

최종
연구보고서

비열처리 농축유 및 분유 개발에 관한 연구

The development of concentrated milk and
milk powder by non-heat treatment

비열처리 농축유 및 분유생산을 위한 공정 최적화

Process optimization for production of non-thermal
treated concentrated milk and milk powder

연구기관

세종대학교 산학협력단

건국대학교 산학협력단

농림부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “비열처리 농축유 및 분유개발에 관한 연구” 과
제의 최종보고서로 제출합니다.

2007년 5월 25일

주관연구기관명 : 세종대학교산학협력단

총괄연구책임자 : 곽 해 수

협동연구기관명 : 건국대학교산학협력단

협동연구책임자 : 민 상 기

요 약 문

I. 제 목

비열처리 농축유 및 분유개발에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

현재 가열처리하여 생산하는 농축유나 분무식 건조방법으로 생산되는 분유의 경우 고온의 열처리 과정을 통해 단백질 변성, 비타민 파괴, 향미성분의 손실 등 우유의 부가가치가 일정부분이 경제적 손실을 입고 있다는 취약점이 있다. 또한 여러 고급유제품의 원료로 사용될 수 있으며 분유가 가지고 있는 여러 가지 문제점 중에서 특히 액상유제품으로 환원할 때 문제가 되고 있는 분취와 염취를 개선하고 우유의 성분변경, 변질등이 개선된 고기능성을 갖는 우유를 새로운 첨단가공기술인 동결농축공법 및 동결건조기술을 이용하여 생산하고 이를 이용하여 높은 품질을 유지하고 제품저장이 용이하며 고급제품화에 다양성을 부여할 수 있는 완·반제품을 개발하는데 본 연구개발의 목적이 있으며, 동결농축 기술을 우유의 가공에 적용함으로써 우유의 저장성을 향상시키고, 기존 유제품보다 우수한 품질로 향상시켜 잉여 우유의 활용을 극대화하고 고부가가치가 있는 제품으로 다양하게 개발하여 국제 경쟁력을 갖춘다는 것은 중요한 의의가 있다고 할 수 있다. 여러 낙농 선진국에서는 이미 동결농축 기술을 우유에 적용하려는 연구가 활발히 진행되고 있지만, 국내에서는 이에 관련된 연구개발이 아직 전무한 실정이다. 그러나 고품질의 농축유와 분유를 개발하여 부가가치를 향상시킨다면 우리나라의 낙농 산업을 계속 발전시키고 또한 유가공 산업이 국제경쟁력을 갖고 계속 성장할 수 있도록 하기 위해서는 이 분야에 대한 연구 및 개발이 빠른 시일 내에 이루어져야 할 필요성이 대두되고 있다.

III. 연구개발 내용 및 범위

동결농축 기술개발에 있어 농축공정을 최적화 하는데 필요한 기초연구로서 동결 시스템 확립, ripening system을 위한 얼음 결정체의 측정 및 분석기술의 최적화, 수율을 높일 수 있는 얼음 입자의 분리 시스템 확립 및 최적화, 저온숙성에 따른 입자

의 변화도 분석 등의 연구를 수행하여 그 결과를 one-stage식 동결농축공정에 접목시켜 농축유의 생산 및 공정의 최적화를 이루었다. 이 연구의 결과는 또한 생산비의 절감 및 공정의 단축을 위한 방안으로 multi-stage식 농축공정 도입 및 최적화를 위한 연구를 수행하였으며 이와 같이 생산된 농축우유를 분말화하기 위해서는 비열처리건조공정으로 동결건조공법을 이용하여 농축유를 건조했다. 최적의 동결건조를 위해서는 농축유 동결조건, 동결시료의 부피와 표면적의 비율 확립, 동결건조과정 중 발생하는 collaps 온도, 진공도와 cold trap 온도, 건조시간 조절 등에 대한 연구를 통해 시스템화하였고, 이와 같은 조건에서 얻어지는 농축유와 분유는 기존의 농축유와 분유에 비해 영양학적, 이화학적 품질의 우수성이 확립되었다. 따라서 각각의 공정에서 얻어지는 시료의 향미물질 변화 검사, 흡습성질, 재수화성 및 환원성, 색도변화 등 물리적 특성 변화 연구와 비타민 보존율과 단백질 변성도, 불포지방산의 산패정도 등 영양학적 우수성의 검증이 수반되었다. 고품질 원료는 양질의 유가공 제품을 생산하는데 필수적이라 보고 이와 같이 생산된 고품질 농축유와 분유가 유가공 제품을 제조하는데 기존의 기술로 제조된 원료에 비해 우수한가 비교분석 하였다. 따라서 농축유를 이용하여 요구르트, 크림 치즈 및 아이스크림과 동결건조 분유를 이용한 환원유를 생산하여 각 제품의 이화학적, 영양학적 우수성을 입증하는 연구를 수행하고자 하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

국내에서 시도되지 않았던 동결농축에 관한 연구를 수행함으로써 학문적 효용 가치를 창출하는데 기여 할 것이며, 현 연구계획상 본 연구를 통해 얻을 수 있는 특허분야는 얼음결정체 형성 후 ripening process 가속화 할 수 있는 시스템과 ripening 이후 얼음과 농축유 분리 후 얼음 slurry에 잔존하는 우유성분을 경제적으로 분리하는 기존의 wash column 방식대신 가압 filtration 기법으로 볼 수 있다. 두 기술은 산업체에 이전할 수 있도록 최선을 다하고자 한다. 또 농축유를 통해 얻어지는 유가공품, 특히 아이스크림과 치즈, 그리고 요구르트에 대한 상품화를 통해 이를 필요로 하는 산업체에 기술을 이전할 계획에 있다. 끝으로 이 기술의 산업화가 이루어진다면, 유가공 산업의 선진화에 중요한 계기가 마련 될 것

이며, 유제품의 수입을 최소화하고 수출을 증대 할 수 있으며, 분유의 적재 현상의 문제가 해결되어 낙농가와 유가공업체의 소득 증대에 크게 기여할 것으로 사료된다.

SUMMARY

I. Title

The development of concentrated milk and milk powder by non-heat treatment

II. Objectives

The objectives of this research were to develop the freeze-concentrated milk by newly developed continuous type multi-stage process and compare the freeze-concentrated milk to evaporated milk in nutrient compositions, pH, physico-chemical and sensory properties during storage. In further study, we carried out the development of reconstituted milk, yogurt and cheese made by freeze-dried milk powder for comparison with the controls.

III. Results

The first study was designed to develop the freeze-concentrated milk and compare the changes in nutrients, physicochemical and sensory properties to the evaporated milk. The water content was decreased up to 73% with freeze concentration process. Most of physico-chemical properties in the evaporated milk were different from the control milk. Comparatively, the freeze-concentrated milk showed little difference from the control milk. Especially, TBA value and short-chain free fatty acid concentrations were significantly greater in the evaporated milk than those in the freeze-concentrated milk. Among sensory characteristics, such as cooked, oxidized and off-taste, mostly induced by heat-treatment, were significantly strong in the evaporated milk. Therefore, the present study indicated that the newly developed freeze concentration technique showed the improved physicochemical and sensory properties, and had little change of most nutrient components when compared with the evaporation process. Further researches

are required to elucidate the chemical and sensory properties of the freeze-concentrated milk. In the second study, we tried to examine the changes of nutrients, sensory and chemical properties of freeze-concentrated and evaporated milks during storage. For pasteurization, the freeze-concentrated milk containing 27% of total solid was treated with 150 rpm ozone for 5 min, and 99% of microflora was eliminated. Also, the activities of protease and lipase decreased 93.31% and 96.15%, and phosphatase showed negative activity. Total bacteria count was maintained below 2.010^4 CFU/ml. During storage, TBA absorbance was lower in freeze-concentrated milk than that in the evaporated milk. The production of short-chain free fatty acids and free amino acids increased proportionally to the storage period in both samples.

While the short-chain fatty acid production was lower in the freeze-concentrated milk compared with that in the evaporated milk, the production of individual free amino acid was similar in both samples. In sensory evaluation, cooked flavor and color were much lower in the freeze-concentrated milk than that in the evaporated milk. Overall acceptability score was higher in the freeze-concentrated than the evaporated milk. Based on above results, ozone treatment for the freeze-concentrated milk pasteurization was positive at the elimination of microflora and enzyme inactivation. During storage, the freeze-concentrated sample minimized the change of color and TBA absorbance, the production of short-chain free fatty acid and vitamins than the evaporated milk. Therefore, the freeze-concentrated milk process in the present study resulted in the positive effect in minimizing nutrient loss and keeping quality of milk during storage. In the last study, the comparison of the freeze-dried milk powder and reconstituted milk, yogurt, cream cheese and ice cream made by freeze-dried milk powder to the those made by control milk. The chemical composition

were not significantly different. In addition, no significant difference was not appeared in most of physico-chemical properties including chemical composition, pH, titratable acidity, color, viscosity, TBA, short-chain fatty acids, free amino acids and vitamin concentrations. Therefore, this study showed the possibility of development of products made by freeze-dried milk powder including the reconstituted milk, yogurt, cheese and ice cream without any defects in product quality.

IV. Application

This is the first trial to develop the freeze-concentrated milk and freeze-dried milk powder by using the newly developed continuous type multi-stage process. As a result, freeze-concentrated milk showed a similar quality to the commercial milk in nutrient composition, physico-chemical and sensory properties. In addition, the present study showed the possibility of new dairy products made by freeze-dried milk powder including the reconstituted milk, yogurt, cheese and ice cream without any defects in product quality. Therefore, the newly development derived from the present study may provide the economical and technical achievement in dairy industry.

CONTENTS

The development of concentrated milk and milk powder by non-heat treatment

Chapter 1. Summary of research	18
1. Objectives of research	18
2. Need of research	18
1) Technical need	20
2) Economical and Industrial need	21
3) Social and cultural need	21
Chapter 2. Present technique in domestic and foreign sides	23
1. Crystal size control technique	23
1) Ice crystallization process	23
2) Ice recrystallization process	23
3) Ice separation process	25
2. Future prospects	26
Chapter 3. Results and discussion of research	27
1. Comparative study of freeze-dried milk powder to control milk powder in physico-chemical and nutrient aspects	27
1) Materials and methods	27
a. Preparation of freeze-dried milk powder	27

b. Preparation of control milk powder	29
c. Chemical composition	29
d. Solubility	29
e. Non-casein nitrogen (NCN)	29
f. Non-protein nitrogen (NPN)	29
2) Results	30
a. Chemical composition	30
b. Solubility	30
c. Non-casein nitrogen (NCN), non-protein nitrogen (NPN)	31
2. Comparative study of reconstituted milk made by freeze-dried milk powder to control reconstituted milk	32
1) Materials and methods	32
a. Preparation of reconstituted milk made by freeze-dried milk powder	32
b. Preparation of control reconstituted milk	33
c. Chemical composition	33
d. Color	34
e. Lipid oxidation	34
f. Short-chain free fatty acids	34
g. Vitamins	35
2) Results	36
a. Chemical composition	36
b. Color	37
c. Short-chain free fatty acids	38
d. Vitamins	40
3. Comparative study of yogurt made by freeze-dried milk powder to control yogurt	43

1) Materials and methods	43
a. Preparation of yogurt made by freeze-dried milk powder	43
b. Preparation of control yogurt	44
c. Chemical composition	44
d. Color	45
e. Short-chain free fatty acids	45
f. Free amino acid	46
2) Results	48
a. Chemical composition	48
b. Color	49
c. Short-chain free fatty acids	50
4. Comparative study of cheese made by freeze-dried milk powder to control cheese	52
1) Materials and methods	52
a. Preparation of cheese made by freeze-dried milk powder	52
b. Preparation of control cheese	53
c. Chemical composition	54
d. Specific gravity	54
e. Viscosity	55
f. Color	55
g. TBA	55
2) Results	55
a. Chemical composition	55
b. Specific gravity	56
c. Viscosity	56
d. Color	58
e. TBA	60

5. Study on characteristics of sorption isotherms of freeze-dried milk powder	61
1) Materials and methods	61
a. Establishment of relative humidity	61
b. Systems for measurement	61
c. Methods	62
d. Statistical analysis	62
2) Results	62
a. Sorption isotherms of freeze-dried milk powder	62
b. Monolayer moisture content	67
c. Isosteric heat	68
6. Comparative study of ice cream made by freeze-dried milk powder to control ice cream	70
1) Materials and methods	70
a. Preparation of ice cream	70
b. Storage of ice cream	70
c. Ice crystal size	70
d. Air cell size	71
e. Color	72
f. Viscosity	72
g. Melting resistance (MR)	72
2) Results	73
a. Ice crystal size	73
b. Air cell size	77
c. Melting resistance (MR)	80
d. Viscosity	82
e. Color	82

Chapter 4. Achievement of research and contribution to the related industry	87
1. Achievement	87
2. Contribution	88
1) Technical aspects	88
2) Economical and industrial aspects	88
Chapter 5. Application	90
Chapter 6. New technology from foreign countries	92
Chapter 7. References	94

목 차

비열처리 농축유 및 분유 개발에 관한 연구

제 1 장	연구개발과제의 개요	18
1절	연구개발의 목표	18
2절	연구개발의 필요성	18
1.	연구개발의 필요성	20
가.	기술적 측면	20
나.	경제·산업적 측면	21
다.	사회·문화적 측면	21
제 2 장	국내외 기술개발 현황	23
1절	얼음입자의 크기 변화 및 제어기술	23
1.	얼음결정체 형성과정(crystallization process of ice)	23
2.	얼음결정체 재결정과정 (recrystallization process of ice)	23
3.	얼음결정체 분리과정(separation process of ice)	25
2절	앞으로의 전망	26
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과	27
1절	동결건조 시스템으로 생산된 분유의 이화학적 및 영양학적 특성 비교 분석	27
1.	연구수행 방법	27

가. 동결건조 시스템으로 생산 된 분유의 제조	27
나. 대조구용 분유	29
다. 일반성분측정	29
라. 용해도 측정	29
마. Non-casein nitrogen(NCN)	29
바. Non-protein nitrogen(NPN)	29
2. 연구수행 결과	30
가. 일반성분	30
나. 용해도 측정	30
다. Non-casein nitrogen(NCN), non-protein nitrogen(NPN)	31
2절 동결건조 시스템으로 생산 된 분유를 이용한 환원유의 특성 검사	32
1. 연구수행 방법	32
가. 동결건조 시스템으로 생산 된 환원유의 제조	32
나. 대조구용 환원유의 제조	33
다. 일반성분측정	33
라. 색도측정	34
마. 지방 산화도 측정	34
바. 단쇄 유리 지방산 정량 분석	34
사. 비타민 분석	35
2. 연구수행 결과	36
가. 일반성분	36
나. 색도	37
다. 단쇄유리지방산	38
라. 비타민	40
3절 동결건조 시스템으로 생산 된 분유를 이용한 요구르트의 특성 검사	43

1. 연구수행 방법	43
가. 동결건조 시스템으로 생산된 환원유의 제조	43
나. 대조구용 환원유의 제조	44
다. 일반성분측정	44
라. 색도측정	45
마. 단쇄 유리 지방산 정량 분석	45
바. 유리 아미노산 정량 분석	46
2. 연구수행 결과	48
가. 일반성분	48
나. 색도	49
다. 단쇄유리지방산	50
4절 동결건조 시스템으로 생산된 분유를 이용한 cream cheese치즈 제조 및 품질 특성 연구	52
1. 연구수행 방법	52
가. 동결건조 시스템으로 생산된 분유를 이용한 cream cheese의 제조	52
나. 대조구용 cream cheese의 제조	53
다. 일반성분측정	54
라. 비중 측정	54
마. 점도 측정	55
바. 색도측정	55
사. 지방 산화도 측정	55
2. 연구수행 결과	55
가. 일반성분 측정	55
나. 비중	56
다. 점도	57
라. 색도	58

마. 지방산화도	60
5절 동결건조 분유의 등온흡습 특성 연구.....	61
1. 연구수행방법.....	61
가. 상대습도설정.....	61
나. 측정시스템.....	61
다. 측정방법.....	62
라. 통계처리.....	62
2. 연구수행결과.....	62
가. 동결건조 분유의 등온흡습 특성.....	62
나. 단분자막수분함량.....	67
다. Isosteric heat 산출.....	68
6절 동결농축유를 이용한 아이스크림의 제조 및 품질 특성 연구.....	70
1. 연구수행방법.....	70
가. 아이스크림 제조.....	70
나. 아이스크림의 저장.....	70
다. 저장기간에 따른 얼음결정체의 크기 변화 측정.....	70
라. Air cell size 변화 측정.....	71
마. Color 측정.....	72
바. Viscosity 측정.....	72
사. Melting resistance(MR) 측정.....	72
2. 연구수행결과.....	73
가. 저장온도와 기간에 따른 얼음결정체의 크기 변화.....	73
나. 저장온도와 기간에 따른 air cell 크기 변화.....	77
다. 저장온도와 기간에 따른 melting resistance(MR) 변화.....	80
라. 저장온도와 기간에 따른 점도 변화.....	82

마. 저장온도와 기간에 따른 색도 변화.....	82
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도.....	87
1절 연도별 연구목표 및 평가착안점에 입각한 연구개발목표의 달성도	87
2절 관련분야의 기술발전예의 기여도.....	88
1. 기술적 측면.....	88
2. 경제 · 산업적 측면.....	88
제 5 장 연구개발결과의 활용계획.....	90
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보.....	92
제 7 장 참고문헌	94

제 1 장 연구개발과제의 개요

1절 연구개발의 목표

현재 가열처리하여 생산하는 농축유나 분무식 건조방법으로 생산되는 분유의 경우 고온의 열처리 과정을 통해 단백질 변성, 비타민 파괴, 향미성분의 손실 등 우유의 부가가치가 일정부분이 경제적 손실을 입고 있다는 취약점이 있다. 또한 여러 고급유제품의 원료로 사용될 수 있으며 분유가 가지고 있는 여러 가지 문제점 중에서 특히 액상유제품으로 환원할 때 문제가 되고 있는 분취와 염취를 개선하고 우유의 성분변경, 변질 등이 개선된 고기능성을 갖는 우유를 새로운 첨단가공기술인 동결농축공법 및 동결건조기술을 이용하여 생산하고 이를 이용하여 높은 품질을 유지하고 제품저장이 용이하며 고급제품화에 다양성을 부여할 수 있는 완·반제품을 개발하는데 본 연구개발의 목표가 있다.

이를 위해서는 동결농축 공법의 기초를 우유에 적합하도록 기술을 확립하여 기존의 열처리 농축공정보다 농축속도를 증가시키고 고품질의 농축유 및 분유를 개발하여 경제성 있는 기술을 확립함을 우선적으로 한다.

2절 연구개발의 필요성

최근 우리 나라에서도 국민소득의 증가에 따라 식생활 양식이 다원화해지면서 서구식 식문화가 급속히 확산되어가고 있는 실정이다. 특히 우유 및 유제품의 소비가 급증하여 지난 1992년도에 우유 총 생산량이 180만여 톤이고 국민 1인당 연간 우유소비량이 44.0kg에서 2002년에는 우유 총 생산이 254만여 톤이고 1인당 소비량이 64.3kg으로 40% 이상 증가하였다. 그런데 최근에서 시유의 1인당 연간 소비량이 35kg에서 정체현상을 보이는데, 우유의 생산은 계속 증가되어 우유의 저장기간을 연장하기 위한 수단으로 우유를 가열 건조시켜 전지분유나 탈지분유를 생산하거나, 또는 우유를 가열 농축시켜 무당연유나 가당연유를 제조하여 다양한 가공식품의 원료로 사용하고 있다. 최근 우리나라 분유의 적재 현상은 2000년에 10,310톤, 2001년에는 5,808톤, 2002년에는 13,641톤, 그리고 2003년에는

7,586톤으로 적정 재고량이 5,000~6,000톤 인 것을 감안하면 2년마다 분유의 과다 적재로 우리 나라의 낙농가와 유가공 업체가 어려움에 직면하는 실정이며, 앞으로도 이와 같은 분유 재고의 문제는 끊임없이 계속될 것으로 예상된다. 이와 같은 문제를 기술적이고 중·장기적인 차원에서 국내외적으로 해결하는 것은 매우 중요한 과제이다. 현재 생산되는 분유와 농축유는 열처리하는 기술로 여러 가지 단점을 가지고 있는데, 그 내용을 살펴보면 열처리 제품은 향미성분, 지방, 단백질, 광물질 및 비타민 등이 휘발, 변질, 분해 및 변성되어 향미, 맛, 조직, mouth feel 등이 신선한 우유보다 매우 열등하다. 그리고 에너지 사용이 비효율적이고, 미생물의 성장을 억제하기 위하여 청소를 자주 해야 하고, evaporator에 고체 성분이 축적되어 열전달이 비효율적이므로 에너지 소모가 많다. 열처리 분유로 환원유, 치즈의 제조 시 품질이 매우 떨어지며 여러 가지 이취를 수반하여 소비자가 선호하지 않으며, 아이스크림 제조 시에도 이취를 masking하기 위하여 다량의 향료, gum, 호료를 사용하게 된다. 따라서 현재의 열처리 기술로 제조한 제품들은 여러 가지 면에서 문제점을 가지고 있다. 이와 같은 문제를 해결하는 방안으로는 동결농축과 동결건조 기술을 발전시켜 농축 유와 분유의 부가가치를 향상시키는 것이다. 동결농축 기술의 장점은 시료의 휘발 성분이나 녹기 쉬운 고형분의 손실 없이 순수한 물만을 제거할 수 있고, 빙점온도에서 농축할 때 미생물학적, 화학적, 생화학적 활성도가 낮아서 사용하는 식품의 품질저하가 방지된다. 연속공정의 동결농축 기계는 위생적으로 설계되어 작업 중에 청소할 필요가 없고, 식품의 성분이 다양한 제품의 농축 시 민감하지 않다. 그리고 최근에 발전된 동결 농축 장치는 열처리 장치에 비교하여 에너지 소모가 훨씬 적게 되었다. 그래서 동결농축 기술을 우유의 가공에 적용함으로써 우유의 저장성을 향상시키고, 기존 유제품보다 우수한 품질로 향상시켜 잉여 우유의 활용을 극대화하고 고부가가치가 있는 제품으로 다양하게 개발하여 국제 경쟁력을 갖춘다는 것은 중요한 의의가 있다고 할 수 있다. 여러 낙농 선진국에서는 이미 동결농축 기술을 우유에 적용하려는 연구가 활발히 진행되고 있지만, 국내에서는 이에 관련된 연구개발이 아직 전무한 실정이다. 그러나 고품질의 농축유와 분유를 개발하여 부가가치를 향상시킨다면 우리 나라의 낙농 산업을 계속 발전시키고 또한 유가공 산업이 국제경쟁력을 갖고 계속 성장할 수 있도록 하기 위해서는 이 분야에 대한 연구 및 개발이 빠른 시일 내에 이루어져야 할 필요성이 대두되고 있다.

1. 연구개발의 필요성

가. 기술적 측면

지금까지 식품가공공정에서 열처리공정은 필수적이었고 이를 토대로 다양한 기계적 요소들이 개발되고 산업적으로 응용되어 왔다. 그러나 열처리는 식품의 안전성 확보 측면에서 필요하지만, 영양소 파괴, 향미물질의 감소, 품질 변화 등 많은 문제점을 안고 있다. 또한 완전한 식품이라고 인지하고 있는 우유의 경우가공품을 생산하기 위해서는 열처리 과정이 또한 필수적이지만, 열처리과정에서 발생하는 여러 가지 단점(Maillard반응, 가열취 생성, 유청단백질의 용해도 변화, lysine 함량의 감소, 응고지연, 연질커드 형성 등)을 제어 할 수 있는 새로운 가공기술개발을 필요로 하고 있다. 따라서 최근 들어 이러한 문제점 들을 해결하고자 비열처리 방식이 제시되고 있는데 식품산업분야에서 사용되는 비열처리기술에는 저온저장, 동결농축, 동결건조, 초고압기술, 초임계추출, 방사선조사 등이 포함된다. 이중에서 식품의 맛과 향미 그리고 영양소의 보존 측면에서 가장 좋은 방법은 동결농축과 동결건조공법 등이 제시되고 있다. 비열처리기술중 동결농축의 원리는 동결된 액상식품중 고체상태로 상변화된 얼음을 기계적인 힘으로 분리하여 액상식품의 용질의 농도를 증가시키는 공정을 의미 하며, 동결건조기술은 우유에 함유되어 있는 수분이 얼음으로 상태변화 시킨 후 얼음을 기체로 승화시켜 건조시키는 기술을 말한다. 대표적인 비열처리 기술인 동결농축공법은 외국에서 이미 1960년대에 실험단계를 통해 과일주스나 와인 및 맥 주산업에 이용될 수 있음을 확인하였고(Int. Inst. of Refrigeration, 1966) 이후 냉동기의 발달과 공정에 필요한 부수장치 및 제어장치들의 개발에 힘입어 1970년대에 들어오면서 식품가공 산업분야에서 부가가치를 높일 수 있는 기술로 각광받게 되었는데, 특히 농축과실주스(Daas, 1991; Bayindirli et al., 1993; Murray, 1987)와 이들의 건조분말식품, 고품질 분말커피의 생산을 위한 농축, 맥주 및 포도주 생산및 저장, 1990년대에 들어와 우유제품의 고품질을 위해 부분적으로는 유가공 분야 에도 도입되었다 (P.J.J.M. van Mil and S. Bouman, 1990; Hartel, 1993). 동결농축공법을 이용한 액상식품은 진공농축공법이나 가열농축공법, 역삼투압방식에 비해 식품이 갖고 있는 풍미, 맛, 영양학적인 측면에서 많은 장점을 제공하고 있어 (Anon, 1973, 1974, 1974), 현재 선진국에서 새로운 제품을 개발하고 식품의 부가

가치를 높일 수 있으며 실용화단계에 있는 첨단 가공기술로 각광을 받고 있다 (Merle, 1984). 더욱이 외국에서는 생산비를 절감하기 위한 목적으로 동결농축공정을 단축시킬 수 있고 식품 고유의 향미물질을 간직할 수 있는 진보된 동결농축공법의 기술개발에 많은 노력을 하고 있는 실정이다. 따라서 국내 원유의 가공 및 새로운 유가공품을 생산하여 그 부가가치를 극대화시킬 수 있는 첨단화한 가공기술 개발의 필요성이 요구되고 있다.

나. 경제·산업적 측면

정부의 수입자유화에 따라 국내시장에는 국내산 유제품보다 가격이 저렴한 외국농산물의 수요가 급증하게 되었고 이로 인해 우리 나라 낙농가는 경제적인 측면에서 어려운 위치에 처하게 되어 경쟁력을 갖춘 유제품 생산 및 소비자들에게 적합한 새로운 소비형태의 창출이 요구되고 있다. 국내 유제품의 생산력을 높이고 농가의 소득을 증대시키는 방안으로서는 국내산 유제품이 외국산과 비교하여 그 우수성을 입증시켜야 하는 시점에 위치하고 있으나 기술 및 설비의 낙후로 외국산과 비교하여 그 우수성을 입증하는 데는 실질적으로 많은 어려움이 뒤따르고 있는 실정이다. 따라서 기술투자의 필요성이 요구되고 있다. 외부적으로는 우수한 가공기술을 바탕으로 우리 국민정서에 맞는 고품질화한 식품을 제조하는 세계주요기업들로 부터 커다란 도전을 받고 있는 실정이다. 따라서 국내산 유제품을 소재로 한 고품질 식품의 개발이 시급하다고 본다. WTO체제 출범이후 한국형 산업기술개발의 필요성이 더욱 요구되고 있으며 산업구조적인 측면에서 식품산업의 해외의존도를 낮출 수 있는 방안이 절대적으로 요구되고 있다.

다. 사회·문화적 측면

국가경제의 발달과 소득의 증대는 국가의 산업구조 및 국민의 생활구조에 많은 변혁을 가져 오게 되었으며, 이러한 변화는 식품산업에도 많은 영향을 미치게 되었다. 이것은 양질의 가공 식품을 섭취하고자 하는 국민들의 요구와 함께 식품의 가공기술의 개발이 요구되고 있다. 1994년 WTO의 출범과 함께 우리 나라도 WTO에 가입하게 되었으며 이러한 시대적인 변화와 함께 정부는 외국농산물과 가공식품의 수입자유화 정책을 결정하게 되었으며, 국가간 자유무역협정(FTA)은

농산물 개방화시대의 가속화를 맞게 될 것으로 예상된다. 사회적인 변화 속에 국내식품산업은 내부적으로는 국내 유가공 산업의 생산력을 높이고 낙농가의 소득을 증대시키는 방안으로서 국내산 유제품이 외국산과 비교하여 그 우수성을 입증시켜야 하는 현실에 있다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

지금까지는 동결농축 공정이 매우 복잡하고 에너지소비가 높다는 이유로 생산 비용이 기존의 농축 및 건조공정보다 높다는 단점을 나타내었다. 그러나 농축과정에서 식품품질을 최소화시킬 수 있는 기술로 동결농축기술이 각광받게 되었고 분유를 생산하는 기술로 새롭게 시도되는 동결건조 기술분야는 국내외에서 다음과 같은 기술개발에 많은 역점을 두게 되었고 현재 안고 있는 문제점은 다음과 같이 요약될 수 있다.

1절 얼음입자의 크기 변화 및 제어기술

외국에서는 생산비를 절감하기 위한 목적으로 동결농축공정을 단축시킬 수 있고 식품 고유의 향미물질을 간직할 수 있는 새로운 동결농축공법의 기술개발에 많은 노력을 아끼지 않았는데, 지금까지 연구된 내용을 종합해 보면 동결농축공정은 얼음 결정체 형성과정(crystallization process of ice), 얼음 결정체 재결정과정(recrystallization process of ice), 얼음 결정체 분리과정(separation process of ice)의 3 단계로 구분하여 집중적으로 연구하고 있다.

1. 얼음결정체 형성과정(crystallization process of ice)

동결농축과정중에 가장 큰 영향을 미치고 있고 또한 기술개발에 역점을 두고 있는 부분은 동결과정으로 관측되고 있다. 그 이유는 얼음 핵이 형성된 후 전개되는 동결과정에서 일반적으로 얼음과 용질이 용해되어 있는 용액의 계면사이가 복잡한 구조를 나타내고 있어 이런 현상이 동결농축공정에 영향을 주기 때문이라 보고되고 있다(Koerber, 1988).

2. 얼음결정체 재결정과정 (recrystallization process of ice)

얼음결정체의 형태는 동결 후 재결정과정이라 볼 수 있는 숙성조건에 좌우된

다(Hartel, 1993; Shirai et al., 1987). 얼음결정체 재결정과정에서 Van der Malen 과 Van Pelt(1983)는 숙성조건에서 단일숙성시스템(one stage ripening system) 보다는 5단계 숙성시스템(5 stage ripening system)이 숙성시간을 단축시킨다고 발표하였다. 특히 다단계 숙성시스템에서 추출한 얼음입자는 각 단계별로 동결과정에서 과냉각상태에 있는 용액에 이질성 얼음핵경체로 작용하기에 에너지를 줄일 수 있는 방법이라 소개하였다. 다단계에서 또한 단계별로 점도의 증가가 형성되는 얼음결정체가 상대적으로 작아 지기 때문에 입자의 불리공정에서 용질의 손실률이 증가되는 원인이 되므로 Swinkel(1983)은 소위 pseudofreezing curve를 도입해야 한다고 발표하였고, Harz(1987)는 이를 이용한다면 주어진 온도에서 획득할 수 있는 최대 고형분 농도를 산출할 수 있다고 언급하였지만 이에 대한 연구가 필요로 하고 있는 액상식품에서 얼음결정체가 재결정과정을 통해 변화되는 입자의 크기나 크기분포도에 관한연구는 극히 부분적으로 수행되어 왔다. 그 이유는 동결상태에서 입자의 크기를 측정하는 기술적인 어려움 때문에 부분적으로 수행하였으며 이에 대한 수학적 모델을 얻을 수 있는데, Hillert(1965)는 모델시스템에서 얼음 입자의 크기변화는 다음과 같음을 제시하였다.

$$\frac{dX}{dt} = M \cdot \sigma \cdot a \cdot \left(\frac{1}{X_{cr}} - \frac{1}{X} \right) \dots\dots\dots \text{eq. 1}$$

그러나 Min(1993)은 sucrose와 hydrocolloid를 이용한 모델시스템에서 시간에 따라변하는 얼음의 평균입자는 다음과 같은 관계가 있다고 발표하였다:

$$\log X_m = \log k + n \cdot \log t \dots\dots\dots \text{eq. 2}$$

본 연구과제의 책임자인 Min(1994)은 또한 얼음입자들의 크기분포도는 다음과 같은 관계에 있다고 하였다(Q0(X): 얼음결정체 누적분포도).

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1 - Q_0(X)} \right) = (a - b \cdot \ln t) \cdot (\ln X - (\ln k + n \cdot \ln t)) \dots\dots\dots \text{eq. 3}$$

또한 우유를 이용한 주요 연구결과를 요약해 보면 다음과 같다. Van der

Malen and Van Pelt(1983)들은 농축시 우유의 농도가 높아질수록 고형성분량이 많아짐으로써 우유의 점도는 증가하는데, 이는 곧 얼음결정체를 분리하면 할수록 우유의 점도를 고려해야 하며 얼음결정체의 형태계수 또한 얼음결정체를 분리하는데 영향을 미친다고 보고하였다.

3. 얼음결정체 분리과정(separation process of ice)

원심분리에 의한 얼음분리는 Stoke법칙에 따라 나타내는데 원심력계수를 도입하여 나타낸 등식은 다음과 같다.

$$W_s = \frac{X^2 \cdot (\rho_{ice} - \rho_{liquid})}{18 \cdot \eta} \cdot Z \dots\dots\dots \text{eq. 4}$$

여기서 원심력계수 Z 는 다음과 같다.

$$Z = \frac{(2\pi n)^2}{g} \cdot r \dots\dots\dots \text{eq. 5}$$

지금까지의 연구는 얼음결정체 크기의 분리속도는 일차적으로 얼음결정체 크기와 원심분리기 회전수에 영향을 받고 있다고 하여 가능한 회전수를 높이는 방향으로 연구를 수행하였다.

