

## 가공치스의 製造中 일어나는 生化學的 變化

全北大學校 農科大學 李 富 雄

### I. 서 론

용융치스는 1911년경 Swiss에서 숙성치즈(natural cheese)의 보존성을 향상시켜 거리가 먼 열대 지방에 수출할 목적으로 개발되었다. 제조원리는 마쇄한 치즈에 포도주를 넣고 가열하는 불란서의 Cancoillotte, 독일의 Kochkäse, 그리고 스위스의 전통요리인 Fondue 등에서 유래되었다고 볼 수 있는데 이것은 포도주에 존재하는 주석산(酒石酸)이 열처리중 자연치스의 혼합물을 어느정도 균일하게 분산되게끔 하기 때문이다.

용융치스의 중요성은 우선 제조공정상 기계화가 가능하고 신속하여 대량생산을 가능하게 할 수 있다는 점과 제품의 저장성이 우수하다는 점이다. 제조방법은 일반적으로 硬質Cheese에 물, 乳脂肪, 용융염(주로 Polyphosphate)을 첨가하여 20 °C 이상 상에서 가열한 후 포장, 냉각하는 것인데 이것은 Paracasein의 용해도가 증가하면서 유지방과 함께 乳化되어 安定性있는 Gel을 形成하는 것을 말한다. 그러면 지금부터 용융중 Polyphosphate 존재하에 일어나는 生化學的 變化에 대해서 용융전과 비교하여 서술해 보겠다.

### II. 各種 질소 Fraction과 蛋白質의 變化

잘 알려진바와 같이 NCN(Non Caseinic Nitrogen)과 NPN(Non Proteic Nitrogen)의 정량은 치즈숙성중 일어나는 Casein의 分解度를 측정하는 자료가 된다. 그러나 용융후의 NCN과 NPN은 감소하거나 변하지 않는데, 이것은 용융중 첨가된 Polyphosphate가 Casein이나 원래 존재했던 NCN 부분과 반응, 교량역활을 하거나 NCN 부분이 용융중 Polyphosphate의 作用을 받아, 전자의 경우 C-casein, 후자의 경우 등전점의 변화를 가져와 pH4.6이나 TCA(Trichloro Acetic Acid)처리시 침전되는 것으로 보인다. 그러므로 NCN이나 NPN 단

독정량은 용융현상 규명에 아무런 도움을 주지 않는다. 그러나 화학적 처리를 하지 않은 5% 치즈 수용액을 超원심분리(300,000×G, 20 °C에서 45분간)를 하였을때 상등액중에 NSN(Non Sedimentable Nitrogen)이 현저하게 증가되는데, 이것은 숙성 치즈의 Ca—para caseinate가 Na—para caseinate로 전환되어 용해도가 증가되는 解膠(Peptisation)현상으로 설명할 수 있다. 더욱 주목할만 한것은 용해염의 첨가농도를 1~4%로 변화시켰을때 NSN의 증가와 Texture는 첨가되는 용융염 농도에 비례하는 것이다. 따라서 NSN과 NCN의 차이는 Ca—paracaseinate가 解膠된 부분이므로 다음과 같은 解膠式(Rate of peptisation, R.P.)이 成立될 수 있다.

$$R.P = \frac{NSN - NCN}{100 - NCN} \times 100$$

해교율 역시 용융후 급격히 증가하는데 보통 원료 치즈는 해교율이 15%이고 용융후 45%로 증가한다.

