

살균방법이 철분강화 우유의 저장중 품질변화에 미치는 영향

김윤지[†] · 김기성

한국식품개발연구원

Effect of Sterilizing Method on the Quality Change of Iron Fortified Market Milk during Storage

Yun-Ji Kim[†] and Kee-Sung Kim

Korea Food Research Institute, Songnam 463-420, Korea

Abstract

To evaluate the effect of sterilizing method on the quality of iron fortified market milk, HTST(high temperature, short time) or LTLT(low temperture, long time) method was adopted after addition of 100ppm ferrous sulfate, ferric citrate, ferric ammonium citrate, or ferrous lactate in market milk. Sterilized iron fortified market milk was stored at 4°C and then pH, lipid oxidation, color change, and sensory quality were observed. The range of pH change in iron fortified market milk sterilized by HTST or LTLT was 6.51~6.74. The order of pH was control>ferric ammonium citrate>ferrous lactate>ferrous sulfate>ferric citrate. Oxygen consumption of ferric ammonium citrate and ferric citrate was lower than ferrous lactate and ferrous sulfate. This trend was same in HTST and LTLT method, but generally oxygen consumption was lower in iron fortified market milk sterilized by LTLT method than by HTST. In total color change, ferrous lactate treatment was closer to control than other treatments. Also sensory characteristics of ferrous lactate treatment was showed better quality than other treatment. From these results, LTLT method was more suitable than HTST method for iron fortified market milk and ferrous lactate was comparably suitable among iron salts used in this study.

Key words: iron fortified milk, sterilizing method, quality change

서 론

낙농선진국에 비하여 짧은 역사를 갖고 있는 국내 유가 공업은 1960년대에 시작하여 1986년에는 우유생산량이 백만톤을 넘었고 근래에는 2백만톤 이상의 우유를 생산(1)하여 국민 1인당 연간 45kg의 우유를 소비하고 있으며 전체우유의 75%는 시유로 소비되며, 발효유, 치즈, 아이스크림 등의 가공유제품 소비율은 낙농선진국에 비하여 낮은 편이다. 최근에는 백색 우유의 증가는 미약한 편이나 성분을 조절 또는 강화한 가공 우유의 소비는 꾸준히 증가하는 추세를 보이고 있어 가공 우유 품질을 다양화하려는 기술개발 및 실용화가 절실히 요구되는 실정이다.

우유가 영양학적으로 완전식품이라고 하지만 철분함량만은 미미하여 우유를 주로 소비하는 유아, 청소년들의 영양균형을 위하여도 유제품에 철분을 보강하는 기술이 필요하다(2-5). 그동안 이와 관련된 많은 연구가 수행되어져 왔지만 우유성분의 특성상 실용화에 많은 제한이 있었다. 우유에 철분을 강화할 경우 직접적으로 식이 철분

량을 증가시킬 수 있지만 부수적으로 품질과 기호성에 영향을 미칠 수 있다. 우유에 철분을 강화할 경우 철분이 우유의 지방을 산화시켜 이취, 이미 및 색변화를 야기할 수 있고 다른 영양소의 손실도 초래할 수 있다는 것이다(6). 그러므로 철분강화를 위한 적당한 철분원의 선택은 제품의 안정성 및 생이용성 측면에서도 중요한 영향을 미칠 수 있다(7,8). 또한 우유의 가공시 열 처리가 지방산화를 촉진하는 촉매 역할을 할 수 있다고 예상되어진다.

따라서 본 연구는 살균방법에 따른 철분강화 우유의 품질에 미치는 영향을 검토하여 보다 적합한 살균방법을 채택하여 우수한 품질의 제품을 생산하는데 기여하고자 실시하였다.

재료 및 방법

Ferrozine assay

Ascorbic acid(0.02%를 0.01N HCl에 용해) 용액 1.25 ml를 희석된 시료 0.5ml에 가하고 혼합한 다음 10분간 실

[†]To whom all correspondence should be addressed

온에 방치한다. Ammonium acetate(10%) 용액을 가하고 잘 혼합한 다음 1mM ferrozine color reagent(3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazone-p,p'-disulfonic acid, Aldrich Chem. Co., Milwaukee, USA) 1.25ml 가하여 잘 혼합하고 어두운 곳에서 20분간 방치한 후 증류수 1ml를 가한 다음 562nm에서 흡광도를 측정하여 철분농도를 계산하였다(9).

