J. Korean Soc. Food Nutr.
24(2), 341 ~ 345(1995)

한국영양식량학회지

탈유당 탈지분유의 입자구조 특성에 관한 연구

-연구 노트-

송재철† · 박현정* · 신완철

울산대학교 식품영양학과
*메사츄세츠 공과대학 생물학과

Characteristics of Particle Structure of Delactosed Nonfat Dry Milk

Jae-Chul Song†, Hyun-Jeong Park* and Wan-Cheol Shin

Dept. of Food and Nutrition, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea
**Dept. of Biology, M.I.T. Cambridge, M A, U.S.A*

Abstract

In comparison with calcium caseinate, delactosed nonfat dry milk has a greater particle size but also a higher bulk density, reflecting the differences in their composition and physical structure. Particles of delactosed nonfat dry milk were bigger than those of nonfat dry milk as a result of swelling and aggregation. The particle size was shown not to be correlated with the bulk density. The differences in particle characteristics between delactosed nonfat dry milk and nonfat dry milk were caused by the removal of lactose producing highly porous particles. The particles of delactosed nonfat dry milk were observed to be much more irregular, rough, hollow, fragile, and swelling as a result of solvent treatment.

Key words : lactose removal, particles structure, irregular/porous

서 론

카제인(casein)은 모방 유제품의 주요 성분일 뿐만 아니라 관능적, 기능적 특성[1,2]을 부여하고 있는 유단백질의 일종이다. 그러나 카제인은 값이 비쌀 뿐만 아니라 현재 우리나라에서는 높은 생산가격 때문에 실제 전량 낙농국으로 부터 수입하여 사용하고 있는 실정이다[3].

이에 반하여 카제인을 많이 함유하고 있는 탈지분유는 과잉 생산되고 있지만 탈지분유로 부터 카제인을 염가로 분리하는 기술이 완전히 개발되지 않아 탈지분유의 이용이 극히 제한되고 있으며 따라서 세계 각국의 일부 학자들이 탈지분유의 카제인 이용 방안에 대해 연구를 행하고 있다[4].

이와 같이 탈지분유의 카제인 대용은 가공 적성상 많은 제한성이 있는데 그것은 주로 탈지분유가 가지고 있는 유당 함량 때문으로 알려져 있다[5]. 따라서 유당을 함유하고 있는 탈지분유를 그대로 유제품 또는 각종 식품에 사용할 수 없는데 그것은 탈지분유속의 유당이 식품 조직은 물론 기능적, 관능적 문제를 야기하여 식품의 물성적, 조직적 가치를 저하시키기 때문이다. 즉 카제인류의 혼합 또는 첨가는 좋은 이화학적, 기능적 특성을 부여하는데 반해 유당을 첨가 혹은 혼입할 경우 탈지분유는 오히려 각종 특성을 저하시킨다는 것이다.

본 연구는 탈지분유의 기능적 제한성을 나타내는 유당을 가능한 한 많이 제거하여 카제인의 농도를 높인 탈유당 탈지분유를 제조하는 과정에서 용매 사용 때문에 탈유당 탈지분유의 물리적 변성과 분말 특성 및 미세구조의 변화가 일어나 카제인 대체 원료로서의 많은 제한성이 있을 것으로 예상되므로 이에 대한 내용을 규명하여 유당을 효과적으로 추출하는데 필요한 기초자료를 얻는데 본 연구의 목적이 있다.

