

우유의 가열처리에 따른 지표물질의 변화

김경미 · 홍윤호[†] · 이용규*

전남대학교 식품영양학과
*전남대학교 낙농학과

Changes of Indicative Substances According to Heat Treatment of Milk

Gyoung-Mee Kim, Youn-Ho Hong[†] and Yong-Kyu Lee*

Dept. of Food Science and Nutrition, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
*Dept. of Dairy Science, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

Abstract

This study was carried out to analyze the physicochemical properties of bovine milks, which were heated with LTLT, HTST, UHT pasteurization and UHT sterilization methods and to compare the heat intensity among the heating methods and samples. The mean HMF values per liter milk were measured as 0.66~1.62 μM (LTLT), 0.9~1.78 μM (HTST), 3.53 μM (UHT pasteurized) and 7.43~8.97 μM (UHT sterilized) in samples, respectively. The available lysine contents per 100ml milk showed 293.2 mg (Raw), 289.2~291.2 mg (LTLT), 288.4~292.4mg (HTST), 272.4~261.6mg (UHT pasteurized) and 278.0mg (UHT sterilized), respectively. The rates of whey protein denaturation were 9.5~11.4% (LTLT), 9.5~17.1% (HTST), 89.3~95% (UHT pasteurized) and 62.7% (UHT sterilized), respectively. The contents of SH groups per g protein were determined as 2.86 μM (Raw) and 2.95~3.15 μM (LTLT), 3.08~3.18 μM (HTST), 3.26~3.42 μM (UHT pasteurized) and 3.36 μM (UHT sterilized), respectively. The SS groups contents per g protein were 28.93 μM (Raw), 25.72~ 26.51 μM (LTLT), 26.93~26.79 μM (HTST), 23.65~23.04 μM (UHT pasteurized) and 24.69 μM (UHT sterilized), respectively. The ascorbic acid contents per liter milk were measured 6.05mg (Raw), 1.47 ~1.65mg (LTLT), 2.50~3.85mg (HTST), 2.87~3.69mg (UHT pasteurized) and 4.50mg (UHT sterilized). The changes of some indices in milk samples depend on the heating temperature and time ; the HMF values, SH groups, whey protein denaturation rates increased, while the available lysine contents and SS groups decreased in LTLT, HTST, UHT pasteurized and UHT sterilized milks. No remarkable differences were found in heating indicators between LTLT and UHT milks.

Key words : heat treated milks, HMF, whey protein denaturation, SH-groups, ascorbic acid, available lysine

서 론

우유는 각종 영양소를 골고루 함유하고 있는 양질의

식품으로 인류의 식생활에 크게 기여하여 왔으며, 또한 미생물의 좋은 배지로서 일반 미생물, 병원성 미생물 및 그에 의해 생성되는 효소를 함유하므로 인체의 건강을 위해 병원성 미생물인, 주로 *Mycobacterium tuberculosis* 를 사멸시킴으로서 제품의 보존성을 높여

[†]To whom all correspondence should be addressed

고 식품으로서 보건상 안전성 확보를 위해 열처리가 실시되어 왔다^{1,2)}. 원유의 대표적인 살균방법으로는 저온 유지 살균법 (LTLT, 62.5~65°C, 30분), 고온 순간 살균법 (HTST, 72~75°C, 15초), 초고온 살균법 (UHT pasteurization, 137.8°C, 2초 이상), 초고온 멸균법 (UHT sterilization, 135~150°C, 1~20초) 그리고 멸균법 (sterilization, 150, 2.5~3초) 등이 있다^{3,4)}. 우유는 열처리로 인해 향미성분이 증진되며 색, 점도, 저장성 등이 좋아지며 가열에 의해 변성된 우유단백질은 구조가 느슨해지면서 효소에 의해 반응하기 쉽게 되기 때문에 생유보다 쉽게 소화가 되므로 살균된 우유 및 UHT 처리된 우유의 단백질이 잘 이용되는 것과 같은 유용한 측면도 있으나 고온에서 일어나는 많은 화학변화는 Maillard반응을 비롯하여 lactuloselysine, lysinoalanine, fructoselysine, furosine, pyridosine 생성반응 등과 같은 바람직하지 못한 측면도 보고되어 있다^{4,5)}. 우유의 가열처리로 인한 이화학적 변화는 대개 경우 2개 이상의 우유성분이 상호 복합적으로 작용하며 단백질 변성의 경우 질소분포의 변화와 전기영동도의 변화, 응고물 또는 침전물의 생성등이 나타나며, 또한 가열처리결과 유당의 carbonyl기와 ϵ -amino기의 Maillard 반응으로 우유의 갈변현상과 함께 유효성 lysine의 감소를 야기함이 확인되었다⁶⁾. 유청단백질의 열변성은 유청단백질의 용해도의 변화, H₂S의 발생, 가열취의 생성, 항산화성의 향상, chymosin 작용에 의한 우유의 응고시간 지연, 연질 커드의 형성, κ -casein과의 상호작용 등에 직접 또는 간접적인 영향을 미친다고 알려져 있다⁷⁾.

최근 우리 나라에서는 열처리 조건에 따른 우유의 영양소 파괴 문제로 좋은 우유와 불량 우유의 논쟁이 첨예화 되어 유업계와 학계에 저온 살균유와 초고온 살균유의 장단점에 대하여 심각한 논란이 진행되어 왔으며 소비자들에게 혼란을 가중시켜 왔다.