우유살균

살균전 원유를 구입하여 철분을 100ppm 농도로 첨가한 다음 water bath 상에서 온도와 시간을 조절하여 HTST, LTLT법으로 각각 살균한 다음 4°C에서 저장하면서 품질평가 실험에 사용하였다.

지방산화도 측정

살균된 우유를 serum vial(100ml)에 20ml씩 담아 밀폐 후 5±1°C 항온실에 저장하면서 실험에 사용하였다. Head space oxygen 변화는 GC(Shimadzu GC-14A, Japan)를 이용하여 분석하였으며, GC의 분석조건은 다음과 같다. Detector: TCD, column: Carbosieve S-II(80/100 mesh), column temp.: 35°C를 6분간 유지한 후 32°C/min으로 유지, injection temp. 230°C, detector temp. 250°C, carrier gas로는 He(35ml/min)를 사용하였다. Gas-tight syringe를 이용하여 채취한 공기를 200μl씩 주입한 다음 얻은 chromatogram으로 산소량 변화를 분석하였다(10).

색도 측정

우유의 색도 측정은 Chroma Meter(Minolta CR-200, Japan)로 3회 반복하여 측정하였다. 측정값은 L(lightness factor), a, b(chromaticity coordinates)값으로 표시하였다.

pH 측정

저장 중 pH 변화는 pH meter(Mettler Delta 345)를 사용하여 측정하였다.

관능평가

훈련된 11명의 관능요원에 의하여 저장 중 우유의 색택, 냄새(이취) 등의 관능적 특성을 9점법으로 측정하였다. 색택은 매우 나쁘다(1점), 나쁘다(3점), 보통이다(5점), 좋다(7점), 매우 좋다(9점)로 하였고 냄새(이취)는 매우 강하다(1점), 강하다(3점), 보통이다(5점), 약하다(7점), 매우 약하다(9점)로 하였다.

결과 및 고찰

pH의 변화

철분강화 우유의 살균방법에 따른 품질변화를 평가하

고자 원유에 철분을 첨가하여 HTST, LTLT법으로 각각 살균한 다음 저장하면서 품질을 분석 평가하였다.

HTST법으로 살균 처리한 철분강화우유의 pH 변화는 Fig. 1과 같다. 저장 기간 동안 대조구와 처리구 모두 pH가 미세하게 증가하였는데 ferric ammonium citrate는 대조구와 가장 유사하였고 ferrous lactate, ferrous sulfate, ferric citrate 순으로 나타났다. pH는 0일을 기준으로 볼 때 최고 6.74, 최저 6.51 범위 내였고 저장기간 내내 이와 근사하였다. 철분염을 첨가한 처리구의 pH가 대조구보다는 낮아졌지만 우유의 완충작용(11)으로 그 차이는 근소하였다. Fig. 2는 LTLT법에 의한 살균 처리 제품의 pH 변화로 HTST법과 같은 경향으로 ferric ammonium citrate가 대조구와 가장 유사하였고, ferrous lactate, ferrous sulfate, ferric citrate 순으로 나타나 HTST법과 큰 차이가 없었다.

지방산화도

지방산화도를 측정하기 위하여 각 시료를 serum vial에 담아 저장 중 headspace내의 산소함량변화를 측정된 결과는 Fig. 3, 4와 같다. 산소함량의 저장 중 감소하는 경향을 비교해 보면 HTST법에서는 대조구의 경우 저장 0~4일까지는 큰 변화가 없었으나 4일 이후 감소하다가 8일 후에는 ferric ammonium citrate, ferric citrate 처리구보다 산소함량이 낮았다. 저장 초기부터 ferrous lactate, ferrous sulfate 처리구의 산소함량이 대조구보다 낮은 것으로 나타나 지방산화가 촉진되는 것으로 분석하였다. 상대적으로 ferric ammonium citrate, ferric citrate 처리구는 산소함량 변화가 적고 대조구와 차이가 없는 것

