성하고, 막의 pore size와 각 공정변수가 투과플럭스에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 투과액의 성분을 비교 분석하고, 관능검사를 실시 하였기에 보고하고자 한다.

2. 시간이 투과플럭스에 미치는 영향

한외여과 시스템을 이용하여 대추술을 여과시에 시간에 따른 투과플럭스의 변화를 살펴보았다. Fig. 1은 대추술의 온도를 30℃로하여 여과시에 시간에 따른 투과플럭스의 변화를 살펴본 것이다. 초기 10분사이에 투과플럭스는 급속히 저하되었고, 특히 pore size가 큰 막에서의 저하율이 크고 저하된 투과플

럭스는 회복되지 않았다. 이는 막분리 공정시의 문제점중의 하나인 fouling과 농도분극 현상에 기인한 것으로 생각된다. Bayindirli 등은 막의 접경에서 일어나는 fouling과 농도분극 현상등의 뱔생시에는 압력이 투과속도와는 무관하게 되며, 물질이동이 조절가능한 범위에는 막 투과속도는 공급액의 농도증가에 비례하여 감소하고, 막 접경의 용질 농도가 공급용액의 농도와 같을 때 막 투과속도는 0이 된다고 보고하고 있다.

3. 성분의 변화

대추술의 한외여과시에 주질의 변화를 살펴보기 위하여 pH, 에탄올, 총산, 가용성 고형물 등을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 대추술의 한외여과시에 대추술의 성분은 약간 감소하고, 특히 막의 pore size가 작은 50K dalton의 막에서 손실되는 양이 더 많은 것으로 나타났다. 한편, 양조주의 경우 혼탁물질의 생성으로 청징화에 대한 많은 연구가 행해지고 있는데, 김 등(1992)은 좁쌀약주의 청징화 방법으로 단백효소에 의한 방법과 한외여과에 의한 방법을 검토한 결과 한외여과 방법이 약 91% 개선된 청징효과를 보였다고 보고하고 있다. 대추술의 탁도도 Table 1에서 보는바와 같이 한외여과시에 0.077이하로 크게 낮아져 청징효과를 얻을 수 있었다.

4. 색도

액상식품의 색도는 소비자의 구매요구를 좌우하므로 매우 중요한 성질이라 할 수 있다. 따라서 대추술을 한외여과시에 색도의 변화를 살펴보았다.(Table 2) 한외여과시에 L값은 79.25에서 85-91로 배우 밝아졌으며 이는 발효액에 있는 발효부산물 및 재료의 찌거기 등이 여과된 결과라 생각된다. 또한 무처리 술과의 색차인 △Eab는 한외여과시에 11이상의 큰 차이를 보여 육안으로도 차이를 인지할 수 있었다.

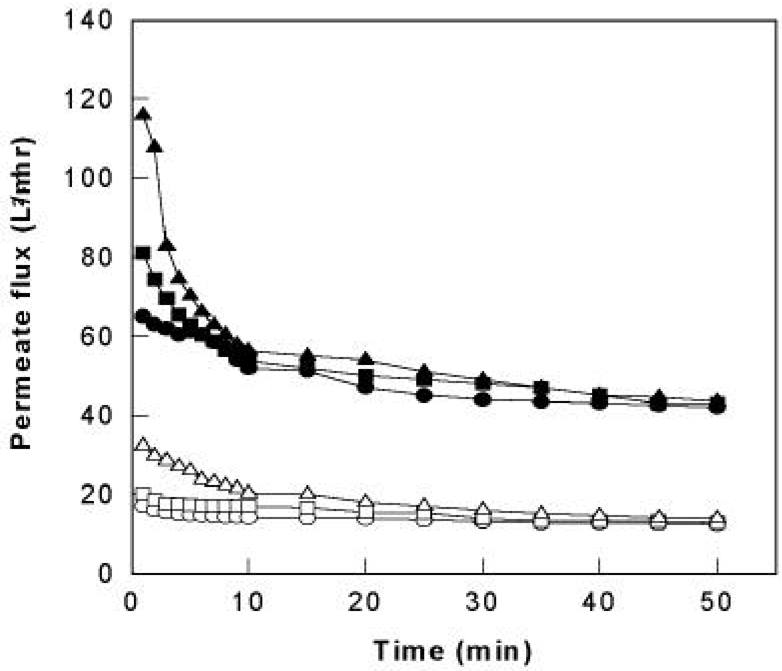


Fig.1. Effects on time on the permeate flux of ultrafiltration of *jujube wine* using hollow-fiber UF system. (●:1.0Kgf/cm² (0.2 μm), ■:1.5Kgf/cm² (0.2 μm), ▲:2.0Kgf/cm² (0.2 μm), ○:1.0Kgf/cm² (50K), □:1.5Kgf/cm² (50K), △:2.0Kgf/cm² (50K))

Table 1. Changes of physicochemical properties in ultrafiltration of jujube wine using hollow-fiber UF system

Membrane pore size	Pressure (Kg_f/cm^2)	pH	Turbidity (660nm)	Ethanol (%)	Total acid (%)	Soluble solid (°Brix)
un-treated		4.39	1.047	14	0.27	14.4
	1.0	4.36	0.068	13	0.27	12.9
0.2 μ	1.5	4.35	0.077	13	0.27	13.7
	2.0	4.36	0.077	13	0.27	13.1
	1.0	4.36	0.022	13	0.27	11.2
50K	1.5	4.36	0.023	13	0.25	11.0
	2.0	4.34	0.022	13	0.24	11.3

Table 1. Changes of color in ultrafitration of jujube wine using hollow-fiber UF system

Membrane pore size	Pressure (Kg_f/cm^2)	Hunter L	a	b	ΔE
un-treated		79.25	3.62	54.92	0
	1.0	85.16	3.00	44.39	11.80
0.2 μ	1.5	86.81	3.39	45.61	11.74
	2.0	86.20	3.29	45.67	11.57
	1.0	91.79	0.68	45.73	15.63
50K	1.5	91.70	0.78	45.99	15.40
	2.0	91.79	0.66	44.99	16.27

5. **유리당**

이(1997)**의 보고에 의하면 대추술은 여과와 살균 공정에서 유리당이 많이 손실되어** glucose**의 경우** 69%**가 감소하였다고 보고하고 있다. 따라서 한외여과시에 대추술의 유리당의 변화를** Table 3**에 나타내었다. 대추술의 한외여과시에는 유리당이** 80%**이상 회수되어 기존의 여과와 살균 방법에 비하여 높은 회수율을 보여주었다**.

Table 3. Changes of sugar contents in ultrafiltration jujube wine using hollow-fiber UF system

Membrane pore size	**Pressure (Kg_f/cm^2)**	**Fructose (mg/ml)**	**Glucose (mg/ml)**	**Sucrose (mg/ml)**
un-treated		2.02	63.85	10.69
0.2 μ	1.0	1.63	55.04	8.80
	1.5	1.68	54.72	8.89
	2.0	1.64	54.97	8.93
50KDalton	1.0	1.62	51.27	8.39
	1.5	1.63	51.85	8.46
	2.0	1.63	51.59	8.46

6. **유기산**

식품중에 존재하는 유기산은 관능적 특성에 주요한 영향을 미친다. 대추술을 한외여과시에 유기산의 변화는 Table 4**에 나타내었다. 이** (1997)**는 대추술은** citrate, malate, succinate, lactate, acetate **등의 유기산이 함유되어 있으며, 여과와 살균공정중에** acetate**가** 0.33 ㎎/㎖**로 가장 많이 감소되었다고 보고하였다. 그러나 한외여과시에는 유기산이** 80%**이상의 높은 회수율을 보였다.**

Table 4. Changes in organic acid contents in clarification jujube wine using UF system

Membrane pore size	**Pressure (Kgf/㎠)**	**citrate (㎎/㎖)**	**malate (㎎/㎖)**	**lactate (㎎/㎖)**	**acetate (㎎/㎖)**	**succinate (㎎/㎖)**
un-treated		0.27	0.26	0.98	0.41	0.39
	1.0	0.24	0.22	0.82	0.34	0.33
0.2 μ	1.5	0.24	0.23	0.84	0.33	0.35
	2.0	0.25	0.23	0.84	0.35	0.35
	1.0	0.23	0.21	0.82	0.33	0.34
50KDalton	1.5	0.23	0.21	0.80	0.33	0.34
	2.0	0.24	0.22	0.82	0.34	0.35

7. 관능검사

여과와 살균공정을 거치지 않은 무처리 대추술과 시판 대추술 그리고 0.2 μ pore size와 50K dalton의 cut-off의 한외여과막을 사용하여 여과한 대추술의 관능검사를 실시한 결과는 Table 5와 6에 나타내었다.

Table 5는 무처리 시판술과 한외여과 처리술을 무처리술과 비교하여 차이의 정도를 측정하여 나타난 결과이다. 대추술의 탁도는 무처리 대추술에 비하여 모두 맑으나 시판술과 한외여과술이 다른 그룹으로 구분되었으며, 이는 흡광도로 살펴본 탁도와 같은 결과임을 알 수 있었다. 명도는 시판술이 무처리술보다 어둡고 50K dalton cut-off의 한외여과막 처리술이 가장 밝아 이의 결과는 L값의 측정 결과와 일치하였다. 채도는 두 그룹으로 구분되어 시판술이 무처리 술보다는 약간 진한 색을 나타내고 한외여과시에는 색이 엷어지며 시판술과 한외여과술은 구분이 되나, 한외여과막의 pore size 간에는 차이를 느끼지 못함을 알 수 있었다. 단내와 신내, 단맛은 차이를 느끼지 못하나, 화독내의 경우 시판술에서 강하게 나타나 탁주(이철호, 1989)와 대추술(이만규, 1997)에서 가열처리시 화독내가 증가하면서 품질이 저하되었다는 보고와 일치하였다. 신맛과 화한맛은 시판술에 비하여 한외여과술이 더 적게 느껴지며 차이가 있었다.

대추술을 한외여과시에 선호도를 살펴보고자 무처리술, 시판술, 한외여과술(0.2 μ와 50K calton cut-off)의 선호도를 조사하여 Table 6에 나타내었다. 색은 한외여과법이 높은 값을 보여 기존의 방법보다 선호도가 좋으며, 막의 pore size의 차이는 인지하지 못하는 것으로 나타나 대추술의 색은 맑고 밝은 술을 더 선호함을 알 수 있었다. 또한 맛과 향은 무처리술과 한외여과술 사이에 구분이 되지않으며, 한외여과술의 선호도가 가장 좋은 것으로 나타났는데, 이는 한외여과법이 성분의 회수율이 높은 결과에 의한 것으로 생각된다.

따라서 한외여과법에 의하여 대추술을 막분리시에 기존의 여과와 가열살균 방법에 비하여 대추술의 품질을 크게 개선할 수 있으며, 바람직한 공정이 될 수 있을것으로 본다.

