

**Application of Membrane Separation for  
the Development of Milk Products**

최 석 호 교수

상지대학교



## 막분리를 응용한 유제품의 개발

최 석 호

상지대학교 동물생명자원학부

### 서 론

우유는 유지방, 유단백질, 유당, 미네랄 및 비타민 등의 영양소를 유화, 교질 및 용액의 상태로 함유하고 있는 액상 식품이다. 우유의 이러한 영양소들의 화학적 구조와 분포는 심도있게 연구되었다. 우유를 이용한 조리과 가공 방법은 인간의 역사와 밀접한 관계를 이루면서 개발되었으며 우유의 영양소 성분들을 농축, 분리 및 건조하여 버터, 치즈 및 분유와 같은 저장성이 높은 다양한 유제품이 생산되어 왔다. 우유 성분들의 비중 차이, 화학적 특성 및 수분 증발 등을 이용하는 방법들이 전통적으로 유제품 제조에 이용되어 왔다. 1970년대부터 막 분리(membrane separation)를 이용한 우유의 성분 분리와 농축 기술이 개발되어 새로운 유제품의 개발과 연구가 활발히 진행되었으며 다양하게 산업적으로 이용되고 있다(Henning *et al.*, 2006).

유가공 산업은 막 분리 기술의 개발에 크게 기여하였다. 액체 내에 존재하는 크기 또는 분자량이 차이가 나는 두 개 이상의 성분을 막 분리에 의해 분리할 수 있었다. 이러한 성분들은 용액 또는 교질 상태일 수 있다. 막 분리가 유가공에서 응용되는 분야는 다음과 같다.

1. 유청으로부터 농축 유청 단백질, 유당, 유청 단백질 가수분해물 및 유청 분획물의 생산
2. 특수 용도의 유단백질 분획
3. 유제품의 성질 또는 수율 변경을 위한 유지방의 분획
4. 치즈 및 액상유 제조용 우유 내 미생물 포자의 제거
5. 치즈 제조를 위한 우유의 농축
6. 우유의 농축액과 여과액을 이용한 신제품의 개발 - 저감미 유당 분해 우유, 전해질 음료
7. 연유 생산을 위한 우유의 역삼투 농축
8. 막 여과를 이용한 우유의 유단백질 표준화

유가공에서 사용하는 막 분리에 사용되는 막에는 여과하는 물질의 분자량 영역에 따라 정밀 여과막(microfiltration membrane), 한외 여과막(ultrafiltration membrane), 나노 여과막(nanofiltration membrane) 및 역삼투막(reverse osmosis membrane)이 있다 (Table 1, Fig. 1). 막의 재질에는 초산셀룰로오스(cellulose acetate)에서부터, polysulfone, 금속 재질(zirconium oxide, stainless steel, alumina) 및 자기 소재로 발전하여 왔다. 막의 형태에 따라 관상형(tubular), 중공섬유형(hollow fiber), 환상형(spiral wound) 및 판상형(plate and frame)이 있다. 이 중 환상형 여과막이 산업적으로 많이 이용되고 있다 (Fig. 2; Fig. 3).

**Table 1. Characteristics of membrane separation**

Properties	Reverse osmosis	Nanofiltration	Ultrafiltration	Microfiltration
Pore size	<0.001 $\mu\text{m}$	0.02~0.0005 $\mu\text{m}$	0.7~0.002 $\mu\text{m}$	10~0.5 $\mu\text{m}$
Rejection of	HMWC, LMWC, sodium chloride, glucose, amino acids	HMWC, mono-, di-, and oligo-saccharide, polyvalent anion	HMWC (Protein, polysachharide) Virus	Particles, clay, bacteria
Membrane materials	Cellulose acetate, Thin film	Cellulose acetate, polysulfone, Thin film	Ceramics, polysulfone, polyvinylidenedi-fluoride, Cellulose acetate Thin film	Ceramics, polysulfone, polyvinylidene difluoride
Operating pressure	15~150 bar	5~35 bar	1~10 bar	<2 bar

HMWC: High molecular weight component.  
 LMWC: Low molecular weight component.