한편 신속 해교평가법(Rapid method for the evaluation of Peption)의 개발이 시도되었다. 즉 용융치스 5g을 7ml의 0.1% Blure Coomassie 용액과 함께 잘 분산시킨후 5,000 rpm에서 10분간 원심분리하면 원심관에 3개의 층, 즉 원심관 하단에 진한 청색으로 염색된 침전층과 중단에 청색층, 상단에 脂質층으로 나뉘어져 나타난다. 그러나 숙성치즈의 경우에는 중단부분이 투명한 백색으로 나타난다. 이것은 전술한 해교현상을 잘 설명해주는 것으로 용융치즈의 경우 중간층이 청색으로 나타나는 것은 불용성 단백질이 가용성 단백질로 전환되어 원침중 침전되지 않고 단백질 염색시약과 결합되기 때문이다. 그러나 원료 숙성치스는 해교된 단백질이 없기 때문에 중간층이 백색으로 나타나게 된다. 이 방법 역시 NSN과 마찬가지로 명확한 해교현상을 설명해주는 것이지만 이 방법으론 해교의 정량적인 평가는 불가능하고 용융치즈와 숙성치즈를 구별하는 방

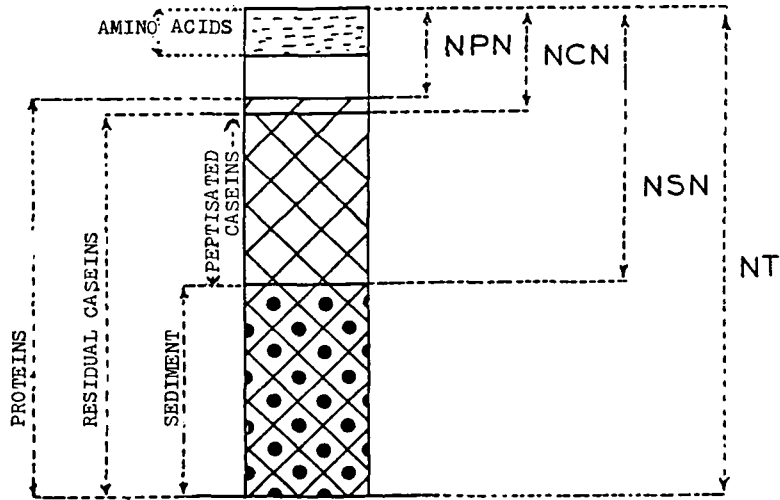


Fig. 1. Fractionation of nitrogen in cheese

범으로 이용될 수 있을 것이다!

또 많은 연구자들이 용융후 수용성 질소의 증가를 관찰<sup>4-8)</sup>하였으나 정량결과와 NSN과 비교하여 再現性이 적기때문에 해교율과 용융현상의 정량적인 평가는 불가능하다. 다음 그림은 각 질소 fraction의 분획을 잘 설명해 준다.

한편 pH 4.6에서 침전시킨 Casein fraction의 노소와 Mercaptoethanol의 존재하에 pH 8.6에서 전기영동을 했을때 전기영동상의 변화는 용융전과 비교해도 없었고 Densitometer에서 계산된 각 fraction의 변화 또한 없었으나 단지 ⊖극 쪽에 Paracasein만이 약간 증가되었다!

### III. Mineral成分과 脂質의 變化

Ca ion은 casein 분자 내에서 peptides를 연결하여 Casein의 수화를 감소시키기 때문에 용융염이 없이는 용융이 일어나지 않고 열에 의하여 변성된 단백질, 물, 지방등 3층으로 완전히 분리된다. 일반적으로 Na ion은 단백질의 수화나 용해를 증가시키어 Ca과는 그 작용이 반대이다.

Polyphosphate는 Ca-Paracaseinate 복합체와 반응하여 ion을 교환, Casein 분자구조를 재배열하고 친수기(親水基)를 노출시킨다는 보고가 있다.<sup>10)</sup> 이것은 EDTA를 사용, 용융치즈를 실험적으로 제조했을때 확실히 제조가 가능한 것으로 보아 Polyphosphate chain은 Ca-Paracaseinate를 Na-Paracaseinate로 전환시킨다는 이론을 확인한 것이다.<sup>7)</sup>

