

우유의 단백질 및 칼슘에 대한 가열의 영향

이 글은 지난해 10월 22일 한국무역전시관 國際會議室에서 韓國乳加工協會 後援, 韓國 乳加工 研究會 주최로 실시한 第27回 秋季 乳加工 세미나 發表 內容을 소개코자 한다.(편집자 註)

일본 동북대학 농학부
이또 타카토시(伊藤 敏敏)박사

우유를 가열했을 때에 단백질과 칼슘에 일어나는 변화에 대하여 주로 우유의 살균법과 관련된 지금까지 이루어진 연구결과를 총괄하고자 한다.

1. 우유단백질의 가열변화

(1) 유청단백질(Whey protein)의 가열변화

우유의 유청단백질은 가열에 의해 변성하여 응고한다. 이와같은 가열변화의 상태를 유청단백질만 분리하여 시차열분석법(示差熱分析法)에 의해 조사한 결과는 그림 1과 같다.

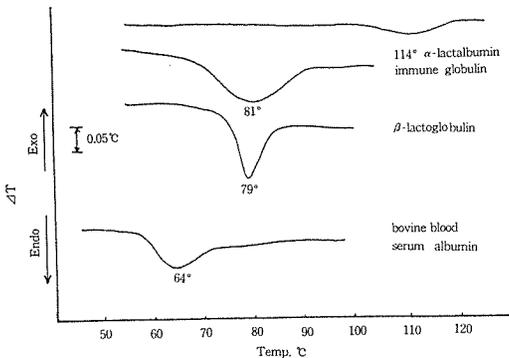
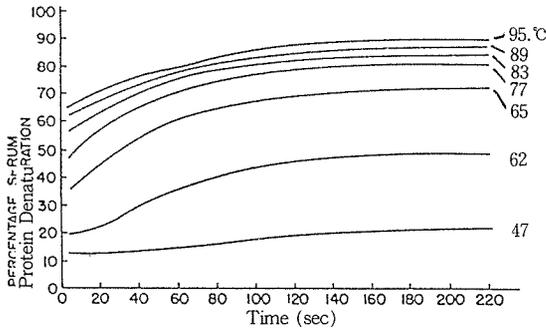
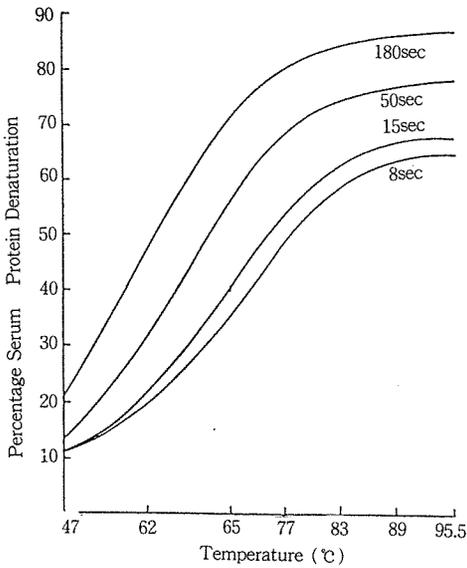


그림 1. 유청단백질의 시차열분석
(20% 단백질농도, 0.1M 인산완충액, pH7.0)

단백질 용액을 서서히 가열해서 온도를 높게 했을 때 생기는 흡열(吸熱)의 피크(peak)는 열응고에 의한 열흡수에 기초를 둔 것이며, 이에 의해 열변성의 온도를 알 수 있게 된다. 혈청알부민이 가장 열변성 온도가 낮지만, 우유의 유청중에는 혈청알부민의 함량은 낮다. 베타락토구로부린(β -lactoglobulin)의 열응고점은 79°C로서, 면역구로부린(immunoglobulin)이 낮은 온도로 부터 나타나고 있으며, 이와같은 점에서 우유의 유청단백질 전체로서는 일반적으로 면역구로부린이 가장 빨리 열변성을 일으키는 성분으로서 인식되고 있다. 알파락토알부민(α -Lactalbumin)은 열저항성이 강하고 응고점은 114°C이다. 카제인은 120°C이하의 가열에는 응고하지 않기 때문에 시차열분석법에서는 피크를 나타내지 않는다.

