

동결농축에 의한 고품질의 우유 및 유제품의 개발

곽 해 수
세종대학교 식품공학과

Development of Quality Milk and Dairy Products by Freeze Concentration

Hae-Soo Kwak
Department of Food Science and Technology, Sejong University

ABSTRACT

This study was to investigate principle of freeze concentration such as nucleation, crystal growth and procedure of freeze concentration, essential factor and application of freeze concentration. Especially, quality of milk was emphasized. For example, in sensory evaluation of freeze concentrated and reconstituted skim milk and whole milk, taste, color, mouth feel and texture were superior to control. Recently developed technique of freeze concentration for quality milk and dairy products may be expected for advanced quality of various milk and dairy products in near future.

I. 서 론

유가공업이 발전단계에서는 시유의 소비가 대부분이고, 유가공품으로 이용되는 우유는 소량이지만, 이 산업이 선진화 될수록 시유의 소비율이 감소하고 유가공품의 생산이 증가하게 된다. 유가공품을 생산하기 위하여 주로 우유를 농축시키거나 농축 후 건조시키게 된다.

일반적으로 유제품의 고체성분을 증가시키기 위한 가공방법은 열처리하는 것과 mass transfer 처리로 분류된다. 열처리 방법은 heat evaporation, oven drying, spray drying 등이 있고, mass transfer 처리로 알려진 방법은 한외여과법, 원심분리법, 동결건조법 등이 있다.

농축유제품 중에서 가장 일반적인 형태는 연유이며 제조 과정에서 진공가열하게 된다. 또한 다른 농축의 과정이 필수적인 분무건조를 한다. 그

런데 유가공업에서는 열처리 방법이 mass transfer 방법보다 훨씬 많이 이용되는데, 그 이유는 제조 방법이 매우 용이하고, 또한 경제적이기 때문이다. 그렇지만 mass transfer 방법인 한외여과법은 액상유제품에서 특별한 성분(예:유당)을 선택적으로 제거하는 목적으로 사용하는 것이 가능하다.

따라서 이러한 열처리에 의해 제조된 유제품은 맛, 조직, 향미, mouth feel 등이 변화되어 신선한 우유에서 보다 대단히 다르게 된다. 그래서 연유의 경우는 특정한 요리나 제빵에 전혀 사용할 수 없게 되며, 탈지분유나 전지분유는 환원우유를 만들었을 때 대부분의 소비자들은 여러가지 이취때문에 이를 선호하지 않는다. 탈지분유와 크림으로 치즈를 제조할 경우에도 신선한 우유로 만든 것과 비교할 때 품질면에서 많은 차이가 난다. 농축된 유제품으로 아이스크림을 제조할 때에도 바람직하지 못한 이취를 masking하기 위하여 많은 양의 향료를 사용하며 바람직하지 못한 조직과 mouth

feel을 masking하기 위하여 다량의 검과 호료(thickener)를 사용하게 된다. 이와 같이 열처리한 유제품에서 발생하는 결점을 거의 완전히 보완하고, 원유를 사용할 때보다 더 향상된 유제품을 생산할 수 있는 방법이 동결농축기술이라고 생각한다.

따라서 최근 우유소비의 둔화로 적재현상을 보이는 분유의 이용이나 파우더우유의 이용을 극대화하기 위한 방법의 일환으로 고품질의 우유와 유제품을 생산할 수 있는 새로운 기술인 동결농축에 대한 원리와 다른 식품에서의 이용, 그리고 유가공산업에의 응용 가능한 방안에 대하여 검토해 보고자 한다.

II. 동결농축의 원리

액상식품의 동결농축은 액상식품에 함유되어 있는 물성분의 일부가 얼음의 결정화를 하여 제거되는 것이다. 동결농축은 식품성분의 변성이 발생하지 않으면서 물성분만을 제거하는 가장 이상적인 방법으로 특히 낮은 온도에서 식품의 향미성분을 보존하는 가공방법으로 사용되고 있다. 동결농축에 있어서 얼음결정(ice crystal)을 가능한 크게 성장시켜 농축되는 액체식품의 양을 감소시키는 것이 바람직하다.