### 막분리의 종류

막 분리는 대체로 막공(pore)의 크기에 의해 분리되는 물질의 크기가 결정되며 이에 따라 역삼투(reverse osmosis), 나노 여과(nanofiltration), 한외 여과(ultrafiltration), 정밀 여과(microfiltration)로 구분된다 (Table 1, Fig. 1). 역삼투는 가장 치밀한 막을 이용하는 막 분리 공정이다. 기본적으로 물만이 역삼투막을 통과할 수 있으며 모든 용질과 교질들은 농축된다. 나노 여과막은 막공의 크기가 역삼투막보다 크며 전하를 가지고 있는 막을 사용한다. 나노 여과에 의해 수분과 염이 제거되나 황산이온과 인산이온과 같은 다가 음이온들이 농축된다. 전기적으로 중성인 저분자량의 유기 화합물들은 크기 및 형태에 따라 그리고 나노 여과막의 종류에 따라 투과하거나 농축된다. 식염의 경우는 일반적으로 0~50%가 농축된다. 한외 여과막에 의해 단백질과 같은 교질과 세균과 같은 입자들은 농축되며 단당류, 이당류, 염, 아미노산, 유기산, 무기산 또는 알칼리소다 등 모든 저분자량 물질은 막을 통과한다. 막공의 크기가 다른 다양한 한외 여과막이 있어 단백질과 같은 고분자 물질들은 분자량에 따라 분획할 수 있다. 정밀 여과막은 세균과 같은 분산된 입자들을 농축하며 단백질은 통과한다(Wagner, 2001).

### 유가공에서 막 분리의 응용

한외 여과는 유가공에 있어서 가장 널리 사용되는 막 분리이다. 한외 여과에 의해 우유내 지방, 단백질, 단백질과 결합한 일부 인산칼슘 교질은 농축되거나 수분, 대부분의 광물질, 유당 및 펩타이드를 비롯한 비단백태 질소는 통과한다. 비타민 중 지용성 비타민과 vitamin B<sub>12</sub>와 folic acid

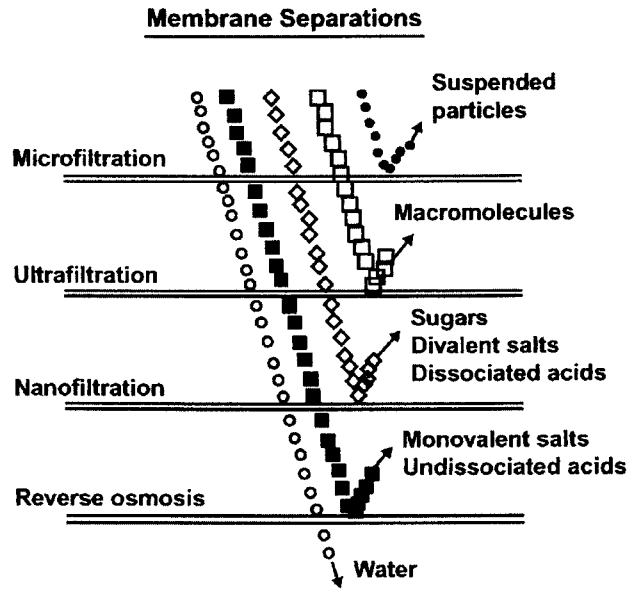


Fig. 1. Schematic presentation of membrane separation technologies.

는 일부 농축되나 그 외의 vitamin B들과 vitamin C는 막을 통과한다.

1. 치즈 제조에서 한외 여과의 응용

한외 여과는 우유와 유청의 단백질을 농축하는 방법으로서 주로 사용된 방법이다. 한외 여과를 이용하여 우유의 케이신을 비롯한 유청단백질을 농축하여 치즈의 생산에 사용하므로써 치즈의 수율을 증가시킬 수 있다 치즈의 제조에 있어서 사용하는 농축율에 따라 낮은 농축율(1.5× 이