Table 5. Effects of ultrafiltration on characteristics of jujube wine

Characteristics	Means			LSD
	commercial product	0.2 μ	50KDalton	
turbidity	3.67**a**	2.00**b**	1.00**c**	0.397
lightness	7.89**a**	4.33**b**	2.33**c**	1.067
chroma	5.78**a**	2.33**b**	1.78**b**	1.603
sweet(1)	4.778**a**	4.667**a**	4.556**a**	1.6350
sour(1)	5.889**a**	5.333**a**	4.778**a**	1.7872
burnt(1)	8.000**a**	5.222**b**	3.667**c**	0.8782
sweet(2)	4.4444**a**	5.0000**a**	5.4444**a**	1.8465
sour(2)	6.7778**a**	5.2220**b**	4.3330**b**	1.5525
cooling(2)	6.4444**a**	4.7778**b**	4.2222**b**	1.6296

(1):Flavor, (2):Taste

Non-treatment is used as a reference

Means with the same letter are not significantly different.

Mean value from 9 replications.

a-c, Means in the same row not followed by the same letter are significantly different($p<0.05$)

Table 6. Effects of ultrafiltration on overall preference of jujube wine

Sample	Means		
	color	Flavor	Taste
un-treated	-0.868c	0.2622a	-0.1000ab
commercial produc	-0.396b	-0.6011b	-0.6533b
0.2 μ	0.706a	0.0622a	0.4911a
50K	0.558a	0.4767a	0.2622a
LSD	0.389	0.6044	0.635

Means with the same letter are not significantly different.

Mean value from 9 replications.

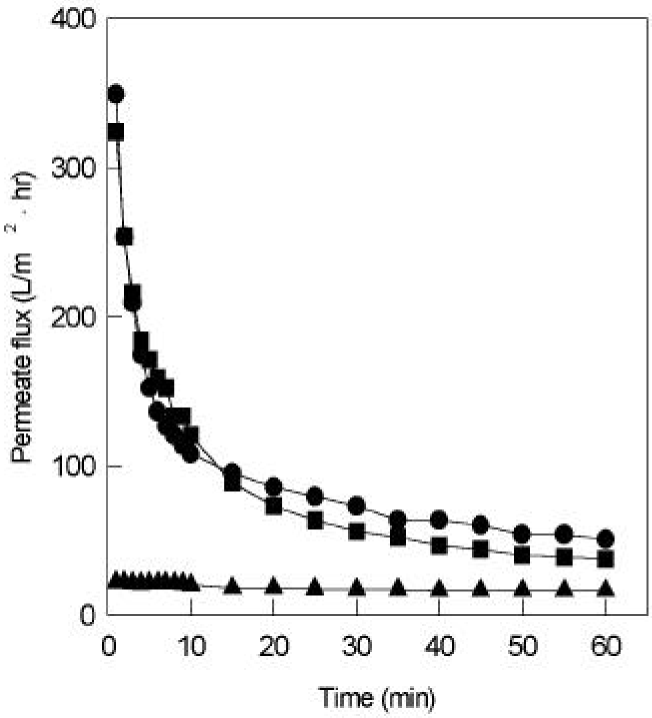
The sample ranked first of four samples is give value of +1.03; the second sample is +.30 ; the third is -0.30 : and the fourth is -1.03.

a-c, Means in the same row not followed by the same letter are significantly different (p<0.05)

제 5 절 막분리 기술을 이용한 구기자술의 고품질화

1. 투과플럭스의 변화

구기자술을 막분리시에 시간이 투과플럭스에 미치는 영향을 살펴보았다. 막분리 시스템을 이용하여 구기자술의 온도를 25℃로 조절하고, 공정압력을 1.0Kgf/cm2 설정하여 구기자술을 여과시에 시간에 따른 투과플럭스의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. MF(0.2 μ, 0.1 μ)의 경우 초기 20분 사이에 투과플럭스는 급속히 저하되었다. 또한 UF(50KD)는 MF에 비하여 아주 낮은 투과플럭스를 보였다. 이러한 투과플럭스의 저하는 막분리 공정시의 문제점중의 하나인 fouling과 농도분극 현상에 기인한 것으로 생각된다.



\

Fig.1. Effects of time on the permeate flux at 25°C.

2. 성분의 변화

구기자술의 막분리시에 주질의 변화를 살펴보기 위하여 pH, 에탄올, 총산, 가용성 고형물 등을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 구기자술을 막분리시에 주요성분들은 큰 변화를 보이지 않는 것으로 나타났으며, 탁도는 막분리시에 크게 개선됨을 알 수 있었다.

3. 색도

액상식품의 색도는 소비자의 구매요구를 좌우하므로 매우 중요한 성질이라 할 수 있다. 따라서 구기자술을 막분리시에 색도의 변화를 살펴보았다. (Table

2) 막분리시에 구기자술의 색도는 Hunter L 값이 73.98에서 95내외로 크게 높아져 색이 밝아졌음을 알 수 있었으며, a와 b값은 큰 차이를 나타내지 않아 색은 밝아졌지만 엷어지지는 않았음을 알 수 있었다. 또한 이러한 변화의 폭은 막의 공경크기가 작은 50KD의 막에서 더크게 나타났다. 이는, membrane pore size가 작을수록 주스가 더 밝아졌다고 보고한 Baumann 등의 보고와 일치된결과이다.

4. 관능검사

시판 구기자술과 0.1 ㎛, 0.2 ㎛ 및 50K dalton의 pore size의 여과막을 사용하여 막분리한 구기자술의 관능검사를 실시한 결과는 Table 3과 4에 나타내었다. Table 3에서 보는바와 같이 구기자술은 막분리시에 기존의 방법과 비교하여 단내와 단맛은 차이가 없으나, 신내와 신맛은 차이를 보여 다른 그룹으로 구분되었다. 또한 탁도는 막의 공경크기가 작을수록 더 큰값의 차이를 보여 흡광도로 본 탁도와 같은 결과를 보였으며, 명도는 차이가 인지되지 않는 결과를 나타내어 기계치에서 나타난 차이의 정도를 육안으로는 인지하지 못하는 것으로 나타났다. 채도는 50KD의 것이 다른 그룹으로 구분되어 기계치에서 나타난 Hunter b value의 차이를 육안으로도 인지함을 알 수 있었다.

구기자술을 막분리시에 종합적인 선호도를 검사하여 Table 4에 나타내었다. 구기자술을 막분리시에 0.1 ㎛의 처리술이 가장 선호도가 좋으나 기존의 방법이나 다른 막공경 크기의 것과 차이는 없는 것으로 나타났다. 그러므로 구기자술을 막분리시에는 0.2 ㎛의 것이 투과플럭스가 높으므로 더 효율적일 것으로 생각된다.

한편, 기존의 방법에의해 제조한 구기자술은 발효에 쓰인 미생물과 기타 잡균이 남아있어서 유통기간을 길게할 수 없으나, 막분리시에는 미생물이 남아있지 않으므로 유통기간을 길게하면서도 막과향을 기존의 제품의 맛을 그대로 유지할 수 있을 것으로 기대된다.

Table 1. Effects of membrane separation on physicochemical properties of Lycii fructus Wine

Membrane pore size	pH	Ethanol (%)	Turbidity (520nm)	Total Acid (g/100mℓ)	Soluble solid (°Brix)
un-treated	3.923	11.3	3.179	0.87	8.16
0.2 μm	3.910	11.9	0.174	0.75	8.30
0.1 μm	3.883	12.6	0.159	0.81	8.53
50KD	4.083	12.4	0.140	0.72	8.10

Table 2. Effects of membrane seperation on color of Lycii fructus wine

Membrane pore size	Hunter			
	△E	L	a	b
Raw	73.98	67.72	-4.52	29.45
0.2 μ	94.88	89.46	-3.04	31.45
0.1 μ	95.51	90.88	-3.45	29.18
50KD	96.09	92.54	-3.71	25.61

Table 3. Effects of membrane separation on sensory chracteristics of Lycii fructus wine

Characteristics	Means				LSD
	commercial product	MF(0,2 μm)	MF(0,1 μm)	UF(50KD)	
Sweet flavor	3.80a	4.20a	4.50a	4.70a	1.6955
Sour flavor	3.50b	5.70a	5.30a	4.90ab	1.5534
Sweet taste	2.80a	3.40a	3.80a	4.20a	2.2925
Sour taste	4.40b	5.90ab	6.20a	5.70ab	1.7822
alcoholic taste	4.70a	5.20a	5.90a	5.40a	1.9429
Turbidity	6.10a	4.70ab	4.00b	3.60b	1.8228
Lightness	5.50a	5.70a	5.50a	6.20a	1.6745
Chroma	6.10a	5.90a	5.30ab	3.90b	1.5475

Table 4. Effects of membrane seperation on overall preference of Lycii fructus wine

Sample	Means
commercial product	4.40a
0.2μm	5.30a
0.1μm	6.10a
50K	4.80a
LSD	1.8328

제 6 절 막분리 기술을 이용한 가야곡 전통주(왕주)의 고품질화

1. 재료 및 방법

가. 실험재료

논산시 가야곡 '가야곡 왕주' 공장에서 제조하는 방법에 따라 제조된 발효술을 여과와 살균 공정을 거치지 않고 전통주로 사용하였다.

나. 막특성

Table 1. Specification of the membrane module used in Microfiltration and Ultrafiltration

Type	Configuration	Hollow-fiber
Material	Membrane polymer	Polysulfone
Membrane pore size		0.2㎛ 50Kdalton
Operating condition	Maximum Applied pressure	2Kgf/㎠
	Maximum Operating temperature	80℃
	pH range	1.0-14.0
Membrane surface area (㎠)	0.2㎛	945
	50Kdalton	1100

다. 여과된 전통주의 저장성 실험

여과된 가야곡 전통주를 4℃, 15℃, 35℃에서 3개월 동안 저장하면서 전통주의 pH, 총산도, 탁도, 색도, 가용성 고형물 등을 측정하여 평가하였다.

라. 색도측정

색도의 측정은 color meter(Model JX-777)를 이용하여 Hunter L값(lightness), a값(redness), b값(yellowness)으로 나타내었다.

마. pH와 총산

pH는 pHmeter(model 230A, Orion)를 이용하여 측정하였으며, 총산은 시료 1㎖을 취하여 0.1N NaOH로 적정하고 소비된 NaOH 양으로부터 젖산으로 환산하여 총산도를 계산하였다.

바. 가용성 고형물

20℃에서 굴절당도계(PR-100, ATAGO)를 이용하여 oBrix로 나타었다.

사. 탁 도

Spectrophotometer(Spectronic GENESYS 5, MILTONROY)를 이용하여 660㎚에서 비색 측정하였다.