얼음의 결정화 과정은 얼음핵의 형성(nucleation)과 결정의 성장(crystal growth)으로 구분하는데, nucleation은 물분자들을 잘 정렬된 입자로 만들어 결정으로 성장할 수 있는 핵을 만드는 과정이고, crystal growth는 형성된 핵에 물분자를 일정하게 첨가하여 핵이 커지는 현상을 말한다.

1. 얼음핵의 형성(Nucleation)

순수한 물과 얼음이 0°C에서 섞여 있으면서 열을 가하지도, 제거하지도 않는다면 평형에 도달하게 된다. 그러나 열을 제거하면 물이 얼음으로 변하여, 결국에는 전체가 얼음으로 된다. 이 경우에는 얼음입자가 이미 형성되어 있기 때문에 핵의 형성과정없이 물이 얼음입자로 변할 수 있다. 그러나 최초에 얼음이 없었다면 핵의 형성과정을 거

쳐야 입자의 성장이 진행된다.

순수한 물을 냉각시키면 온도가 0°C이하로 떨어진 다음 핵의 형성이 진행되므로, nucleation은 과냉각된 물분자가 일정하게 모여서 미세한 얼음입자를 형성하는 과정이라고 말할 수 있다. 이와 같이 nucleation에는 과냉각이 필요한데 그 이유는 nucleation 이전에 자유에너지의 변화가 필요하기 때문이다. 이런 관계를 수식으로 표시하면 다음과 같다.

$$\Delta G = 4/3\pi r^3(\Delta G_p) + 4\pi r^2\sigma$$

ΔG : 구형의 결정입자를 형성하는데 필요한 자유에너지의 변화

r : 구형 결정입자의 반경

ΔG_p : 과냉각상태에서 고체상과 액체상의 자유에너지 차이

σ : 단위 면적당 계면(얼음과 물) 자유에너지

위의 식에서 $4/3\pi r^3$ 은 구형 입자의 부피를 나타내므로 입자가 커질수록 이는 증가하게 되며, ΔG_p 는 0°C이하에서 negative이므로 $4/3\pi r^3(\Delta G_p)$ 는 minus값을 갖게 된다. 그래서 이는 물이 얼음으로 변할 때 유리되는 에너지로, minus쪽으로 커질수록 nucleation을 돕게 된다. πr^2 은 구형입자의 표면적을 나타내며, $4\pi r^2$ 는 plus값으로 입자가 커질수록 증가하며, 값이 클수록 nucleation을 방해한다. 즉 $4\pi r^2\sigma$ 는 물-얼음의 계면을 형성하기 위하여 계에 공급해 주어야 할 에너지이다. 위의 수식에서 결정의 입자크기가 작을 때는 $4\pi r^2\sigma$ 가 $4/3\pi r^3(\Delta G_p)$ 보다 훨씬 큰 값을 가지므로, ΔG 와 r 의 관계는 Fig. 1에서와 같이 어느 반경에서 최대치를 갖는다. 이 최대치는 주어진 온도에서 nucleation에 필요한 활성화 에너지(activation energy)를 의미한다. 그리고 최대 ΔG 에 해당하는 반경(r^*)을 임계반경(critical radius)이라 하고, 반경이 r^* 보다 작은 얼음입자는 소멸되기 쉽고, r^* 보다 큰 얼음 입자는 성장하는 경향을 보이는데 이런 입자를 핵(nuclei)이라 한다. r^* 는 여러가지 요인에 영향을 받는데 r^* 와 과냉각의 관계는 Fig. 2에서와 같이 과냉각이 많을수록(온도가 낮을수

