

초고온 멸균유의 저장중 겔 형성의 추적

박인덕·홍운호

전남대학교 식품영양학과

Detection of Gelation in Ultra-high Temperature Treated Milks During Storage

In-Duck Park and Youn-Ho Hong

Department of Food Science and Nutrition, Chonnam National University, Kwangju, Korea

Abstract

In order to detect the gelation of ultrahigh temperature (UHT) treated market milks during storage at $20 \pm 1^\circ\text{C}$, the free amino groups were quantified with 2,4,6-trinitrobenzene sulfonic acid, and the measurement of pH values and the alcohol test were monthly carried out. The average free amino groups were $0.94 \sim 1.11 \mu\text{M}$ at 1 month, $1.95 \sim 2.17 \mu\text{M}$ at 5~6 month and $4.95 \sim 6.36 \mu\text{M}$ at 12 month. The pH values at the same time as above were 6.72, 6.49~6.55 and 6.14~6.16, respectively. The alcohol test showed positive results at 5~6 month, which could indicate the casein instability and beginning of gelation. These results suggest that the gelation of UHT market milks could be predicted through checking some chemical parameters weekly and be helpful for quality control.

Key words: UHT milks, gelation, TNBS-method, pH, alcohol test

서 론

초고온 멸균유는 원유를 $130 \sim 150^\circ\text{C}$ 에서 수초간 열처리한 후 무균포장하여 품질의 변화없이 실온에서 보관, 시판되는 우유로 정의하는데 유통기간은 국가에 따라 6주 내지 1년간으로 다양하다¹⁾. 초고온 멸균유를 실온에 저장할 경우 시간이 경과함에 따라 이취의 생성과 겔의 형성(gelation) 등으로 인하여 품질의 저하 및 유통기간의 단축을 야기시켜 생산자들에게는 경제적 손실은 물론 심리적 부담과 소비자들에게는 제품에 대한 불만족의 요인이 되는 등이 문제점으로 지적되어 왔다²⁾. 겔형성의 메카니즘은 아직 명백히 규명되지 않았는 바, 우유 성분들간의 이화학적 반응에 의하여 야기된다는 가설^{3,4)}과 내열성 미생물들이 분비하는 단백질 분해효소에 의한다는 가설⁵⁾이 지배적이다. 겔의 형성과정 중에 단백질 분해효소의 활성은 매우 낮아서 측정하기 어려운데 Fairbairn⁶⁾은 그의 종실 논문에서 확산법, 단백질 기질을 사용하여 측정하는 방법, 단백질 유도체를 이용하는 방법, 면역학적인 방법, luciferase 방법 등을 소개하였다. Rollema 등⁷⁾은 우유 중 미생물에서 유래된 단백질 분해효소를 몇가지 방법들을 선정하여 국제간 공동연구한 결과 Fluorescamine, Azocoll 그리고 2,4,6-trinitroben-

zene sulfonic acid(TNBS)를 각각 사용한 방법들이 초고온 멸균유의 품질관리에 적합할 것이라고 제안하였으나 장기간에 걸친 실험은 수행하지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 제조원이 다른 시판 초고온 멸균유(통우유)를 수집하여 장기간 저장하면서 비교적 간편하고 비용이 적게 드는 TMBS방법 등으로 단백질 분해정도를 추적하여 제품의 품질과 저장수명 예측의 가능성을 알아보 고자 하였다.

재료 및 방법

초고온 멸균유 시료는 제조회사의 대리점에서 또는 시판중인 것을 무작위로 구입하여 실온($20 \pm 1^\circ\text{C}$)에 저장하였다. TNBS는 Sigma사(St. Louis, U.S.A.)에서 구입하였으며 기타 시약들은 분석용 특급을 사용하였다. 우유단백질의 분해정도는 Fields¹¹⁾가 제안하고 Spadaro 등¹²⁾이 변경한 TNBS 방법으로 분광광도계(Hewlett Packard, Vectora 286, U.S.A.)를 이용하여 420 nm에서 흡광도를 측정하였다. 시료의 pH값은 pH Meter CG 836 (Schott, Germany)을 사용하여 25°C 에서 측정하였다. 알콜 안정성시험은 Kotterer와 Muench¹³⁾의 방법에 따라 68%(v/v) 에탄올을 사용하여 실시하였다. 겔 형성 여부는 시험관에 시료를 5 ml 취하고 신선한 우유를 대조군으로 하여 동시에 기울여 회전시키면서 막과 임자를 육안으로 관찰한 후 판정하였다.