우유를 가열했을 때에 일어나는 유청단백질의 열변성의 비율에 대해서는, 옛날부터 많은 보고가 있었다. Dill씨등(1964)은 열변성하는 단백질의 비율과 가열온도 및 시간의 관계에 대해서 그림 2와 같이 나타냈다. 예를 들면 63°C, 30분과 95.5°C, 8초의 가열에서는 어떤 것도 약 65%의 유청단백질이 가열변성하는 것으로 보여주고 있다.

최근 Manji와 Kakuda(1987)는 가열살균법에 의한 유청단백질의 변성비율을, 유청단백질소계수



(Dill et al., 1964)

그림 2. 가열시간-온도 관계에 대한 유청단백질 변성율

(whey protein nitrogen index)법, 켈달(Kjeldall)법 및 최초단백액체크로마토그래피(First protein liquid chromatography)로서 측정하여 비교하였

표 1. 유청단백질 지수(WPNI), 케랄질소(KN)과 신축단백질 액체크로마토 그래피(FPLC)로 정량한 가열우유의 유청단백질의 변성율

Method	WPNI	KN	FPNC
UHT-indirect (145°C, 3sec)	50.7%	62.0%	64.6%
1 UHT-direct (142°C, 3sec)	42.1	53.5	51.1
HTST (80°C, 30sec)	27.9	35.6	42.9
Batch pasteurized (63°C, 30s)	31.7	31.6	30.4
UHT indirect	59.8	67.2	68.4
2 UHT-direct	48.9	53.5	54.1
HTST	33.8	34.6	36.5
Batch pasteurized	26.8	20.1	20.6

(Manji & Kekuda : '87)

다(표 1). 이들에 의해 UHT-direct(직접)법에서는 40-55%, HTST법에서는 30-40%, 배취(Batch)법에서는 20-30%의 변성율을 나타내고 있다.

이상 유청단백질은 가열살균에 의해 상당량이 열변성한다. 그러나 변성은 단백질의 영양가를 손상하는 일이 없고 오히려 효소소화를 용이하게 하는 등 잇점이 있다.

(2) 베타락토구로부린과 칼파카제인(K-casein)의 상호작용

다음에 우유의 가열에 의해 일어나는 변화에 베타락토구로부린과 칼파카제인의 상호작용이다. 이것은 가열에 의해서 베타락토구로부린이 변성하면 변성된 쉐피드필기(SH基)가 반응성을 증가하고 이것이 카제인중에서 S-S 결합을 갖는 칼파카

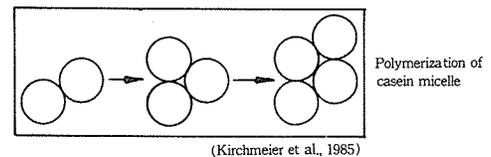
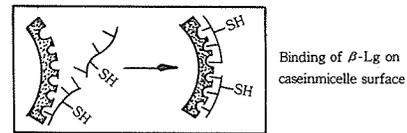
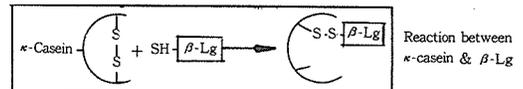
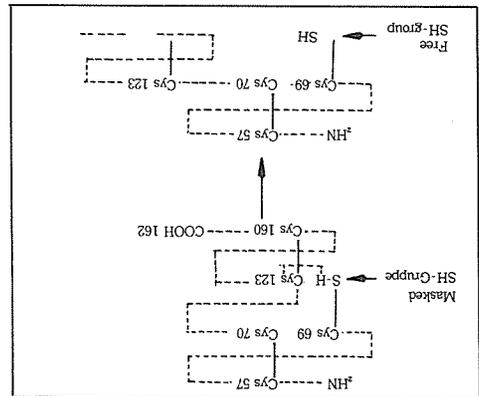


