

초고온 멸균유의 이화학적인 변화와 문제점들

홍 문 호

1. 초고온 멸균처리

1.1. 초고온 멸균유의 정의

초고온 멸균유는 세계낙농협회의 추천에 따르면 125°C 이상의 온도에서 1초이상 살균(멸균)처리된 우유를 말하며 보다 구체적으로는 서독의 우유처리규정에 의하면 135°C-150°C에서 순간적으로 열처리되고, 균질화되어진 후 무균상태조건에서 멸균되고 광선이 차단된 포장기에 충전되어 실온에서 최소한 6주간의 저장이 보장된 제품을 말한다. 이 정의 또는 규정은 각국마다 약간의 차이가 있는데 참고로 몇 나라에서 시행되어지고 있는 내용을 도표 1에 예시하였다.

1.2. 초고온 멸균처리의 목적

이 처리의 목적은 미생물학적으로 무균상태인 동시에 영양학적, 미각적으로 생유에 준하는 양질의 우유를 소비자에게 실온상태에서 공급할 수 있도록 함

Table 1. Legislative regulations of UHT treatment and sell-by date of milk

Nation	Temperature	Holding time	Sell-by date
Australia	133°C	*	*
Denmark	135°C	1 sec	*
Finland	135°C	2-3sec	90 days
France	140-150°C	1 sec	*
Germany(F.R.)	135-150°C	short time	6 weeks
Israel	130°C	1 sec	*
Switzerland	130-150°C	few sec	30days
United Kingdom	132.2°C	1 sec	use by date
U.S.A.	138°C	2 sec	*
USSR	140-142°C	2-4 sec	10 days

* infinite or no dating requirement

에 있다.

1.3. 초고온 멸균처리의-설정

그림 1에서와 같이 사선으로 표시된 부분이 초고온 멸균처리의 작업범위이다.

이 부분에서는 만족할만한 포자형성균의 파괴와 1%의 Lysine 또는 3%의 Thiamine의 손실이 보장되는 범위로 추천되어진다 (Fig. 1).

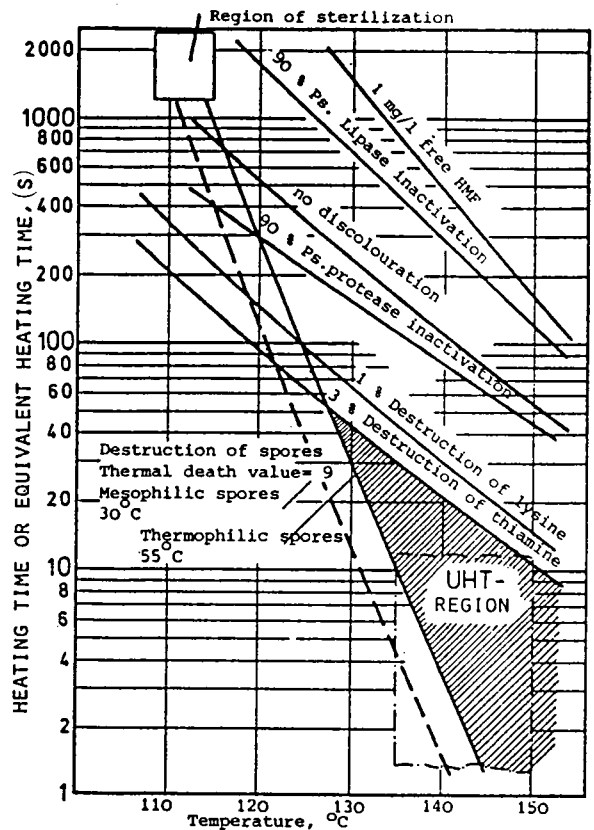


Fig. 1. Limiting lines for the destruction of spores and effects on the constituents of whole milk

2. 초고온 멸균유의 변화

초고온 멸균유는 열처리중 또는 저장중에 생화학적 이화학적 및 미각적인 변화가 생기는데 이는 원료유의 상태와 열처리온도 및 시간 그리고 저장 조건에 따라 정도의 차이가 있다.

