

미세피복된 철분을 첨가한 요구르트의 저장 중 품질변화

김윤지[†] · 윤철석

한국식품개발연구원

Quality Changes of Yoghurt Added with Microencapsulated Iron during Storage

Yun-Ji Kim[†] and Chil-Surk Yoon

Korea Food Research Institute, Seongnam 463-420, Korea

Abstract

Uncoated, ethyl cellulose(EC) coated or methacrylic acid copolymer(MAC) coated ferrous sulfate was added to the yoghurt made from whole milk powder and quality changes of those yoghurt were observed. Among treatments uncoated ferrous sulfate added yoghurt showed the lowest quality in the view of pH, total acidity, total counts of lactic acid bacteria, and sensory characteristics. Quality change of MAC comparing to control was lower than that of EC. MAC and EC showed higher TBA value than no iron added or uncoated iron added one during storage. From sensory evaluation, MAC was not significantly different from control in color and off flavor after one day storage($p>0.05$), however significant difference was observed in off flavor after 7 day storage($p<0.05$). From above results, MAC coated ferrous sulfate added yoghurt showed better quality than uncoated or EC coated ferrous sulfate added one during storage.

Key words: yoghurt, microencapsulated iron, fortification, storage

서 론

우유는 거의 모든 영양소를 골고루 함유하고 있지만 철분함량은 매우 적어서 우유를 주로 섭취하는 유아들에게 철분 결핍 우려가 상당히 높다(1-4). 성장기 어린이들에게도 우유 및 유제품은 여러 가지 영양소를 공급하기에 좋은 식품으로 소비량이 적지 않지만 두뇌 발달, 성장, 활동성(5-7) 등에 중요한 영향을 미치는 철분이 부족하다는 것은 영양학적인 면에서 단점이라 할 수 있다. 따라서 오래 전부터 적당한 양의 철분강화는 우유 및 유제품의 영양학적 품질을 향상시키는 관점에서 필요하다고 여겨져 많은 연구가 진행되어왔다. 철분 강화시 가장 큰 문제점은 철분의 화학적 특성으로 그 어느 영양소보다 제품의 품질 변화에 크게 영향을 미치는 것은 물론 생이용도 측면에서도 효과가 다양하여 주의를 요한다는 것이다. 철분은 transition metal로서 ferrous와 ferric상태로 전환되면서 식품에 첨가할 경우 지방산화를 촉진하여 색의 변화와 이취를 유발할 수 있으

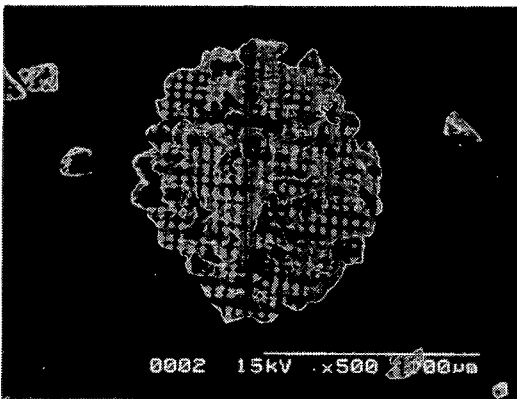
며 지방산화 결과로 인체에 해로운 성분들이 생성될 수도 있다(8,9). 일반적으로 철분강화제품에는 주로 염 형태의 제품이 그대로 사용되고 있는데 이와 같은 경우 철분의 반응성으로 품질변화 및 생이용도가 낮은 경향이 있어 그 실효가 크지 않다고 할 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 미세피복기술을 도입하여 철분의 표면을 장용성(腸溶性) 피복제(10,11)로 피복하여 제품내에서 철분으로 인한 반응성을 최소화하기 위한 제재를 제조한 다음 요구르트 제품에 첨가하여 저장 중 품질 변화를 최소화하고 생이용성을 증진하고자 하였다. 장용성 피복제는 pH가 5.5~6.0 범위에서 core가 용출되므로 철분이 흡수되는 소장의 십이지장내에서 철분을 용출하는데, 요구르트 제품의 pH가 5 이하(12)이므로 피복된 철분이 안정한 pH 수준으로 사용가능 범위에 포함된다. 따라서 본 연구에서는 장용성 피복제로 피복된 철분을 첨가한 요구르트의 저장중 품질 변화 정도를 비교하여 미세피복철분 첨가 효과를 평가하였다.