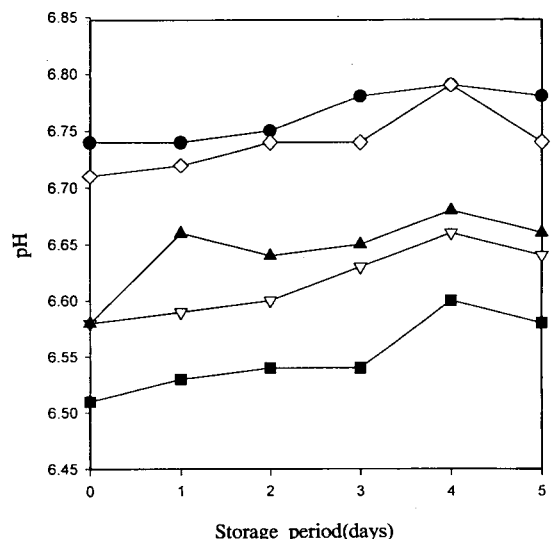


Fig. 1. pH change of iron(100ppm) fortified market milk sterilized by HTST method during storage at 4°C. ● Control, ▽ Ferrous sulfate, ■ Ferric citrate, ◇ Ferric ammonium citrate, ▲ Ferrous lactate

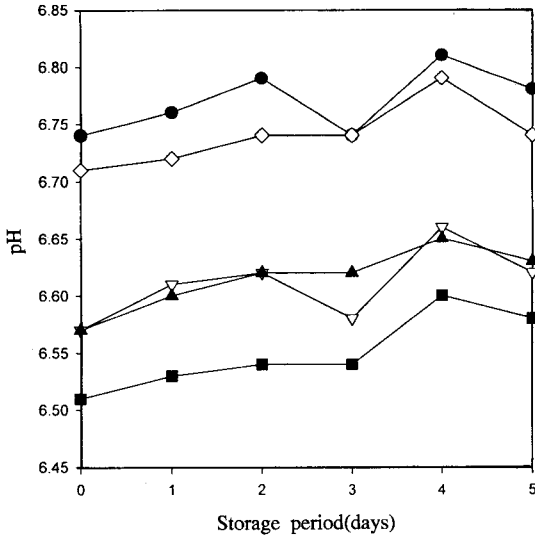


Fig. 2. pH change of iron(100ppm) fortified market milk sterilized by LTLT method during storage at 4°C. ● Control, ◇ Ferric ammonium citrate, ■ Ferric citrate, ▲ Ferrus lactate, ▽ Ferrus sulfate

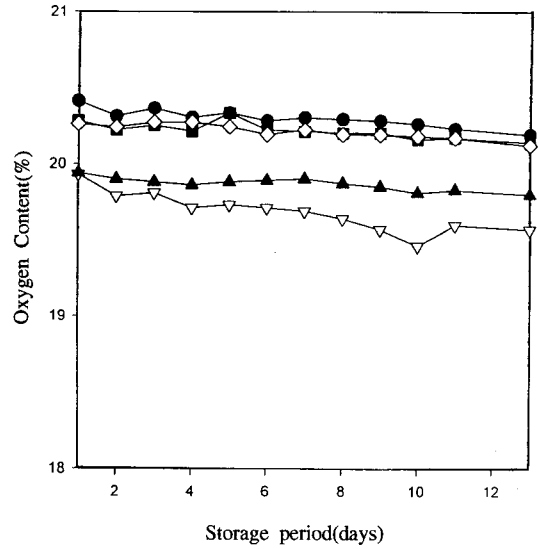


Fig. 4. Oxygen consumption of iron(100ppm) fortified market milk sterilized by LTLT method during storage at 4°C. ● Control, ◇ Ferric ammonium citrate, ■ Ferric citrate, ▲ Ferrus lactate, ▽ Ferrus sulfate

