

마이크로파 고온단시간 살균시 우유의 화학적 성분 변화

김 석 신
가톨릭대학교 식품영양학과

Changes in Chemical Components of Milk during Microwave HTST Pasteurization

Suk Shin Kim
Department of Food Science and Nutrition, The Catholic University of Korea

Abstract

This work was to determine the quality changes of milk with respect to the chemical components when HTST pasteurized by microwave energy. Raw milk was HTST pasteurized (at 72°C for 15 sec) by three methods; by heating in a stainless steel tube immersed in a hot water bath (MP0), by heating in a microwave cavity to a desired temperature and then holding in a hot water bath (MP1) and by both heating and holding in a microwave cavity (MP2). There were no significant differences in pH and titratable acidity before and after pasteurization and among the different pasteurization methods. MP1 or MP2 showed better retention or less destruction than MP0 with respect to vitamin A, vitamin B₁, ascorbic acid and lysine content. The higher retention of nutrients of the MP1 or MP2 supports the possibility of using microwave energy for the pasteurization of milk and other fluid food products.

Key words : milk, microwave, HTST pasteurization, chemical components

서 론

우유의 저온살균(pasteurization)은 병원성 세균이나 변패미생물을 사멸시키기 위해 63°C에서 30분간 처리하는 전통적인 회분식 저온살균(batch pasteurization)에서 시작되어 온도를 높이고 살균시간을 단축하는 연속식 저온살균(continuous pasteurization)으로 바뀌었으며 72°C에서 15초간 처리하는 고온단시간살균(high-temperature short-time pasteurization)이 선진각국에서 가장 널리 활용되고 있다⁽¹⁻³⁾. 이러한 우유의 저온살균시 열교환기의 표면온도가 높기 때문에 fouling이 발생하는데 이 때문에 열교환이 늦어지고 과열되어 품질손상이나 가열취가 나는 등 제품에 좋지 않은 영향을 끼치게 된다⁽³⁾. 특히 판상식 열교환기(plate heat exchanger)의 경우 열전달 촉진을 위한 내부 주름 때문에 이중관형보다 오히려 fouling이 형성되기 쉬운 관계로 품질이 더 저하될 수도 있다⁽⁴⁾.

이에 비하여 마이크로파에 의한 가열(microwave heating)은 마이크로파 에너지를 직접 열에너지로 변환

시키는 내부가열(internal heating)이므로 식품의 외부온도 상승없이 신속가열이 가능하다. 따라서 마이크로파를 이용하여 우유를 살균할 경우 fouling 발생 방지와 균의 사멸을 동시에 이룰 수 있어 향이나 영양성분 등 품질 보존효과가 높은 잇점이 있다⁽⁵⁻¹⁰⁾. 마이크로파를 이용한 우유의 살균에 대한 연구는 우유를 중력의 힘으로 유리관을 통과시키면서 마이크로파로 살균한 경우나 200°C에서 0.1초간 초고온 살균(UHT)한 경우 등이 보고되어 있으나 활용되지 않고 있고^(4,9-10), 국내의 경우 우유의 마이크로파 살균에 관한 연구는 전혀 없는 실정이다.

우유에는 영양상 중요한 비타민류⁽¹¹⁾와 lysine 등 아미노산류가 많이 함유되어 있는데 이러한 영양소들은 가열이나 산화에 의해 쉽게 파괴되기 때문에 우유가 열시 품질변화의 지표물질⁽¹²⁾로 활용된다. 최근 우유를 높은 온도에서 장시간 가열할 경우 이성화반응에 의해 형성되는 D-amino acid나 lactulose 등에 관심이 많은데 이러한 반응은 HTST처럼 낮은 온도에서 단시간 가열하는 경우에는 거의 발생될 가능성이 없으며 마이크로파에 의해서도 유도되지 않는 것으로 보고되었다⁽¹³⁻¹⁴⁾.

이에따라 본 연구에서는 연속식 마이크로파 HTST

Corresponding author : Suk Shin Kim, Department of Food Science and Nutrition, The Catholic University of Korea, Buchon, Kyonggi-do 422-743, Korea

시스템을 이용하여 우유를 HTST(72°C, 15초)법으로 살균되되 마이크로파만을 활용한 경우와 마이크로파로 온도를 올린 후 열수에서 holding한 경우와 열수만을 이용한 세가지 경우로 구분하여 살균방법이 이화학적 성분에 미치는 영향을 적정산도, 비타민 A, 비타민 B₁, ascorbic acid 및 lysine을 중심으로 비교해 보았다.