그림 3. 가열에 의한 κ -카제인과 β -락토구로부린의 반응과 카제인 마이셀의 중합

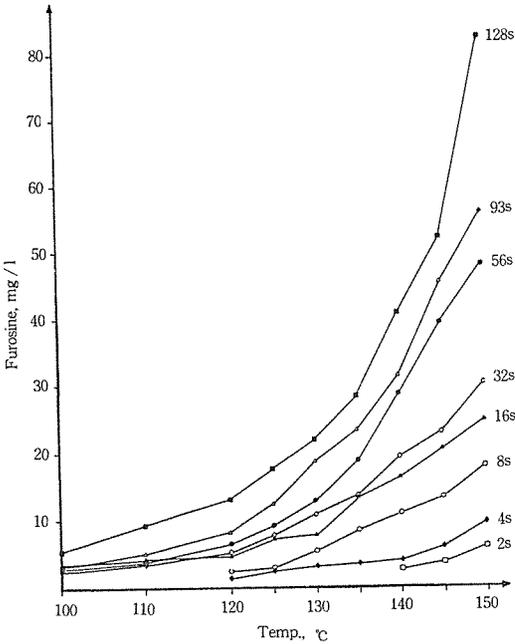


그림 6. UHT 우유(직접법)에 있어서 퓨로신가에 가열온도와 시간의 영향

리진을 산가수분해하여 보면 퓨로신(Furosine)과 피리도신(Pyridosine)의 생성함에 의해 알수가 있다. 리진과 유당이 결합하면, 단백분해효소의 작용

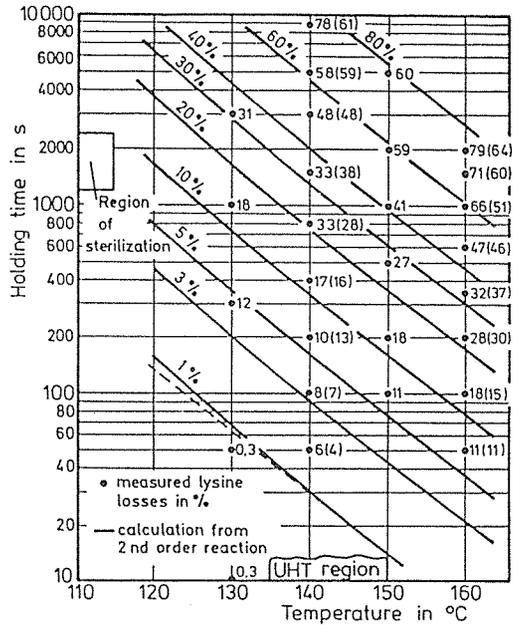


그림 8. 여러가지 온도와 시간에 의한 우유중의 리진의 감소율(괄호의 결과는 DNP방법, 그외의 것은 UDY-DYE 방법으로 정량했다).

이 방해되어 리진이 유리되지 않기 때문에 리진이 이용될수 없게 되어 영양가가 저하한다.

그림 6은 우유를 UHT처리한 경우의 온도-시간의 관계와 퓨로신의 생성량을 나타낸 것이다. 보통의 UHT처리조건인 130~140°C에 수초에서 퓨로신의 생성량은 매우 적다.

또한 최근 그림 7에 나타낸 것과 같이 리진과 포도당(glucose)의 가열반응에 의해 생긴 푸락토스리진을 산가수분해하면 카복시메틸리진(carboxyme thyllisine CML)이 생성되는 것이 판명되었다. 이 CML의 생성량은 가열의 새로운 지표로 될수 있다고 말할 수 있다.

