



비타민 강화 방법에 따른 UHT 우유의 비타민 함량에 대한 연구

인영민 · 정인경* · 정석근 · 함준상

농촌진흥청 축산기술연구소, *농업과학기술원 농촌생활연구소

A Study on the Vitamins Contents in UHT Milk according to Fortification Methods

Young-Min In, In-Kyung Jung*, Seok-Geun Jeong and Jun-Sang Ham

National Livestock Research Institute RDA, *National Rural Living Science Institute RDA

Abstract

Vitamins are bio-active materials and essential elements in our body but some of them are very low in milk. Various vitamin-fortified milks are developed by the help of milk processing technology. However, heat treatments can affect vitamins contents in milk. Total loss of vitamins during the UHT(ultra high temperature) treatment was investigated. UHT treatment caused 60~70% loss for vitamin C, and 30~40% loss for vit. D3 and vit. E which are well-known as heat stable materials. On the contrary, degradation of water-soluble vitamins is relatively very low in the capsule-coated state. The capsule could reduce the loss of vitamins by protecting vitamins from the degradation factors such as heat, oxygen, lights etc. The fortification method using capsule can be thought as a new way to reduce the loss of vitamins during milk processing. Further study about heat treatment time and temperature, and capsule coating and materials will be required to minimize the loss of vitamins in milk.

Key words : UHT milk, vitamin-fortified milk, capsule.

서 론

우유는 가장 안전한 식품으로 알려져 있으며, 인류의 건강을 위해 매우 유익하게 이용되는 물질이다. 이와 같이 우유의 안전성과 유익성에 따라, 우유를 제분화하는 유가공 산업은 짧은 역사에도 불구하고 빠른 발전을 거듭하고 있다. 그에 따라 원유를 단순히 살균하여 포장하던 단순 공정에서 최근에는 원유에 여러 가지 기능과 영양을 강화한 형태의 기능성 우유를 제분화하여 다양한 우유가 시장에 점차 많이 유통되고 있는 것이 현실이다. 그 중에서도 우유 중의 부족한 비타민을 강화하여, 우유를 더욱 완전한 식품으로 만드는 비타민 강화우유들이 속속 시장에 선을 보이고 있다.

우유 내 비타민 함량은 계절, 수유 기간, 유전적 요인 및

가공 공정 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 따라서 우유 중의 비타민 함량은 정확하게 알려져 있지 않다. 특히 원유는 음용시 반드시 병원성 미생물의 사멸과 유해 요소의 불활성화를 위해 가열 살균과정을 필요로 한다. 국내에서 가장 많이 이용되고 있는 가열 살균 방식은 초고온 단시간 살균법(Ultra High Temperature ; UHT)으로 처리공정이 자동화되어 있고, 생산 공정이 밀폐되어 있으며, 처리시간이 매우 짧다. 또한 살균 과정이 끝난 후에 다시 오염되는 기회가 적어 안전한 공법으로, 짧은 시간에 처리하기 때문에 신선한 유질을 유지할 수 있는 장점이 있으며, 대량 생산에 따른 생산비의 절감 효과도 있다(Kim, 1987). 이러한 UHT 살균 공정은 유해 미생물을 살균시키기 위해서는 필수적인 과정이지만, 이 과정 중 몇 가지 유익한 영양 성분의 손실을 가져오게 된다. 우유의 영양상 중요한 비타민류와 라이신 등 아미노산류는 가열이나 산화에 의해서 쉽게 파괴되기 때문에 우유 가열시 품질 변화의 지표물질로 활용되고 있다(Kim, 1999). 한편 우유는 가열, 살균 처리 과정에서 우유내 주요

Corresponding author : Young-Min In, National Livestock Research Institute RDA, 560 Omokchundong, Kwonsungu Suwon, Korea, 441-350, Tel: 82-31-290-1684, Fax: 82-31-290-1697. E-mail: youngmin@rda.go.kr