따라서 본 연구에서는 열처리 방법을 저온 유지 살균법 (LTLT), 고온 순간 살균법 (HTST), 초고온 (UHT) 살균, 초고온 (UHT) 멸균법으로 나누어 실시하여 열처리 정도를 파악할 수 있는 지표들 - HMF, 유효성 lysine, 변성되지 않은 유청단백질 질소, sulfhydryl과 disulfide groups, ascorbic acid의 함량 - 등을 중심으로 열처리에 따른 이화학적 특성을 분석, 비교하여 낙농산업과 소비자들의 제품선택에 관한 기초 자료를 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

생유는 전남대학교 농과대학 부속 동물사육장에서 사용되고 있는 홀스타인종으로부터 착유한 신선한 우유를 시료로 사용하였으며 저온 살균유는 LTLT법에 따라 진탕 항온수조를 이용하여 63°C에서 30분간 살균 처리한 것 (A)과 시판중인 저온살균유로 63°C에서 30분간 처리된 것 (a)을 사용하였고, 고온 순간 살균유는 HTST법에 따라 75°C에서 15초간 실험실에서 처리한 것 (B)과 시판중인 72°C에서 15초간 처리된 것 (b)을 사용하였다. UHT 살균처리유는 시판중인 Cartonpack 포장시유를 각 대리점으로부터 구입하여 UHT-product C (135°C, 2초)와 UHT-product D (130°C 이상, 2초)로 사용하였으며, UHT 멸균처리유는 Tetrapack 포장시유를 대리점으로부터 구입하여 UHT-product E (140°C, 2초)의 시료로 사용하였다.

탈지유의 조제

각 시료를 상온에서 1,000g로 30분간 원심분리하여 탈지한 다음 여과지 No. 6 (Advantec, Toyo 6, Japan)로 여과하였다.

5-Hydroxymethylfurfural(HMF) 함량 측정

Keeney 와 Bassette⁸⁾의 비색정량법에 따라 측정하였으며 HMF 검량선은 HMF (Sigma Co, U.S.A.)를 1mM 농도로 stock solution을 제조하여 0~50 μ mol/l로 희석하여 반복 실험을 한 결과 Fig. 1과 같은 표준곡선을 얻었다. 상관 방정식은 $y = 0.00999x - 0.00008$ 이고 상관 계수는 $r = 1.1089$ 이었다.

유효성 lysine 측정

Kakade 와 Liener⁹⁾의 방법에 따라 측정하였으며, 표준검량선은 ϵ -TNP-L-Lysine · HCl · H₂O (Research Plus Inc., U.S.A.)를 0.25mM 농도의 양을 달아서 4% NaHCO₃ 1ml에 녹인 후 증류수 1ml와 농염산 3ml를 첨가하고 증류수 5ml를 넣은 것을 stock solution으로 하여 증류수로 0.025~0.625 mM 농도로 희석하여 Fig. 2와 같은 표준곡선을 얻었다. 상관방정식은 $Y = 1.27334X + 0.104166$ 이었다.

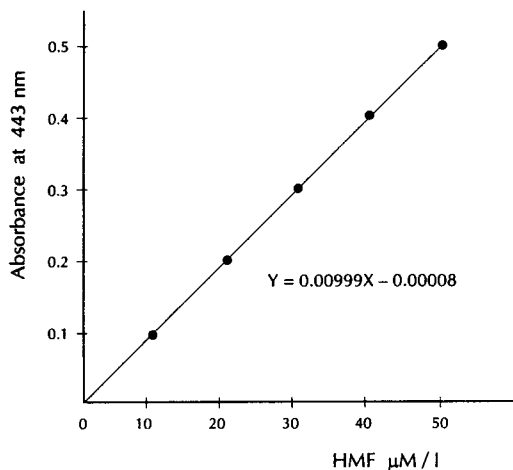


Fig. 1. HMF standard calibration curve.

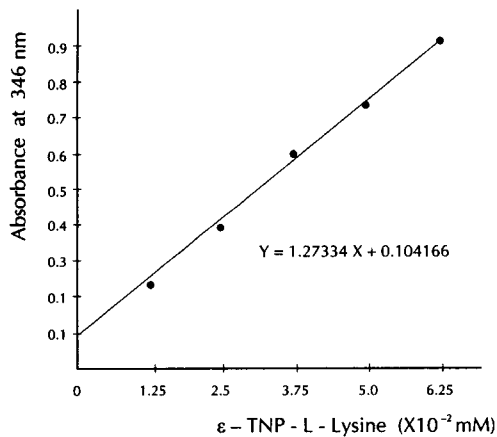


Fig. 2. ϵ -TNP-L-Lysine standard calibration curve.

변성되지 않은 유청단백질 질소(undenatured whey protein nitrogen : UWPN) 함량 측정

ADMI (American Dry Milk Institute)¹⁰⁾가 제안한 혼탁도를 측정하는 방법에 따라 측정하였으며, 변성되지 않은 유청단백질 농도가 정확히 주어져 있는 ADMI의 표준시료, Low heat nonfat dry milk (WPN value : 7.41 mg/g)와 High heat nonfat dry milk (WPN value ; 0.45 mg/g)를 20 ± 0.1 g씩을 각각 증류수 200ml로 용해하여 80g씩의 NaCl을 첨가하여 1분간 흔들어 혼합한 후 여과(Toyo 2)하여 여과액을 일정량씩 혼합하고 그 용액들을 1ml씩 취하여 시료와 동일하게 처리하여 측정된 transmission을 직접 mg UWPN/g 시료로 환산하여 변

성율을 나타내었다.

