

## 막분리 기술이 감식초의 품질에 미치는 영향

김삼순 · 강현아 · 장규섭  
충남대학교 식품공학과

### Effect of Membrane Separation on Persimmon Vinegar Quality

Sam-Sun Kim, Hyun-Ah Kang and Kyu-Seob Chang

Department of Food Science and Technology, Chungnam National University

#### Abstract

The more having interest in healthy and functional food with improvement of living standard, the more consumption of persimmon vinegar could be increased. To produce the persimmon vinegar with higher quality, it was studied on the changes of color, pH, total acid, turbidity and organic acid of the persimmon vinegar by using membrane separation system. Hunter L value of the filtered samples was higher than that of untreated samples, while Hunter a and b value of the treated samples were lower than those of untreated samples. And,  $\Delta E$  value in the 50 K dalton pore size membrane was larger than that of 0.2  $\mu\text{m}$ . The value of pH was not changed after filtration. Retention percentages of reducing sugar and total acid were more than 80%. Turbidity was remarkably decreased and soluble tannin was decreased. Retention percentages of acetate and lactate of filtered persimmon vinegar were 80% or more.

Key words: membrane separation, persimmon vinegar, high quality

## 서 론

막분리 기술은 식품산업의 광범위한 응용분야에 사용될 수 있는 분리기술로서 재래의 증발, 여과, 원심분리, 추출 등의 단위조작을 대체할 수 있는 효율적인 분리기술로 분리공정의 합리화 뿐만 아니라 고품질의 제품생산 및 신제품의 개발도 가능할 것으로 기대되고 있는 기술이다(전재근 등, 1996).

우리나라를 비롯하여 중국과 일본에서 오래전부터 재배되어 온 과실의 하나인 감은 재배에 별 어려움이 없어 농가 소득 증대에 일조를 하고 있는 작목이다. 그러나 저장 및 유통과정에 pectin 및 hemicellulose 등의 세포벽 다당류가 효소적 분해를 받아 연화되고 산미가 거의 없으며, 탄닌이라는 폴리페놀성 물질로 인하여 강한 떫은 맛을 내기 때문에 다른 과실에 비하여 그 이용이 제한되어 왔다. 최근 식초가 기능성 식품으로 소비자의 인식이 바뀌면서 여러 가지 과실을

이용한 발효식초가 가공·판매되고 있다(박덕훈, 1996). 특히 감식초는 다른 감 가공식품보다 제조방법이 간단하고 부가가치 제고 효과도 커서 생산이 증가하고 있다. 그러나, 감식초는 유통과정 및 품질에 있어 많은 문제점이 제기되고 있다. 특히, 감식초는 살균공정 없이 자체의 저산성 식품에 의한 저장성만으로 유통되므로 유통과정 중에 계속 발효가 진행되며, 침전물의 생성, 변색 및 맛과 향의 변화 등 제품의 품질을 저하시키는 문제점들이 발생되고 있다(장규섭, 1999).

따라서 본 연구는 감식초의 품질을 높일 수 있는 공정을 모색하고자 막분리 공정을 적용하였다. 즉, 막분리 공정에 의하여 감식초의 제균효과 및 청징효과를 얻어 유통과정 중에 일어나는 문제점들을 해결하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 감식초

본 실험에 사용된 감은 경북 문경시 가은읍 지역에서 생산된 은하 품종이었으며, 사용된 감식초는 위 감

Corresponding author: Kyu-Seob Chang, Department of Food Science and Technology, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

을 이용해 전통 재래 방법으로 제조하여 사용하였다.

### 막분리 공정

본 실험에 사용한 여과막은 polysulfon재질의 증공사형막(MYCROGUN, USA)으로 막공경 크기가 0.2  $\mu$ m와 50K dalton cut-off이며, 유효막면적이 각각 925  $\text{cm}^2$ 와 3900  $\text{cm}^2$ 인 것을 사용하였다. 감식초의 온도는 20°C, 30°C, 40°C, 막횡단 압력은 1  $\text{kgf/cm}^2$ , 1.5  $\text{kgf/cm}^2$ , 2  $\text{kgf/cm}^2$ 으로하여 공정온도와 압력의 변화가 감식초의 품질에 미치는 영향을 살펴보았다.