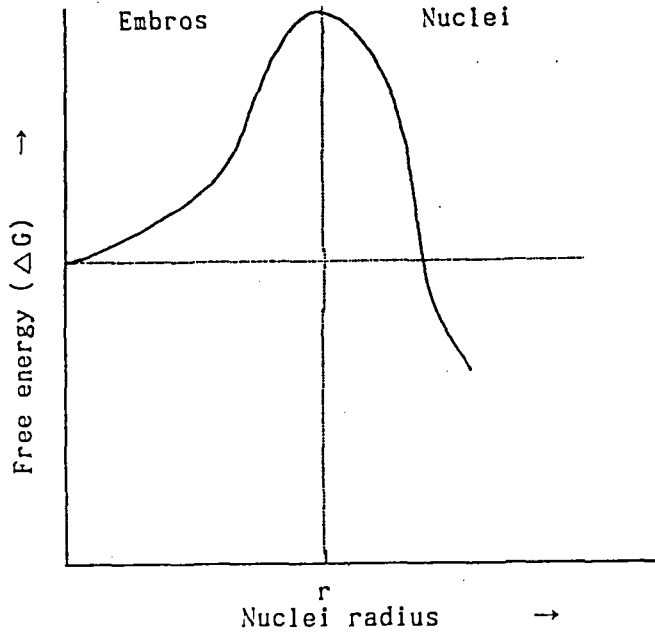


Fig. 1. The change of free energy during forming nucleation.

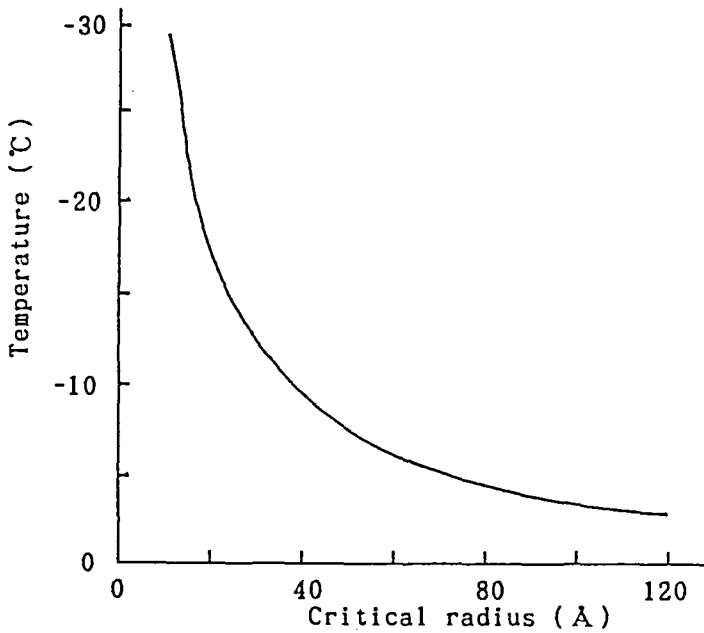


Fig. 2. The size of nucleation formed by temperature.

록) 작은 얼음핵이 물과 평형을 이룰 수 있다. 즉 0 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서는 얼음핵의 크기가 상당히 커야 물과

평형을 이루고 존재할 수 있다. 얼음핵 형성이 순수한 물과 얼음의 계에서 일어날 경우를 동질성

얼음핵 형성(homogeneous nucleation)이라 하고, 0℃에서 일어날 수 있는 확률은 없으며, -41℃에 이르면 확률이 100%에 접근한다. 이에 반하여, 불순물이 섞여 있는 물에서 얼음핵 형성이 일어나는 경우를 이질성 얼음핵 형성(heterogeneous nucleation)이라 하여 식품의 동결시 이 nucleation이 주종을 이루므로 매우 중요하다. 이때 역시 0℃에서 일어나지 않으며, 온도가 떨어짐에 따라 확률이 증가하여 -25℃에서 확률이 100%에 접근한다. 동질성 핵 형성에서 보다 높은 온도에서 일어나는 이유는 물 속에 존재하는 얼음핵 형성을 촉진하는 화합물이 nucleation에 필요한 활성화 에너지를 낮추어 주기 때문이다.

2. 결정의 성장(Crystal growth)

얼음이 결정화 되는 제 2 단계는 미세한 얼음핵의 형성에서와 같이 결정의 성장에도 과냉각이 필요하나 그 정도는 훨씬 적다. Crystal growth는 물분자가 얼음핵에 첨가되어 이루어지며, 얼음핵

에 첨가되는 물분자가 떨어져 나가는 물분자수보다 많을 때 성장이 계속된다. 이때 얼음결정 표면에 첨가된 물분자가 결정화 되려면 이에 필요한 잠열이 제거되어야 하며, 그렇지 못할 경우에 결정상태를 유지할 수 없다. 그리고 수분함량이 많은 시료를 냉동할 때 결정의 성장을 제한하는 요소는 열전달의 과정이며, 결정화에 많은 잠열이 필요하다.