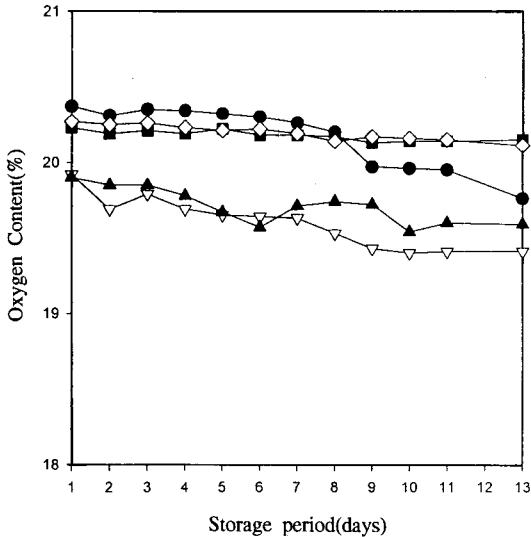


Fig. 3. Oxygen consumption of iron(100ppm) fortified market milk sterilized by HTST method during storage at 4°C. ● Control, ◇ Ferric ammonium citrate, ■ Ferric citrate, ▲ Ferrus lactate, ▽ Ferrus sulfate

으로 나타나 지방산화속도가 낮은 것으로 분석하였다.

Ferric citrate, ferric ammonium citrate의 경우 초기치(1일)는 대조구보다 약간 낮았으나 저장 전반에 걸쳐 산소함량변화가 거의 없었으며 저장 8일 이후에는 대조구보다 산소함량이 높았다.

LTLT법에서는 대조구의 경우 HTST법보다 산소함량변화가 저장 전반에 걸쳐 낮았고, HTST법에서와 같은

경향으로 ferric ammonium citrate, ferric citrate는 산소함량변화가 적어서 지방산화 측면에서 우유에 사용하기 적합한 철분염으로 사료된다. Ferrus lactate, ferrus sulfate는 다소 낮은 값을 나타냈으나 HTST법과 비교하여 산소함량변화가 적은 것으로 평가되었으며 특히 ferrus lactate 처리구는 산소함량변화가 크게 감소하였다. 저장 13일 전반 동안 동일한 철분염을 비교할 때 LTLT법이 산소함량 변화가 적어 지방산화도면에서 HTST법보다 우수한 것으로 평가되었다. 이는 가열온도가 가열시간보다 철분의 지방산화촉진 효과에 미치는 영향이 크다고 볼 수 있는 결과라고 사료된다.

색도변화

색도변화를 측정된 결과는 Table 1, 2와 같다. HTST법에서는 저장 중 대조구의 lightness가 가장 높았으며 총색차 변화는 대조구가 가장 적었고 ferrus lactate, ferrus sulfate, ferric citrate, ferric ammonium citrate 순으로 변화가 적었다. 특히 ferric ammonium citrate 처리구는 yellowness(b) 값이 높은 것으로 나타났다. 이는 철분 첨가로 인한 우유의 갈변이 철분의 종류에 따라서 다소간의 차이가 있음을 보여준다고 사료된다. LTLT법에서는 HTST법보다 저장기간 동안 총색차 변화면에서 낮은 수치를 나타냈고, 제품의 lightness는 대조구와 ferrus lactate가 가장 높은 반면 총색차 변화는 대조구와 ferrus lactate가 적었다. LTLT법에서는 ferric ammonium citrate 첨가구가 lightness, 총색차 변화면에서 상대적으로

Table 1. Color change of iron fortified market milk sterilized by HTST method during storage at 4°C

Storage day	Iron source fortified																			
	Control				Ferrous sulfate				Ferric citrate				Ferric A. citrate				Ferrous lactate			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
0	86.9	-2.9	4.8	6.0	86.5	-2.6	5.4	6.4	85.6	-2.7	5.8	7.2	85.0	-2.6	6.2	7.7	86.0	-3.0	6.1	7.4
1	86.6	-3.0	4.9	6.3	85.7	-2.8	5.7	7.1	84.4	-3.0	5.8	8.0	84.8	-3.0	6.6	8.3	85.3	-2.8	6.3	7.7
2	86.2	-2.9	4.6	6.2	85.1	-2.6	5.4	7.2	84.9	-2.9	5.8	7.6	84.6	-2.8	6.4	8.1	58.1	-2.5	5.4	7.1
3	86.4	-2.9	4.4	5.39	86.2	-2.6	5.7	6.7	85.8	-2.8	5.8	7.2	86.1	-2.9	6.6	7.6	86.4	-2.9	4.6	6.0
4	85.9	-3.0	4.4	6.2	84.8	-2.8	5.3	7.3	85.8	-2.6	5.9	7.3	84.5	-2.9	6.4	8.3	84.4	-3.0	6.3	8.3
5	85.6	-2.9	4.9	6.7	84.9	-2.7	5.9	7.6	84.9	-2.8	6.2	7.9	84.7	-3.0	6.7	8.4	84.9	-2.9	5.8	7.2