2. 결과 및 고찰

가. 공급액의 온도와 막의 pore size별 투과플럭스의 변화

한외여과 시스템을 이용하여 가야곡 전통주의 여과시에 시간과 공급액의 온도가 투과플럭스에 미치는 영향을 살펴보았다. 공정압력은 최대압력인 2Kgf/㎠로 설정하여 여과시 투과플럭스를 조사하였다. 공급액의 온도를 15℃로 설정하였을 때 0.2㎛막의 경우 초기투과플럭스는 0.1㎛막과 50KD막보다 월등히 높았으며, 시간이 지날수록 점점 감소하는 것을 볼 수 있었다. 0.1㎛막은 초기에 높은 투과속도를 보였으나 시간이 지남에 따라 감소하여 50KD막과

같은 투과속도를 보였다.

Fig.3 은 공급액의 온도를 15℃와 35℃로 설정하였을 때 막의 pore size에 따른 초기투과플럭스를 나타낸 것이다. 0.2㎛막과 50KD막의 경우 공급액의 온도에 따른 초기투과플럭스는 거의 변화가 없었으며, 0.1㎛막에서는 35℃로 공급액을 설정할 경우 15℃보다 초기투과플럭스가 높았다.

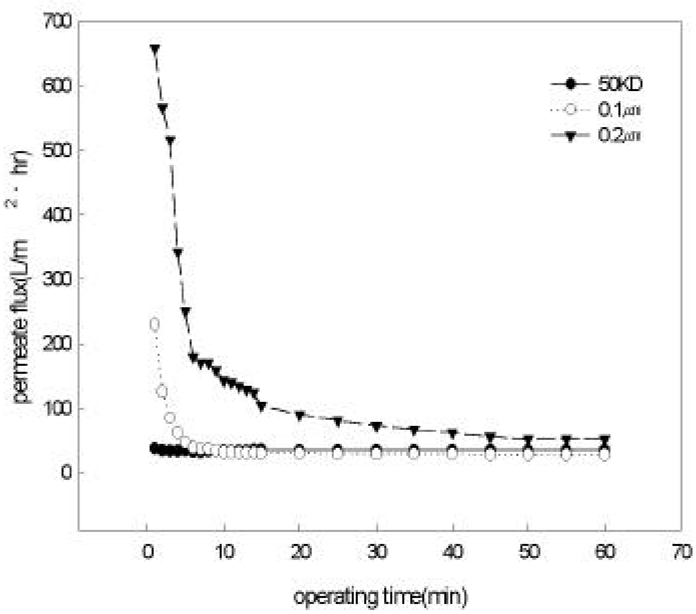


Fig. 1. Effect of time on the permeate flux of microfiltration and ultrafiltration at 15°C

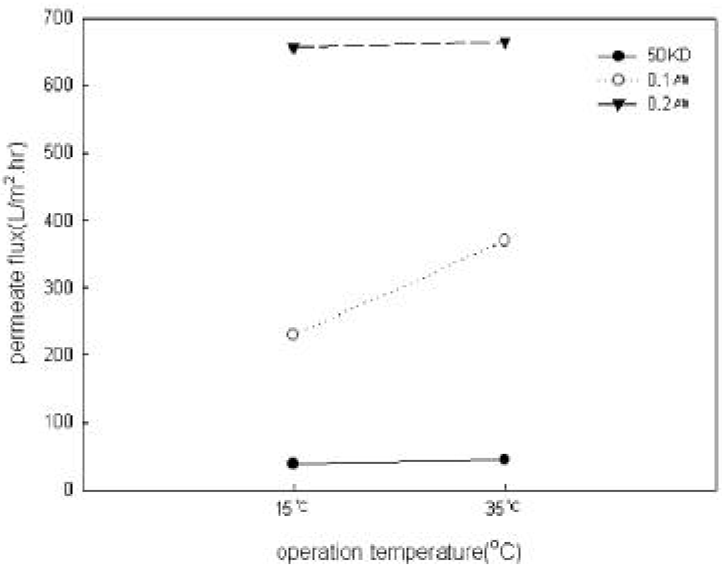


Fig. 2. Influence of temperature on permeate flux of MF and UF

나. 주요성분의 변화

Table 1은 무처리주와 0.2㎛, 0.1㎛, 50KD 처리주의 주요성분을 나타낸 것이다. 각 처리주에서 pH는 4.09 4.14사이에서 값을 나타내었고, 총산은 0.81 0.90%, 가용성 고형물은 15.3 16.0oBrix사이로 무처리주와 각 처리주에서 뚜렷한 변화를 나타내지 않았다. Turbidity를 보면, 무처리주가 0.009인데 비해 15℃공급액의 경우 0.2㎛는 0.006, 0.1㎛는 0.004 50KD는 0.003으로 50KD 처리주가 가장 맑았다.

Table 2. Influence of membrane seperation on physicochemical properties of Traditional wine by different operating temperature at 15℃, 35℃

Membrane pore size	Operating Temp. (℃)	pH	Total acid (%)	Soluble solid (°Brix)	Turbidity (at 660㎚ O.D)
untreated		4.10	0.86	15.9	0.009
0.2㎛	15	4.11	0.86	15.8	0.006
	35	4.14	0.90	16.0	0.006
0.1㎛	15	4.12	0.90	15.8	0.004
	35	4.10	0.90	15.7	0.006
50KD	15	4.12	0.90	15.4	0.003
	35	4.09	0.81	15.3	0.006

다. 색도의 변화

전통주의 저장성과 외관상 품질의 척도로서 표현되는 대표적인 것은 색이다. 전통주에서 색은 가열살균에 의한 갈변화 정도를 나타낸다. Fig. 4는 가야곡 전통주의 Hunter L, a, b 값중 L값을 나타낸 것이다. 무처리주와 15℃ 공급액으로 처리한 술에서 각 처리간 차이는 뚜렷이 나타나지 않았다. 35℃저장주의 경우 무처리주와 0.2㎛, 50KD 모두 저장 45일 경과후에 L값, 즉 Lightness가 0값을 나타내었다. 4℃ 저장주의 경우 무처리주, 0.2㎛, 50KD 모두 저장 75일 까지 Lightness가 점차 감소하는 경향을 보이다가 75일 이후 변화가 나타나지 않는 경향을 보이고 있다. 각 처리간의 차이를 보자면 저장 90일까지 50KD, 가 lightness가 가장 높고, 0.2㎛, 무처리주 순으로 lightness가 낮아지는 것을 볼 수 있다.

Fig. 7은 각 처리주의 저장기간에 따른 b값(Yellowness)을 나타내었다. 35℃ 저장주의 경우 각 처리주에서 초기 15일 까지 Yellowness는 상승하다가 15일 이후 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 저장 60일 이후에는 무처리주와 0.2㎛처리주가 0값을 보였고, 50KD처리주는 무처리주와 0.2㎛처리주 보다는 다소 높은 값을 보여주었다. 35℃저장주에서 Yellowness의 감소는 lightness의 감소 경향과도 다소 일치하며 이는 육안으로도 관찰이 가능하였다. 4℃ 저장주의 경우는 Yellowness가 저장초기부터 90일 까지 일정한 값을 유지하면서 변화가 뚜렷하지 않았으나, 60일 이후 50KD처리주에서 비교적 높은 값의 Yellowness를 보여주고 있다.

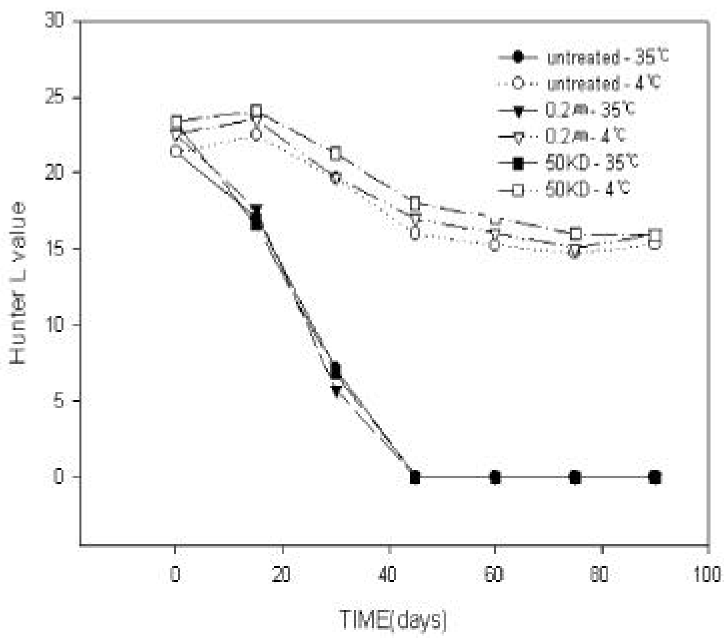


Fig. 3. Change in Hunter L value of traditional wine at operating temperature 15℃ during storage period

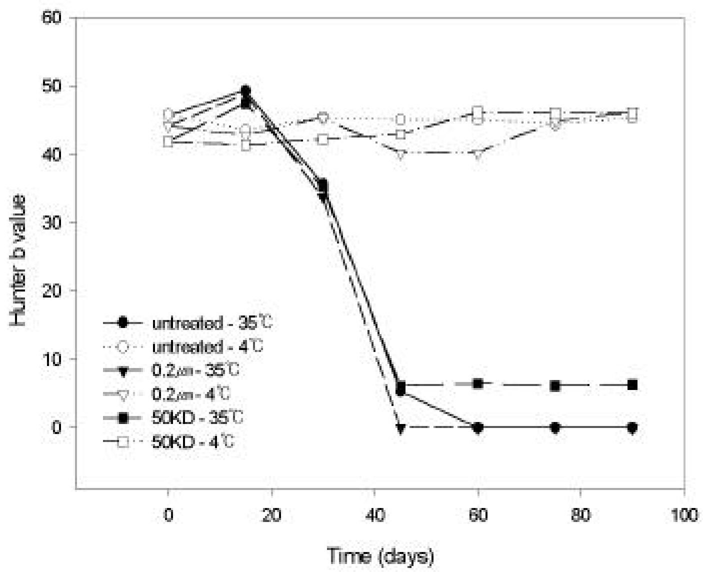


Fig. 4. Change in Hunter b value of traditional wine at operating temperature 15°C during storage period

라. 저장 기간에 따른 주요성분의 변화

Table 1, 2, 3 은 무처리주, 0.2㎛, 50KD 처리주의 pH, 총산, 가용성 고형물, 탁도 등을 나타낸 것이다. Table 1에서 무처리주의 경우 pH는 4.10 - 4.57, 총산도의 경우 35℃와 4℃ 저장의 경우 0.81- 1.05%, 가용성 고형물은 15.1-15.9oBrix 의 범위로 저장기간 중 특별한 변화를 보이지 않았다. 그러나, 상온 저장한 저장주의 경우 저장 30일 이후로 총산도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 탁도를 보면 35℃저장에서 저장초기부터 90까지 시간이 지남에 따라 점차로 증가하였고, 상온 저장의 경우는 저장 30일 이후로 35℃ 저장에 비해 육안으로도 확인 가능한 백색혼탁물질을 형성하였다. 이는 양조주들이 숙성, 저장중에 흔히 생성되는 단백질로서 술의 상품가치와 풍미를 저하시키며 저장성에 영향을 준다(김 등. 1992). Table 2는 0.2㎛ 미세여과 처리주의 주요성분을 나타낸 것이다. pH는 4.06 - 4.57, 총산도는 0.81-1.08%, 가용성 고형물은 14.4-16.0 oBrix의 범위로 변화가 관찰되지 않았다. 탁도의 경우 35℃저장에서 15℃와 35℃ 공급액 모두 저장기간이 지남에 따라 0.006에서 0.199까지 탁도가 상승하는 것을 볼 수 있었는데, 이는 육안으로 관찰하였을 때 혼탁물질은 생성되지 않았으나 색도에서 lightness가 높아짐에 따라 이에 기인하여 증가된 것으로 판단된다. Table 3 은 50KD 한외여과 처리주의 저장기간별 주요성분의 변화를 나타낸 것이다. pH는 4.09-4.51, 총산도는 0.81-0.95%, 가용성 고형물은 15.1-15.7 oBrix의 범위로 0.2㎛ 미세여과 처리와 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다. 탁도의 경우 0.2㎛ 미세여과와 마찬가지로 0.003에서 0.169까지 상승하였다. 반면 4℃저장주의 경우 저장 60일까지 일정한 값을 나타내다가 60일 이후 35℃공급액에서 0.008에서 0.023으로 상승하였다.