Sulfhydryl groups(SH)과 disulfide groups(SS)의 측정

Toro-Vazquez와 Regenstein¹¹⁾의 방법에 따라 탈지유 0.1ml에 Tris-Gly 완충액 (40.8g Tris, 27.6g glycine, 1.2g EDTA를 1L에 녹여 pH 8.0으로 조정)을 5M Guanidine hydrochloride를 5ml첨가하여 증류수로 10ml가 되게 채워 시료용액으로 사용하여 측정하였다.

Ascorbic acid 함량 측정

AOAC¹²⁾의 2,6-dichlorophenol indophenol방법을 일부 수정하여 metaphosphoric acid 15g에 acetic acid 40ml를 증류수에 녹여 500ml가 되게 하여 여과지 No. 2로 여과하여 추출용매로 사용하여 시료 50ml에 추출용매 50ml를 잘 섞은 다음 여과지 No. 2로 여과하여 표준용액으로 적정하여 측정하였다.

결과 및 고찰

HMF의 함량

본 실험에서는 열처리 조건에 따라서 우유에 존재하는 총 HMF함량을 측정하고 이로부터 원유중의 HMF함량을 뺀 순HMF함량을 측정한 결과는 Table 1과 같다. 원유에서의 총 HMF값은 14.38 M/l로 Klostermeyer 등¹³⁾의 $11.1 \mu\text{M/l}$ 와 Van Bokel과 Zia-Ur-Rehman¹⁴⁾의 $12.0 \mu\text{M/l}$ 과는 어느 정도 비슷한 값으로 나타났으나, Keeney와 Bassette⁸⁾의 $0.5 \mu\text{M/l}$, Fink와 Kessler¹⁵⁾의 $4.8 \mu\text{M/l}$, 정⁶⁾의 $1.44 \mu\text{M/l}$, 박과 홍¹⁶⁾의 $7.19 \mu\text{M/l}$ 의 결과와는 상당한 차이가 있었다. 이는 HMF 측정시의 시료에서 HMF 방출조건, 측정방법, 가수분해, 조건들-시간, 온도, oxalic acid 용액의 보존정도, thiobarbituric acid와의 반응, 측정시의 온도, cuvette, colorimeter에 따른 차이에 기인하는 것으로 생각된다¹⁷⁾. 시료중 순수한 HMF함량은 저온 살균유의 경우 실험실에서 제조된 시료(A)에는 $0.66 \mu\text{M/l}$ 이고 시판유(a)는 $1.62 \mu\text{M/l}$ 로 Mottar와 Naudts¹⁸⁾의 $0.5 \sim 4.9 \mu\text{M/l}$ 의 범위에 속하며 시판유인 a의 경우는 박과 홍¹⁶⁾의 $1.45 \mu\text{M/l}$ 값과 유사하였다. 고온 살균유의 HMF함량은 실험실에서 제조된 시료(B)에서 $0.9 \mu\text{M/l}$, 시판유(b)는 $1.78 \mu\text{M/l}$ 로 정⁶⁾의 $1.75 \mu\text{M/l}$ 와 김 등¹⁹⁾의 $1.84 \mu\text{M/l}$ 와 유

Table 1. HMF values in various heat treated milks

| Heating condition | Total HMF (mol/l) | HMF of raw milk \pm SD (mol/l) | Absolute HMF \pm SD (mol/l) |
|--------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| LTLT | | | |
| A (63°C, 30min, L) | 15.04 | 14.38 \pm 0.60 | 0.66 \pm 1.03 |
| a (63°C, 30min, M) | 16.00 | 14.38 \pm 0.60 | 1.62 \pm 0.92 |
| HTST | | | |
| B (75°C, 15sec, L) | 15.28 | 14.38 \pm 0.60 | 0.90 \pm 0.68 |
| b (72°C, 12sec, M) | 16.16 | 14.38 \pm 0.60 | 1.78 \pm 0.68 |
| UHT pasteurization | | | |
| C (135°C, 2sec, M) | 21.81 | 14.38 \pm 0.60 | 7.43 \pm 0.37 |
| D (130°C above, 2sec, M) | 23.35 | 14.38 \pm 0.60 | 8.97 \pm 0.98 |
| UHT sterilization | | | |
| E (140°C, 3sec, M) | 17.91 | 14.38 \pm 0.60 | 3.53 \pm 0.66 |

n = 5 determinations
SD : Standard deviation
L : Treated in laboratory
M : Commercial product

