

等外小麥粉에서 Caramel製造 研究

申 載 斗

서울대학교 농과대학

(1978. 2. 4. 수리)

A Study on the manufacture of caramel from under grade wheat flour

Jai Doo Shin

(College of Agriculture, Seoul National University)

(Received Feb. 4 1978)

SUMMARY

- 1) Caramel and original soybean sause was obtained from under grade wheat flour.
- 2) Mixture of under grade wheat flour and ammonium Chloride or HCl was parched. Parch substance were mixed with water, and then were filtrated. This filtrated liquid is liquid of dextrin. The residue of the filtrated substance was contained protein and others. Liquid of dextrin were treated with HCl until reaction of I_2 is colorless. Liquid of dextrin was caramelized. The original soybean sause was obtained by the hydrolysis of residue.
- 3) Parching 200g of under grade wheat flour with 7g of ammonium chloride under $140^{\circ}C$, for 90mins. and then add about 200ml of water to it. About 150ml. of dextrin soln's can be obtain after filtration.
- 4) Caramelizing 150ml. of dextrin soln's was treated with liq. ammonia at $120^{\circ}C$ for 270mins. under pH 5~6. it was possible to obtain 95g of $24^{\circ}Bé$ caramel.
- 5) When 25g of residue was hydrolysed with 75ml. of 18% HCl for 8hrs. boiling. it was possible to obtain 55ml. of $25^{\circ}Bé$ original soybean sause. It is contain 2.20% of nitrogen.

I. 머리말

小麥粉 제조때 副産物로서 生産되는 糠上, 末粉과 等外小麥粉 등은 섬유질이 많고 거칠어서 직접 食用으로 쓰지 못하고 動物飼料¹⁾로 쓰이고 있는 값싼 低質 澱粉源이다. 이들 副産物들 중에서 비교적 澱粉의 含有量이 많은 等外小麥粉의 利用性을 向上시키기 위하여 이것을 原料로하여 caramel를 제조하는 연구를 하였다. caramel은 赤褐色의 天然食用色素로서 간장 酒類를 위시하여 各種 食品

의 着色에 널리 쓰이고 있다. caramel은 진한 赤色조가 있는 갈색의 것이 良質이며 냄새와 쓴맛등 잡맛이 없어야하며 보—메24도의 소금물을 넣었을 때 양금이 생겨서는 안되며 $70\sim 80^{\circ}C$ 에 加溫하여도 色相 色도가 변하여서는 안된다는 條件이 있어서 그 제조방법에 기교가 필요하다. caramel의 주 원료는 炭水化合物인 中井氏²⁾는 포도당에 黃酸 ammonia과 鹽化 ammonia의 수용액을 넣어주면서 $145^{\circ}C$ 以下에서 焦化하여 caramel을 제조하였고 宮路氏³⁾는 포도당에 炭酸소—다수용액을 넣어주면서 $145\sim 180^{\circ}C$ 에서 焦化하였다. 전자는 약산성

에서 후자는 약알카리성에서 焦化한 예이다. 前田氏⁴⁾는 糖蜜을 酸性白土등으로 정제하고 鹽酸으로 약산성으로하고 焦化하였다. 이 외에도 여러가지의 제조법이 특허^{6,10)}에 많이 나타나 있다. 저자는 값싼 전분원으로 질이 좋은 caramel을 만들 목적으로 等外小麥粉을 原料로 썼다. 등의小麥粉에는 전분분에 단백질 섬유질 등이 비교적 많이 함유되어 있으므로 우선 전분질과 他成分을 분리하고 焦化하여 caramel을 제조하였다. 米糠에서 전분질과 他成分을 분리하는 실험을 α -amylase를 써서 申⁵⁾은 한일이 있다. 전분을 분리하고 남은것 즉 殘渣에는 단백질이 많이 들어있으므로 이것으로 간장原液을 만드는 실험도 아울러 하였다.

II. 실험재료 및 방법

실험재료와 표준 caramel液

1) 等外小麥粉: 仁川市 所在 극동제분주식회사에서 1977년 5월에 入手한 것이다.