### 성분분석

감식초의 탁도는 Spectrophotometer(Spectronic GENESYS 5, USA)를 이용하여 660 nm에서 비색 측정하였으며, 색도는 color difference meter (color techno system corporation, Japan)을 이용하여 Hunter L, a, b 및 Eab value로 나타내었다. Eab는 막분리를 하지 않은 감식초를 기준으로 아래와 같이 계산하였다.

$$\Delta Eab = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

당도는 20°C에서 굴절당도계(ATAGO PR-100)를 이용하여 °Brix로 나타내었다. 탄닌함량은 Follin Denis법에 의해 감식초중의 탄닌을 증류수로 추출하여 Follin-Denis시약으로 발색시킨 후 760 nm의 파장에서 흡광도를 측정하고 표준 검량선으로부터 함량을 산출하여 mg%로 나타내었다(A.O.A.C., 1990). 총산은 0.1N NaOH 용액으로 적정하고 총산으로 환산하여 나타내었다(식품공전, 1995). 환원당은 Somogyi-Nelson법에 따라 측정하였다(A.O.A.C., 1990). 유기산은 감식초를 여지(Whatman #2)와 membrane filter(milipore 0.45  $\mu$ m)로 여과하여 Sep-pak C<sub>18</sub> cartridge(Waters Inc. USA)로 정제하여 Bio-liquid chromatography(Dionex-500)로 Table 1과 같은 조건에서 분석하였다.

**Table 1. Bio-liquid chromatography conditions for organic acid qualification of persimmon vinegar**

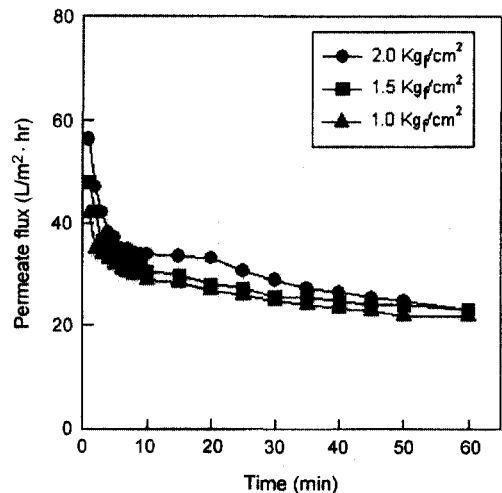
|                     |                                     |
|---------------------|-------------------------------------|
| Detector            | Electro conductivity detector (ECD) |
| Column              | ICE - AS6(9×250 mm)                 |
| Suppressor          | Anion-ICE MicroMembrane suppressor  |
| Mobile phase        | 0.4 mN hephalfluorobutyric acid     |
| Postcolumn reagents | 5 mM tetrabutylammonium hydroxide   |
| Flow rate           | 1 ml / min <sup>-1</sup>            |

## 결과 및 고찰

### 투과플럭스의 변화

막분리 공정시의 가장 큰 문제점은 분리된 거대분자들이 막표면에 가역적으로 누적되는 농도분극 현상과 누적된 거대분자가 막과의 상호작용에 의하여 막 표면 또는 막세공내에 비가역적으로 침착되는 막오염(membrane fouling)현상을 유발시킨다는 점이다. 특히, 본실험에 사용된 분리막인 미세여과와 한외여과는 막세공과 분리대상 물질의 크기의 차에 의한 체효과에 의해 분리가 이루어지므로 농도분극과 막오염이 발생되면 세공의 일부 또는 전체가 막혀 막 본래의 분리 성능이 변화되며 막 투과플럭스(membrane permeate flux)가 감소하게 된다. Watanabe *et al.*(1979a, b)은 이러한 현상을 일으키는 주요 오염물질이 pectin과 cellulose라고 하였으며, 막분리 공정을 통한 청정화 주스 제조시 농도분극현상과 막오염을 일으키는 물질로 알려지고 있다.