Table 3. Change of physicochemical properties of untreated Traditional wine during storage period

pore size	storage days (day)	storage Temp. (℃)	pH	Total acid (%)	Soluble solid (°Brix)	Turbidity (at 660㎚ O.D)
	저장전		4.10	0.86	15.9	0.009
untreated	30	35	4.50	0.95	15.7	0.017
		상온	4.18	1.08	15.4	0.122
		4	4.37	0.81	15.7	0.006
	60	35	4.31	0.99	15.6	0.031
		상온	3.76	1.62	15.1	0.054
		4	4.18	0.99	15.8	0.008
	90	35	4.57	1.05	15.9	0.244
		상온	4.52	1.01	15.8	0.060
		4	4.39	0.96	15.8	0.029

Table 4. Change of physicochemical properties of 0.2㎛ MF treated Traditional wine during storage period

pore size	Storage days (day)	Operating Temp. (℃)	Storage Temp. (℃)	pH	Total acid (%)	Soluble solid (°Brix)	Turbidity (at 660㎚ O.D)
0.2㎛	저장전	15		4.11	0.86	15.8	0.006
		35		4.14	0.90	16.0	0.006
	30	15	35	4.36	0.90	15.7	0.020
			상온	4.32	0.81	15.6	0.008
			4	4.28	0.90	15.7	0.005
		35	35	4.47	0.99	15.9	0.021
			상온	4.37	0.90	15.9	0.009
			4	4.34	0.90	15.9	0.007
	60	15	35	4.32	0.90	16.0	0.044
			상온	4.06	1.35	15.2	0.031
			4	4.18	0.90	15.8	0.008
		35	35	4.33	1.08	15.9	0.045
			상온	4.29	0.90	15.8	0.013
			4	4.20	0.90	15.9	0.009
	90	15	35	4.57	1.05	15.9	0.244
			상온	4.52	1.01	15.8	0.060
			4	4.39	0.96	15.8	0.029
		35	35	4.43	1.05	15.7	0.199
			상온	3.97	1.70	14.4	2.648
			4	4.36	0.90	15.5	0.027

Table 5. Change of physicochemical properties of 50KD UF treated Traditional wine during storage period

pore size	Storage days (day)	Operating Temp. (℃)	Storage Temp. (℃)	pH	Total acid (%)	Soluble solid (°Brix)	Turbidity (at 660㎚ O.D)
50KD	저장전	15		4.12	0.90	15.4	0.003
		35		4.09	0.81	15.3	0.006
	30	15	35	4.40	0.81	15.4	0.023
			상온	4.32	0.90	15.3	0.007
			4	4.35	0.86	15.3	0.004
		35	35	4.40	0.81	15.2	0.021
			상온	4.34	0.86	15.2	0.008
			4	4.31	0.95	15.3	0.005
	60	15	35	4.22	0.86	15.7	0.039
			상온	4.20	0.72	15.6	0.011
			4	4.16	0.90	15.7	0.007
		35	35	4.23	0.81	15.3	0.034
			상온	4.25	0.90	15.4	0.012
			4	4.18	0.90	15.5	0.008
	90	15	35	4.39	0.86	15.2	0.159
			상온	4.42	0.90	15.1	0.060
			4	4.37	0.90	15.1	0.025
		35	35	4.51	0.90	15.4	0.169
			상온	4.33	0.88	15.2	0.052
			4	4.36	0.90	15.2	0.023

제 7 절 산업화 공정 적용을 위한 대추술의 Scale-up

앞서 실험한 대추술의 UF와 MF처리시 주요성분과 관능검사결과 고품질의 대추술을 얻을수 있었다. 또한 한외여과와 미세여과에 관능적 차이가 없으므로 처리효율이 좋은 미세여과법만으로도 대추술의 품질을 크게 개선시킬수 있음을 알수 있었다.

따라서 본 연구에서는 실험실 규모의 예비실험에서 얻은 최적조건과 막분리 공정조건 및 유통특성의 연구 결과를 토대로 대추술의 Scale-up을 실시하였다. 이는 대량 생산시의 문제점과 산업체에 현장 적용시 기술상의 문제점을 파악하고 이의 해결방안을 모색하며, 효율적인 Fouling현상 제거방안을 확립하여 실제 산업체에서 활용할 수 있도록 적정 설비의 검토 및 설계와 저장시의 문제점을 파악하여 산업화 하고자 했다.

1. 재료 및 방법

가. 재 료

본 실험에 사용한 무처리 대추술은 상법에 따라 제조한 후 살균을 하지 않은 발효술을 사용하였고, 시판 대추술은 '청주대추술'에서 구입하여 사용하였다.

나. 막특성

대추술의 scale-up에 사용한 MF module은 polysulfon재질의 hollow-fiber type의 것으로 막의 면적이 1.2㎡ 이었다. 막의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Specification of the membrane module used in microfiltration

Type	Configuration	Hollow-fiber
Material	Membrane polymer	Polysulfone
Membrane pore size		0.2㎛
Operating condition	Maximum Applied pressure	2Kgf/㎠
	Maximum Operating temperature	80℃
	pH range	1.0-14.0
Membrane surface area (㎡)	0.2㎛	1.2㎡

다. 여과된 대추술의 저장성 실험

여과된 청주대추술을 4℃, 25℃에서 1개월 동안 저장하면서 전통주의 pH, 총산도, 탁도, 색도, 가용성 고형물 등을 측정하여 평가하였다.

1) 색 도

Color meter(Model JX-777)를 이용하여 측정하였다.

2) pH와 총산

pH는 pH meter(model 230A, Orion)를 이용하여 측정하였으며, 총산은 시료 1ml을 취하여 0.1N NaOH로 적정하고 소비된 NaOH 양으로부터 젖산으로 환산하여 총산도를 계산하였다.

3) 가용성 고형물

20℃에서 굴절당도계(PR-100, ATAGO)를 이용하여 측정하였다.

4) 탁 도

Spectrophotometer(Spectronic GENESYS 5, MILTONROY)를 이용하여 660㎚에서 비색 측정하였다.

2. 결 과

가. 대추술의 막분리 공정

실험실 규모에서 얻은 최적처리조건인 0.2㎛ pore size의 membrane을 선택하여 대추술의 Scale-up을 실시하였다. 실험실 규모의 실험에서 대추술은 막분리시에 시간에 따른 투과 플럭스의 변화가 초기 10분 사이에 급속히 감소되어 회복되지 않는 것으로 나타났다. 막면적 1.2㎡ 의 scale-up 된 규모에서의 투과플럭스의 변화도 역시 같은 결과를 보여주었다. 이 역시 막분리 공정의 문제점인 fouling과 농도분극현상에 기인한 것으로 생각된다. 따라서 본 scale-up 연구에서 이러한 투과플럭스 감소는 실제 현장에 적용시 효율에 큰 영향을 미치므로 이를 해결하고자 역세척 방법을 모색하였다. 즉, 투과플럭스가 28 L/㎡ ·hr 이하로 되면 막의 여과능이 저하된 것으로 간주하여 역세척을 실시하였다. 이때 역세척을 대추술의 품질에 영향을 주지 않으면서 막의 여과성능을 유효하게 회수할 수 있는 조건을 모색하여 증류수로 약 5분간 실시하였다.

이때의 투과플럭스의 변화는 Fig. 1와 같다. 이로써 역세척을 통하여 대추술을 막분리시에 효율적으로 운용할 수 있음을 알 수 있었다.

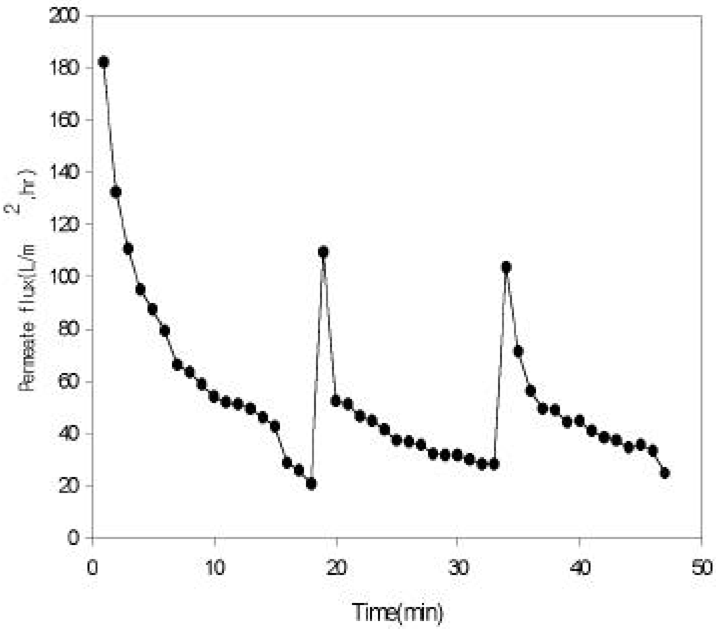


Fig. 1. Effects of back flushing and time on permeate flux of Jujube wine

나. 저장중 특성 변화

Scale-up 하여 처리된 대추술의 저장특성을 살펴 막분리에 의한 대추술의 고품질화 기술의 실용화 방안을 모색하였다. 실제 공장에서 쉽게 적용할수 있는 실온과 압력조건에서 scale-up화 하였다.

1) 색도

액상식품의 색도는 소비자의 구매요구를 좌우하는 중요한 성질이며 유통과 정중의 색의 변화는 중요한 품질지표가 되고 있다. 따라서 대추술을 막분리시에 저장중의 색의 변화를 살펴 보았다(Table 2).