2) 표준 caramel液: 설탕 200g에 200ml의 물을 넣어서 녹인것을 17들이 스텐레스容器에 넣고 直火로 加熱하며 $140 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 120분간 저으면서 焦化한다. 설탕용용물이 140°C 가 되면 28% ammonia수 20ml를 물로 200ml로 만든것을 조금씩 넣어서 酸性化를 방지하면서 pH 5~6에서 焦化를 진행한다. 焦化가 끝나면 ammonia수를 써서 pH 6.2로 조절하고 溫水에 녹여서 350ml로 만들었다. 이것은 20°C 에서 보-메 24도의 caramel액이다. 이 caramel액 1ml를 200ml로 물에 희석한 것은 合成食用色素(남형상사 수입품) 黃色 5號 20g와 赤色 2號 2.3g와 綠色 4.5g을 혼합한 것 0.100g을 물에 넣어서 100ml로 만든것과 同一한 色相과 色度이다.

3) 沃素液: KI 0.2g을 소량의 증류수에 녹이고 이것에 I_2 0.1g을 넣어 녹이고 전체를 1000ml로 만든다.

실험 방법

等外小麥粉에 dextrin化 촉진제를 혼합하고 一定溫度에서 一定時間 焙燒하여 원료에 들어있는 전분을 가용성 dextrin으로 변화시키고 加水 濾過하여 전분질과 단백질등 他成分을 분리한다. 여과액 즉 dextrin액을 酸으로 처리하고 焦化 촉진제를 써서 焦化하여 caramel을 제조한다. 焙燒후 여과하여 dextrin分을 분리하고 남은 殘渣를 酸으로 분해하여 간장원액을 만든다.

1) 等外小麥粉에 含有된 澱粉의 dextrin化

等外小麥粉 200g에 dextrin化 촉진제로써 鹽酸 또는 鹽化 ammon을 넣어 균일하게 混合한 것을 17들이 小型廻轉式焙燒爐에 넣고 회전각반하면서 一定溫度에 一定時間 直火로 焙燒하여 전분질을 erythrodextrin 또는 acrodextrin정도로 變化시키었다. maltodextrin정도까지 변화시키면 단백질의 분해가 심하게 일어난다. 배소정도는 배소물 0.5g에 약 70°C 의 溫水 50ml를 넣고 혼든다음 여과한 여과액 20ml에 沃素액 0.5ml를 넣어서 나타나는 색을 보고 판단한다. erythrodextrin정도로 된것은 赤色을 나타낸다. 배소가 끝나면 이것에 $70 \sim 75^\circ\text{C}$ 의 溫水 150ml를 넣고 저어주고 吸引濾過하여 dextrin액을 얻는다.

2) Dextrin액의 焦化

dextrin액에 농염산을 넣어서 pH 1.8~2.0으로 하고 이것을 逆流냉각기를 부착한 플라스크에서 加熱하여 끓게 한다. dextrin액에 沃素액을 넣어도 褐色이 되지 아니할때까지 즉 maltodextrin정도까지 될때까지 끓인다. 反應이 끝나면 이것을 증발접시에서 농축하여 보-메 35도로 만든다. 이것에 1% ammonia수를 조금씩 넣어서 pH를 5~6으로 유지하면서 一定한 온도에서 각반하면서 加熱하여 焦化를 진행시킨다. 보-메 20도의 소금물 100ml에 焦化物 약 0.5ml를 넣고 침전물이 생기기 시작전까지의 時間을 焦化完了시간으로 정한다. 焦化가 끝나면 ammonia수로 pH 6.2로 조절하고 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 의 溫水를 넣어서 20°C 에서 보-메 24도의 caramel액으로 만든다. 평량하여 caramel의 생산량을 측정한다.