Irani 등은 수용액중에서 각종 Phosphate가 Ca를

착염시킬 수 있는 능력에 관한 연구에서 Phosphate의 중합도의 증가는 Ca의 Mg의 착염능력을 증가시켰다고 보고하였다.<sup>11,12)</sup> Vujcic 등은 Ca-caseinate 용액과 탈지유중에서 Ca 착염효과를 비교<sup>13,14)</sup> 하였으나 이것은 Ca-Paracaseinate와는 이화학적 성질이 아주 다르므로 이 Model system은 용융현상 규명에 근접하지 않는 것으로 보인다. 그러나 저자등이<sup>15)</sup> 조합된 Polyphosphate (Joha S4) 첨가 농도를 0.8~3.3%로 증가시켰을때 전술한 NSN중 NSCa (Ca non sedimentable)%는 증가하나 용융전 수치에 약 10% 정도 미달되는 것으로 보아 NSN과 NSCa는 서로 다른 경향으로 진전되는데 NSCa에 못 미치는 것은 일단 유리된 Ca이 Polyphosphate와 결합되어 초원심분리중 침전되는 것으로 보인다. NSMg역시 NSCa과 비슷한 경향으로 변화되고 NSK(potassium)은 용융후 현저히 감소되는데 이것은 Ca와 치환된 것으로 보인다.<sup>15)</sup>

용융중 Polyphosphate가 어떤경로를 거치는가에 대하여 주로 용해도에 따라 chromatography, 초원심분리나 ultrafiltration을 이용하여 연구가 진행되었지만 아직 타당성있는 정설은 없기 때문에 동위원소 P<sup>32</sup>나 보다 진보된 분석방법을 이용하여 앞으로 많은 연구가 있어야 할 것이다. Kveton<sup>16)</sup>은 용융중에 Reichert-Meisler 價, Polenske 價나 옥도價는 변하지 않는다고 보고하였다.

### IV. 유리 Amimo 산과 in vitro 소화율

BiJok<sup>17)</sup>은 용융치즈의 단백질 이용율에 관한 연구로 Broiler를 이용한 결과 용융치즈 제조 조건,

pH 나 용융온도에 따른 소화율에는 변화가 없고 단지 용융전과 비교했을때 용융후에 단백질 이용율이 증가하였다고 보고하였다.

몇종의 유리 Amino Acid의 증가를 Paper Chromatography에 의하여 확인되었고<sup>18, 19)</sup> 반대로 Cyclic phosphate의 존재하에도 Amino 산들은 축합하지 않는다<sup>20)</sup>. 저자들은<sup>21)</sup> 용융온도 80~120°C와 용융염 첨가농도 1~3%에서 Amino 산 자동 분석기로 분석한 결과 유리 Amino산의 증가를 확인하였다. 그리고 NSN Fraction에서 온도나 농도에 따른 in vitro 소화율의 변화는 없었고 침전물은 온도나 농도의 증가에 따라 소화율이 증가되는 것을 관찰하였다. 더욱이 용융전의 원료치스와 소화율 비교는 용융후가 현저하게 소화율이 개선되었는데 이것은 해교된Casein에 대해 효소의 작용이 용이하기 때문이라고 사료된다.

#### V. 전자 현미경에 의한 Ultra structure

TEM (Transmission Electronic microscope)에 의하여 Gouda를 용융하였을때 Casein Micelle이 400nm에서 20nm로 감소되는것을 관찰하였다<sup>22, 23)</sup>. 또 최근에는 첨가된 2종의 용융염에 따라 단백질형상이 다르게 나타난다고 보고되었다<sup>24)</sup>.

용융염 첨가농도를 4%까지 증가함에따라 용융치스의 성분이 더욱 균일하게 분산을 이루는 것이 TEM과 SEM (Scanning Electronic Microscope)에 의하여 확인이 되었고 2% 이상에서는 TEM에 의하여 지방구의 출현이 나타났고 온도 증가(80~140°C)에 따라 지방구 주변에 Casein Micelle이 밀착되는 경향을 나타내었다<sup>25)</sup>. 또 120°C에서의 돌기가 140°C에서 파열된 형상을 보이는 것이 SEM에 의하여 관찰하였다.