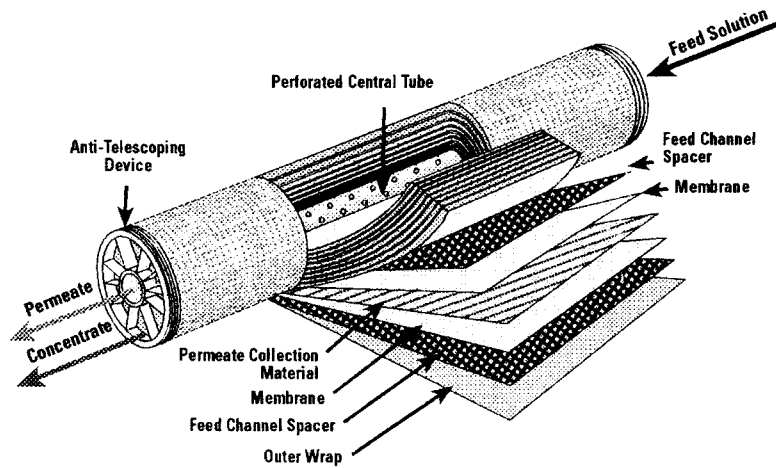


Fig. 2. Spiral wound element type of filtration membrane.

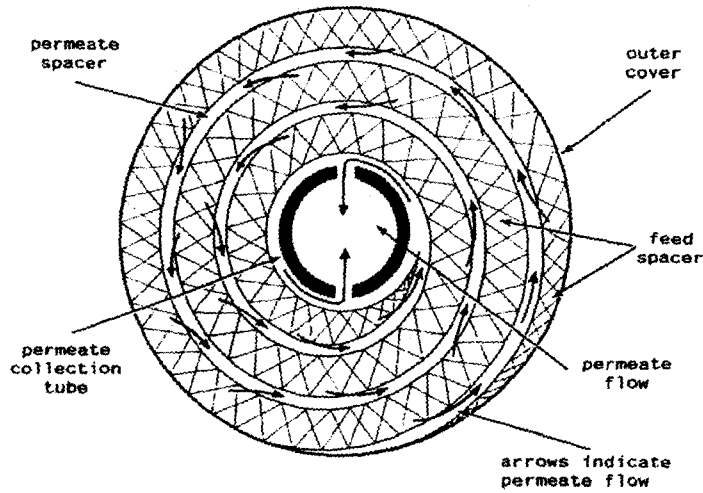


Fig. 3. Cross-section of spiral wound element type.

하), 중간 농축율 (2~6×), 고도 농축율 (7×) 방법이 있다. 유고형분 함량이 증가함에 따라 커드의 절단 및 취급이 어려워지고 수율이 감소한다. Feta, 비숙성 연질 치즈 및 곰팡이 숙성 치즈의 산업적 제조에 이용되었다 (Henning *et al.*, 2006).

## 2. 한의 여과를 이용한 유단백질의 분리

우유 및 유청으로부터 유단백질을 농축하여 식품첨가물로서 이용하였다(Renner and Abd El-Salam, 1991; Huffman and Harper, 1999). 유단백질은 영양적으로 품질이 높고 기능이 우수하여 다양한 방법으로 우유로부터 분리되어 식품 산업에서 공급되었다. 상업적으로 생산되

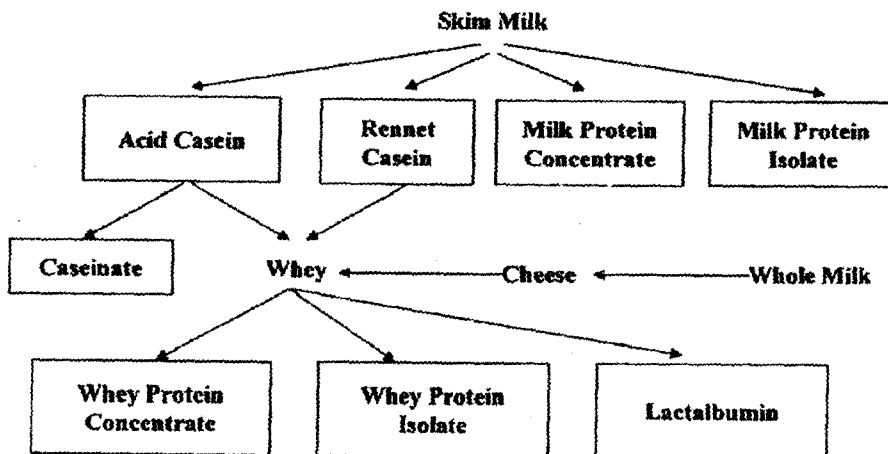


Fig. 4. Protein ingredients manufactured from skim or whole milk.