그런데 우유를 가열했을 때 리진이 실제로 어느 정도 감소하는가를 시간과 온도의 관계에서 예측한 것이 그림 8이다. 그림 8중에는 UHT처리조건 범위가 나타나 있지만 이 범위에서의 리진의 감소율은 1%이하이다.

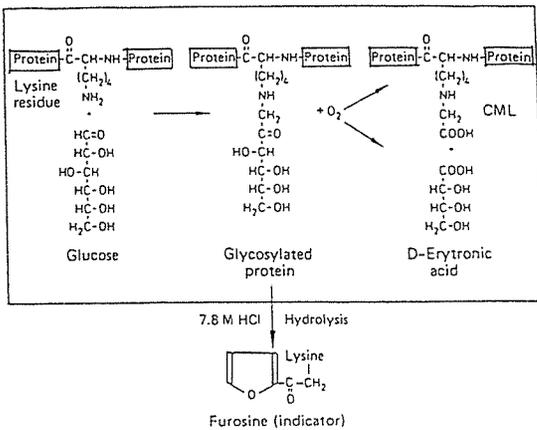


그림 7. 리진과 포도당의 가열 반응에 생성된 푸락토스리진을 산가수분해해서 생성된 N-ε-카복실 메틸리진(CML)의 반응경로

표 2. 탈지유단백질의 전 시스틴에 UHT처리가 미치는 영향

Lot number	Temp-Time	Total half-Cys ($\mu\text{mol} / \text{g protein}$)	loss (%)
1	Raw	71.94	0
	121.1°C -1.5s	70.38	2.2
	151.6 -1.5	67.49	6.2
2	Raw	52.81	0
	121.1 -1.5	50.37	4.6
	135 -1.5	50.18	5.0
	148.9 -1.5	49.87	5.6
3	Raw	75.85	0
	151.7 -9	70.66	6.8

(Patrick & Sweisgood : 1976)

표 3. 가열유에 있어서 유리 셀피드릴, 전 셀피드릴과 S-스군의 함량

Milk	Free SH (mM)	Total SH +SS (mM)
Raw	0	2.085
HTSt (73°C, 15sec)	0	2.131
UHt (143°C, 8sec)	0.073	1.745

가열유에 있어서 시스테인, 시스틴과 메치오닌의 함량

Milk	Cystine & Cysteine		Methionine	
	($\mu\text{g} / 100\text{ml milk}$)	Loss	($\mu\text{g} / 100\text{ml}$)	Loss
Raw	1.623	0	3.995	0
HTST	1.460	10%	3.815	5%
UHT	1.065	35%	2.646	34%

(Aboshama & Hansen : 1977)

산의 SH기는 가열에 의해 반응성이 높아지고 이것이 분해하여 휘발성의 황화합물등을 생성하고, 다시 말하면 가열취(cooked flavor)를 발생한다. 그림 11은 가열에 의한 SH기의 변화를 나타낸 것이다. 표 2는 UHT처리유의 시스틴과 시스테인의 감소율을 보여 주고 있다. 감소율은 2-7%정도이다. 그러나 한편 표 3에 나타난 것과 같이 시스틴 및 시스테인의 UHT처리에 의한 감소율은 35%, 메치오닌은 34% 감소하였다는 보고도 있다(Aboshama 와 Hansen : 1977).

(7) 가열살균유의 영양가

UHT살균유의 전체로서 영양가의 평가에 대해서는 동물시험이 행해져 왔다(Bernhard 등 : 1953, Henry와 Porter : 1959, Fricker : 1964, Lang 등 : 1965). 지금까지의 결과에서는 UHT살균유가 영양적으로 떨어진다고 하는 결과는 얻어지지 않았다. 다만, UHT살균유로 송아지를 사육했을때 원유보다도 생육이 떨어진다고 보고되어 있다(S-hillam 과 Dawson : 1960). 이것은 아마도 송아지의 경우는 어미소의 젖만을 통해서 면역성을 획득하고 있기 때문에 면역구로부린의 가열변성이 영향을 미치는 것이라고 생각되고 사람에게에는 똑같다고 할수 없다고 생각한다.