3) 殘渣에서 간장原液의 제조

等外小麥粉 400g에 鹽化 ammonia 14g를 넣어 混合한 것을 140°C 에서 90분간 배소하고 加水 濾過하여 dextrin분을 분리하고 남은것 즉 焙燒殘渣를 風乾한다. 風乾한 배소殘渣 各 25g을 18%염산 一定量과 함께 逆流냉각기를 부착한 300ml들이 삼각플라스크에 넣고 直火로 一定시간 끓게하여 잔사에 들어있는 단백질을 가수분해한다. 분해가 끝난것을 비-키에 옮겨넣고 炭酸소-다로 pH 5.4로 中和하고 吸引여과하여 간장원액을 만들었다.

4) caramel액의 色도와 色相 測定

제조된 caramel액을 200배로 물로 희석한것의 色相과 표준 caramel액을 200배로 물로 희석한것에 合成食用色素를 各各 1000배수 한 것 몇 ml를 加한것의 色相과를 비교하여 色相을 측정하였다.

赤色색소는 R로 黄色색소는 Y로 綠色색소는 G로 表示한다. 色度は 조절된 色相의 표준 caramel액 (200배수액)과 제조된 caramel액을 몇배로 물에 희석한 것과 同一한가를 배수의 數値로 표시하였다.

III. 결과 및 고찰

1) 等外小麥粉과 焙燒殘渣의 一般分析

常法에 의하여 原料로 사용한 等外小麥粉의 一般分析을 한 結果는 다음 Tab. 1과 같다.

Table 1. Component analyses for under grade wheat flours

水分 (%)	可溶無窒素物 (%)	粗纖維 (%)	粗蛋白質 (%)	灰分 (%)
10.51	69.05	3.30	12.26	1.45

等外小麥粉 200g과 鹽化 ammon 7g을 140°C에

서 90分間 焙燒하고 얻은 배소殘渣의 一般分析結果는 다음 Tab. 2와 같다.

Table 2. Component analyses for residues.

水分	可溶性無窒素物	粗蛋白質	灰分
10.12%	1.24%	34.40%	0.63%

等外小麥粉을 焙燒하면 原料의 약 1/4量의 殘渣가 생긴다. 잔사中の 조단백질의 量이 等의소맥분 中の 조단백질의 量의 3배도 못되는 結果를 볼 때 배소도중 에 상당량 的 단백질 的 손실이 있음 을 볼 수 있다. 잔사의 색이 진한 갈색임을 볼 때 各 成分이 배소도중 變질이 됨을 보여주고 있다.

2) 等外小麥粉에 含有된 澱粉의 dextrin化

等의소맥분에 함유된 澱粉을 dextrin化함에 있어 촉진제로서 鹽酸을 사용한 結果는 Tab. 3에 또 鹽化 ammonia를 사용한 結果는 表 4에 表示하였다.

Table 3. Dextrinize of under grade wheat flours by the HCl

等의소맥분(g)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	
염산농도(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5
염산량(ml)	50	50	50	100	100	100	50	50	50	100	100	100	50	50	50
배소온도(°C)	120	140	160	120	140	160	120	140	160	120	140	160	120	140	160
배소시간(min)	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	160	160	160
옥소액물색	CB	CB	B	B	B	B	B	B	V	B	V	VR	V	V	VR
dextrin액량(ml)	135		137		134				132				137		
dextrin액비중(Bé)	20		20		20				20				20		

但 B : 靑색 V : 紫색 R : 赤色 C : 濃 W : 淡의 略字임.

Table 4. Dextrinize of under grade wheat flours by the NH₄Cl

等의소맥분(g)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
염화암몬(g)	3	3	3	5	5	5	7	7	7	9	9	9	9	9
배소온도(°C)	120	140	160	120	140	160	120	140	160	120	140	160	120	160
배소시간(min)	180	180	180	120	120	60	90	90	90	90				
옥소액물색	B	B	B	WB	V	WR	V	WR	WR	WR			炭化 심함	炭化 심함
dextrin액량(ml)	138								136					
dextrin액비중(Bé)	20↓								20					

고찰

① 鹽酸 보다 鹽化ammonia이 dextrin化 촉진제로써 더욱 좋은듯하다. 배소온도에서 염산은 일산이 되는듯하다.