막분리 색은 엷고 맑은 술이 되었으며 저장중에 Hunter L값은 감소하고 a와 b값은 약간 증가하였다.

2) 탁도

저장중 대추술의 탁도(660nm 에서의 흡광도)는 Table 3과 같이 막분리시에 크게 개선되어 0.006에서 저장 30일후 0.009로 거의 증가하지 않음이 관찰되었다. 이러한 탁도의 변화가 적은 것은 대추술내의 고분자 물질과 변패 미생물이 막분리 과정중에 대부분 제거되었기 때문으로 판단된다.

3) pH

저장기간에 따른 pH변화는 Table 4와 같다. 막분리시 저장전 4.3에서 저장후 4.4로 약간 증가하였다. 이로써 막분리한 대추술의 높은 저장성을 알수 있었다.

4) Total acidity

대추술을 막분리하여 저장시에 산도의 변화를 살펴보았다. 0.7%와 0.8%로 약간 증가하여 큰 산도 변화를 보이지 않았다(Table 5). 이는 막분리에 의해 대추술내에 대부분의 미생물이 제거되었기 때문으로 생각된다.

5) Alcohol

Table 6은 대추술을 막분리하여 저장시 저장기간에 따른 alcohol 함량의 변화를 나타낸 것이다. 저장기간중 알코올 12.0%에서 11.5%로 약간 감소하여 큰 변화를 나타내지 않았다.

6) Number of Yeast, Fungi, Bacteria

대추술을 막분리 전에 세균과 효모수는 120과 100이었으나 0.2㎛ pore size의 membrane으로 미세여과시에 효모와 세균이 전혀 검출되지 않아 완벽한 제균력을 지니고 있음을 알 수 있었고 보존성 또한 완전함을 알 수 있었다 (Table 7).

Table 2. Changes of Hunter L, a, b value in filtered jujube wine during the storage 4℃ and 25℃

storage time (day)	storage temp (℃)	Hunter		
		L	a	b
untreated		63.36	1.53	38.57
0		75.16	6.63	48.16
10	4	70.58	6.95	50.14
	25	68.24	7.16	52.46
20	4	61.87	6.45	56.91
	25	66.54	8.05	55.43
30	4	56.29	8.69	57.46
	25	57.46	8.38	53.75

Table 3. Changes of turbidity in filtered jujube wine during the storage at 4℃ and 25℃

storage time (day)	storage temp. (℃)	Turbidity (660㎚)
untreated		1.020
0		0.006
10	4	0.005
	25	0.007
20	4	0.005
	25	0.007
30	4	0.008
	25	0.009

Table 4. Changes of pH in filtered jujube wine during the storage at 4℃ and 25℃

storage time (day)	storage temp. (℃)	Turbidity (660㎚)
untreated		4.29
0		4.32
10	4	4.33
	25	4.35
20	4	4.38
	25	4.46
30	4	4.41
	25	4.46

Table 5. Changes of total acidity in filtered jujube wine during the storage at 4℃ and 25℃

storage time (day)	storage temp (℃)	Total Acid (%)
unteated		0.7
0		0.7
10	4	0.7
	25	0.7
20	4	0.8
	25	0.8
30	4	0.8
	25	0.8

Table 6. Changes of alcohol in filtered jujube wine during the storage at 4℃ and 25℃

storage time (day)	storage temp (℃)	Alcohol
unteated		11.5
0		12.0
10	4	12.0
	25	12.0
20	4	12.0
	25	11.5
30	4	11.5
	25	11.5

Table 7. Changes of viable cell number of total yeast and bacteria in filtered jujube wine during the storage at 4℃ and 25℃

storage time (day)	storage temp (℃)	Fungi & Yeast (per 1 ml)	Bacteria (per 1 ml)
untreated		100	120
0		0	0
10일	4	0	0
	25	0	0
20일	4	0	0
	25	0	0
30일	4	0	0
	25	0	0

제 7 장 결 론

첨단 막 분리 기술을 이용하여 과일주스 및 발효 식품의 고품질화 기술을 개발하여 산업화하기 위해서는 각 제품의 고품질화를 위한 공정 조건을 도출과 기술적인 방법을 확립해야 한다. 따라서 UF와 RO공정의 공정 조건을 확립하기 위해 청징 및 농축주스 제조에 있어 실험실 규모와 Pilot plant 규모의 공정 조건에 따라 실험을 행한 후 투과액의 투과 플럭스의 비교와 성분분석의 결과를 토대로 통계 패키지를 이용하여 최적 공정조건을 확립하고, 공정의 수율을 저해하는 fouling현상 제거를 위한 예측모델을 수립하여 효율적인 UF와 RO공정의 최적 공정 조건을 평가하여 공정의 타당성을 검토하고 다양한 제품의 개발에 관한 연구를 수행하기 위해, 세부과제인 「UF와 RO를 이용한 과실농축주스의 고품질화 기술개발」과 「막분리 기술을 이용한 발효식품의 고품질화」에 대해 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

가. 「UF와 RO를 이용한 과실농축주스의 고품질화 기술개발」과 관련된 연구개발 결과

막분리 기술을 적용하여 고품질의 과실 주스 가공 공정의 최적화 및 확립은 시급한 연구 과제라 사료되며 국내에서 많이 생산되고 있는 사과, 복숭아, 포도를 이용한 과실주스의 고품질화를 위해 공정조건과 막의 분획분자량에 따른 투과 플럭스와 투과액의 성분분석을 행하고 이에 따른 과실주스의 여과 특성을 고찰하여 과실주스 가공에 적합한 최적 조건을 수립하고자 하였으며 막오염 현상을 분석하고 막오염 모델을 적용하여 투과 플럭스를 예측하며, 나아가 이러한 자료를 근거로 산업화 공정에 적용할 수 있는 기초자료를 제시하고자 하였으며 그 결과는 다음과 같다.

사과 착즙액을 시료로 하여 압력의 변화에 따른 투과플럭스의 변화를 살펴보았는데 공정온도 20℃에서는 3L/m²hr에서 12.8L/m²hr로, 35℃에서는 4.7L/m²hr에서 16.2L/m²hr로, 50℃에서는 6.7L/m²hr 에서 17.3L/m²hr로 1bar에

서의 투과 플럭스와 3bar에서의 투과 플럭스를 비교한 결과 거의 4배 정도 증가함을 알 수 있었다. 사과 착즙액을 한외여과 시스템을 이용하여 청징하는 동안 공정온도에 따른 투과 플럭스의 변화는 공정온도가 높을수록 투과 플럭스도 증가하는 경향을 나타내었으며 시간의 변화에 따른 투과 플럭스의 변화는 청징 초기에는 투과플럭스가 감소하다가 일정 시간이 흐른 후 더 이상 회복되지 않음을 알 수 있었으며 공정압력이 증가함에 따라 투과 플럭스는 더욱 더 급격히 감소됨을 관찰할 수 있었고 특히 공정압력 3bar, 공정온도 50℃의 조건에서 수행한 경우 초기의 투과 플럭스와 비교했을 때 투과 플럭스가 급격히 감소함을 알 수 있었다. 한외여과막을 통과한 사과 주스의 청징화를 검토하고자 막 투과액의 Brix, Titratable acidity, Turbidity를 분석 비교하였는데 Brix, Titratable acidity는 막 내에 보유되어 있는 증류수에 희석되어 약간 낮거나 비슷하였지만 Turbidity는 전 공정 조건에 걸쳐 월등히 나아짐을 알 수 있었다. 역삼투 시스템을 이용한 사과주스의 농축의 경우 공정압력에 따른 투과플럭스의 변화는 압력이 상승함에 따라 투과플럭스는 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 공정온도에 따른 투과플럭스의 변화는 공정압력이 35bar인 경우, 온도를 20℃에서 40℃로 증가함에 따라 투과플럭스도 13.6L/m²hr에서 18.6L/m²hr로 증가하였다. 사과주스에 대해 한외여과와 농축공정의 경우pilot plant규모로 실험을 수행한 결과 사과주스의 경우 실험실 규모와 pilot plant규모로 한외여과 했을 때 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant규모에서 30배 정도 커짐을 알 수 있었으며 역삼투 농축했을 경우 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant규모에서 2배 정도 커짐을 알 수 있었다.

한외 여과 시스템을 이용하여 복숭아 주스의 청징화했을 경우 공정압력에 따른 투과플럭스의 변화를 살펴보았는데 공정온도 20℃에서 공정압력이 1에서 3bar로 높아짐에 따라 투과 플럭스도 2.34L/m²hr에서 10.7L/m²hr으로 증가하는 경향을 나타내었고, 공정온도에 따른 투과 플럭스의 변화는 공정온도가 높을수록 투과 플럭스도 증가하는 경향을 나타내었다. 시간에 따른 투과플럭스의 변화는 공정압력과 공정온도가 높을수록 투과플럭스가 높게 나타났으며 시간

이 경과함에 따라 투과 플럭스가 감소하다가 더 이상 회복되지 않음을 알 수 있었으며 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. 한외여과막을 통과한 복숭아 주스의 청징화를 검토하고자 막 투과액의 Brix, Titratable acidity, Turbidity를 분석 비교하였다. Brix, Titratable acidity는 약간 낮거나 비슷하였지만 Turbidity는 전 공정 조건에 걸쳐 월등히 나아짐을 알 수 있었다.

복숭아 주스를 pilot plant 규모로 한외여과와 역삼투 농축했을 경우도 사과주스와 유사하게 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 증가하였고 투과 플럭스의 량은 한외여과 pilot plant 규모에서는 20배 정도, 역삼투 농축의 경우는 2 3배 정도 커짐을 알 수 있었다.

막의 분획 분자량을 달리하여 포도주스의 청징화에 있어 투과 플럭스를 고찰하였는데 한외여과(MWCO 30KD, 50KD)와 정밀여과(0.1㎛, 0.2㎛)로 청징화 공정을 수행하였으며 공정 변수로 작용할 수 있는 압력, 온도를 달리하여 투과 플럭스의 변화를 살펴보았다. 한외여과와 정밀여과의 막을 비교했을 때 정밀여과막이 다소 많은 투과플럭스를 보였는데 이는 세공크기가 큰 경우에 투과 플럭스가 높은 일반적인 경우와 일치한다.