본 실험에 사용한 감식초의 시간에 따른 투과플럭스의 변화는 Fig. 1과 2와 같다. 투과플럭스의 양으로 볼 때는 막의 공경크기가 큰 0.2  $\mu$ m의 막이 더 효율적인 것으로 나타났다. 그러나 감식초의 경우도 초기 10분 사이에 투과플럭스가 현저히 감소하여 회복되지 않는 막오염 현상이 나타났다. 따라서 이 시간 이후에는 역세척 등의 오염층 제거방법을 적용하는 것이 효과적이라 생각된다. Ben Amar *et al.*(1990)은 사과주스의 청정시에 역세척 방법을 적용하여 정지된 투과플럭스가 30-50% 증가하였다고 보고하고 있다.



**Fig. 1. Changes of permeate flux of persimmon vinegar with 0.2  $\mu$ m pore size membrane at 30°C.**

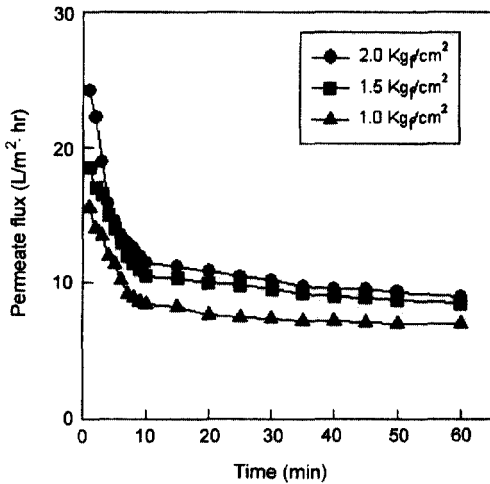


Fig. 2. Changes of permeate flux of persimmon vinegar with 50 K dalton cut-off membrane at 30°C.

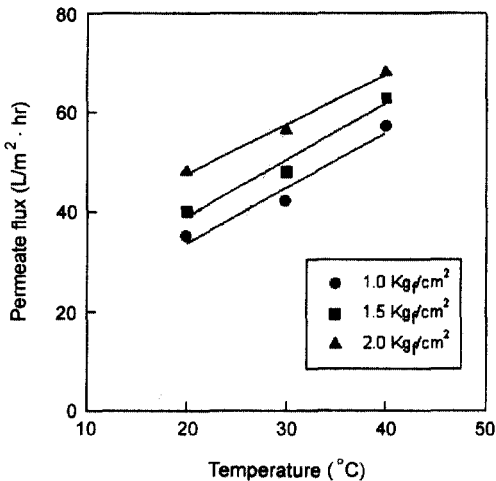


Fig. 3. Effects of temperature on the permeate flux of persimmon vinegar with 0.2 µm pore size membrane.

Fig. 3은 0.2 µm 막에서 공급액의 온도가 투과플럭스에 미치는 영향을 나타낸 것으로 온도 증가시에 투과플럭스는 증가하였다. Kirk *et al.*(1983)은 한외여과를 이용하여 배주스를 청정화 시키는 연구에서 투과플럭스는 온도에 따라 가능한 높게 하는 것이 좋으나 막의 안정성과 배주스의 품질 에너지 비용 등의 제한을 받는다고 보고하였다.