2.1. 향미의 변화

강한 열처리를 할 경우 우유단백질의 Sulfhydryl groups로 인해 소위 고소한 맛(cooked flavour)이 생성된다. 이 경우 SH- 그룹의 주요한 출처는 β lactoglobulin이라 한다. 또한 이 SH- 그룹들은 열처리 기술적인 면으로 보면 간접식 처리방법에서 최대로 많고, 직접식 열처리방법에서는 팽창단계에서 제거되므로 거의 잔존하지 않는다.

초고온멸균유에서 이런 풍미는 처리공정 후 2-3 일경에 절정에 달하나 실온에서 약 1주일후에는 현저히 감소되는 것으로 보고되어졌다. SH-그룹들의 산화로 인한 cooked flavour의 제거에 필요한 산소의 양은 5-7 mg/l 원료유로 알려져있다.

멸균유가 실온에서 장기간 보존되어졌을 때 이의 조성분의 변화에 의해 악취 또는 부패취등이 발생되는 경우가 있는데 이들의 성분은 주로 η aldehydes, η methyl ketones 또는 η fatty acids와 기타 많은 복합물질들이 원인이 되고 있다.

2.2. Calcium phosphate의 침전

Calcium phosphate의 용해성은 온도의 상승에 따라 감소한다고 보고되어 있다.

즉 120°C에서 pH 6, 8일때 용해도는 아주 급격히 떨어지는데 이는 열응고시간과 pH의 관계곡선과 일치한다. 열처리중의 Calcium phosphate의 침전은 아마도 hydroxyapatite [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]로 되는 것으로 알려져 있으며 이들은 유석(乳石=milk stone)으로 열처리기계의 열교환표면에 축적되거나 침전상태로 남는 경우도 있다.

2.3. 유청단백질의 열변성

Casein과는 달리 유청단백질은 비교적 열에 불안정하여 70°C에서 부분적으로 열변성을 일으키고 80°C에서 30분간 가열하면 완전히 변성된다. 각 유청단백질의 열안정도는 immunoglobulin < serum al-

bumin < β lactoglobulin < α lactalbumin 순으로 증가된다. β lactoglobulin과 α -casein은 함께 열처리되거나 이미 열처리된 β lactoglobulin에 α -casein을 첨가하면 복합체형성을 한다고 알려져있다.

2.4. pH의 변화

초고온 멸균처리후의 pH는 보통 감소하는데 그 이유로는 제1 또는 제2 calcium phosphate가 제3의 phosphate로서 H⁺ 동시방출 및 유기 phosphate(casein)의 가수분해와 이에 따른 $Ca_3(PO_4)_2$ 의 침전과 관련된 H⁺의 방출로 산도가 높아지는 때문이다. 열처리로 인한 우유의 pH와 염들의 변화는 대부분 가역적인데 냉각으로 다시 평형상태로 복귀시키는 것은 오랜시간을 요하며 특히 강한 열을 받았을 때는 더욱 느리다.

2.5. Maillard 반응

환원당과 단백질의 아미노그룹간의 Maillard 반응과 비효소적 갈변화는 열의 강도에 의해 가속적이다. 이 반응은 초고온멸균유의 제조시 약한 정도로 일어나지만 유당성분과 필수아미노산의 손실을 초래하고 향미에도 좋지 않은 결과를 가져온다. 이 Maillard 반응의 중간물질로서 생성되는 HMF (hydroxymethylfural)는 이 반응의 정도를 측정하는 수단이 된다.

2.6. 점도

일반적으로 초고온멸균유는 생유보다 높은 점도를 보이고 있다.

점도의 변화는 저장온도가 낮을수록 안정성을 보이며 대개는 저장초기에 감소한 후 저장온도에 따라 대수적인 급상승을 보일 경우가 있는데 이는 겔형성과의 상관관계를 갖고 있다.

2.7. 응유효소에 의한 응고속도

칼슘평형의 변화와 β lactoglobulin과 casein의 복합체형성으로 초고온 멸균유의 응유속도는 저장 초기에는 지연되는데 그 이후에는 저장온도와 시간의 정도에 따라 점차 감소된다.