그러나 농축유를 분리하고 나서 얼음 slurry에는 다량의 우유성분이 함유하고 있어 냉수를 통한 washing 과정을 집행하는데 이 과정을 위해서는 얼음 slurry 일부가 해동되어 다시 농축유로 편입되는 결과를 초래한다. 따라서 일부 기계 및 연구에서는 one-stage(mono-stage) 방법보다는 이 과정을 여러번 반복하는 multi stage system을 이용하고 있다. 이러한 공정은 에너지 비용을 증가시키는 문제점을 안고 있는 실정이기 때문에 개선책이 절실히 요구되고 있다. 또한 국내의 경우, 동결농축공법에 관한 기초연구뿐만 아니라 동결농축공법을 이용하여 부가가치가 높은 가공식품개발에 관한 연구는 매우 부족한 실정이다. 본 연구팀에서는 지금까지 동결농축공정에 기초가 되는 얼음결정체의 형성과정, 형태적 변화, 얼음결정체 재결정에 관한 연구를 수행하여 왔으며 동결시 얼음결정체 입자

에 영향을 주는 고분자물질과의 상관관계를 연구하고 있다(Min, 1994, 1997). 또한 얼음결정체 입자나 크기 및 분석에 필요한 입자측정시스템과 이에 필요한 컴퓨터프로그램을 자체개발하여 실행화에 성공하였다. 동결건조시스템은 국내에서도 범용화되어 있으며, 이에 대한 기술개발은 1960년 이후 1970년대에 저변화를 이루게 되었다. 대표적으로 부가가치가 높은 식품 냉동 커피나 육류 및 야채류 소스의 원료생산에 활용되고 있다. 그러나 우유의 경우 아직 사용되고 있지 않은 실정이다.

2절 앞으로의 전망

지금까지 유가공 산업은 전통적인 가공기술만을 이용하여 우유의 처리 및 유가공 제품을 생산하여 왔다. 그리고 우유의 기능성을 높이기 위하여 다양한 물질을 첨가하여 기능성 우유를 생산하여 왔으나, 실제 이미 기능성이 완벽한 원유 자체를 보다 효율적으로 이용할 수 있는 기술을 개발하는 상황에 처하게 되어 있다. 따라서 국내 유가공 분야의 기술적 진보와 소비자들의 요구에 부응하는 고품질 유가공 제품을 개발하기 위해서는 기술 개발이 필요하며, 이에 부응하기 위하여 비 열처리 기술의 확대와 적용이 기대되고 있다. 또한 외국의 유가공 산업은 소비자의 요구에 부응하는 기술을 개발하고 있기 때문에 국제 경쟁력 강화와 국내 유가공 산업의 발전을 위해서는 이러한 새로운 기술의 도입이 시급하다고 판단된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1절 동결건조 시스템으로 생산 된 분유의 이화학적 및 영양학적 특성 비교 분석

1. 연구수행 방법

가. 동결건조 시스템으로 생산 된 분유의 제조

본 연구에 사용된 시료는 다음과 같은 과정을 통해 동결건조 하였다(Fig. 1, 2). 동결 농축한 시료는 sample tray에서 두께가 15 mm 정도 두께로 충전한 후 -30℃에서 동결시켰다. 이후 동결건조기의 cold trap 온도를 -70℃로 설정한 후 진공을 실시하였다. 이대 진공도는 0.01 torr였으며 sample tray 하단 접촉면에 가열시켜 승화에 필요한 열을 공급하였다. 동결건조 공정에서 heating rate는 매우 중요한 척도로 작용할 수 있어 동결건조조건은 다음의 두 개의 type으로 나누어 실시하였다.

Table 1. Processing condition of freeze drying for concentrated milk

	Treatment 1 (FD100)	Treatment 2 (FD300)
Sample dimension (mm)	15	15
Initial temp. (°C)	15	15
Freezing time (h)	4.9	9.44
Final temp. (°C)	-35	-35
Freezing rate (°C/h)	10.22	5.30
Heating rate (°C/h)	6	9
Final temp. (°C)	30	35
Drying time (h)	69.21	69.21

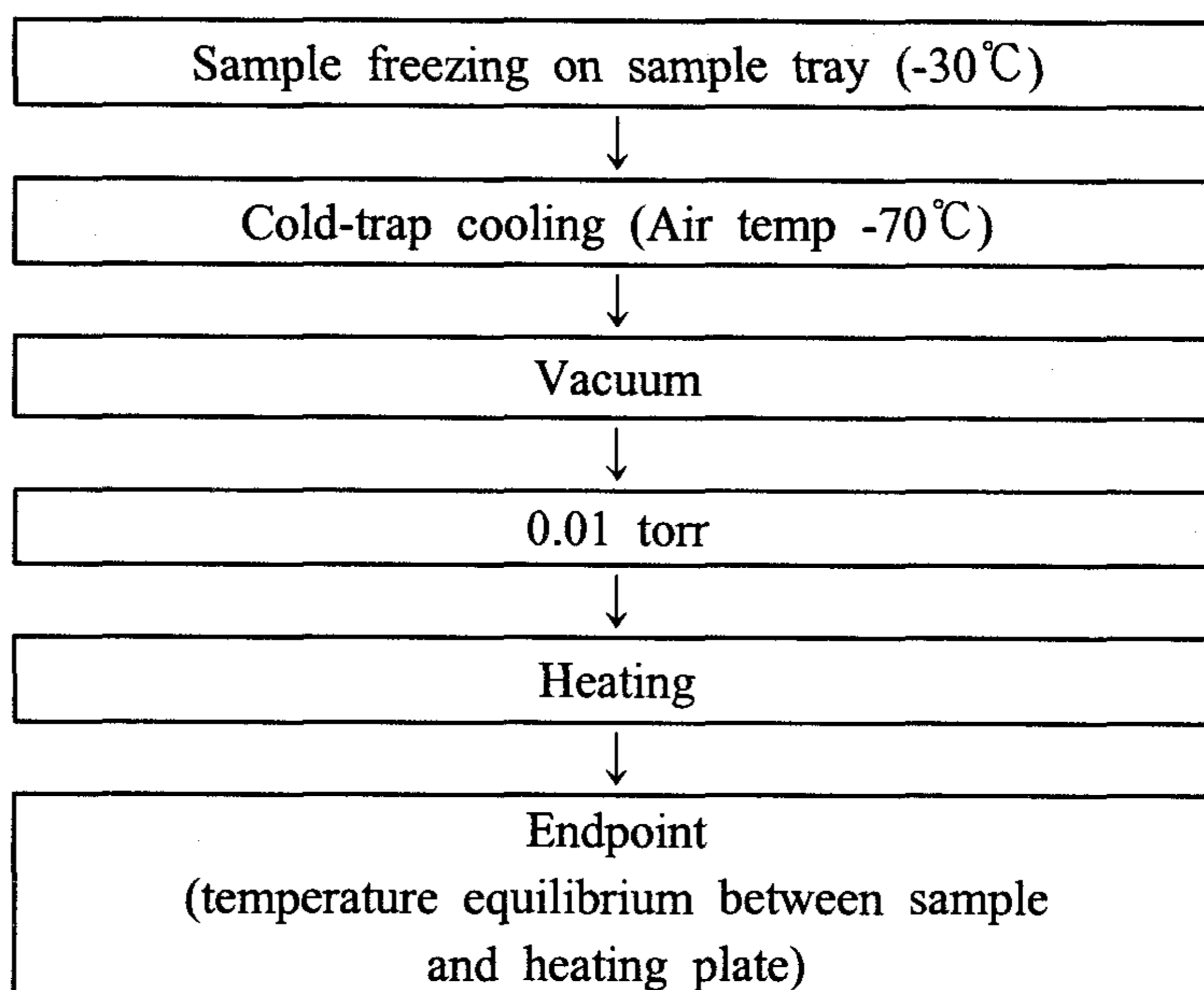


Fig. 1. Manufacturing procedure of freeze-drying milk powder.

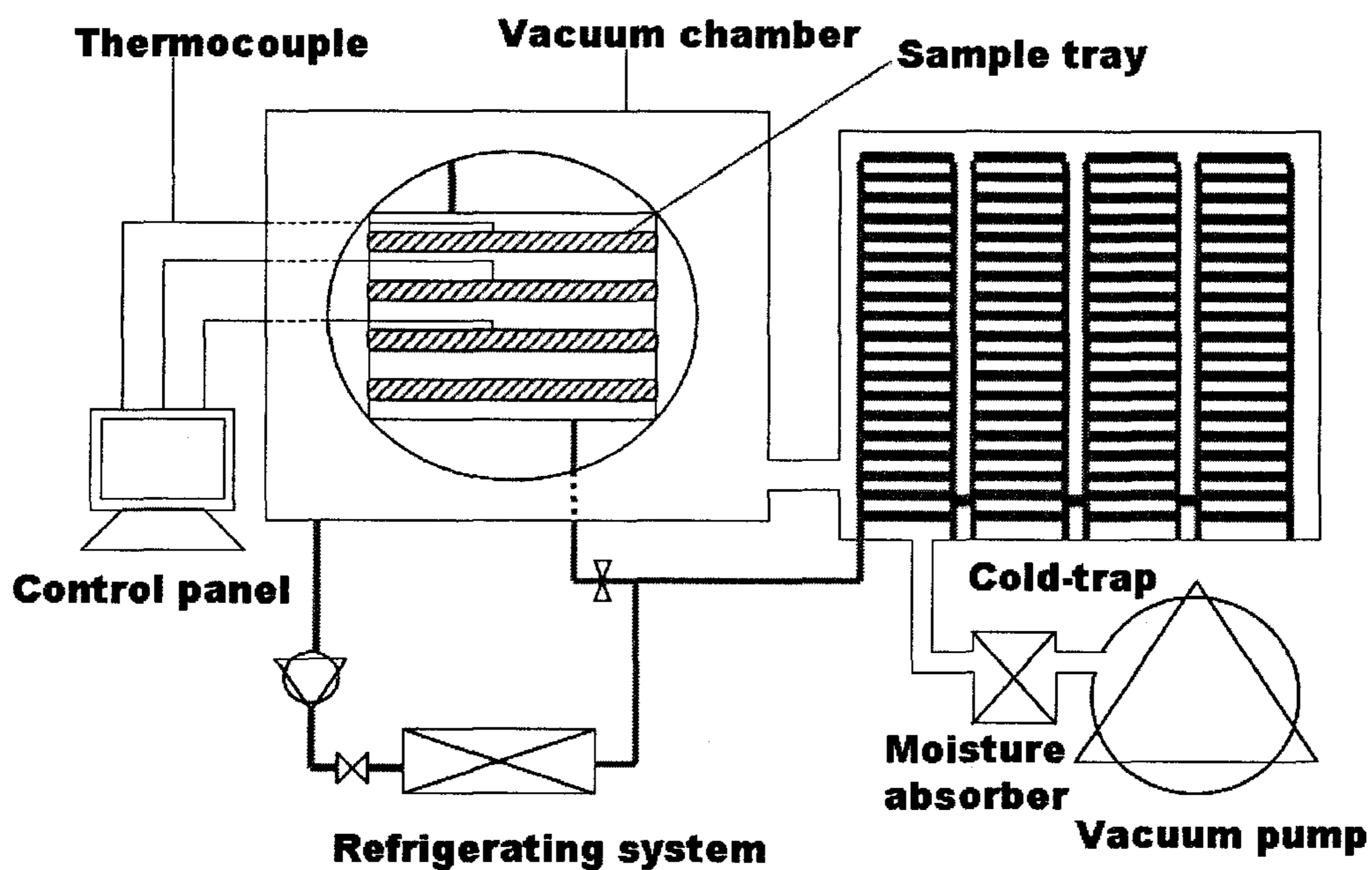


Fig. 2. Schematic diagram of freeze dryer in pilot plant scale dimension.

나. 대조구용 분유

대조구용 분유로는 (주)매일유업에서 전지 분유를 공급받았다.

다. 일반성분측정

수분은 A.O.A.C. 방법(1980)으로, 지방은 모조니아 방법(KSH3001)으로 측정하였으며, 단백질은 A.O.A.C. 방법(1980)에 의하여 micro kjeldahl 방법으로 Kjeltec Auto Analyzer(No. 1030, Tecator, Sweden)를 이용하여 분석하였다. 유당은 Lane-Anon법에 의해 분석하였다. 회분은 550°C 회화법으로 분석하였다.

라. 용해도 측정

한국 공업규격에 의한 분유 시험방법(1986)에 의하여 시료 10g을 24°C의 증류수 100 mL를 가해서 교반기로 3,000 rpm으로 90초간 교반 한 후 정지한다. 거품을 스폰으로 제거하고 5초간 잘 교반해서 그 중 50 mL를 특수 눈금이 달린 원추형 원심분리관에 넣어 750 rpm에서 5분간 원심분리한 후 상등액을 제거시킨다. 24°C의 증류수를 25 mL 넣은 후 흔들어 섞은 다음 다시 50 mL까지 증류수를 채운 후 흔들어 섞는다. 이것을 원심분리하여 수직으로 세워 침점된 양을 측정하였다.

마. Non-casein nitrogen(NCN)

시료 10 g을 정량하여 메스플라스크에 넣은 후 증류수 70 mL와 0.5 N-HCl을 가하여 pH 4.6으로 조정한다. 다음 다시 증류수를 가하여 100 mL가 되도록 하며, 잘 흔들어 혼합한 후 여과지로 여과하였다. 케이신을 여과한 여과액을 Kjeldahl 방법으로 정량하였다.

바. Non-protein nitrogen(NPN)

시료 20 g을 정량하여 메스플라스크에 넣고 12% Trichloroacetic acid(TCA)

70 mL을 가한 후 증류수로 100 mL가 되도록 채운 다음 잘 흔들어 혼합하여 여과지에 여과한 후 Kjeldahl방법으로 정량 하였다.

2. 연구수행 결과

가. 일반성분

본 실험에서 동결건조시스템으로 제조한 분유와 분무건조시스템으로 제조한 분유의 일반성분은 Table 2와 같다. 측정항목은 수분, 단백질, 지방, 유당, 회분으로 동결건조시스템으로 제조한 분유의 수분은 3.4%, 단백질은 41.7%, 지방은 26.8%, 유당은 24.1%, 회분은 4.1% 이었다. 분무건조시스템으로 제조한 분유의 수분은 3.3%, 단백질은 39.2%, 지방은 27.0%, 유당은 24.3%, 회분은 3.6% 이었다. 결국 두가지의 분유가 성분적인 면에서 큰 차이가 없었으므로 열처리가 일반성분에는 큰 영향을 미치지 않는다고 사료된다.

Table 2. Composition of milk powder¹⁾

	Moisture	Protein	Fat	Lactose	Ash
	(%)				
Freeze-dried milk powder	3.4 ^b	41.7 ^b	26.8 ^b	24.1 ^b	4.1 ^b
Spray-dried milk powder	3.3 ^b	39.2 ^b	27.0 ^b	24.3 ^b	3.6 ^b

¹⁾Means with column by the same letter are not significantly different (P<0.05).

나. 용해도 측정

용해도는 저장 상태에 기인하는데 ADMI(1071)에서는 산도와 용해도 지수를 0.15%, 0.5 mL로 정하고 있는 것으로 볼 때, 동결건조시스템으로 제조한 분유는 0.11%, 0.02 mL로 안정한 상태이나 분무건조시스템으로 제조한 분유는 0.19%, 0.17로 기준을 약간 초과하고 있다. 저장기간이 증가할수록 온도가 더 높을수록 용해도가 증가하는데, 이 요인으로는 유당이 형성되기 때문이다. 분유의 저장에

따른 물리적 변화로는 풍미 악화, 변색, 용해도의 저하 등을 들 수 있으나, 저장 온도가 10℃이하일 경우에는 용해도에 큰 변화가 없지만, 30℃이상에서 저장 시 용해도는 좋지 않다. 따라서 본 실험에서는 분유를 동결 건조 했을 시 분무 건조 때 보다 저장성이 우수하다고 사료된다.

다. Non-casein nitrogen(NCN), non-protein nitrogen(NPN)

분유를 저장시 table 3와 같이 총질소 casein nitrogen, whey protein nitrogen의 주요 변화는 큰 차이가 없었다. 분유는 저장 중 casein의 분해 산물인 proteose-peptone이 소량 증가하나 NPN은 장시간 저장 시 변화량이 작아 단백질의 강한 fragmentation은 발생하지 않았다.

Table 3. Effect of NCN, NPN in milk powder

Treatment	Time (weeks)	NCN (%)	NPN (%)
Freeze-dried milk powder	0	5.7	3.0
	3	5.8	2.9
	6	5.9	2.9
	9	6.0	2.9
	12	6.3	2.9
	15	6.9	2.8
Spray-dried mlk powder	0	5.6	3.1
	3	5.7	3.1
	6	5.9	3.1
	9	6.8	3.0
	12	6.9	2.9
	15	7.0	2.8

2절 동결건조 시스템으로 생산된 분유를 이용한 환원유의 특성 검사

1. 연구수행 방법

가. 동결건조 시스템으로 생산된 환원유의 제조

Fig. 3의 방법으로 PVTFD-100 동결건조기계로 만든 동결건조분유를 제조하였다. 이 때 PVTFD-100의 조건은 sample amount는 100kg, sample dimension은 15mm, initial temperature는 15°C, freezing time, final temperature와 freezing rate는 각각 4.90 hr, -35°C, 10.22°C/hr이다. Heating rate는 6°C/hr, final temperature는 30°C이며, drying time은 69.21 hr이다. 이렇게 만들어진 동결건조 분유는 고형분 함량이 11%가 되도록 85°C에서 환원유로 제조하였다.

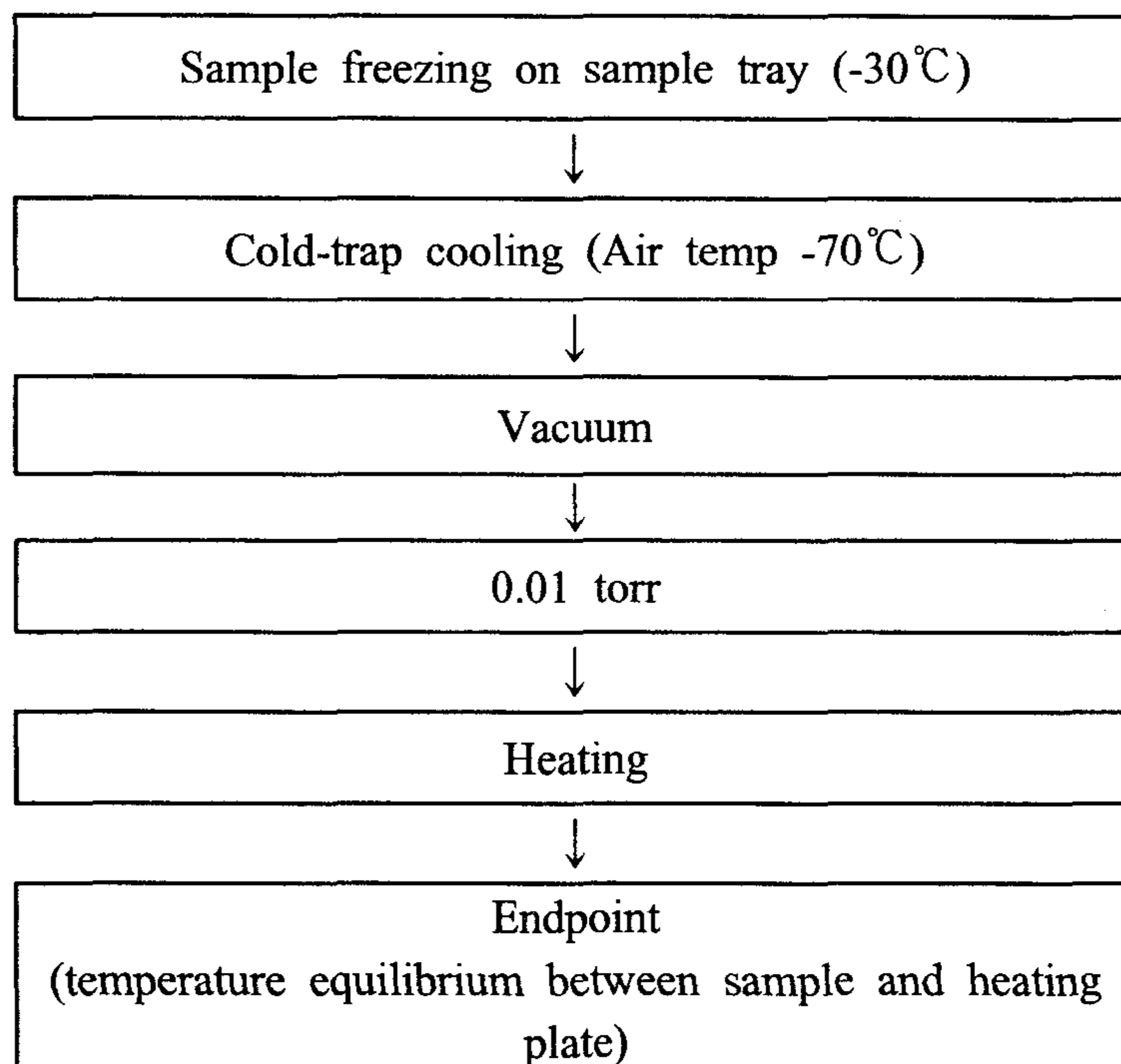


Fig. 3. Manufacturing procedure of freeze-drying milk powder.

나. 대조구용 환원유의 제조

대조구용 환원유는 (주)매일유업에서 전지 분유를 공급받은 후 고형분 함량이 11%가 되도록 85℃에서 환원유로 제조하였다.

다. 일반성분측정

환원유의 일반성분 분석은 조단백질, 조지방, 회분은 A.O.A.C. 방법에 따라 분석하였고, 가능한 빠른 시간 내에 고형분 함량을 산출하기 위해 건국대학교 실험실에서 자체 제작한 적외선 진공건조 시스템을 이용하였다. 유당의 분석은 환원유 10 g을 25 mL Vol. flask에 취하고 2-propanol 10 mL를 첨가하여 잘 혼합한 후, 2-propanol을 사용하여 25 mL로 조절한 후 상온에서 20분간 방치하고, 이를 452 ×g으로 10분간 원심분리하여 얻어진 상정액을 Whatman No. 542 여과지로 여과한 후, Sep-pak C18(Millipore Corporation, Milford, Mass. USA)로 재여과한 것을 시험용액으로 사용하여 HPLC로 분석하였다. 유당표준용액은 HPLC용 증류수에 유당 5 g을 첨가하고 위와 동일한 방법으로 전처리하여 5% 유당의 표준용액으로 사용하였으며, 분석에 사용된 HPLC의 조건은 Table 4와 같다.

Table 4. Instrument and working condition for quantitation of lactose analysis in reconstituted milk powder by HPLC

Instrument	:	Waters Co. USA HPLC
Column	:	Shodex Asahipak NH2P-50 4E, Japan (4.6 mmID × 250 mmL)
Detector	:	Refractive index detector (Shimadzu, RID-6A, Japan)
Mobile phase	:	acetonitrile + Water → 3 : 1 (v/v)
Injection volume	:	20 µl
Flow rate	:	1.0 mL/min

라. 색도 측정

색도 측정은 Hunter 색차계 (Minolta CT-310, Osaka, Japan)를 사용하였으며, 환원유를 4°C에 18일 동안 저장하면서 0, 6, 12, 18일의 색도를 측정하기 위하여 L, a, b values를 3회 측정하였다.

마. 지방 산화도 측정

지방산화도(thiobarbituric acid value : TBA)는 malonaldehyde양을 측정한 수치로 malonaldehyde는 산패취를 발생하는 반응의 부산물로 생성되며, 지방의 초기 산화단계에서 산화 정도를 측정하는 중요한 물질이다. 환원유 1 mL를 정량하여 glass centrifuge tube에 넣고 9 mL의 15%(w/v) TCA, 0.375%(w/v) 4,6-dihydropyrimidine-2-thiol, 그리고 0.25 N HCl을 가하여 잘 혼합한 후 15분 동안 water bath에서 boiling 하였다. 반응액을 즉시 실온(20°C)으로 냉각한 후 7,000 ×g에서 15분간 원심분리 하였다. 원심분리 후 투명한 pink-yellow color 상층액을 얻어 535 nm에서 흡광도를 측정하였다.

바. 단쇄 유리 지방산 정량 분석

환원유를 저장하는 동안(18일) 생성되는 단쇄유리지방산을 정량 분석하기 위한 실험방법은 다음과 같다. 불활성 alumina 19.2 g을 증류수 0.8 mL에 넣고 유리막대로 저어 2시간 방치하고, 환원유 1 mL을 test tube에 넣고 ethyl ether 5 mL, 4 N H₂SO₄ 0.1 mL, sodium sulfate 2.5 g을 차례로 넣어 vortex mixing 후 2시간 방치하였다. 이 용액에 hexane 5 mL을 혼합하여 vortex mixer하여 2,000 ×g에서 5분간 원심분리 하였다. Small glass chromatography column에 glass wool을 넣고 불활성 alumina 1 g을 넣었다. 위에서 만들어진 용액을 small glass chromatography column(ID : 5 mm, length : 15 cm)에 흘려주었다. Hexane-diethyl ether(1:1 v/v) 5 mL을 부어 이 과정을 2회 반복하였다. Alumina를 말린 후 10 mL test tube에 옮긴 후 6% formic acid와 diisopropyl ether 1 mL을 첨가하였다. 실온에서 2,000 ×g로 5분간 원심분리 하여 microreaction vessel에 포집하였으며, 이를 시험용액으로 하여 GC로 분석하였다.

Gas chromatography(GC)의 조건은 Table 5에서와 같이 실험하였다.

Table 5. Instrument and working condition for dissociation of free fatty acids in milk by gas chromatography

Instrument	:	Donam Instruments, INC, Seoul, Kor.
Column	:	HP-5 15 m × 0.53 mm i.d. Nukol fused silica capillary column(Supleco Inc., Bellefonte, PA, USA)
Carrier gas	:	Helium 30 mL/min Hydrogen gas 30 mL/min, Air gas 300 mL/min
Oven temp.	:	3 min/130°C 9 min/130°C→53 min/220°C
Injector temp.	:	250°C
Detector temp.	:	250°C
Detector	:	FID

사. 비타민 분석

수용성 비타민을 분석하기 위해 시료 0.5 mL를 50 mL Vol. flask에 취하여 mobile phase를 30 mL 넣어 20분 동안 sonication 한 후 mobile phase를 사용하여 50 mL로 조절하여 2,760 ×g로 20분간 원심분리하여 filtering한 것을 시험용액으로 사용하여 HPLC로 분석하였다. 분석 시 사용된 column은 수용성 Shodex column이고, detector는 254 nm UV detector(Shimazu, Japan)를 사용하였으며, injection volume은 10 µl로 하였다. Mobile phase는 triethylamine + MeOH + acetic acid / 0.005 M PIC B6(sodium hexanesulfonate) 2 L를 사용하였으며, HPLC의 조건은 Table 6와 같이 하여 분석하였다.

Table 6. Instrument and working condition for quantitation of free amino acids analysis in freeze-concentrated milk by HPLC

Instrument	:	Waters Co. USA HPLC
Column	:	Waters 10NH2(4.6 mmID × 250 mmL)
Detector	:	Waters 485 absorbance detector(245 nm)
Mobile phase	:	A solvent - ammonium acetate + water + acetonitril B solvent - water + acetonitril = 4 : 6(v/v)
Injection volume	:	20 µl
Flow rate	:	1.0 mL/min
Gradient table : Shimazu 680 gradient controller		
Time		%A %B
0		100 0
20		50 50
35		0 100
40		100 0
45		100 0

2. 연구수행 결과

가. 일반성분

본 실험에서 동결건조 시스템으로 제조 한 분유로 제조한 환원유의 일반성분의 측정 결과는 Table 7과 같다. 측정항목은 수분, 단백질, 지방, 유당, 회분으로 수분함량의 차이에 따라 모든 성분의 함량이 반비례적으로 변화하였다. Control이 되는 원유의 성분함량의 수분은 88.78%, 단백질은 2.57%, 지방은 4.50%, 유당은 5.10%, 회분은 1.15%이었다. 동결건조 시스템으로 제조 한 분유로 제조한 환원유의 수분함량은 85.18%, 단백질은 5.01%, 지방은 5.80%, 유당은 5.20%, 회분은 1.18%이었으며, 분무건조 시스템으로 제조 한 분유로 제조한 환원유의 수분함량은 83.59%, 단백질은 7.79%, 지방은 8.50%, 유당은 9.10%, 회분은 1.72%이므로 동결건조 시스템으로 제조 한 분유로 제조한 환원유의 수분함량은 원유보다 낮고 다른 성분들은 대부분 control 보다 높았지만 유의적 차이는 없었다. 이는 동

결건조 시스템으로 제조한 분유로 제조한 환원유도 일반 원유에 비해 크게 다르지 않음을 시사한다.

Table 7. Composition (%)¹⁾ of reconstituted milk

Treatment ²⁾	Moisture	Protein	Fat	Lactose	Ash
Control	88.78 ^b	4.57 ^b	4.50 ^b	5.10 ^b	1.15 ^b
Trt 1	85.18 ^b	5.01 ^b	5.80 ^b	5.20 ^b	1.18 ^b
Trt 2	83.59 ^c	6.79 ^a	5.50 ^a	9.10 ^a	1.72 ^a

¹⁾Means with column by the same letter are not significantly different (P<0.05).

²⁾Control, Raw milk; Trt 1, made by freeze-dried powder milk; Trt 2, made by spray-dried powder milk.

나. 색도

동결건조분유로 제조한 환원유와 분무건조분유로 제조한 환원유를 4°C에서 18일간 저장하였을 때 색깔의 변화를 알아보기 위해 Hunter 'L'(밝기), 'a'(녹색-적색), 'b'(청색-황색) value를 측정된 결과는 Table 8과 같다. 환원유의 색도는 열처리한 분무건조분유로 만든 환원유와 비열처리한 동결건조 분유에 있어 차이를 보였다. L-value의 경우 control은 저장 0일에서 18일까지 75.61~64.01의 분포로 측정되었고 18일 동안 0.13~0.67로 측정되었고 는 저장 0일에 70.12~65.21, 분무건조분유로 제조한 환원유는 저장 0일에 70.56~66.84로 색도의 차이가 동결건조분유로 제조한 환원유보다 색도 변화가 있었다. 또한 a-value의 경우 control은 18일 동안 -3.19~-3.14로 측정되었고, 동결건조분유로 제조한 환원유는 -3.01~-3.30으로 적색을 좀 더 띄는 것으로 나타났다. 색도 변화는 열처리의 유무에 따라 특징적 차이는 보이지만 저장기간이 경과함에 따라 비슷한 수치로 유의적 차이는 나타나지 않았다.

Table 8. Effect of color¹⁾ on reconstituted milk during storage at 4°C for 18 days

Storage period (day)	Treatment ²⁾	L-value	a-value	b-value
0	Control	75.61 ^a	-3.19 ^a	3.58 ^a
	Trt 1	70.12 ^a	-3.01 ^a	4.48 ^{ab}
	Trt 2	70.56 ^a	-3.18 ^a	3.85 ^a
6	Control	69.87 ^a	-3.01 ^a	3.48 ^a
	Trt 1	67.02 ^{ab}	-2.99 ^{ab}	3.48 ^a
	Trt 2	68.18 ^{ab}	-3.11 ^a	3.81 ^a
12	Control	65.51 ^{abc}	-2.98 ^a	3.54 ^a
	Trt 1	66.82 ^a	-2.83 ^{ab}	3.34 ^a
	Trt 2	67.48 ^a	-3.01 ^a	3.57 ^a
18	Control	64.01 ^{abc}	-3.14 ^a	3.51 ^a
	Trt 1	65.21 ^{ab}	-3.30 ^a	3.34 ^a
	Trt 2	66.84 ^a	-3.12 ^a	3.27 ^a

¹⁾Means with column by the same letter are not significantly different (P<0.05).

²⁾Control, Raw milk; Trt 1, made by freeze-dried powder milk; Trt 2, made by spray-dried powder milk.

다. 단쇄유리지방산

동결건조분유로 제조한 환원유와 분무건조분유로 제조한 환원유를 4°C에서 18일간 저장하는 동안 단쇄 유리지방산(short-chain free fatty acid, SCFFA)의 변화를 측정된 결과는 Table 9에 나타내었다. 단쇄 유리지방산은 C₄, C₆, C₈, C₁₀으로 각 성분들은 저장기간이 경과할수록 증가하였고, total SCFFA는 control의 경우 저장 0일째에 9.51 ppm에서 저장 18일째에 18.73 ppm으로 증가하였고, 동결건조분유로 제조한 환원유는 14.99 ppm에서 24.59 ppm, 분무건조분유로 제조한 환원유는 12.82 ppm에서 21.63 ppm으로 분무건조분유로 제조한 환원유가 같은 농축정도에서 동결건조분유로 제조한 환원유보다 단쇄 유리지방산의 함량이 낮

게 측정되었다.

Table 9. Concentration of short-chain free fatty acids in reconstituted milk during storage at 4°C for 18 days

Storage period (day)	Treatment ²⁾	SFFA concentration (ppm) ¹⁾				
		C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	Total
0	Control	3.20 ^c	1.66 ^d	1.28 ^c	3.37 ^b	9.51 ^c
	Trt 1	6.13 ^{ab}	2.47 ^c	1.70 ^b	4.69 ^{ab}	14.99 ^b
	Trt 2	5.05 ^b	2.20 ^c	1.99 ^b	3.58 ^b	12.82 ^{bc}
6	Control	3.20 ^c	1.66 ^d	1.28 ^c	3.37 ^b	9.51 ^c
	Trt 1	6.13 ^{ab}	2.47 ^c	1.70 ^b	4.69 ^{ab}	14.99 ^b
	Trt 2	5.05 ^b	2.20 ^c	1.99 ^b	3.58 ^b	12.82 ^{bc}
12	Raw milk	5.72 ^b	2.55 ^b	2.71 ^b	4.12 ^b	15.1 ^c
	Control 1	7.97 ^{ab}	4.08 ^a	3.50 ^a	5.88 ^a	21.43 ^{ab}
	Trt 1	6.86 ^{ab}	3.94 ^a	3.41 ^a	4.67 ^b	18.88 ^b
18	Raw milk	6.43 ^c	3.44 ^c	3.08 ^c	5.78 ^b	18.73 ^c
	Control 1	8.89 ^b	5.03 ^b	4.11 ^b	6.56 ^{ab}	24.59 ^b
	Trt 1	7.59 ^c	4.86 ^b	3.97 ^b	5.21 ^b	21.63 ^{bc}

¹⁾Means with column by the same letter are not significantly different (P<0.05)

²⁾Control, Raw milk; Trt 1, made by freeze-dried powder milk; Trt 2, made by spray-dried powder milk.

이와 같은 결과는 열처리가 유리지방산이 증가하는 경향을 보여주는 현상이다. 단쇄 유리지방산은 유제품에서 주요향미 성분으로 중요하며, 유리지방산이 우유의 산패취, 쓴맛, 불결한 냄새와 맛, 비누맛, 그리고 짧은맛 등의 향미에 영향을 줄때 우유 중의 triglyceride에 결합되어 있는 지방산이 가열처리에 의해 일부 분해되어 유리지방산으로 변화하는데, 단쇄 유리지방산은 우유 안에 소량 있으며

저장기간이 지남에 따라 혹은 온도가 높음에 따라 지방이 가수분해되어 유리지방산의 생성 및 off-flavor 생성 등의 품질저하를 가져오므로 그 양이 적어야 바람직하다고 하였다. 따라서 본 실험에서 동결건조분유로 제조한 환원유가 분무건조분유로 제조한 환원유는 보다 단쇄 유리지방산의 함량이 낮게 측정되었으므로 동결건조분유로 제조한 환원유가 분무건조분유로 제조한 환원유보다 품질이 더 양호하다고 사료된다.