재료 및 방법

재료

원유는 부천 근교에 위치한 목장에서 분양받아 아이스박스를 이용하여 운반한 후 냉장고에 저장하며 실험에 사용하였다.

우유의 살균실험 및 살균전후 시스템 처리

본 연구의 살균실험에서는 본 연구팀이 직접 설계·제작한 연속식 마이크로파 HTST 살균시스템(Microwave HTST Pasteurizing System, model MPS-1, The Catholic Univ. of Korea)을 사용하였다. 이 마이크로파 살균기는 마이크로파 오븐(삼성전자, 모델 RE-700W, 2450 MHz, 800 W), 테프론 관(teflon tube), peristaltic pump (Watson-Marlow Ltd., model 302S, England), thermocouple probe, data logger (Measurement Systems Ltd., Datascan 7000, U.K), PC 및 on-off controller(한영전자, DX7-KMWNR)로 구성되어 있다.

우유의 HTST살균실험은 72°C, 15초를 기준으로 다음의 세가지 방법으로 행하였다. 첫번째 방법은 일반적인 열수를 사용한 HTST살균법(MPO)으로서 다음과 같이 행하였다. 80°C의 수조와 72°C의 수조에 내경 2 mm의 스텐레스 관(stainless steel tube)을 담근 후 펌프로 관 내부를 통해 우유를 이송하며 80°C의 수조에서 신속하게 72°C로 가열한 후 72°C의 수조를 15초간 통과시킨 다음 열음조에서 급냉시켰다. 이때 우유의 유속은 5 mL/min이었고 수조에 담그는 스텐레스 관의 길이는 예비실험을 통해 조절하였다. 두번째 방법은 마이크로파로 가열하고 72°C의 수조에서 15초간 유지하는 HTST살균법(MPI)으로서 마이크로파로 우유 온도를 72°C로 올린 후 72°C의 수조에 15초간 통과시키고 열음조에서 급냉시켰다. 이때 우유의 유속은 50 mL/min이었고 전자렌지 안의 테프론 관의 길이는 예비실험을 통해 조절하였다. 이때 우유의 유속은 50 mL/min이었고 전자렌지 안의 테프론 관의 길이는 예비실험을 통해 조절하였다. 세번째 방법은 마이크로파만을 이용한 HTST살균법(MP2)으로서 마이크로파 cavity 내에서 우유의 온도를 72°C로 상승시킨 후 15초간 유지시

키고 열음조에서 급냉하였다.

살균실험 후 시스템을 세척(CIP cleaning)하기 위해 60°C의 증류수를 40분간 peristaltic pump로 순환시킨 후, 60°C의 1% NaOH용액으로 40분, 다시 60°C의 증류수로 20분, 20°C의 증류수로 20분, 60°C의 0.5% HCl용액으로 40분, 60°C의 증류수로 40분, 20°C의 멸균증류수로 20분간 순환시켰다. 사용을 잠시 멈출 경우 테프론 관의 양쪽 입구를 먼전한 후 autoclave에서 멸균한 뒤 살균실험 전후로 위 세척과정을 반복하였다.

우유의 살균전후 pH 및 적정산도의 측정

우유의 pH는 pH meter(Mettler Toledo, model 320, UK)를 이용해 측정하였으며 적정산도는 우유 10 mL에 물 10 mL를 섞고 0.1% phenolphthalein용액을 0.5 mL 가한 다음 0.1 N NaOH를 사용하여 30초간 홍색이 지속될 때까지 적정한 후 다음 식으로부터 젖산으로 환산하여 구했다.

$$\text{적정산도}(\%) = \frac{0.1 \text{ N NaOH}(\text{mL}) \times \text{factor} \times 0.009 \times 100}{10 \times \text{시료의 비중}}$$

우유의 살균전후 비타민 A의 측정

시료 35 mL를 취해 35% KOH-ethanol 용액 35 mL를 가하여 최소 12시간 검화하였다. 검화된 시료를 petroleum ether/diethyl ether(90/10, v/v)를 이용하여 추출하였다. Ether 층을 취해서 phenolphthalein을 몇방울 떨어뜨리고 중성이 될 때까지 씻은 후 rotary evaporator에서 증류한 다음 질소개스로 충전하였다. 이를 다시 methanol에 녹여 양을 5 mL로 맞춘 후 HPLC용 시료로 사용하였다. Waters HPLC에 C18 column을 연결하여 용액A(85% methanol)와 용액B(87.5% methanol+10% iso-propanol)를 20분동안 바뀌게 gradient방식을 사용하였으며 1 mL/min의 유속으로 흘리며 시료 25 µL를 주입하여 UV 264 nm에서 검출하였다.

