한국농화학회지 제 38권 제 3호(1995)
Agricultural Chemistry and Biotechnology
Vol. 38, No. 3, pp. 232~238(1995)

과당시럽의 저장중 품질 변화

김병삼* · 남궁배 · 신동빈 · 정문철 · 김의웅

한국식품개발연구원

초록 : 과당시럽인 과당과 고과당을 −5~60℃에 보관하면서 보관 온도와 기간에 따른 이화학적 특성의 변화를 조사하였다. 저장기간 중 색택은 흡광도, HMF, Hunter color value로 측정하였는데 저장 온도가 높을수록 그리고 fructose 함량이 높을수록 변화가 크게 나타났다. 과당시럽은 dilatant 유체의 흐름 특성을 나타내었으며 저장 기간중 겉보기 점도는 큰 변화가 없었다. 또 각 저장 온도에서 30일간 저장한 후 당조성을 분석한 결과 fructose함량이 감소하고 glucose와 maltose함량이 상대적으로 증가하였다. 한편 과당은 13℃, 고과당은 5℃ 이하의 온도에 저장한 경우는 결정 형성이 관찰되었다(1995년 3월 20일 접수, 1995년 5월 16일 수리).

서 론

전분당 중 물엿은 전분 또는 전분질을 원료로 하여 가수분해하되, 포도당을 만드는 과정에서 당화를 중지시켜 덱스트린과 당분의 함량이 일정한 비율로 함유하게 하여 정제 농축한 것인데 반하여 과당은 정제, 부분 농축한 다음 이성화시켜 재농축한 것이다. 일반적으로 전분당은 용도에 따라 가수분해 방법과 가수분해도를 조절하여 그 속의 포도당, 맥아당, 덱스트린 등의 성분 함량을 조절하게 된다. 과당(high fructose corn syrup)은 감미도가 높고 상쾌한 맛을 지니고 있으며 특히 저온에서의 감미유지력이 높아 청량음료, 유산균 음료, 빙과 등에 설탕의 대체용으로 사용되고 있다.[1)]

다른 식품의 제조 과정과 마찬가지로 전분당의 경우도 그 자체가 최종 제품의 물성에 영향을 미치기 때문에 제조 및 유통 과정중의 품질 관리가 대단히 중요하다. 전분당의 품질은 수분과 당분, 점도, 가열시의 착색도 및 흡습도 등이 문제가 된다. 현재 액상 전분당의 경우 유통 형태는 소규모 플라스틱 용기나 캔에 포장되어 시판되는 경우와 tank rolley형태로 가공 플랜트에서 바로 적재, 이송되는 경우가 일반적이다. 그러나 과당시럽과 같은 경우에는 유통시 T-color를 기준으로한 색택을 위주로 거의 품질 관리가 이루어지고 있는 실정이며 유통형태에 따른 이화학적 특성의 변화나 품질 특성의 변화에 대한 구체적인 자료나 기준이 거의 없는 실정이다. 그러나 점성 특성은 수송중의 펌핑에너지나 다른 부원료등과 혼합시 중요한 역할을 하게 되며 저장중 결정이 형성되게 되면 우선적으로 성상면에서 수요자의 거부감을 가져오게 된다. 그리고 저장중 성분의 변화는 근본적으로 과당시럽의 품질에 영향을 미치게 될 것이다. 따라서 본 연구에서는 과당시럽을 여러 온도에서 보관하면서 이화학적 특성의 변화를 조사하였으며 이를 바탕으로 실제 액상 과당의 유통 및 품질 관리에 기여하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 저장 방법

본 연구에 사용된 시료는 국내 P사에서 생산된 두 종류의 과당시럽인 과당(FCS)과 고과당(HFCS)으로 한국공업규격(KS H 2014-1989)[2)]에 적합한 것을 사용하였으며 저장은 3 kg들이 캔에 충전하여 20 및 60℃ 항온실에서 저장하였다. 그리고 결정 형성 유무를 시험하기 위해서는 이와는 별도로 −5, 5 및 13℃에서 일정 기간 저장한 후 상온에 방치하면서 결정 형성 과정을 관찰하였다.

수분, 회분, 전분, pH의 분석

KS H 2014-1989[2)]의 시험방법에 준하여 각각 측정하였다.