라. 비타민

우유 내 비타민은 계절, 수유기간, 유전적 요인 및 가공공정 등에 영향을 받아 그 함량이 정확하게 알려져 있지 않으며 일반적으로 용액상태에서 비타민의 안정성은 용매의 pH, 산소, 빛, 금속과 그 밖의 다른 요소들에 의해 영향을 받는다. 그리고 우유의 일부 비타민이 가열처리에 의해 부분적으로 손실되는데 수용성 비타민은 지용성 비타민에 비해 불안정한 것으로 알려져 있다. 따라서 동결건조분유로 제조한 환원유와 분무건조분유로 제조한 환원유를 4℃에서 18일간 저장하는 동안 수용성 비타민을 측정하였는데 그 결과를 Table 10에 나타내었다. L-ascorbic acid의 경우 0일째에는 control이 3.65 ppm으로 측정되었고 동결건조분유로 제조한 환원유는 3.01 ppm, 분무건조분유로 제조한 환원유는 2.71 ppm으로 control 보다는 감소하였지만 열처리한 분무건조분유로 제조한 환원유 보다는 월등히 비타민 함량이 높아 비열처리 시 L-ascorbic acid가 안정하다는 것을 알 수 있었다. L-ascorbic acid는 건조 상태나 산성용액에서는 비교적 안정하며, 가공 및 저장 시에 비타민 중 가장 손실정도가 큰 것은 L-ascorbic acid로 저온 살균과정에서도 약 10~20%, UHT 처리과정에서는 25% 혹은 그 이상의 손실이 일어났으며 수용액에서는 열에 의해 쉽게 파괴된다고 보고하였으므로, 본 실험에서 열처리공정인 분무건조분유로 제조한 환원유의 L-ascorbic acid가 동결건조분유로 만든 환원유보다 더 많이 파괴된 것으로 사료된다.

Niacin의 경우에는 저장 18일 동안 측정한 결과 control은 1.28 ppm에서 1.10 ppm으로 감소하였고, 동결건조분유로 제조한 환원유는 1.14 ppm, 분무건조분유로 제조한 환원유는 0.97 ppm으로 열처리한 분무건조분유로 제조한 환원유 보다는 월등히 niacin 함량이 높아 비열처리 시 niacin이 안정하였으며 저장기간 동안에는 감소율은 크지 않았다.

Table 10. Concentration of water-soluble vitamins in reconstituted milk during storage at 4°C for 18 days

Storage period (day)	Treatment ²⁾	Water-soluble vitamins (ppm) ¹⁾			
		L-ascorbic acid	Niacin	Thiamin	Riboflavin
0	Control	3.65 ^a	1.28 ^a	0.31 ^a	1.27 ^a
	Trt 1	30.1 ^c	1.14 ^b	0.22 ^b	1.25 ^b
	Trt 2	2.71 ^b	0.96 ^b	0.20 ^b	0.45 ^b
6	Control	3.33 ^a	1.23 ^a	0.28 ^a	1.25 ^a
	Trt 1	3.00 ^c	1.09 ^{ab}	0.20 ^{ab}	1.21 ^a
	Trt 2	2.52 ^b	0.95 ^b	0.18 ^{ab}	0.41 ^b
12	Raw milk	3.08 ^a	1.10 ^a	0.21 ^a	1.25 ^a
	Control 1	2.92 ^c	1.03 ^a	0.17 ^{ab}	1.18 ^a
	Trt 1	2.29 ^b	0.89 ^b	0.15 ^b	0.38 ^b
18	Raw milk	2.62 ^a	1.10 ^a	0.16 ^a	1.19 ^a
	Control 1	2.87 ^c	0.97 ^{ab}	0.12 ^{ab}	1.16 ^a
	Trt 1	1.99 ^b	0.82 ^b	0.09 ^b	0.32 ^b

¹⁾Means with column by the same letter are not significantly different (P<0.05).

²⁾Control, Raw milk; Trt 1, made by freeze-dried powder milk; Trt 2, made by spray-dried powder milk.

Thiamin의 경우에는 저장 18일동안 측정된 결과 control은 0.31 ppm에서 0.16 ppm으로 감소하였고, 동결건조분유로 제조한 환원유는 0.22 ppm, 분무건조분유로 제조한 환원유는 0.20 ppm으로 thiamin 역시 다른 비타민들과 결과가 같았다. 일반적으로 thiamin은 가열살균 시 장시간 가열하면 분자 내에 있는 양쪽 고리구조와 메틸렌기 사이의 화학결합이 쉽게 끊어져 비타민으로서의 기능을 잃게 되지만, 식품 내의 thiamin은 식품조직에 의해 어느 정도까지는 보호될 수 있으며 단백질과의 결합을 통해 더욱 안정화될 수 있어 본 실험에서도 동결건조 분유로

제조한 환원유의 thiamin이 다른 비타민에 비하여 감소율이 가장 적은 것으로 사료된다.

Riboflavin의 경우 0일째에는 control이 1.27 ppm으로 측정되었고 동결건조 분유로 만든 환원유는 1.25 ppm, 분무건조 분유로 만든 환원유는 0.45 ppm으로 저장 18일까지 거의 같은 비율로 감소하였다. 결정화시킨 분말 형태의 riboflavin은 비교적 안정하지만 수용액상태에서는 자외선조사와 가시광선에 노출되는 것만으로도 일부 파괴되고 온도와 pH가 증가하면 파괴율이 높아져 동결건조 분유로 만든 환원유보다 분무건조 분유로 만든 환원유의 riboflavin이 더욱 감소한 것이라 사료된다. 그리고 저장기간 동안의 비타민 손실은 우유 속의 용존 산소량에 의하여 크게 좌우되는데 본 실험에서는 시료 보관시 밀봉하지 않아 산소에 직접 접촉되었기 때문에 더욱 손실이 일어났다고 사료된다.

3절 동결건조 시스템으로 생산된 분유를 이용한 요구르트의 특성 검사

1. 연구수행 방법

가. 동결건조 시스템으로 생산된 요구르트의 제조

Fig. 4의 방법으로 PVTFD-100 동결건조기계로 만든 동결건조분유를 제조하였다. 이 때 PVTFD-100의 조건은 sample amount는 100 kg, sample dimension은 15 mm, initial temperature는 15°C, freezing time, final temperature와 freezing rate는 각각 4.90 h, -35°C, 10.22°C/h이다. Heating rate는 6°C/h, final temperature는 30°C이며, drying time은 69.21 h이다. 이렇게 만들어진 동결 건조 분유는 고형분 함량이 11%가 되도록 85°C에서 환원유로 제조한 후 fig. 5와 같이 요구르트를 제조 하였다.

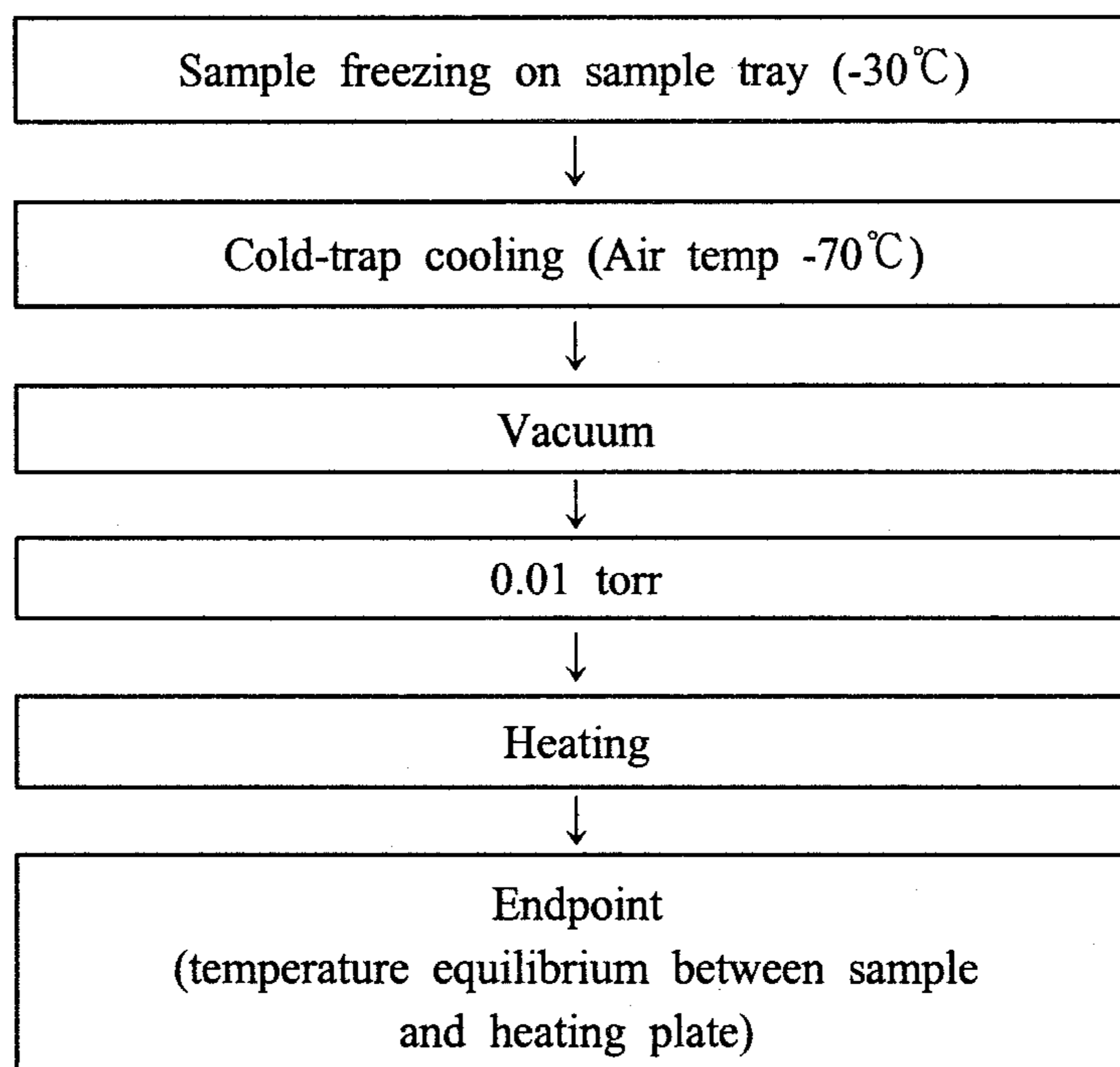


Fig. 4. Manufacturing procedure of freeze-drying milk powder.

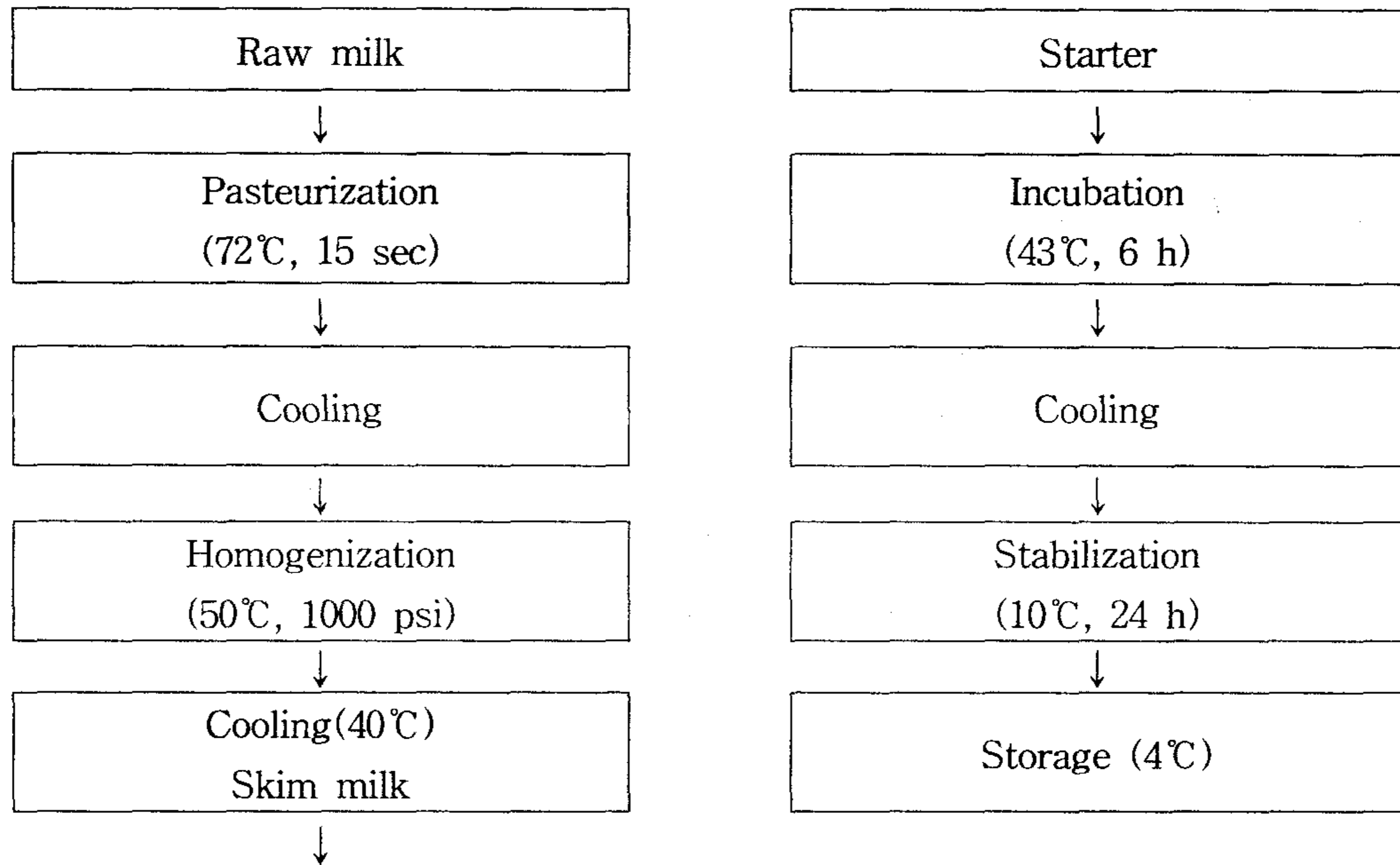


Fig. 5. Schematic diagrams of yogurt.

나. 대조구용 요구르트의 제조

대조구용 환원유는 (주)매일유업에서 전지 분유를 공급받은 후 고형분 함량이 11%가 되도록 85°C에서 환원유로 제조한 후 가의 fig. 1과 같이 요구르트를 제조하였다.

다. 일반성분측정

요구르트의 일반성분 분석은 조단백질, 조지방, 회분은 A.O.A.C. 방법에 따라 분석하였고, 가능한 빠른 시간 내에 고형분 함량을 산출하기 위해 건국대학교 실험실에서 자체 제작한 적외선 진공건조 시스템을 이용하였다. 유당의 분석은 환원유 10 g을 25 mL Vol. flask에 취하고 2-propanol 10 mL를 첨가하여 잘 혼합한 후, 2-propanol을 사용하여 25 mL로 조절한 후 상온에서 20분간 방치하고, 이를 452 ×g으로 10분간 원심분리하여 얻어진 상정액을 Whatman No. 542 여과지로 여과한 후, Sep-pak C18(Millipore Corporation, Milford, Mass. USA)로 재

여과한 것을 시험용액으로 사용하여 HPLC로 분석하였다. 유당표준용액은 HPLC 용 증류수에 유당 5 g을 첨가하고 위와 동일한 방법으로 전처리하여 5% 유당의 표준용액으로 사용하였으며, 분석에 사용된 HPLC의 조건은 Table 11과 같다.

Table 11. Instrument and working condition for quantitation of lactose analysis in reconstituted milk powder by HPLC

Instrument	:	Waters Co. USA HPLC
Column	:	Shodex Asahipak NH2P-50 4E, Japan (4.6 mmID × 250 mmL)
Detector	:	Refractive index detector (Shimadzu, RID-6A, Japan)
Mobile phase	:	acetonitrile + Water → 3 : 1(v/v)
Injection volumn	:	20 µL
Flow rate	:	1.0 mL/min

라. 색도측정

색도측정은 Hunter 색차계(Minolta CT-310, Osaka, Japan)를 사용하였으며, 요구르트를 4℃에 18일동안 저장하면서 0, 6, 12, 18일의 색도를 측정하기 위하여 L, a, b values를 3회 측정하였다.

마. 단쇄 유리 지방산 정량 분석

요구르트를 저장하는 동안(18일) 생성되는 단쇄유리지방산을 정량 분석하기 위한 실험방법은 다음과 같다. 불활성 alumina 19.2 g을 증류수 0.8 mL에 넣고 유리막대로 저어 2시간 방치하고, 농축유 1 mL을 test tube에 넣고 ethyl ether 5 mL, 4 N H₂SO₄ 0.1 mL, sodium sulfate 2.5 g을 차례로 넣어 vortex mixing 후

2시간 방치하였다. 이 용액에 hexane 5 mL을 혼합하여 vortex mixer하여 2,000 ×g에서 5분간 원심분리 하였다. Small glass chromatography column에 glass wool을 넣고 불활성 alumina 1 g을 넣었다. 위에서 만들어진 용액을 small glass chromatography column (ID : 5 mm, length : 15 cm) 에 흘려주었다. hexane-diethyl ether(1:1 v/v) 5 mL을 부어 이 과정을 2회 반복하였다. alumina를 말린 후 10 mL test tube에 옮긴 후 6% formic acid와 diisopropyl ether 1 mL을 첨가하였다. 실온에서 2,000 ×g로 5분간 원심분리 하여 microreaction vessel에 포집하였으며, 이를 시험용액으로 하여 GC로 분석하였다. Gas chromatography(GC)의 조건은 Table 12에서와 같이 실험하였다.

Table 12. Instrument and working condition for dissociation of free fatty acids in milk by gas chromatography

Instrument	:	Donam Instruments, INC, Seoul, Kor.
Column	:	HP-5 15 m × 0.53 mm i.d. Nukol fused silica capillary column(Supleco Inc., Bellefonte, PA, USA)
Carrier gas	:	Helium 30 mL/min Hydrogen gas 30 mL/min, Air gas 300 mL/min
Oven temp.	:	3 min/130°C 9 min/130°C→53 min/220°C
Injector temp.	:	250°C
Detector temp.	:	250°C
Detector	:	FID

바. 유리 아미노산 정량 분석

요구르트의 유리아미노산을 측정하기 위해 A.O.A.C. 방법을 이용하여 실험하였다. 시료 3 mL에 동량의 16% trichloroacetic acid를 가하여 15분간 진탕한 후 냉각하고, 990 ×g, 20°C에서 15분간 원심 분리하여 상등액 2 mL을 둥근 바닥 플라스크에 취하여 감압 건조 하였다. PTC화 시약(ethanol : water :

trichloroacetic acid : PITC = 7 : 1 : 1 : 1) 40 μ L를 가해 vortex mixing하여 실온에서 20분 간 방치한 후 감압 건조 하였다. 여기에 A solvent(ammonium acetate 0.77% + acetonitril 5% + water, pH 6) 1 mL를 넣어 용해한 것을 effendorf tube에 넣어 1770 \times g으로 10분 원심 분리하여 얻어낸 상층액을 filtering(pore size 0.45 μ m)하여 시험용액으로 사용하였다. 유리아미노산 분석은 Table 13과 같은 조건으로 HPLC를 사용하여 분석하였다.

Table 13. Instrument and working condition for quantitation of free amino acids

Instrument	:	Waters Co. USA HPLC	
Column	:	GROM-SIL 100 ODS-S FE, 5 μ m Säule 250 \times 4.6 mm	
Detector	:	Water 486 Tunable Absorbance detector	
Mobile phase	:	Solvent A : (0.1 M ammonium acetate buffer pH 6.0 : acetonitrile = 95 : 5) Solvent B : (distilled water : acetonitrile = 2 : 3)	
Injection volume	:	50 μ L	
Flow rate	:	1.0 mL/min	
Gradient table	:	Waters 600 controller	
min	A	B	Curve
Initial	100	0	*
0.01	100	0	6
20.00	50	50	6
35.00	0	100	6
40.00	100	0	6
45.00	100	0	6

2. 연구수행 결과

가. 일반성분

본 실험에서 동결건조 시스템으로 제조 한 분유로 제조한 요구르트의 일반성분의 측정 결과는 Table 14와 같다. 측정항목은 수분, 단백질, 지방, 유당, 회분으로 수분함량의 차이에 따라 모든 성분의 함량이 반비례적으로 변하였다. Control 이 되는 요구르트의 성분함량의 수분은 78.78%, 단백질은 4.17%, 지방은 0.98%, 유당은 5.45%, 회분은 1.05%였다. 동결건조 시스템으로 제조 한 분유로 제조한 요구르트의 수분함량은 75.21%, 단백질은 3.41%, 지방은 0.88%, 유당은 5.56%, 회분은 1.08%이었으며, 분무건조 시스템으로 제조 한 분유로 제조한 요구르트의 수분함량은 74.34%, 단백질은 4.11%, 지방은 0.71%, 유당은 6.10%, 회분은 1.02%이므로 동결건조 시스템으로 제조 한 분유로 제조한 요구르트의 수분함량은 원유보다 낮고 다른 성분들은 대부분 control 보다 높았지만 유의적 차이는 없었다. 이는 동결건조 시스템으로 제조 한 분유로 제조한 요구르트도 일반 요구르트에 비해 크게 다르지 않음을 시사한다.

Table 14. Composition (%)¹⁾ of yogurt

Treatment ²⁾	Moisture	Protein	Fat	Lactose	Ash
Control	77.78 ^b	4.17 ^b	0.98 ^b	5.45 ^b	1.05 ^b
Trt 1	75.21 ^b	3.41 ^b	0.88 ^b	5.56 ^b	1.08 ^b
Trt 2	74.34 ^c	4.11 ^a	0.70 ^a	6.10 ^a	1.02 ^a

¹⁾Means with column by the same letter are not significantly different (P<0.05).

²⁾Control, made by raw milk; Trt 1, made by freeze-dried powder milk, Trt 2, made by spray-dried powder milk.

나. 색도

동결건조분유로 제조한 요구르트와 분무건조분유로 제조한 요구르트를 4℃에서 18일간 저장하였을 때 색깔의 변화를 알아보기 위해 Hunter 'L'(밝기), 'a'(녹색-적색), 'b'(청색-황색) value를 측정된 결과는 Table 15와 같다.

Table 15. Effect of color¹⁾ on yogurt during storage at 4℃ for 18 days

Storage period (day)	Treatment ²⁾	L-value	a-value	b-value
0	Control	65.61 ^a	-3.12 ^a	4.58 ^a
	Trt 1	60.12 ^a	-3.00 ^a	5.48 ^{ab}
	Trt 2	60.56 ^a	-3.00 ^a	4.85 ^a
6	Control	64.87 ^a	-3.12 ^a	4.48 ^a
	Trt 1	59.02 ^{ab}	-2.00 ^{ab}	4.48 ^a
	Trt 2	59.18 ^{ab}	-3.59 ^a	4.81 ^a
12	Control	64.51 ^{abc}	-2.12 ^a	4.54 ^a
	Trt 1	59.82 ^a	-2.91 ^{ab}	4.34 ^a
	Trt 2	59.48 ^a	-3.59 ^a	4.57 ^a
18	Control	63.01 ^{abc}	-3.12 ^a	4.51 ^a
	Trt 1	58.21 ^{ab}	-3.11 ^a	4.34 ^a
	Trt 2	58.84 ^a	-3.11 ^a	4.27 ^a

¹⁾Means with column by the same letter are not significantly different (P<0.05).

²⁾Control, made by raw milk; Trt 1, made by freeze-dried powder milk, Trt 2, made by spray-dried powder milk.

요구르트의 색도는 열처리한 분무건조분유로 만든 요구르트와 비열 처리한 동결건조 분유에 있어 차이를 보였다. L-value의 경우 control은 저장 0일에서 18일까지 65.61~63.01의 분포로 측정되었고 동결건조분유로 제조한 요구르트는 18일 동안 60.12~58.21로 측정되었고 분무건조분유로 제조한 요구르트는 저장 0일에 60.56~58.84, 분무건조분유로 제조한 요구르트는 저장 0일에 70.56~66.84로 색도의 차이가 동결건조분유로 제조한 요구르트보다 색도 변화가 있었다. 또한 a-value의 경우 control은 18일 동안 -3.12~-3.12로 시간이 지나도 동일하게 측정되었고, 동결건조분유로 제조한 요구르트는 -3.00~-3.11으로 적색을 좀 더 띄는 것으로 나타났다. 색도 변화는 열처리의 유무에 따라 특징적 차이는 보이지만 저장기간이 경과함에 따라 비슷한 수치로 유의적 차이는 나타나지 않았다.

다. 단쇄유리지방산

동결건조분유로 제조한 요구르트와 분무건조분유로 제조한 요구르트를 4℃에서 18일간 저장하는 동안 단쇄 유리지방산(short-chain free fatty acid, SCFFA)의 변화를 측정한 결과는 Table 16에 나타내었다. 단쇄 유리지방산은 C₄, C₆, C₈, C₁₀으로 각 성분들은 저장기간이 경과할수록 증가하였고, total SCFFA는 control의 경우 저장 0일째에 10.3 ppm에서 저장 18일 째에 18.7 ppm으로 증가하였고, 동결건조분유로 제조한 요구르트는 10 ppm에서 17 ppm, 분무건조분유로 제조한 요구르트는 10.9 ppm에서 26.1 ppm으로 분무건조분유로 제조한 요구르트가 같은 농축도에서 동결건조분유로 제조한 요구르트보다 단쇄 유리지방산의 함량이 낮게 측정되었다. 이와 같은 결과는 열처리가 유리지방산이 증가하는 경향을 보여주는 현상이다. 단쇄 유리지방산은 유제품에서 주요향미 성분으로 중요하며, 유리지방산이 요구르트의 산패취, 쓴맛, 불결한 냄새와 맛, 비누맛, 그리고 짧은 맛 등의 향미에 영향을 줄때 요구르트 중의 triglyceride에 결합되어 있는 지방산이 가열처리에 의해 일부 분해되어 유리지방산으로 변화하는데, 단쇄 유리지방산은 요구르트 안에 소량 있으며 저장기간이 지남에 따라 혹은 온도가 높음에 따라 지방이 가수 분해되어 유리지방산의 생성 및 off-flavor 생성 등의 품질저하를 가져오므로 그 양이 적어야 바람직하다고 하였다. 따라서 본 실험에서 동결건조분유로 제조한 요구르트가 분무건조분유로 제조한 요구르트는 보다 단쇄유리지방산의 함량이 낮게 측정되었으므로 동결건조분유로 제조한 요구르트가 분무

건조분유로 제조한 요구르트 품질이 더 양호하다고 사료된다.

Table 16. Concentration of short-chain free fatty acids in yogurt during storage at 4°C for 18 days

Storage period (day)	Treatment ²⁾	SFFA concentration (ppm) ¹⁾				
		C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	Total
0	Control	2.8 ^c	2.1 ^d	1.2 ^c	4.2 ^b	10.3 ^c
	Trt 1	3.5 ^{ab}	1.2 ^c	1.0 ^b	4.3 ^{ab}	10 ^b
	Trt 2	3.8 ^b	2.6 ^c	1.3 ^b	3.2 ^b	10.9 ^{bc}
6	Control	4.9 ^c	3.7 ^d	1.8 ^c	3.3 ^b	13.7 ^c
	Trt 1	3.7 ^{ab}	2.5 ^c	1.8 ^b	4.1 ^{ab}	12.1 ^b
	Trt 2	6.6 ^b	5.0 ^c	2.1 ^b	5.9 ^b	19.6 ^{bc}
12	Raw milk	5.8 ^b	3.6 ^b	2.6 ^b	4.1 ^b	16.1 ^c
	Control 1	4.0 ^{ab}	2.7 ^a	2.7 ^a	5.0 ^a	14.4 ^{ab}
	Trt 1	6.9 ^{ab}	4.6 ^a	2.7 ^a	5.7 ^b	19.9 ^b
18	Raw milk	5.7 ^c	3.5 ^c	3.0 ^c	6.5 ^b	18.7 ^c
	Control 1	4.5 ^b	3.3 ^b	3.2 ^b	6.0 ^{ab}	17 ^b
	Trt 1	8.6 ^c	7.6 ^b	3.6 ^b	6.3 ^b	26.1 ^{bc}

¹⁾Means with column by the same letter are not significantly different (P<0.05).

²⁾Control, made by raw milk; Trt 1, made by freeze-dried powder milk, Trt 2, made by spray-dried powder milk.

4절 동결건조 시스템으로 생산 된 분유를 이용한 cream cheese 제조 및 품질 특성 연구

1. 연구수행 방법

가. 동결건조 시스템으로 생산 된 분유를 이용한 cream cheese의 제조

Fig. 6의 방법으로 PVTFD-100 동결건조기계로 만든 동결건조분유를 이용하여 fig. 7의 방법으로 크림치즈를 제조한다. 이 때 PVTFD-100의 조건은 sample amount가 100 kg, sample dimension은 15 mm, initial temperature는 15°C, freezing time, final temperature와 freezing rate는 각각 4.90 h, -35°C, 10.22°C/h이다. Heating rate는 6°C/h, final temperature는 30°C이며, drying time은 69.21 h이다.

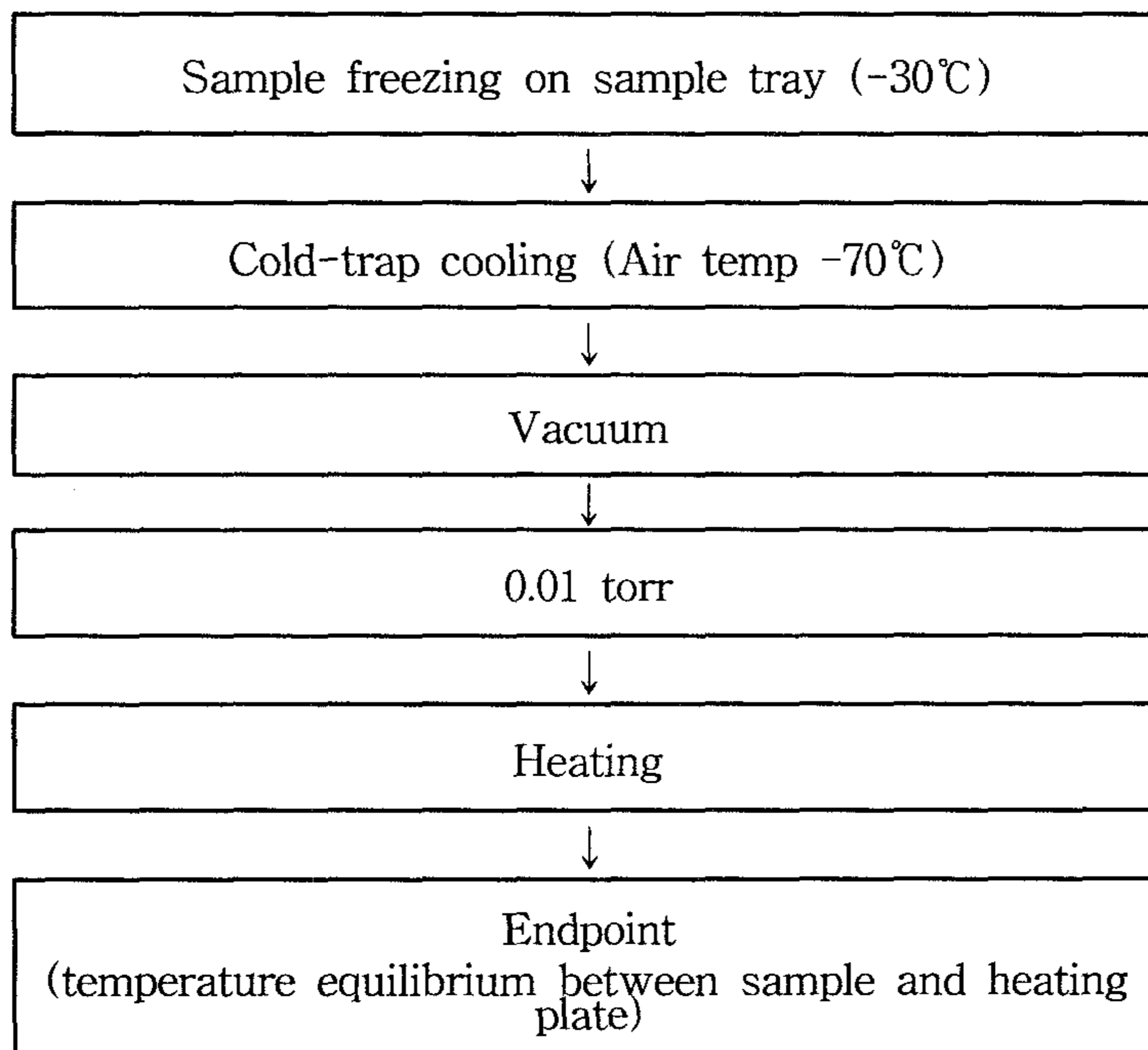


Fig. 6. Manufacturing procedure of freeze-drying milk powder.