얼음결정의 성장속도는 열의 제거속도가 감소됨에 따라 크게 감소하는데, 이는 Fig. 3에서와 같다. 이 그림에서 보는 바와 같이 결정의 성장이 융점 부근의 온도에서도 일어나며, 결정의 속도가 열의 제거 속도에 따라 증가한다. 그러나 아주 낮은 온도에서는 질량의 전달이 어려워지므로, 열의 제거속도가 어느 한계 이상으로 증가하더라도 결정의 성장속도는 감소하게 된다.

Ⅲ. 동결농축의 과정

대부분의 액상식품들은 물과 용존 고형물(dissolved solids)로 구성되어 있으며 대부분의 경우

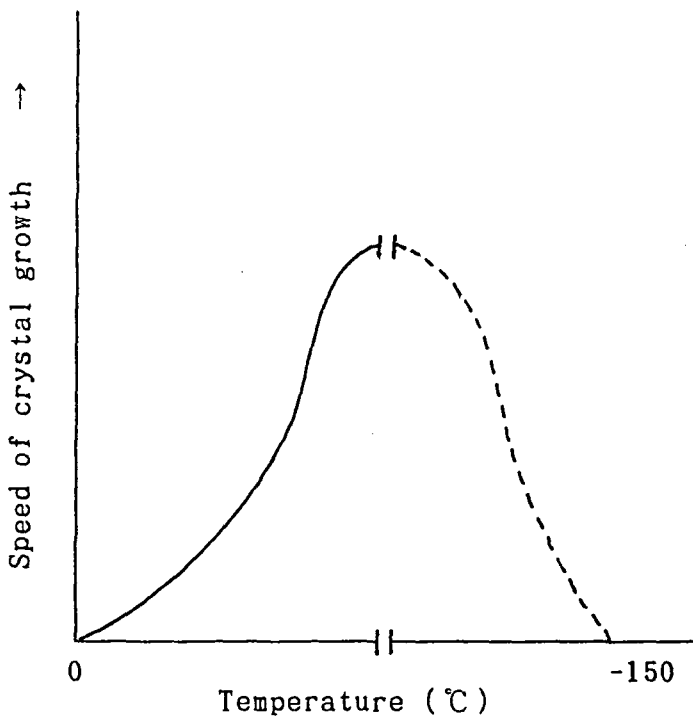


Fig. 3. The relationship between the speed of crystal growth and heat elimination.

에 물의 함량이 90%정도인데, 이 물의 일부를 동결농축 system을 이용하여 제거할 수 있다. 이 system은 crystallization section과 separation section으로 구성되어 있다. Crystallization section에서는 식품에 있는 물의 일부를 얼음 결정화하고, separation section에서는 이 얼음결정을 wash column을 통해서 농축된 액상으로부터 분리하게 된다. Fig. 4는 액상식품을 동결농축하는 전 과정을 그림으로 표시한 것인데, 이를 설명하면 다음과 같다.

Food tank인 1번에 있는 처리할 우유를 2번의 펌프에 의해 3번 scraped surface 열교환기로 보내지는데, 그 다음으로 재결정이 일어나는 4번의 recrystallizer로 보내어진다. 열교환기에서 형성된 이 작은 얼음결정체들은 큰 결정체들과 섞이게 된다. 작은 결정체들은 큰 것보다 평형온도(equilibrium temperature)가 약간 낮다. 큰 결정체와 작은 것이 혼합되어 있을때 작은 결정체는 녹아서 큰 결정체의 표면에서 재결정이 일어나, 큰 결정체가 성장하게 된다. 농축액과 형성된 결정체는 5

번인 wash column으로 보내지게 되는데, 농축액은 wash column의 밑에 있는 filter를 통해서 압착되고, 또한 얼음 결정체의 packed bed가 위로 밀려지면 wash column의 맨 위에서 얼음들이 6번의 ice scraper에 의해 7번의 melting device로 보내어지면서 녹게 되며, 일부 녹은 얼음은 packed bed를 씻는데 사용된다. 결정체들 사이에 아직도 남아있는 농축액은 물로 교체된다.