착색도, 탁도, 투명도 및 T-color

시료 30 g (무수물 기준)을 취해 물로 100 ml가 되도록 정용한다. 다음 이 용액을 1 cm의 분광 광도계용 셀에 취해 분광 광도계로 420 nm 및 720 nm에 있어서의 흡광도를 측정하여 양 파장에 있어서의 차이를 착색도(discoloration degree)라 하고 이때 720 nm에 있어서의 흡광도를 탁도(turbidity)로 나타내었다. 그리고 증류수의 흡광도를 100%로 하였을 때 30% 시료 용액의 420 nm에서의 흡광도를 T-color로 표시 하였다.

저장 중 과당시럽의 색택은 색차계(Color and color differencemeter,YASUDA SEIKI CO., UC 600IV, Japan)를 이용하여 투명도를 측정하였으며 이 때의 표준 색판은 백색판(L=100, a=−0.070, b=0.03)을 사용하였다.

HMF(hydroxymethyl furfural)의 정량

찾는말 : 과당시럽, 저장, 품질변화, 유동거동, 결정화
*연락저자

검체 약 5 g을 정확히 달아 증류수 25 ml로 녹여 500 ml 메스플라스크에 옮긴다. 15%페로시안화칼륨 용액 0.5 ml를 넣어 섞고 30% 초산아연 용액 0.5 ml를 넣고 섞은 다음 물을 가하여 표선까지 채우고 여과하여 처음여액 10 ml는 버리고 나머지여액을 시험용액으로 한다. 시험 용액 각 5 ml를 2개의 시험관에 취하고 시험용액관에는 물 5 ml를, 공시험 용액관에는 0.2% 아황산수소나트륨 용액 5 ml를 넣어 잘 혼합한 다음 시험 용액은 증류수를, 대조구는 0.1% 아황산수소나트륨 용액으로 하여 284 nm 및 336 nm에서 각각의 흡광도를 측정한다. 계산은 다음과 같이 하였다.

$$HMF\ (mg/kg)=\frac{(A_{284}-A_{336})\times 149.7\times 5}{S} \quad (1)$$

여기서, A_{284} 및 A_{336}: 각 파장(nm)에서의 흡광도치 (시험용액-공시험 용액) S: 검체량(g)

포도당 당량 (Dextrose Equivalent, D.E)

본 시험에서 포도당 당량 (D. E)은 Cryoscopy (by M. G Fitton, Vilvorde, Fiskeand Med Science, USA)에 의해 정량하였다.

당 조성의 분석

포도당, 과당,맥아당 및 소당류의 분석은 KS H20 14-1989[2]의 시험방법에 준하여 액체 크로마토그라프 (HPLC)로 행하였으며 이 때 HPLC의 조건은 다음과 같다. 즉 칼럼은 HP 87 C(carbohydrate용), detector는 RI(refraciive index detecter), 용매는 증류수, 칼럼의 온도는 85℃, detector의 온도는 37℃, flow rate은 0.6 ml/min였다.

점도의 측정

점도는 내경 20 mm, 깊이 32 mm인 회전 점도계(Brabender Viscotron,System E17)를 사용하여 시료를 용기에 넣고 스핀들(spindle)의 표선과 일치하게 8 ml를 넣은 다음 30℃에서 3분간 열평형시키고 회전수를 0~512 rpm으로 변화시키면서 나타나는 토오크 값의 변화를 기록, 측정하였다. 한편 액상 과당의 rheological properteis는 power law equation(식 2)을 이용해 해석하였다.[3]

$$\tau=K\ \dot{\gamma}^{n} \quad (2)$$

여기서 τ는 전단응력 (Pa), K는 점조도 지수 (Pa s^n), $\dot{\gamma}$은 전단 속도 (s^{-1}), n는 유동지수(−)이다. 이때 전단속도와 전단응력은 스핀들의 회전수 변화에 따른 토오크값의 변화로부터 다음 식을 이용해 구하였다.

$$\tau=B\cdot S\cdot Y \quad (3)$$

$$\dot{\gamma}=N\cdot X \quad (4)$$

여기서 B는 scale factor, (N·m), S는 torque, Y는 shear stress factor, N은 스핀들의 회전수 (rpm), 그리고 X는 shear rate factor이다.

Table 1. General properties of high fructose corn syrups.