우유의 살균전후 비타민 B₁의 측정

우유 30 g을 취하여 0.05 g의 α-amylase와 0.5 N HCl 30 mL를 가한 후 37°C incubator에서 14시간동안 반응시켰다. 그 후 여과지(No.2)를 사용하여 여과한 후 0.5 N HCl로 90 mL로 정용하여 HPLC용 시료로 사용하였다. HPLC 사용조건은 다음과 같이 하였다. Waters HPLC에 RP8 column을 연결하여 methanol과 물을 3:7로 섞은 이동상을 0.7 mL/min의 유속으로 흘리며 시료 25 µL를 주입하여 UV 280 nm에서 검출하였다.

우유의 살균전후 ascorbic acid의 측정

AOAC법¹⁵⁾의 2,6-dichlorophenol indopheno법을 수정하여 측정하였다. Metaphosphoric acid 15 g을 acetic acid 40 mL에 녹이고 증류수로 500 mL가 되게 여과지(No.2)로 여과하여 추출용매로 하였다. 시료 50 mL를 취하여 추출용매 50 mL와 잘 섞고 여과지(No.2)로 여과한 후 표준용액으로 적정하여 측정하였다.

우유의 살균전후 lysine의 측정

Lysine 함량은 Kakade와 Liener의 방법¹⁶⁾으로 측정하였다. 5배 희석시킨 우유 0.1 mL를 취하고 4% NaHCO₃ (pH 8.5) 0.9 mL와 0.1% trinitrobenzenesulfonic acid(TNBS) 용액 1 mL를 첨가하여 40°C 수조에서 2시간동안 반응시켰다. 여기에 진한 염산 3 mL를 첨가하여 120°C(압력 1 kg/cm²)에서 1시간동안 가압가열한 후 냉각시켰다. 그 다음 증류수 5 mL를 가하여 심하게 2회 진탕한 후 잔존 ether를 온탕조에서 증발시키고 실온에서 냉각한 후 분광광도계를 이용하여 326 nm에서 흡광도를 측정하였다. 대조 실험은 시료에 0.1% TNBS용액을 가하기 전에 진한 염산 3 mL를 넣고 그 다음 단계를 시료의 경우와 동일하게 실행하였다.

검량곡선은 다음과 같이 작성하였다. ε-TNP-L-lysine·HCl·H₂O를 0.25 mM 농도가 되도록 4% NaHCO₃ 1 mL에 녹인 후 증류수 1 mL와 진한 염산 3 mL를 첨가하고 증류수 5 mL를 넣은 것을 stock solution으로 하여 12.5~62.5 μM/10 mL reaction mixture 농도로 희석하여 365 nm에서 흡광도를 측정한 후 얻어진 수치로 검량곡선을 작성하였으며 이때 r²의 값은 0.999였다.

통계처리

Duncan의 다중비교법을 이용하여 각 항목별 실험군 사이의 유의차를 검정하였다(p<0.05).

결과 및 고찰

살균방법에 따른 적정산도 및 pH의 변화비교

우유의 HTST 살균전후 적정산도 측정 결과를 통상적 열수살균법(MPO)과 마이크로파로 승온시킨 후 열수에서 holding하는 방법(MP1) 및 마이크로파 살균법(MP2)의 3가지로 구분하여 Fig. 1에 나타내었다. 적정산도는 살균전후 큰 차이가 관찰되지 않았으며 살균방법별로도 유의차가 관찰되지 않았다. 우유의 적정산도는 일반적으로 미생물의 증식에 따라 증가하나 동일한 원유일 경우 살균으로 미생물 수가 감소하더라도 산도가 변화되는 것은 아님을 알 수 있었고, 살균