용융염 첨가농도 증가와 처리온도의 증가는 조성분의 분산을 촉진하고 SEM에 의하여 관찰된 치밀조직상은 Penetrometry결과와도 일치하였다. 치즈의 pH에 대한 영향에서 pH가 6.6으로 조절되었을때 30~60mm 직경의 원형혹을 나타내었고 pH5.4인 경우에는 원통모양의 회전성 돌기가 나타나는 것을 SEM에 의하여 관찰하였다. 그러나 후자의 시료에서는 지방구의 출현이 관찰되지 않았다<sup>26)</sup>.

#### VI. Texture에 미치는 영향

치즈의 pH는 치즈 texture에 큰 영향을 끼친다. 일반적으로 Cheese의 pH는 제품의 형태에 따라 다르나 대개 5.2~6.5이다. pH가 높아짐에 따라 Casein 해교가 잘 일어나 texture가 유연하게 되고 반

대로 pH가 낮아지면 texture는 단단해진다.

우선적으로 pH는 원료치스의 질에 따라 달라지지만 pH 교정제(Joha K, T)등을 사용하면 원하는 pH도 교정할 수 있다.

용융시간도 상당한 영향을 미치는데 장시간 가열하면 치즈가 굳어지고 용융후 50~75atm으로 균질을 시키면 치즈의 경도(硬度)가 급격히 증가한다<sup>27)</sup>. 용융후 냉각시간을 단축하기 위하여 급속냉각을 하면 천천히 냉각 시킨것보다 texture가 연해지고 100°C 이상의 고열은 치즈의 경도를 증가시킨다.

많은 연구자들은<sup>27, 28)</sup> 원료치스의 숙성도가 제품의 texture에 영향을 미치는데 숙성이 많이 진행되었을수록 치즈는 연한 조직을 가진다고 하였다. 또 첨가되는 용융제의 종류에 따라서도 texture는 상당한 영향을 받는데 첨가량과 Phosphate 중합도가 증가될수록 texture는 단단해진다<sup>30, 31)</sup>.

#### VII. Polyphosphate 대체 및 유해성

粘増劑로 고분자의 Polysaccharide인 Xanthane gum, 乳化劑인 Na—stearyl—lactyl—lactate 등을 이용하여 Polyphosphate 대체 실험을 한 결과 pH 교정능력 및 해교능력 때문에 완전 대체는 불가능하고 약 50% 부분적인 대체는 가능한것으로 보여졌다<sup>32)</sup>.

그밖에 유기산염인 tartarate, lactate 및 Acetate 등은 고유의 풍미를 저해하고 침전물을 形成하므로 이용가치가 없다<sup>34-36)</sup>.

1974년 7월 구주 공동체 위원회에서는 8%이상의 Cyclic Phosphate를 함유하는 직선상의 Polyphosphate는 그 사용을 금지 시켜야 한다고 하였으나 아직도 금지 되어 있지 않고있다. 실제 통용되고 있는 Polyphosphate 조제품인 용융염은 1%이하의 Cyclic phosphate를 함유하고있고 용융중 완전히 mono나 Di—Phosphate로 분해된다고 알려져 있다.

이미 인간은 항상 천연적인 Polyphosphate를 식품의 형태로 먹고있음을 주시해야 한다. Lang<sup>37)</sup>에 의하면 인간은 1일 약 1.7g의 인을 섭취해야 한다고 하였고 1일 6.6g의 인을 장기간 복용하면 유해하다고 하였다.

섭취된 Polyphosphate는 뼈나 혈류로 절대로 통과하지 않고 일단 효소나 위내 산도에 의하여 monophosphate로 분해된 다음 흡수된다<sup>38, 39)</sup>. 따라서 비교적 과량으로 Polyphosphate를 섭취해도 치아나 뼈의 Ca 함량, 구조에 아무런 영향이 없다<sup>39)</sup>.