Corresponding author: Youn-Ho Hong, Department of Food Science and Nutrition, Chonnam National University, Kwangju, 500-757, Korea

결과 및 고찰

국내에서 제조 및 시판되고 있는 초고온 멸균유의 저장 중 유리 아미노그룹의 함량 변화는 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

시료의 유리 아미노그룹의 농도는 저장 초기에는 0.94~1.11 μM이었는데, 이는 McKellar⁽³⁾가 보고한 0.81~0.82 μM보다 다소 높았다. 이것은 싹소의 종류와 원유에 함유된 미생물의 상태에 따른 차이에서 기인하는 것으로 생각된다. 저장 5개월째에는 시료 A, B, C군에서 그리고 6개월째에는 D, E군에서 겔 형성이 시작되었는데 유리 아미노산 그룹의 함량은 1.95~2.17 μM이었으며 저장 12개월째에는 4.95~6.36 μM로 증가하였다. 이는 우유에 잔존하던 단백질 분해효소의 재활성에 기인하는 것으로 사료된다.

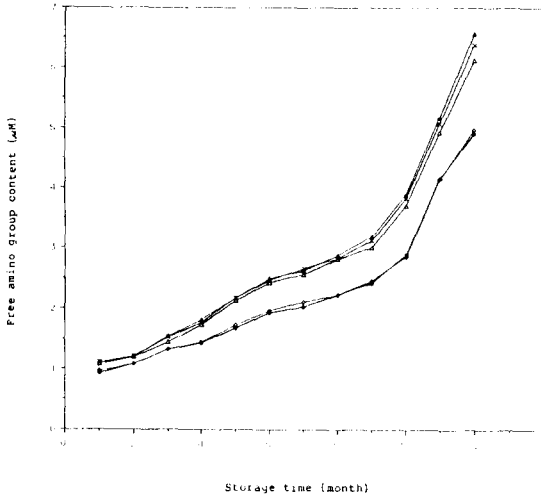


Fig. 1. Changes of free amino groups in UHT milks from different company during storage
X-X: A, △-△: B, ▲-▲: C, ○-○: D, ◆-◆: E

시료의 pH는 Table 1에 제시된 바와 같이 저장초기에는 6.72이었고 저장 5~6개월째에는 6.49~6.55이었으며 12개월째에는 6.14~6.16으로 서서히 감소하였는데, Hong⁽¹⁷⁾의 결과와 유사하였다.

알콜시험 결과는 표 1에서와 같이 시료 A, B, C군들은 저장 5개월째부터 그리고 시료 D와 E군들은 6개월째부터 양성반응을 보였는데, 이것은 카제인이 불안정해진 것을 시사한다. 이상의 결과들로 미루어 본 실험에 사용된 초고온 멸균유의 저장 중 변화는 단백질 분해효소에 의해 카제인의 가수분해가 일어나고 불안정한 상태에서 회합이 일어나므로 겔이 형성되는 것으로 추정된다. 이 겔 형성과정은 유리아미노그룹의 농도를 원유는 물론 저장기간중 정기적으로 빈번하게 측정하고 알콜시험, pH값, 미생물학적 검사를 병행하면 추적이 가능하리라 생각된다. 또한 이 방법들은 유가공회사에서 1년 이상 반복실험하여 충분한 자료들을 확보할 경우, 제품의 품질관리 및 유통기간의 예측에도 응용될 수 있을 것으로 사료된다.

요 약

시판되고 있는 초고온 멸균유의 저장 중 겔 형성을 추적하기 위하여 제품을 실온에 저장하면서 2,4,6-trinitrobenzene sulfonic acid를 이용하여 유리 아미노그룹을 정량하고 pH와 알콜 안정성을 측정하였다. 유리 아미노그룹은 저장초기에 0.94~1.11 μM이었고 5~6개월째에는 1.95~2.17 μM이었으며 12개월째에는 4.95~6.36 μM로 증가하였다. 시료의 pH는 저장초기에는 6.72이었고 5~6개월째에는 6.49~6.55이었으며 12개월째에는 6.14~6.16으로 서서히 감소하였다. 알콜시험에서 시료는 저장 5~6개월째부터 양성반응을 보여 카제인의 불안정성과 겔 형성의 개시를 추정케 하였다. 이상의 결과로 시판되는 초고온 멸균유의 겔 형성은 제조 후 정기적으로 몇 가지 요소들을 측정함으로써 추적될 수 있고 이 방법들은 제품의 품질관리에 도움이 될 것으로 생각된다.