사하게 나타났다. 초고온 살균유의 경우 HMF 함량은 시료 C(135°C, 2초, 시판우유)는 7.43 μ M/l로 박과 홍¹⁶⁾의 실험에서 같은 조건의 시료에서 7.57 μ M/l을 나타낸 것과 거의 동일하며 시료 D(130°C, 2초이상, 시판우유)는 8.97 μ M/l함유되어 박과 홍¹⁶⁾의 같은 시료에서의 9.13 μ M/l와 거의 유사하게 측정되었다. 초고온 멸균유의 경우 E(140°C, 3초, 시판우유)는 3.53 μ M/l로 박과 홍¹⁶⁾의 결과에서 2.54~3.54 μ M/l와 유사하였으나 정⁶⁾의 4.83 μ M/l보다는 다소 낮은 값을 나타냈다. 초고온 처리된 우유에서의 다른 보고들을 비교하면 직접식으로 처리한 시료의 경우 Mottar와 Naudts¹⁸⁾의 3.1~7.4 μ M/l, Mottar 등²⁰⁾의 4~16 μ M/l, Renner와 Dorguth²¹⁾의 경우 4.3~10.4 μ M/l로 나타났고 간접식 초고온 처리우유의 경우는 Mottar와 Naudts¹⁸⁾의 5.2~16.8 μ M/l, Renner와 Dorguth²¹⁾의 경우 6.0~21.4 μ M/l로 보고되어 직접식 열처리 방법보다 간접식이 열부담을 더 많이 받는다는 것을 시사하였다²²⁾. 장²³⁾은 초고온 열처리중 간접법과 직접법의 사용 비율은 9 : 1 정도이고 초고온 멸균유의 경우 직접법 기계를 사용하는 경향이 높게 나타났다고 보고 하였는데, 이는 본 실험에서 시판되는 초고온 멸균유가 적은 HMF 함량을 보임으로서 직접법이 사용되는 것으로 추정된다.

유효성 lysine의 함량

Lysine은 우유에 많이 존재하는 필수 아미노산으로서 열처리시에 ϵ -amino group이 Maillard반응에 관여함으로써 그 함량의 저하를 가져온다고 하였다²⁴⁾. 우유 중의 유효성 lysine 함량은 261mg/100g milk 또는 6.9~7.0g/100g protein으로 보고되어져 있으며^{24,25)} 본 실험에서의 유효성 lysine 함량은 Table 2와 같다. 원유의 유효성 lysine 함량은 293.2mg/100ml milk 였으며 열처리에 따라 저온 살균유의 경우 A는 1.4%, a는 0.7%가 감소하였는데 이는 Renner⁵⁾의 0~2%와 Blanc²⁶⁾의 0.7~1.1%의 손실량을 보인 결과와 유사하였다. 고온 순간 살균처리된 시료에서 유효성 lysine 함량의 감소율은 B가 1.7%이었고 b는 0.3%로 저온 살균유와 비교해서 별 차이가 없었으며 초고온 살균유의 경우 C는 7.1%, D는 10.8%였으며 초고온 멸균유인 E는 5.2%가 감소하였는데 이는 여러 보고에서 초고온 처리시에 1~4%정도 감소되었다는 결과보다 높았으나 정⁶⁾의 6.4%~7.4% , Mottar와 Naudts¹⁸⁾의 4.3~6.5% 감소한다는 것과는 유사하였다. 시판우유와 실험실에서 처리한 우유 사이의 차이의 비교시 손실량에 있어 차이가 큰 것은 각각의 원유속에 포함되어 있는 총단백질 함량의 차이에 따른 lysine 함량의 차이인 것 같다. Renner와

Table 2. Available lysine contents of various heat treated milks

| Heating condition | Available lysine (mg/100ml milk) \pm SD | % compared with raw milk |
|--------------------------|---|--------------------------|
| Raw | 293.2 \pm 19.5 | 100 |
| LTLT | | |
| A (63°C, 30min, L) | 289.2 \pm 22.8 | 98.6 |
| a (63°C, 30min, M) | 291.2 \pm 30.4 | 99.3 |
| HTST | | |
| B (75°C, 15sec, L) | 288.4 \pm 16.9 | 98.3 |
| b (72°C, 15sec, M) | 292.4 \pm 23.5 | 99.7 |
| UHT pasteurization | | |
| C (135°C, 2sec, M) | 272.4 \pm 12.5 | 92.9 |
| D (130°C above, 2sec, M) | 261.6 \pm 56.7 | 89.2 |
| UHT sterilization | | |
| E (140°C, 3sec, M) | 278.0 \pm 24.3 | 94.8 |

n = 5 determinations
SD : Standard deviation
L : Treated in laboratory
M : Commercial product

Dorguth²¹⁾는 시중 UHT우유의 유효성 lysine의 함량 범위를 6.9~9.48g/100g protein으로 보고하였다. 우유의 가열에 의해 유당과 결합한 lysine은 생체내에서 이용될 수 없는 아미노산이 되므로 그만큼 영양가가 저하될 것으로 생각할 수 있으나^{5,27)} 우유속의 제한 아미노산이 lysine이 아니고 methionine이므로 lysine이 다소 불활성화 되어도 우유 단백질의 생물가는 저하되지 않으며, 우유단백질중의 lysine 함량이 다른 아미노산에 비해 비교적 많이 함유되어 있으므로 가열에 의한 유효성 lysine의 미량의 감소는 문제시 되지 않는다고 하였다^{22,28)}.

유청단백질의 열변성

우유에 0.6~0.7% 함유되어 있는 유청단백질은 총 우유단백질의 약 20%를 차지하고 있으며 casein과는 달리 규칙성이 높은 특유한 공간구조를 가진 구상단백질로서 우유의 정상적인 살균처리 또는 UHT 처리에 의해서 casein은 화학적 변화를 별로 받지 않으나 유청단백질은 casein에 비해 인을 함유하고 있지 않으며 proline 함량이 낮고 cystine, cysteine 및 methionine 함량은 높아 열변성을 받기 쉬운 특징이 있으므로 가열에 의해서 그 구조의 규칙성이 다양하게 변화된다⁵⁾. ADMI standard milk의 혼탁도를 mg UWPN/g으로 환산한 것에 의해 유청단백질의 변성율을 보면 Table 3과

같다.