포도주스 청징화에 있어 압력의 변화에 따른 투과 플럭스의 변화를 살펴보았는데 압력이 증가함에 따라 2 3배 정도 투과 플럭스가 높게 나타났으며 대체적으로 3.5bar의 압력에서 높은 투과 플럭스를 보였다. 또한 공정온도에 따른 투과 플럭스 변화를 살펴본 것으로 온도가 상승할수록 시료의 점도 감소와 확산 계수의 증가로 인하여 투과 플럭스는 증가하는 경향이었지만 공정압력보다는 투과플럭스에 미치는 영향이 적다는 것을 알 수 있었다. 한외여과 시스템을 이용하여 청징하는 동안 시간의 변화에 따른 투과 플럭스의 변화를 나타낸 것으로 청징 초기에는 투과플럭스가 감소하다가 일정 시간이 흐른 후 더 이상 회복되지 않음을 알 수 있었고 공정압력이 증가함에 따라 투과 플럭스는 더욱 더 급격히 감소됨을 알 수 있었으며 특히 공정압력 2.0bar의 조건

에서 수행한 경우 공정온도에 관계없이 초기의 투과 플럭스가 증가하다가 감소하는 경향을 보였는데 이는 투과플럭스 감소 현상이 공정온도보다는 공정압력에 영향을 더 많이 받으며 고압에서보다 fouling 현상이 서서히 일어나기 때문이라 생각된다. 포도 주스의 청징화 정도를 검토하고자 시료와 투과액의 성분특성을 비교하였다. 막을 통과한 투과액의 청징 정도를 검토한 결과 청징 전 후의 당도, 산도는 비슷한 수준이었고 탁도는 월등히 개선됨을 알 수 있었다. 청징화된 포도주스를 역삼투 시스템을 이용하여 농축하였으며 공정압력에 따른 투과 플럭스의 변화는 압력에 상승함에 따라 투과 플럭스는 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었으며 포도주스 농축시 공정온도에 따른 투과 플럭스의 변화는 공정압력이 35bar인 경우, 온도를 20℃에서 40℃로 증가함에 따라 투과 플럭스도 13.6L/㎡hr에서 18.6L/㎡hr로 증가하였다. 포도주스를 pilot plant 규모로 한외여과 했을 때의 결과로서 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 직선적으로 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant 규모에서 25 30배 정도 커짐을 알 수 있었다. pilot plant 규모로 농축공정의 경우 압력과 온도가 상승함에 따라 투과 플럭스는 모두 증가하였고 투과 플럭스의 량은 pilot plant 규모에서 1.5 2.5배 정도 커짐을 알 수 있었다.

나. 「막분리 기술을 이용한 발효식품의 고품질화」과 관련된 연구개발 결과

식품에서 막분리 기술은 상 변화없이 조작이 가능하고, 에너지를 절감할 수 있으며, 가열하지 않으므로 가열취의 발생을 방지하고, 색소의 분해 및 식품갈변등이 일어나지 않으므로 제품의 품질 및 영양가의 손실을 최대한 방지 할 수 있다. 따라서 이러한 막분리 기술을 액젓, 감식초, 대추술에 응용하여 공정압력, 공급액 온도, 시간이 투과플럭스에 미치는 영향을 살펴보았으며, 그에 따른 주요성분변화를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

우리나라 전통식품으로서 대표적인 김치에 필수적으로 첨가되고 있는 부원료인 액젓의 고품질화 및 저염액젓의 생산을 위하여 막분리 기술을 도입하였다. 한외여과막을 이용하여 액젓을 청징시 공급액의 온도가 높을수록 공급

압력이 높을수록 투과유속이 증가하며, 온도가 높을수록, 투과플럭스 증가율도 높아지는 경향을 보여주었다. pH와 염농도는 시료액젓과 차이가 나지 않았고, 탁도의 경우 시료가 0.431-0.649였으나 막투과액은 0.177-0.342범위로 상당히 낮아졌다. 청징화된 액젓의 주요 아미노산으로는 arginine, glutamic acid, alanine, threonine, lysine, valine, Isoleucine등의 순이었으며, 총량은 3.192㎎였다. 청징된 액젓을 4℃에 보관하면서 2개월 후에 색도를 측정하여 본 결과 L값은 모든 시료에서 커졌으며, 염농도가 높을수록 L값의 증가량이 더 크게 나타났다.

감식초의 고품질화를 위한 한외여과 시스템을 구성하고, 그 결과 처리후 감식초의 색도, pH, 총산, 유기산등 주요성분의 변화를 조사였다. 투과액의 Hunter L값은 처리전에 비해 증가한 반면 a,b값은 낮아진 것으로 나타났다. 여과한 감식초의 총산 함량, 환원당, 당도는 감소했고, pH의 변화는 거의 없었다. 감식초의 한외여과후 탁도는 상당히 낮아졌고, 수용성 탄닌의 함량은 약간 낮아졌다. 또한 공정압력과 온도는 탁도 및 수용성 탄닌에 영향을 주지 않았고, 0.2 μ pore size membrane 이 50Kdalton의 것에 비해 회수율이 높았다. acetic acid 와 lactic acid의 함량은 낮아졌고, 공정압력과 온도에 큰영향을 받지 않았다.

0.2 μ와 50KD의 hollow-fiber module을 사용하여 대추술을 여과시에 시간에 따른 투과플럭스의 변화는 초기 10분 경과시까지 급속히 저하되었으며, 공정압력이 높을수록 투과유속이 증가하였다. 막을 투과한 대추술의 색은 L값이 증가하고 b값이 감소하여 밝고 엷어졌으며, 탁도는 크게 낮아져 청징되었다. 또한 pH, 알코올, 총산 및 당도는 같거나 약간 낮아졌으며, 유기산과 유리당은 80%이상 회수되었다. 관능검사결과 대추술을 미세여과와 한외여과시 색은 맑고 밝으며 연하여지나 오히려 선호도가 좋은 것으로 나타났으며, 맛과 향은 시판제품에서 강하게 느끼던 화독내가 적고 무처리 발효주와 비슷한 맛과 향을 보여줘 미세여과와 한외여과법이 기존의 여과와 가열살균법에 비하여 관능적 품질을 개선시킬 수 있음을 보여주었다.

대추술의 Scale-up에서는 투과플럭스의 감소를 해결하고자 역세척 방법을 모색하였다. 대추술의 저장중 Hunter L값은 감소하였고, Hunter a와 b값은 증가하였다. alcohol은 약간 감소하였고, pH, total acid는 증가하였다. Turbidity는 변화가 없었고, yeast, fungi, bacteria는 저장중 발견되지 않았다.

참 고 문 헌

1. Lucynth H. Kerr, Robert C. Wiley, and Ming-Jen Sheu, Solid-liquid Extraction of Mushroom Solids and Concentration by Reverse Osmosis, J. Food Sci., 50 : 1300 1305, 1985
2. M. Dornier, M. Decloux, A. Lebert and G. Trystram, Application to raw cane sugar clarification, J. Food Process Engineering, 17 : 73 92, 1994
3. Zer Ran Yu and Been Huang Chiang, Passion Fruit Juice Concentration by Ultrafiltration and Evaporation, J. Food Sci., 51(6) : 1501 1505, 1986
4. **강현아**, **장규섭**, **민용규**, **최용희**, **미세여과와 한외여과를 이용한 대추술의 고품질화**, Korean J. Food Sci. Tech., 30(5) : 1146 1151, 1998
5. P. J. Fellers, R. D. Carter, and G. de Jager, Influence of Limonin on Consumer Preference of Processed Grapefruit Juice, J. Food Sci., 52(3) : 741 743, 1987
6. Ronald E. Wrolstad, Mina R. McDaniel, Robert W. Durst, Nancy Micheals, Keith A. Lampi, and Edward G. Beaudry, Composition and Sensory Characterization of Red Raspberry Juice Concentrated by Direct-Osmosis or Evaporation, J. Food Sci., 58(3) : 633 637, 1993
7. Kun-Pei Kuo and Munir Cheryan, Ultrafiltration of Acid Whey in a Spiral-Wound Unit : Effect of Operating Parameters on Membrane Fouling, J. Food Sci., 48 : 1113 1118, 1983
8. Atsuo Watanabe, Shoji Kimura and Susumu Kimura, Flux Restoration of Reverse Osmosis Membranes by Intermittent Lateral Surface Flushing For Orange Juice Processing, J. Food Sci., 43 : 985 988, 1978
9. O. Padilla-Zakour and M. R. McLellan, Optimization and Modeling of Apple Juice Cross-Flow Microfiltration with a Ceramic Membrane, J.

Food Sci., 58(2) : 369 388, 1993

10. **김세권, 변희국, 이환근, 하진환, 중공사 막반응기에서 단백질용액의 한외여과시 유출속도에 미치는** Fouling**의 영향, 한국생물공학회지**, 9(5) : 483 491, 1994

11. **우건조, 생리활성물질과 식품산업 신가공기술-막분리공정을 중심으로, 식품과학과 산업**, 31(3) : 18 29, 1998

12. S. Kallithraka, J. Bakker, and M. N. Clifford, Effect of pH on Astringency in Model Solutions and Wines, J. Agric. Food Chem., 45 : 2211 2216, 1997

13. Juan J. Mangas, Belen Suarez, Anna Picinelli, Javier Moreno, and Domingo Blanco, Differentiation by Phenolic Profile of Apple Juices Prepared According to Two Membrane Techniques, J. Agric. Food Chem., 45 : 4777 4784, 1997

14. V. P. Maier and D. L. Dreyer, Citrus Bitter Principles IV. ccurrence of Limonin in Grapefruit Juice

15. S. K. Su, J. C. Liu, and R. C. Wiley, Cross-flow Microfiltration with Gas Backwash of Apple Juice, J. Food Sci., 58(3) : 638 641, 1993

16. M. J. Sheu, R. C. Wiley, and D. V. Schlimme, Solute and Enzyme Recoveries in Apple Juice Clarification using Ultrafiltration, J. Food Sci., 52(3) : 732 736, 1987

17. E. Hernandez, C. S. Chen, J. Johnson, and R. D. Carter, Viscosity Changes in Orange Juice After Jltrafiltration and Evaporaion, J. Food Engineering, 25 : 387 396, 1995

18. Diana T. Constenla and Jorge E. Lozano, Effect of ultrafiltration on concentrated apple juice colour an turbidity, International Journal of Food Sci. and Technol., 30 : 23 30, 1995

19. G. M. Sapers, Chitosan Enhances Control of Enzymatic Browning in Apple and Pear Juice by Filtration, J. Food Sci., 57(5) : 1192

1193, 1992

20. Benjamin G. Medina and Albert Garcia III, Concentration of Orange Juice by Reverse Osmosis, J. food Process Engineering, 10 : 217 230, 1988

21. Marcus R. Hart, Keng C. Ng, Peter F. Hanni and Charles C. Huxsoll, Effect of enzymes on Microfiltration of Apricot Puree, J. Food Process Engineering, 17 : 19J. Food Process Engineering32, 1994

22. Hunter T. Chua, M. A. Rao, T. E. Acree and D. G. Cunningham, Reverse osmosis concentration of apple juice : Flux and Flavor retention by cellulose acetate and polyamide memberanes, J. Food Process Engineering, 9 : 231J. Food Process Engineering245, 1987

23. **전명석**, **김재진**, **장문석**, **막여과 시스템에서의 막오염 현상과 제어방안**, **화학공업과 기술**, 15(3) : 196 203, 1997