는 제품에는 농축 유단백(milk protein concentrate), 분리 유단백(milk protein isolate), 농축 유청단백(whey protein concentrate), 분리 유청단백(whey protein isolate), 유단백 분해물, 및 다양한 유단백 분획이 있다(Fig. 4). 농축 유단백과 분리 유단백을 생산하기 위하여 한외 여과막이 이용되고 있다(Fig. 5).

### 3. 정밀 여과와 한외 여과를 이용한 우유와 치즈의 품질 향상

한외 여과를 사용하여 우유 내 미생물, 유지방 및 단백질이 분리된 농축액을 120℃에서 5분간 가열한 후 우유의 여과액과 혼합하여 62℃에서 30분간 살균하여 제조한 우유가 저장성이 우수하다고 보고하였다(Kosikowski and Mistry, 1990). 그러나 제조 직후에 가열취가 감지되었다. 정밀 여과를 이용하여 크림과 탈지유로 분리한 후 크림은 115~120℃에서 3초간 UHT 살균하고 약 99.6%의 세균이 제거된 탈지유와 혼합한 후 균질, 저온 살균, 냉각을 거친 우유를 포장 제조하였다(Fig. 6). 이 우유는 8℃에서 16~20일간 신선도를 유지할 수 있었다. 유사한 공정으로 생산된 우유로 우수한 품질의 치즈를 생산할 수 있다. 이러한 우유에는 *Clostridium tyrobutyricum*과 *Bacillus cereus* 와 같이 오염된 세균 포자가 99.99% 제거되어 있다.

### 4. 나노 여과를 응용한 저분자량 물질의 제거

나노 여과는 역삼투와 한외 여과의 중간에 위치하는 분자량 한계(molecular weight cut-off)를 가지고 있다. 나노 여과막은 유청과 우유의 한외 여과액의 탈염에 응용할 수 있다. 나노 여과를 이용하여 한외 여과액을 농축하면 Na와 K와 같은 양이온을 탈염시킬 수 있었으며 유당이 농축되었다고 보고하였다(Jelen, 1991; Guu, 1992). Sarney 등(2000)은 β-galactosidase로 처리한 유청으로부터 나노 여과를 이용하여 포도당과 galactose를 제거하고 oligosaccharide를 농축할 수 있었다.

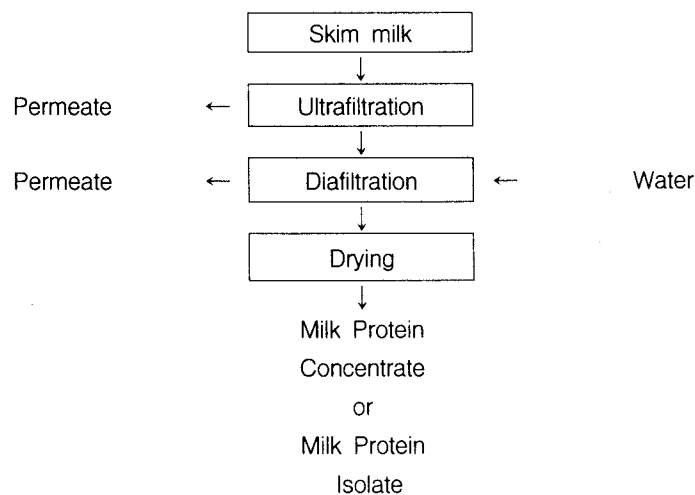


Fig. 5. Manufacture of milk protein concentrate and milk protein isolate.