[†]To whom all correspondence should be addressed

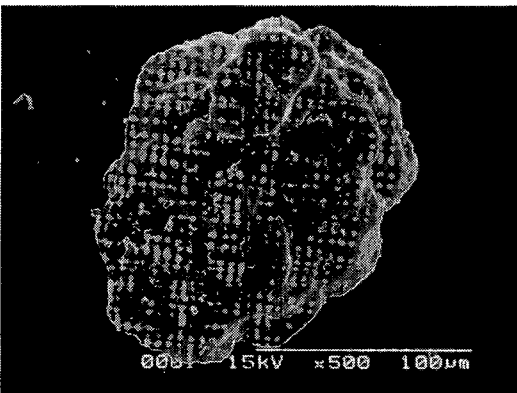
재료 및 방법

미세피복 철분 준비

식품첨가물급 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 ethyl cellulose(Junsei Chemical Co., Japan), methacrylic acid copolymer (Rohm Pharma GMBH, Germany)를 피복제로 사용하여 fluid bed type의 Uni Glatt(Glatt GMBH, Germany)에서 미세피복한 것과 피복하지 않은 철분염을 준비하였다. 미세피복된 철분은 주사전자현미경(SEM, Hitachi FE Model S-4200, Hitachi, Japan)를 사용하여 시료의 표면을 gold coating하여 표면을 살펴보았으며 (Fig. 1), 철분제제는 미리 UV 살균을 한 다음 clean bench 내에서 발효가 완료된 요구르트에 무균적으로 첨가하였다. 첨가량은 피복된 재제를 건식회화하여 atomic absorption spectrophotometer(2380, Perkin Elmer, USA)



(a)



(b)

Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) uncoated ferrous sulfate (b) coated ferrous sulfate.

로 철분량을 측정하고 철분농도 100ppm 수준으로 첨가하였다.

요구르트 제조

시중에 판매되고 있는 전지분유(서울우유협동조합: 탄수화물 38%, 유지방 27.5%, 단백질 25.5%, 수분 3.0%, 기타 6%)를 사용하여 고형분 함량을 13%로 조정하고 90°C에서 30분간 살균 처리하여 사용하였다. 균주는 국내 발효유제품 제조에 사용하는 유업회사의 혼합균주(*L. acidophilus* : *S. thermophilus* : *B. longum*=3.5 : 3.5 : 3)를 0.02%(w/v) 접종하여 42°C에서 4.5시간 동안 배양하였다. 발효가 완료된 요구르트에 무균적으로 세 종류의 철분을 100ppm 농도로 첨가하고 잘 혼합한 다음 10°C에서 저장하면서 시간별로 품질변화를 측정하였다.

요구르트의 저장 실험

산도 및 pH

산도는 시료 2g과 증류수 2ml를 잘 혼합한 후 페놀프탈레인 용액을 1~2 방울 첨가하여 잘 혼합한 후 0.1N NaOH로 적정하였다. 적정에 사용한 NaOH의 양을 유산 %함량으로 나타내었다.

pH는 pH meter(Mettler Delta 345, Mettler-Toledo Ltd., UK)를 이용하여 측정하였다.

유산균 수의 측정

멸균된 0.1% peptone용액으로 조제된 희석액 9ml에 시료 1ml를 취하여 적당한 배율까지 희석한 후 petri dish에 1ml를 취하여 pouring method로 BCP agar (Eiken Chemical Co., Japan)를 사용하여 37°C incubator에서 3일간 배양한 후 유산균 수를 측정하였다.

색택

색차계(Color Difference Meter, No. 600 IV, Yasuda Co., Japan)를 이용하여 L, a, b 값을 측정하였다. 이때 Reference plate는 백색판을 기준으로 하였으며 이때 L값 97.75, a값 -0.49, b값 +1.96이었으며 색차(total color difference, ΔE)는 Hunter-Scofield식을 이용하여 산출하였다.

TBA가

시료 2g을 취하여 test tube에 넣고 18ml 추출용액(3.86% perchloric acid)과 50μl BHT용액(450mg BHT/ml)을 첨가한다. Polytron을 사용하여 균질화하고 Whatman No. 1 여과지를 이용하여 여과한다. 여과액 2ml를 시험관에 넣고 20mM TBA 용액 2ml와 혼합하고 15~17시간 동안 20°C 항온조에서 빛을 차단하여 방치한 다음 531nm에서 흡광도를 측정하였다(13).