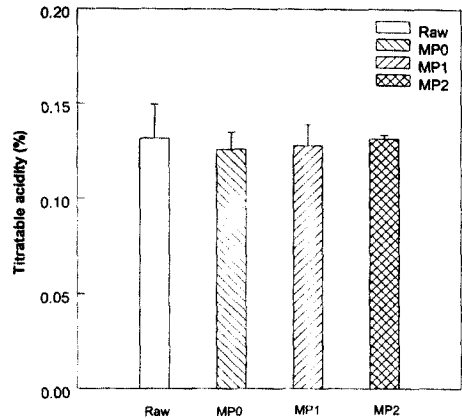


Fig. 1. Comparisons of titratable acidity of milk HTST pasteurized by different methods. (Raw: raw milk, MPO: hot water heating & holding, MP1: microwave heating & hot water holding, MP2: microwave heating & holding)

Table 1. Comparisons of pH of milk HTST pasteurized by different methods

Pasteurization methods ¹⁾	pH
Raw	6.65
MPO	6.67
MP1	6.65
MP26.68	

¹⁾Raw: raw milk, MPO: hot water heating & holding, MP1: microwave heating & hot water holding, MP2: microwave heating & holding

처리방법별로 차이가 날 경우 Maillard 반응에 의한 amino기의 감소에 따른 carboxyl기의 상대적 노출 증가라 할 수 있겠지만 그러한 미세한 차이는 적정산도를 측정해서는 알 수 없다는 것을 확인할 수 있었다.

우유의 pH 역시 Table 1에 나타낸 바와 같이 적정산도의 경우처럼 살균전후 큰 차이가 관찰되지 않았으며 살균방법별로도 유의차가 관찰되지 않았다. 적정산도와 관계가 깊으면서도 우유성분의 완충작용때문에 pH가 비례적으로 변화하지 않아 살균에 따른 이화학적 지표로는 무리가 있다는 것을 알 수 있었다.

살균방법에 따른 비타민 A의 변화비교

Fig. 2에 비타민 A에 대한 우유의 HTST 살균전후 측정치를 살균방법별로 나타내었다. 비타민 A는 MPO의 경우 살균전 기준 23%의 파괴율을 보였으며 살균방법별 유의차는 나타나지 않았다. 비타민 A는 다른 수용성 비타민보다 열에 강한 편이므로 이러한 파괴경향은 주로 우유속의 용존산소와 온도상승에 비례하는 산화작용에 기인되는 것으로 추정하였다. 이로부터 마이크로파로 승온시킨 후 holding하는 병용법(MP1)

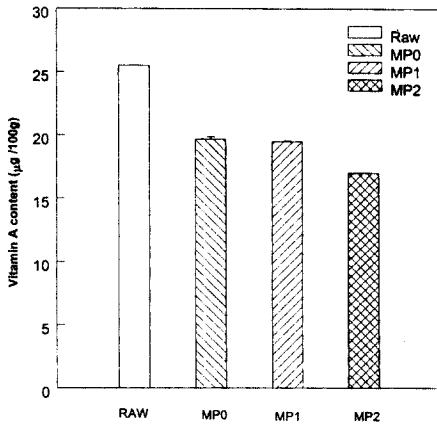


Fig. 2. Comparisons of vitamin A content of milk HTST pasteurized by different methods. (Raw: raw milk, MP0: hot water heating & holding, MP1: microwave heating & hot water holding, MP2: microwave heating & holding)

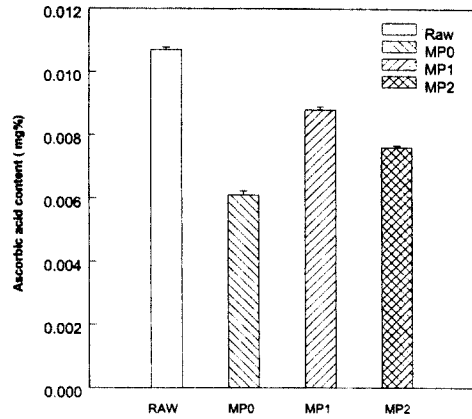


Fig. 4. Comparisons of ascorbic acid content of milk HTST pasteurized by different methods. (Raw: raw milk, MP0: hot water heating & holding, MP1: microwave heating & hot water holding, MP2: microwave heating & holding)