2.8. Casein 입자의 구조

초고온멸균 처리중 casein의 입자는 회합되고 저

장중에는 일부 분해되거나 계속적인 회합이 이루어진다는 설과 회합과 분해가 함께 일어난다는 등의 의견들이 있다.

2.9. 영양소

초고온멸균유의 영양가는 크게 나누어 열처리공정 중이나 저장중에 변화되는데 이는 110°-120°C에서 10-30분간 처리된 종래의 멸균유 보다 훨씬 적은 영양분의 손실을 보이고 고온살균유보다는 좀더 많은 감소를 한다고 보고되어져 있다.

각 영양소의 손실정도 및 상호관계등과 문제점들은 이미 필자에 의해 토론되어졌으므로 이 난에서는 생략한다.

2.10. Gel 형성

초고온 멸균유의 겔형성은 gelation, agethickening 또는 Nachdicken이나 Supgerinnung 등으로 표현되는데 이는 우유의 보존기간을 단축시키고 영양소의 감소 및 향미의 변화를 초래하는 요인이 되므로 최근 구라파에서는 아주 중요한 연구테마로 대두되어졌으며 업계의 지원을 받고 있다.

이상에서 논급된 초고온멸균유의 여러형태의 이화학적인 변화들 중에 겔형성의 문제는 경제적, 학문적인 관심의 초점으로 되어 있으므로 이 기회에 좀더 구체적으로 문헌과 본인의 연구결과와의 일부를 참고로 검토해 보고자 한다.

3. 겔형성의 기전

겔형성의 기전은 아직 충분히 밝혀지지 않았으며 이를 설명하기 위한 많은 이론들이 있다.

간단히 예를 들면 Cheng과 Gelda 등은 겔형성이 casein 분자구조의 화학적인 변화에 기인한다고 보고하였고, Watanabe와 klostermeyer 등은 고분자화합물의 생성에 thiol-disulfide 반응이 중요한 역할을 한다고 증명하였으며, Andrews 등은 겔형성이 저장시간과 온도에 따른 maillard 반응과 polymerization에 의해 일어난다고 하였으며 Harwalkar와 Vreeman은 casein 입자의 표면의 변화와 불안정이 겔형성의 주요인이라 주장하였다. 한편 Chen과 Ledford 등 많은 연구가들은 내열성 단백질분해효소가 초고온멸균처리시에 완전히 불활성되지 않고 열처리

후 새활성되어 겔형성을 하리라고 추정하였으나 효소의 정량적검출에는 성공하지 못하였다. 또한 Blane의 몇몇 연구가들은 겔형성이 생화학적인 요소와 이화학적인 반응들이 복합된 결과라고 가정하였다. 이 각각 다른 이론들은 상이한 화학적, 물리적인 반응들에 근거를 두고 있으므로 이들의 동력학(kinetics)들로 구분되어져야 한다. 이 동력학의 측정이 가능하다면 겔형성의 이치도 밝혀질 수 있을 것이다.

3.1. 동력학적으로 본 겔형성

3.1.1. Von Smoluchowski의 이론

1917년 Von Smoluchowski는 콜로이드의 겔형성을 하나의 이원분자반응으로 고찰하여 최초로 아래와 같은 공식을 제안하였다.

$$-dn/dt = k n^2$$

여기에서 n = 단위부피당 입자의 수

t = 시간

k = 속도항수

그는 부라운분자운동에 기인하는 분자들의 상호충돌의 응고에 관한 속도항수를 계산했는데 이 경우에는 최초의 충돌 후 계속적인 접촉을 하는 입자의 작용력의 직접적인 범위를 제외하고는 입자간의 상관작용이 없는 경우이다.

Von Smoluchowski는 응고시간 t 를 다음 공식 $t = 1/4 DRn_0$ 로 계산했는데 이때

n_0 = 최초의 입자수

D = 입자의 확산계수

R = 입자의 지름 등으로 표현된다.