색도

주스, 와인 및 식초 등과 같은 액상 식품에서 색도는 소비자들의 시각적인 감지가 구매요구를 좌우하므로 매우 중요한 성질이라고 할 수 있다. 감식초를 막

Table 2. Influence of membrane separation of color of persimmon vinegar

| Membrane pore size | Pressure (kg/cm <sup>2</sup> ) | Temp. (°C) | Hunter |       |       |       |       |
|--------------------|--------------------------------|------------|--------|-------|-------|-------|-------|
|                    |                                |            | L      | a     | b     | ΔE    |       |
| untreated          | 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 |       |
|                    | 0.2 µ                          | 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 |
|                    | 50 K dalton                    | 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 |
| 2.0                |                                | 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                            | 30         | 93.54  | 3.16  | 16.45 | 43.02 |       |
|                    |                                | 40         | 92.01  | 3.09  | 16.16 | 41.63 |       |
|                    |                                | 40         | 92.21  | 2.91  | 16.29 | 41.81 |       |

분리시에 색도에 미치는 영향을 Table 2에 나타내었다. 투과액의 Hunter L 값은 52.04에서 88.53~93.97로 증가하며, Hunter a값은 8.75에서 최저 2.83, Hunter b 값은 26.32에서 최저 16.16까지 감소하였다. 이와 같이 막분리된 감식초에서 맑고 밝으며 광택있는 색을 보여주었으며, 이는 여과하지 않은 감식초와의 색차를 나타낸 ΔE값이 큰 차이를 보여 육안으로도 인지할 수 있는 색의 차이를 보였다. 또한 막의 공경크기가 작은 50 K dalton에서 더 큰 값의 차이를 나타내었다. 그리고 공정압력과 온도가 색도에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

한편, Padilla *et al.*(1989)은 한외여과를 이용하여 청정된 사과주스의 청정시 공극이 작을수록 L값이 높게 나타났다고 보고하였으며, 한외여과를 통해 청정된 사과주스는 뛰어난 밝은 황갈색을 갖게 된다고 보고하였다. 또한 강 등(1998)은 대추술에 대한 관능검사 결과 미세여과와 한외여과시 색은 맑고 밝으며 연하여 지나 오히려 선호도가 좋게 나타났다고 보고하였다.

pH 및 총산

막분리가 감식초의 pH 및 총산에 미치는 영향을 Table 3에 나타내었다. 막을 투과한 액은 pH의 변화가

**Table 3. Influence of membrane separation on pH, total acid and organic acid contents of persimmon vinegar**

| Membrane pore size | Pressure (kg/cm <sup>2</sup> ) | Temp. (°C) | pH   | Total acid (%) | Acetate (mg/100 mL) | Lactate (mg/100 mL) |
|--------------------|--------------------------------|------------|------|----------------|---------------------|---------------------|
| Untreated          |                                |            | 3.46 | 4.20           | 3334.93             | 891.69              |
| 0.2 μ              | 1.0                            | 20         | 3.46 | 3.78           | 3012.02             | 772.57              |
|                    |                                | 30         | 3.47 | 3.73           | 2953.41             | 780.34              |
|                    |                                | 40         | 3.47 | 3.74           | 2826.30             | 795.70              |
|                    | 1.5                            | 20         | 3.47 | 3.73           | 2964.25             | 760.22              |
|                    |                                | 30         | 3.46 | 3.66           | 2727.08             | 780.42              |
|                    |                                | 40         | 3.47 | 3.72           | 2705.60             | 799.17              |
|                    | 2.0                            | 20         | 3.45 | 3.66           | 2964.25             | 772.34              |
|                    |                                | 30         | 3.45 | 3.74           | 2952.67             | 796.64              |
|                    |                                | 40         | 3.46 | 3.72           | 2788.00             | 777.32              |
| 50K dalton         | 1.0                            | 20         | 3.46 | 3.74           | 3096.94             | 765.05              |
|                    |                                | 30         | 3.47 | 3.72           | 3044.09             | 728.50              |
|                    |                                | 40         | 3.47 | 3.60           | 2822.40             | 770.10              |
|                    | 1.5                            | 20         | 3.46 | 3.60           | 2729.48             | 733.84              |
|                    |                                | 30         | 3.47 | 3.74           | 2823.80             | 766.65              |
|                    |                                | 40         | 3.47 | 3.75           | 2828.08             | 793.54              |
|                    | 2.0                            | 20         | 3.46 | 3.66           | 2826.97             | 760.41              |
|                    |                                | 30         | 3.47 | 3.75           | 2765.85             | 747.90              |
|                    |                                | 40         | 3.47 | 3.74           | 2856.34             | 775.75              |