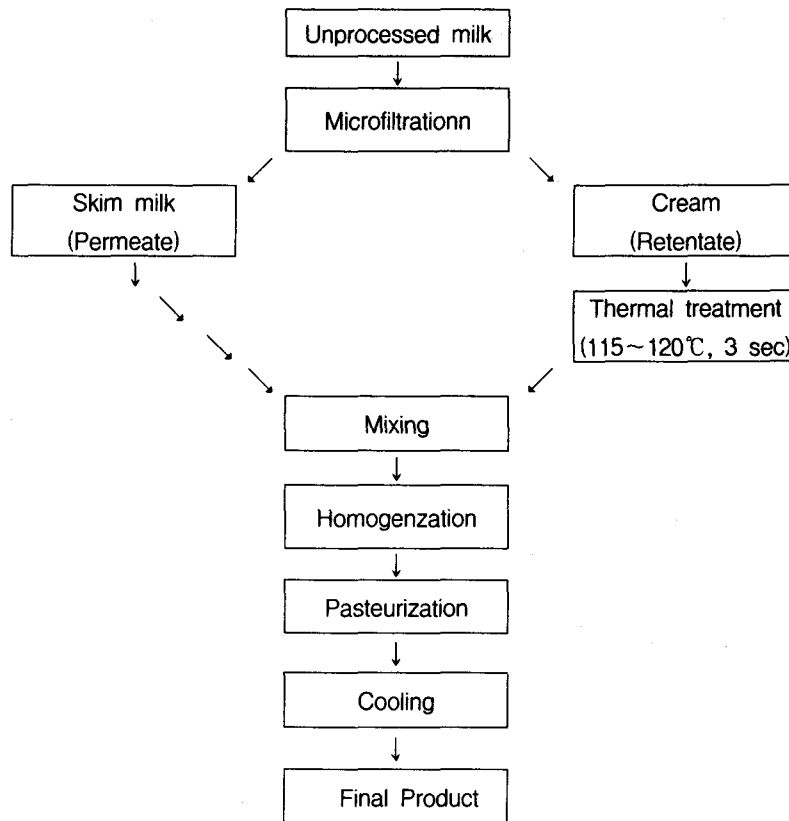


Fig. 6. Process for producing milk with extended shelf life.

$\beta$ -Casein 분해물에 함유된 분자량이 300~1,000인 peptide를 나노 여과막으로 분리할 때에 농축도는 peptide의 전하, pH 및 이온강도에 의해 영향을 받는다고 보고되었다(Garem, 1998). 나노 여과를 이용하여 유청 단백질의 효소 가수분해물을 분획하여 기능성과 생물활성을 향상시키는 연구가 보고되었다(Gauthier and Pouliot, 2003). 여과막의 펩티드에 대한 선택성이 pH 9.0에서 가장 높았으며 0.5 M의 NaCl을 첨가하여 peptide의 투과성을 증가시킬 수 있었다. Peptide의 전하와 분자량이 나노 여과막의 선택성에 영향을 미치며 peptide 간의 상호 결합에 의해 분리가 방해되었다. 유청 펩티드의 상호 작용은 pH, 이온강도 및 온도를 조절하여 통제할 수 있었다.

##### 5. 역삼투를 이용한 우유의 농축

역삼투는 수분만을 제거하는 방법이나 우유에 대체로 응용되지 않았다. 우유 지방구는 역삼투 공정 동안에 균질화되어, 원유를 사용하면 지방의 가수분해가 유발되어 관능적 품질이 떨어진다. 또한 농축됨에 따라 유당이 결정화되어 침전될 수 있는 공정상의 문제점이 있다 (Walstra *et al.*, 1999). 특히 가동 온도가 낮으면 형성된 유당 결정에 의해 기계 부품에 무리가 올 수 있다. 무당연유와 가당연유의 생산을 위한 막 분리 공정이 개발되었으나 산업적 이용은 적다. 역삼투를 이용하여 농축한 유제품은 진공농축에 의하여 제조된 유제품과 성분과 특성이 실질적으로 동일한다.



## 6. 한외 여과와 나노 여과를 이용한 저감미 유당 분해 우유 제조

유당 소화 장애가 있는 사람을 위하여 유당 분해 효소 또는 고정화 유당 분해 효소로 우유를 처리하여 유당을 포도당과 갈락토오스로 분해시켜 제조한 유당 분해 우유가 개발되어 생산되고 있다(Kohler *et al.*, 1994). 그러나 유당 분해 우유는 포도당과 갈락토오스를 함유하여 우유보다 단맛이 강하고 고온에서 가열 처리할 때에 갈변화 반응이 촉진될 수 있고 신선한 맛이 감소하며 또한 삼투압이 높아 소화 생리에 적절하지 않아 소비가 촉진되지 못하고 있다.