관능검사

훈련된 11명의 관능요원에 의하여 저장 중 요구르트
의 색택, 냄새(이취) 등의 관능적 특성을 9점 척도법으
로 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(14). 측
정치치 통계처리는 SAS(Statistical analysis system)
program(15)을 사용하였으며 그 결과는 ANOVA와 Dun-
can's multiple range test로 $\alpha=0.05$ 수준에서 유의성을
검정하였다.

결과 및 고찰

산도 및 pH

세 종류의 철분을 각각 첨가한 비교구를 대조구와
함께 10°C에 저장하면서 pH와 산도를 측정한 결과 Fig.
2, 3의 결과를 얻었다. 대조구는 저장 0일(pH=4.2)부터
저장 10일까지 pH가 감소하여 4.1에 이르렀고 저장 완
료일인 17일째는 pH 4.08에 도달하였다. 비교구에서는
피복되지 않은 철분을 첨가하였을 때 pH가 가장 높아
서 대조구에 비해 전반적으로 높게 나타났다. Ethyl
cellulose(EC) 또는 methacrylic acid copolymer(MAC)
로 피복된 철분체제를 첨가한 비교구에서는 대조구에
비하여 pH 변화에 있어서 차이가 없는 것으로 나타났
다. 이것은 철분 강화용으로 일반적으로 사용하고 있
는 철분염인 ferrous sulfate를 그대로 요구르트에 사용

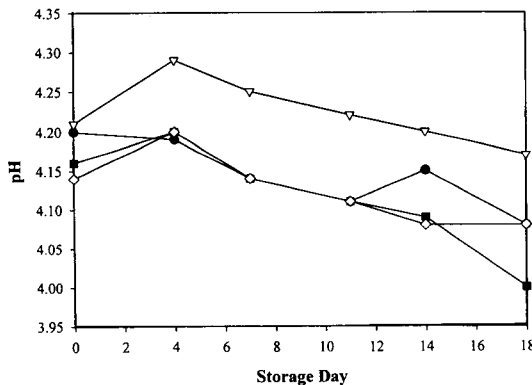


Fig. 2. Changes of pH in yoghurt fortified iron during storage at 10°C.

- control
- ▽ uncoated ferrous sulfate(100ppm added)
- ethyl cellulose coated ferrous sulfate(100ppm added)
- ◇ methacrylic acid copolymer coated ferrous sulfate (100ppm added)

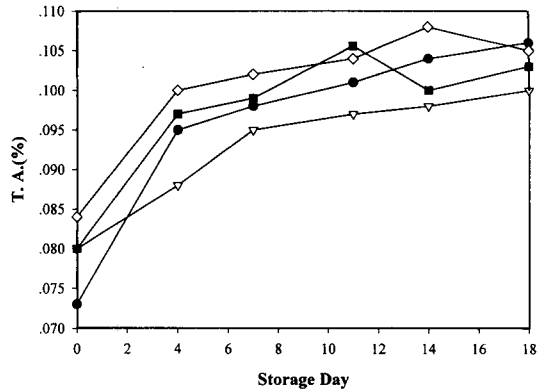


Fig. 3. Changes of titratable acidity in yoghurt fortified iron during storage at 10°C.

See the legend in Fig. 2.

하였을 경우 기존 제품에 비교하여 pH가 높아질 수 있
음을 보여주고 있다. 이와는 대조적으로 철분의 생이용
도를 증가시키기 위하여 장용성 물질로 피복된 철분체
재를 요구르트에 첨가하였을 때 pH에 영향을 크게 주
지 않았음을 알 수 있었다. 요구르트의 바람직한 pH
범위는 학자들에 따라서 약간씩 다르지만 4.0~4.7로
볼 수 있다(16,17). 하지만 pH가 4.6 이상이면 whey가
분리되고 조직이 좋지 않다고 하며, 단백질의 수화물이
충분하지 못하여 품질이 좋지 않다고 한다. 본 실험에
서 철분을 첨가한 비교구의 저장 동안 pH 범위가 4.0~
4.6 이내여서 pH 변화에 의한 품질변화는 크지 않은
것으로 평가하였다.