영양소, 특히 단백질과 칼슘에 이화학적 변화가 일어나며 (中井秀了 et al. 1962 ; In et al. 1999 ; In et al. 1998) 미량 영양소인 비타민 B₁, B₆, B₁₂, 엽산 및 비타민 C 등이 열처리에 의해 소실되는 것으로 알려져 있다. 우유를 UHT처리 할 경우에는 우유 내 retinol의 isomerization 정도가 증가되는 것으로 나타나고 있으며, 비타민 D₂와 D₃는 산소와 빛에 민감하여, 열처리 시에 다른 불활성 형태로 전환되기 쉽다고 하였다. 우유를 저온살균처리(LTLT ; long time low temperature) 하였을 경우, 수용성 비타민인 비타민 C의 경우에는 20%의 소실을 가져오며, UHT 열 처리에 따른 우유 내 비타민 C의 파괴는 다른 비타민들의 소실에도 영향을 주는 것으로 나타나고 있어 가열 살균 과정에서 비타민의 소실이 야기된다. 그러나 국내에서는 열처리에 따른 유 성분의 변화 중 단백질 및 관능적 특성에 대한 연구는 있으나, 비타민의 변화에 관한 연구는 축적되어 있지 않다. 최근에는 우유에 부족한 비타민과 열처리에 의해 소실된 비타민을 보강하기 위해서 비타민류를 강화시킨 제품이 점차 증가하는 실정므로, 비타민을 강화할 경우, 제품의 안전한 생산을 위해, 공정 제어 및 품질관리를 위한 비타민의 정량 분석 방법에 대한 자료 축적 및 개발이 요구되는 상황이다. 따라서 이에 대한 연구가 필요할 것으로 생각되어, 본 연구에서는 UHT 살균에 따른 우유 중 수용성 비타민 5종(비타민 C, 비타민 B₁, 비타민 B₂, 나이아신, folic acid)과 지용성 비타민 3종(비타민 A, 비타민 D₃, 비타민 E)의 함량 변화 및 강화제 첨가 방법에 따른 비타민 함량 변화를 HPLC를 이용하여 알아보고자 하였다. 특히 분석 방법의 경우 비타민 자체가 매우 불안정한 화합물이며, 산화되기 쉽고, 전처리 과정 중 쉽게 파괴되는 것을 고려하여, 수용성 비타민류는 일괄 분석하는 방법을 선택하였다(Ball, 1994 ; P. Salo-Vaananen et al., 2000).

재료 및 방법

재 료

1) 비타민 표준품

본 실험에서 사용된 표준 수용성 비타민(L-ascorbic acid, thiamin, riboflavin, niacin, niacinamide, folate)과 지용성 비타민(all trans-retinol, cholecalciferol(D₃), α -tocopherol) 및 이동상 조제시 사용된 PIC B7(1-heptanesulfonic acid sodium salt)는 Sigma-Aldrich 제품을 사용하였으며, 이동상과 희석용액으로 사용된 methanol, acetonitrile 및 isopropanol은 모두 MERCK 제품을 사용하였다.

2) 시료 제조 시 사용된 비타민 강화제

시료 제조 시 사용한 수용성 비타민(L-ascorbic acid, thiamin, riboflavin, niacin, folate)은 표준품과 동일한 것을 사용하였으며, 지용성 비타민(all trans - retinol acetate, cholecalciferol(D₃), α -tocopherol acetate)은 ROCHE사의 상용화 된 제품으로 물에 용해되도록 처리된 것을 사용하였다. 지용성 비타민 강화제 각각의 비타민 함량은 all trans - retinol acetate 강화제 중 rethanol 16.84%, cholecalciferol 강화제 중 cholecalciferol 0.18%, tocopherol acetate 강화제 중 tocopherol 53.90%였다. 그 외 캡슐로 보호된 비타민 강화제는 L-ascorbic acid와 thiamin은 BASF Takeda제품이며 nicotinic acid는 有機合成藥品工業(株), folic acid는 金剛化學(株)제품으로 그 함량은 L-ascorbic acid가 4.012%, thiamin hydrochloride가 0.065%, nicotinic acid가 1.053%, folate가 0.01% 함유되었으며, 비타민의 보호를 위해서 단백질과 유지가 함유된 것으로 직경 1.5mm 내외의 연황색 원형 건조 캡슐로 유가공업체로부터 제공 받았다(이하 비타민 캡슐이라고 함).

비타민캡슐 중의 비타민 함량 측정 방법은 다음과 같다.

비타민 캡슐 약 2g을 500ml 갈색 meas flask에 정확히 취한 후 증류수로 정용하고 이를 50℃ 수욕상에서 교반한다. 캡슐의 외피가 녹아 캡슐의 형태가 파괴된 후 약 5분간 더 교반한 다음 0.45 μ m MILLEX-HV13 filter(Millipore)로 여과하여 각 비타민의 함량을 측정하였다.

이 전처리 방법은 비타민 캡슐을 첨가한 우유시료의 경우에도 동일하게 적용되었다.

3) 우유 시료

본 실험에서 사용된 원유는 축산기술연구소에서 사육 중인 홀스타인 종 젖소로부터 생산된 것으로, 살균처리는 축산기술연구소 내 유가공장에서 살균장비를 이용하여 UHT처리(135℃ 4초 처리) 하였다. 사용된 우유 시료는 ① 원유(raw milk), ② 살균유(UHT milk), ③ 원유에 비타민 강화 후 UHT 처리한 것(살균 전 강화), ④ 원유를 UHT처리 후 비타민을 강화한 것(살균 후 강화), ⑤ 원유를 UHT 처리 한 후 비타민 캡슐을 강화한 것으로 준비하였다.