2. 우유의 칼슘에 대한 가열의 영향

(1) 우유중의 칼슘의 존재형태

그림 12은 우유중에 있어서 칼슘의 존재형태를 나타낸 것이다. 우유중에는 약 120mg / 100ml의 칼슘이 함유되어 있지만, 그중에 67%는 불용성(콜로이드성)으로서, 나머지의 33%는 가용성으로서 존재한다. 가용성 칼슘은 한외여과(限外濾過)에 의해 외액(外液)으로 나온다. 불용성 칼슘 중의 1/3은 카제인과 결합하고 카제인마이셀 중에 함유되어 있으며, 나머지 2/3은 인산과 함께 인산칼슘으로서 불용성의 콜로이드로 되어 우유중

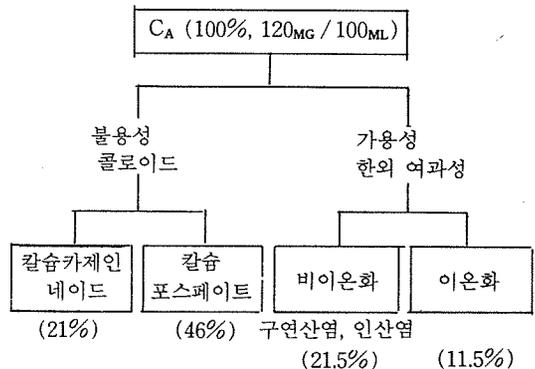


그림 12. 우유중의 칼슘의 분포

에 분산하고 있다. 가용성 칼슘은 2/3가 인산칼슘이나 구연산 칼슘으로서 이온(ion)화 되지 않은 형태로 용해하고 있으며 나머지 1/3은 이온성으로 되어 있다.

이들은 평형관계를 유지하고 있으며, 우유의 온도, 희석, pH의 변화등에 의해 그 비율이 변화한다.

(2) 가열에 의한 칼슘형태의 변화

인산칼슘이나 구연산 칼슘의 용해도는 온도가 높게 되면 감소하기 때문에 우유를 가열하면, 가용성 인산칼슘의 일부가 불용성으로 변화하고 콜로이드성으로 바뀐다. 또 이온성 칼슘도 감소한다. 그러나 이 상태는 냉각하여 방치하고 있는 사이에서 서서히 회복한다.

실제 UHT살균으로 가용성 칼슘의 감소율은 10-13%이라고 생각된다(Hansen과 Melo : 1977, Sukegawa 등 : 1981). 가용성 칼슘이 감소하면 렌넷의 응고시간이 길게 되며 치즈제조에 있어서

영향이 있지만, Ca⁺⁺을 첨가하면 회복한다.

(3) 우유 칼슘의 흡수성에 대한 가열의 영향

우유가 위속에 들어가면 그것이 산성이 되기 때문에 칼슘은 거의가 칼슘이온으로 바뀐다고 생각된다. 칼슘의 흡수에 영향을 미친다고는 생각치 않는다.

한편 우유 칼슘의 흡수에는 우유중의 유량이나 카제인의 푸로테아제(protease)가 분해에 의해 생기는 포스포타이드(Phosphopeptide)등이 관여하고 있는 것이 알려지고 있으나, 가열처리에 의해 이들의 효과에 영향이 없을 것이라고 생각한다.