산도 변화는 pH의 변화에서 보는 결과와 유사하여
서 피복하지 않은 철분을 사용하였을 때 산도의 증가가
가장 적었다. 산도는 저장 동안 계속 증가하였으며 대
조구와 비교하여 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 요
구르트는 유산균에 의하여 유당으로부터 유산이 생성
되고 산도가 증가되는데 본 실험의 결과로서 첨가된
철분에 의한 유산생성 변화는 크지 않았다.

유산균 수

요구르트의 품질에서 살아 있는 유산균 수는 제품의
품질에서 중요한 인자이므로 철분을 강화하였을 때 유
산균 수의 변화를 평가하는 것은 필수적이다. Fig. 4는
각 처리구의 저장 0일 생균수와 비교하여 저장이 진행
됨에 따라서 균수 변화를 나타냈다. 저장 11일까지 대
조구의 경우는 균수가 증가한 다음 11일 이후부터는 감
소하였다. 비교구 중에서는 초기균수와 비교하여 생균
수의 변화가 가장 적은 것은 MAC로 피복한 철분체제
를 첨가한 것이었다. 피복하지 않은 철분을 첨가한 것

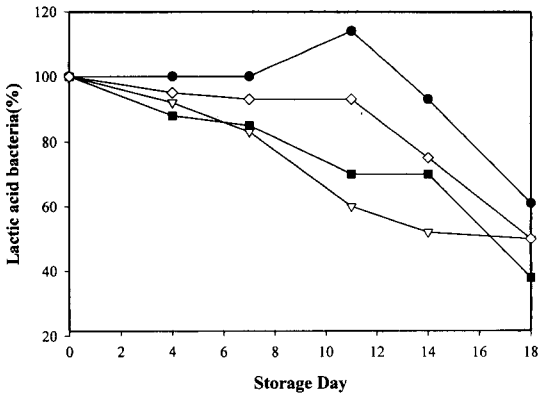


Fig. 4. Changes of lactic acid bacteria in yoghurt fortified iron during storage at 10°C
See the legend in Fig. 2.

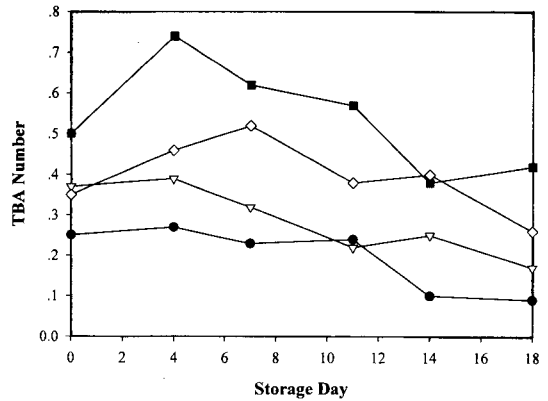


Fig. 5. Changes of TBA number in yoghurt fortified iron during storage at 10°C.
See the legend in Fig. 2.

은 유산균 수가 저장 초기부터 계속 빠르게 감소하였다. 유산균이 증식이 진행됨에 따라 산도가 높아지므로 피복하지 않은 철분을 첨가한 비교구의 pH(Fig. 2)가 높고 산도(Fig. 3)가 낮게 나타나는 원인이라고 볼 수 있다. EC로 피복한 철분을 첨가한 비교구에서는 저장 4일째에는 생균수가 완만하게 감소하였으나 저장 7일째에는 감소율이 빨라졌다. 철분을 첨가함에 따른 생균수 변화는 피복하지 않은 철분을 첨가한 비교구에서 가장 심하게 나타났고 EC, MAC의 순이었다. 이것은 피복기술을 도입하는 것이 철분강화 요구르트 제품의 품질향상에 도움이 되는 것을 보여주는 결과라고 할 수 있다. 또한 피복제에 따른 영향도 달라서 EC보다는 MAC이 효과적인 것으로 나타났다.