3.2. 비효소적 응고와 효소적 응고

네델란드의 단백질화학자 Payens는 위의 Von Smoluchowski의 이론을 보다 구체적으로 보완수정하였다.

$$\text{즉 } d \sum p_i / dt = \langle V \rangle - ks (\sum P_i)^2$$

여기서 P_i = 응고정도의 입자의 수

$\langle V \rangle$ = 응고되지 않은 효소적 분해 생성물

ks = 응고비율항수

그는 평균분자량의 변화율을 이용하여 각각 다른 비효소적 또는 효소적 동력학을 구분하여 설명하였다.

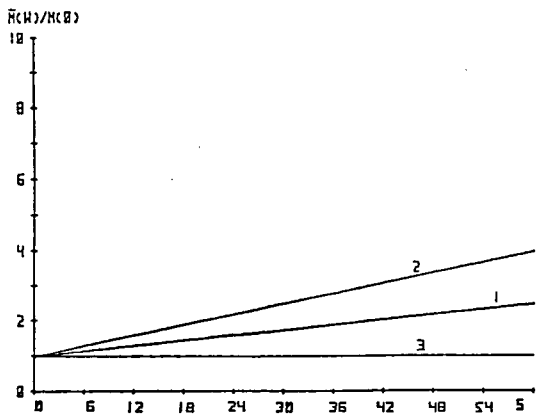


Fig. 2. Non-enzymatic coagulation of casein micelles of $M_0 = 5.10^8$ daltons.
 1: unconcentrated milk; $k_s = 5.10^8 \text{ ml mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
 2: 2:1 concentrate; $k_s = 5.10^8 \text{ ml mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
 3: $k_s \leq 10^7 \text{ ml mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

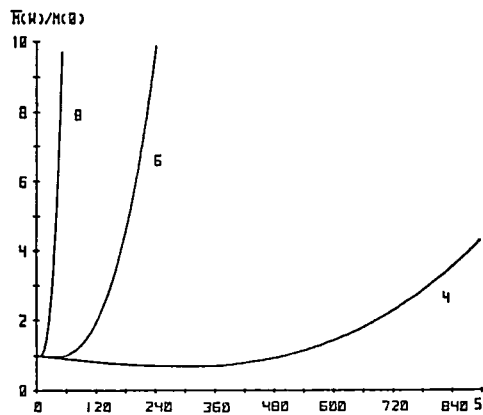


Fig. 3. Enzymatic coagulation of casein micelles of $M_0 = 5.180^8$ daltons; $V = 10^{-11} \text{ mol ml}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $f = 0.0004$ (i.e. 10% of the potential glycomacropeptide of α -casein split off by the enzyme). The figures with the different curves are the values of $\log k (\text{ml mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$.