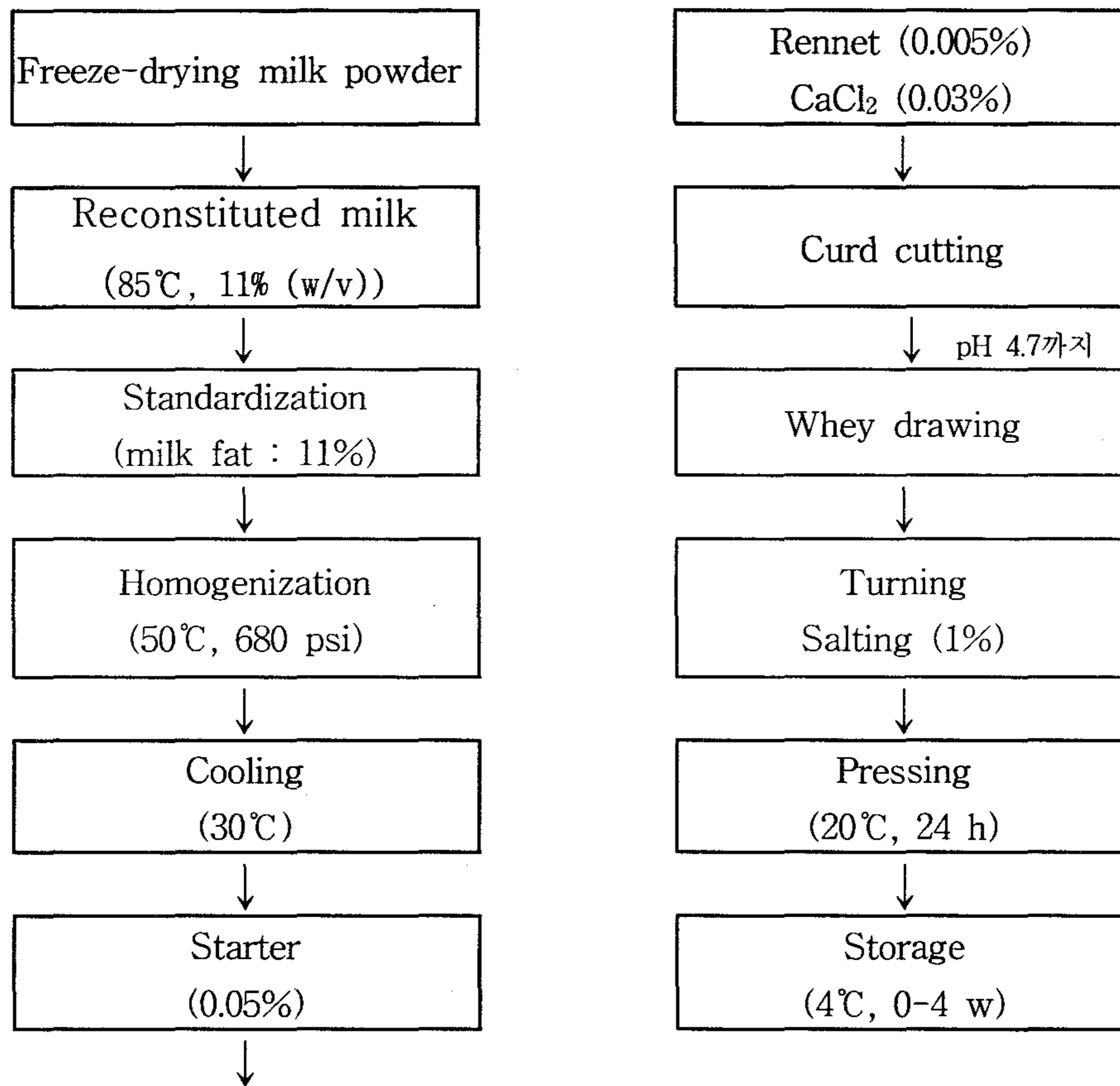


Fig. 7. Schematic of cream cheese.

나. 대조구용 cream cheese의 제조

실험에 사용된 분무건조분유로 제조한 분유로 만든 cream cheese는 (주)매일 유업에서 분무건조분유를 공급받아 유지방 함량이 11%가 되게 크림으로 표준화하여 제조하였다. 본 실험에서 cream cheese의 제조는 거의 fig. 6와 같으며, 이를 상세하게 설명하면 다음과 같다. 분무건조분유를 유지방 11%로 표준화시킨 후 50°C에서 680 psi 압력으로 균질하였다. 30°C로 냉각시켜 0.05%의 starter culture와 0.005%의 rennet을 첨가하여 저어 준 후 0.03%의 CaCl₂를 넣고 1시간 방치 한 후에 cutting knife로 가로, 세로 각각 1번씩 절단하고 30°C에서 pH 4.7이 될 때까지 약 9시간동안 방치하였다. pH 4.7이 되었을 때 더 이상의 젖산균의 증식을 억제하기 위해 45°C에서 20분간 열처리를 하고 whey를 방출한 후에 각

각 1시간, 2시간 되는 때에 turning한 후 28℃에서 4시간 동안 방치하였다. 24시간 동안 20℃에서 overnight하고, 1% 가염 후, 4℃에서 4주간 저장하였다.

다. 일반성분측정

일반성분 분석으로는 수분, 회분, 조단백질(Kjeldahl 방법), 조지방(Gerber방법)이 있다. 회분, 조단백질, 조지방은 A.O.A.C.방법에 따랐으며, 수분함량 측정은 건국대학교 실험실에서 자체 제작한 적외선 진공건조 시스템을 이용하였다. 적외선 진공건조시스템은 아크릴 진공 챔버 내에 적외선 lamp(220 V, 250 W)를 장착하였고 lamp로부터 150 mm 떨어진 바닥에 sample tray(∅ 55 mm × 22 mm, 알루미늄)를 고정시켰다. 진공도는 0.3 Torr였고, 증발되는 수증기는 -70℃로 고정된 cold trap에 포집되도록 하였다. Sample tray 내부에는 cotton(100%) sheet를 장착 후 2 mL 시료를 정량 하였으며, 본 시스템을 통한 건조 시간은 30 min 정도였다. 총 고형분 함량(total solid, TS)은 가열 전(W₂)과 후(W₁)의 무게를 측정하여 다음의 계산식에 의하여 구하였다.

$$TS (\%) = \frac{W_1}{W_2} \times 100 \dots\dots\dots \text{eq. 6}$$

라. 비중 측정

비중 측정은 비중병을 잘 세척하고, 건조한 후 무게를 정확하게 측정한 것에 한번 끓여서 측정온도보다 2~5℃낮은 온도로 냉각한 물을 비중병에 채우고(W_c), 뚜껑 또는 온도계를 끼고 항온수조에 넣어 규정온도 ±0.2℃로 하여 5분간 방치한 후 꺼내어 비중병을 건조시켜 무게(W_b)를 측정하였다. 시료를 비중병에 채우고 위와 같은 방법으로 무게(W_a)를 측정하였고 계산식은 다음과 같다.

$$\text{비중} = \frac{W_a - W_b}{W_c - W_b} \dots\dots\dots \text{eq. 7}$$

마. 점도 측정

점도는 회전식 점도계를 이용하여 측정하였으며, 방법은 다음과 같다. 시료 50 mg을 sample container에 넣고 spindle 1을 점도계(VISCO STAR-L, J.P. Selecta S.A., Spain)에 장착 후 200 rpm, 5°C에서 점도를 측정하였다. 점도는 최소 3회 반복을 실시하였다.

바. 색도 측정

Cream cheese의 색도는 Color meter(Minolta, CF2110, Japan)를 이용하여 명도(L-value), 적색도(a-value), 황색도(b-value)를 측정하였으며, 이 때 사용된 calibration plate는 L-value 97.83, a-value -0.43, b-value 1.98을 나타내는 백색 표준판을 사용하였다. 시료의 총체적인 색의 차이를 나타내는 ΔE (total color difference)의 값은 다음의 식을 통해 나타내었다.

$$\Delta E(\text{total color difference}) = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \dots\dots\dots \text{eq. 8}$$

사. 지방 산화도 측정

Cream cheese의 지방산화도를 측정하기 위하여 시료 1 mg를 정량하여 glass centrifuge tube에 넣고 9 mL의 15%(w/v) TCA, 0.375%(w/v) 4, 6-dihydroxypyrimidine-2-thiol, 그리고 0.25 N HCl을 가하여 잘 혼합한 후 15분 동안 water bath에서 boiling 하였다. 반응액을 즉시 실온(20°C)으로 냉각한 후 7,000 ×g에서 15분간 원심분리한 후 투명한 pink-yellow color 상층액을 얻어 535 nm에서 흡광도를 측정하였다

2. 연구수행 결과

가. 일반성분 측정

동결건조분유로 제조한 cream cheese 일반성분의 분석결과를 분무건조분유로

제조한 cream cheese와 같이 Table 17에 나타내었다. 수분함량은 control이 55.95%였고, 동결건조분유로 제조한 cream cheese는 57.14%, 분무건조분유로 제조한 cream cheese는 56.02%였다. 조지방은 control이 33.05%였고, 동결건조분유로 제조한 cream cheese는 32.72%, 분무건조분유로 제조한 cream cheese는 33.12%였다. 따라서 일반성분의 정량적 분석결과 control과 분무건조분유로 제조한 cream cheese와 분무건조분유로 제조한 cream cheese의 일반성분의 차이가 크지 않아 분무건조분유로 제조한 유제품일 경우에도 품질적 차이가 크지 않다고 사료된다.

Table 17. Mean chemical composition of cream cheese

Component (%) ¹⁾	Control ²⁾	Trt. 1 ³⁾	Trt. 2 ⁴⁾
Moisture	55.95 ^a	57.14 ^a	56.02 ^a
Fat	33.05 ^a	32.72 ^a	33.12 ^a
Protein	8.46 ^a	8.31 ^a	7.97 ^a
Yield	33.0 ^a	34.8 ^a	35.2 ^a

¹⁾Means within horizontal by the same letter are not significantly different ($P < 0.05$).

²⁾Control : made by raw milk.

³⁾Trt. 1 : made by freeze-dried powder milk.

⁴⁾Trt 2 : made by spray-dried powder milk.

나. 비중

Cream cheese의 비중을 측정 한 결과를 Table 18에 나타내었다. cream cheese 제조시 사용된 원료 분유는 1.028%로써 분유의 비중 범위인 1.027~1.035%에 속하였지만 평균인 1.032%보다는 낮게 나타났다. 동결건조로분유로 만든 cream cheese의 결과 분무건조로 제조한 cream cheese 보다는 비중이 증가하였지만 유의적인 차이는 없었다.

Table 18. Effect of concentration process on the change in specific gravity of cream cheese

Treatment ¹⁾	Specific gravity ²⁾
Control	1.068 ^b
Trt. 1	1.072 ^a
Trt. 2	1.071 ^a

¹⁾Control, made by raw milk; Trt 1, made by freeze-dried powder milk, Trt 2, made by spray-dried powder milk.

²⁾Means within column by the same letter are not significantly different ($P < 0.05$).

다. 점도

Cream cheese의 물성을 측정하기 위하여 hardness, cohesiveness, elasticity, gumminess를 측정하였으며, 그 결과는 Table 19에 나타내었다. Control cream cheese의 hardness는 0주에는 2669.1에서 4주에는 2311.4으로 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 동결건조 분유로 만든 cream cheese의 경우에서도 숙성 0주에는 2137.5에서 숙성 4주에는 1900.1로 감소되었지만 분무건조분유로 만든 cream cheese보다는 높았다. 응집성(cohesiveness)의 경우 동결건조 분유로 만든 cream cheese의 경우 저장기간이 지날수록 증가하였으며 control보다 높은 경향을 나타내었다. 분무건조 분유로 만든 cream cheese의 gumminess는 저장기간 동안 거의 변화가 없었으며, 동결건조 분유로 만든 cream cheese는 분무건조 분유로 만든 cream cheese에 비해 수치가 낮았으나 변화 경향을 유사했다. 본 실험에서는 동결건조 분유로 만든 cream cheese 응집성이 저장 기간 동안 변함이 없고 그 수치가 높은 것으로 보아 저장기간을 길게 하였을 때도 처음의 조직과 거의 차이가 없을 것으로 예측 된다.

Table 19. Texture properties¹⁾ of cream cheese in storage at 4°C for 4 weeks

Treatment ²⁾	Storage period (wk)	Hardness	Cohesiveness	Elasticity	Gumminess
Control	0	2669.1 ^a	60.5 ^{ab}	82.0 ^a	28.6 ^a
	1	2589.3 ^a	61.1 ^{ab}	78.3 ^{ab}	28.2 ^a
	2	2500.7 ^{ab}	62.3 ^{ab}	71.9 ^{ab}	27.5 ^{ab}
	3	2410.2 ^{ab}	62.9 ^a	66.7 ^{abc}	26.9 ^{ab}
	4	2311.4 ^{abc}	63.5 ^a	60.1 ^{abc}	26.3 ^{ab}
Trt. 1	0	2137.5 ^a	77.4 ^a	84.2 ^a	34.1 ^{ab}
	1	2055.1 ^{ab}	78.0 ^{ab}	80.4 ^a	33.8 ^{ab}
	2	2050.1 ^{ab}	78.6 ^{ab}	75.2 ^a	31.0 ^b
	3	1997.3 ^{abc}	79.2 ^{ab}	72.0 ^a	28.9 ^b
	4	1900.1 ^{abc}	80.1 ^a	67.5 ^a	26.6 ^b
Trt. 2	0	1947.1 ^a	78.9 ^a	87.3 ^a	35.9 ^a
	1	1880.3 ^{ab}	79.8 ^a	81.6 ^a	34.8 ^a
	2	1827.2 ^{ab}	81.0 ^a	76.4 ^a	33.6 ^{ab}
	3	1758.5 ^{ab}	82.4 ^a	73.2 ^a	32.5 ^{ab}
	4	1701.1 ^{ab}	83.0 ^a	68.9 ^a	31.4 ^{ab}

¹⁾Means with column by the same letter are not significantly different (P<0.05).

²⁾Control, made by raw milk; Trt 1, made by freeze-dried powder milk, Trt 2, made by spray-dried powder milk.

라. 색도

동결건조 분유로 만든 cream cheese의 저장 기간에 따른 색의 변화를 알아보

기 위해 Hunter 'L'(밝기), 'a'(적색-녹색), 'b'(황색-청색)값을 측정한 결과는 Table 20과 같다. Control cream cheese의 L-값은 75.72이었고, 동결건조 분유로 만든 cream cheese의 L-값은 72.21이었으며 분무건조 분유로 만든 cream cheese의 L-값은 71.69였다. 동결건조 분유로 만든 cream cheese의 L-값은 저장기간이 지나면서 감소해 69.12가 되었으나 분무건조 분유로 만든 cream cheese의 변화량은 71.69에서 68.12로 변화한 값보다는 적었다. 또한 redness를 나타내는 a-value의 경우 control cream cheese의 경우는 -3.19에서 4주후에는 -2.52가 되었다. 동결건조 분유로 만든 cream cheese는 -3.01에서 -2.82로 변화하였으며, 분무건조 분유로 만든 cream cheese는 -3.05에서 -3.00으로 변화했다. 세 가지 모두 유의적인 차이가 없는 것으로 보아 분유 제조사의 열처리의 유무가 cream cheese 제조시 색도에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료 된다.

Table 20. Effect of concentration process on the change in color¹⁾ of cream cheese in storage at 4°C for 4 weeks

Treatment ²⁾	Time (day)	L-value	a-value	b-value
control	0	75.72 ^a	-3.19 ^a	3.58 ^a
	1	73.21 ^a	-3.13 ^a	3.48 ^a
	2	70.26 ^a	-2.87 ^a	3.21 ^a
	3	70.12 ^a	-2.64 ^a	3.11 ^a
	4	70.04 ^a	-2.52 ^a	3.08 ^a
Trt 1	0	72.21 ^a	-3.01 ^a	4.28 ^a
	1	71.23 ^a	-2.97 ^a	3.52 ^a
	2	69.51 ^a	-2.85 ^a	3.26 ^a
	3	69.26 ^a	-2.85 ^a	3.21 ^a
	4	69.12 ^a	-2.82 ^a	3.17 ^a
Trt 2	0	71.69 ^a	-3.05 ^a	4.25 ^a
	1	69.01 ^a	-3.01 ^a	3.80 ^a
	2	68.82 ^a	-3.11 ^a	3.64 ^a
	3	68.16 ^a	-3.10 ^a	3.51 ^a
	4	68.12 ^a	-3.00 ^a	3.31 ^a

¹⁾Means with column by the same letter are not significantly different (P<0.05).

²⁾Control, made by raw milk; Trt 1, made by freeze-dried powder milk, Trt 2, made by spray-dried powder milk.

마. 지방산화도

지방산화도(thiobarbituric acid value ; TBA)는 malonaldehyde양을 측정한 수치로 malonaldehyde는 산패취를 발생하는 반응의 부산물로 생성되며, 지방의 초기산화단계에서 산화정도를 측정하는 중요한 물질이다. 세가지 종류의 cream cheese의 지방산화도 측정결과는 control cheese는 0.081이었고, 동결건조 분유로 만든 cream cheese가 0.12이었고, 분무건조 분유로 만든 cream cheese는 0.15, 로 나타났다. 유지식품의 자동산화는 유리지방산 함량에 따라 증가한다고 보고 하였으므로, 분무건조분유 제조 시 열처리로 인하여 동결건조 분유로 만든 cream cheese보다 지방산화도가 높게 측정되었고 이는 cream cheese의 관능적 특성에도 영향을 주리라 사료 된다.

5절 동결건조 분유의 등온흡습 특성 연구

1. 연구수행방법

가. 상대습도설정

분유의 특성을 나타내는 척도로 각각의 상대습도 조건에서 수분의 흡습 특성을 측정하고자 하였다. 본 실험에 사용된 상대습도는 LiCl, MgCl₂, K₂CO₃, NaBr, NaCl, KCl의 포화용액을 이용하여 설정하였고, 이들 포화용액의 조성비는 Table 21에 나타내었다.

Table 21. Water activity of binary saturated aqueous solution

Salt	Aw	Amount	
		Salt (g)	Water (mL)
LiCl	0.1115	300 g	170 mL
MgCl ₂	0.3273	400 g	50 mL
K ₂ CO ₃	0.4380	400 g	180 mL
NaBr	0.5770	400 g	160 mL
NaCl	0.7532	400 g	120 mL
KCl	0.8432	400 g	180 mL

나. 측정시스템

본 실험의 측정시스템은 sorption container, temperature control unit, chemical balance, thermostat (Daesung, KOREA), vacuum vessel (시료보관용) 등으로 구성되었다. sorption container내에 존재하는 상대습도는 온도변화에 따라 크게 좌우되므로 온도의 변화폭을 최대한 감소시키기 위해 측정시스템 내에

공기순환용 fan을 장착하고 온도가 자동 조절되는 온도자동조절 챔버내에 설치하였다.

다. 측정방법

본 연구는 COST-90 방법을 변형시킨 modified COST-90 측정기법을 활용하였다(민 등, 1996). 시료 5 g 정도를 칭량용기에 정량한 다음(3개) 공기순환용 fan이 장착된 6개의 데시케이터에 넣은 후 일정한 온도(20, 30, 40°C ± 0.1°C)로 조절되는 온도자동조절챔버 내에서 평형수분함량에 도달할 때까지 흡습, 탈습과정을 유지시켰다. 평형수분함량은 매 4일과 7일째에 측정하여 평형상태에 도달할 때까지 검사하는 interval측정 방법을 이용하였다.

라. 통계처리

Nalimov의 Raw data Analysis를 이용하여 유의성이 인정되는 값($P < 0.05$)을 제거한 후(Kaiser et al., 1972), 측정값에 대한 평균값은 재산출하여 유의성이 완전히 제거될 때까지 Raw data Analysis를 반복하였다. 평균값은 일정한 온도와 상대습도에서 평형상태에 도달한 평형수분함량으로 나타내었다.

2. 연구수행결과

가. 동결건조 분유의 등온흡습 특성

각각의 동결건조조건에서 건조시킨 분유는 20°C, 30°C, 40°C 저장 조건에서 평형상태에 도달한 평형수분함량을 측정하였고 평형수분함량을 Nalimov의 Raw data Analysis를 이용하여 유의성이 인정되는 값($P < 0.05$)을 제거한 후, 측정값에 대한 평균값은 산출하여 각각의 수분활성도에 따른 평형수분함량을 함수관계로 나타내었다. 본 연구에서 측정치를 수학적으로 산출하는 수학적 모델로서 BET-모델(eq. 9)을 적용하여 나타내었다(Fig. 8, 9, 10, 11, 12, 13).

$$\frac{A_w}{X \cdot (1-A_w)} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{C-1}{X_m \cdot C} \cdot A_w \quad \dots\dots\dots \text{eq. 9}$$

(X: 수분함량, Aw: 수분활성도, Xm: 단분자막수분함량, C: 상수)

본 실험에서 얻어진 분유의 등온흡습곡선은 전형적인 sigmoid형의 곡선을 나타내었고 이는 Brunauer(Gal. 1972)가 구분한 5개의 유형의 등온흡습곡선중 제 2 유형(Type II)에 속했다. 수분활성도가 0에서 1로 증가할수록 평형수분함량은 상대적으로 증가하였으며 이러한 변화의 폭은 0에 가까울수록 작고 1에 가까울수록 급격히 커지는 것으로 나타났다. 또한 일정한 수분활성도에서 온도에 따른 수분함량을 비교해보면 모든 시료에서 온도가 증가할수록 평형수분함량이 감소하는 경향을 보였다. 이는 곧 일정한 평형수분함량에서는 온도가 감소할수록 식품 속에 존재하는 수분의 수증기압은 상대적으로 감소하고 있었음을 의미하였다 (Wolf et al., 1985).

각 시료별로 일정한 상대습도에서 평형수분함량을 비교해보면 동결건조한 분유인 FD100과 FD300 사이에는 커다란 차이를 발견할 수 없었다. 동결속도가 빠른 FD100은 10.22°C/hr로 이보다 낮은 동결속도인 FD300의 경우에 5.30°C/hr로 두 시료간 등온흡습곡선의 차이는 없었다. 이는 동결과정중 동결속도에 따라 형성되는 얼음결정체 크기는 달라지지만 이들은 건조과정 중 시료의 화학적 변화를 야기하여 수분 흡습능력을 떨어트리는 효과는 주지 못하는 것으로 사료된다. 그러나 열풍건조한 분유 SD의 경우 동결건조한 시료에 비해 흡습된 수분함량이 현저히 낮아진 것을 알 수 있었다. 이는 Choudhury(1985)에 의해 밝혀지기도 하였다.

BET-model에서 얻어진 단분자막 평형수분함량은 온도에 영향을 받고 있음을 볼 수 있다. 즉, 온도가 증가함에 따라 단분자막 수분함량이 감소되는 경향을 보였다.

이는 온도가 증가하면 물분자의 운동에너지가 증폭되어 물분자와 제품성분의 hydroxyl-나 amino-, carbonyl- 그룹 간의 수소결합을 통해 흡착하는 결합에너지를 부분적으로 능가할 수 있기 때문이라 간주된다.

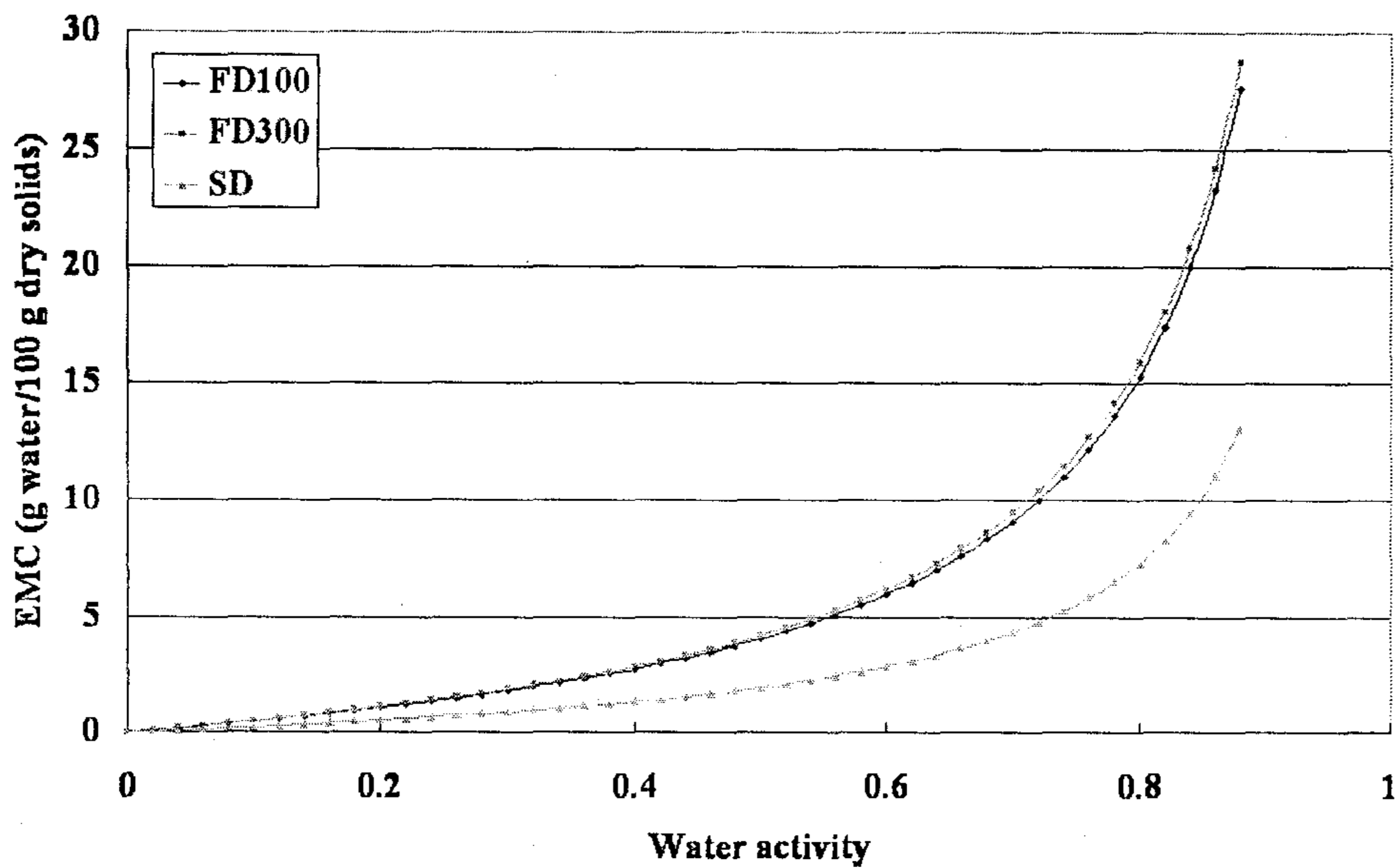


Fig. 8. Moisture adsorption isotherm of freeze dried milk powder (FD100, FD300) and spray dried milk powder (SD) at 20°C.

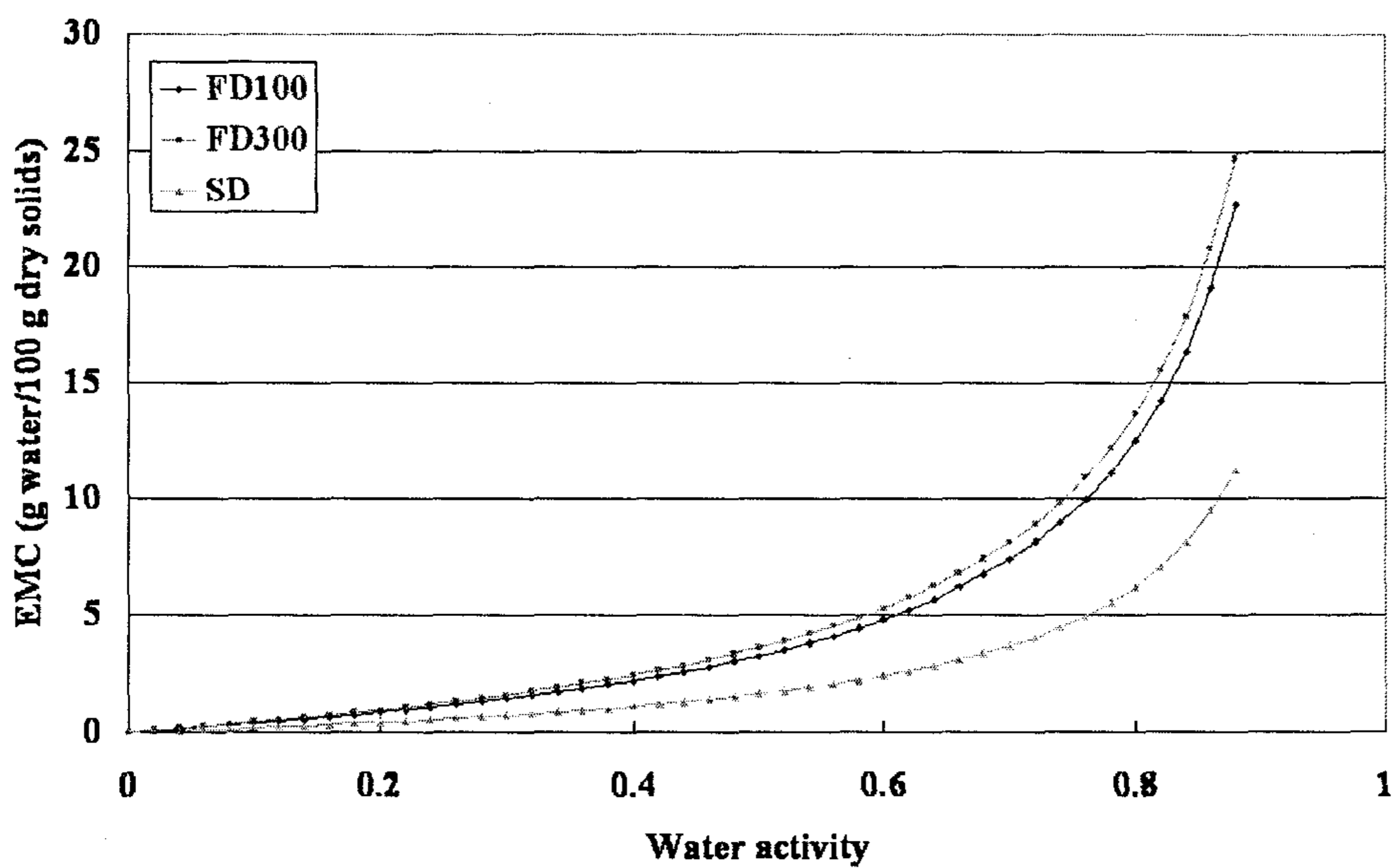


Fig. 9. Moisture adsorption isotherm of freeze dried milk powder (FD100, FD300) and spray dried milk powder (SD) at 30°C.

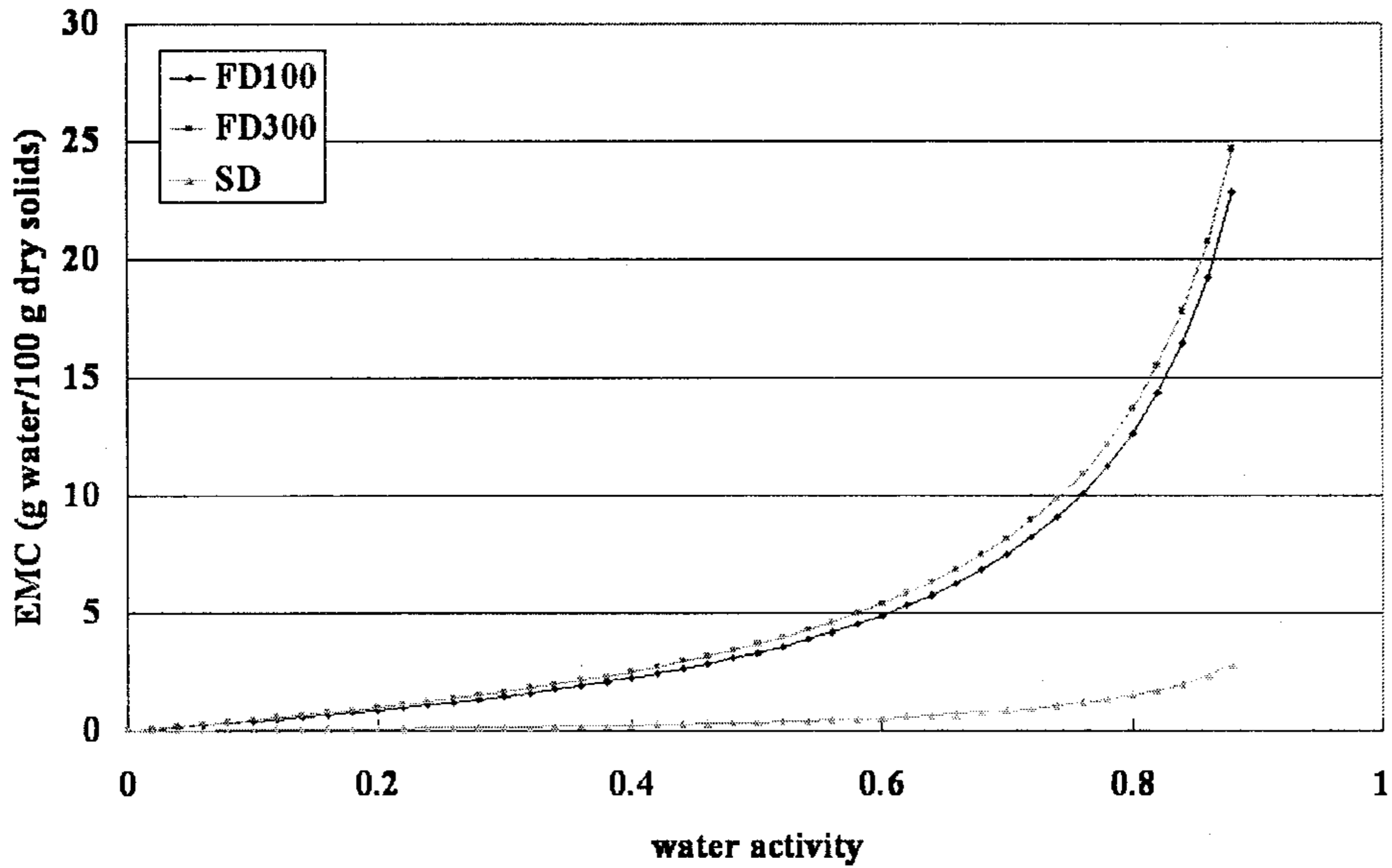


Fig. 10. Moisture adsorption isotherm of freeze dried milk powder (FD100, FD300) and spray dried milk powder (SD) at 40°C.