우유를 한외 여과(ultrafiltration) 방법으로 여과하여 일부 유당을 제거한 후 물을 가하여 환원시킨 후 유당 분해 효소로 처리한 유당 분해 우유(Lange, 2005; Tossavainen and Sahlstein, 2003)를 개발되었으며 2001년에 Valio Ltd에서 상업적으로 생산하였다(Mattila-Sandholm and Saarela, 2003). Lange (2005)는 우유를 농축율이 2.21이 되게 한외 여과하여 유당을 여과액을 통해 부분적으로 제거하고 농축액에 가수하여 희석하여 잔류하는 유당을 유당 분해 효소로 처리하여 가수분해하여 최종 제품을 제조하였다(Fig. 7). Tossavain과 Sahlstein (2003)은 우유를 한외 여과하여 생성된 여과액을 다시 나노여과와 역삼투를 사용하여 여과액 내의 유당은 제거하고 염을 선택적으로 농축하여 한외 여과의 농축액에 첨가하거나 또는 별도의 우유 염을 농축액에 첨가하여 염의 손실을 최소화하였다(Fig. 8).

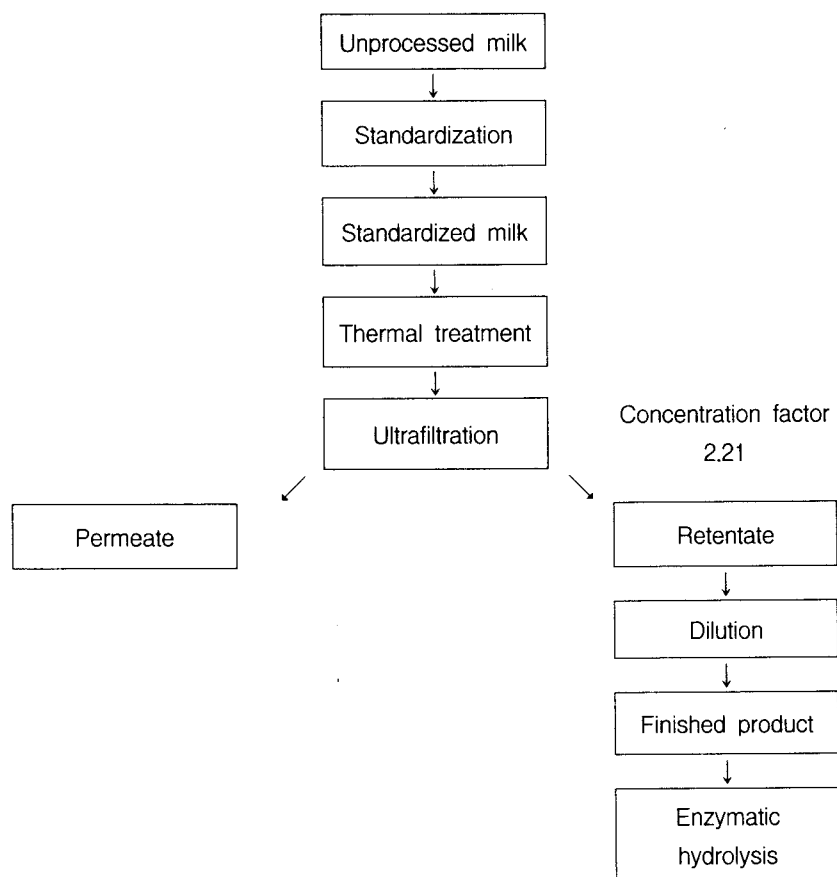


Fig. 7. Process for producing lactose-free milk by Lange (2005).