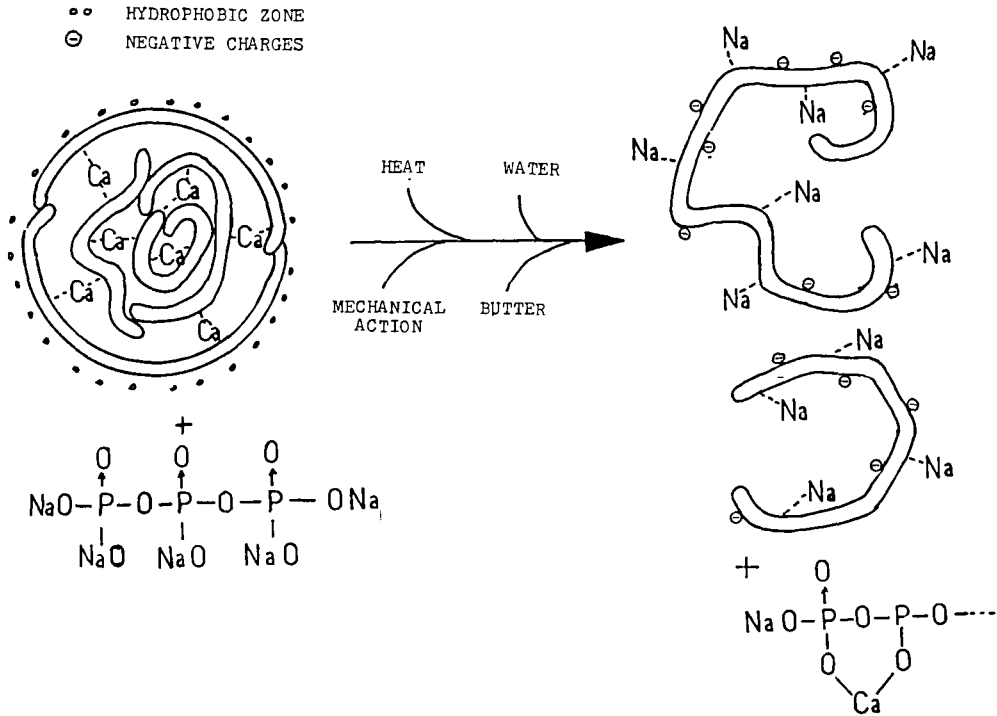


Fig. 2. PEPTISATION

### VIII. 결 론

해교현상은 가열중 Polyphosphate가 Ca를 착염 하면서 Paracaseinate 분자의 재배열을 가져와 Peptide Chain이 다소 유리되는 현상으로, 이것은 다음 그림 2에 잘 나타나 있다.

Peptide Chain의 팽윤 및 수화후에는 Ca결합이 없다. 이 과정을 흔히 Creaming이라고 부르는데 이것은 단백질 해교라는 점에서 부적합한 용어로 생각된다. 단백질계의 Restructuration형상이 새로운 염결합과 함께 냉각중에 일어나서 굳거나 연한 구조를 가지게 된다. 해교율은 수용성 질소 정량에 비해 용융현상을 보다 유연성있게 평가할 수 있다. 해교 신속 측정법은 숙성치스나 용융치스 구분에 사용할 수 있다.

용융을하면 용융중 유리Amino산이 증가하고 단백질 소화율을 개선하므로 용융 단백질의 영양가는 숙성치스보다 높다.

전자 현미경에 의한 Ultrastructure 연구에서 용융온도와 첨가 용융염의 농도는 성분의 균일한 분산을 가져오게 하는 것으로 알려졌다. 용융중 Polyphosphate는 Ca를 착염하여 일부는 불용성 Ca-phosphate로 침전되는 것으로 보인다. 또 정상적인

pH에서 TEM에 의하여 지방구가 출현하였고 지방구 주변에 Casin Micelle이 근접하는 경향이 온도와 농도를 증가시켰을때 확인되었다.