유청단백질의 변성율은 저온 살균유의 경우 A는 11.4%, a는 9.5%로 Ushikawa²⁹⁾가 보고한 12~20%와 Renner²²⁾의 약 20%로 보고된 값 보다는 낮았으며 고온 순간 살균유의 경우 B는 9.5%, b는 17.1%로 Ushikawa²⁹⁾의 0.4~4%와 Renner²²⁾의 저온 살균유에 대한 결과보다 적다는 보고와는 상이하였으나 Manji와 Kaku-da³⁰⁾의 30~40% 변성율에는 미치지 못하였다. 초고온 살균유는 C가 89.3%, D가 95%였으며 초고온 멸균유인 E는 62.7%의 변성률을 나타냈는데 이는 Ushikawa²⁹⁾가 보고한 130°C에서 2초시에 62.1%는 C, D의 경우와는 상당한 차이를 나타내나 140°C 3초에 62.1%로 보고한 값은 같은 조건의 E와는 거의 일치된 값을 나타냈으며 Renner²²⁾가 보고한 간접식 초고온 처리유에서는 70~80% 그리고 직접식 초고온 처리유에서는 40~60%로 변성되었다는 결과와는 유사하였다. 유청단백질의 가열에 의한 열변성은 가열온도와 가열 시간에 따라 다르지만 유청단백질의 열변성에 결정적인 영향을 미치는 것은 가열온도이며 그것도 우유에 가해진 최고 온도의 영향이 가장 큰 것이라고 보고되었다^{31,32)}. 유청단백질은 가열살균에 의해 상당량이 열변성이되나 단백질의 영양가를 저하시키지 않고 오히려 소화 흡수를 용이하게 하는 등 잇점이 있다고 알려져왔다³⁵⁾.

Table 3. Denaturation rates of whey protein in various heat treated milks

| Heating condition | Denaturation rates of whey protein (%) ±SD |
|--------------------------|--|
| LTLT | |
| A (63°C, 30min, L) | 11.4 ± 2.8 |
| a (63°C, 30min, M) | 9.5 ± 1.6 |
| HTST | |
| B (75°C, 15sec, L) | 9.5 ± 4.8 |
| b (72°C, 15sec, M) | 17.1 ± 4.2 |
| UHT pasteurization | |
| C (135°C, 2sec, M) | 89.3 ± 0.6 |
| D (130°C above, 2sec, M) | 95.0 ± 1.5 |
| UHT sterilization | |
| E (140°C, 3sec, M) | 62.7 ± 3.5 |

n = 5 determinations
SD : Standard deviation
L : Treated in laboratory
M : Commercial product

Sulfhydryl groups과 disulfide groups의 함량

우유의 살균을 위한 여러 가지 열처리방법에 따른 sulfhydryl기와 disulfide 결합의 함량은 Table 4와 같다. 원유의 sulfhydryl기의 농도는 2.86μM/g protein으로 측정되었는데 김³³⁾의 2.82μM/g protein과 유사한 값으로 나타났다. 저온 살균유의 경우 A는 3.1%, a는 10.1%가 증가하였고 고온 순간 살균유에서 B는 7.6%, b는 11.2%가 증가하였으며 초고온 처리유에서는 C가 14%, D는 19.6%, E는 17.5%가 각각 증가하였는데 이는 여러 연구자들의^{33,34)} 우유의 sulfhydryl 농도는 열처리 직후에 증가한다는 결과와 일치하였다.

우유의 -SH기의 주요한 출처는 β-lactoglobulin으로³⁵⁾ Klostermeyer³⁶⁾에 의하면 β-lactoglobulin은 자연상태에서는 우유단백질에서 dimer로 존재하는데 열처리 등과 같이 에너지를 받으면 변성과 함께 구조변화를 초래하여 monomer로 분리되고 내부에 있던 SH기가 외부로 노출된다고 하였으며 SH기의 농도는 열처리 온도와 시간, 원유의 조성, 산도, 산소의 함량, 저장조

Table 4. Contents of sulfhydryl and disulfide groups in raw milk and various heat treated milks

| Heating condition | SH ($\mu\text{M/g}$ protein) \pm SD | SS ($\mu\text{M/g}$ protein) \pm SD |
|--------------------------|--|--|
| Raw | 2.86 \pm 0.7 | 28.93 \pm 6.7 |
| LTLT | | |
| A (63°C, 30min, L) | 2.95 \pm 0.5 | 25.72 \pm 2.3 |
| a (63°C, 30min, M) | 3.15 \pm 0.5 | 26.51 \pm 3.9 |
| HTST | | |
| B (75°C, 15sec, L) | 3.08 \pm 0.4 | 26.93 \pm 5.0 |
| b (75°C, 15sec, M) | 3.18 \pm 0.6 | 26.79 \pm 3.4 |
| UHT pasteurization | | |
| C (135°C, 2sec, M) | 3.26 \pm 0.5 | 23.65 \pm 6.4 |
| D (130°C above, 2sec, M) | 3.42 \pm 0.7 | 23.04 \pm 3.4 |
| UHT sterilization | | |
| E (140°C, 3sec, M) | 3.36 \pm 0.6 | 24.69 \pm 5.0 |

n = 5 determinations
SD : Standard deviation
L : Treated in laboratory
M : Commercial product

전에 의해 영향을 받는다고 하였다^{33,37}. Klostermeyer³⁶와 Blankenagel과 Humbert³⁸는 β -lactoglobulin이 130°C에서 완전히 변성되며 이 때 함유황아미노산인 methionine, cysteine, cystine 등이 가열취를 야기시키는 SH기를 생성한다고 주장하였다.