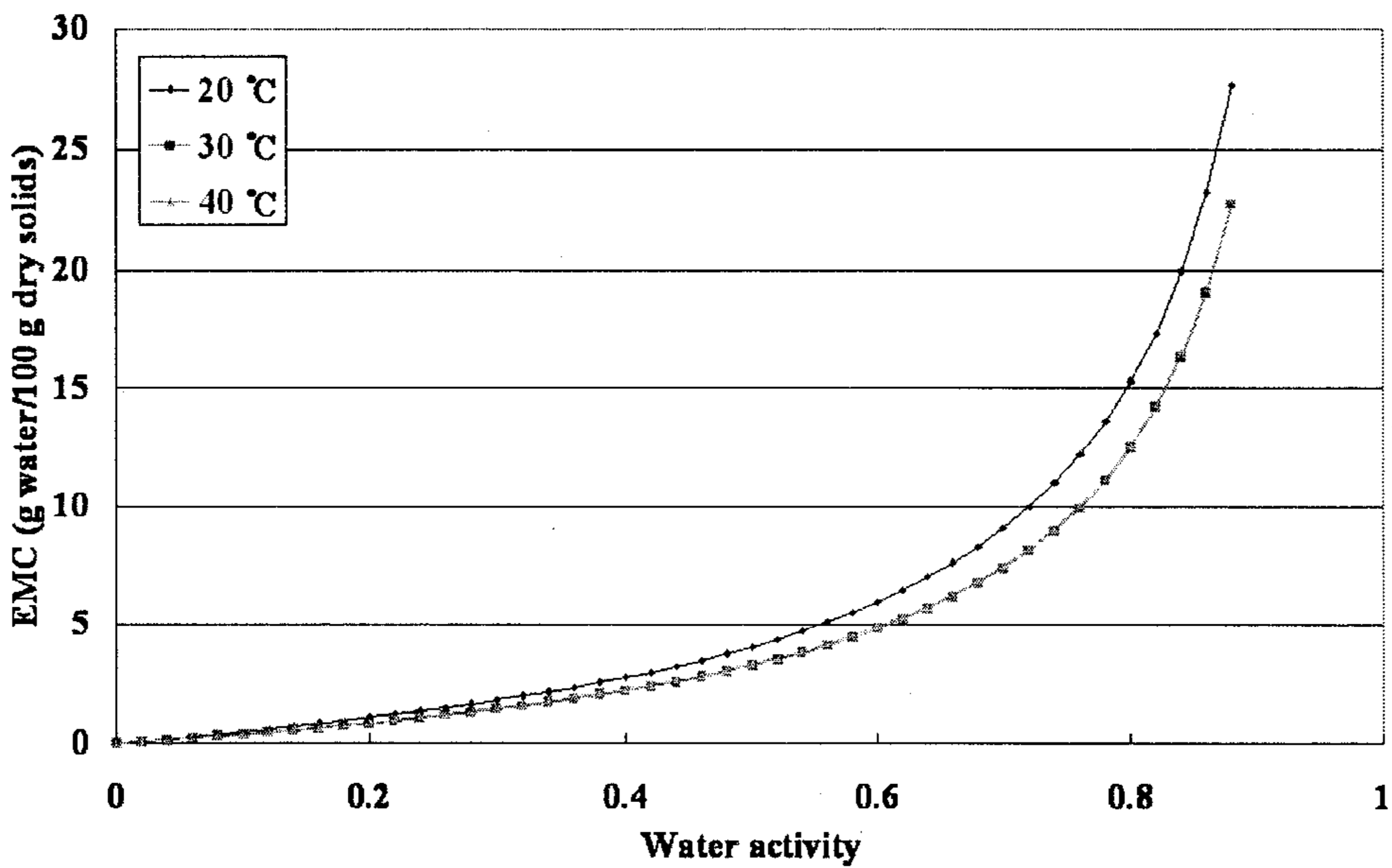


Fig. 11. Moisture adsorption isotherm of freeze dried milk powder (FD100) at 20, 30 and 40°C.

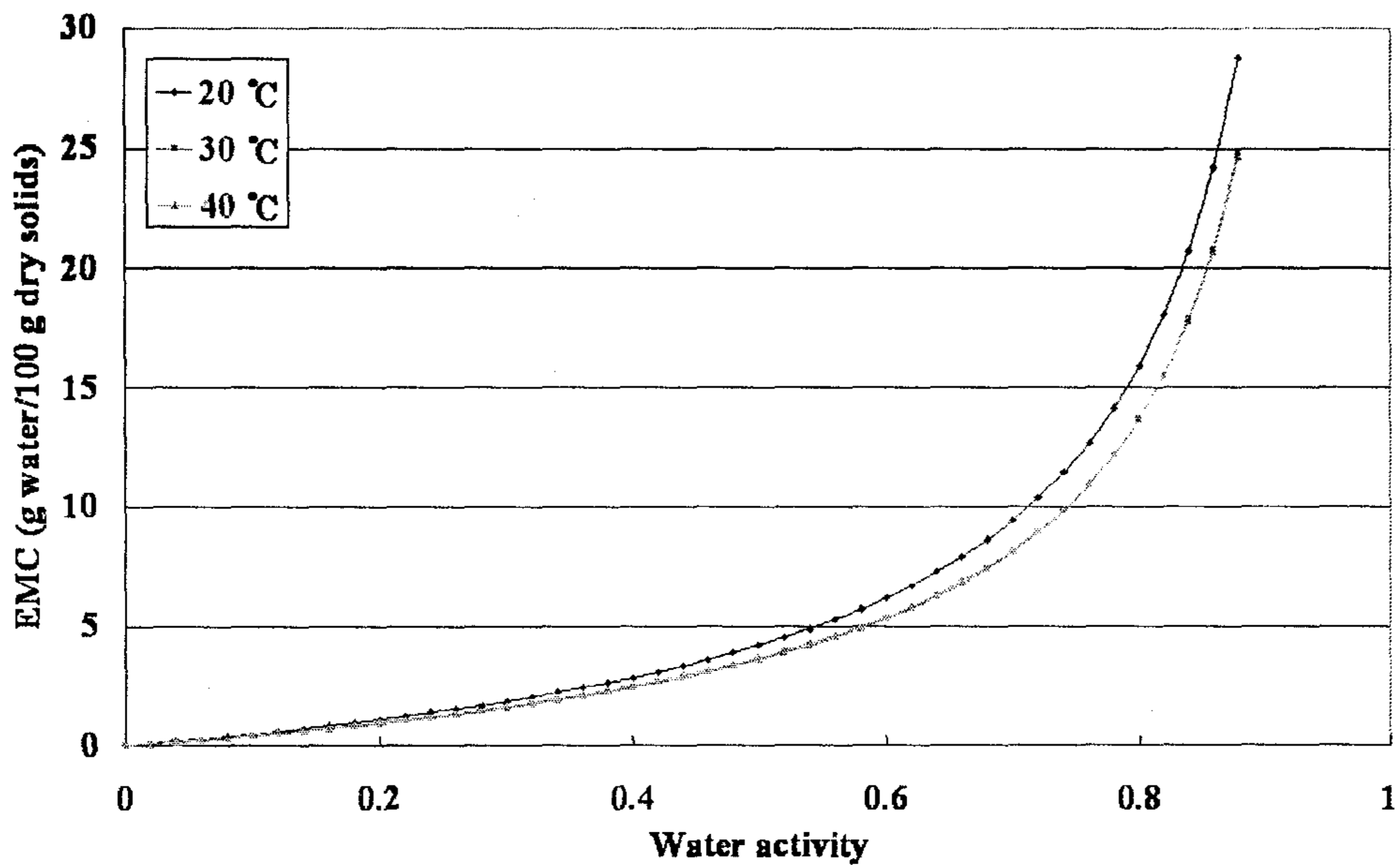


Fig. 12. Moisture adsorption isotherm of freeze dried milk powder (FD300) at 20, 30 and 40°C.

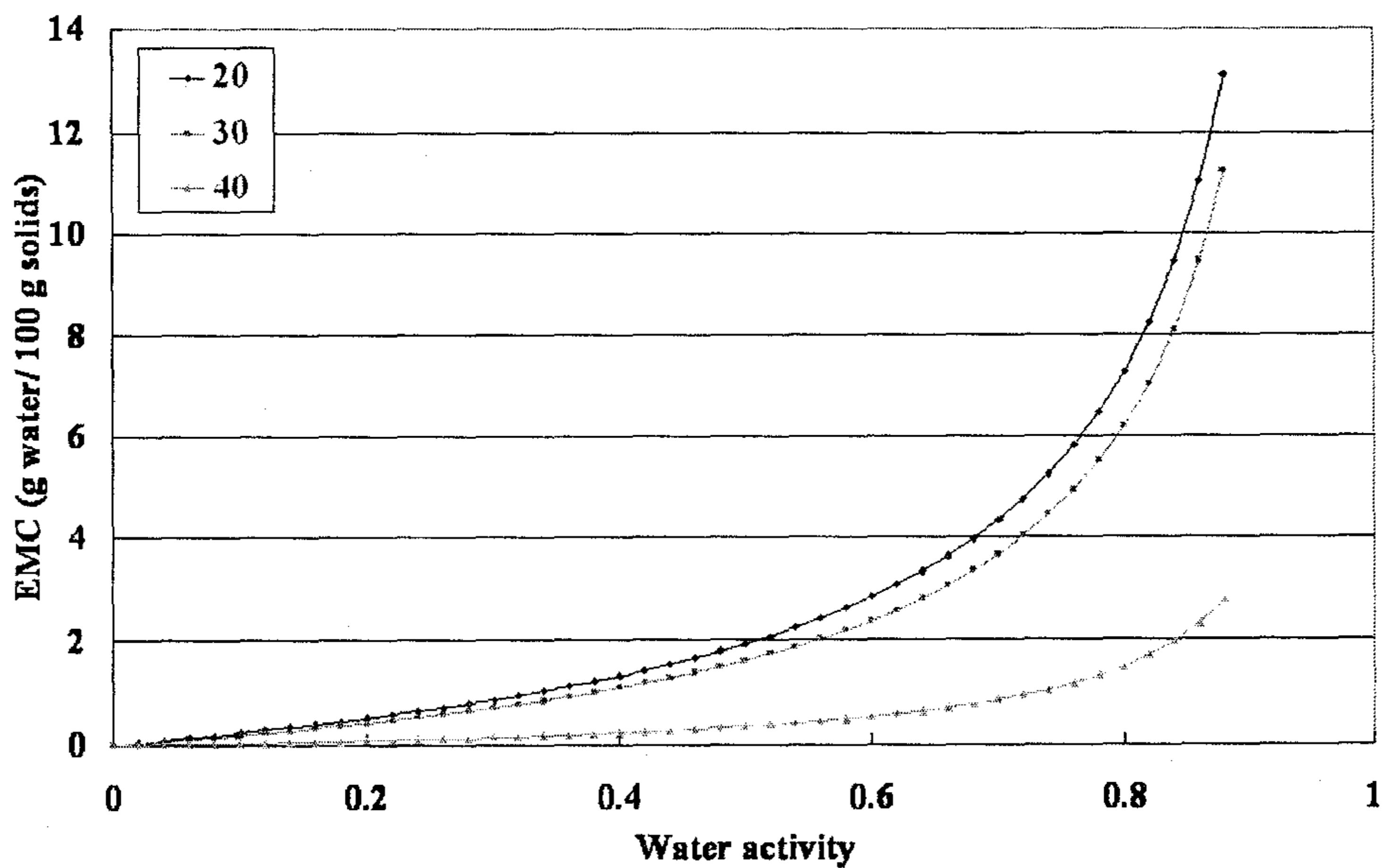


Fig. 13. Moisture adsorption isotherm of spray dried milk powder (SD) measured at 20, 30 and 40°C.

나. 단분자막수분함량

분유의 저장 안정성 예측을 위해서는 분유의 흡습단분자막수분함량을 산출하여 제시할 수 있다. 본 연구에서는 동결 건조한 시료와 열풍 건조한 시료의 단분자막 수분함량을 BET-Model(Iglesias et al., 1972)에 적용하여 산출하였다(Table 22). 본 연구의 결과 FD100의 경우 20°C에서 3.69 g moisture/100 g dry solids였으며 FD300은 3.85 g moisture/100 g dry solids로 가장 높은 값을 나타내었다. 열풍건조 시료의 경우 1.75 g moisture/100 g dry solids로 동결건조 시료에 비해 낮은 단분자막 수분함량을 나타내고 있었다(Table 22). 저장온도 30°C와 40°C에서도 유사한 경향을 나타내었는데, 동결건조 시료에서 단분자막수분함량의 차이는 미세하였고 열풍건조의 시료는 낮았다. 이와 같이 건조방법에 따라 커다란 차이가 나타나는 이유는 열풍 건조 시 발생하는 단백질의 변성이나 구조적인 변화로 수분을 흡착할 수 있는 group들이 적어져 수분 흡착 능력이 저하되는 것으로 사료된다.

Table 22. Equilibrium monolayer moisture content of dried samples at various temperature.

Sample	Xm (g H ₂ O/100 g dry solids)		
	20°C	30°C	40°C
FD100	3.6928	3.0544	3.0562
r ²	0.9732	0.9892	0.9999
FD300	3.8491	3.3168	3.2723
r ²	0.9959	0.9902	0.9999
SD	1.7473	1.5122	0.3944
r ²	0.9815	0.9226	0.9978

각각의 시료가 단분자막을 형성하는 평형수분함량은 수분활성도 0.33-0.37 범위에 놓여있었다. 여기서 단분자막 수분함량은 분유의 안정성 즉, 식품의 품질변화와 깊은 상관관계가 있다. Choudhury(1982)는 분말식품의 경우 수분활성도 0.3에서 지방의 산패가 최소화될 나타내고 있고 0.3과 0.4에서 식품의 갈변화 반응

과 효소의 작용도 시작된다고 발표하였다. 따라서 여러 연구팀의 연구결과를 본 실험의 결과와 결부시킨다면 분유 역시 수분활성도 0.33-0.37 범위에서 가장 높은 안정성을 갖는다고 볼 수 있고 분유의 동결건조 시 건조공정의 최적지점은 수분함량이 3-6 g moisture/100 g dry solids 되는 지점이라고 할 수 있다.

다. Isosteric heat 산출

각각의 시료를 건조할 때 많은 양의 에너지 이동을 통해 수분이 제거되어야 하는데, 시료의 상태와 건조방법에 따라 수분제거 시 요구되는 에너지의 양이 달라진다(Iglesias et al., 1986). 수분의 탈습과 흡습과정에서필요로 하는 에너지 (isosteric heat)는 Clausius- Clapyeron 항등식(Eq. 10)을 이용하여 산출하였다.

$$\frac{d \ln A_w}{d(1/T)} = \frac{-H_{st}}{R} \dots\dots\dots \text{eq. 10}$$

Eq. 10을 이용하여 산출한 수분함량에 따른 isosteric heat의 변화를 Fig. 14에서 나타내었다. 각각의 시료에서 수분함량이 높을수록 흡습엔탈피는 감소하였다. 또한 동결건조 시료와 열풍건조 시료 간 isosteric heat의 차이는 높았는데, SD의 경우 4 g moisture/100 g dry solids일 때 11 kJ/mol의 높은 에너지를 나타내었으나 FD300의 경우 2.65 kJ/mol로 4배정도 차이가 발견되었다. 평형수분함량이 14 g moisture/100 g dry solids일 경우 3.5 kJ/mol로서 상대적으로 감소하였다. 흡습엔탈피는 평형수분함량이 증가할수록 감소하였으며 순수한 물이 갖는 증발 잠열에 근접하고 있었다. 이와 반대로 식품속의 수분량이 감소하면 감소할수록 단위질량당 수분을 제거하는데 점점 더 많은 에너지가 요구되는 것이라 사료된다. 결국 식품을 건조하는 과정에 있어 단분자막 평형수분함량 미만으로 식품을 건조한다는 것은 에너지 측면의 경제성이나 식품의 안정성에 모두 불필요한 것임을 다시 한번 인식할 수 있었다. 또한 일정한 평형수분함량을 가지며 수분활성도가 서로 다른 식품을 건조시킬 때 수분활성도가 높은 식품보다는 수분활성도가 낮은 식품의 수분을 제거하는데 보다 많은 에너지가 요구되었다.

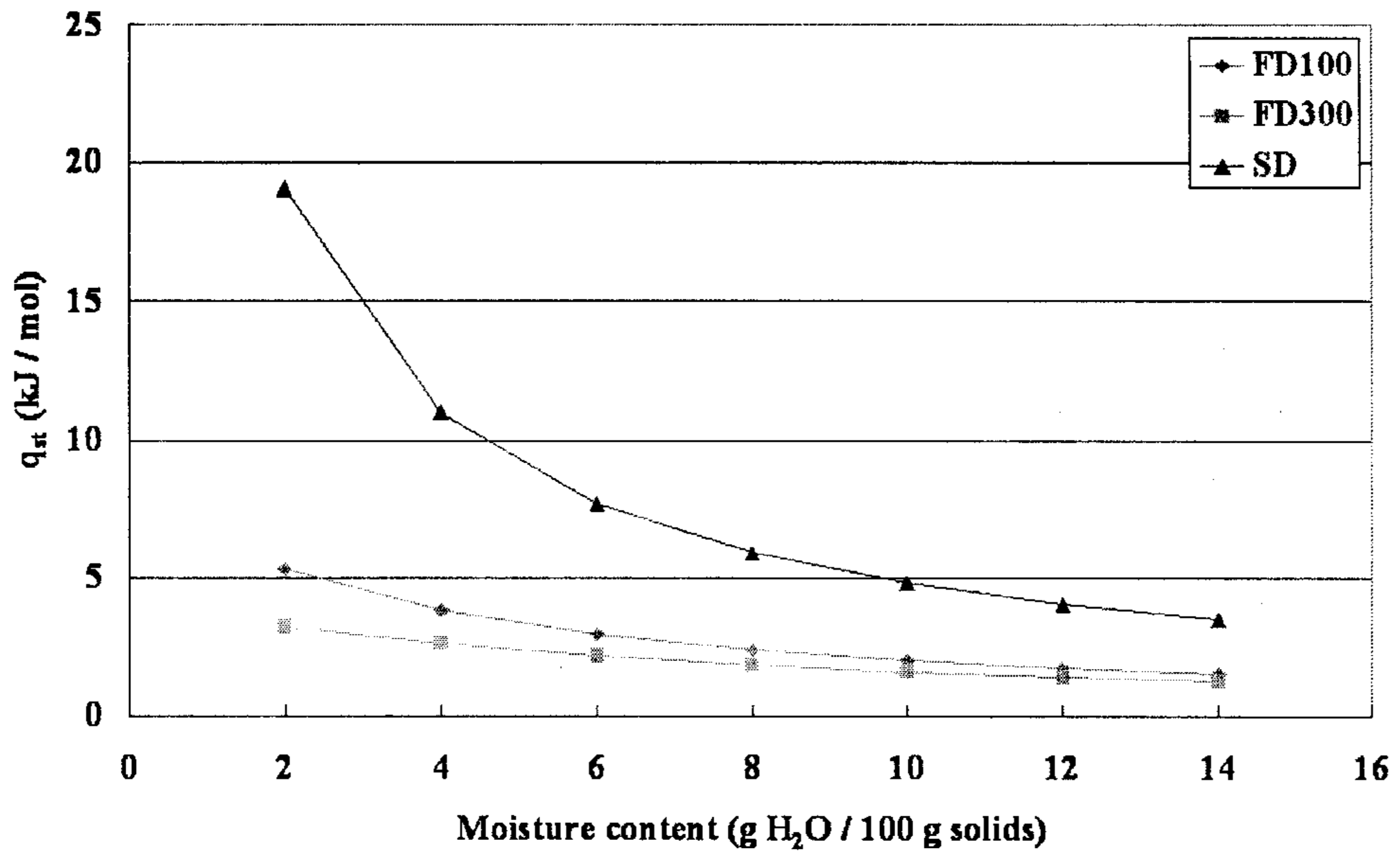


Fig. 14. Heat of sorption for milk powders at various moisture contents.

6절 동결농축유를 이용한 아이스크림의 제조 및 품질 특성 연구

1. 연구수행방법

가. 아이스크림 제조

아이스크림 믹스는 동결농축유에 크림을 첨가하여 10% 지방, 12% 무지고형분, 13% sugar로 고정시킨 후, 0.1% 유화제(monoglyceride), 0.3% 안정제(locust bean gum)를 넣고 혼합하여 65°C에서 30분 동안 살균하였다. 이후 톱니형 균질기(X-1030D, Ingenieurio CAT, M.Zipperer GmbH, Germany)로 균질(9100 rpm) 후 냉각시켜 4°C에서 교반기(TOPS Misung, Korea)로 6 시간 동안 교반시키면서 숙성시켰다. 이후 freezer(보성기전, Korea)를 이용하여 배출온도가 약 -6.0°C가 되도록 1차 동결하여 soft 아이스크림을 제조하였고 150 mL 용기에 포장하였다. 1차 동결한 아이스크림은 -70°C deep freezer에서 hardening 과정을 통해 2차 동결을 하였다.

나. 아이스크림의 저장

-70°C에서 경화시킨 아이스크림은 -70°C에서 24 h 저장 후 4개 온도대(-18°C, -30°C, -50°C, -70°C)에서 각각 4주, 8주, 12주, 16주 및 28주 간 저장하여 품질변화를 측정하였다.

다. 저장기간에 따른 얼음결정체 크기 변화 측정

얼음결정체의 크기측정은 Min(1994)이 개발한 유기용매 추출법을 사용하여 아이스크림 matrix로부터 얼음결정체를 추출하였으며 저온편광현미경법을 이용하여 얼음결정체를 CCD-Camera (Panasonic NV 180)로 촬영한 후 그 image를 디지털화 하여 자료화 하였다. Computer에 입력된 자료는 Image Analysis System을 이용하여 얼음결정체를 측정 및 분석하였다. 본 연구에 사용된 얼음결정체 측

정시스템은 Fig. 15에 나타내었다.

라. air cell size 변화 측정

본 실험에서는 얼음결정체 내부에 존재하는 air cell의 크기를 간접방법을 이용하여 측정하였다. 즉, 얼음결정체 크기 측정에서와 같이 시료를 cold chamber 내부에서 아이스크림을 0°C까지 온도를 상승시켜 해동시킨 후 아이스크림 matrix 내부에 포집되어 있는 air cell을 stereo microscope system으로 관찰하였다. Air cell은 CCD-Camera (Panasonic NV 180)로 촬영한 후 그 image를 디지털화 하여 자료화 하였다. Computer에 입력된 자료는 Image Analysis System을 이용하여 분석하였다.

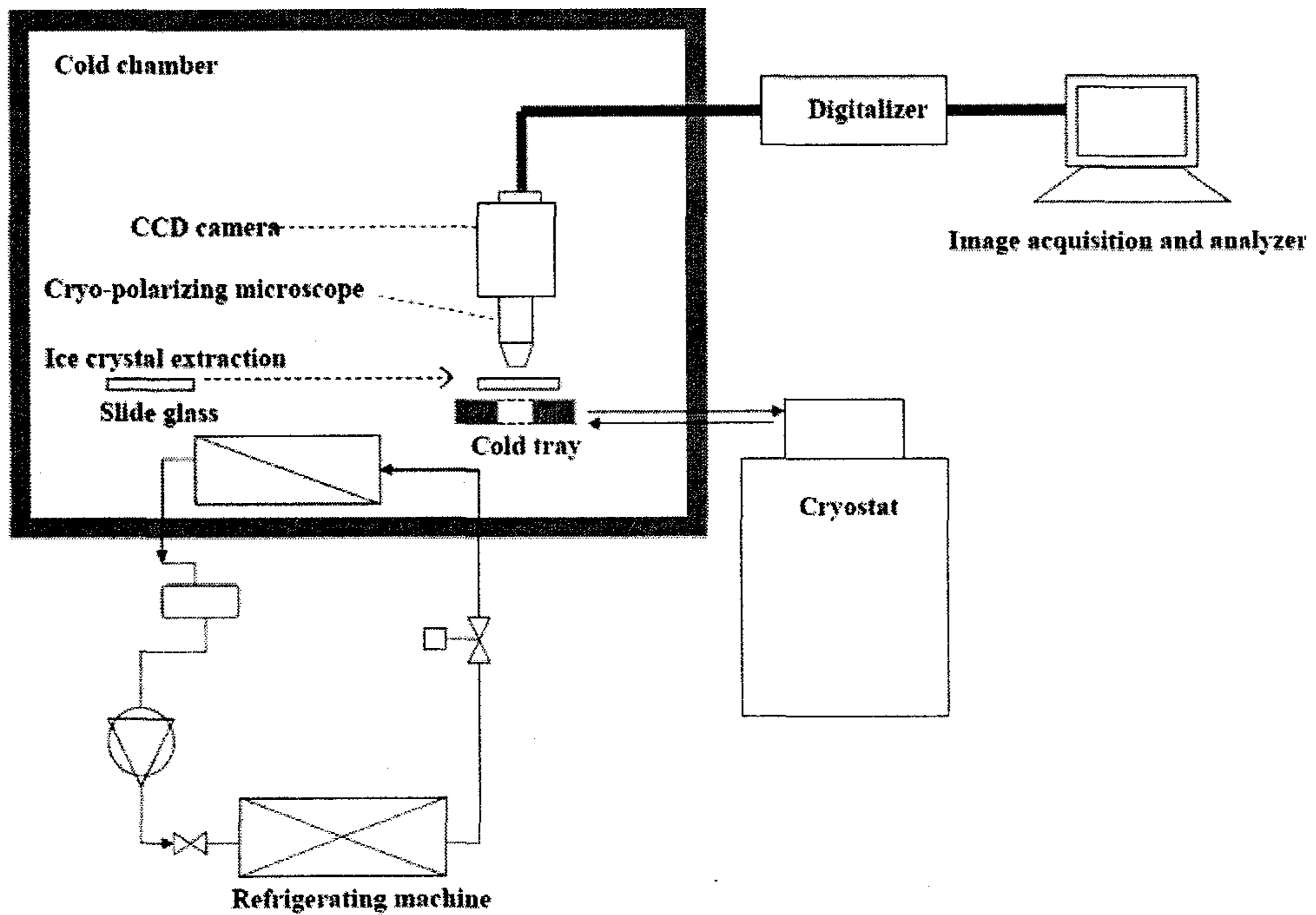


Fig. 15. Schematic diagram of ice crystal measuring and analysis system.

마. Color 측정

본 연구에서 아이스크림의 색도는 동결된 상태와 해동된 후의 색도변화를 측정하였다. 색도는 colorimeter(color techno system, Model JC801S, Japan)를 사용하여 아이스크림의 표면을 측정하였고 명도를 나타내는 L-값, 적색도를 나타내는 a-값과 황색도를 나타내는 b-값을 나타내었다. 색도는 일정한 기간 저장된 아이스크림의 melting test 전과 후를 각각 측정하였다.

바. Viscosity 측정

저장기간 동안 아이스크림의 구조적 변화를 알아내기 위해 해동된 아이스크림의 점도를 측정하여 비교하였다. 점도는 회전식 점도계(J.P. SELECTA, VISCO STAR-L, Spain), spindle L1을 이용하여 20℃의 온도에서 측정하였다.

사. Melting resistance(MR) 측정

동결저장기간 동안 아이스크림의 얼음의 재결정이나 화학적 변화를 통해 구조적 변화가 발생하는데 이에 대한 지표로 아이스크림의 해동 시 흐름의 저항을 나타내는 melting resistance를 측정하였다. MR측정은 25℃를 유지하고 있는 항온 chamber 내부에 측정시스템을 설치하였다. Mesh grid (mesh size 10×10 mm)에 아이스크림 뚜껑을 절개한 후 거꾸로 올려놓고 screen을 통해 떨어지는 아이스크림 믹스의 무게를 chemical balance (GF-200, AMD, Phoenix, AZ, USA)를 통해 자동측정 하였다. 무게변화는 매 1분당 기록하였고 MR 측정 후 최초로 무게변화를 야기한 시간을 Initial melting time (IMT)과 마지막 80 g의 아이스크림이 녹아서 떨어질 때의 소요되는 총시간, total melting time (TMT)을 각각 측정하여 나타내었다(Fig. 16).

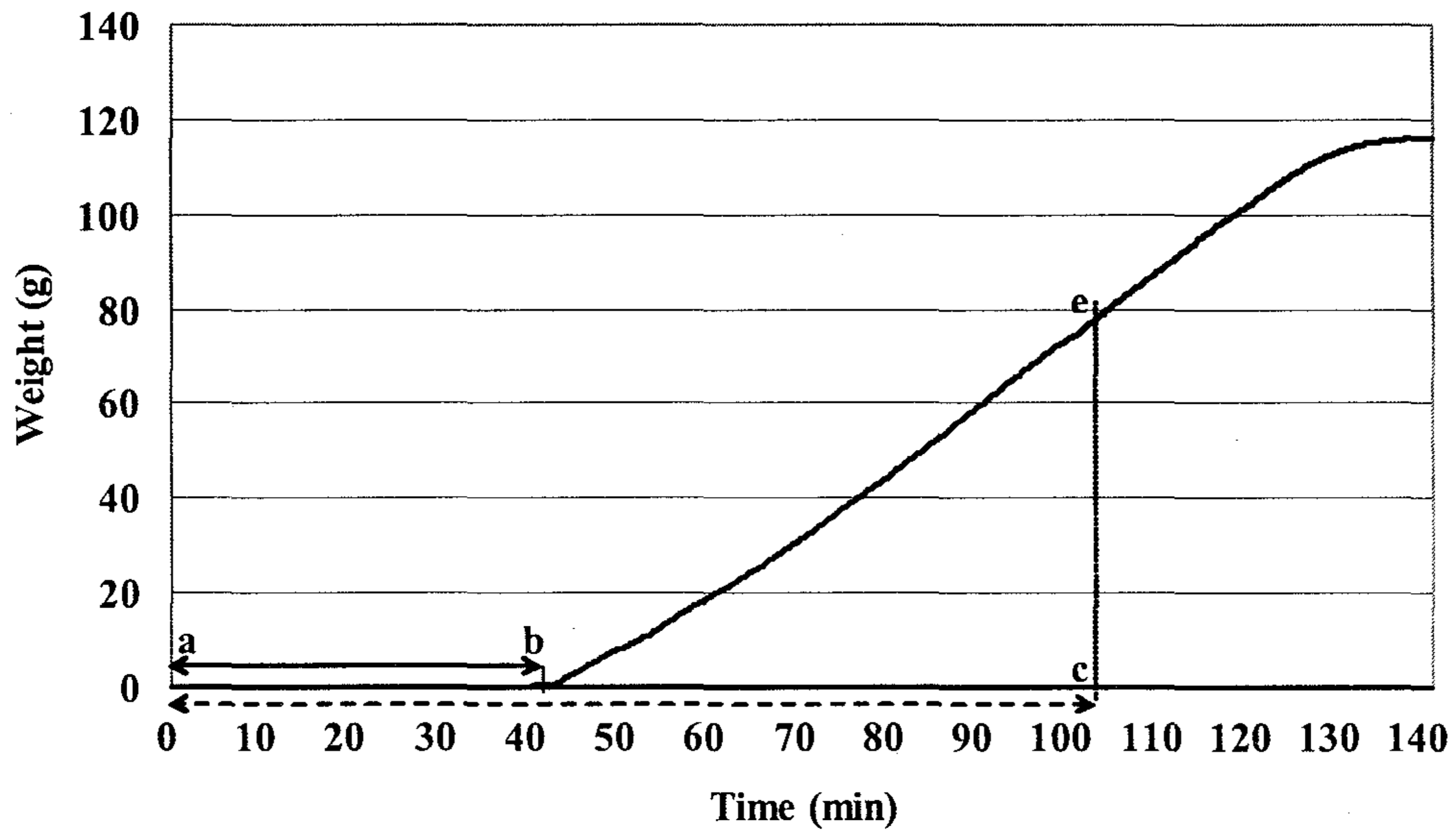


Fig. 16. Schematic diagram of melting resistance measurement.
IMT(a-b) and TMT(a-c).

2. 연구수행결과

가. 저장온도와 기간에 따른 얼음결정체의 크기 변화

냉동식품의 저장 중 발생하는 물리적 변화 가운데 얼음결정체 재결정은 드립증
가 뿐만 아니라 이로 인해 파생되는 풍미의 변화, 지방의 변패, 단백질 변성 등
화학적인 변화 및 식품의 관능적인 성질에도 많은 영향을 미치고 있다. 일반적으
로 냉동식품류 중 아이스크림은 1, 2차 가열이나 해동되지 않은 상태에서 소비되
는 동결식품으로 저장조건에 따라 얼음결정체들의 재결정에 따른 품질변화를 소
비자들의 관능적인 면에서 뿐만 아니라 이화학적 분석을 통해 알아낼 수 있어
냉동식품의 저장성에 대한 지표식품이 되고 있다.

본 실험에서 저온 편광현미경을 이용하여 얼음입자의 형태를 관찰 한 결과
(Fig. 17, 18) 얼음결정체는 등근 형태에서 타원형 그리고 다각형의 모양을 나타
내고 있었다. 얼음의 입자는 온도가 높을수록 타원형에서 원형의 모습을 나타내
고 있었고 온도가 낮을수록 다각형의 형태를 나타내고 있었는데, 이는 얼음의 재

결정과정에 나타내는 주요 mechanism에서 isomass recrystallization이 저온보다는 고온에서 작용되고 있음을 알 수 있었다.

또한 Min(1994)의 연구에 의하면 온도 변화폭의 크기와 시간은 얼음결정체의 재결정을 빠르게 가속화시키는 요인이며 또한 아이스크림 matrix에 비동결수의 변화는 물분자의 이동을 빠르게 진행시켜 재결정을 가속화시키는 요인으로 사료된다. Hartel(1996) 등에 따르면 일반적으로 동결식품에서 나타나는 얼음결정체 재결정과정은 크게 세가지 유형인 iso-mass recrystallization, migration recrystallization, accretive recrystallization으로 분류되고 있다. 대부분의 동결식품에서 일어나는 재결정에는 위 세가지 재결정기작이 미치고 있는데, 본 실험의 결과에서도 위 세가지의 기작이 재결정과정에 영향을 미친 것으로 판단되나, 무엇보다도 비동결수의 양이 온도의 변화에 따라 크게 변화되기 때문에 물 분자의 상호이동에 따라 입자의 크기가 증가하는 migration recrystallization이 주요인으로 작용했다고 사료된다.

이러한 형태의 변화는 결국 크기의 변화를 초래하는데, 대조구로 사용된 아이스크림은 40.3 μm 로 측정되었다. 이러한 얼음의 크기는 저장온도와 저장기간에 따라 변화되었는데(Fig. 19), 그 변화폭은 온도가 높을수록 상대적으로 매우 커졌고 저장온도가 낮을수록 미세함을 알 수 있었다. -18°C 에 저장한 아이스크림의 경우 저장 4 주에서는 75.3 μm 로 그리고 8 주 후에는 86 μm 로 증가하여 Min(1994)이 발표한 아이스크림의 shelf-life로 볼 수 있는 임계크기(55.5 μm)에 이미 초과하였다. -30°C 의 경우 저장 4 주차에는 62.6 μm 로 증가하였고 저장 8 week에는 70.1 μm 로 이미 초기 입자크기보다 1.75배정도 증가하는 것으로 나타났다. 본 실험에 사용된 아이스크림의 shelf-life는 -30°C 에서 4 주 이하임을 알 수 있었다. 또한 이러한 경향은 -50°C , -70°C 에서도 각각 나타났으나 변화폭은 -18°C 나 -30°C 보다는 매우 낮았다. 즉, 온도가 낮아짐에 따라 얼음의 재결정화에 필요한 아이스크림 matrix내에서 물분자의 확산속도가 매우 감소하고 있음을 의미하고 있었다. 본 시험의 결과를 logarithmic regression으로 분석하였을 경우 다음과 같은 수학적 모델(eq. 11)로 나타낼 수 있었고, 이에 대한 parameter들은 Table 23에 제시하였다.