Bed의 washed part(결정체와 물이 있는 5번의 윗부분)과 not-washed bed(결정체와 농축액이 있는 5번의 아랫부분) 사이에서 아주 예리한 분리가 형성되는데 이것을 wash front라 한다(Fig. 5 참조).

물은 wash column의 윗부분에서 제거되는데, 이 분리 과정에서 물과 함께 따라나가는 고형분의 함량은 ppm이나 ppb 수준의 극히 미량이다. 최종 농축액은 저장 탱크로 보내지거나 또는 다음 단계인 동결건조나 분무건조 과정으로 가게 된다. Fig. 4에서 그림으로 표시한 동결농축 과정은 가장 간단한 single-stage이며, multi-stage를 가동

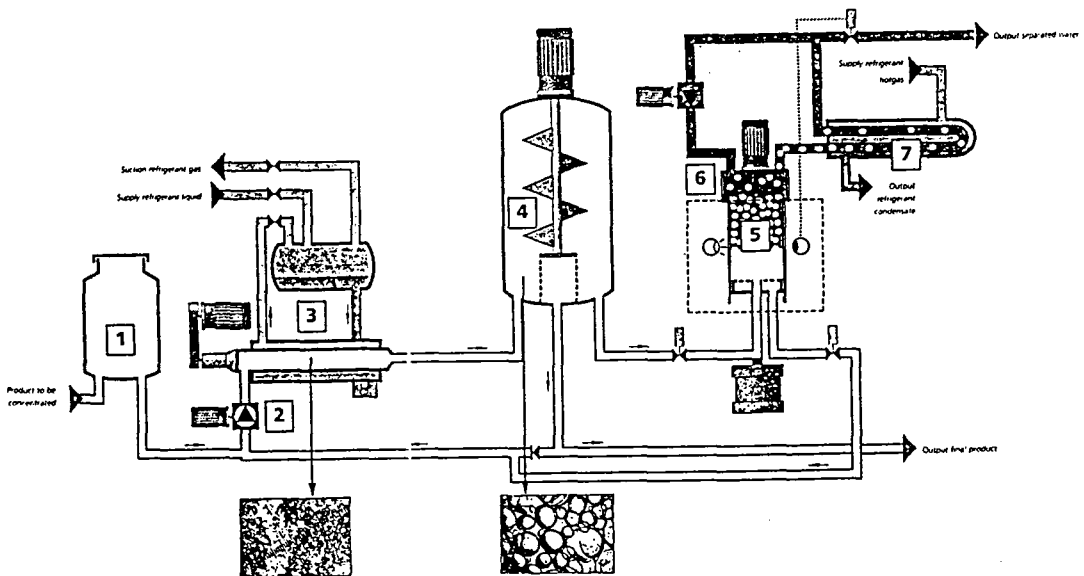


Fig. 4. Single stage process of freeze concentration.

- 1: feed tank, 2: product circulating pump, 3: scraped surface heat exchanger,
- 4: recrystallizer, 5: wash column, 6: ice scraper, 7: melting device

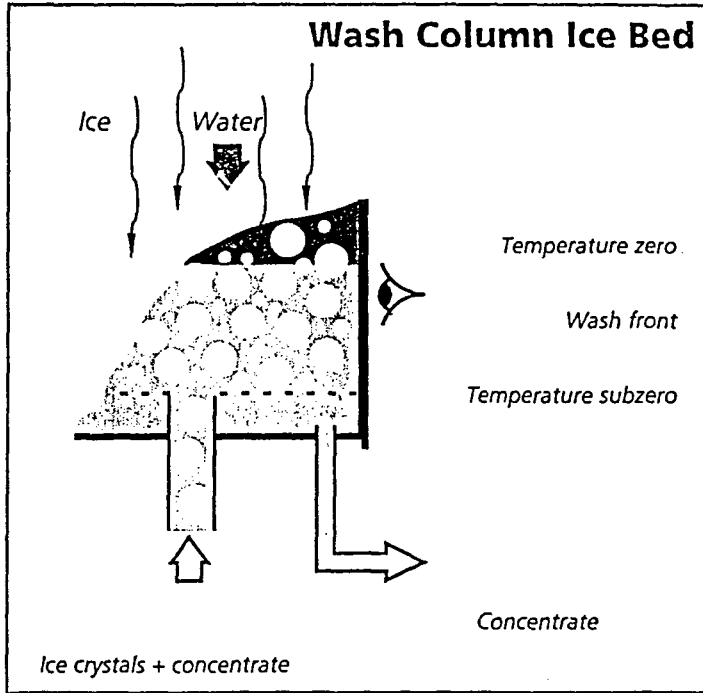


Fig. 5. Wash column of freeze concentration.