24. Munir Cheryan and K. P. Nuo, Hollow Fibers and Spiral Wound Modules for Ultrafiltration of Whey : Energy Consumption and Performance, J. Dairy Sci., 67(7) : 1406 1413, 1984

25. R. L. Thomas, J. L. Gaddis, P. H. Westfall, T. C. Titus, and N. D. Ellis, Optimization of Apple Juice Production by Single Pass Metallic Membrane Ultrafiltration, J. Food Sci., 52(5) : 1263 1266, 1987

26. Wen C. Tzeng and Robert R. Zall, Polymers Decrease Cleaning Time of an Ultrafiltration Membrane Fouled with Pectin, J. Food Sci., 55(3) : 873 874, 1990

27. M. P. Belleville, J. M. Beillouet, B. Tarodo de La Fuente and M. Moutounet, Fouling Colloids During Microporous Alumina Membrane Filtration of Wine, J. Food Sci., 57(2) : 396 400, 1992

28. A. Bayindirli, F. Yildiz, and M. Ozilgen, Modeling of Sequential Batch Ultrafiltration of Red Beet Extract, J. Food Sci., 53(5), 141 8 1422, 1988

29. R. Ben Amar, B. B. Gupta, and M. Y. Jaffrin, Apple Juice Clarification using Mineral Membranes : Fouling Control by Backwashing and Pulsating Flow, J. Food Sci., 55(6) : 1620 1625, 1990

30. D. N. Lee adn R. L. Merson, Examination of Cottage Cheese Whey Proteins by Scanning Electron Microscopy : Relationship to Membrane Fouling During Ultrafiltration, J. Dairy Sci., 58(10) : 1423 1432

31. D. N. Lee and R. L. Merson, Chemical Treatments of Cottage Cheese Whey to Reduce Fouling of Ultrafiltraion Membranes, J. Food Sci., 41 : 778 786, 1976

32. Rami Snir, Philip E. Koehler, Kevin A. Sims, and Louise Wicker, pH and Cation Influence Permeability of Marsh Grapefruit Pectinesterase on Polysulfone Ultrafiltration Membrane, J. Agric. Food Chem., 43 : 1157 1162, 1995

33. T. J. Kennedy, R. L. Merson and B. J. McCoy, Improving Permeation Flux by Pulsed Reverse Osmosis, Chemical Engineering Sci., 29 : 192 7 1931, 1974

34. Atsuo Watanabe, Shoji Kimura and Susumu Kimura, Flux Restoration of Reverse Osmosis Membranes by Intermittent Lateral Surface Flushing for Orange Juice Processing, J. Food Sci., 43 : 985 988, 1978

35. T. J. Kennedy, R. L. Merson and B. J. McCoy, Improving Permeatin Flux by Pulsed Reverse Osmosis, Chemical Engineering Sci., 29 : 192 7 1931, 1974

36. Jan L. Nilsson, Fouling of an ultrafiltration membrane by a dissolved whey protein concentrate and some whey proteins, J. Membrane Sci., 36 : 147 160, 1988

37. M. Turker and J. Hubble, Membrane Fouling in a Constant-Flux Ultrafiltration Cell, J. Membrane Sci., 34 : 267 281, 1987

38. Pierre Aimar, Semia Baklouti and Victor Sanchez, Membrane-Soulte

Interactions : Influence on Pure Solvent Transfer during Ultrafiltration, J. Membrane Sci., 29 : 207, 1986

39. A. Suki, A. G. Fane and C. J. D. Fell, Modeling Foulgin Mechanisms in Protein Ultrafiltration, J. Membrane Sci., 27 : 181 193, 1986

40. A. Suki, A. G. Fane and C. J. D. Fell, Flux Decline in Protein Ultrafiltration, J. Membrane Sci., 21 : 269 283, 1984

41. Michael W. Chudac다 and Anthony G. Fane, The Dynamics of Polarisation in Unstirred and Stirred Ultrafiltration, J. Membrane Sci., 21 : 145 160, 1984

42. H. Reihanian, C. R. Robertson and A. S. Michaels, Mechanisms of Polarization and Fouling of Ultrafiltration Membranes by Proteins, J. Membrane Sci., 16 : 237 258, 1983

43. Leos J. Zeman, Adsorption Effects in Refection of Macromolecules by Ultrafiltration Membranes, J. Membrane Sci., 15 : 213 230, 1983

44. A. G. Fane, C. J. D. Fell and A. G. Waters, Ultrafiltration of Protein Solutions through Partially Permeable Membranes-The Effect of Adsorption and Solution Environment, J. Membrane Sci., 16(211 224, 1983

45. A. G. Fane, C. J. D. Fell and A. Suke, The Effect of pH and Ionic Environment on the Ultrafiltration of Portein Solutions with Retentive Membranes, J. Membrane Sci., 16 : 195 210, 1983

46. E. Matthiasson, The Role of Macromolecular Adsorption in Fouling of Ultrafiltration Membranes, J. Membrane Sci., 16, 23 36, 1983

47. Brent D. Mitchell and William M. Deen, Theoretical Effects of Macromolecule Concentration and Charge on Membrane Rejection Coefficients, J. Membrane Sci., 19 : 75 100, 1984

48. Nikolaos A. Peppas and David L. Meadows, Macromolecular Structure and Solute Diffusion in Membranes : An Overview of Recent Theories, J. Membrane Sci., 16 : 361 377, 1983

49. M. J. van der Wal and I. G. Racz, Mass Transfer in Corrugated-Plate Membrane Modules. I. Hyperfiltration Experiments, J. Membrane Sci., 40 : 243 260, 1989

50. G. B. van den Berg and C. A. Smolders, The Boundary-Layer Resistance Model for Unstirred Ultrafiltration. A New Approach, J. Membrane Sci., 40 : 149 172, 1989

51. Donald A. Drew and Jeffrey A. Schonberg and Georges Belfort, Lateral Inertial Migration of a Small Sphere in Fast Laminar Flow through a Membrane Duct, Chemical Engineering Sci., 46(12) : 3219 3224, 1991

52. T. C. Swafford, New concepts for juice concentration use centrifugation and membrane filtration, Food Engineering, 55(4) : 153 154, 1983

53. F. Cormier, R. Couture, C. B. Co, T. Q. Pham, and V. H. Tong, Properties of Anthocyanins from Grape Cell Culture, J. Food Sci., 62(2) : 246 248, 1997

54. H. H. Baek, K. R. Cadwallader, E. Marroquin, and J. L. Silva, Identification of Predominant Aroma Compounds in Muscadine Grape Juice, J. Food Sci., 62(2) : 249 252, 1997

55. Magdalena Lopez-Barajas, Araceli Viu-Marco, Elvira Lopez-Tamames, Susana Buxaderas, and M. Carmen de la Torre-Boronat, Foaming in Grape Juices of White Varieties, J. Agric. Food Chem., 45 : 2526 2529, 1997

56. Conxita Lao, Elvira Lopez-Tamames, Rosa M. Lamuela-Raventos, Susana Buzaderas, and M. Del Carmen de la Torre-Boronat, Pectic Enzyme Treatment Effects on Quality of White Grape Musts and Wines, J. Food Sci., 62(6) : 1142 1149, 1997

57. Petr Dejmek, Bo Funeteg, Bengt Hallstrom and Lennart Winge, Turbulence Promoters in Ultrafiltraion of Whey Protein Concentrate, J. Food Sci., 39 : 1014 1017, 1974

58. Simon C. M. Kwok, Harvey T. Chan Jr., T. O. M. Nakayama and John E. Brekke, Passion Fruit Starch and Effect on Juice Viscosity, J. Food Sci., 39 : 431 433, 1974

59. P. D. Hoagland, G. Konja, and M. L. Fishman, Component Analysis of Disaggregation of Pectin During Plate Module Ultrafiltration, J. Food Sci., 58(3) : 680 687, 1993

60. A. Voilley, C. Lamer, P. Dubois, and M. Feuillat, Influence of Macromolecules and Treatments on the Behavior of Aroma Compounds in a Model Wine, J. Agric. Food Chem., 38 : 248 251, 1990

61. Gakahiro Kawakatsu, Toshiaki Kobayashi, Yoh Sano, and Mitsutoshi Nakajima, Clarification of Green Tea Extract by Microfiltration and Ultrafiltration, Biosci. Biotech. Biochem., 59(6) : 1016 1020, 1995

62. F. V. Kosikowski and V. V. Mistry, Microfiltration, Ultrafiltration, and Centrifugation Separation and Sterillzation Processes for Improving Milk and Cheese Quality, J. Dairy Sci., 73 : 1411 1419, 1990

63. D. W. Hensley, J. T. Lawhon, C. M. Cater and K. F. Mattil, A Study of Factors Affecting Membrane Performance during Processing of Cottonseed Protein Extracts by Ultrafiltration, J. Food Sci., 42(3), 812 820, 1977

64. Benny E. Knuckles, Richard H. Edwards, Raymond E. Miller, and George O. Kohler, Pilot Scale Ultrafiltration of Clarified Alfalfa Juice, 45 : 730 734, 1980

65. P. L. Spangler, L. A. Jensen, C. H. Amundson, N. F. Olson, and C. G. Hill, Ultrafiltered Gouda Cheese : Effects of Preacidification, Diafiltration, Rennet and Starter Concentration, and Time to Cut, J. Dairy Sci., 74 : 2809 2819, 1991

66. M. C. Dale, M. R. Okos, and P. Nelson, Concentration of Tomato Products : Analysis of Energy Saving Process Alternatives, 47 : 185

3 1858, 1982

67. 허상선, 주길재, 장규섭, 최용희, 역삼투막 공정을 이용한 사과쥬스 농축 시 겔층형성의 특성, Food Engineering Progress, 2(2) : 144 150, 1998

68. 염경호, 김우식, 한외여과에서 농도분극층의 물질전달 특성 해석[I]-삼투압 모델과 경계층저항 모델의 비교, 한국공학, 31(6) : 813 823, 1993

69. 김우식, 염경호, 이호원, 이충수, Dextran 용액의 한외여과에서 농도분극 및 막 투과 Flux, 한국화학공학, 25(6) : 593 600, 1987

70. S. Vigneswaran and Wong Yen Kiat, Detailed Investigation of Effects of Operating Parameters of Ultrafiltration Using Laboratory-Scale Ultrafiltration Unit, Desalination, 70 : 299 316, 1988

71. J. W. Hunt, C. J. Brouckaert, J. D. Raal, K. Treffry-Toatley and C. A. Buckley, The Unsteady-State Modelling of Cross-Flow Microfiltration, Desalination, 64 : 431 442, 1987

72. V. G. J. Rodgers and R. E. Sparks, Effect of transmembrane pressure pulsing on concentration polarization, J. Membrane Sci., 68 : 149 168, 1992

73. A. G. Fane and C. J. D. Fell, A Review of Fouling and Fouling Control in Ultrafiltration, Desalination, 62 : 117 136, 1987