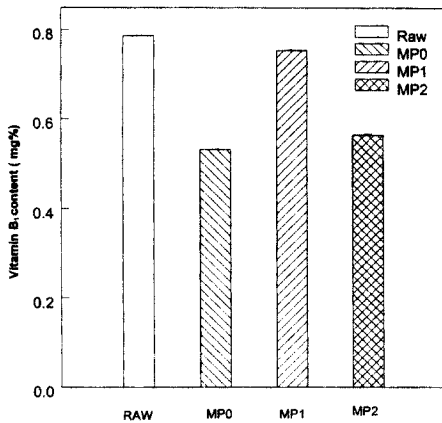


Fig. 3. Comparisons of vitamin B₁ content of milk HTST pasteurized by different methods. (Raw: raw milk, MP0: hot water heating & holding, MP1: microwave heating & hot water holding, MP2: microwave heating & holding)

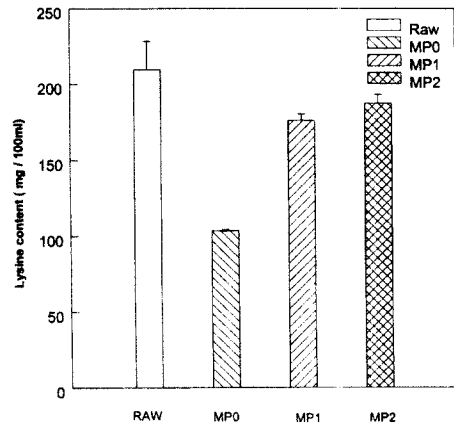


Fig. 5. Comparisons of lysine content of milk HTST pasteurized by different methods. (Raw: raw milk, MP0: hot water heating & holding, MP1: microwave heating & hot water holding, MP2: microwave heating & holding)

또는 마이크로파 단독처리법(MP2)을 활용할 경우 통상적 HTST방법과 대등한 비타민 A 파괴율을 보일 것으로 판단하였다.

살균방법에 따른 비타민 B₁의 변화비교

열에 약한 수용성 비타민 B₁에 대한 살균전후 변화를 각 살균방법별로 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 비타민 B₁은 MP0의 경우 살균전 기준 32%의 높은 파괴율을 보였으며 MP1은 4%의 낮은 파괴율을 보였고 MP2의 경우는 28%의 파괴율을 보였다. 이로부터 마이크로파로 승온시킨 후 holding하는 병용법(MP1) 또는 마이크로파 단독처리법(MP2)을 활용할 경우 통상

적 HTST방법보다 비타민 B₁과 같이 열에 약한 비타민 B군의 파괴율을 크게 낮출 수 있을 것으로 생각되었다.

살균방법에 따른 ascorbic acid의 변화비교

열이나 산화작용에 약한 대표적 수용성 비타민 ascorbic acid에 대한 살균전후 변화를 각 살균방법별로 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. MP0는 ascorbic acid 파괴율 43%, MP2는 29%, MP1은 18%를 보여 주었다. 따라서 우유의 ascorbic acid 파괴를 최소화하기 위해서는 마이크로파로 승온시킨 후 holding하는 병용법(MP1) 또는 마이크로파 단독처리법(MP2)이 통상

적 HTST방법보다 유리할 것으로 판단되었다.

살균방법에 따른 lysine의 변화 비교

우유의 아미노산 중 가열시 Maillard반응을 가장 잘 일으키며 필수 아미노산이기에 영양상 대단히 중요한 lysine의 살균전후 함량변화를 각 살균방법별로 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Lysine은 MP0의 경우 살균전 기준 51%의 높은 파괴율을 보였으나 MP1은 16%, MP2는 10%의 낮은 파괴율을 보였다. 이로부터 마이크로파로 승온시킨 후 holding하는 병용법(MP1) 또는 마이크로파 단독처리법(MP2)이 통상적 HTST방법보다 lysine같은 필수아미노산의 손실방지는 물론 Maillard반응과 같은 바람직하지 않은 갈변반응이나 가열취 방지에도 효과가 있을 것으로 예상되었다.