동물시험에 의해 칼슘의 흡수성에 대한 가열의 영향에 대해서 지금까지 조사된 보고에서는 가열 살균이 칼슘의 흡수에 나쁜 영향을 미치는 결과는 얻어지지 않았다. 최근 Weeks와 King(1985)이 흰쥐를 사용하여 HTST유와 UHT유 및 미가열유 칼슘의 흡수성에 대해서 조사하였다는 결과 표 4와 같이 칼슘의 흡수율에도, 대퇴골의 칼슘 흡착

표 4. 고수준 또는 저수준 칼슘사료를 쥐에 급여시(HTST와 UHT우유의 칼슘에 방사성접종후 칼슘의 흡수와 배설율

Milk	Vol. milk ingested (mL)	Rat			% of ingested dose absorbed at t=0	% of absorbed dose excreed / hr
		C.A.L ^a	Sex	Weight(g)		
UHT	5	L	M	206 ± 8.7 ^b	98.98 ± 1.86 ^b	0.023 ± 0.005 ^b
HTST	5	L	M	211 ± 12.1	100.03 ± 1.51	0.020 ± 0.005
UHT	10	L	M	196 ± 22.6	97.84 ± 2.79	0.019 ± 0.005
HTST	10	L	M	193 ± 19.3	100.83 ± 1.21	0.023 ± 0.005
UHT	5	L	F	158 ± 12.1	101.25 ± 1.66	0.028 ± 0.010
HTST	5	L	F	156 ± 8.1	100.82 ± 1.49	0.023 ± 0.007
UHT	10	L	F	156 ± 7.4	100.39 ± 0.95	0.021 ± 0.006
HTST	10	L	F	157 ± 7.5	99.34 ± 0.50	0.019 ± 0.003
UHT	5	H	M	212 ± 17.2	82.32 ± 9.76	0.038 ± 0.018
HTST	5	H	M	210 ± 19.0	92.01 ± 5.68	0.025 ± 0.009
UHT	10	H	M	214 ± 18.4	82.38 ± 5.39	0.036 ± 0.012
HTST	10	H	M	166 ± 5.7	88.84 ± 4.49	0.031 ± 0.018
UHT	5	H	F	162 ± 5.0	84.89 ± 4.51	0.032 ± 0.023
HTST	5	H	F	208 ± 14.7	83.75 ± 4.29	0.020 ± 0.005
UHT	10	H	F	157 ± 12.5	88.48 ± 3.27	0.027 ± 0.026
HTST	10	H	F	154 ± 12.3	88.54 ± 3.46	0.065 ± 0.028

^aC.A.L. 칼슘적용수준, L=낮음, H=높음

(Weeks and King:1985)

^b삼반복평균

올에도, 살균법에 의한 차이가 없음이 인정되었다.

3. 가열우유의 변이원성(變異原性)에 대해서

식품을 고온으로 가열하면 변이원물질이 생성되는 것으로 알려져 있다.

그것들 중에는 단백질중에 트립토판(tryptophan)의 열분해에 의한 것이나, 당과 아민의 반응에 의한 것등이 포함되어 있다.

일본에서는 1980년(北連農業協同組合)과 1983년(厚生省)에 가열살균유에 대해 변이원성 시험을 실시하여 어느 것도 우유에는 변이원성이 발생치 않음을 인정하였다. 표 5는 1983년의 후생성(厚生省)에 의한 시험결과이다. 살모넬라 티피무리움(*Salmonella typhimurium*)의 3균주를 사용하여 아메스법(Ames法)에 의해 실시한 것이지만, 살균유는 대조구에 대해 낮은 균수를 나타냈고 변이원성은 인정되지 않았다.