② 鹽化 ammonia을 써서 澱粉을 dextrin化 시킬 때 等의소맥분 200g에 鹽化 ammonia 7g을 넣고 140°C에 90分間 배소하면 沃素液呈色이 淡赤色으로 되는 것을 볼 때 澱粉이 erythro-dextrin정도로 분해된다.

③ 배소온도가 높을수록 배소잔사의 색이 진함

褐色으로 되는 것을 볼 때 높은 온도가 필수로 dextrin化 뿐만이 아니라 단백질 등의 分解도 심하여지는 듯 하다. 배소온도는 160°C 以下가 적당하다. 배소온도를 180°C로 예비실험때 배소잔사는 흑갈색이고 배소때 炭化되는 듯 냄새가 심하였다.

④ 배소시간은 온도보다도 배소정도에 큰 영향을 주지 아니하는 듯 하다.

⑤ 沃素액으로의 物色이 淡赤色으로 되는 정도 즉 전분이 erythrodextrin으로 되는 정도까지 배소

하였을 때가 加水후 濾過가 잘되었다.

3) Dextrin액의 焦化

Dextrin액의 焦化溫度와 焦化完了시간과 보-메 24도의 caramel 收得量등과의 관계는 다음 Tab. 5 와 같다. 但 등의 전분 200g씩에 각각 염화 ammonia 을 7g씩 넣고 140°C에 90분씩 처리하고 加水후 吸引여과하는 실험을 10회하고 여과액 즉 dextrin액 을 전부 습하고 염산처리한것 각각 150ml씩을 가지고 실험한 결과이다.

Table 5. Effect of Caramelize temp. and duration on the yield of caramel

dextrin액 (ml)	150	150	150	150	150	150	150
초 화 온 도 (°C)	90	100	110	120	130	140	150
초 화 시 간 (min)	420	420	300	270	270	200	120
Caramel량 (g)	96	95	94	95	95	90	82
caramel 色 相	Y +	Y +	同 —	R +	R +	G +	YG ++
	10	5		3	1	2	3 1
Caramel 色 度	120	130	210	230	210	200	220

고 찰

① 예비실험에서 焦化를 약한 알카리성에서 하였다니 생성된 caramel의 色相이 갈색조로 좋지 못하였다. 약한 산성에서 焦化한 것은 赤色조가 두드러졌다. 따라서 약산성에서 焦化하는 것이 좋을 듯하다.

② 초화온도 90°C는 너무 저온인듯 하다. 이때는 7시간 초화하여도 초화가 끝나지 아니하였다.

③ 초화온도 160°C 以上에서는 주로 caramelin (C₂₄H₂₆O₁₃)이 생성되는 듯하다. 즉 색상이 갈색조이며 caramel의 收量도 적었다.

④ 초化는 120°C에서 4시간정도 하는 것이 가장 좋을듯하다.

4) 殘渣에서 간장原液의 제조

Table 6. Results on the manufacture of original soybean sauce

배 소 잔 사 (g)	25	25	25	
18% 염 산 (ml)	50	70	75	
분 해 시 간 (시)	24	10	8	
탄 산 소 다 (g)	45	58	63	
收 量 (ml)	50	55	55	
간 장 원 액	pH	5.4	5.4	6.0
	보 - 메 (도)	22	23	25
	질 소 분 (%)	1.92	2.12	2.20
	염 분 (%)	6.2	8.6	9.1

배소잔사에서 간장原液을 저조할때의 조건과 간장原液의 收量등과의 관계는 다음 Tab. 6과 같다.

고 찰

① 배소잔사는 鹽酸으로의 加水分解가 비교적 잘되었다. 즉 비교적 저농도의 염산으로도 잘되었다. 이것은 잔사중에 있는 단백질이 다소 별질되어 있는 때문이라고 생각된다.

② 간장원액에 물, 소금, 甘味料 및 caramel를 넣어서 맛과 색을 조절하면 좋은 간장이 만들어지는것을 알았다.