요 약

마이크로파를 이용한 우유의 HTST저온살균시 품질의 변화를 이화학적 성분 변화를 중심으로 상법과 비교하고자 하였다. 이때 HTST (72°C, 15초)법으로 살균하되 열수만을 이용한 경우(MP0)와 마이크로파로 온도를 올린 후 열수에서 holding한 경우(MP1)와 마이크로파만을 활용한 경우(MP2)의 세가지 경우로 구분하여 살균전후 변화를 pH와 적정산도, 비타민 A, 비타민 B₁, ascorbic acid 및 lysine 함량변화를 중심으로 비교해 보았다. 우유의 pH와 적정산도의 경우 살균전후 큰 차이가 관찰되지 않았으며 살균방법별로도 차이가 없었다. 비타민 A는 MP0의 경우 살균전 기준 23%의 파괴율을 보였으며 살균방법별로 유의차는 나타나지 않았다. 비타민 B₁은 MP0의 경우 살균전 기준 32%의 높은 파괴율을 보였으며 MP1의 경우는 4%의 낮은 파괴율을 보였고 MP2의 경우는 28%의 파괴율을 보였다. Ascorbic acid의 경우 MP0는 파괴율 43%, MP1은 18%, MP2는 29%를 보여 주었다. Lysine은 MP0의 경우 살균전보다 약 51%의 높은 파괴율을 보였으나 MP1의 경우는 16%, MP2의 경우는 10%의 낮은 파괴율을 보였다. 이로부터 마이크로파로 승온시킨 후 holding하는 병용법(MP1) 또는 마이크로파 단독처리법(MP2)을 활용할 경우 통상적 HTST방법(MP0)보다 비타민이나 필수아미노산의 손실방지는 물론 Maillard반응과 같은 바람직하지 않은 갈변반응이나 가열취 방지에도 효과가 있을 것으로 생각되었다. 이러한 연구결과는 두유나 주유스, 맥주, 청주, 청량음료 등 다른 액상식품의 살균연구에도 확대 적용할 수 있으리라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단 핵심전문연구(KOSEF 961-0605-038-2)에 의해 수행된 연구결과의 일부이며 연구비지원에 감사드립니다.

문 헌

- Harper, W.J. and Hall, C.W. Dairy Technology and Engineering. AVI, Westport, Connecticut, USA (1976)
- Ramaswamy, H.S., Ghazala, S. and van de Voort, F.R. Degradation kinetics of thiamin in aqueous systems at high temperatures. Can. Inst. Food Sci. Technol. J. 23: 125-129 (1990)
- Kudra, T., van de Voort, F.R., Raghavan, G.S.V. and Ramaswamy, H.S. Heating characteristics of milk constituents in a microwave pasteurization system. J. Food Sci. 56: 931-934, 937 (1991)
- Mullin, J. Microwave processing. In New Method of Food Preservation, Gould, G.W.(ed.), Blackie Academic and Professional, London, UK (1995)
- Mudgett, R.E. Microwave properties and heating characteristics of foods. Food Technol. 40(6): 84-89 (1986)
- IFT. Microwave food processing. Food Technol. 43(1): 117-126(1989)
- Giese, J. Advances in microwave food processing. Food Technol. 46(9): 118-122 (1992)
- Decareau, R.V. Microwaves in the Food Processing Industry. Academic Press, New York, N.Y., USA (1985)
- Rosenberg, U. and Bögl, W. Microwave pasteurization, sterilization, blanching, and pest control in the food industry. Food Technol. 41(6): 92-98, 121 (1987)
- Mudgett, R.E. and Schwartzberg, H.G. Microwave food processing: pasteurization and sterilization-a review. AIChE Symposium Series (No. 218) 78: 1-11 (1982)
- Scott, K.J., Bihshop, D.R., Zechalko, A. and Edwards-Webb, J.D. Nutrient content of liquid milk. I. vitamin A, D₃, C and of the B complex in pasteurized bulk liquid milk. J. Dairy Research 51: 37-57 (1984)
- Kim, G.M., Hong, Y.H. and Lee, Y.K. Changes of indicative substances according to heat treatment of milk. J. Korean Soc. Food Nutr. 20: 390-397 (1991)
- Villamiel, M., Corzo, N., Olano, M.C., and Olano, A. Chemical changes during microwave treatment of milk. Food Chem. 56(4): 385-388 (1996)
- Sieber, R., Eberhard, P. and Gallmann, P.U. Heat treatment of milk in domestic microwave oven. Int. Dairy J. 6: 231-246 (1996)
- AOAC International. Official Methods of Analysis of AOAC International. 16th ed., Aelington, Virginia, USA (1995)
- Kakade, M.L. and Liener, I.E. Determination of available lysine in proteins. Anal. Biochem. 27: 273-277 (1969)