하므로써 생산비를 상당히 감축할 수 있다.

은 것이 좋다.

IV. 동결농축의 필수요인

효과적인 동결농축을 하기 위해서는 시료의 휘발성분이나 녹기 쉬운 고형분의 손실없이 순수한 물만을 제거할 수 있어야 하고, 빙점 온도에서 농축할 때 미생물학적, 화학적, 생화학적 활성도가 낮아서 사용하는 식품의 품질열화가 방지되어야 한다. Wash column에서 얼음결정체를 분리할 때 얼음 결정체 내에서나 주위에서 녹기 쉬운 고형분의 손실이 전혀 없어야 한다. 또한 농축기에 압력을 사용할 때 공기가 순환하여 기계에 진입하면 산화하기 쉬우므로 이를 방지해야 하고, 연속공정의 기계는 위생적으로 설계되어 작업 중에 청소를 할 필요가 없도록 해야 한다. 동결농축기는 작업에 안정성이 있어야 하고, 조작이 용이해야 하며, 식품의 성분이 다양한 제품의 농축시 민감하지 않

V. 동결농축 기술의 응용

여러 종류의 산업에서 사용되는 물질이 물의 함량을 많이 함유할 때 이를 감소시키는 것은 여러 목적에서 필요하다. 예를 들면, 액상 식품의 농축, 화학 및 제약 산업에서 초순수물질의 개발, 유해 폐수처리를 위한 잔유물을 안전하게 처리하거나 또는 재활용을 위하여 동결농축의 기술을 활용하게 된다.

특히, 액상식품들 중 동결농축의 기술을 이용하는 제품들은 커피, 차, 포도주, 맥주, 우유, 생선 extract, 육류 extract, 오렌지 주스, 레몬, 사과, 토마토, 파인애플, 포도, 딸기 등 다양하다. 커피의 동결농축은 양호한 제품의 농축, 향미의 보존, 제품의 다양화, 동결건조 또는 분무건조를 효과적으로 하기 위하여 실시되며, 우리나라에서도 커피

제조에는 동결농축, 동결건조 기술을 이용해 오고 있다. 과일쥬스 중에서 오렌지 쥬스의 동결농축 효과로는 그 신선도가 매우 우수한데 있으며, 그래서 질적으로 양호한 농축제품으로 고품질의 쥬스를 생산하며 운반이나 저장에서 매우 경제적인 잇점이 있다. 다른 과일쥬스는 동결농축 후 다양한 제품을 개발할 수 있으며, 고품질의 원료로 생산이 된다. 맥주생산에서 동결농축의 응용으로 경제적인 저장과 분배를 할 수 있고, 숙성시간을 단축하며 안정성이 있고 저알콜 또는 알콜이 없는 제품, 얼음맥주 등의 개발이 가능하다. 식초의 생산에서도 저장과 분배에서 경제적이고, 포도주는 바람직하지 못한 성분을 제거하거나 동결농축을 하므로써 제품의 질을 향상시킬 수 있다. 이상에서와 같이 다양한 식품에서 동결농축의 기술을 적용시켜 다양한 목적에 부응할 수 있다.