IV. 요 약

1) 等外小麥粉의 利用性を 向上시키고져 이것을 原料로하여 caramel를 제조하고 곁하여 배소로 생긴 잔사로는 간장원액을 만들었다.

2) 等外小麥粉에 염산 또는 염화 ammonia을 넣고 배소하여 전분을 dextrin으로 변화시키고 溫水를 넣고 여과하여 가용성 dextrin을 분리하였다. dextrin액을 酸으로 처리를 하고 농축한다. 농축한 것에 ammonia水를 넣어주면서 焦化하여 caramel를 만들었다.

3) 배소하고 dextrin을 분리한 나머지 즉 배소 잔사를 鹽酸으로 加水分解하여 간장원액을 만들

었다.

4) 等外小麥粉 200g에 鹽化 ammonia 7g를 混合하고 140°C에서 90分동안 焙燒하여 粗粉을 erythrodextrin정도로 變化시킨 다음 溫水를 加하고 吸引여과하여 얻은 dextrin액 150ml를 염산으로 pH 1.8로 하고 沃素液 反應이 無色으로 될때까지 加熱하고 濃축한 다음 ammonia水를 넣어주면서 pH 5~6에서 120°C에 270分間 焦化하여 보-에 24도의 caramel액 95g을 얻었다.

5) Dextrin액을 분리하고 남은 배소잔사 25g을 18%염산 75ml로 8시간 加水分解하여 殘소분이 2.20이고 보-에 25로의 간장原液 55ml를 얻었다.

참 문 헌

- 1) 韓仁圭 : 사료자원핸드북, 한국사료협회 外 2, p. 104-113(19)
- 2) 中井史郎 : 釀造學雜誌, 6, p. 869-870(1929)
- 3) 宮路憲二 : 日本釀造協會雜, 33, p. 1205-1207(1938)
- 4) 前田道方 : 日本特許 No. 35225(1919. 10. 25)
- 5) 申載斗 : 과학기술처연구개발사업보고서 69-72 p. 21-22(1969)
- 6) 尾形悟 : 日本特許公告 No. 3444(1933. 8. 11)
- 7) 長谷信一郎 : 日本特許 No. 182955(1950. 4. 25).
- 8) 長谷信一郎 : 日本特許 No. 181760 (1950. 2. 7).
- 9) 長谷信一郎 : 日本特許公告 No. 2930(1949. 8. 5).
- 10) 長谷信一郎 : 日本特許公告 No. 628(1950. 3. 1).
- 11) 伊藤豐 : 日本特許公告 No. 247(1950. 1. 30).
- 12) 土岐正雄 : 日本特許公告 No. 3452(1949. 9. 17).
- 13) 吉田己代二 : 日本特許公告 No. 345(1949. 2. 11).
- 14) 古澤忠太 : 日本特許公告 No. 346(1949. 2. 11).
- 15) 松田公木 : 日本特許公告 No. 3401(1949. 8. 12).
- 16) 國崎金滿 : 日本特許公告 No. 4433(1949. 11. 18).
- 17) Andrew Van Hook; Sugar 44, No. 12, 44-5, 48(1949).
- 18) Walter R. Fetzer; U.S. 2,767,108 Oct. 16, 1956.
- 19) Raymond E. Kirk; Eecyclopedia of Chem. Tech., Vol. 2, 824-826(1953).
- 20) Eijiro Hamaguchi; Science Repts. Hyogo Univ. Agr., Ser. Chem. 1, 63-5(1954).
- 21) Rex Montgomery and Richard A. Ronca; Ind. Eng. Chem., 45, 1136-43(1953).
- 22) A. Carreras Ledon and J. C. Pita Larraneta; Sugar Ind. Abstr., 13, 111(1951).
- 23) Jacobs; Chem. Analysis of Foods and Food Products. (1956).
- 24) A.G. Woodman; Food Analysis (1952).
- 25) 東京大學農學部 : 實驗農藝化學, 上卷(1952).