재료 및 방법

원료 및 탈유당 탈지분유의 제조

A급 분무건조 탈지분유, calcium caseinate(#HPD 11, 뉴질랜드산)와 sodium caseinate(Matheson Cole-

†To whom all correspondence should be addressed

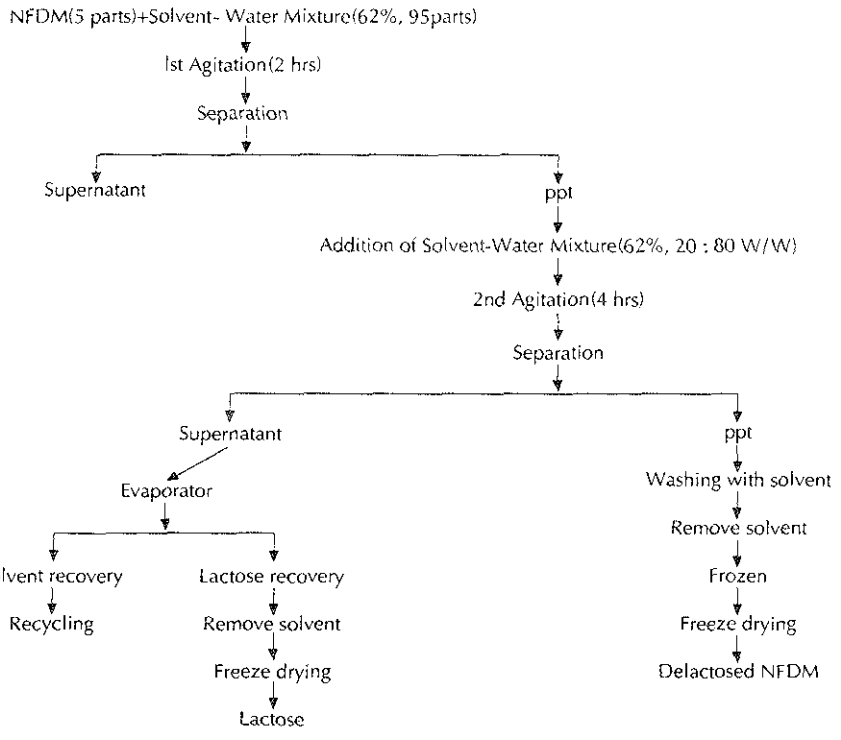

Fig. 1. Experimental procedure for extraction of lactose from nonfat dry milk (NFDM).

man, Bell사 제품)를 사용하고 유당추출 용매는 가장 추출효율이 좋고, 탈지분유 단백질 수율이 가장 좋은 것으로 나타난 62% 메탄올을 사용하였다[6]. 탈유당 탈지분유의 제조는 95 parts의 용매에 탈지분유 5 parts를 천천히 혼합하면서 4°C에서 일정 시간 혼합시킨 후 자연 침전 방법과 여지를 사용하여 고상과 액상을 분리하고 고상은 다시 용매를 가하여 재 추출한 후 전과 동일한 방법으로 고상을 분리, 용매를 제거하고 냉동건조한 것을 최종 제품으로 하였다 (Fig. 1).

이화학적 분석

유당 함량은 순수 유당을 이용하여 우선 표준곡선을 작성하고 (방정식 Y=0.0135 (abs.unit/μg/ml) X+0.0060 (abs.unit) (r^2=0.9993)) 이를 시료의 유당정량에[7] 이용하였다. 단백질의 정량은 microKjeldahl법으로 질소 함량을 측정하고 질소계수 6.38을 곱하여 단백질량으로 하였다[8].

입자크기의 결정과 현미경 관찰

입자크기와 분포의 결정은 Janzan 등[9]의 방법인 surface illuminating microscopy (Nikon Profile Projector, Model 6C)로 부터 하고 입자 직경의 크기는 Stockham와 Fochtman의 방법을[10], 평균부피의 직경은 Hayashi 등[11]의 방법을 사용하였다. 분말입자의 미세구조 관찰은 주사 전자현미경 (scanning electron microscope, Cambridge S 4-10)을 사용하였으며 분말입자의 bulk density는 King[12]의 방법을 사용하였다.

결과 및 고찰

탈유당 탈지분유의 분말입자 특성

현미경으로 측정한 탈지분유, calcium caseinate, 탈유당 탈지분유의 분말입자 크기와 분포는 Table 1과 Table 2에 나타나 있다. 전체적으로 입자 크기는 25~250μm 범위에 있고 특히 부피직경으로 측정한 탈유당 탈지분유의 분말입자 크기는 용매처리로 인해 25% 정도 증가한 것으로 나타났으며 이는 calcium caseinate와 비교했을 때 실제적으로 중간 입자크기 보다 더 큰 크기이다. Hayashi 등[11]의 연구에 의하면 탈지분유의 분말입자크기 분포는 10~250μm의 범위에 평균 입자