각각의 시료는 우선 젖소에서 채취하여 그대로 4℃ 냉장 보관한 원유를 ①번 시료로 하고, 이 원유를 UHT처리만 한 UHT 살균유를 ②번 시료로 하였으며, 미리 계량해 둔 비타민 강화제를 ①번 시료에 넣고 용해 혼합한 후 UHT처리한 것을 ③번 시료, ②번 시료를 4℃로 냉각한 후 일정량의 비타민 강화제를 용해 혼합처리한 것을 ④번 시료, ②번 시료를 4℃로 냉각한 후 일정량의 비타민 캡슐을 넣고 혼합하여 처리한 것을 ⑤번 시료로 하였으며, 이렇게 제조된 5가지의 우유시료는 일반 1.8L 시유용 흰색 플라스틱 용기에 담아 4℃ 냉장고에 보관하였다.

수용성 비타민은 시료 제조후 72시간 이내에 분석하였으며 지용성 비타민은 72시간 이내에 전처리한 후 다시 48시간 이내에 분석하였다.

본 실험에서는 1회 실험시마다 동일한 원유를 가지고 위의 5가지 처리 시료를 제조하였으며 반복 실험시 사용된 원유마다 최초의 비타민 함량이 조금씩 달라 원유와 UHT유의 비타민 함량은 그 평균값으로 처리하고 나머지는 감소율로 데이터를 처리하였다.

실험방법

1) 우유의 수용성 비타민 분석

(1) 우유 시료의 준비(Sample Preparation)

우유시료 30g을 50ml 갈색 mess flask에 정확히 취하여, 이동상 A용액(PIC B7 5mM 및 acetic acid 1%를 용해한 수용액)으로 정용한 후 20분간 초음파처리를 하였다. 그 후 원심분리기를 이용해 5,000rpm에서 20분간 원심분리하였다. 원심분리가 끝난 후 상층액만을 0.45 μ m MILLEX-HV13 filter(Millipore)로 여과하였다.

(2) HPLC 분석 조건

HPLC는 SHISEIDO NANOSPACE SI-1 제품을 사용하였으며, Detector는 270nm의 UV detector를 사용하였다. 사용된 column은 Capcell pak C18 column(UG 80, 4.6mm \times 150mm, SHISEIDO)이었다.

이동상은 A상과 B상으로 구성하였는데 A상은 PIC B7 5mM 및 acetic acid 1%를 용해한 수용액이었으며, B상은 PIC B7 5mM 및 acetic acid 1%를 용해한 60% MeOH이었다. 이동상 용액의 flow rate는 0.5ml/min으로 하였고, 시료용액의 주입량은 10 μ l으로, 진공 하에서 Millipore 여과기로 여과한 후 helium gas로 15분간 degassing하였다. 이동상은 설정된 A상과 B상의 gradient programing에 의해 주입되었는데, 0~1min 사이에는 0% B용액으로, 1~25min까지는 순차적으로 100% B용액이 되도록, 25~28min 사이에는 100% B용액으로 흘려주었다. 마지막으로 28~38min까지 10분간 100% A용액으로 흘려주었다.

2) 우유의 지용성 비타민 분석

(1) 우유 시료의 준비

본 실험에서 지용성 비타민을 분석한 우유시료는 수용성 비타민만 함유된 비타민 캡슐을 강화한 우유를 제외한 우유로 하였다. 비타민 A 및 비타민 E 분석용 시료는 우유시료

10ml (vitamin A 20~30 I.U.<6~9 μ g>상당량)를 환저 플라스크에 넣어 ethanol 30ml 와 10% pyrogalllic acid/ethanol 1ml를 가하여 혼합하였다. 그 다음 KOH 9g을 취해 증류수로 10ml 정용한 수용액 3ml 가하여 혼합한 후 환류 냉각기를 부착하여 비등 수욕상에서 30분간 비누화한 후 신속히 실온으로 냉각하였다. 증류수 30ml를 가하여 혼합 후 갈색 분액 깔때기로 옮기고 증류수 10ml로 플라스크를 씻어 합쳤다. 여기에 석유에테르(특급)를 30ml 가하고 5~10분 정도 잘 흔들어 혼합한 후 정치시켰다. 상단의 석유에테르층을 분리한 뒤 하단의 물층을 다른 분액깔때기로 옮겨 다시 석유에테르(특급)를 가하여 층을 분리시키는 과정을 2회 반복하였다. 이 과정을 통해 추출한 석유에테르층을 합한 후 증류수 10ml로 세척하였고, 여기에 페놀프탈레인 지시약을 첨가한 후 증류수 50ml씩 무색이 될 때까지 세척하였다. 세척한 석유에테르층을 무수황산나트륨으로 탈수하고 갈색농축수기로 옮기고 석유에테르로 10ml씩 2회에 걸쳐서 분액깔때기를 세척한 후 무수황산나트륨을 씻어 진공농축수기에 합쳤다. 이것을 40 $^{\circ}$ C에서 감압하여 농축하였다. 농축수기에 남아있는 잔류물에 isopropanol(HPLC급)를 가해 녹여서 10ml로 정용한 후 0.45 μ m MILLEX-HV13 filter(Millipore)로 여과하였다.