VI. 우유 및 유제품에 동결농축 기술의 응용

우유의 파인생산때나 우유의 소비가 저조한 비수기에 우유의 저장기간을 연장하기 위한 수단으로 우유를 건조시켜 전지분유나 탈지분유를 생산하게 되고, 또한 우유를 농축시켜 무당연유, 가당연유를 제조하게 된다. 우유의 분무건조 생산이 1907년에 시작되어 발전되어 왔으며, 우리나라는 1965년에 남양유업에서 전지분유와 조제분유를 생산하게 되었다. 그러나 분무건조는 여전히 에너지 사용이 비효율적이고, 미생물의 성장을 억제하기 위하여 자주 청소를 해야 하고, evaporator에 고체성분이 축적되어 열전달이 효율적으로 되지 않아 이를 가동하고 유지하는데 에너지 비용이 높게 된다. 또 다른 중요한 점은 분무건조시 높은 열을 이용하기 때문에 우유의 향미성분이 열에 의해 변성되어 분유로 생산하는 여러 최종 유제품의 질이 또한 저하된다. 그래서 선진국에서는 액체식품이 고품질이면서 신선한 맛을 주는 농축제품을 개발하기 위하여 새로운 방법을 모색해 오고 있었다. 1960년도에 식품연구자들은 분무건조 대신 동결농축을 이용하여 품질을 향상시키려는 시도

가 있었다. 그러나 그때 동결농축의 과정은 에너지 소비가 너무 높고, 여러가지 기계적 어려움과 바람직하지 못한 제품, 그리고 원료식품의 손실이 너무 많아서 동결농축이 산업적으로 이용되지 못하는 형편이었다. 그러나 1980년도에는 동결농축의 기술이 진보되어 커피와 오렌지쥬스의 생산에 응용되기에 이르렀다.

우유에도 동결농축 기술의 적용을 시도하는 실험이 1980년 중반에 실시되었다. 동결농축을 하기 위하여 우유를 우유의 농축물과 얼음결정체가 형성되는 온도로 낮추고, 이 결정체를 wash column으로 보내면 농축된 우유는 wash column에서 분리되어 생산된다. 얼음결정체는 회전하는 scraper에 의해 wash column의 위로 올라가 제거되고 계속 들어오는 우유는 냉각되어 계속적으로 농축작업이 진행된다.

이렇게 생산된 동결농축 우유는 저온에서 생산되기 때문에 우유의 성분이 열에 의해 변성이 일어나지 않아 고품질의 단백질을 가진 농축된 식품이 생산되고, 미생물 성장을 억제하고 효소의 활성을 최소화 할 수 있다. 또한 최근에 개선된 농축제품들은 종전의 것에 비교하여 맛과 영양면에서 우수하고, 원료제품에 고유하게 내재하는 향미 성분과 단백질의 질을 그대로 유지할 수 있다. 환원우유를 제조할 때 유효기간이 연장되며 신선한 맛을 내는 우수한 제품도 생산된다. 동결농축한 우유의 품질을 조사하기 위하여 Ahmed와 Luksas(1992)는 신선한 탈지우유를 HTST 살균한 후 동결농축하였는데 최초 동결온도는 -1.5°C 로 하여 -3.5°C 에서 정상적인 가동이 되었다. 농축된 탈지유의 TS는 32%, 단백질은 14.7%, 지방은 0.4%, 회분은 2%, 유당은 15%였으며, 점도는 탈지유가 5cps에서 농축 후에는 75cps로 되었다. 이렇게 농축한 시료를 환원시켜 신선한 탈지유와 함께 관능검사를 한 결과 Table 1에서와 같이 맛과 조직, mouth feel에서 동결농축 제품의 환원탈지유가 처리하지 않은 탈지유보다 더 양호한 것으로 나타났다.

그리고 Table 2에서는 전유(whole milk)를 동결농축 처리하여 환원한 제품의 관능검사 결과인

Table 1. Sensory evaluation of freeze concentrated and reconstituted skim milk

Sensory property	Skim milk	Present product
Taste	3	5
Color	3	4
Aroma	3	3
Mouth feel and texture	3	4
Sediment	3	3

Table 2. Sensory evaluation of freeze concentrated and reconstituted whol milk

Sensory property	Whole milk	Present product
Taste	3	4
Color	3	3
Aroma	3	3
Mouth feel and texture	3	5
Sediment	3	3

Table 3. Sensory evaluation of freeze concentrated, frozen and stored skim and whole milks at freezing temperature for one month

Sensory property	Skim milk	Reconstituted skim milk	Whole milk	Reconstituted whole milk
Taste	1	1	2	2
Color	2	3	1	4
Aroma	1	3	1	3
Mouth feel and texture	1	2	1	2
Sediment	1	3	1	3

데 Table 1의 skim milk에서와 같이 taste와 mouth feel and texture에서 동결농축 처리제품이 처리하지 않은 전유보다 양호하게 나타났다.