**Table 4. Influence of membrane separation on reducing sugar, soluble solid, turbidity and soluble tannin contents of persimmon vinegar**

| Membrane pore size | Pressure (kg/cm <sup>2</sup> ) | Temp. (°C) | Reducing sugar (%) | Soluble solid (°Brix) | Turbidity (O.D. at 660 nm) | Soluble tannin (mg%) |
|--------------------|--------------------------------|------------|--------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------|
| Untreated          |                                |            | 0.55               | 6.8                   | 0.458                      | 87.48                |
| 0.2 μ              | 1.0                            | 20         | 0.47               | 6.6                   | 0.115                      | 74.32                |
|                    |                                | 30         | 0.48               | 6.5                   | 0.112                      | 75.28                |
|                    |                                | 40         | 0.48               | 6.6                   | 0.118                      | 75.92                |
|                    | 1.5                            | 20         | 0.44               | 6.6                   | 0.122                      | 75.21                |
|                    |                                | 30         | 0.45               | 6.5                   | 0.145                      | 73.94                |
|                    |                                | 40         | 0.48               | 6.7                   | 0.111                      | 75.34                |
|                    | 2.0                            | 20         | 0.48               | 6.7                   | 0.114                      | 74.24                |
|                    |                                | 30         | 0.48               | 6.7                   | 0.116                      | 74.33                |
|                    |                                | 40         | 0.45               | 6.7                   | 0.110                      | 71.84                |
| 50 K dalton        | 1.0                            | 20         | 0.45               | 6.5                   | 0.027                      | 67.26                |
|                    |                                | 30         | 0.44               | 6.5                   | 0.021                      | 67.98                |
|                    |                                | 40         | 0.44               | 6.3                   | 0.025                      | 68.20                |
|                    | 1.5                            | 20         | 0.47               | 6.6                   | 0.025                      | 68.18                |
|                    |                                | 30         | 0.45               | 6.4                   | 0.028                      | 67.62                |
|                    |                                | 40         | 0.46               | 6.5                   | 0.027                      | 68.08                |
|                    | 2.0                            | 20         | 0.47               | 6.5                   | 0.027                      | 66.04                |
|                    |                                | 30         | 0.45               | 6.4                   | 0.021                      | 67.26                |
|                    |                                | 40         | 0.45               | 6.5                   | 0.023                      | 67.51                |

거의 없는 것으로 나타났으며, 총산 함량은 여과하기 전에 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.

#### 유기산

정현주(1997)은 시판 감식초 중에 acetic acid 와 lactic acid가 대부분을 차지하였다고 보고하였다. 따라서 감식초를 막분리시에 이들의 함량에 미치는 영향을 조사한 결과 Table 3과 같다. 공정압력과 공급액의 온도에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며, 50 K dalton과 0.2  $\mu$  pore size membrane에서 모두 80% 이상의 높은 회수율을 보여주었다.

#### 환원당 및 당도

막분리시에 각 공정조건이 감식초의 환원당 및 당도에 미치는 영향을 Table 4에 나타내었다. 막을 투과한 액은 환원당이 80%이상 회수되었으며, 당도는 약간 낮아짐을 볼 수 있었다. 또한 막의 공경크기가 작은 50 K dalton의 회수율이 약간 낮게 나타났다. 한편, 공급액의 온도와 공정압력은 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