SS groups은 원유에서 28.93 $\mu\text{M/g}$ protein으로 이 등³⁷과 김³³이 보고한 67.1 $\mu\text{M/g}$ protein과는 차이가 많았으며 저온 처리유에서 A는 11.1%, a는 8.4%, 고온 순간 살균처리유에서 B는 7%, b는 7.4%가 감소하였고 초고온 살균 처리유의 경우는 시료 C에서 18.2%, 시료 D에서 20.4% 그리고 초고온 멸균처리된 시료 E에서는 14.7%가 감소되었는데 이는 다른 보고에서 보다 다소 많은 감소율이었다. SS groups의 열변성율의 차이는 Beveridge 등³⁹과 Patrick과 Swaisgood³⁴이 보고한 바와 같이 사용된 urea의 농도와 이에 상대적인 β -lactoglobulin의 불완전한 전개에 기인한 것으로 생각되어진다.

Ascorbic acid 함량

우유속의 ascorbic acid 함량은 5~30mg/l로 알려져 있으며 ascorbic acid는 열에 민감한 비타민이어서 열 처리 강도를 나타내는 척도로 사용 될 수 있다^{22,24,40}. 여러 가지 열처리 조건에서 제조된 우유중 ascorbic acid 함량은 Table 5와 같다. 본 실험에서 원유의 ascorbic

acid는 약 6.05mg/l로 문헌값의 범위에 속하며 이를 기준으로 그 손실량을 보면 저온 살균유의 경우 A는 73%, a는 76%로 가장 많이 나타났으며 이는 저온 살균유에 있어서 Woessner 등⁴¹의 21%, Tobias와 Herreid⁴²의 32.4%로 보고한 값과는 차이가 났으나 Morita⁴³의 32~83%의 보고와는 유사하였다. 또한 Renner²²는 저온살균유에서 비타민 손실량이 0~100%로 보고하기도 하였다. 고온 순간 살균유의 경우 B는 58.7%, b는 36.4%의 손실량을 보였는데 이는 고온살균유에 있어서 손실량이 Kon⁴⁴의 보고에서의 10%, Renner²²의 10~25%, Morita⁴³의 7~21% 그리고 Ford 등⁴⁵의 17%로 본 실험에서의 결과와는 차이를 보였다. 고온 순간 살균유의 경우 함량으로 보면 Scott 등⁴⁶에 의해 1.45mg/l로 보고된 것과 Ford 등⁴⁵의 2.2mg/l와는 유사한값을 나타냈다. 초고온 살균유의 경우 손실량이 C는 39%, D는 53%였고 초고온 멸균유인 E는 26%의 손실량을 나타냈는데 이들 값은 초고온 처리유에서의 Porter와 Thompson⁴⁷이 20%, Kon⁴⁴은 10%, Renner²² 5~30%로 보고된 값보다는 다소 높았으나 Morita⁴³의 41~70%가 파괴된 것으로 보고된 값과는 유사한 결과를 나타냈다. 이는 ascorbic acid는 열처리 온도보다는 처리시간에 의하여도 크게 좌우되는 것으로 알려져 있으며 또한 더욱 중요한 것은 유통과정중

Table 5. Ascorbic acid contents in various heat treated milks

| Heating condition | Ascorbic acid contents (mg/l) \pm SD |
|--------------------------|--|
| Raw | 6.05 \pm 0.9 |
| LTLT | |
| A (63°C, 30min, L) | 1.65 \pm 0.3 |
| a (63°C, 30min, M) | 1.47 \pm 0.4 |
| HTST | |
| B (75°C, 15sec, L) | 2.50 \pm 0.5 |
| b (72°C, 15sec, M) | 3.85 \pm 0.6 |
| UHT pasteurization | |
| C (135°C, 2sec, M) | 3.69 \pm 0.9 |
| D (130°C above, 2sec, M) | 2.87 \pm 0.4 |
| UHT sterilization | |
| E (140°C, 3sec, M) | 4.50 \pm 0.3 |

n = 5 determinations
SD : Standard deviation
L : Treated in laboratory
M : Commercial product

의 품질관리로서 저장기간이 길어질수록 급속도로 양이 감소하며 포장용기의 종류, 보관온도, 빛의 투과 정도 및 headspace의 용적 등이 감소에 영향을 주는 요인으로 보고된 것에서 알 수 있다^{19,45)}. 윤 등²⁴⁾은 UHT milk에서 ascorbic acid의 함량이 4.47~8.17mg/l이라고 하였으며, 다른 보고 논문에서는 저온 살균유에서 20~30%, 고온 살균유에서 10~20% 초고온 멸균유에서 10~30%의 손실량을 보인다고 하였으며 우유는 고온에서 순간적으로 열처리하는 것이 저온 장시간 열처리하는 것 보다 파괴량은 적다고 하였으며^{5,28,48)} 이는 본 실험의 결과와도 일치하였다. Tobias와 Herreids⁴²⁾는 가열온도가 높을 때 ascorbic acid의 파괴물질을 감소시키므로 살균우유보다 초고온 멸균유의 ascorbic acid는 저장중에 더 안정성이 있었다고 보고하였다.