위의 연구자들이 Table 1과 Table 2의 시료들을 동결시켜 한 달 동안 저장한 후, 해동시켜 환원 우유를 만들어 관능검사를 실시한 결과 Table 3에서와 같다.

동결농축시켜 냉동저장한 시료의 경우에서도 관능검사의 전반적인 결과가 처리하지 않은 시료보다 품질이 우수하게 관찰됨으로써 동결농축의 기술이 우유의 저장과 품질에 효과적인 것이 입증

되었다.

Wolf와 Vasavada(1995)는 동결농축시킨 탈지유를 일반적인 방법인 분무건조로 처리한 시료와 처리하지 않은 탈지유를 각각 사용하여 가공우유(2% fat)을 제조하여 관능검사를 한 결과에서도 전반적으로 동결농축 후 분무건조한 시료가 전체적인 품질면에서 우수하게 나타났다. 이들의 실험 결과로 비추어 볼 때 동결농축한 우유를 동결건조한다면 더 우수한 품질이 될 것이 확실하다.

동결농축의 기술을 통한 우유의 연구는 아직 초보적 단계이므로 더 깊은 연구를 통하여 다양한

고품질의 유제품으로 개선되고 개발될 것으로 기대된다.

Ⅶ. 결 론

최근 우유 및 유제품의 수입자유화와 유방염우유의 사회논란 후에 우유의 소비가 둔화되면서 이를 해결하려는 기술적인 방법으로, 동결농축에 대한 원리를 소개하고, 현재 식품산업에 이 기술이 보급되어 활용되고 있는 현황을 알아보았다. 그리고 동결농축 기술을 우유에 적용하므로써 우유의 저장성을 향상시키고 기존 유제품보다 우수한 품질로 발전시켜 잉여 우유의 활용을 극대화하고 고부가가치가 있는 제품을 다양하게 개발할 가능성에 대하여 알아보았다. 이 기술이 더 발전되고, 우리나라 유업체에 인식되어 가까운 장래에 이를 채택한다면, 유가공산업과 낙농에 새로운 활력소가 될 것이라 기대하는 바이다.

Ⅷ. 참고문헌

- Ahmed, S. H. and A. J. Luksas. 1990. Method for improving the taste, texture and mouth feel of a liquid dairy product and for concentrating same. US Patent US 4, 969, 234.
- Anon. 1974. Freeze concentration of aqueous solutions. South African Food Review. 1(5), 35.
- Daas Jden. 1991. Current large-scale commercial application of freeze concentration in the food industry. European Food and Drink Review, Spring, 19-20, 22-24.
- Fennema, B. E., W. D. Powrie and E. H. Marth. 1973. Low temperature preservation of foods and living matter. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Int. Inst. of Refrigeration. 1966. Concentration and purification by freezing. Paris. Int. Inst. of Refrigeration.
- Martino, M. N. and N. E. Zaritzky. 1988. Ice crystal size modifications during frozen beef storage. J. Food Sci. 53, 1631.
- Merle, R., M. Uecker and R. Kozlik. 1984. Freeze concentration apparatus. United States Patent, US 4, 438-634.
- Shirai, Y., T. Sugimoto, T. Hashimoto, K. Nakanishi and R. Matsuno. 1987. Mechanism of ice growth in a batch crystallizer with an external cooler for freeze concentration. Agricultural and Biological Chemistry. 51(9), 2359-2366.
- Smith, Carol E. and Henry G. Schwartzberg. 1985. Ice crystal size changes during ripening in freeze concentration. Biotechnology Process. Vol. 1, No. 2. 111-120.
- Van Mil, P. J. J. M. and S. Bouman. 1990. Freeze concentration of dairy products. Neth. Milk Dairy J. 44. 21-31.
- Weisser, H. and H. P. Harz. 1984. NMR studies of foods at sub-freezing temperatures. In 'Engineering and food. Vol. 1. Engineering sciences in the food industry'. pp. 445-454.
- Woolf, H. D. and K. C. Vasavada. 1995. Formulated food containing a freeze concentrated liquid dairy product. United States Patent US 5, 445-844.
- 이영춘. 1991. 식품냉동공학, 신광출판사 pp. 61-83.