본 실험실에서는 우유에 0.1%의 lactase를 첨가한 후에 4℃에서 40시간 반응시켜 유당이 대부분 분해된 유당 분해 우유를 제조하였다. 제조한 유당 분해 우유를 73℃로 가열한 후 45℃로 냉각시키고 나노여과막으로 농축율이 1.6이 되게 농축한 후 물을 가하여 환원시켰으며 65℃에서 30분간 가열하여 살균하였다(Fig. 9). 이 저유당 우유는 우유와 유사한 감미를 가지고 있었으며 칼슘 농도가 원료 우유의 96%에 이르렀다.

## 결론

막 분리는 유가공에 있어 중요한 위치를 차지하고 있다. 전통적인 유제품 가공 방법의 개선을 위하여 응용될 수 있을 뿐만 아니라 건강 기능성 유제품을 개발하고 기능성 유성분을 분리하여

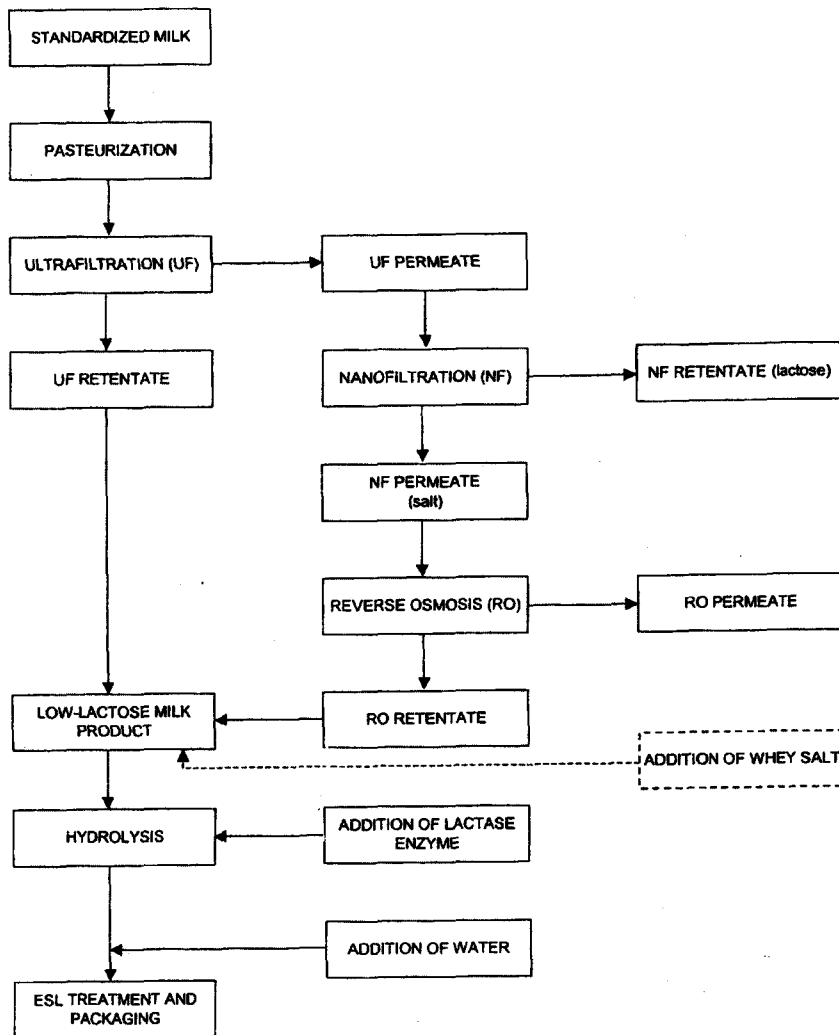


Fig. 8. Process for producing lactose-free milk by Tossavainen and Sahlstein(2003).