비타민 D₃를 분석하기 위한 우유 시료는 우유시료 4g 정도를 20ml 갈색 meas flask에 정확히 취하고 여기에 dimethyl sulfoxide 4ml를 가하여 혼합 후 하룻밤 냉암소에 방치하였다. 이를 메탄올로 정용한 후 원심분리기를 이용하여 5,000 rpm에서 20분간 원심분리 하였다. 그 다음 상층액만을 취해 0.45 μ m MILLEX-HV13 filter (Millipore)로 여과하였다.

(2) HPLC 분석 조건

① all trans-Retinol Acetate, α -Tocopherol Acetate 동시 분석

HPLC는 SHISEIDO NANOSPACE SI-1 제품을 사용하였고, Detector는 325nm의 UV detector를 사용하였다. 사용된 column은 Capcell pak C18 column(UG 80 4.6mm \times 250mm, SHISEIDO)이었다.

이동상은 100% MeOH로 하여 분석시간은 18분으로 하였으며, 이동상 용액은 진공 하에서 Millipore 여과기로 여과한 후 helium gas로 15분간 degassing하였다. 본 실험에서 flow rate는 1.0ml/min로, 시료 주입량은 10 μ l, oven temp.는 35 $^{\circ}$ C로 분석 조건을 설정하였다.

② Cholecalciferol(D3)

HPLC는 SHISEIDO NANOSPACE SI-1 (switching valve system 포함)제품을 사용하였으며, Detector는 265nm의 UV detector를 사용하였다. Column은 분석과정에 따라 3가지가

사용되었는데, 첫 번째 과정인 전처리 단계에서는 Capcell pak MF-ph column(4.6mm×150mm, SHISEIDO)을, 두 번째 과정인 농축 단계에서는 Capcell pak C18 column(UG 120, 2.0mm×35mm, SHISEIDO)을, 마지막 과정인 분석단계에서는 Capcell pak C18 column(UG 80, 1.5mm×250mm, SHISEIDO)을 사용하였다.

이동상은 분석과정 중 전처리 단계에서는 75% MeOH로, 분석 단계에서는 100% MeOH로 처리하였으며, 분석시간은 25분으로 하였다. 이동상 용액은 진공 하에서 Millipore 여과기로 여과한 후 helium gas로 15분간 degassing하였다. 본 실험에서 flow rate는 분석과정 중 전처리 단계에서는 0.8ml/min으로, 분석 단계에서는 0.1ml/min으로 하였다. injection volume은 120 μ l로, oven temp.는 35 $^{\circ}$ C로 분석조건을 설정하였다.

통계처리

본 실험 데이터의 통계처리는 SAS(Statistical Analysis System) 프로그램을 이용하여 하였다. 모든 결과는 평균과 표준편차(Mean \pm S.D)로 나타내었다. 각각의 변인에 따른 평균을 one way ANOVA로 분석한 후 Duncan's multiple range test로 $p < 0.05$ 수준에서 유의성을 검증하였다.

결과 및 고찰

UHT처리에 의한 원유 중 비타민 함량 변화

원유와 UHT 처리 우유중의 비타민 함량에 대한 실험 결과는 Table 1, 2에 나타내었다.

원유의 비타민 함량 측정 결과는 제 7차 개정 한국인의 영양권장량에 수록된 원유 중의 비타민 함량인 L-ascorbic acid 20ppm, thiamin 0.4ppm, riboflavin 1.5ppm, niacin 1ppm, folic acid 0.006ppm, retinol 0.3ppm, tocopherol 1ppm와 비슷한 수준을 보였다. 그러나 cholecalciferol(비타민 D₃)는 함량이 적어 분석치가 나와 있지 않으며 본 실험에서도 매우 적은 양이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 보아 우

Table 1. Water-soluble vitamins content in raw and UHT milk
(Unit: ppm)

Water-soluble vitamins	Raw milk	UHT milk
L-ascorbic acid	4.87 \pm 0.55 ¹⁾ *	1.24 \pm 0.16
Niacin	1.21 \pm 0.20	1.17 \pm 0.38
Folic acid	0.00 \pm 0.00	0.00 \pm 0.00
Thiamine	0.34 \pm 0.11	0.30 \pm 0.05
Riboflavin	1.25 \pm 0.02	1.13 \pm 0.07

1) Mean \pm S.D.

* : Significantly different at $P < 0.05$ level by paired t-test.

Table 2. Fat-soluble vitamins content in raw and UHT milk
(unit: ppm)

Fat-soluble vitamins	Raw milk	UHT milk
Retinol	0.54 \pm 0.02 ¹⁾	0.54 \pm 0.03
Tocopherol	0.52 \pm 0.08	0.36 \pm 0.16
Cholecalciferol	0.03 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01

1) Mean \pm S.D.