Table 2. Color change of iron fortified market milk sterilized by LTLT method during storage at 4°C

Storage day	Iron source fortified																			
	Control				Ferrous sulfate				Ferric citrate				Ferric A. citrate				Ferrous lactate			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
0	88.0	-2.9	5.0	5.8	84.9	-2.4	5.6	7.3	85.5	-2.7	6.0	7.3	85.3	-2.7	6.6	7.9	85.6	-3.2	5.5	7.1
1	85.4	-2.9	4.7	6.6	84.5	-2.7	5.4	7.5	86.0	-3.0	6.1	7.4	84.4	-3.0	6.3	8.3	86.6	-3.2	5.4	6.6
2	87.0	-2.9	4.8	6.0	85.1	-2.5	5.4	7.1	85.7	-2.9	5.9	7.3	86.1	-2.8	6.7	7.7	86.9	-3.0	5.5	6.5
3	86.4	-2.9	4.6	6.6	85.3	-2.6	5.21	6.9	86.1	-2.8	5.8	7.1	85.3	-2.8	6.3	7.7	87.2	-2.9	5.6	6.5
4	85.9	-3.0	4.4	6.3	85.7	-2.9	5.3	6.9	85.0	-2.6	5.8	7.6	84.5	-3.0	6.3	8.2	86.3	-2.8	5.4	6.5
5	86.7	-3.0	5.0	6.3	85.2	-2.8	5.5	7.3	85.2	-2.8	6.0	7.6	85.5	-3.0	6.9	8.2	84.7	-3.0	5.7	6.5

철분강화 우유에 사용하기 적당하지 않은 것으로 나타났다. 이상의 분석결과를 종합하면 색도면에서 HTST법은 LTLT법보다 좋지 않았으며 두가지 살균방법 모두에서 ferrous lactate가 대조구와 차이가 가장 적어 제품의 색도에 영향이 가장 적게 미치는 것으로 나타났다.

관능적 특성

철분강화 우유의 관능적 특성을 검토한 결과는 Table 3과 같다. 철분을 강화할 경우 우유의 품질면에서 가장 큰 문제로 대두되는 것은 색변화, 지방산패로 인한 또는 철분자체에 의한 이취 문제를 들 수 있다(12,13). 대조구와 함께 제시된 각 처리구의 색택은 살균방법 모두 ferrous sulfate가 가장 낮게 평가되었고, ferric citrate, ferric ammonium citrate는 같은 수준으로 ferrous sulfate보다는 우수하였지만 ferrous lactate보다는 나쁘게 평가되었다. Ferrous lactate가 HTST, LTLT법 모두에서 철분 처

리구 가운데 가장 우수한 것으로 평가되었지만 대조구보다는 낮게 평가되었다.

이취도 색 변화와 같은 경향을 보였는데 ferrous sulfate가 가장 이취가 많이 감지되는 것으로 나타났고 ferric citrate와 ferric ammonium citrate도 이취 수준에서 유의성 있게 높게 나타났으며, ferrous lactate의 경우 대조구보다는 이취가 높게 감지되었지만 철분 처리구 가운데 가장 우수한 결과를 보여주었다.