요 약

본 실험에서는 우유의 열처리 방법을 저온살균(LTLT), 고온살균(HTST), 초고온(UHT)살균, 초고온(UHT)멸균 등으로 나누어 열처리 정도를 파악할 수 있는 지표들-HMF, 유효성 lysine, 유청단백질, sulfhydryl과 disulfide groups, ascorbic acid함량을 중심으로 열처리에 따른 이화학적 특성을 분석, 비교하였다. HMF함량은 저온 살균유에서 0.66~1.62 μ M/l, 고온 살균유에서 0.90~1.78 μ M/l, 초고온 살균유에서는 7.43~8.97 μ M/l, 초고온 멸균유에서는 3.53 μ M/l로 측정되었다. 유효성 lysine함량은 원유에서 293.2mg/100ml이었으며 저온 살균유에서 0.7~1.4%, 고온 살균유에서 0.3~1.7%, 초고온 살균유에서 7.1~10.8% 그리고 초고온 멸균유에서 5.2%가 각각 감소하였다. 유청단백질의 변성율은 저온 살균유에서 9.5~11.4%, 고온 살균유에서 9.5~17.1%, 초고온 살균유는 89.3~95.0%, 그리고 초고온 멸균유에서 62.7%를 각각 나타내었다. Sulfhydryl과 disulfide groups은 sulfhydryl기가 원유에서 2.86 μ M/g protein이었으며 저온 살균유에서 3.1~10.1%, 고온살균유에서 7.6~11.2%, 초고온 살균유에서 14.0~19.6%, 초고온 멸균유에서 17.5%가 증가되었으며 disulfide groups은 원유가 28.93 μ M/g protein으로 저온 살균유에서 11.1~8.4%, 고온 살균유에서 7.0~7.4%, 초고온 살균유에서 18.2~20.4% 그리고 초고온멸균유에서 14.7%가 각각 감소하였다. Ascorbic acid 함량은 원유에서 6.05mg/l이었으며 저온 살균유에서 73~76%, 고온 살균유에서 36.4~58.7%, 초

고온 살균유에서 39~53% 그리고 초고온 멸균유에서 26%의 감소율을 각각 나타냈다. 이와 같이 열처리에 따른 변화를 보면 열처리 온도가 높아짐에 따라 HMF 함량과 유청단백질의 변성율은 증가되고 lysine함량은 감소되었으며 sulfhydryl기가 증가됨에 따라서 disulfide groups은 감소되는 경향을 보였고 ascorbic acid는 열처리 온도뿐만 아니라 시간과도 관련이 있음을 알 수 있었다. 저온 살균유와 초고온 살균유 사이에서는 지표물질들의 함량이 다소 차이가 있음을 볼 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 1989~1991년도 한국과학재단 연구비 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Walstra, P. and Jenness R. : *Dairy chemistry and physics*. John Wiley and Sons, New York, p.162 (1984)
2. 김현옥, 송계원 : 축산가공. 한국 방송 통신대학. 서울, p.74(1983)
3. 이재영, 유제현, 강국희 : 유가공학. 향문사. 서울, p. 164(1981)
4. Deeth, H. C. : The appearance, texture, flavor and defects of pasteurized milk. *IDF Bulletin*, **200**, 22 (1986)
5. Renner, E. : The role of milk products in nutrition. *Korean Dairy Technol.*, **5**(2), 137(1988)
6. 정충일 : 가열처리에 의한 우유의 생화학적 변화. *유가공 연구*, **5**(1), 24(1987)
7. 김영교 : 우유의 열처리가 우유단백질의 이화학적 성질과 영양에 미치는 영향. 한국 유가공 연구회, p.147 (1989)
8. Keeney, M. and Bassette, R. : Defection of intermediate compounds in the early stages of browning reaction in milk products. *J. Dairy Sci.*, **42**, 945 (1959)
9. Kakade, M. L. and Liener Irvin E. : Determination of available lysine in proteins. *Anal. Biochem.*, **27**, 273 (1969)
10. ADML : Determination of undenatured whey protein nitrogen in nonfat dry milks, standard for grades of dry milks. *American Dry Milk Institute Bulletin*, p.916 (1971)
11. Toro-Vazquez, J. F. and Regenstein J. M. : Physico-chemical parameters of protein additives and their emulsifying properties. *J. Food Sci.*, **54**(5), 1177 (1989)
12. AOAC : *Official methods of analysis*. 15th edition,