치스 texture에 미치는 영향은 수분, 지방, 건물량, 단백질 등이다. 그밖에 요인으로 pH, 가열시간 및 온도, 냉각 속도, 원료치스의 숙성도와 염의 균질등에 의하여 texture가 변한다.

위생학적인 면에서 Polyphosphate로 제조된 용융치스는 안전하다고 볼 수 있다.

### 参 考 文 献

1. Kieferle, F. (1961). Schmelzkäse im Wandel der Zeiten. Deutsche Molkerei-Zeitung. 82, 1644-1648.
2. Meyer, A. (1973). Processed Cheese Manufacture. 1st Ed., Food Trade Press LTD, London.
3. Lee, B. O., Poquet, D., Alais, C. (1979). Etude biochimique de la fonte des fromages. I. Mesure de la peptisation. Lait, LIX, 589-590. 589-596
4. Pasztor, J. (1931). Processed cheese and the solution used in th-

- air Production.  
Mezogazdasagi Kutasok, 4, 215-227.
5. Templeton, H. L. : Sommer, H. H. (1936).  
Studies on the emulsifying salts used in processed cheese. *J. Dairy Sci.* 19, 561-572
  6. Holtzsoff, A. F. : Mularz, V. : Traismae, E. J. (1951). *J. Dairy Sci. Abstr.* 34, 486.
  7. Becker, E. : Ney, K. H. (1965).  
The influence of various melting salts on the quality and stability of soft cheese. *Z. Lebensm. Untersuch. Forsch.*, 127 (4), 206-222
  8. Ney, K. H. : Wirotoma, I. P. G. (1970).  
Veränderungen der Käse protein den Schmelzprozess ; Untersuchungen mit konventionellen und elektro-phoretischen methoden. *Z. Lebens. Untersuch. Forsch.* 142 (4). 288-295.
  9. Lee, B. O. : Unpublished data .
  10. Van Wazer, J. R. (1961).  
Food and dentrifice pplication. In phosphorous and its compounds, Vol. II. Technology, Biological function and application. *Inter. Sci. Publi.* N. Y.
  11. Irani, R. R., Callis, C. F. (1962).  
Calcium and magnesium sequestration by sodium and potassium phosphates. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 39, 156-159.
  12. Fukvshima, M., DeMan, J. N. (1972).  
The use of phosphates in the cheese processing. I; phosphates in model system. *Milchwissenschaft.* 27 (8), 473-477.
  13. Vujicic, I., Baratra, S. C., DeMan, J. M. (1967).  
Interaction of alkaline earth metal with polyphosphates and citrate in the presence and absence of casein. *J. Agr. Food chem.* 15, 403-407.
  14. Vujicic, I., Deman, J. M., Woodrow, I. L. (1968).  
Interaction of polyphosphates and citrate with skimmilk proteins. *Can. Inst. Food Chem.* 1, 17-21.
  15. Lee, B. O., Alais, C. (1980).  
Etude biochimique de la fonte des fromages. II. Evolution des phosphates et des metaux. *Lait.* LX. 130-139.
  16. Kveton, M. 9 (1938).  
La fonte de fromage fondu, *Lait* 18, 561-575.
  17. Bijok, F. (1974).  
Influence de la temperature de la fonte et du pH sur la valeur nutritive des fromages fondus XIX Congr. Inter. de Laiterie F 627.
  18. Clemens, Van W. (1954).  
Papierchromatographische Untersuchung an Käse *Milchwissenschaft*, 6. 195-201.
  19. Prodanski, P. (1964).  
The changes of paracasein and soluble nitrogen fraction in process cheese made from sheep and cow Kashkaval by using different emulsifying salts. *Nauchni. Tr. Vissh. Inst. Khрани. Vkus. Qrom. plovddiv*, 11, 120-129..
  20. Polzhofer, K. P., Ney, K. H. (1971).  
Formation of peptide in the presence of linear and cyclic condensed phosphate. *Z. Lebensm. Unterersuch. Forsch.*, 145 (5). 288-290
  21. Lee, B. O., Alais, C. (1981).  
Etude biochimique de la fonte des fromages. III : Evolution des acides amines libres et de la digestibilite in vitro des proteine. *Lait*, 61, 140-148
  22. Kimura, T., Taneya, S. (1975).  
Electron microscopic observation of casein particles in cheese. *J. Electron Microscopy* 24, 115-117
  23. Taneya, S., Kimura, T., Izutsu, T., Buchbeim, W. (1980).  
The submicroscopic structure of processed cheese with different melting properties. *Milchwissenschaft*, 35, 479-481
  24. Kimura, T., Taneya, S., Furichi, E. (1978).  
Obserbation au microscope electronique des particules de caseine du fromage fondu. *Congr. Inter. de Laiterie*, 1F. 245-247
  25. Lee, B. O. : Kilbertus, G, Alais, C. (1981).  
Ultrastructural study on the processed cheese. Effect of different parameters. *Milchwissenschaft*, 36 (6) 343-348.