지방산화

지방을 함유한 식품에서 철분의 첨가는 저장 중 함유된 지방의 산화를 촉진하기 때문에 철분강화 제품을 제조할 때 유의해야 할 사항이다. 본 연구에서는 전지분유를 사용하여 요구르트를 제조하여서 요구르트 제품 중 지방이 많은 조건을 설정하여 철분이 요구르트에 함유된 지방에 미치는 영향을 검토하였다. 지방산화 정도를 평가하기 위하여 TBA를 측정된 결과는 Fig. 5와 같다. 처리구 중 대조구의 TBA가 가장 낮았으며 EC로 피복한 철분을 첨가한 경우 TBA가 가장 높았다. TBA는 어느 정도 증가된 후에는 감소하므로 지방산화를 측정하는 다른 방법을 병행하는데 비교적 정밀한 방법인 산소 감소량 측정으로 지방산화를 평가하는 방법은 발효 유제품과 같이 유산균에 의해 공기 조성이 달라질 수 있는 상황에서는 적합하지 않았다. 일반적으로 발효 유제품의 지방산화 정도를 TBA로 측정하기에 그다지 적합하지 않은 편이라고 사료되었다.

색택변화

철분을 식품에 첨가할 경우 색의 변화를 가져올 수 있으므로 저장일에 따른 색택의 변화를 살펴보았으며 그 결과는 Fig. 6과 같다. 대조구의 색택과 비교하여 피복하지 않은 철분을 첨가한 비교구의 색택변화가 저장일에 따라 가장 컸다. 비교구 중에서는 MAC로 피복한 철분을 첨가한 것이 색택의 변화가 가장 적었으며, EC로 피복한 철분을 첨가한 것은 MAC로 피복한 철분을 첨가한 것보다는 색택 변화가 컸으나 피복하지 않은 철분을 첨가한 것보다는 낮았다. 따라서 철분을 첨가함에 따른 색택의 변화는 피복된 철분을 사용함으로써 감소시킬 수 있었다.

관능검사

철분을 첨가한 요구르트의 관능적 특성을 조사한 결과는 Table 1과 같으며, 색택과 이취에 대한 변화 정도

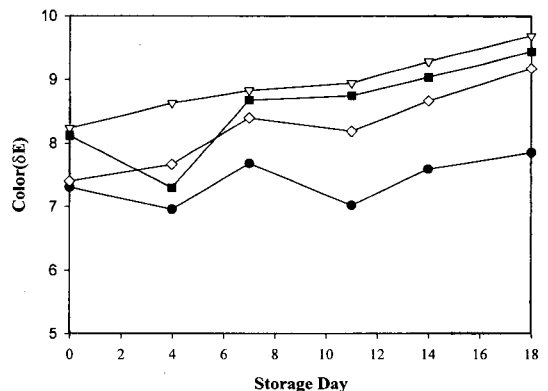


Fig. 6. Changes of color in yoghurt fortified iron during storage at 10°C.
See the legend in Fig. 2.

Table 1. Sensory characteristics of iron fortified yoghurt

| Treatment | Day 1 | | Day 7 | |
|---|--------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Color | Off flavor | Color | Off flavor |
| No iron added | 7.5 ^{a1)} | 8.0 ^a | 6.9 ^a | 7.0 ^a |
| Uncoated ferrous sulfate(100ppm) | 3.5 ^b | 2.3 ^c | 2.6 ^d | 2.0 ^c |
| Ethyl cellulose coated ferrous sulfate(100ppm) | 7.3 ^a | 7.2 ^b | 5.2 ^c | 3.3 ^b |
| Methacrylic acid copolymer coated ferrous sulfate(100ppm) | 7.4 ^a | 7.4 ^a | 6.0 ^b | 3.8 ^b |

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

를 저장 1, 7일 후 평가하였다. 선택에서는 철분을 첨가하지 않은 대조구와 피복된 철분을 첨가한 처리구간에 차이가 없었으나($p > 0.05$) 피복하지 않은 철분을 첨가한 처리구는 낮게 평가되었다. 저장 7일 후는 1일 후보다 대체로 낮게 평가되었으며 처리구간에 유의차($p < 0.05$)가 나타나서 대조구>MAC>EC>피복되지 않은 철분 순서로 평가되었다.

이취 발생정도는 저장 1일 후에도 처리구간에 유의차($p < 0.05$)가 있어서 대조구, MAC>EC>피복되지 않은 철분의 순서로 나타났고 저장 7일 후에는 MAC의 이취가 증가하여 대조구>MAC, EC>피복되지 않은 철분으로 나타났다. 피복된 철분이 피복하지 않은 철분과 비교하여 선택과 이취면에서 효과가 있었으며 피복된 철분에서는 MAC가 EC보다 우수하게 나타났다.