- Vol. 2. p.1058(1990)
13. Klostermeyer, H. : Hitzeinduzierte veraenderungen von milchinhaltsstoffen. *Milch-wirtschaftl. Berichte*, **86**, 17(1986)
 14. Van Boekel, M. A. J. S. and Zia-Ur-Rehman : Determination of hydroxymethylfurfural in heated milk by high performance liquid chromatography. *Neth. Milk Dairy. J.*, **41**, 307(1987)
 15. Fink, R. and Kessler, H. G. : HMF values in heat treated and stored milk. *Milch-wiss.*, **41**(10), 638(1986)
 16. 박영희, 홍윤호 : 국내 시판 우유중의 HMF (5-Hydroxymethylfurfural) 함량. *한국낙농학회지*, **11**(4), 265(1989)
 17. Freeman, N. W. and Mangino, M. E. : Effects of UHT processing on size and appearance of casein micelles in bovine milk. *J. Dairy Sci.*, **62**, 1772(1981)
 18. Mottar, I. and Naudts, M. : La qualité du lait chauffé à ultra-haute température comparée à celle du lait pasteurisé et stérilisé dans la bouteille. *Le Lait*, **59**, 476(1979)
 19. 김기성, 박동윤, 유재현, 윤여창, 김영교 : 열처리에 따른 우유 성분의 변화. *한국낙농학회지*, **12**(2), 190(1990)
 20. Mottar, J., Wages, G., Moermans, G. and Naudts, M. : Sensoric changes in UHT milk during uncooled storage. *Milchwiss.*, **34**, 257(1979)
 21. Renner, E. and Dorguth, H. : Study of protein quality of UHT milk (in German). *Deut Milchwirt.*, **31**, 505(1980)
 22. Renner, E. : *Milk and dairy products in human nutrition*. W-GmbH, Volkswirtschaftlicher Verlag. München.(1983)
 23. 장성종 : 한국의 우유처리 온도와 시간의 실태조사. *유가공 연구*, **6**, 131(1989)
 24. 윤여창, 이종문, 김남옥 : UHT 처리 우유의 저장중 이화학적 품질 변화에 관한 연구. *한국낙농학회지*, **12**(1), 82(1990)
 25. Mcbean, L. D. and Speckmann, E. W. : Nutritive value of dairy food, In "Fundamentals of dairy chemistry." 3rd Ed. Van Nostrand Reinhold Company, New York, p. 343(1988)
 26. Blanc, B. : Influence of heat treatment on the physiological properties of milk (in German). *Kieler Milchw. Forsh. Ber.*, **33**, 39(1981)
 27. Masters, P. M. and Fredman, M. : Racemization of amino acids in alkali treated food proteins. *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 507(1979)
 28. Renner, E. : Nutritional value of UHT milk. *Korean Dairy Technol.*, **6**(2), 87(1989)
 29. Ushikawa. : Changes of whey protein during various dairy products processing. *J. Dairy Food Sci.*, **33**, 147(1984)
 30. Manji, B. and Kakuda, Y. : Determination of whey protein denaturation in heat-processed milks : Comparison of three methods. *J. Dairy Sci.*, **70**, 1355(1987)
 31. Lyster, R. L. J. : The denaturation of β -lactalbumin and β -lactoglobulin in heated milk. *J. Dairy Res.*, **37**, 233(1970)
 32. Hiller, R. M. and Lyster, R. L. J. : Whey protein denaturation in heated milk and cheese whey. *J. Dairy Res.*, **46**, 95(1979)
 33. 김용성 : 우유의 살균법이 유단백질과 저장성에 미치는 영향. 전남대학교 대학원 석사 학위 논문(1984)
 34. Patrick, P. S. and Swaisgood, H. E. : SH and SS groups in skim milk as affected by direct UHT heating and subsequent storage. *J. Dairy Sci.*, **59**, 594(1976)
 35. 홍윤호 : 초고온 멸균우유에서 이화학적 변화와 문제점. *유가공 연구*, **2**, 73(1983)
 36. Klostermeyer, H. : Veraenderungen des milcheiweisses beim erhitzen, *Molk. Zeit. Welt Milch.*, **30**, 818(1976)
 37. 이용규, 김용성, 홍윤호 : 열처리방법에 따른 우유의 이화학적 변화에 관한 연구. 전남대학교 논문집 <농,수산편>, p.45(1984)
 38. Blankenagel, G. and Humbert, E. S. : Sulfhydryl groups and cooked flavor in ultra-high-temperature processed skim milk. *J. Dairy Sci.*, **46**, 614(1963)
 39. Beveridge, T., Toma, S. J. and Nakai, S. : Determination of SH and SS groups in some food proteins using Ellman's reagent. *J. Food Sci.*, **39**, 49(1974)
 40. 김영주 : 가열에 의한 우유비타민의 안정성과 저장중의 변화. *한국 유가공 연구회*, p.281(1989)
 41. Woessner, W. W., Weckel, K. J. and Schuette, H. A. : The effect of commercial practices on ascorbic acid and dehydroascorbic acid (vitamin C) in milk. *J. Dairy Sci.*, **23**, 1131(1940)
 42. Tobias, J. and Herreid, E. O. : Determination of dehydration products of ascorbic acid. *J. Dairy Sci.*, **42**, 428(1959)
 43. Morita, K. : 일본 식품, 위생연구. **33**, 81(1983)
 44. Kon, S. K. : Milk and milk products in human nutrition. FAO, p.21(1972).
 45. Ford, J. E., Schoröder, M. J. A., Bland, M. A., Blease, K. S. and Scott, K. J. : Keeping quality of milk in relation to the copper content and temperature of pasteurization. *J. Dairy Res.*, **54**, 391(1986)
 46. Scott, J. K., Bishop D. R., Zechalk, A. and Edwardswebb, J. D. : Nutrient content of liquid milk 2 ; content of vitamin C, riboflavin, folic acid, thiamin, vitamin B₁₂ and in pasteurized milks delivered to the home and after storage in the domestic refrigerator. *J. Dairy Res.*, **51**, 51(1984b)
 47. Porter, J. W. G. and Thompson, S. Y. : The effect of heat treatment on the nutritive quality of liquid milk with particular reference to UHT processes. *Doche-ma-Monogr*, **63**, 233(1969)
 48. Renner, E. : Effects of Agricultural practices on milk and dairy products. In "Nutritional evaluation of food processing". 3rd ed., Avi. Publishing Co, New York, p.203(1988)

(1992년 3월 28일 접수)