#### 탁도 및 수용성 탄닌

막분리 시스템을 이용하여 감식초를 여과하였을 때 탁도 및 수용성 탄닌에 미치는 영향을 Table 4에 나타내었다. 한외여과 시스템을 이용하여 감식초를 여과시에 탁도는 0.458에서 0.02-0.14의 범위로 상당히 낮아짐을 볼 수 있었다. 이는 강현아(1996)의 보고와 같은 결과이며, 정현주(1997)은 감식초의 탁도는 pectin이 잔존하기 때문이라고 설명하고 있다. 따라서 이러한 탁도의 현저한 저하는 한외여과막의 공경크기 이상의 pectin 분자가 막을 통과하지 못하고 배제되었기 때문이라 생각된다. 이러한 탁도의 감소는 유통과정 중의 침전물 생성을 방지할 수 있을 것으로 본다.

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.

## 요 약

감식초의 문제점인 품질저하 현상을 억제하기 위하여 막분리 기술을 이에 적용하였다. 그 결과 투과플럭

스는 막공경크기가 큰 0.2  $\mu$  pore size membrane에서 더 큰 값을 보여 효율적인 것으로 나타났다. 주요품질 지표인 색은 Hunter L값은 증가하고, a, b값은 낮아졌으며, 탁도가 현저히 저하되어 품질이 개선됨을 보여주었고, 주요성분인 총산과 유기산이 80% 이상 회수되어 높은 회수율을 보여주었다. 또한 환원당은 80% 이상 회수되었으며, 당도는 약간 낮아졌고 pH는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 한편 수용성 탄닌의 함량은 75%이상 회수되었다. 또한 막의 공경크기와 공정온도와 압력은 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 그러므로 감식초를 막분리시에 막 투과플럭스가 큰 0.2  $\mu$  cut-off 분리막이 50 K dalton cut-off의 것보다 품질상의 큰 차이가 없으므로 더 효율적이며, 막분리 기술을 통하여 감식초의 품질을 유지·개선할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 농림부 첨단기술개발사업의 지원으로 수행된 연구 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

## 문 헌

- 강현아. 1996. 막 분리 시스템을 이용한 감 과즙의 농축에 관한 연구. 충남대학교 박사학위 논문
- 강현아, 장규섭, 민용규, 최용희. 1998. 미세여과와 한외여과를 이용한 대추술의 고품질화. 한국식품과학회지 **30**: 1146-1151.
- 박덕훈. 1996. 우리고유의 발효식초. 식생활 **4**: 52-58
- 장규섭. 1999. 막분리 공정의 발효식품에의 응용. 식품과학과 산업 **32(3)**: 2-13
- 전재근, 장규섭, 이종욱. 1996. 식품가공기계학. 향문사, 서울, 대한민국
- 정현주. 1997. 시판 감식초의 이화학적 성질 및 생리적 기능성에 관하여. 충남대학교 석사학위 논문
- 한국식품공업협회. 1995. 식품공전. 서울, 대한민국
- A.O.A.C. 1990. *Official Method of Analysis* (15th Edition). Association of Official Analytical Chemist, Washington, D.C.
- Ben Amar R., B.B. Gupta and M.Y. Jaffrin. 1990. Apple juice application using mineral membrane: Fouling control by backwashing and pulsating flow. *J. Food Sci.* **55**: 1620-1625
- Kirk D.E., M.W. montgomery and M.G. Kortekaas. 1983. Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration. *J. Food Sci.* **48**: 1663-1666
- Padilla O.I., M.R. Mclellan. 1989. Molecular weight cut-off ultrafiltration membrane and the quality and stability of apple juice. *J. Food Sci.* **54**: 1250-1254

Watanabe, A., S. Kimura, Y. Ohta, J.M. Randall and S. Kimura. 1979a. Nature of the deposit on reverse osmosis membrane during concentration of pectin/cellulose solution. *J. Food Sci.* **44**: 1501

Watanabe, A., Y. Ohta, S. Kimura, K. Umeda and S. Kimura. 1979b. Fouling materials on the reverse osmosis membrane during concentration of mandarin orange juice. *J. Japan Soc. Food Sci & Tech.* **26**: 260