유 중의 비타민은 대체로 소량 함유되어 있음을 알 수 있으며, 특히, folic acid(엽산)와 cholecalciferol(비타민 D₃)는 성장기 어린이들의 성장 발달에 꼭 필요한 영양소인데도 불구하고 원유 중에는 거의 함유되어 있지 않은 결핍 영양소로서 우유 가공 시에 강화시켜야 할 필요가 있음을 알 수 있었다. 특히, 수용성 비타민 중 L-ascorbic acid의 경우 우유 내 그 함량은 매우 적으나 다른 비타민들의 보호 차원에서 매우 중요한 역할을 하여 ascorbic acid 함량이 적을 경우 식품 내 vitamin B₁₂가 많이 분해되고 folic acid의 산화가 증가된다고 한다(Ford et al, 1967). 그러나 이러한 ascorbic acid의 경우 열에 매우 불안정한 것으로 알려져 있다.

따라서 원유와 UHT 처리시의 비타민 함량 변화에 대하여 실험한 결과, 원유 중 ascorbic acid 함량은 4.87ppm인데 비해 UHT처리 우유 중 ascorbic acid 함량은 1.24ppm으로 약 74.5%가 감소하여 유의한 차이를 나타냈다. 이는 다른 연구 보고 (Leel, 1996)에서도 저온 살균과정에서 약 10~25%, UHT처리 과정에서는 25% 혹은 그 이상의 손실이 일어나는 것으로 확인되었으며, 국내 UHT 처리 시유의 비타민 C 함량에 대한 연구보고에서도 원유를 130 $^{\circ}$ C로 가열 처리한 후에 비타민 C가 28% 정도 손실된 것으로 나타나 본 실험결과와 같은 경향이였다.

그러나 다른 수용성 비타민인 thiamin, niacin, riboflavin의 경우는 UHT처리 후에 약간 감소하는 경향을 보이기는 했으나 통계적으로 유의하지는 않았다. 이러한 thiamin, niacin, riboflavin등의 수용성 비타민들은 식품 내 matrix에 의해서 어느 정도까지 보호될 수 있으며, 단백질 결합을 통해서 더욱 안정화되기 때문에 열에 안정하다고 한 다른 연구결과와 같은 경향을 보였다.(Ball, 1994)

지용성 비타민의 경우 비교적 열에 안정하여 가열 살균 과정 중 손실에 따른 함량 변화는 크지 않는 것으로 알려져 있다. 본 연구 결과에서도 Table 2에서 나타난 바와 같이 UHT처리에 의해서 retinol의 손실은 거의 나타나지 않았다. 이는 Scott 등 (Scott et al, 1984)이 우유를 가열 살균 또는 멸균하였을 때에 열에 의한 비타민 A의 손실은 큰 차이가 없었다고 보고한 연구결과와 비슷한 경향이였다. Tocopherol(비타민 E)과 cholecalciferol(비타민 D₃)도 UHT 열처리 시 약간 감소하는 경향을 보였으나 통계적으로는 유의하지 않았다.

지용성 비타민류 중에서 비타민 D의 파괴를 촉진하는 조건으로는 특히 가열과 함께 공기에 노출되었을 때나 산성조건일 때 (Ball, 1998)라고 하였으며, 실제 우유에서는 빛이 비타민 D의 소실을 유발하는 요소 (Shelly and Joseph, 1993)라는 보고에도 나타났듯이 비타민 D가 열에는 잘 파괴되지 않는 것을 알 수 있었다. 그러나 다른 지용성 비타민에 비해 비타민 E인 tocopherol의 경우 UHT 처리후에 좀더 많이 손실되었는데 이는 tocopherol이 비타민 C와 같이 유지방의 산화를 억제시키는 항산화제로서의 역할을 함으로써 다른 비타민 특히, 비타민 A를 안정시키고 자신은 산화되어 많이 파괴되었기 때문인 것으로 여겨진다.

비타민 강화방법에 따른 우유 중 비타민 함량 변화

UHT 처리는 우유를 135℃ 이상의 고온에서 단시간(0.5~5초간) 살균하는 방법으로 국내에서 주로 사용되는 살균처리 방식이다. 또한 일반적으로 우유에 비타민을 강화할 때에는 원유에 비타민을 첨가한 후에 UHT처리를 하는 것으로 알려져 있다. 그러나 대부분의 수용성 비타민들은 열처리에 매우 민감하게 반응하여 그 자체가 많이 손상될 뿐 아니라 체내에서의 availability도 감소된다고 한다. 특히 산소 존재 시에 folic acid와 비타민 C는 100% 파괴된다고 보고된 바 있으며, 비타민 B₁, B₆, B₁₂ 등은 저온 살균 처리 시에 10~15%, UHT 처리시에는 이의 30~45% 정도가 손실되는 것으로 보고되었다(Siebar 등, 1989).