Table 1. Particle size distribution of various samples tested

For Ca-caseinate size (×20)	d	n	nd	nd^2	nd^3	nd^4
<1cm	0.5	465 (79.3)	232.5 (53.6)	116.3 (24.7)	58.1 (7.74)	29.1 (1.9)
1~2	1.5	108 (97.6)	162 (91.0)	243 (76.3)	364.5 (56.3)	546.7 (36.8)
2~3	2.5	10 (99.3)	25 (96.8)	62.5 (89.6)	156.3 (77.1)	390.6 (61.7)
3~4	3.5	4 (100)	14 (100)	49 (100)	171.3 (100)	600.3 (100)
4~5	4.5	0 (100)	0 (100)	0 (100)	0 (100)	0 (100)
For DENFDM						
<1	0.5	225 (52.1)	112.5 (21.1)	56.3 (5.7)	28.1 (1.2)	14.1 (0.2)
1~2	1.5	109 (77.3)	163.5 (51.8)	245.3 (30.6)	367.9 (17.6)	551.8 (9.9)
2~3	2.5	86 (97.2)	215 (92.1)	537.5 (85.1)	134.8 (77.2)	3359.4 (68.6)
3~4	3.5	12 (100)	42 (100)	147 (100)	514.5 (100)	1800.7 (100)
4~5	4.5	0 (100)	0 (100)	0 (100)	0 (100)	0 (100)
For NFDM						
<1	0.5	382 (69.9)	191 (38.4)	95.5 (13.2)	47.8 (3.3)	23.9 (0.7)
1~2	1.5	111 (90.3)	166.5 (71.8)	249.8 (47.7)	374.6 (28.8)	561.9 (16.5)
2~3	2.5	45 (98.5)	112.5 (94.4)	281.3 (86.5)	703.1 (76.6)	1757.8 (66.1)
3~4	3.5	8 (100)	28 (100)	98 (100)	343 (100)	1200.5 (100)
4~5	4.5	0 (100)	0 (100)	0 (100)	0 (100)	0 (100)

DENFDM : Delactosed nonfat dry milk
NFDM : Nonfat dry milk

Table 2. Particle size distribution and mean of diameter of particles

Diameter	Ca-caseinate (μm)	DENFDM (μm)	NFDM (μm)
Arithmatic mean	37	61.5	45.5
Volume-surface mean	80	114.5	101.5
Weight mean	106.5	127	120.5
Surface mean	45	75.5	57.5
Volume mean	54.5	86.5	69.5

Abbreviations : See the Table 1

Table 3. Bulk density of various samples tested

Packing type	Ca-caseinate (g/ml)	DENFDM (g/ml)	NFDM (g/ml)
Loose	0.282	0.526	0.500
Close	0.385	0.571	0.704

Abbreviations : See the Table 1

의 크기는 61.2μm로 나타나 탈유당 탈지분유 입자의 경우 용매처리 과정 중에 다소 그 크기가 증가했음을 뒷받침해 주고 있다.

이와 같은 탈유당 탈지분유의 입자 변화가 용매처리의 결과이므로 입자의 표면과 내부의 구조가 변화된 것으로 추측되어 유당제거시 형성된 동공의 수와 크기, 자의 다공성 등의 변화를 추측할 수 있는 탈유당 탈지분유의 집단밀도(bulk density)를 측정하였다. 그 결과 (Table 3) close packing의 경우 탈유당 탈지분유는 0.571g/ml, 탈지분유는 0.704g/ml으로 다소 밀도의 차이가 발견되었다. 이것은 용매처리로 인해 탈지분유의 입자가 다공화되어 조직내에 많은 동공을 가지고 있음을 의미한다. 특히 탈유당 탈지분유의 집단밀도는 calcium caseinate (0.282g/ml) 보다 약 두배 가량, 탈지분유 보다는 다소 낮게 나타났다. 이와 같은 다공화의 이유는 용매처리과정에서 입자 자체가 팽윤(swelling)된 상태에서 유당이 다량 추출, 제거되어 대부분의 입자가 매우 부서지기 쉬운(fragile), 다공질 구조를 가졌을 것으로 해석된다. 이 결과는 Table 4의 각 시료의 화학적 성분 조성의 차이에서 단백질 및 유당의 함량의 차이에서 간접적으로 증명될 수 있다[13].