26. Kairyukshstene, I (1974).  
Influence de certains facteurs technologiques sur la consistance du fromage fondu, XIX Congr. Inter. de Laiterie, F 795
27. Templeton, H. L. , Sommer, H. H. (1930).  
Some observation on the processer cheese. J. Dairy Sci. 13, 203-220
28. Templeton, H. L. ; Sommer, H. H. (1932).  
Factors affecting the body and texture of processed cheese. J. Dairy Sci. 15, 29-41
29. Palmer, H. L. , Sly, W. H. (1943).  
Oil separation in processed cheese. Dairy Ind. 8, 427- 430
30. Fukushima. M. , DeMan, M (1970).  
Effects des sel du fusion sur la proprietes rheologiques du fromage fondu. Congr. de Laiterie, 1F 322
31. Fukushima, M. , Sone, T, Fukuida, E. (1965).  
Effect of moisture content on the viscoelasticity of cheese. J. Soc. Mater. Sci. Japan, 14 (139) 270-273
32. Fukushima, M. , Taneya, S. , Sone, T (1966).  
Effect of emulsifying method and setting on viscosity of processed cheese. J. Soc. Mater. Sci. Japan. 15 -(152), 287-290
33. 안효일, 이부웅(1982) Processed cheese 제조시 polyphosphates 대체에 관한연구, 한국식량 영양학회지 11. 2. 63-65.
34. Blanchard, J. F. (1949).  
Calcium tartarate crystals can form in processed cheese. Food Ind. 21 (1) 51.
35. Leather, A. N. (1974).  
Calcium tartarate crystal in processed cheese. Aanalyt 7(874) 51.
36. Schreier, K. , Noller, H. G. (1955).  
Stoffwechselversuche mit verschediedenen markierten polyphosphaten. Arch. Exper. Pharmakol. 227, 199-209
37. Lang, K (1969).  
Rapport d' expert. 16. 6 (France)
38. Schreier, K (1956).  
Symposium des phosphates, Aour 1956 p.77-93 (France)
39. Ebel, J. P. (1958)  
Action physiologique et toxicologique des phosphates condenses. Annal. Nut. Alim. XII (1), 58- 97.



## 한 국 유 가 공 연구 회

(Korean Institute of Dairy Technology)

한국 유가공 연구회는 유가공학의 기술향상과 유가공업 발전을 위해 조직된 학술 연구회입니다.

신규 가입을 원하시는 분이나 업체, 가입회원중 주소 및 전화번호 변경되신 분께서는 아래의 주소로 즉시 연락 바랍니다.

주소 : 경기도 수원시 서둔동 서울농대 유가공연구실

한국 유가공 연구회 (우편번호 170. TEL. 6-2576)