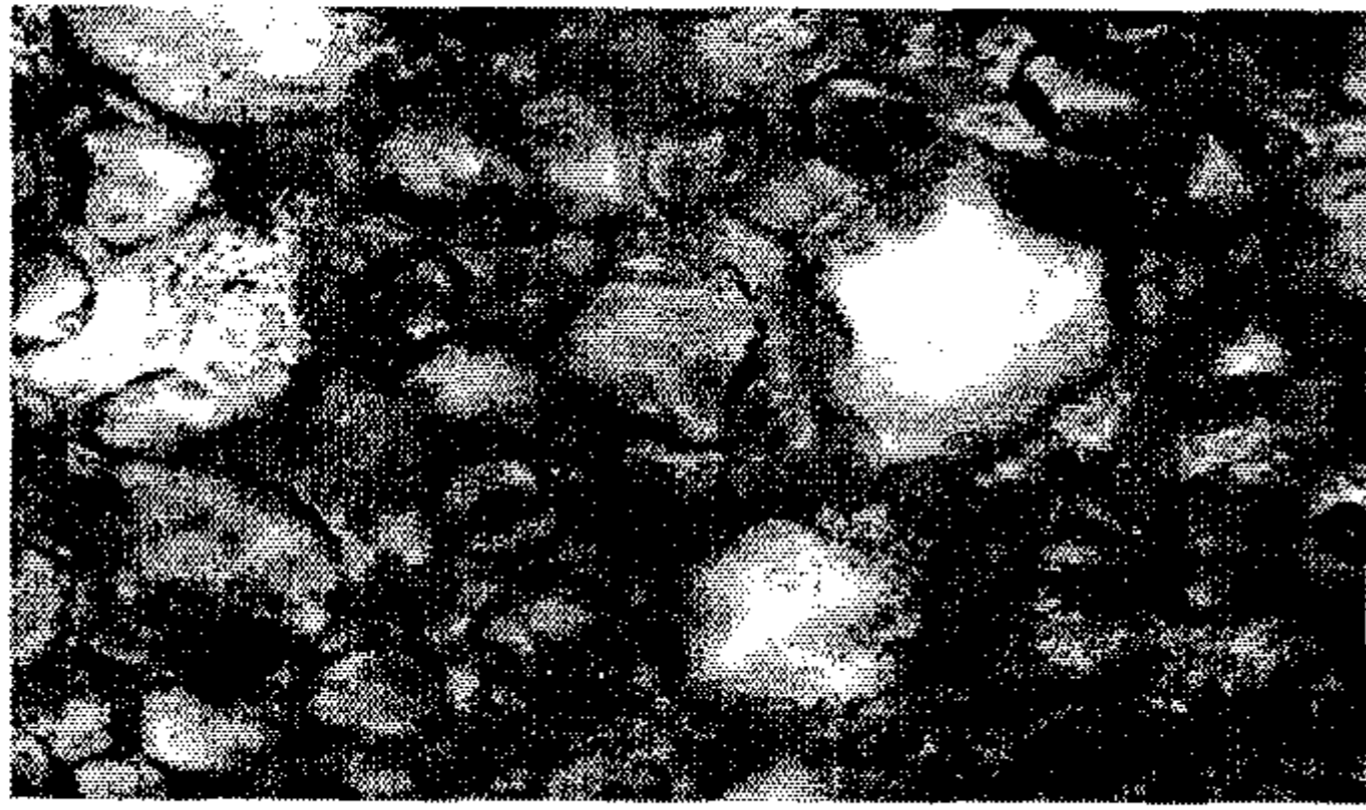
$$X_m = a\text{Ln}(t) + b \dots\dots\dots \text{eq. 11}$$

(X_m :평균입자크기, a : kinetic 상수, b : 시스템 지수, t : 저장기간(week))

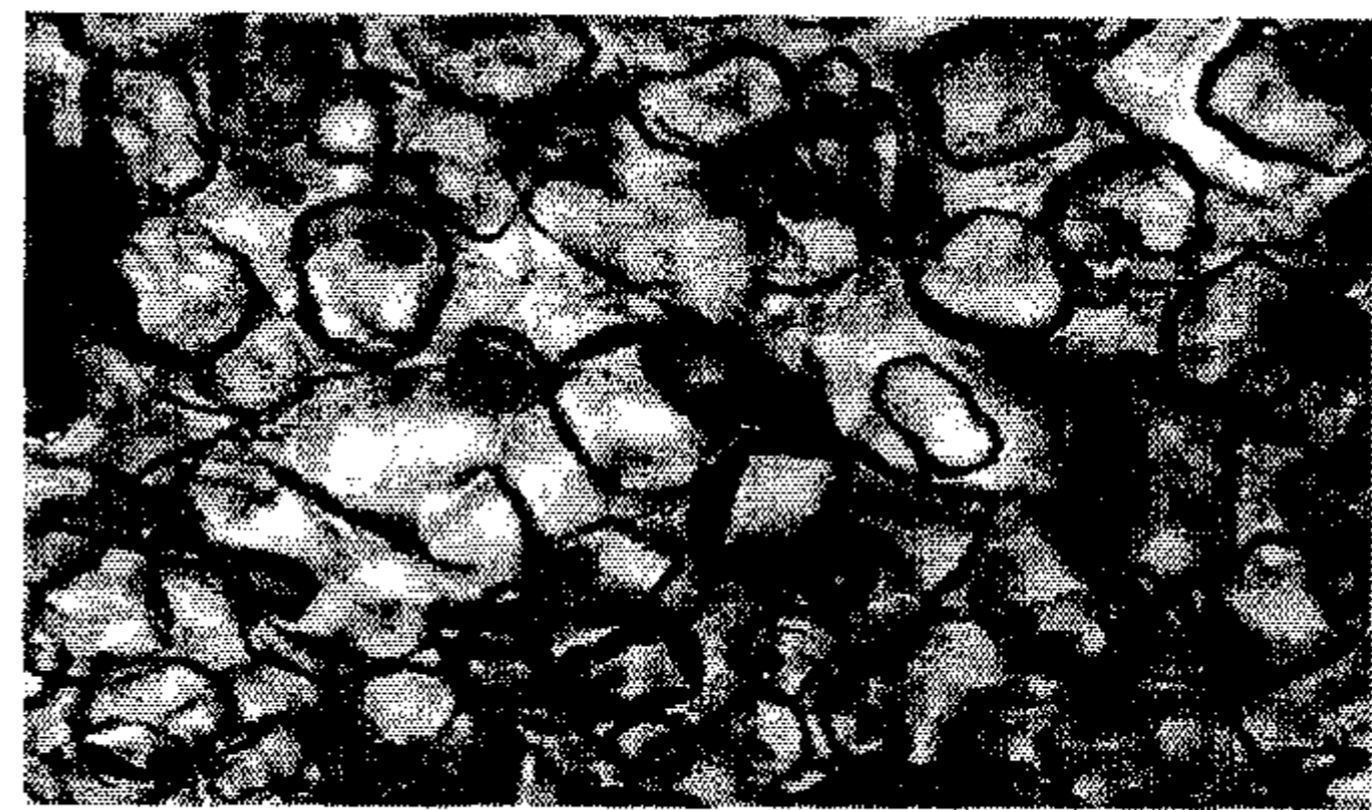
Table 23. Changes in parameters of eq. 11 depending on the storage temperature and period

Parameter	Storage temperature (°C)			
	-18	-30	-50	-70
<i>a</i>	57.34	51.96	43.50	39.84
<i>b</i>	11.76	7.57	3.78	3.85
<i>r</i>	0.9905	0.9731	0.9732	0.8109

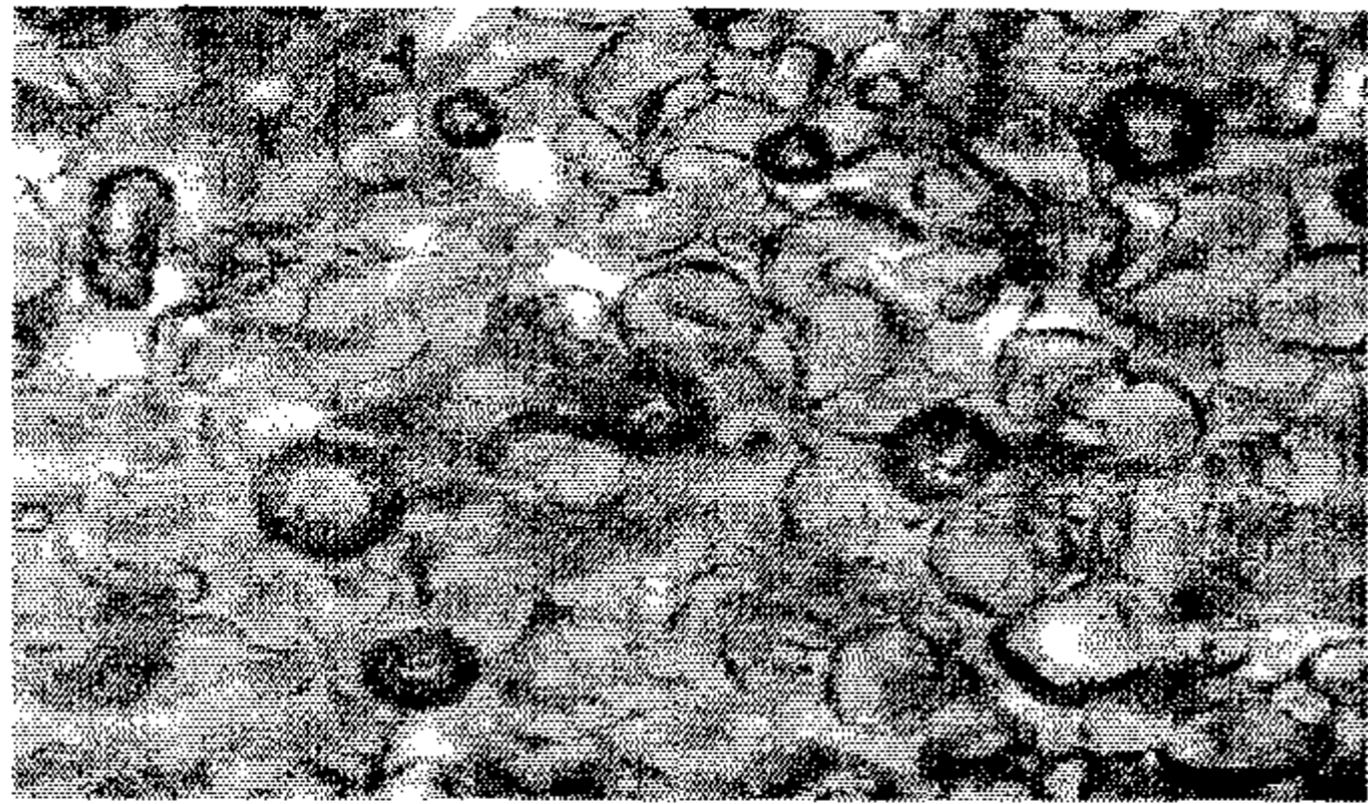
위 수학적 모델을 이용하여 일반적인 아이스크림의 shelf-life를 산출하고자 하였는데, 초기 얼음결정체의 크기를 선택하는데 본 실험에서 얻어진 결과를 기초로 이용한다면, -18°C 저장조건에서는 shelf-life가 5 days 정도 산출되었고, -30°C의 경우는 8.4 주 정도 산출되었다. -50°C에서는 15 주, -70°C에서는 20 주의 shelf life가 필요하였다. 일반적인 아이스크림의 저장기간에 따른 입자 크기변화의 예측에서 본 연구의 결과는 예상보다 낮은 shelf life를 나타내고 있는데, 이 원인은 본 연구에 사용된 아이스크림 대조구의 얼음입자가 40.3 μm로 매우 크게 측정된 결과에 기인한다고 볼 수 있다. 일반적으로 연구자들이 발표하는 아이스크림의 저장 초기 입자크기는 평균 30μm정도로 제시하고 있으며 Min(1994)등의 연구에서도 이와 유사한 결과를 발표하였다. 따라서 이를 기준으로 하여 본 연구에 사용된 아이스크림의 shelf-life를 산출한다면 매우 상이한 결과가 나타날 것으로 예상된다. 또한 -18°C와 -30°C에서 목격된 얼음입자의 증가는 냉동저장시스템에 문제가 있다고 사료된다. 즉, -50°C와 -70°C 냉동고의 온도폭은 매우 작으며 거의 일정한 온도를 유지하고 있었으나, -18°C와 -30°C의 경우 저장기간중 온도변화폭이 매우 크게 측정되어 저장시스템에 문제점이 노출되었다.



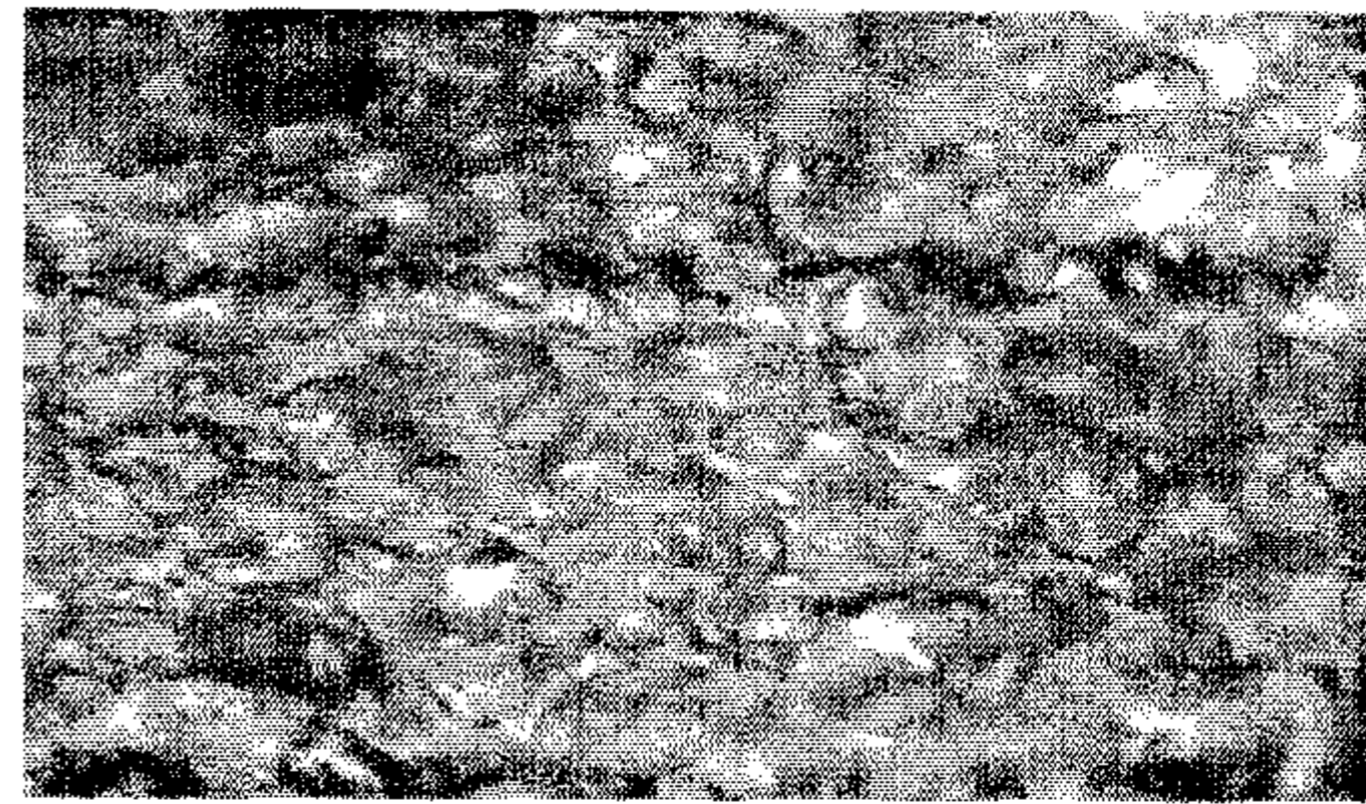
-18°C storage



-30°C storage

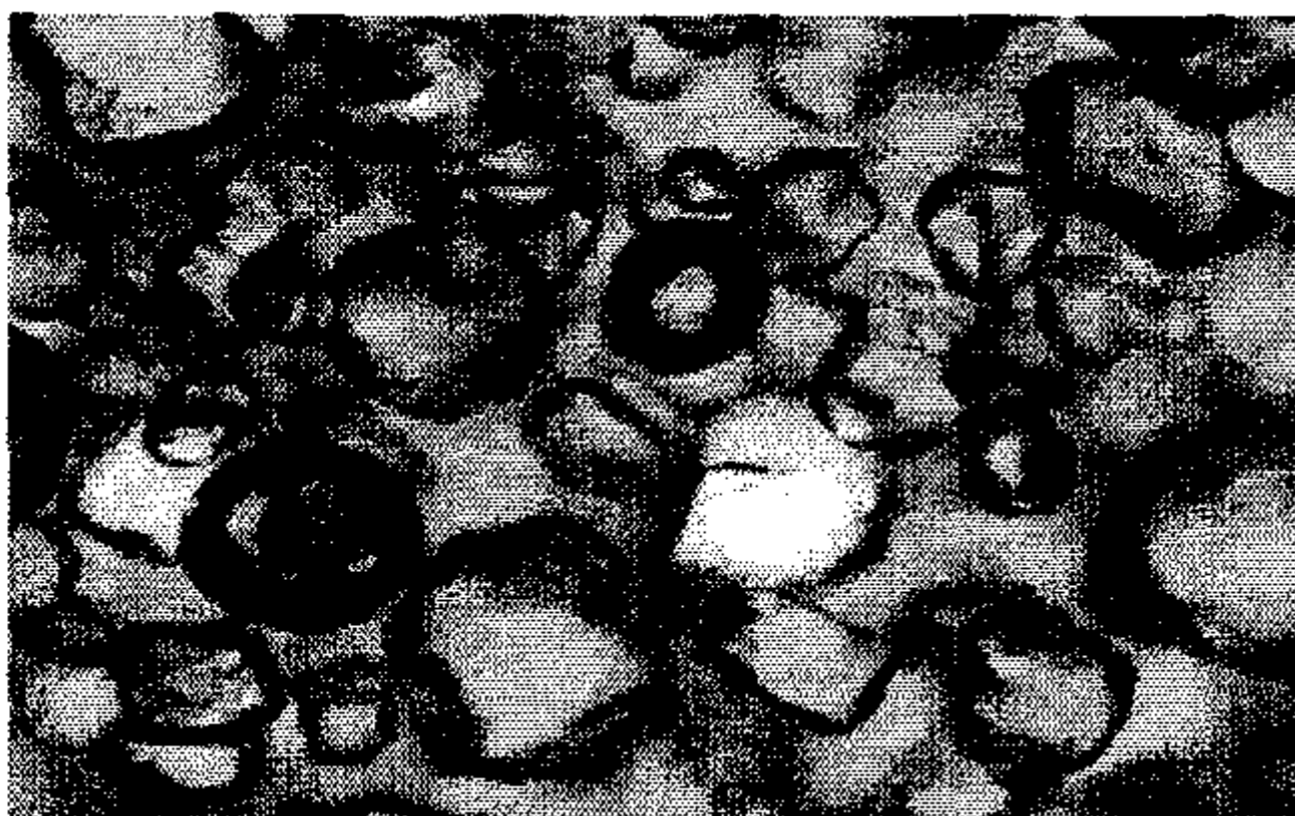


-50°C storage

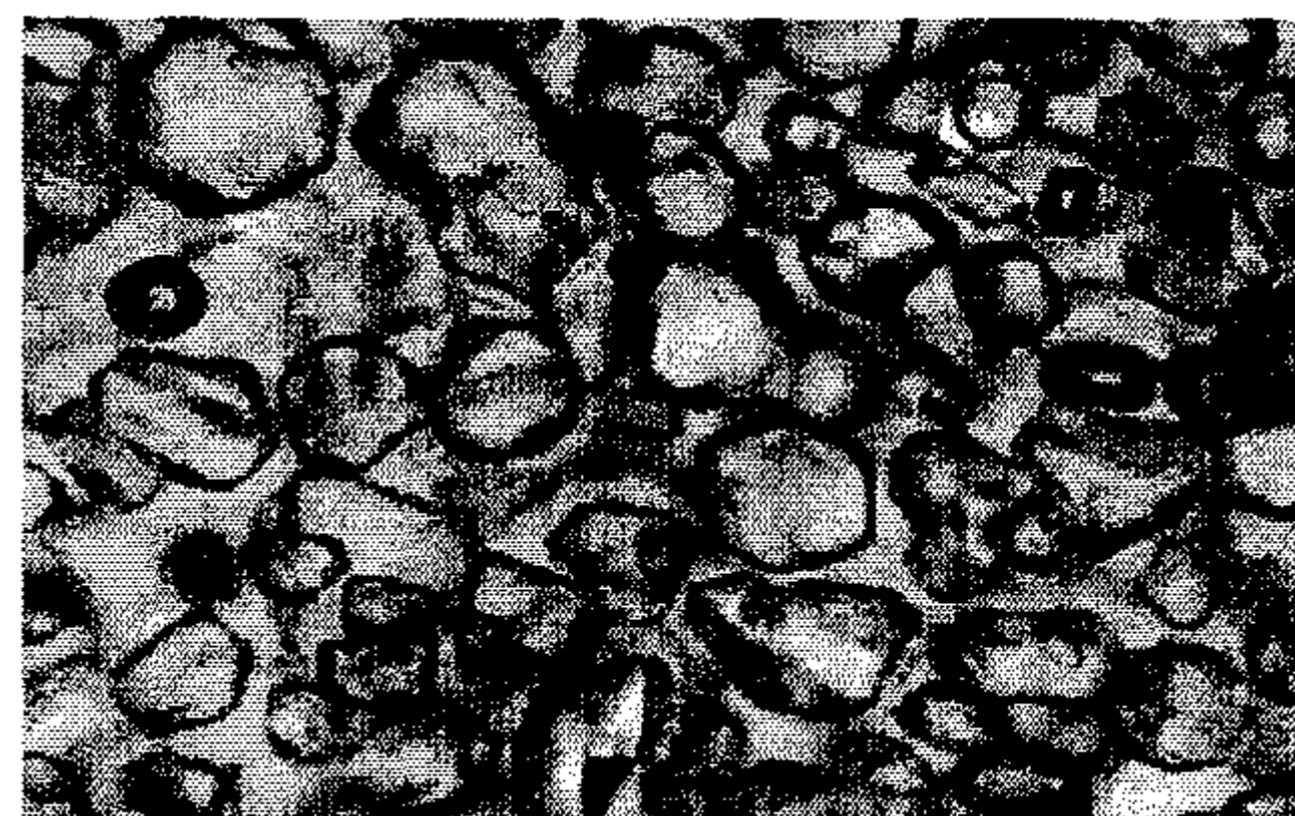


-70°C storage

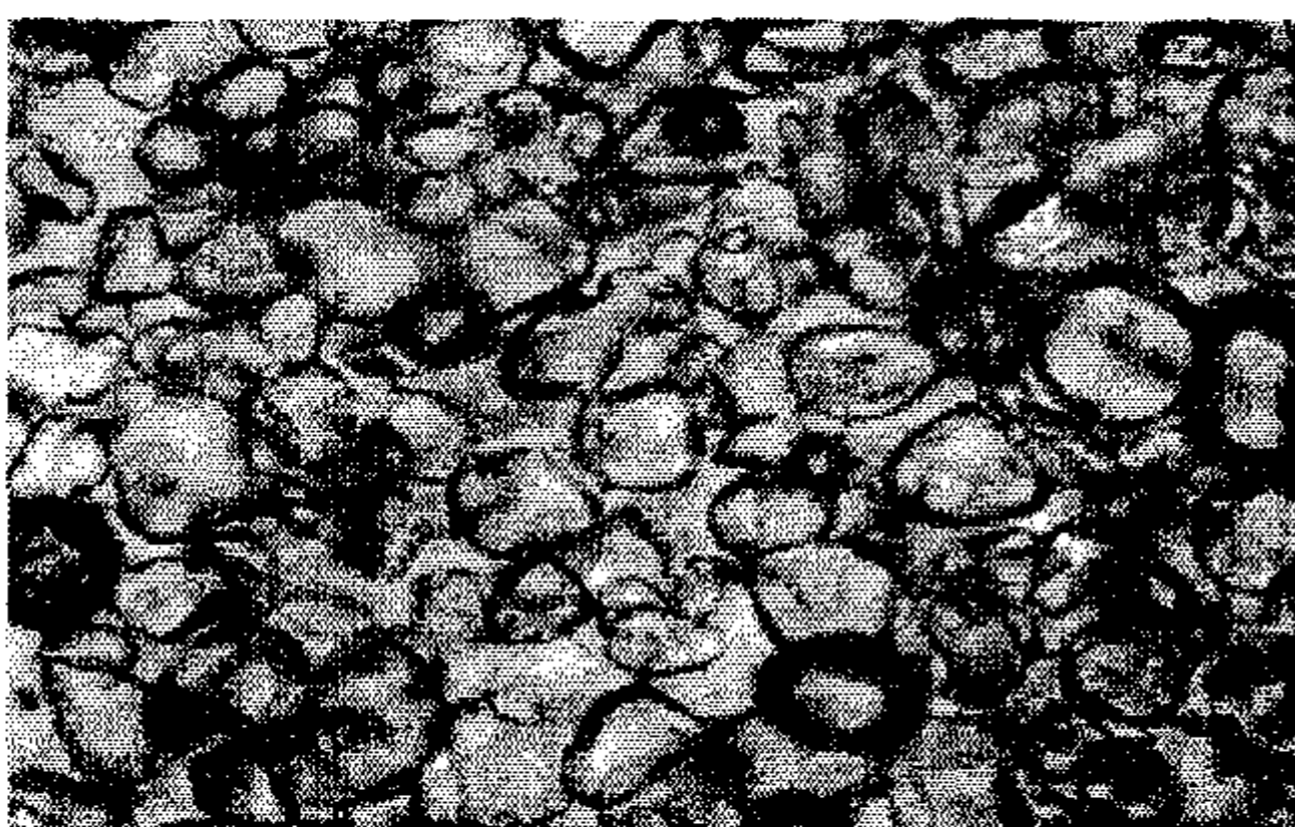
Fig. 17. Images of ice crystals due to different storage temperature after 12 weeks storage.



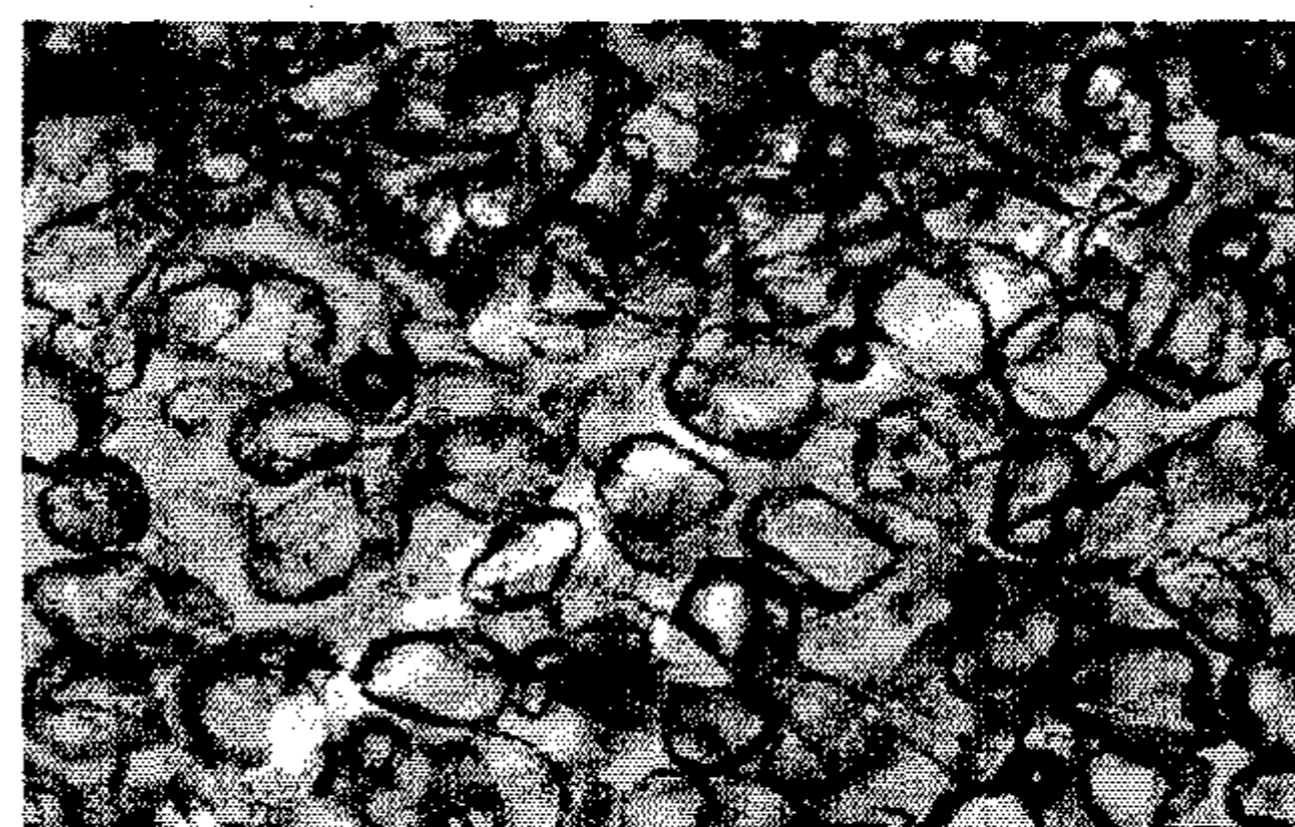
-18°C storage



-30°C storage



-50°C storage



-70°C storage

Fig. 18. Images of ice crystals due to different storage temperature after 24 weeks storage.

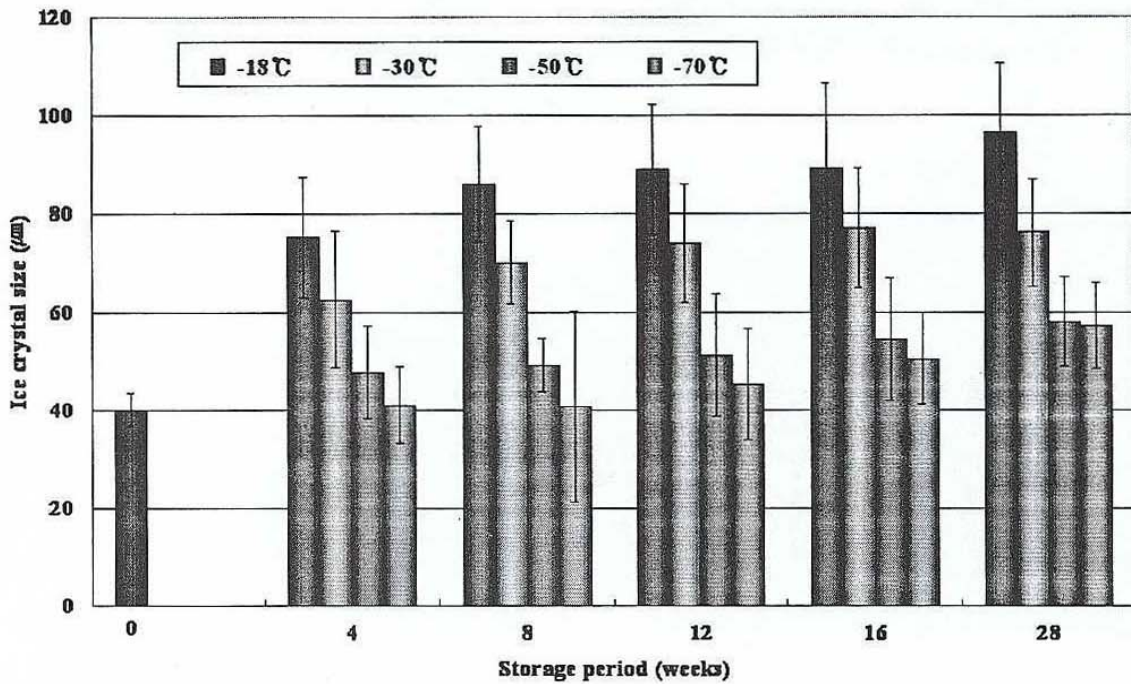


Fig. 19. Changes in ice crystal mean size during storage of ice cream.

나. 저장온도와 기간에 따른 air cell 크기 변화

아이스크림에서 overrun은 아이스크림의 관능적 특성을 증가시켜주는 역할을 한다. 즉, 아이스크림의 부드러움과 색깔의 증가 그리고 아이스크림이 녹을 때 저항성을 증가시켜준다. 따라서 overrun의 물리적 양은 아이스크림 제조시 freezer를 통해 1차 동결할 때 결정되는데, 일반적으로 프리미엄급 아이스크림은 100%정도 보고 있다(Arbuckle, 1977). Overrun을 통해 형성된 공기의 입자를 air cell 또는 air bubble이라고 하는데 아이스크림 저장중 얼음결정체와 같이 저장온도와 저장기간에 따라 air cell의 크기가 변하는데(Fig. 20, 21) 초기 대조구는 37.1 µm로 나타났다. 이후 저장기간에 따라 air cell의 크기는 증가하였는데, -18°C에서 저장한 아이스크림의 air cell 크기는 저장 4주후 56.4 µm로 나타났고 이후 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 초기 air cell 크기에 비해 2배 이상 증가한 것으로 나타났다. -30°C에 저장한 아이스크림은 저장 4주후 56.2 µm로 증가하였고 16주 까지 증가하는 추세를 나타내었다(Fig. 22). 그러나 -50°C와 -70°C에서는 air cell의 증가현상이 발견되었으나 그 증가폭은 -18°C에 비해 매우 낮게 나타났다. 이러한 결과의 원인은 다음의 경우에서 찾아볼 수 있는데, 첫 번

째로 실험의 방법에 기인할 수 있겠다. 즉, air bubble의 크기를 측정하는데 아이스크림을 녹여서 가시적으로 확인할 수 있는 air bubble을 얻고서 측정하는데 각각 저장조건에서 변화되었다고 예상되는 air bubble이 녹는 과정에서 변형되어 그 크기의 변화에 대한 통계적 유의성을 찾지 못할 수 있다는데 있다. 두 번째는 아이스크림을 밀봉하여 포장하여 저장 시 포장재 내·외부 간 공기의 이동이 없다고 본다면 air bubble의 크기변화는 전혀 일어나지 않는다고 볼 수 있다. 따라서 본 실험의 결과 air bubble의 크기는 아이스크림의 shelf-life를 결정하는데 기준으로 사용할 수 없지만 품질변화에 대한 상대적 비교지표로 활용할 수 있었다.