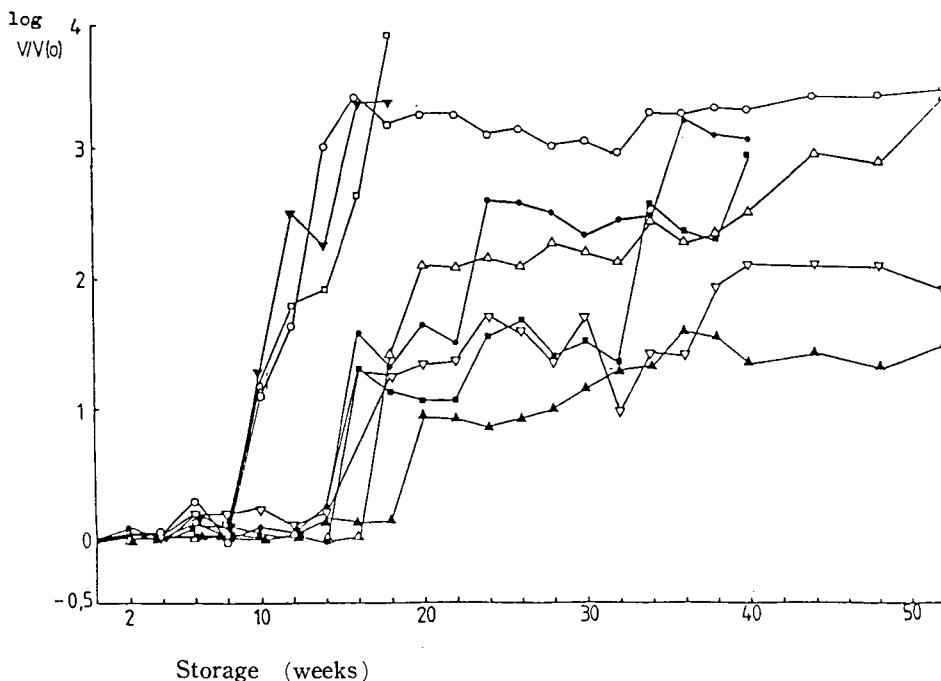


Fig. 4. Particle volumes divided with their original volumes

(Δ D 4°C, \blacktriangle I 4°C \square D 20°C, \blacksquare I 20°C, \circ D 35°C,
 \bullet I 35°C, ∇ ND 20°C, \blacktriangledown NI 20°C)

즉, 비효소적 반응인 경우에는

$$\bar{M}_w = M_i \pi (1 + k_s P_i t / c_0) \text{ 인데}$$

여기서 $\bar{M}_w = \text{Casein 입자의 평균분자량}$

$c_0 = \text{콜로이드농도(g/ml)}$

효소적 응고인 경우에는

$$\bar{M}_w = M_0 - M_0^2 (1-f) (8 < V > / k_s)^{1/2} \{ f(t/\tau) - (1-f)(t/\tau)^2 / 3 \} / c_0$$

여기서 $f = \text{효소에 의해 분해되는 펩티드의 분자량 비율}$

$\tau = \text{효소적 응고시간}$

$t = \text{반응시간}$

이를 그래프에 나타내어 비교하면 쉽게 그 차이점을 볼 수 있다 (Fig. 2, 3, 4).

3.3. 초고온멸균유의 효소적응고의 기전을 증명하는 몇가지 Parameter들

3.3.1. pH : 저장중 pH는 강하하나 일반적으로 우유단백질, 특히 Casein의 등전점보다 훨씬 높은 곳에서 겔이 형성된다.

3.3.2. 점도 : 저장중 다소 증감되나 겔형성 직전에 급격히 증가한다.

3.3.3. 비단백질소화합물(NPN) : Casein의 분해로 인하여 겔형성시까지 증가한다.

3.3.4. 분자량 : 겔형성과정에서 증가한다.

3.3.5. 입자의 체적 : 콜로이드상태에서 단백질분자의 입자평균체적은 침전속도 또는 분자량에 비례하므로 분자량측정에 상응한다.

3.3.6. 단백질분해효소의 재활성 (Table. 2).

이상의 이론들과 실험결과에 따라 초고온 멸균유의 저장중에 일어나는 겔형성은 멸균처리중에 잔존해있던 단백질분해효소의 활성으로 인한다고 사료된다.

4. 관련된 연구과제들

- 1) 효소활성의 신속정확한 측정방법의 개발
- 2) 효소활성화방지를 위한 방안
- 3) 합리적인 초고온멸균처리공정
- 4) 예비가열의 기술적, 경영적인 검토
- 5) 제품의 보존기간에측을 위한 시험방법 개발
- 6) 원료유의 양질화를 위한 개선방법 강구

5. 参考文献

1. Kessler, H.G.: Food Engineering & Dairy Technology, Velag Kessler, Freising, 1981.
2. Fox, P.F.: J. Dairy Science, 64, 2127-2137(1981)
3. IDF.: Monograph on UHT milk. Document 133 (1981).
3. Metha, R.S.: J. Food Protection. 43, 212-225 (1980).
4. Cheng, W.S. & Gelda, C.S.: J. Dairy Science 57, 1502-1504(1974).
5. Watanawe, K. & Klostermeyer, H.: J. Dairy Research 43, 411-418(1976).
6. Harwalkar, V.R. & Vreeman, H.J.: Netherlands Milk & Dairy J. 32, 94-111, 204-216(1978).