요 약

전지분유를 사용하여 요구르트를 제조한 다음 피복하지 않은 ferrous sulfate, ethyl cellulose(EC) 또는 methacrylic acid copolymer(MAC)으로 미세피복한 ferrous sulfate를 첨가한 다음 저장 중 품질변화를 살펴본 결과 피복하지 않은 ferrous sulfate를 첨가한 경우 pH와 산도, 생균수, 선택 변화에서 대조구에 비해 낮은 품질을 보였으며, MAC로 피복된 ferrous sulfate를 사용하였을 때 대조구와 비교해 다른 처리구보다 품질변화가 가장 적었다. EC로 미세피복한 ferrous sulfate는 피복하지 않은 ferrous sulfate보다는 품질변화가 적었으나 MAC보다는 낮게 나타났다. TBA가는 미세피복된 ferrous sulfate를 첨가한 처리구의 값이 높게 나타났다. 관능검사에 의한 선택과 이취는 저장 1일 후 대조구와 비교하여 MAC가 대조구와 유의차가 없는 것으로 나타났으나 저장 7일 후에는 이취에서 유의차가 나타났다. 그러나 pH, 산도, 생균수, 선택, 관능검사의 변화를 종합해 볼 때 비교구 중에서 MAC로 피복한 것이 대조구와 비교하여 가장 품질 변화가 적었다.

문 헌

1. Davis, A. E., Bolin, T. D. and Callender, S. T. : The bio-availability of an iron fortified milk powder. *Nutr.*

Proc. Int. Congr., 10th, 219-220(1975)

- Derman, D. P., Bothwell, T. H., Macphail, A. P., Torrance, J. D., Bezwoda, W. R., Charlton, R. W. and Mayet, F. : Importance of ascorbic acid in the absorption of iron from infant food. *Scand. J. Haematol.*, **25**, 193-201(1980)
- Ranhotra, G. S., Gelroth, J. 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)
- Wang, C. F. and King, R. L. : Chemical and sensory evaluation of iron-fortified milk. *J. Food Sci.*, **38**, 938-940(1973)
- Bothwell, T. H., Charlton, R. W., Cook, J. D. and Finch, C. A. : *Iron metabolism in man*. Blackwell Scientific Publications, London, pp.105-155(1979)
- Guthrie, H. A. : *Introductory nutrition*. 7th ed., Times/mirror. Mosby college publishing, St. Louis, pp.289-304(1989)
- Hallberg, L. : Bioavailability of dietary iron in man. *Ann. Rev. Nutr.*, **1**, 123-147(1981)
- Hegenauer, J., Saltman, P. and Ludwig, D. : Effects of supplemental iron and copper on lipid oxidation in milk. *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 86-867(1979)
- Edmondson, L. F., Douglas, F. W. and Avants, J. K. : Enrichment of pasteurized whole milk with iron. *J. Dairy Sci.*, **54**, 1422-1426(1971)
- Dziezak, J. D. : Microencapsulation and encapsulated ingredients. *J. Food Tech.*, **42**, 136-151(1988)
- Kondo, A. : *Microcapsule processing and technology*. Marcel Dekker, Inc., New York, pp.142-153(1989)
- Tamine, A. Y. and Robinson, R. K. : *Yoghurt: Science and technology*. Pergamon Press Ltd., England, p.22(1985)
- Tarlagdis, B. G., Watts, B. M. and Younathan, M. T. : A distillate method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 44-48(1960)
- 김광옥, 이영춘 : 식품의 관능검사. 학연사, 서울, p.185(1997)
- SAS : *SAS/STAT Guide for personal computers*. Version 6 edition, SAS Institute, Inc., Cary, NC, USA(1990)
- Kim, E. K. : Studies on the comparison of the quality and changes in physico-chemical properties during storage of yoghurt in Korea. *M.S. thesis*, Sung Kyun Kwan University(1990)
- Chung, S. H. : Studies on the properties of yoghurt made from the different qualities of skim milk powder. *M.S. thesis*, Sung Kyun Kwan University(1994)

(1999년 3월 8일 접수)