따라서 본 연구에서는 비타민 강화 방법에 따른 UHT 우유 중 비타민 함량 변화, 즉, 비타민을 강화한 후에 UHT 처리를 한 경우와 UHT 처리를 한 후에 비타민을 강화한 경우, 그리고 UHT 처리 후에 비타민을 캡슐화 하여 강화한 경우의 비타민 함량과 그 손실율을 비교분석 하였다. 그에 대한 결과는 Table 3, 4와 Fig 1, 2에 나타내었다.

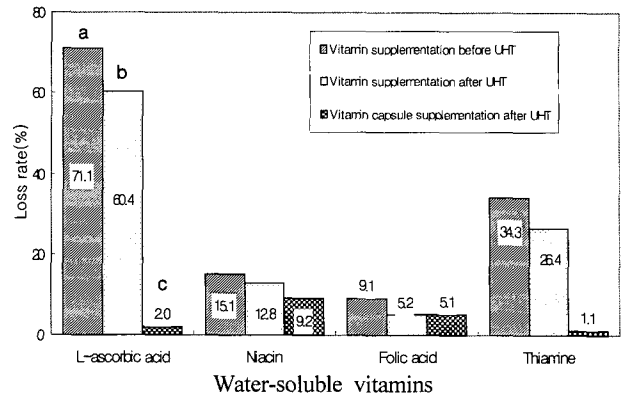


Fig 1. The loss rate of water-soluble vitamin in milk according to vitamin supplementation methods. ¹⁾ Means with the same superscripts within the same column are not significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

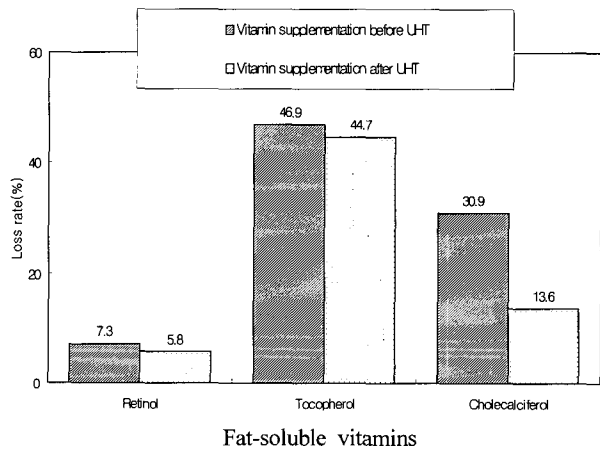


Fig 2. Loss rate of fat-soluble vitamin in milk according to vitamin supplementation methods.

Table 3. Water-soluble vitamins content in milk by vitamin supplementation methods

(unit: ppm)

Vitamins	Raw milk + Vitamin ¹⁾	Vitamin supplementation before UHT ²⁾	Vitamin supplementation after UHT ³⁾	Vitamin capsule supplementation after UHT ⁴⁾
L-ascorbic acid	49.64 ± 0.55 ^{a5)6)}	14.35 ± 2.97 ^b	19.66 ± 10.15 ^b	48.64 ± 0.82 ^a
Niacin	13.28 ± 0.20	11.28 ± 0.92	11.58 ± 4.18	12.07 ± 1.22
Folic acid	0.17 ± 0.00	0.15 ± 0.01	0.16 ± 2.05	0.16 ± 0.01
Thiamine	1.21 ± 0.11	0.79 ± 0.41	0.89 ± 2.36	1.19 ± 0.12
Reboflavin	2.88 ± 0.02	2.32 ± 0.76	-	-

¹⁾ Only vitamin supplementation in raw milk, not UHT treatment.

²⁾ UHT after Vitamin supplementation (raw milk + vitamin → UHT treatment).

³⁾ Vitamin supplementation after UHT(UHT milk + vitamin).

⁴⁾ Vitamin capsule supplementation after UHT(UHT milk + vitamin capsule).

⁵⁾ Means ± S.D.

⁶⁾ Means with the same superscripts within the same column are not significantly different at p<0.05 by Duncant's multiple range test.

Table 4. Fat-soluble vitamins content in milk by vitamin supplementation methods

(unit: ppm)

Vitamins	Raw milk + Vitamin ¹⁾	Vitamin supplementation before UHT ²⁾	Vitamin supplementation after UHT ³⁾
Retinol	1.01 ± 0.02 ⁵⁾	0.94 ± 0.08	0.95 ± 0.06
Tocopherol	10.53 ± 0.08 ⁶⁾	5.59 ± 0.55 ^b	5.82 ± 0.03 ^b
Cholecalciferol	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.02

¹⁾ Only vitamin supplementation in raw milk, not UHT treatment.

²⁾ UHT after Vitamin supplementation (raw milk + vitamin → UHT treatment).

³⁾ Vitamin supplementation after UHT(UHT milk + vitamin).

⁴⁾ Vitamin capsule supplementation after UHT(UHT milk + vitamin capsule).

⁵⁾ Means ± S.D.