Table 4. Chemical analysis of various samples tested

Component	Commercial caseinate	DENFDM	NFDM
Cations divalent Cations monovalent	20.5	3.28	1.02
Protein (%)	88.5	78.60	34.58
Fat (%)	0.2	0.80	1.02
Carbohydrate (%)	-	3.80	51.90
Moisture (%)	7.0	4.25	3.35
Ash (%)	3.8	9.30	7.87

Abbreviations : See the Table 1

일반적으로 입자구조의 변화 즉 집단밀도의 저하는 탈유당 탈지분유의 복원성 (reconstitution), 용해성, 현탁 안정도에 영향을 미치는데 Lascelles와 Baldwin 등은 젖음성과 용해속도는 증가하지만[14] 현탁능력은 저하한다[15]는 사실을 고려하면 젖음성, 용해성, 현탁 안정성 등이 탈지분유와 다소 다를 것으로 사료된다. 이러한 추측이 단백질 moieties의 변화와 관련이 있는지는 재

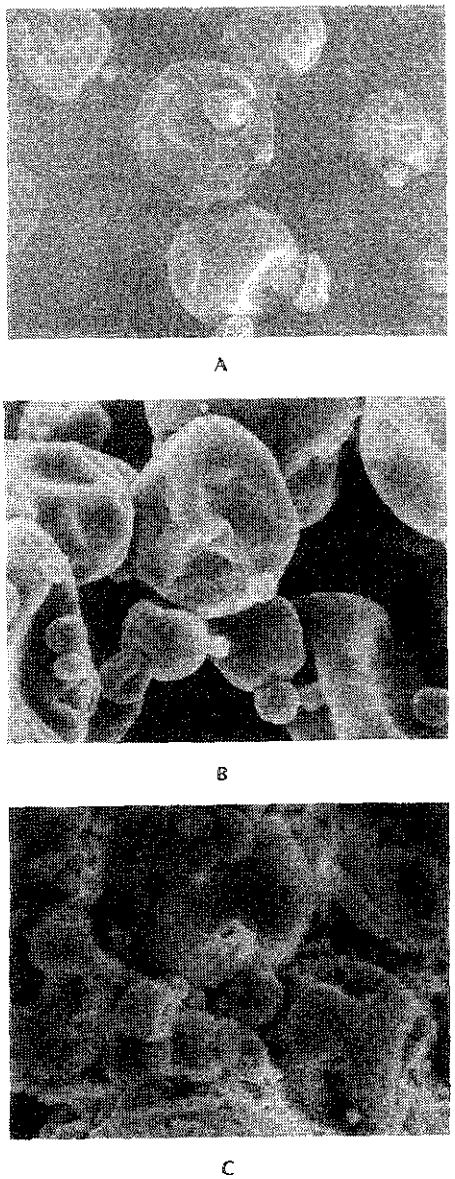

Fig. 2. Surface microstructure of experimental samples.
A : Ca-caseiate (spray dried, X 300)
B : NFDM(before treatment of solvent, X 2K)
C : DENFDM (after treatment of solvent, X 2K)
Abbreviations : See the Table 1.

속 실험되어야 할 것으로 생각되어 진다.

탈유당 탈지분유 분말 입자의 미세 구조

상기에 나타난 입자의 물리적 특성을 고려하면 용매처리 과정에서 분말입자의 표면 구조가 많이 다를 것으로 간주되어 현미경을 이용하여 분말입자의 표면 구조를 검토하였다. 그 결과(Fig. 2) 탈유당 탈지분유는 calcium caseinate와 탈지분유와 다르게 입자의 구조가 많이 변한 것을 알 수 있는데 특히 입자는 다공성이며 불규칙하고 일부 함몰되고 거칠고 부분적으로 손상된 것으로 나타났다. 따라서 입자의 크기 및 분포, 집단밀도 등 물리적 특성은 입자의 표면 특성과도 관련이 있고 그 정도는 용매처리 조건과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

따라서 탈지분유로 부터 효과적으로 유당을 분리하여 고농도 단백질을 함유한 탈유당 탈지분유를 제조하기 위해서는 유당의 분리를 최대화하면서 단백질에 대한 용출을 최소화하고 단백질의 질적 변화를 최소화해야 할 것으로 사료된다.