Arai등(1982)도 아메스시험에 의해 가열우유의

표5. 아메스법에 의한 가열유의 변이원성 시험

Sample	ul / plate	Salmonella typhimurium(colony number)					
		TA100		TA98		TA1537	
		-S9mix	+S9mix	-S9mix	+S9mix	-S9mix	+S9mix
U H T milk (130°C, 2sec)	0	124	146	20	33	6	10
	10	130	165	29	35	11	15
	20	137	145	43	28	11	17
	50	137	142	40	47	14	10
	100	132	107	42	47	7	12
	200	145	146	45	41	5	8
H T L T milk (75°C, 15min)	0	123	144	26	47	14	16
	10	114	165	27	26	6	10
	20	163	170	49	50	7	10
	50	151	168	16	43	21	11
	100	140	107	27	22	13	16
	200	115	158	35	33	25	18
U H T milk (140°C, 2 sec)	0	150	134	18	24	9	10
	10	168	148	23	34	10	10
	20	165	151	26	30	14	14
	50	167	159	45	23	15	18
	100	170	140	51	22	8	13
	200	165	137	22	39	8	13
U H T milk (148°C, 2sec)	0	161	152	29	30	13	11
	10	166	171	16	27	17	25
	20	151	173	25	27	19	12
	50	165	144	26	11	4	13
	100	177	153	19	31	7	15
	200	168	164	23	21	9	8
(Control)							
2-Aminoanthracene	5(μg)	-	997	-	804	-	104
AF-2	0.01(μg)	891	-	157	-	-	-
α-Aminoacridine	100(μg)	-	-	-	-	350	-

변이원성시험을 실시하고 멸균유, 연유, 분유에는 변이원성이 없다고 보고하고 있다.

4. 맺는말

가열살균은 우유의 처리법 가운데 가장 기본적인 공정이다. 그 목적은 미생물의 사멸과 유해효소의 활성을 없애는데 있지만, 동시에 우유성분에 생기는 바람직하지 않는 영향을 완전히 피할수 없는 것이다. 그래서 가열살균의 온도와 시간의 적절한 조합이 중요한 문제로 되고 있다.

일반적으로 우유의 살균에 있어서는 처리온도의 상승에 의한 살균율의 향상시키는 편이 우유성분의 변화의 증가율보다도 3-4배 높을 것으로 예

상되고 있다. 따라서 온도를 높게 하면 시간이 단축되고 처리효율도 향상될수 있다. 살균에 최적의 시간과 온도의 조합에 대해서는 과학적인 근거에 기초를 둔 객관적인 판단이 이해되어야 할것은 물론이고, 이때 원유의 미생물학적인 품질도 고려에 넣을 필요가 있다.

더우기 현재 사용되고 있는 가장 높은 온도를 사용하는 UHT처리법에 의해서도 발생하는 결점에서 판단하여 특별히 문제로 되는 점은 지금까지 나와 있지 않다.

또한 이글 중에는 멸균유의 보존중 일어나는 단백질이나 칼슘의 변화에 대해서는 생략하였다.

(번역 : 류 제현 건대교수)

해외소식

• 영국의 건강식품 소비경향

영국 농수산물식품성의 최근 조사에 따르면 低脂肪牛乳 및 스프레드 치즈, 마아가린, 생선, 채소, Wholemeal Bread는 소비가 증가하는 반면, 버터, 흰빵, 계란, 감자등의 소비는 급격히 감소한 것으로 나타났다. '86년 3/4분기에 약 2,000가구에 대해 조사한 결과 全乳는 점차 低脂肪乳로 대체되어 前년에 비해 11% 감소, 버터는 17%, 계란소비는 1주일에 개인당 2.85개로 11%감소하였다. 肉소비는 3% 증가하였고 羊이나 돼지고기보다는 쇠고기, 가금육, 냉동육을 선호하는 경향이었으며, 생선소비는 13% 증가하였다.

생감자 소비는 9% 증가하였지만 채소 및 그 가공품, 과일 및 그 가공품 소비가 더 높았다. 일반가정에서의 식품구입비는 sweets, soft drinks, 술, 애완동물 사료를 포함하여 1주일에 개인당 10.01파운드로 이는 2/4분기에 비해 0.3% 감소하였으나 '85년 3/4분기에 비해 7.9% 증가한 것이다.

한편 '85년 통계성조사에 의하면, 식품소비경향은 총식품소비액중 햄 및 베이컨은 26%, 빵, 곡류, 유제품은 각각 14%, 과일야채는 18%를 구성하고 있는 것으로 나타났다.

(농수산물 유통공사 제공)