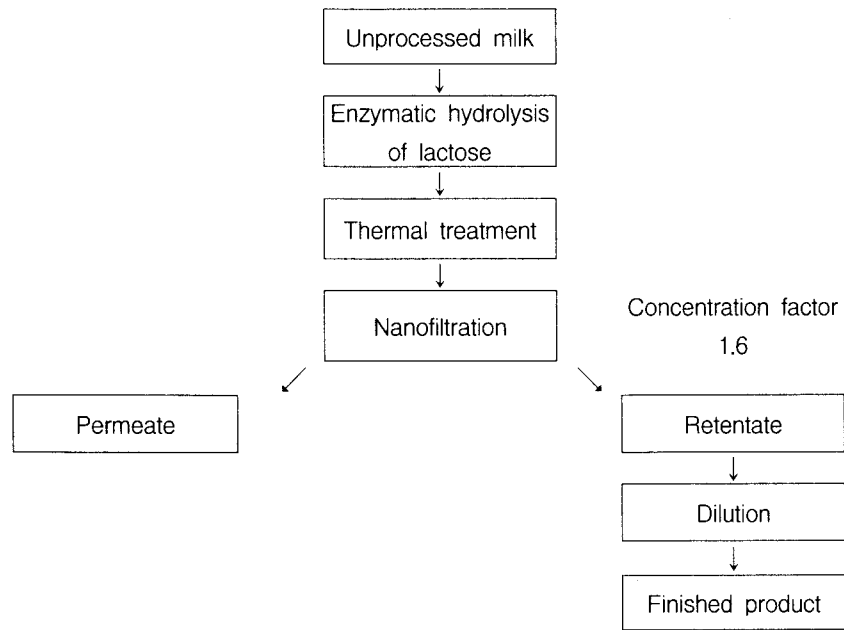


Fig. 9. Process for producing low-lactose milk.

식품과 제약에 응용하기 위하여 막 분리가 응용되고 있다. Pore 크기와 전하 등 재질에 따라 다양한 여과막이 생산되어 유가공에 대한 응용분야가 넓어지고 있다.

## 사 사

본 연구는 2002년도 농림기술특정연구과제의 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Garem, A., Daufin, G., Maubois, J. L., Chaufer, B. and Leonil, J. 1998. Ionic interactions in nanofiltration of  $\beta$  casein peptides. *Biotech. Bioeng.* 57:109-117.
2. Guu, Y. K. 1992. Nanofiltration concentration effect on the efficacy of lactose crystallization. *J. Food Sci.* 57:735-739.
3. Gauthier, S. F. and Pouliot, Y. 2003. Functional and biological properties of peptides obtained by enzymatic hydrolysis of whey proteins. *J. Dairy Sci.* 86:E78-E87.
4. Henning, D. R., Baer, R. J. Hassan, A. N. and Dave, R. 2006. Major advances in concentrated and dry milk products, cheese, and milk fat-based spreads. *J. Dairy Sci.* 89: 1179-1188.
5. Huffman, L. M. and Harper, W. J. 1999. Maximizing the value of milk through separation technologies. *J. Dairy Sci.* 82: 2238-2244.
6. Jelen, P. 1991. Nanofiltration - a new membrane processing application for demi-

- neralization in the dairy industry. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 24:200–202.
7. Kohler, J. J., Erickson, A. B. and Meyer, J. L. 1994. Method and apparatus for producing reduced lactose milk. U.S. patent, 5,357,852.
  8. Kosikovski, F. V. and Mistry, V. V. 1990. Microfiltration, ultrafiltration, and centrifugation separation and sterilization processes for improving milk and cheese quality. *J. Dairy Sci.* 73: 1411–1419.
  9. Lange, M. 2005. Lactose-free milk and process for making same. WO 2005/074693 A1.
  10. Mattila-Sandholm, T. and Saarela, M. 2003. Functional dairy products, Woodhead Publishing Ltd pp. 9–10.
  11. Renner, E. and Abd El-Salam, M. H. 1991. Application of ultrafiltration in the dairy industry. Elsevier Applied Science.
  12. Sarney, D. B., Hale, C., Frankel, G. and Vulfson, E. N. 2000. A novel approach to the recovery of biologically active oligosaccharides from milk using a combination of enzymatic treatment and nanofiltration. *Biotech. Bioeng.* 69:461–467.
  13. Tossavainen, O. and Sahlstein, J. 2003. Process for producing a lactose-free milk product. WO 03/094623.
  14. Wagner, J. 2001. Membrane filtration handbook. Osmonics.
  15. Walstra, P., Geurts, T. J., Noomen, A., Jellema, A. and van Boekel, M. A. J. S. 1999. Dairy Technology—Principles of milk properties and processes. Dekker. New York.