Table 2. Some heat-resistant proteases

Organisms	Heating-temp. (°C)	Heating-time (sec)	Rest activity (%)	Authors
Pseudomonas (Ps)	149	7	50	BARACH et al. (1976 a)
Ps.	140	50	40-50	KROLL u. KLOSTERMEYER (1982 a)
Ps. B12	149	30	27	RICHARDSON u. WHAITI (1978)
Ps. 53	149	30	35	RICHARDSON u. WHAITI (1978)
Ps. MC 60	149	10	70-80	ADAMS et al., (1975)
Ps. spp	140	5	32	GRIFFITHS et al., (1981)
Ps. fluorescens	140	17	50	ALICHANIDIS u. ANDREWS (1977)
Ps. fluorescens B52	150	37.5	50	RICHARDSON (1981)
Aeromonas B31	149	30	54	RICHARDSON u. WHAITI (1978)

7. Chem, J.H. & Ledford R.A.: J. Dairy Science. 92, 129-168(1917).
54, 763(1971).
8. Hong, Y.H.: Ph. D. Thesis, Giessen(1983).
9. Blanc, B. : Slimenta-Sonderangabe, 27-47(1980).
10. Von Smoluchowski, M.: Z. physikische Chemie, 11. Payens, T.A.J.: Netherlands Milk & Dairy J. 32, 170-183(1978).
12. Payens, T.A.J.: J. Dairy Science, 65, 1863-1873 (1982).

TRACE ELEMENTS IN MILK

Trace elements	Per gram milk solids-not-fat ^a	Per 100 g whole fluid milk	Per cup (8 oz 244g) whole fluid milk
Aluminum (mcg)	5.35	46.0	112.24
Arsenic ^b (mcg)	0.58	5.0	12.20
Barium (mcg)	— ^c	— ^c	— ^c
Boron ^b (mcg)	3.14	27.0	65.88
Bromine (mcg)	6.98	60.0	146.40
Bromine (coastal area) (mcg)	32.56	280.0	683.20
Cadmium (mcg)	0.30	2.6	6.34
Chromium ^d (mcg)	0.17	1.5	3.66
Cobalt ^{b,d} (mcg)	0.007	0.06	0.15
Copper ^d (mcg)	1.51	13.0	31.72
Fluorine ^{b,d} (mcg)	1.74	15.0	36.60
Iodine ^{b,d} (mcg)	0.50	4.3	10.49
Iron ^{b,d} (mg)	0.006	0.0492	0.12
Lead ^b (mcg)	0.47	4.0	9.76
Lithium (mcg)	— ^c	— ^c	— ^c
Manganese ^{b,d} (mcg)	0.26	2.2	5.37
Molybdenum ^b (mcg)	0.85	7.3	17.81
Nickel (mcg)	0.31	2.7	6.59
Rubidium ^b (mcg)	23.26	200.0	488.00
Selenium (nonseleniferous area) ^{b,d} (mcg)	0.47	4.0	9.76
Selenium (seleniferous area) ^{b,d} (mcg)	14.77	up to 127.0	up to 309.88
Silicon (mcg)	16.63	143.0	348.92
Silver (mcg)	0.55	4.7	11.47
Strontium (mcg)	1.99	17.1	41.72
Tin (mcg)	— ^c	— ^c	— ^c
Titanium (mcg)	— ^c	— ^c	— ^c
Vanadium (mcg)	0.0011	0.0092	0.02
Zinc (mg)	0.044	0.3811	0.93

^a Calculated for whole fluid milk containing 8.67% solids-not-fat.

^b Effect of feed supplement.

^c Dashes denote qualitative data, therefore difficult to assign a specific value.

^d Trace elements for which the present state of knowledge allows an evaluation for human nutrition. An RDA has been established for iron, iodine, and zinc.

From National Dairy Council, *Newer Knowledge of Milk and other Fluid Dairy Products*, Rosemont, Illinois, 1978, 20—27, 39—42. With permission.