⁶⁾ Means with the same superscripts within the same column are not significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

수용성 비타민 중 L-ascorbic acid 함량은 비타민을 강화한 후에 UHT를 처리한 경우나 UHT 처리 후에 비타민을 강화한 경우 모두 유의적으로 감소하여($P < 0.05$) 비타민을 강화한 후에 UHT 처리를 한 경우에는 71.1%의 손실율을, UHT 처리 후 비타민 C를 강화하였을 경우에는 60.4%의 손실율을 나타내었다. 이는 마이크로파를 이용한 고온 단시간 살균 시에 비타민 C는 18~43%의 파괴율을 보이는 다른 연구결과 [Kim (1999)]와 비교하였을 때, 초고온 살균에 의한 파괴가 훨씬 심하다는 것을 알 수 있었으며 또한 비타민 C는 열처리에 의해 많은 부분이 쉽게 파괴될 뿐만 아니라 UHT 처리 과정에서 산소나 빛 등에 노출에 의해서도 산화가 촉진되어 손실되어지는 것으로 생각된다. 그러나 UHT 처리 후에 비타민을 캡슐화 하여 강화시킨 경우에는 원유에 비타민을 강화한 경우와 유의한 차이를 보이지 않았으며 손실율도 2.0% 밖에 되지 않아 비타민 C 손실율이 가장 낮았다. 이러한 결과로 보아, 비타민을 캡슐화 하여 첨가한 경우에는 유지 및 단백질을 주원료로 한 캡슐이 산소나 빛 등으로부터 수용성 비타민 특히, L-ascorbic acid를 보호해 주었기 때문에 그 손실율이 최소화 된 것으로 여겨진다. 수용성 비타민 중 niacin 이나 folic acid, thiamine 등은 UHT 처리 후에 캡슐화된 비타민을 강화시킨 경우가 UHT 처리 전이나 후에 비타민을 첨가한 경우에 비해 그 손실율이 적은 경향을 보였으나 통계적으로 유의한 차이를 보이지는 않아 이러한 비타민들은 이미 알려진 바와 같이 열에 의한 파괴가 그다지 크지 않음을 알 수 있었다.

지용성 비타민의 경우 비교적 열에 안정하여 가열살균 과정에서 손실에 따른 함량 변화는 크지 않은 것으로 알려져 있다. 본 실험결과에서는 비타민을 강화한 원유에 비해 비타민을 강화한 후 UHT 처리한 우유나 UHT처리 후에 비타민을 강화한 우유 모두 tocopherol 함량이 유의하게 적었다. 그러나 손실율에 있어 UHT 처리 전에 비타민을 강화한 경우와 UHT처리 후에 비타민을 강화한 경우간에는 유의한 차이를

보이지 않았다. 따라서 Table 2에서도 나타난 바와 같이 비타민 E의 경우 열에 의한 직접적인 손실이 아니라 항산화제로서의 역할에 따른 손실로 여겨진다. 또한 소장 점막에서 칼슘과 인의 능동 수송 및 뼈에서의 재흡수 등 칼슘과 인의 체내 대사에 있어서 매우 중요한 역할을 담당하고 있는 비타민 D₃는 UHT 처리 전에 비타민을 강화한 경우가 UHT처리 후에 강화한 경우에 비해 그 손실율이 높은 경향을 보였으나 통계적으로 유의하지는 않았다.

이상의 결과로 보아 우유를 보다 완전한 식품으로 만들기 위해서는 원활한 비타민의 공급을 위해, 우유 제품 제조 시 우유 중에 풍부한 칼슘의 흡수를 돕는 비타민 D₃인 cholecalciferol 및 에너지 대사에 필수적인 비타민 B₁ (thiamin)과 비타민 B₂ (Riboflavin), 항산화 효과로 잘 알려진 비타민 E (tocopherol)와 비타민 C (L-ascorbic acid), 그리고 그 이외에 극미량 함유되어 있는 비타민들을 강화할 필요가 있다고 생각된다. 그러나 이러한 비타민들이 우유의 살균 및 제조 과정에서 열이나 다른 요인에 의해서 쉽게 파괴되는 것을 방지하기 위해서 유지 및 단백질을 보호용 물질로 사용하는 비타민 캡슐을 사용할 경우 비타민을 열뿐만 아니라 산소, 빛 등으로부터, 효과적으로 차단 보호하여 비타민의 영양가를 최대한으로 함유하도록 한다는 것을 알 수 있었다.

그러나 niacin과 엽산은 수용성 비타민임에도 불구하고 열처리에 의한 손실이 다른 수용성 비타민류보다 적었으며, 오히려 지용성 비타민인 비타민 E와 비타민 D₃의 손실율이 더 크게 나타나는 것으로 보아, 지용성 비타민의 감소를 막기 위한 제조공정 및 강화 방법의 개선이 필요하다고 생각된다. 따라서 niacin이나 엽산과 같이 UHT 처리 시 감소가 미미한 영양소보다는 열처리에 따른 산화에 민감한 지용성 비타민인 비타민 D₃나 비타민 E를 캡슐화하여 강화한다면 비타민의 영양 강화 및 소비자에게 충분한 비타민을 공급한다는 목적을 실현하는데 보다 효과적이라 생각된다.