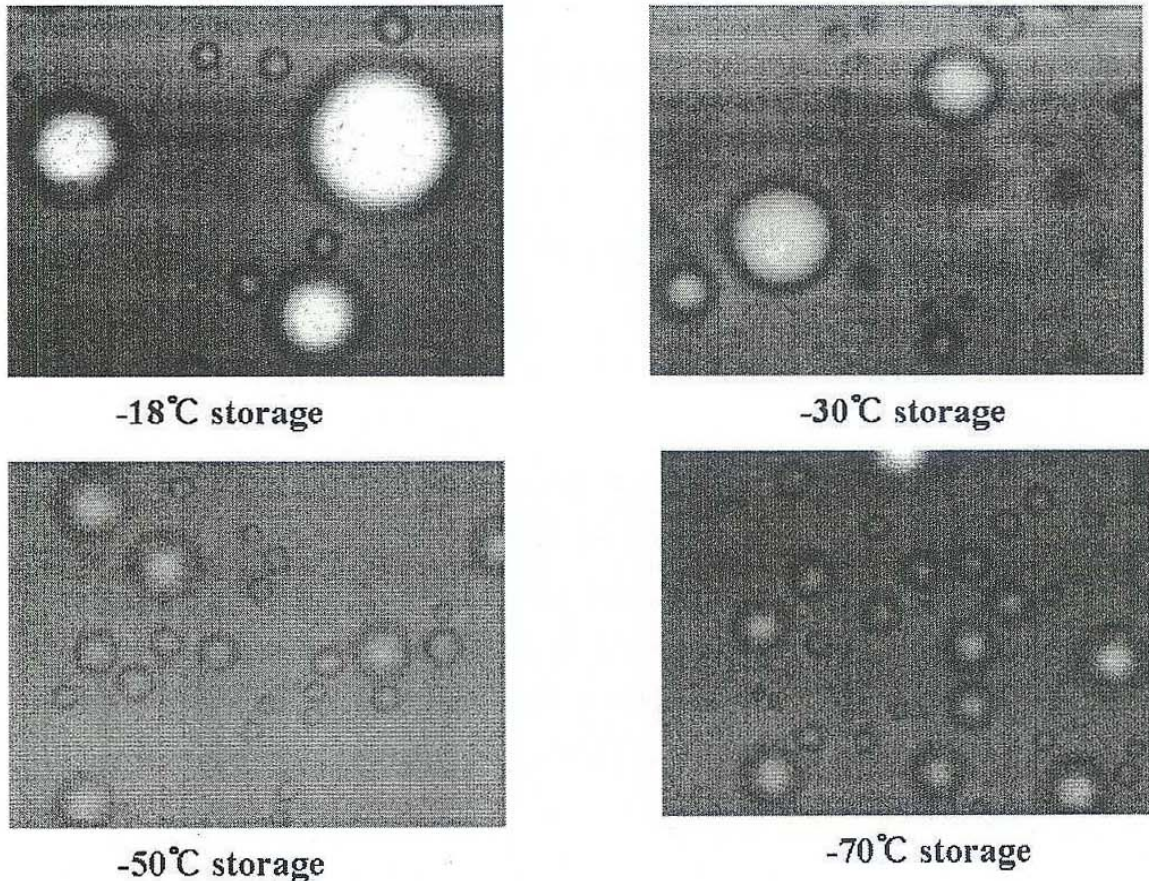


Fig. 20. Comparison of air cell size due to different storage temperature after 12 weeks storage.

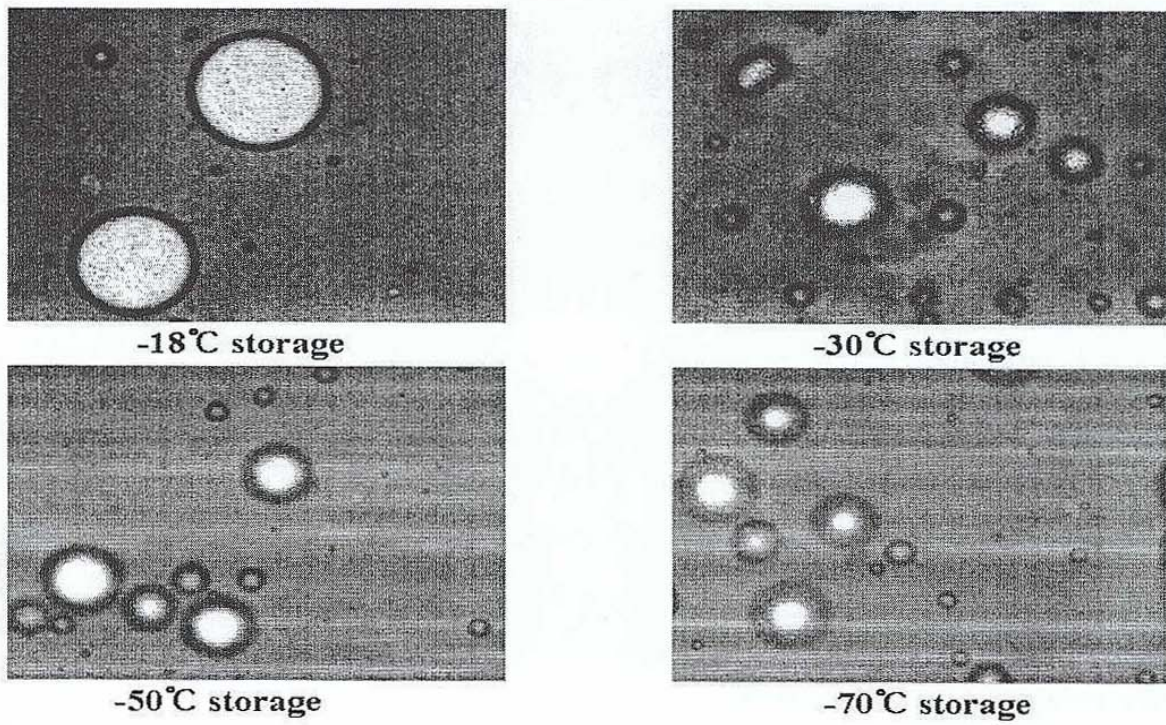


Fig. 21. Comparison of air cell size due to different storage temperature after 24 weeks storage.

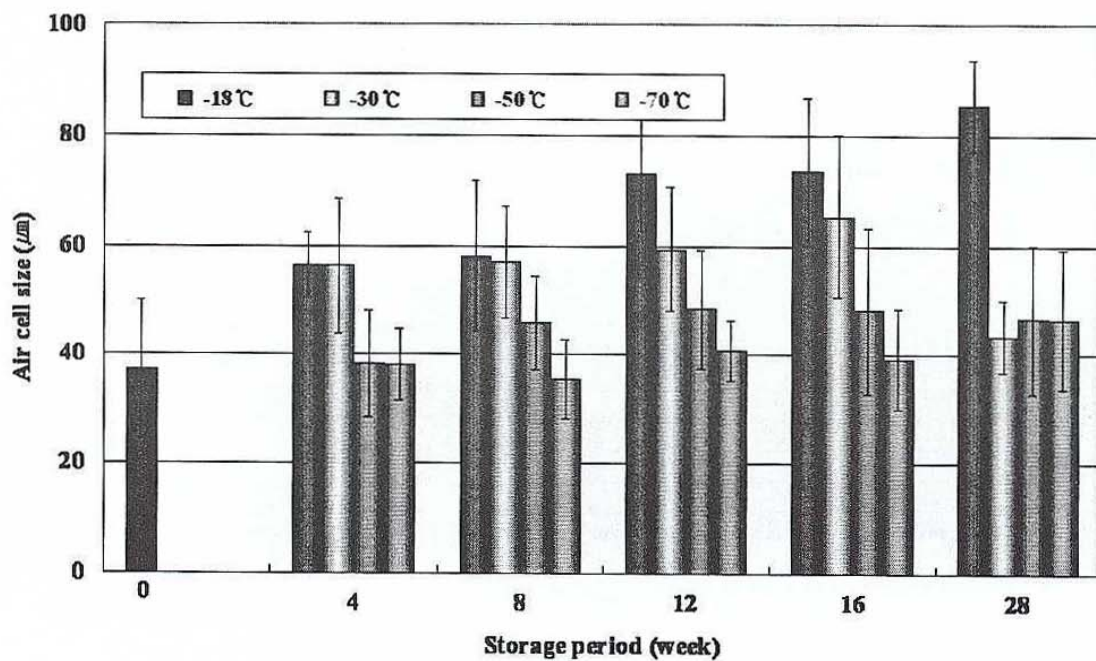


Fig. 22. Changes in air cell size during storage of ice cream at different temperature.

다. 저장온도와 기간에 따른 melting resistance(MR) 변화

아이스크림의 저장성과 품질유지를 알 수 있는 간접적 자료로서 melting resistance를 측정하여 나타낼 수 있다. 본 연구에서 측정한 MR은 total melting time으로 Fig. 6-8, 6-9에 각각 나타내었다. 저장 초기인 4주후 -18°C 에서 저장한 아이스크림의 경우 105.1 min을 나타내었고 온도가 낮을수록 감소하는 경향을 나타내어 -30°C 에서는 109.2 min, -50°C 에서는 121.8 min 그리고 -70°C 에서는 128.8 min을 나타내었다(Fig. 23). 이러한 경향은 저장기간이 늘어날수록 증가하여 -18°C 의 경우 저장 16주에는 180.3 min로 나타났다. 이러한 경향은 저장조건 -30°C 에서도 유사하게 나타났지만, 저장온도 -50°C 와 -70°C 에서는 저장기간에 따른 변화는 유의성이 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 무엇보다도 저장기간에 따른 얼음결정체 변화와 상관관계가 있다고 사료되는데, 저장기간에 따라 얼음결정체 재결정에 따른 얼음입자의 크기변화는 결국 아이스크림 조직변화에 영향을 주었다고 볼 수 있다.

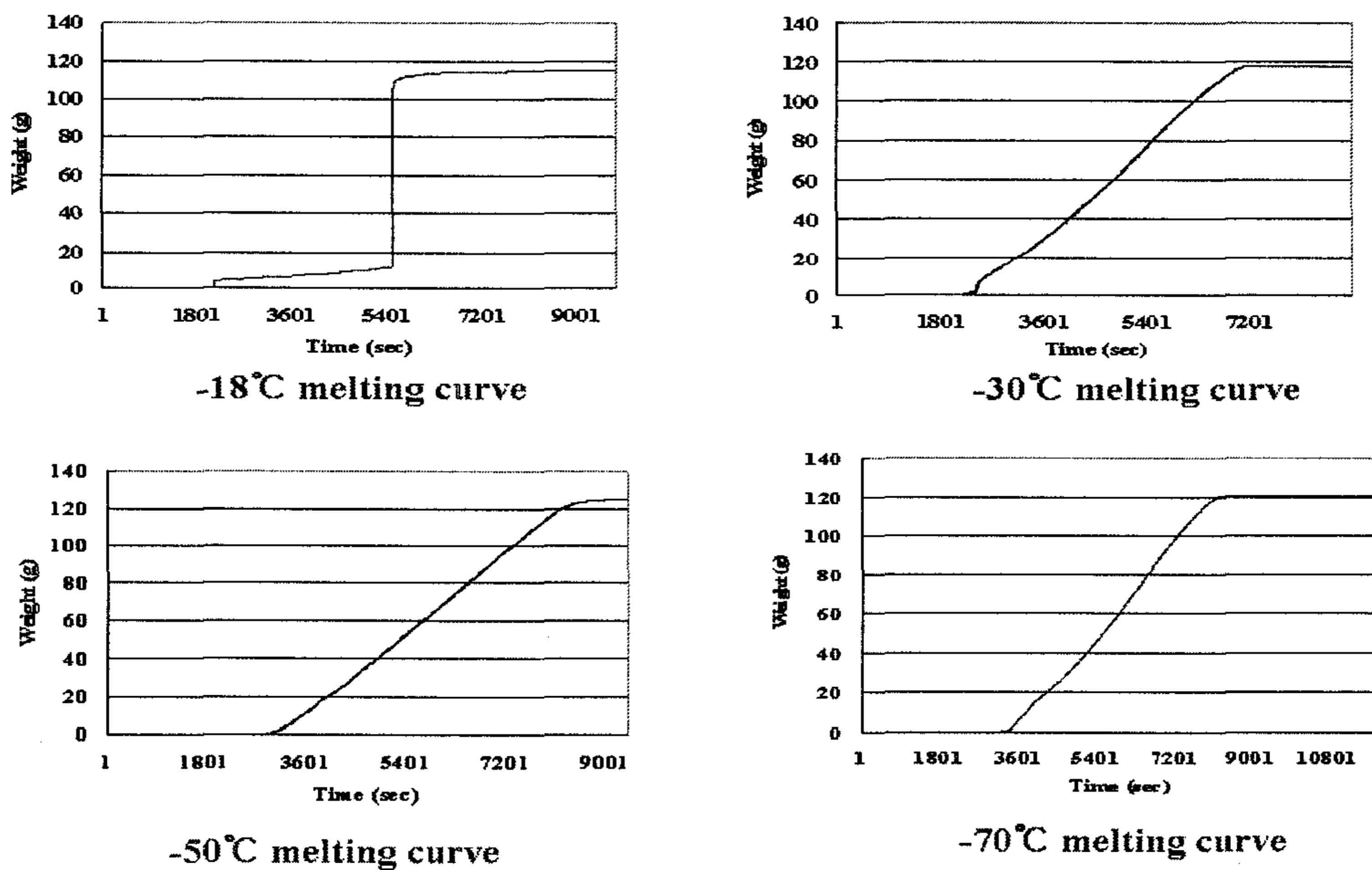


Fig. 23. Comparison of profiles in melting curve due to storage temperature (12 weeks).

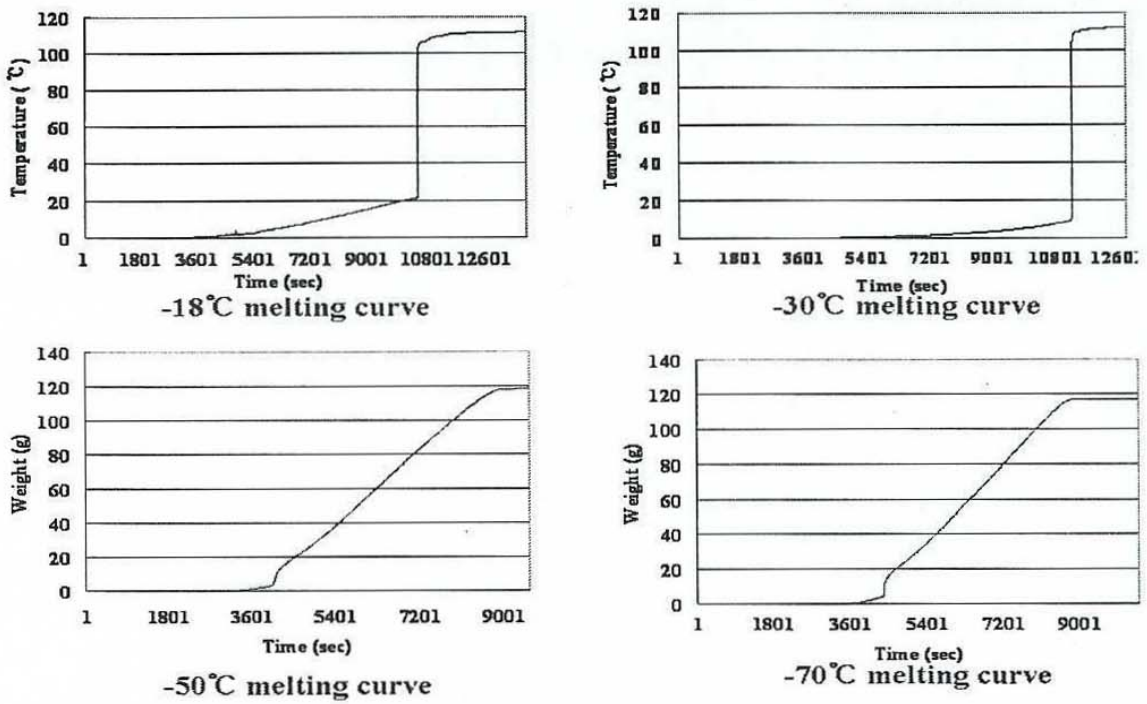


Fig. 24. Comparison of profiles in melting curve due to storage temperature (24 weeks).

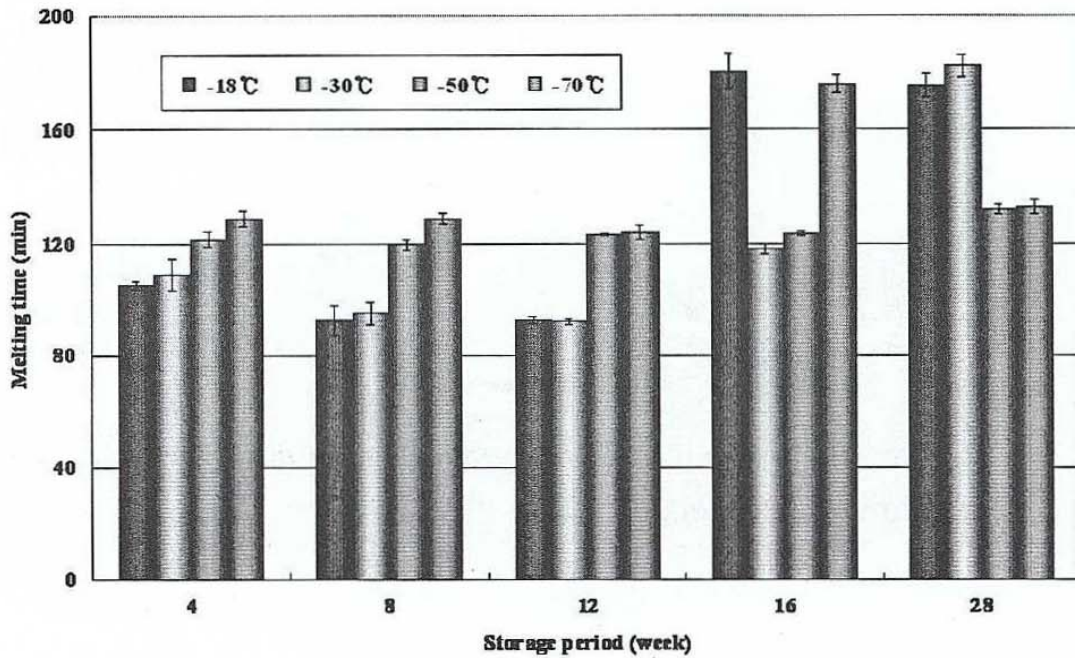


Fig. 25. Changes in melting time of ice cream matrix depending on storage conditions.

라. 저장온도와 기간에 따른 점도 변화

해동시킨 아이스크림의 점도는 아이스크림의 품질변화를 간접적으로 알 수 있다. 즉, 저장기간 동안 아이스크림에 들어있는 유단백질의 변성이나 당의 결정화 그리고 유화력의 파괴는 점도의 저하를 야기 시킬 수 있다고 본다. 본 실험에서 나타난 결과로 저장온도에 따른 점도의 변화가 가장 유의적인 차이를 나타낸 저장조건은 -18°C 와 -30°C 로 나타났다. 특히 -18°C 저장온도의 경우 저장 4주에는 $85 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 를 나타내었고 이후 저장기간에 따라 증가하는 추세를 보여주었다 (Fig. 6-11). 또한 -30°C 도 저장 말기, 즉 28주차에는 높은 증가경향을 보여주었으나 -50°C 와 -70°C 에서는 그리 큰 변화를 보여주지 않았다.

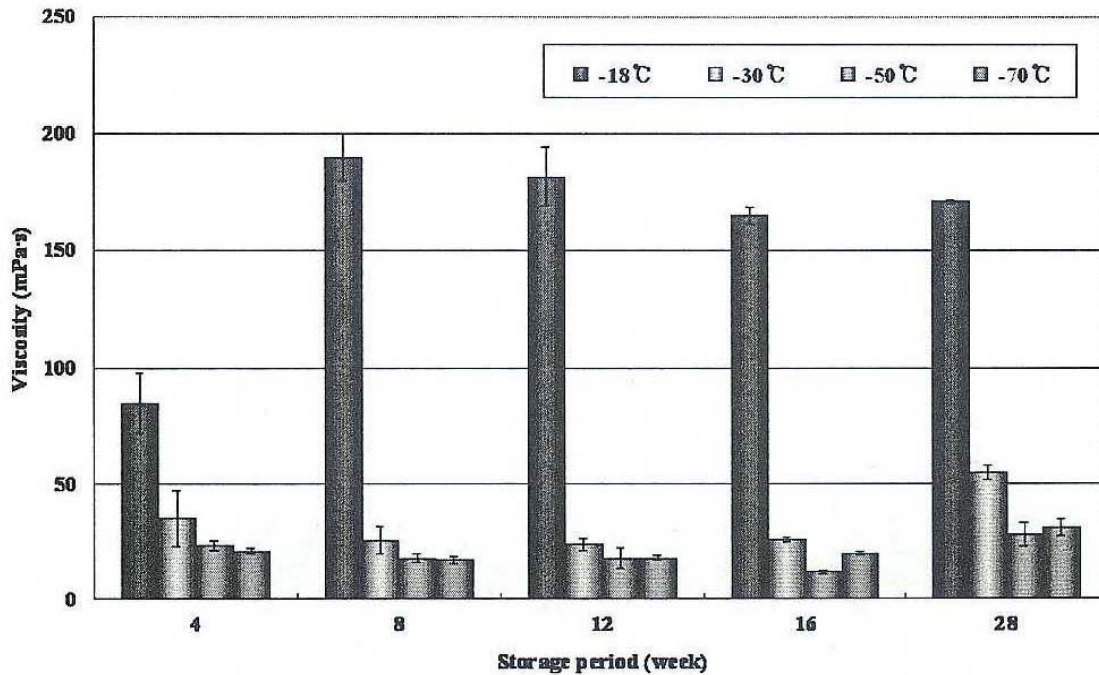


Fig. 26. Changes in viscosity of ice cream matrix during storage period measured after melting.

마. 저장온도와 기간에 따른 색도 변화

아이스크림의 색도변화 역시 저장조건에 따라 달라질 수 있는 품질지표로 활용될 수 있다. 본 연구에서는 냉동저장실에서 바로 꺼내어 해동 전 아이스크림

표면의 색도를 측정하였고 이후 완전 해동 후 아이스크림 믹스 상태의 색도를 각각 측정하였다. 해동 전 아이스크림의 색도 값은 Fig. 27, 28 및 29에 각각 나타내었다. 아이스크림의 명도를 나타내는 L값의 경우 저장기간과 저장온도에 영향을 받는 것으로 나타났는데, -18°C 의 경우 저장 초기인 4주차에는 81.23을 나타내었지만 이후 감소하였다. 이러한 경향은 -30°C 에서도 발견되었는데, 초기 4주차에는 85.51을 나타내었지만 이후 감소하였다. 이러한 추세는 -50°C 와 -70°C 에서 유사하게 나타나 아이스크림의 명도는 저장온도에 영향을 받는 것으로 나타났다. 이러한 원인은 아이스크림의 표면에 분산되어 있는 얼음입자의 크기와 분사정도에 따라 달라질 수 있는데, 입자가 작을수록 많은 양의 얼음이 표면에 분산되어 있어 외부 빛에 대한 반사도가 달라져 명도의 변화에 영향을 주는 것으로 사료된다. 이와 반대로 적색도인 a값의 경우 저장초기에 비해 증가하는 경향을 보여주었다. -18°C 에 저장한 아이스크림의 경우 저장초기 4주에는 0.04를 나타내었으나 이후 증가하여 16주에는 1.67로 대체적으로 증가하는 경향을 보여주었다. 또한 -30°C , -50°C 그리고 -70°C 에서도 유사한 경향을 나타내었고 저장온도가 낮을수록 a값은 증가하는 것으로 나타났다. 황색도를 나타내는 b값의 경우 각각 저장온도별, 그리고 저장기간별 커다란 차이를 보여주지 못하였다. 또한 해동 후 아이스크림 믹스의 색도변화 해동 전 색도실험 결과와 유사한 결과를 얻었다(Fig. 30, 31, 32).

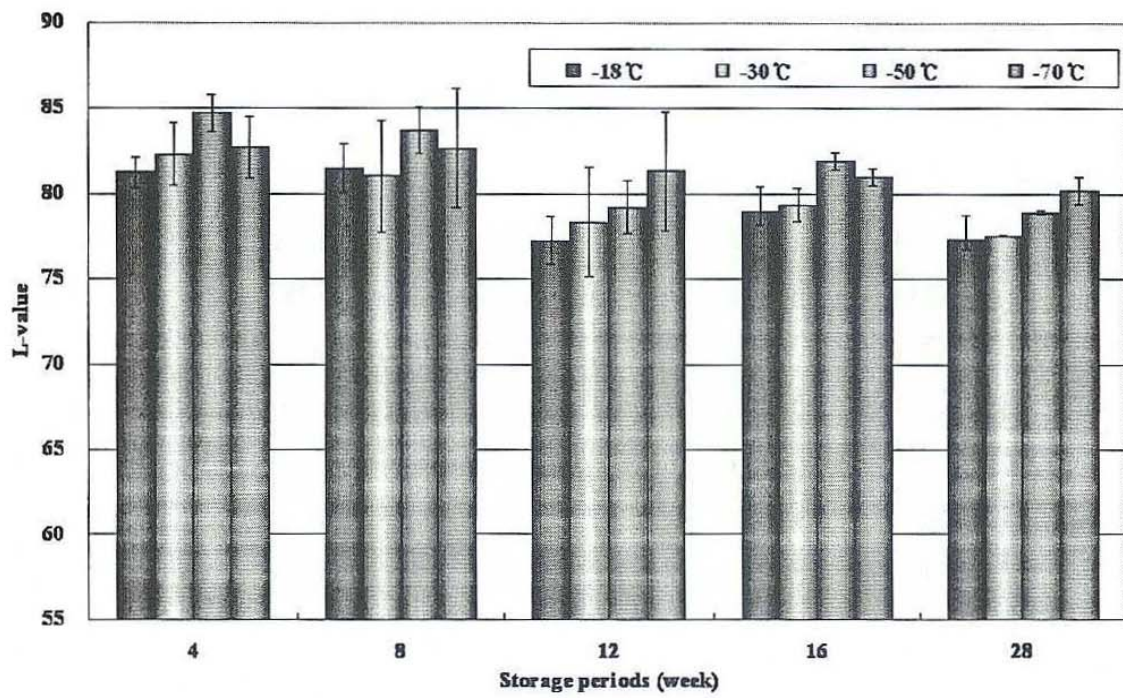


Fig. 27. Changes in L-value of ice cream in frozen state during storage periods.

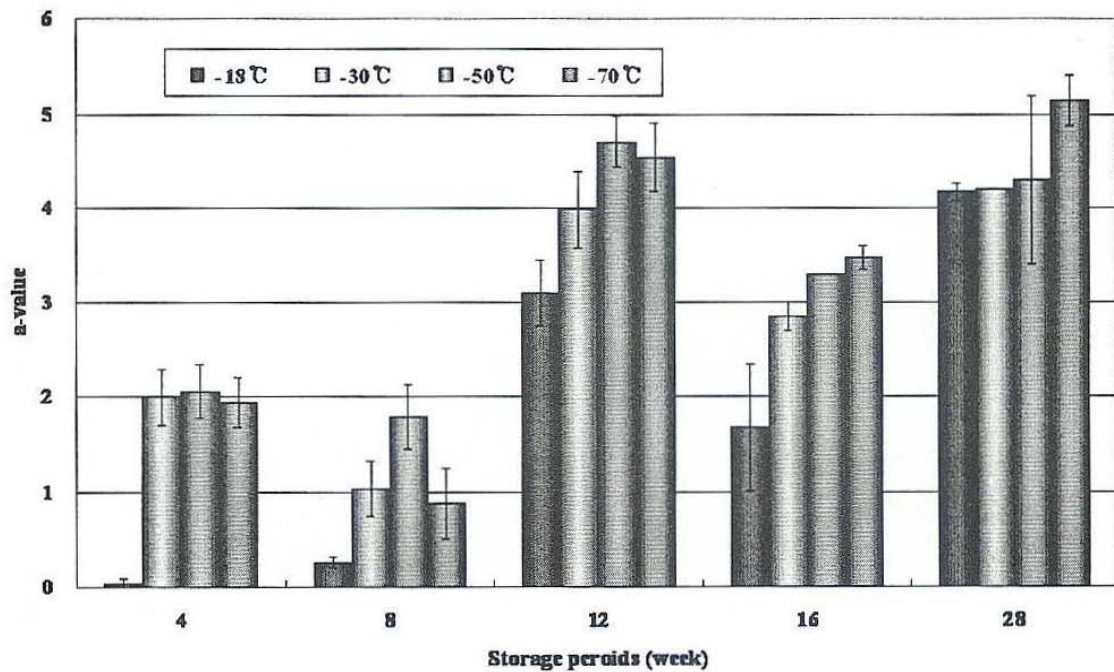


Fig. 28. Changes in a-value of ice cream in frozen state during storage periods.

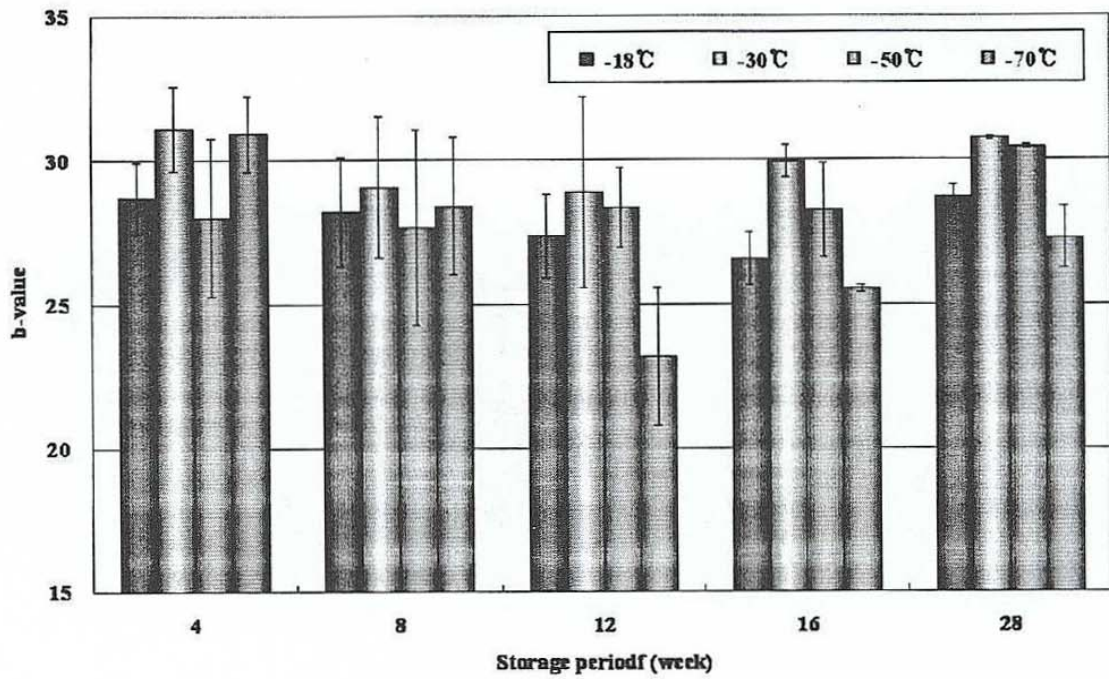


Fig. 29. Changes in b-value of ice cream in frozen state during storage periods.

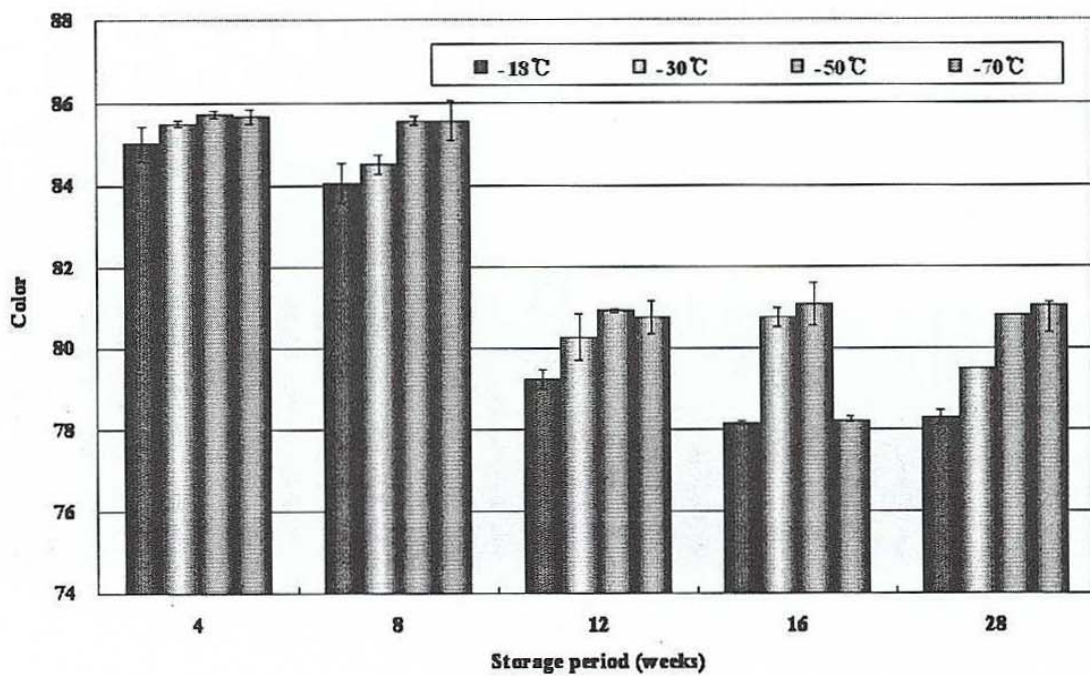


Fig. 30. Changes in L-value of ice cream in melted state during storage periods.

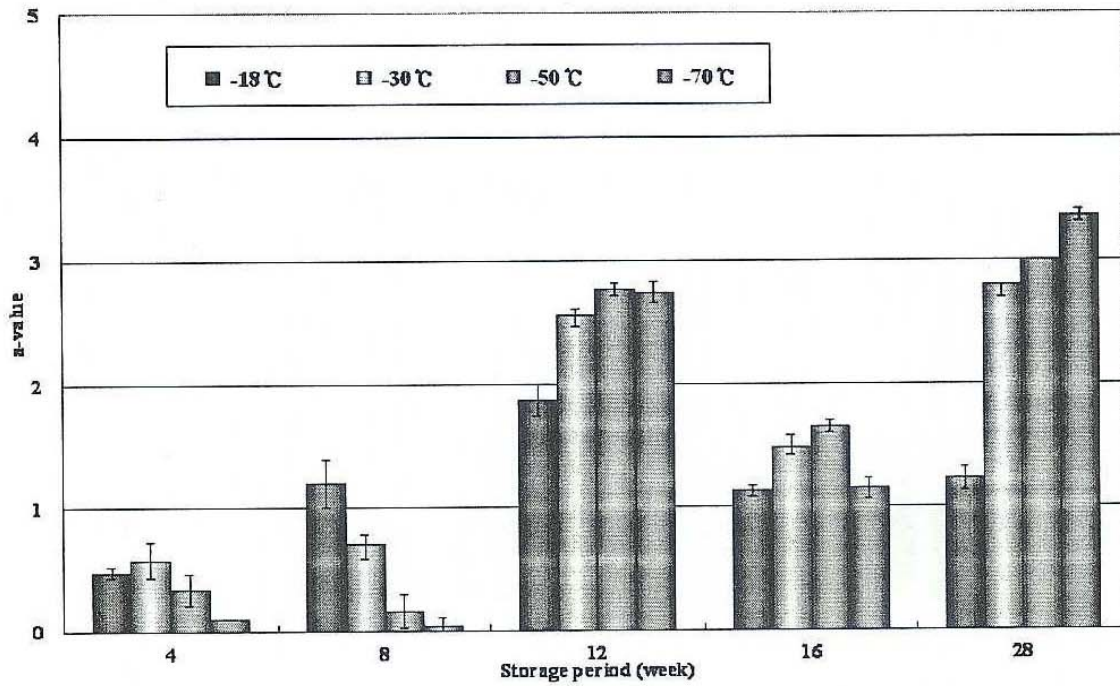


Fig. 31. Changes in a-value of ice cream in melted state during storage periods.