요 약

Calcium caseinate와 비교했을 때 탈유당 탈지분유는 입자가 더 크고 집단밀도도 더 큰 것으로 나타났는데 이 결과는 성분분석과 물리적 구조의 차이를 의미하는 것이다. 탈유당 탈지분유의 입자는 탈지분유의 입자 보다 더 큰데 그것은 팽윤과 덩어리 형성 때문으로 생각된다. 입자크기는 집단밀도와 상관이 없었으며 두 입자 특성이 다른 것은 유당제거 때문에 생긴 다공구조 때문으로 해석된다. 탈유당 탈지분유의 입자들은 용매처리로 매우 불규칙하고, 거칠고, 패인 곳이 많았으며 부서지기 쉬운, 부푼상태를 가지고 있었다.

감사의 글

이 논문은 울산대 연구비 지원에 의한 결과의 일부이며 이에 감사를 드립니다.

문 헌

1. Hokes, J. C. : An analysis of the functional properties of calcium caseinate as related to imitation processed cheese. *Ph. D. dissertation.* The Ohio State University, Columbus, Ohio (1982)
2. Chakraborty, B. K. : Functional properties of caseinates. Presented at the National Workship on Dairy Analogs and Fabricated Foods at National Dairy Research Institite, Karnal, India (1981)
3. Southward, C. R. and Goldman, A. : Co-precipitates-A review. *N. A. J. Dairy Sci. Technol.*, **10**, 101 (1975)
4. Morr, C. V. and Lin, S. H. C. : Preparations and properties of an alcohol-precipitated whey protein concentrate. *J. Dairy Sci.*, **53**, 1162 (1970)

5. Song, J. C. : Solvent extraction of lactose from skim milk powder and the application of the protein as a replacement for caseinate. *Ph. D. thesis.* The Ohio State University, Columbus, Ohio (1984)
6. Leviton, A. : Methanol extraction of lactose and soluble proteins from skim milk powder. *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1351 (1949)
7. Marier, J. R., Tessier, H. and Rose, D. : Sialic acid as an index of the *k*-casein content of bovine skim milk. *J. Dairy Sci.*, **46**, 373 (1963)
8. Mckenzie, H. A. : Effects of changes in environmental conditions on the state of association, conformation, and structure in Milk Protein, Chem. and Molecular Biol. Vol. I, Academic Press, NY and London, p.355 (1970)
9. Janzen, J. J., Swanson, A. M. and McIntire, J. M. : Particle size of dried milk products. I. A statistical approach to the measurement of particle size. *J. Dairy Sci.*, **36**, 905 (1953)
10. Stockham, J. D. and Fochtman, E. G. : Particle size analysis. Ann Arbor Science Publishers, Inc. Ann Arbor, MI (1978)
11. Hayashi, H., Heldman, D. R. and Hedrick, T. I. : Influence of spray-drying conditions on size and size distribution of nonfat dry milk particles. *J. Dairy Sci.*, **52**, 31 (1969)
12. King, N. : The physical structure of dried milk. *J. Dairy Sci. Abstr.*, **27**, 91 (1985)
13. Song, J. C., Park, H. J. and Shin, W. C. : Extraction conditions for delactosed protein isolates from NFDM. *U.O.U Report*, **21**, 303 (1980)
14. Lascelles, D. R. and Baldwin, A. J. : Dispersibility of whole milk powder in warm water. *N. Z. J. Dairy Sci. Technol.*, **11**, 283(1976)
15. Harper, M. K., Holsinger, V., Fox, K. K. and Pallansch, M. J. : Factors influencing the instant solubility of milk powders. *J. Dairy Sci.*, **46**, 1192 (1963)

(1994년 10월 19일 접수)