요약

살균방법이 철분강화 우유의 품질에 미치는 영향을 평가하고자 ferric citrate, ferric ammonium citrate, ferrous lactate를 우유에 100ppm 수준으로 첨가하고 HTST, LTLT법으로 살균하였다. 살균된 철분강화 우유를 4°C에 저장하면서 pH, 지방산화도, 색도변화, 관능적 특성 품질을 평가한 결과 pH변화는 HTST, LTLT법 모두에서 6.74~6.51 범위였고 대조구, ferric ammonium citrate, ferrous lactate, ferrous sulfate, ferric citrate 순으로 높았다. 지방산화도의 경우 ferric ammonium citrate, ferric citrate가 산소소비량이 작은 것으로 나타났고 ferrous lactate, ferrous sulfate는 좀더 산소소비량이 큰 것으로 나타나 지방 산화 정도가 큰 것으로 평가되었다. 이와 같은 경향은 살균법에 관계없이 일치하였으나 전체적으로 산소소비량은 LTLT법이 HTST법보다 낮았다. 색도변화에서는 ferrous lactate가 두가지 살균법 모두에서 우수한 것으로 나타났으며 관능적 특성에서도 이취, 색변화에서 우수하였고 ferrous sulfate가 가장 불량한 것으로 나타났다 ($p < 0.05$). 이상의 결과에서 철분강화 우유 제조시 LTLT

Table 3. Sensory characteristics of iron fortified market milk

Iron salt	HTST		LTLT	
	Color	Off flavor	Color	Off flavor
Control	8.1 ^{ab1)}	7.0 ^a	8.1 ^a	7.5 ^a
Ferrous sulfate	2.9 ^d	2.1 ^d	4.2 ^d	2.4 ^d
Ferric citrate	5.4 ^c	4.2 ^c	4.9 ^{cd}	4.9 ^c
Ferric ammonium citrate	5.5 ^c	5.9 ^b	5.5 ^c	5.5 ^{bc}
Ferrous lactate	7.0 ^d	6.2 ^b	6.5 ^b	6.2 ^b

¹⁾Different superscripts within a column indicate significant differences ($p < 0.05$).

법이 HTST법보다 우수하였고 철분염은 ferrous lactate가 비교적 우수하였으나 ferrous sulfate는 제품의 품질면에서 좋지 않은 것으로 나타났다.

문헌

1. 낙농편람, 농림수산부(1995)
2. Boccio, J. R., Zubillaga, M. B., Caro, R. A., Gotelli, C. A., Gotelli, M. J. and Weill, R. : New procedure to fortify fluid milk and derivatives with iron a comparative study in mice. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **41**, 619-626(1995)
3. Clemens, R. A. : Effects of storage on the bioavailability and chemistry of iron powders in a heat-processed liquid milk-based product. *J. Food Sci.*, **47**, 228-230 (1981)
4. Derman, D., Sayers, M., Lynch, S. R., Charlton, R. W., Bothwell, T. H. and Mayet, F. : Iron absorption from a cereal-based meal containing cane sugar fortified with ascorbic acid. *Br. J. Nutr.*, **38**, 261-269(1977)
5. Wang, C. F. and King, R. L. : Chemical and sensory evaluation of iron-fortified milk. *J. Food Sci.*, **38**, 938-940(1973)
6. Hegenauer, J., Saltman, P. and Ludwig, D. : Degradation of ascorbic acid in iron supplemented cow's milk. *J. Dairy Sci.*, **62**, 1037-1040(1979)
7. Park, Y. W., Mahoney, A. W. and Hendricks, D. G. : Bioavailability of different sources of ferrous sulfate iron fed to anemic rats. *J. Nutr.*, **113**, 2223-2228(1983)
8. Ranhorta, G., Gelroth, T. A., Torrence, F. A., Bock, M. A. and Winterringer, G. L. : Bioavailability of iron in iron-fortified fluid milk. *J. Food Sci.*, **46**, 1342-1344(1981)
9. Carter, P. : Spectrometric determination of serum iron at the submicrogram level with a new reagent(Ferrozine). *Anal. Biochem.*, **10**, 450-458(1971)
10. Kim, Y. J., Hong, S. I., Park, N. H. and Chung, T. Y. : Effect of packaging material on quality of kimchi during storage. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **26**, 62-67(1994)
11. 김영교, 김영주, 김현옥 : 우유와 유제품의 과학. 선진문화사, 서울, pp.48-49(1996)
12. Demott, B. J. : Effects on flavor of fortifying milk with iron and absorption of the iron from intestinal tract of rats. *J. Dairy Sci.*, **54**, 1609-1614(1971)
13. Hegenauer, J., Saltman, P. and Ludwig, D. : Effects of supplemental iron and copper on lipid oxidation in milk. 2. Comparison of metal complexes in heated and pasteurized milk. *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 868-871(1979)

(1999년 2월 22일 접수)