74. G. Crozes, C. Anselme and J. Mallevialle, Effect of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membranes, J. Membrane Sci., 84 : 61 77, 1993

75. B. B. Gupta, P. Blanpain and M. Y. Jaffrin, Permeate flux enhancement by pressure and flow pulsations in microfiltration with mineral membranes, J. Membrane Sci., 70 : 257 266, 1992

76. C. D. Bertram, M. R. Hoogland, H. Li, R. A. Odell and A. G. Fane, Flux enhancement in crossflow microfiltration using a collapsible-tube pulsation generator, J. Membrane Sci., 84 : 279 292, 1993

77. V. G. J. Rodgers and R. E. Sparks, Reduction of Membrane Fouling in

the Ultrafiltration of Binary Protein Mixtures, AIChE Journal, 37(10) : 1517 1528, 1991

78. 농림수산부, 97과실 및 채소류 가공현황, 1998

79. 김건규 등, 포도, 심기부터 판매까지, 1995, p310-311, 농민신문사,

80. 이광연, 고광출, 이재창, 유영산, 김선규, 앞으로의 포도재배, 대한교과서 주식회사, 1985, 서울

81. A. S. GRANDISON, M. J. LEWIS, Separation Process in the Food and Biotechnology Industries : Principle and Application, 1996

82. 막분리 기초. 한국막학회편, 1996, p157-158

83. UF에 의한 유업용 농축시스템 개발에 관한 최종보고서, 통상산업부, 1996, p151

84. 韓國沿近海 有用魚類圖鑑. 국립수산진흥원. (1994)

85. 식품성분표. 제5개정판 농촌생활연구소. (1996)

86. 食品公展. 韓國食品工業協會. (1997)

87. 車庸準, 李應昊 : 미생물을 이용한 저식염 멸치젓의 속성발효에 관한 연구. 1. 젓갈에서 분리한 단백질분해균 및 단백질분해효소의 생화학적 특성. Bull. Korean fish. Sci. 22(5), 363-369 (1989)

88. 金章亮, 韓鳳浩, 李根泰, 趙德濟, 金世權, 金洙賢 : 酵素를 利用한 정어리 液化蛋白質 濃縮物의 製造 및 利用에 關한 硏究. Bull. Korean fish. Sci. 12(3), 143-153 (1979)

89. 金炳三, 朴相珉, 崔秀逸, 金鳳浩 : 어장유의 속성발효와 동력학적 고찰. 한국수산학회지 19(1), 10-19 (1986)

90. 구재근, 김영명, 이영철, 김동수 : 속성 정어리 액젓의 정미성분. 한국수산학회지. 19(1), 10-19 (1990)

91. 이응호, 지승길, 안창범, 김진수 : 속성정어리 간장 엑스분의 가공조건 및 정비성분에 관한 연구. 한국수산학회지. 21(1), 51-66 (1988)

92. C.M.Mohr : Membrane application and research in food processing. NDC (1988)

93. 변유량 : 신분리 공정의 식품공업에의 응용. 식품과학, 20(2):4-10

(1987)

94. 全在根, 張奎燮, 李鍾旭 : 食品加工機械學. 鄕文社, p127-130 (1996)

95. 木村進 : 90年代の 食品加工技術. p138-156 (1991)

96. 赤星亮一 외 : 新しい 食品加工技術 と 裝置. p143-157. 産業調査會.

97. R.L.Thomas, C.T.Cordle, L.G.Criswell, P.H.Westfall, and S.F. Barefoot : Selective Enrichment of Protein Using Formed-in-Place Membranes, J. Food Sci., 57(4):1002-11005 (1992)

98. F.A.Glovor : Ultrafiltration and reverse osmosis for the dairy industry. The National Institute for research in dairying, reading, England (1985)

99. W.David Desslie and Munir Cheryan : Fractionation of Soy Protein Hydrolysates using Ultrafiltration Membranes, J. Food Sci., 57(2):411-413(1991)

100. Zer Ran Yu, Been Huang Chiang and Lucy Sun Hwang : Retention of passion fruit juice compounds by ultrafiltration. J. Food Sci., 51(3):841-844 (1986)

101. 福谷敬三, 小川造史 : 逆浸透法による 果汁の 濃縮 と 果汁成分の 膜透過性. 日本食品工業學會誌, 30(12):709-715 (1983)

102. Zer Ran Yu, and Been Huang Chiang : Passion fruit juice concentration by ultrafiltration and evaporation. J. Food Sci., 1(6): 1501-1505 (1986)

103. R.BenAmar, B.B.Gupta, and M.Y.Jaffrin : Apple juice clarification using mineral membranes ; fouling control by backwashing and pulsalting flow. J. Food Sci., 55(6):1620-1625 (1990)

104. 허상선 : 막분리기술을 이용한 사과쥬스 농축의 최적화. 경북대학교 박사학위 논문. (1994)

105. D.E.Kirk, M.W.Montgomery and M.G.Kortekaas : Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration. J. Food Sci. 48:1663-1666 (1983)

106. M.P.Belleville, J.M.Brillouet, B.Tarodo De La Fuente, and M.Moutounet : Fouling colloids during microporous alumina membrane filtration of wine. J. Food Sci., 57(2):396-400 (1992)

107. Spices,T.R. and D.C.Chamber. : Spectro-photometeric analysis of amino acid and peptides with their copper salt. J. Biol. Chem 19(1), 787 797 (1951)

106. Vernon C.Witte, Gary F.Krause and Milton E.Bailey. : A new extraction method for determing 2-thiobarbituric acid values of fork and beef during storage. J. Food Sci. 35 (1970)

107. **韓國의 젓갈 - 그 原料와 製品**. **한국식품개발연구원**. (1990)

108. Terrell, R.N : Reducing the sodium content of processed meats. Food Technol, 37(7), 66 71 (1983)

109. **車庸準**, **李應昊** : **低食鹽 水産醱酵食品의 加工에 관한 硏究**. 18(3), 206 213 (1985)

110. **이재성** : **멸치젓의 질산염**, **아질산염 및 질산아민의 분석**. Korean J. Food Sci. Technol. 14(2), 184 186 (1982)

111. **수산물의 종류별 아미노산 함량과 그 조성에 관하여**. **국립수산진흥원 연구보고** 4**호**, 251 261 (1993)

112. **朴春奎** : **멸치액젓의 맛成分組成 및 品質標準化에 관한 硏究**. Korean J. Food Sci. Technol. 27(4), 471 477. (1995)

113. **李應昊**, **成洛珠** : **꼴두기젓의 呈味成分**. Korean J. Food Sci. Technol. 9(4), 255 263 (1977)

114. **李應昊** , **吳光秀**, **李泰憲**, **安昌範** , **車庸準** : **시판젓갈류의 지방산 조성** : Korean J. Food Sci. Technol. 18(1), 42 47. (1986)

115. **김동수**, **小泉千秋**, **정보영**, **조길석** : **멸치액젓의 가온숙성중 지질함량 및 지방산 조성의 변화**. Bull. Korean fish. Sci. 27(5), 469-475. (1994)

116. **車庸準**, **朴香淑** , **趙舞榮**, **李應昊** : **低鹽멸치젓의 加工**, **韓水志** 16(4),

363 367, (1983)

117. **李應昊, 金世權, 錢重均, 金洙賢, 金程均 : 멸치젓의 程味成分, 釜水大研報**. 22(1), 13 18, (1982)

118. **李康鎬 : 젓갈숙성중의 魚肉蛋白質分解에 關한 研究. 釜水大研報**. 8(1), 52 57, (1968)

119. Peri.C. and Dunkely, W.L. : Dynamic turbulence promotion in reverse osomosis processing of liquid foods. J. Food Sci. 36(25) (1971)

120. A.Bayindirli, F.Yildiz, and M.Ozilgen : Modeling of sequential batch ultrafiltration of red beet extract, J. Food Sci., 53(5):1418-1422 (1988)

121. Been Huang Chiang and Zer Ran Yu : Fouling and flux restorating of ultrafiltration of passion fruit juice. J. Food Sci., 52(2): 369 (1987)

122. **木村尙史 : 膜分離技術に ついて. 日本食品工業學會誌**, 27(1):43 (1980)

123. Isiki, T.Watanabe and T. Kinumaki : Studies on "Liquified fish protein"-IV. Examination of processing conditions for industrial production. Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab. No. 59. 81 99 (1968)

124. M.J.Sheu, R.C.Wlly and D.V.Schlimme : Solute and Enzyme Recoveries in Apple juice Clarification using Ultrafiltration. J. Food Sci., 52(3): 732-736 (1987)

125. O.I.Padilla and M.R. Mclellan : Molecular Weight Cut-off of Ultrafiltration Membranes and the Quality and Stability of Apple juice. J. Food Sci., 54(5): 1250-1254 (1989)

126. Yoon, S.J. and Jang, M.S. 1994. Study on Traditional Folk Wine of Korea. Korean J. Dietary culture, 9(4): 314-367

127. Lee, C.H. and Kim, G.M. 1995. Determination of the Shelf-life of

Pasteurized korean Rice Wine, Yakju, in Aseptic Packaging. Korean J. Food Sci Technol., 27(2): 156-163

128. Kang, M.Y., Park, Y.S., Mok, C.K and Chang H.G. 1998. Improvement of Shelf-life of Yakju by Membrane Filtration. Korean J. Food Sci. Technol., 30(5): 1134-1139

129. Lee, C.Y., Kim, T.W and Sung, C.K 1996. Studies on the Souring of Hansan Sogokju(Korean Traditional Rice Wine). Korean J. Food Sci. Technol., 28(1): 117-121

130. Chang, K.J. and Yu, T.J. 1981. Studies on the Components of Sokokju, and Commercial Yakju. Korean J. Food Sci. Technol., 13(4): 307-313

131. Lee, C.H., Lee, H.D., Kim, J.Y. and Kim, K.M. 1989. Sensory Quality Attributes of Takju and Their Changes During Pasteurization. Korean J. Dietary culture, 4(4): 405-410

132. Lee, C.H., Tae, W.T., Kim, G.M. and Lee, H.D. 1991. Studies on the Pasteurization Conditions of Takju. Korean J. Food Sci. Technol., 23(1): 44-51

133. Kim, H.S., Yang, Y.T., Jung, Y.H., Koh, J.S. and Kang, Y.J. 1992. Clarification of Foxtail Millet Wine. Korean J. Food Sci. Technol., 24(1): 101-106

134. Lee, D.S., Park, H.S., Kim, K., Lee, T.S. and Noh, B.S. 1994. Physicochemical Characteristics of Korean Folk Sojues. Korean J. Food Sci. Technol., 26(5): 649-654

135. 한국막학회. 1996. 막분리(기초). 자유아카데미.

136. 한국막학회. 1996. 막분리(응용). 자유아카데미.

주　　의

1. **이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.**

2. **이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.**

3. **국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.**