Table 1. pH values and results of alcohol test of UHT milks during storage

	Sample	Storage time (month)											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH-value	A	6.72	6.65	6.63	6.62	6.54	6.49	6.45	6.43	6.38	6.31	6.21	6.14
	B	6.72	6.65	6.64	6.62	6.54	6.49	6.46	6.43	6.38	6.31	6.21	6.14
	C	6.71	6.64	6.63	6.61	6.54	6.49	6.45	6.43	6.38	6.31	6.21	6.14
	D	7.72	6.65	6.63	6.62	6.55	6.50	6.47	6.44	6.39	6.33	6.22	6.16
	E	7.72	6.65	6.64	6.62	6.55	6.50	6.47	6.44	6.39	6.33	6.22	6.16
Alcohol test	A	N ¹⁾	N	N	N	P ²⁾	P	P	P	P	P	P	P
	B	N	N	N	N	P	P	P	P	P	P	P	P
	C	N	N	N	N	P	P	P	P	P	P	P	P
	D	N	N	N	N	N	P	P	P	P	P	P	P
	E	N	N	N	N	N	P	P	P	P	P	P	P

1) N: Negative, 2) P: Positive

문 헌

1. Burton, H.: *Ultra-high temperature processing of milk and milk products*. Elsevier Applied Science, London and New York, p.325(1988)
2. Richardson, B.C. and Newstead, D.F.: Effect of heat-stable proteases on the storage life of UHT milk. *N.Z. J. Dairy Sci. Technol.*, **14**, 273(1979)
3. McKellar, R.C.: Development of off-flavors in ultra-high temperature and pasteurized milk as a function of proteolysis. *J. Dairy Sci.*, **64**, 2138(1981)
4. de Koning, P.J., Kaper, J., Rollema, H.S. and Driessen, F.M.: Age-thinning and gelation in unconcentrated and concentrated UHT-sterilized skim milk. Effect of native milk proteinase. *Neth. Milk Dairy J.*, **39**, 71 (1985)
5. Dunkley, W.L. and Stevenson, K.E.: Ultra-high temperature processing and aseptic packing of dairy products. *J. Dairy Sci.*, **70**, 2192(1987)
6. Gaafar, A.M. and El-Sayed, M.M.: Chemical changes in ultra-heat treatment milk during storage. *Egypt. J. Dairy Sci.*, **19**(2), 257(1991)
7. Andrews, A.T., Brooker, B.E. and Hobbs, D.G.: Properties of aseptically packed ultra-heat-treated milk. Electron microscopic examination of changes occurring during storage. *J. Dairy Res.*, **44**, 283(1977)
8. Manji, B., Kakuda, Y. and Arnott, D.R.: Effect of storage temperature on age gelation of ultra-high temperature milk processed by direct and indirect heating systems. *J. Dairy Sci.*, **69**, 2994(1986)
9. Hill, A.R.: Quality of ultra-high-temperature processed milk. *Food Technol.*, **42**(9), 92(1988)
10. Grufferty, M.B. and Fox, P.F.: Milk alkaline proteinase. *J. Dairy Res.*, **55**, 609(1988)
11. McKenna, A.B. and Singh, H.: Age gelation in UHT-processed reconstituted concentrated skim milk. *J. Food Sci. Technol.*, **26**(4), 27(1991)
12. Fairbairn, D.: Assay methods for proteinases psychrotrophic enzymes. In *Enzymes of psychrotrophics in raw food*. McKellar, R.C.(ed.), CRC Press, Florida, p.190 (1989)
13. Rollema, H.S., McKellar, R.C., Sorhaug, T., Suhren, G., Zadow, J.G., Law, B.A., Poll, J.K., Stepaniak, L. and Vagias, G.: Comparison of different methods for the detection of bacterial proteolytic enzymes in milks. *Milchwiss.*, **44**(8), 491(1989)
14. Fields, R.: The measurement of amino groups in proteins and peptides. *Biochem. J.*, **124**, 581(1971)
15. Spadaro, A.C., Draghetto, W., Dellama, S.N., Camargo, A.C.M. and Greene, L.J.: A convenient manual trinitrobenzene sulfonic acid method for monitoring amino acids and peptides in chromatographic column effluents. *Anal. Biochem.*, **96**, 317(1979)
16. Kotterer, R. and Muench, S.: *Untersuchungsverfahren fuer das milchwirtschaftliche Laboratorium*. Volkwirt. Verlag, Kempten. p.19(1972)
17. Hong, Y.H.: Charakterisierung von Aggregationsvorgaengen in ultrahocherhitzter Milch. *Dissertation*. Justus-Liebig-Univ., Giessen (1983)

(1993년 5월 29일 접수)