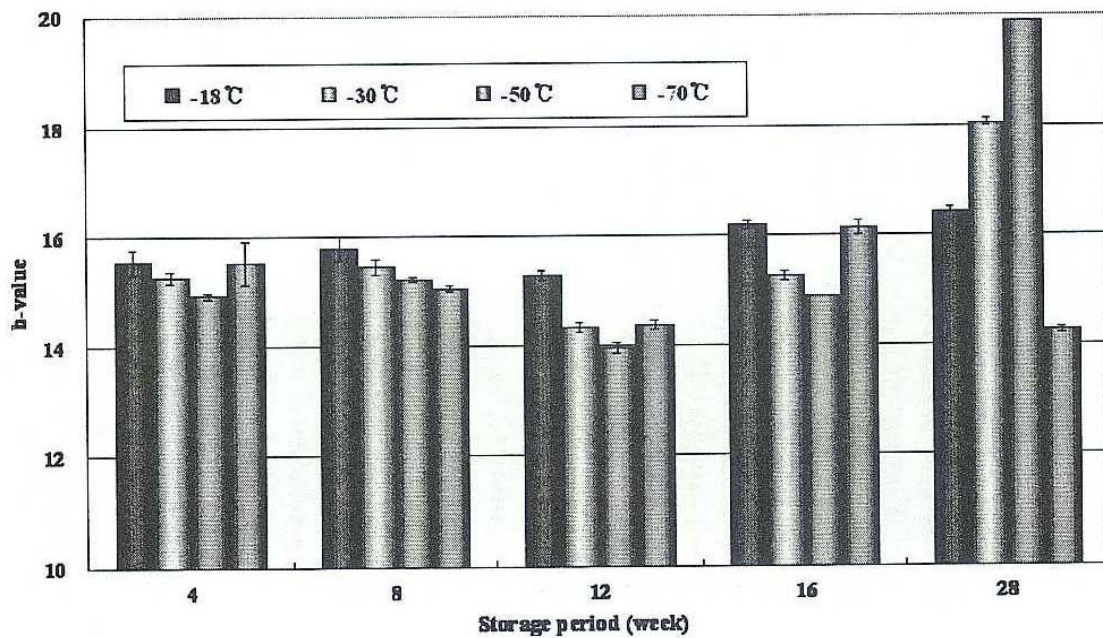


Fig. 32. Changes in b-value of ice cream in melted state during storage periods.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1절 연도별 연구목표 및 평가 착안점에 입각한 연구 개발목표의 달성도

구 분	평 가 의 착 안 점 및 척 도	
	착 안 사 항	달성도(%)
1차년도 (2004)	○우유의 동결 과정중 얼음 결정체의 크기와 형태	100
	○Ripening 과정에 따른 얼음 크기와 분포	100
	○Mono-stage와 multi-stage 농축공정의 확립	100
	○저온 원심분리기와 감압 filtration을 이용한 얼음 입자 분리	50
	○적합한 동결농축유의 생산	90
	○시료의 일반성분, 이화학적 성분의 정량분석 정도	100
	○시료의 향미성분 분석 및 관능검사의 확립	100
	○비열 살균 처리 및 농축유의 저장성 실험 확립	90
2차년도 (2005)	○연속식 동결농축 시스템 구축 및 농축유 생산기법 확립	70
	○동결건조 시 요구되는 시료의 부피조절 가능성	100
	○동결건조기의 최적조건 확립 가능성	100
	○비열처리 농축유와 분유의 이화학적 정량분석 정도	100
	○시료의 지방산과 향미성분 분석 정도	80
	○농축유와 분유의 관능검사의 확립	80
	○저장기간 및 포장 조건에 따른 품질 변화	100
	○분유의 저장성 실험 확립	100
3차년도 (2006)	○연속식 동결농축 시스템의 산업화를 위한 기술개발	50
	○환원유 제조 시험 및 관능검사 결과	80
	○요구르트 제조 시험 및 관능검사 결과	90
	○치즈 제조 시험 및 관능검사 결과	90
	○아이스크림 제조 시험 및 관능검사 결과	90
	○관련 유제품의 이화학적 성분 분석 및 향미 분석 결과	80
	○우유의 동결농축과 동결건조를 위한 효율적인 기술 개발 여부	100
○산업화를 위한 동결농축 공법의 개발 여부	80	
○고품질의 동결농축유 개발 여부	100	
○고품질의 분유 개발 여부	100	
○유제품 개발에 응용 여부	100	
○제반 분석 결과	90	

2절 관련분야의 기술발전의 기여도

1. 기술적 측면

- 동결농축공법 기술에 관한 기초 확립을 통해 우유의 비열처리기술 개발이 가능해지고 유가공 분야의 새로운 기술혁신이 기대되며, 동결농축공정에서 ripening 과정을 단축시킬 수 있는 기술개발을 통해 2건의 특허가 출원되었다.
- 지금까지는 동결농축과정에서 washing column을 사용하여 고비용이 과생되어 왔으나 가압 filtration system 구축을 통해 특허출원이 가능한 기술개발이 예상되어지고 비용을 줄이는 기술로 인정받는 효과를 얻을 수 있다.
- 고부가가치 유가공 제품의 생산에 필요한 새로운 기술을 제공할 수 있는 효과 창출을 하며, 동결농축공법의 최적화를 통하여 부가가치가 높은 분말우유를 얻을 수 있어 우유의 고품질화를 이룰 수 있다.
- 따라서 우유의 고품질화를 이루는 기술의 up-grade가 가능해져 국내 유가공 기술분야의 전반적인 변화를 초래할 수 있고 동결농축공정의 최적화를 통해 얻어진 기술적 자료는 음료 및 주류 산업에도 활용할 수 있는 응용기술로 제공될 수 있다.

2. 경제 · 산업적 측면

- 동결농축기술의 개발 및 최적화는 부가가치가 높은 우유 및 유제품의 생산에 기여하고 경제적 효용성을 창출할 수 있으며, 농축우유는 새로운 우유가공품의 원료로 사용될 수 있고 국내 식품제조업체를 통해 활용함으로써 우유 소비의 촉진은 물론 낙농가의 소득증대에 기여할 수 있다.
- 그러나 우유의 재고량을 통해 분유의 환원유 생산에 제한적이었으나 고품질 분유를 통한 환원유 복원이 가능해져 국가 경제적인 차원에서 매우 효과적일 수 있으나 고비용이 요구될 수 있는 단점이 제기된다.

- 동결농축유나 동결농축유를 동결건조시킨 분유의 경우 새로운 유가공 제품의 원료로 사용될 수 있으며 제품의 차별화를 통해 부가가치를 높일 수 있고 업체별 경쟁력이 강화될 수 있다.
- 시유와 거의 차이가 없는 환원유를 제조할 수 있는 원료를 생산할 수 있으므로 국내 우유수급을 조절할 수 있는 정책적인 차원에서도 그 이용가치가 매우 높다.
- 동결농축시킨 우유의 제품화는 WTO하에 수입되는 외국산 가공식품, 특히 낙농식품에 대해 국내산 유제품의 우수성을 입증할 수 있는 효과를 창출하며, 유가공 산업분야에 새로운 기술을 활용할 수 있는 전기가 될 수 있어 낙농가와 유가공 업체가 경제, 산업적으로 부가가치를 높일 수 있다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구를 통해 얻어진 결과는 다음과 같이 활용이 가능할 것으로 기대되며 추가연구사업의 필요성을 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 기술적 활용성 및 효용

- 국내에서 시도되지 않았던 동결농축에 관한 연구를 수행함으로써 학문적 효용가치를 창출하는데 기여함이라 볼 수 있다. 따라서 본 연구를 통해 국내 및 국제학술분야에 다수의 논문을 발표할 예정이다. 이미 SCI급 학술지에 4편의 논문이 게재되었고 국내외 학술발표대회에 다수의 논문이 발표되었다.
- 본 연구팀은 지속적으로 본 연구의 결과를 국내외 저명학술지에 발표할 예정이며 대외적으로 홍보하는데 노력한다.
- 본 연구수행에서 얻어지는 결과의 일부분은 특허를 통해 보호받고 산업화하는데 밑바탕이 된다고 본다. 본 연구를 통해 얻을 수 있는 특허분야는 얼음결정체 형성 후 ripening process 가속화 할 수 있는 시스템과 ripening 이후 얼음과 농축유 분리 후 얼음 slurry에 잔존하는 우유성분을 경제적으로 분리하는 기존의 wash column 방식대신 감압 filtration 기법으로 볼 수 있다. 이미 두 기술은 특허출원을 하였다.
- 또한 동결농축유를 이용한 유가공품의 우수성과 부가가치가 높은 제품으로 인정 받을 경우 제품에 대한 특허를 출원할 예정이다.
- 농축유를 통해 얻어지는 유가공품, 특히 아이스크림과 치즈, 그리고 요쿠르트, 아이스크림에 대한 상품화를 통해 이를 필요로 하는 산업체에 기술을 이전할 계획에 있다.

2. 추가연구의 필요성 부분

- 동결농축과정에서 원료유는 균질이 꼭 필요한 것으로 나타났다. 균질과정 없이 농축을 시도하면 얼음의 재결정을 위해 교반과정이 필요한데 이때 농축의 진행도에 따라 지방구가 결정화 되고 응집되는 경향이 나타난다. 이들은 여과과정에서 여과막의 공극을 막고 농축유의 흐름성을 저해하는 것으로 나타났다. 이를 보완하는 기술적 연구의 추가가 필요하다.
- 우유에는 지방과 단백질이 다량 함유되어 있어 농축공정에서 얼음입자간 응집하거나 수율이 낮아지는 경향이 있다. 그러나 주류나 음료의 경우 단백질과 지방함량이 매우 낮아 이러한 현상이 없을 것으로 사료되기에 이러한 시료의 성분시스템에 본 연구의 결과를 적용할 수 있는 후속적 연구가 필요하다.
- 동결농축 과정에서 우유를 얼릴 경우 과냉각 현상이 나타나 예측되는 동결율(50% 미만)보다 높은 영역에서 얼음의 slurry가 만들어진다. 따라서 가급적 우유의 빙점에서 바로 얼음 핵이 형성되고 결정화가 진행될 수 있는 이질성 핵형성 유도시스템에 대한 연구가 필요하다.
- 농축을 위해 투입된 초기 시료부터 원하는 농도에서 가능한 많은 농축액을 얻는 것이 문제 현재 동결 농축은 수율이 상대적으로 낮은 편으로 이를 개선하는 것이 문제임.

제 6 장 연구 개발과정에서 수집한 해외과학기술 정보

본 연구과제가 진행과정에서 외국에서 개발된 동결농축기법에 관한 새로운 기술은 대표적인 사안으로 다음과 같이 요약될 수 있다.

1. 미국 Niro 사의 연속식 screw-type 컬럼은 Fig. 33에 나타낸 바와같이 시료의 동결과 wash column을 통한 농축액의 제거 그리고 압축을 통한 여과가 일체형으로 만들어졌다. 주로 음료산업 활용될 농축기이다.

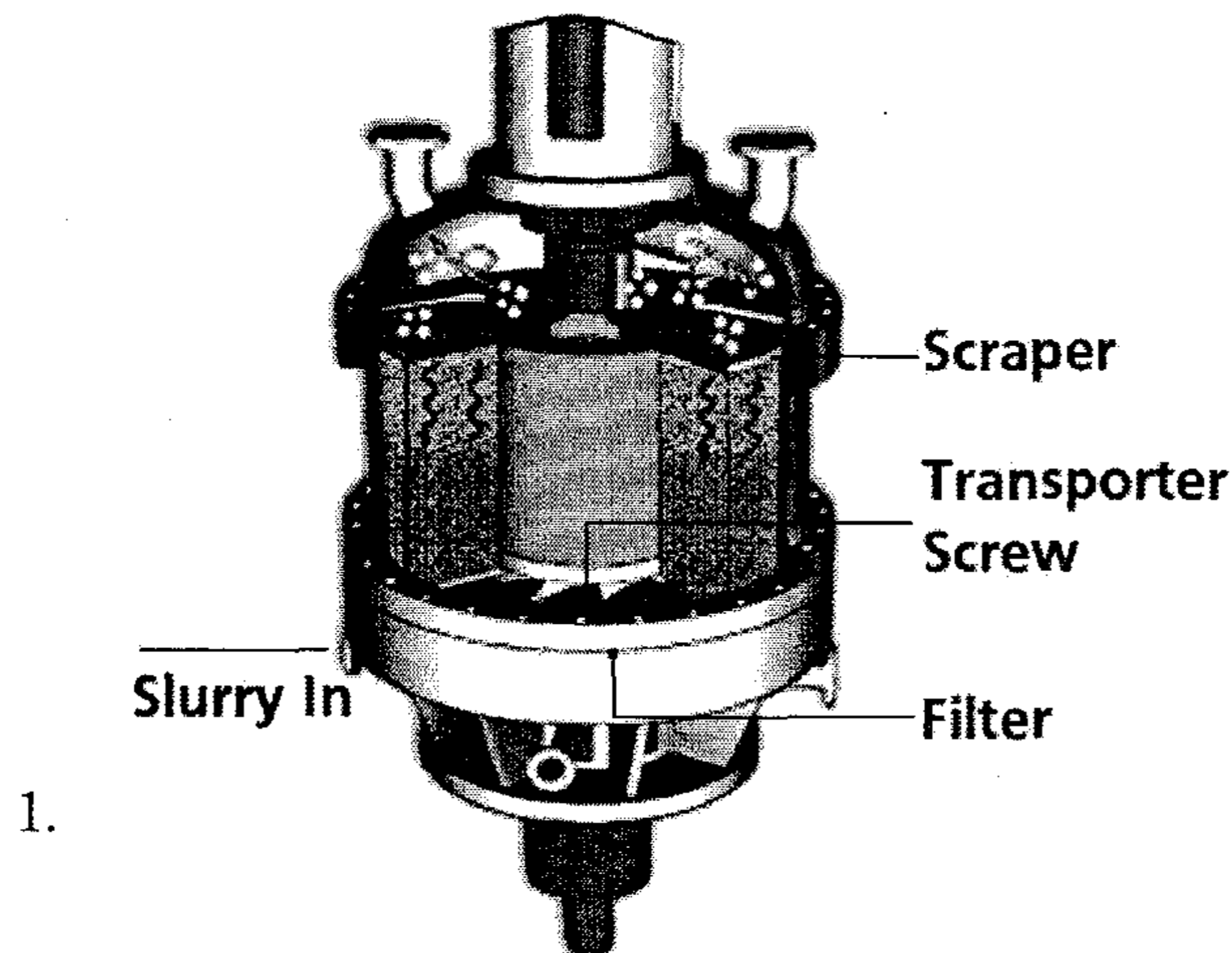


Fig. 33. Continues type of freeze concentrator with wash column technology.

2. 동결과정에서 초음파 에너지를 이용한 이질성 핵형성 유도 시스템 개발

K. Kawasaki, A. Matsuda, H. Kadota는 동결농축과정에서 초음파에너지를 이용할 경우 동결과정에서 시료의 과냉각을 줄이고 핵형성을 유도하여 동결율을 조절할 수 있고 또한 ripening과정에서 입자와 입자사이의 응집현상을 줄일 수 있어 농축의 수율을 높일 수 있는 기술을 2006년 2월호 Chemical Engineering Research and Design에 소개하였다.

3. 낙하식 박막 동결농축장치 개발

H. Gulyas 등은 배출되는 노를 농축하기 위해 falling film freeze concentrator (coolant temperatures: -6 to -16°C)를 개발하였다(Water Science &Technology Vol 50 No 6 pp 61 - 68 © IWA Publishing 2004). 분뇨 처리장에서 대변과 소변을 분리하여 폐수처리장으로 수송하는데 비용을 절감하기 위하여 농축을 시도하였고, 낙하식 박막형 동결농축기를 개발하였다. 그러나 monostage로는 농축율을 높일 수 없어 multistage를 이용해야하기에 비용이 비싸다는 단점이 있다.

제 7 장 참고문헌

1. 한국유가공 협회. 2005. Korea Dairy Industry Association
2. Kwak, H. S. 1996. Development of quality milk and dairy products by freeze concentration. *Kor. Dairy Tech.* 14(2) : 185~193
3. 고준수, 광해수, 김용휘, 김종우, 남명수, 박승용, 배인휴, 백승천, 윤성식, 이부용, 장운기, 인영민, 임종우, 정재록, 최양일, 허경택, 홍윤호, 황주환. *유식품가공학.* 2002. pp. 572~574
4. Marijana Caric. 1994. Concentrated and dried dairy products. VCH Publishers Inc. pp. 10
5. 윤영호, 박승용, 백영진, 안종건, 이수원, 차성관, 최석호, 김정환, 김희수, 문용일, 안승용, 이신호, 최충국. *유가공학.* 1999. 정문사. pp. 290
6. Miyawaki O., Liu L., Shirai Y., Sakashita S. and Kagitani K. (2005). Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration. *J. of Food Engineering* 69 : 107-113.
7. Anon. 1973. Freeze concentration. Concentration by evaporation. *Gordian.* 73(10) : 398~399
8. Deshpand, S. S., Cheryan, M., Sathe, S. K., and Salunke. 1984. Freeze concentration of fruit juices. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 20(3) : 173~247
9. Van Mil, P. J. J. M., and Bouman, S. 1990. Freeze concentration of dairy products. *Neth. Milk Dairy J.* 44 : 21~31
10. Hartel, R. W. 1993. Contact nucleation of ice in fluid dairy products. *Journal of Food Engineering.* 18(3) : 281~296
11. Merle, R., Uecker, M., and Kozlik, R. 1984. Freeze concentration apparatus. United States Patent. US 4 : 438~634
12. Murray, A. 1987. Concentration techniques for the food and beverage industries II. *Food Review.* 14(3) : 51
13. Koeber, C. 1988. Phenomena at the advancing ice-liquid interface : solutes, particles and biological cells. *Quarterly Review of Biophysics* 21 : 229. *Proceedings of the International Congress of Refrigeration* 3 : 649~

656(1071)

14. Van Pelt, W. H. J. M., and Swinkels, W. J. M. 1984. Freeze concentration : an alternative for evaporation in the citrus industry. Trans. Citrus Engineering Conference. ASME. Lakeland. IL.
15. Daas Jden. 1991. Current large-scale commercial application of freeze concentration in the food industry. European Food & Drink Review. Spring : 19~24
16. Cena, A. 1998. Keep it fresh for food processing. Water Conditioning Purification. Sept. pp. 112~115
17. Graham, D. M. 1997. Use of ozone for food processing. Food Tech. 51 : 72~75
18. EPRI. 1997. A fresh look at ozone. EPRI J. July/Aug. pp. 6
19. 장대자. 1993. 식품산업에의 오존의 이용 (II). 식품기술 6(3): 84~94
20. 박석준, 박지용. 2000. 식품산업에서 오존 살균법의 이용. 식품과학과 산업 33(2) : 50~57
21. Mertens, B., and Knorr, D. 1992. Developments of nonthermal processes for food preservation. Food Tech. 46 : 124~127
22. Ahvenainen, R. 1996. New approaches in improving the shelf life of minimally processed fruit and vegetables. Trends in Food Sci. Tech. 7 : 179~187
23. Castro, A. J., Barosa-C novas, G. V., and Swanson, B. G. 1993. Microbial inactivation of foods by pulsed electric fields. J. Food procees. Preserv. 17 : 47~73
24. Driedger, A., Staub, E., Pinkernell, U., Marinas, B., Koster, W., and Gunten, U. 2001. Inactivation of *Bacillus subtilis* spores and formation of bromate during ozonation. Wat. Res. 35(12) : 2950~2960
25. Guzel-Seydim, Z., Greene, A. K., and Seydim, A. C. 2003. Use of ozone in the food industry. Swiss Society of Food Sci. and Tech. 37 : 453~460
26. 장대자. 1993. 식품산업에의 오존의 이용 (III). 식품기술 6(4) : 84~92
27. 채수규. 2002. 표준식품분석학. 지구문화사. pp. 675~681
28. 식품의약품안전청. 2000. 식품공전. 문영사

29. AOAC International. 1995. Official Methods of analysis of AOAC International. 16th ed. Aelington. Virginia. USA
30. Kwak, H. S., and Jeon, I. J., 1988. Comparison of high performance liquid chromatography and enzymatic method for the measurement of lactose in milk. *J. Food Sci.* 53(3) : 975~976
31. Kwak, H. S., Ju, Y. S., Ahn, H. J., Ahn, J., and Lee, S. 2003. Microencapsulated iron fortification and flavor development in Cheddar cheese. *Asian-Aust. J. Anim. Sci.* 16(6) : 1205~1211
32. Dziezak, J. 1989. Fats, oil, and fat substitutes. *Food Tech.* 43(7) : 66
33. Knazawa, K., Danno, G., and Ntake, M. 1983. Some analytical observation of autoxidation products of linoleic acid their thiobarbituric acid reactive substances. *Agric. Biol. Chem.* 47 : 2035
34. Deeth, H. C., C. Fitz-Gerald, and Snow, A. Snow, 1983. A gas chromatographic method for the quantitative determination of free fatty acids in milk and milk products. *New Zealand J. Dairy Sci. and Technol.* 18 : 13
35. 김우정, 구경영. 2001. 식품관능검사법. 효일. pp. 68~74
36. Restaino, L., Frampton, E. W., Hemphill, J. B., and Palnikar, P. 1995. Efficacy of ozonated water against various food-related microorganisms. *Appl. Environ. Microbiol.* 61(9) : 3471~3475
37. Bolton, D. C., Zee, Y. C., and Osebold, J. W. 1982. The biological effects of ozone on representative members of five groups of animal viruses. *Eviron. Res.* 27 : 476~484
38. Kim, C. K., Gentile, D. M., and Sproul, O. J. 1980. Mechanism of ozone inactivation of bacteriophage f2. *Appl. Environ. Microbiol.* 39(1) : 210~218
39. Guzel-Seydim, Z., Bever, P., and Greene, A. K. 2004. Efficacy of ozone to reduce bacterial populations in the presence of food components. *Food Microbiol.* 21 : 475~479
40. Botzenhart, K., Tarcson, G. M., and Osebold, J. W. 1993. Inactivation of bacteria and coliphages by ozone and chlorine dioxide in a continuous flow reactor. *Water Sci, Tech.* 27(3~4) : 363~370

41. 김광연. 1993. 식품산업에의 오존이용(I). 식품기술. 6 : 85~91
42. Edwell, A. W. 1950. Ozone and its application in good preservation. Refring. Eng. 58 : 873~975
43. Naito, S., Okada Y., and Sakai, T. 1988. Studies on utilization of ozone in food preservation. V. Changes in microflora of ozone-treated cereals, grains, peas, beans and spices during storage. J. Jpn. Soc. Food Sci, Tech. 35 : 69~77
44. Kacess, G., and Weidemann, J. F. 1968. Ozone treatment of chilled beef. J. Food Tech. 3 : 325~334
45. Bradwater, W. T., Hoehn, R. C., and King, P. H. 1973. Sensitivity of three selected bacterial species to ozone. Appl. Microbiol. 26 : 391~393
46. Foegeding, P. M. 1985. Ozone inactivation of *Bacillus* and *Clostridium* spore populations and the importance of the spore coat to resistance. Food Microbiol. 2 : 123~134
47. Chen, L., Daniel, R. M., and Coolbear, T. 2002. Detection and impact of protease and lipase activities in milk and milk powders. International Dairy J. 13 : 255~275
48. Gerbre-Egziabher, A., Hembert, E. S., and Blankenagel, G. 1980. Hydrolysis of milk proteins by microbial enzymes, J. Food Protection. 43(9) : 709~712
49. Adams, D. M., Barach, J. T., and Speck, M. L. 1975. Heat resistant proteases produced in milk by psychrotrophic bacteria of dairy origin. J. Dairy Sci. 58(6) : 828~834
50. Celestino, E. L., Iyer, M., and Roginski, H. 1997. The effects of refrigerated storage raw milk on the quality of whole milk powder stored for different periods. International Dairy J. 7(2/3) : 119~127
51. Celestino, E. L., Iyer, M., and Roginski, H. 1997. Reconstituted UHT-treated milk : Effects of raw milk on its physico-chemical attributes and flavour. International Dairy J. 7(2/3) : 129~140
52. Fenoll, J., Jourquin, G., and Kauffmann, J. M. 2001. Fluorimetric determination of alkaline phosphatase in solid and fluid dairy products.

Talanta 56 : 1021~1026

53. Marijana Caric. 1994. Concentrated and dried dairy products. VCH Publishers Inc. 30~33
54. Stead, D. 1986. Microbial lipases : Their characteristics role in food spoilage and industrial uses. J. Dairy Research. 53(3) : 481~505
55. Hwang, J. H., Lee, S. J., and Kwak, H. S. 2005. Properties and cholesterol lowering effect of cholesterol-reduced milk supplemented with evening primrose oil. Asian-Aust. J. Anim. Sci. 18(7) : 1041~1047
56. Chan, H. W. S. 1987. Autoxidation of unsaturated lipids. Academic Press LTD : 57~58
57. Lin. J. C. C., and Jeon, I. J. 1987. Effect of commercial food grade enzymes on fatty acid profiles in granular cheese. J. Food Sci. 52 : 78
58. Deeth, H. C., and Fits-Gerald, C. H. 1994. Lipolytic enzymes and hydrolytic rancidity in milk and milk products. In P. F. Fox(Ed.), Advanced dairy chemistry, Vol. 2 : Lipids (pp. 247~308). London. UK : Chapman & Hall
59. In, Y. M., and Jung, I. K. 2001. A Review on the Change of physicochemical quality during heating of milk. J. Dairy Technol. Sci. 19(1) : 13~21
60. Kwak, H. S., Ahn, H. J., and Ahn, J. 2005. Development of phytosterol ester-added Cheddar cheese for lowering blood cholesterol. Asian-Aust. J. Anim. Sci. 18(2) : 267~276
61. Davideck, J., Velisek, J., and Pokomy, J. 1990. Chemical changes during food processing. Amsterdam-New York-Elsevier 1990
62. Scott, J. K., Bishop, D. R., Zechalko, A., and Edwards-Webb, J. D. 1984. Nutrition content of liquid milk. I. Vitamin A, D, C and of the B-complex in pasteurized bulk milk. J. Dairy Res. 51 : 37~50
63. Ball, G. F. M. 1994. Water-soluble vitamin. Assay in human nutrition : Chapman and Hall
64. 이경혜. 한국시판우유의 lactulose 함량 및 calcium, ascorbic acid의 이용성에 관한 연구. 1996. 한국영양학회지. 29(9) : 1042~1048

65. Aboshama, K., and Hansen, A. P. 1977. Effect of ultra high temperature steam injection processing on sulfur containing amino acids in milk. *J. Dairy Sci.* 60 : 1374~1378
66. Jaddou, H. A., Pavay, J. A., and Manning, D. J. 1978. Chemical analysis of flavor volatiles in heat treated milks. *J. Dairy Res.* 45 : 391~403
67. Ahmed, S. H., and Luksas, A. J. 1990. Method for improving the taste, texture and mouth feel of a liquid dairy product and for concentrating same. US Patent US 4 : 234~969
68. Woolf, H. D., and Vasavada, K. C. 1995. Formulated food containing a freeze concentrated liquid dairy product. United States Patent US 5 : 445~844
69. Chen, L., R. M. Daniel and T. Coolbear (2002) Detection and impact of protease and lipase activities in milk and milk powders. *Int. Dairy J.*, 13 : 255~275
70. Garcia-Risco, M. R., E., Cortes, A. V. Carrascosa, and R. Lopez-Fandino (1998) Microbial changes in high-pressure-treated milk during refrigerated storage. *J. of Food Protection*, 61 : 735~737
71. Huppertz, T., P. F. Fox, and A. L. Kelly (2004) Plsminactivity and proteolysis in high pressure-treated bovine milk. *Le Lait*, 84 : 297~304
72. Garcia-Risco, M. R., A. Olano, M. Ramos and R. Lopez-Fandino (2000) Micellar changes induced by high pressure. Influence in the preteolytic activity and organoleptic properties of milk., *J. of Dairy Sci.*, 83 : 723~734
73. Gervilla, R., V. Ferragut and B. Guamis (2001) High hydrostatic pressure effects on color and milk-fat globule of ewe's milk. *J. of Food Sci.*, 66 : 880~885
74. Desobry-Banon, S., F. Richard and J. Hardy (1994) Study of acid and rennet coagulation of high pressurized milk. *J. of Dairy Sci.*, 77 : 3267~3274
75. Gaucheron, F., M. H. Famelart, F. Mariette, K. Raulot, F. Michel and Y. Le Graet (1997) Combined effects of temperature and high-pressure treatment on physicochemical characteristics of skim milk. *Food Chemistry*,

59 : 439~447

76. Huppertz, T., P. F. Fox and A. L. Kelly (2004) Heat and alcohol stabilities of high pressure-treated bovine milk. *Int. Dairy J.*, 14
77. Johnston, D. E., B. A. Austin and R. J. Murphy (1992) Effects of high hydrostatic pressure on milk. *Milchwissenschaft*, 47 : 760~763
78. Johnston D. E. (1995) High pressure effects on milk and meat. In: High pressure processing of foods, Ledward D. A., D. E. Johnston, R. G. Earnshaw, Hasting APM., editors. Loughborough, England: Nottingham University Press. pp 99~21
79. Mussa, D. M. and H. S. Ramaswamy (1997) Ultra high pressure pasteurization of milk: kinetics of microbial destruction and changes in physico-chemical characteristics. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 30 : 551~557
80. Kwak. H. S., Y. S. Ju, H. J. Ahn, J. Ahn and S. Lee (2003) Microencapsulated iron fortification and flavor development in cheddar cheese. *Asian-Aust. J. Anim.. Sci.* 16 : 17
81. Dziezak, J. (1989) Fats, oil and fat substitutes. *Food Tech.* 43 : 66
82. Lin, J. C. C. and I. J. Jeon (1987) Effect of commercial food grade enzymes on fatty acid profiles in granular cheese. *J. Food Sci.*, 52 : 78
83. Deeth, H. C. and C. H. Fits-Ferald (1994) Lipolytic enzymes and hydrolytic rancidity in milk and milk products. In P. F. Fox(Ed), advanced dairy Chemistry, Vol. 2 : Lipids pp. 247~308, Lodon. UK : Chapman and Hall
84. In, Y. M. and I. K. Jung (2001) A review on the change of physicochemical quality during geating of milk. *J. Dairy technol. Sci.*, 19 : 13~21
85. Stead, K. (1986) Microbial lipases : Their characteristics role in food spoilage and industrial uses. *J. Dairy Research.*, 53 : 481~505
86. In, Y. M., I. K. Jung, S. g. Jeong and J. S. Ham (2002) A study on the vitamins contents in UHT milk according to fortification methods. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 22 : 172~178
87. Ball, G. F. M. (1994) Water-soluble vitamin. *Assays in human nutrition :*

Chapman and Hall

88. Lee, K. H. (1996) Lactulose Content and Availability of Calcium and Ascorbic Acid of the Commercial Milk Products in Korean Market. Korean Society of food Sci. and Nutri., 29 : 1042~1048
89. 남명수 (1988) 초고온 처리된 우유의 미생물 및 화학적 변화에 관한 연구. 석사학위논문, 충남대학교 대학원
90. Gerbre-Egziabher, A., E. S. Hembert and G. Blankenagel (1980) Hydrolysis of milk proteins by microbial enzymes. J. food Protection 43 : 709~712
90. Hartman, A. H. and L. P. Dryden (1979) In fundamentals of dairy chemistry (Ed. Webb, G. H., A. H. Johnson, J. A. Alford) AVK Publishing Co., Connecticut
- 91 Renner, E. (1989) In milk and dairy products in human nutrition, Volkswirtschaftl. Verl. Munchen
92. Roll, B. A. (1982) CRC Handbook of nutritive value of processed food, vol. I (Ed. Rechcigl M.) CRC Press INC, Boca Raton, FL
93. Sierra, I., Vidal-Valverde C. and Lopez-Fandino R. (2000) Effect of high pressure on the vitamin B₁ and B₆ content of milk. Milchwissenschaft, 55 : 356~367
94. Gal, S. (1972) Die praktische Bedeutung von Wasserdampf Sorptionsmessungen in der Lebensmittel. Alimenta, 6 : 213
94. Iglesias, H. A. and Chirife, J. (1982) Hand book of Food Isotherms : Water sorption parameters for food and food components. Academic Press, New York
95. Choudhury, G. S. (1984) Water Activity and food systems, Agriculture and Forestry Bulletin, 7(2) : 62
96. Igersias, H.A., Chirife, J. and Fontan, C. F. (1986). Temperature dependence of water sorption isotherms of some foods. J. Food Sci. 51(3) : 551
97. Wolf, W., Spiess, W. E. L. and Jung, G. (1985) Sorption isotherms and water activity of food materials, Science and Technology Publ., Hornchurch, England

98. Choudhury, G. S. (1985) Water-vapour sorption data for food drying. ZFL, 2 : 68
99. 민상기, 이치호, 김천제. (1996) COST-90 시스템을 이용한 우육의 등온흡습곡선측정. 한국 축산 식품 학회지, 16(2) : 200
100. Iglesias, H, A., Boquet, R. and Chirife, J. (1972) The evaluation of BET constants from the BET isotherm equation. J. Food Sci. 42(5) : 1387
101. Kaiser, R. and Gottschalk, G. (1972) Elementare Tests zur Beurteilung von Messdaten. Bibliographisches Institut
102. Min, S. G., Wolf, W., Morton, I. and Spieß, W. E. L. (1994) Changes in crystal-size distribution during recrystallization of ice in a hydrocolloid matrix. Food Sci. Technol. Today. 8 : 234-242
103. Hartel, R. W. (1996) Ice crystallization during the manufacture of ice cream. Trends Food Sci. Technol. 7 : 315-320
104. Arbuckle W. S. (1977) Ice cream. 3rd ed. Avi Publisher company, CT, USA