요 약

우유 중에는 여러 종류의 생리활성물질과 우리 몸에 꼭 필요한 비타민이 매우 소량 함유되어 있어, 그 강화를 목적으로 유가공 산업의 발전과 더불어 다양한 비타민 강화우유가 소개되고 있다. 이에 본 연구에서는 가공 처리 및 비타민 강화 방법에 따른 비타민류의 손실율을 조사하였다. 실험 결과, UHT 처리 후에 비타민 C는 60~70% 가까운 손실율을 보였으며, 비교적 열에 안정하다고 알려진 지용성 비타민인 비타민 D₃와 비타민 E도 30~40%의 손실율을 보여 주었다. 이에 반해 비타민을 캡슐 형태로 강화하였을 경우에는 수용성 비타민의 손실율은 상대적으로 매우 낮음을 알 수 있었다. 이는 캡슐에 의해 열뿐 아니라 산소, 빛 등이 효과적으로 차단되어 비타민의 손실이 최소화된 것이라 생각된다. 따라서 열처리에 의한 시유 및 강화우유 중의 비타민의 손실을 최소화하기 위해서는 우유의 살균 온도 및 시간, 강화제 첨가 방법 등에 대한 지속적인 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 61st Congress of Korean Society of Food Science and Technology. (1998) pp401. *Korean Society of Food Science & Technology*.
2. 中井秀了, 土尾交安, 漢野怒補 (1962) 加熱によるし牛乳の物理的および化學的性質의變化. *日畜會報* 33: 401, 1962.
3. Ford, J. E. (1967) The influence of the dissolved oxygen in milk on the stability of some vitamins towards heating and during subsequent exposure to sunlight. *J. Dairy Res.* 34: 239-247.
4. Ball, G. F. M. (1998) Fat-soluble vitamin assays in food analysis : a comprehensive review. Elsevier Applied Science.
5. Ball, G. F. M. (1994) Water-soluble vitamin assays in human nutrition. Chapman & Hall.
6. In, Y. M., Jeong, S. G., Ham, J. S., Choi, J. C., and Lee, S. W. (1999) Effect of Different Heat treatments on Protein Denaturation and Sensory Characteristics of Whole Milk. *Korean J. Dairy Sci.* 21(1), 59-66.
7. In, Y. M., Jeong, S. G., Jeong, S. G., Ham, J. S., and Kim, H. U. (1998) Effect of heat Treatments on the Milk Quality. *RDA. J. Livestock Sci.* 40(2), 120-125.
8. Jung, M. Y., Lee, K. H., and Kim, S. Y. (1998) Retinyl Palmitate Isomers in Skim Milk During Light Storage as Affected by Ascorbic Acid. *Journal of Food Science*, 63(4), 597-602.
9. Kim, J. W. (1987) Experimental Studies on the Optimum Pasteurization Condition of the Cow's Milk Produced in Korea. 1. Chemical Composition and Microbiological Aspects of Raw Milk. *Res. Rep. Agri. Sci. Tech. Chungnam Nat'l Univ., Korea*, Vol. 14(2) 295-300.
10. Kim, S. S. (1999) Changes in Chemical Components of Milk during Microwave HTST Pasteurization. *Korean J. of Food Science and Technology*, 31(6): 1518-1522.
11. Lee, K. H. (1996) Lactulose contents and availability of Calcium and Ascorbic acid of the commercial milk products in Korean market. *Korean J of Nutrition*, 29(9): 1042-1048.
12. Salo-Vaananen, P., Ollilainen, V., Mattila, P., Lehtikoinen, K., E. Salmela-Molsa, and Piironen, V. (2000) Simultaneous HPLC analysis of fat-soluble vitamins in selected animal products after small-scale extraction. *Food Chemistry*, 71: 535-541.
13. Recommended, Dietary Allowances for Koreans 7th Revision. (2000) *The Korean Nutrition Society*. Jung, M. Y., Lee, K. H., and Kim, S. Y. (1998) Retinyl Palmitate Isomers in Skim Milk During Light Storage as Affected by Ascorbic Acid. *Journal of Food Science*, 63(4), 597-602.
14. Shelly A, Renken, and Joseph J. Warthesen (1993) Vitamin D Stability in Milk. *J. Food Sci.* 58(3) 552-557. 1993.
15. Sieber R. Verjalten der vitamine während der Lagerung von UHT-Milch. *Mitt Gebiete Lebensm Hyg.* 80: 467-489, 1989.
16. Scott, J. K., Bishop, D. R., Zechalko A., and Edwards-Webb. J. D. (1984) Nutrition content of liquid milk-vitamin A, D, C and of the B-complex in pasteurized bulk liquid milk. *J. Dairy Res.* 51: 37-50.

(2002년 2월 18일 접수)