Item	FCS	HFCS
Moisture (%)	24.40	22.20
Fructose (%)	46.53	57.71
Other sugars[1] (%)	5.02	4.78
Ash (%)	0.01	0.01
pH	5.53	4.80
Discoloration degree	0.003	0.003
Turbidity	0.000	0.000
T-color (%)	99.31	99.31

[1] total sugars(%)−glucose and fructose (%).

결과 및 고찰

일반성분 및 품질

과당시럽인 과당과 고과당은 Table 1에서 보는 바와 같이 과당은 과당 함량이 46.53%로 관련 한국공업규격[2]의 과당 함량 42~50% 제품에 해당하였으며, 고과당은 과당 함량이 57.71%로 과당 함량 50% 이상 제품에 해당하는 것으로 두 제품 모두 관련 규격 KS H 2014-1989의 품질 기준 항목의 분석에 있어서 적합한 것으로 판단되었다.

탁도, 착색도 및 T-color의 변화

과당 및 고과당의 성상은 관련 한국공업규격에 의하면 "무색 또는 담황색으로 고유의 풍미 및 점조성이 있고 이물이 없어야 한다."라고 규정되어 있으며 색택에 대하여서는 착색도 0.025 이하, 탁도 0.020 이하로 규정되어 있어[2] 물엿류에 비하여서는 색택에 대하여 구체적인 언급을 하고 있다.

과당시럽의 저장 중 색택의 변화를 알아보기 위해 분광 광도계에 의한 흡광도, hydroxymethyl furfural (HMF), 헌터 색차계에 의한 L 및 ΔE-value 등을 측정하였다. 이중 분광 광도계에 의해 420 nm와 720 nm에서 측정한 각 저장 온도에서의 액상과당의 흡광도 (optical density,O. D)는 Table 2~4와 같다. 표에서 보면 각 파장대에 있어서의 흡광도는 저장 기간이 지남에 따라 모두 비슷한 경향으로 증가하고 있으며 액상 과당의 경우 저장 중 흡광도를 기준으로 관련 한국공업규격과 비교하였을 때 두 제품 모두 60℃의 온도에서는 2일 이상을 보관하기 어려워 품질의 열안정성이 낮음을 알 수 있다. 이러한 현상은 과당 보다는 고과당의 경우가 심한 것으로 볼때 fructose의 함량이 높을수록 변색이 심하게 일어나는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 maillard reaction에 있어서는 sucrose보다는 hexoses, pentoses와 같은 환원성 단당류의 경우 그 갈색화 속도가 크며 hexoses와 pentoses의 경우에는 pentoses의 갈색화 속도가 더 큰 사실이 알려져 있다. 그리고 hexoses 중에서는 fructose가 갈색화 반응을 가장 잘 일으키는 것

Table 2. Changes in spectrophotometric properties of high fructose corn syrups during storage at 20°C.

Product	Color property	Storage period (day)						
		0	10	20	30	40	50	60
FCS	$O.D_{420}$	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005
	T-color (%)	99.31	99.31	99.31	99.08	99.08	99.08	98.86
	Turbidity	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002
	Discoloration degree	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003
HFCS	$O.D_{420}$	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005	0.006
	T-color (%)	99.31	99.31	99.08	99.08	99.08	98.86	98.63
	Turbidity	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002
	Discoloration degree	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.004

Table 3. Changes in spectrophotometric properties of high fructose corn syrups during storage at 40°C.

Product	Color property	Storage period (day)								
		0	5	10	15	20	25	30	35	40
FCS	$O.D_{420}$	0.003	0.005	0.014	0.023	0.032	0.040	0.061	0.084	0.092
	T-color (%)	99.31	98.40	95.74	93.97	91.62	87.30	82.60	82.41	80.91
	Turbidity	0.000	0.002	0.009	0.013	0.018	0.020	0.022	0.023	0.025
	Discoloration degree	0.003	0.003	0.005	0.010	0.014	0.020	0.039	0.061	0.067
HFCS	$O.D_{420}$	0.003	0.009	0.025	0.072	0.120	0.162	0.200	0.224	0.241
	T-color (%)	99.31	97.95	94.41	84.72	75.86	68.87	63.10	59.70	57.41
	Turbidity	0.000	0.002	0.014	0.019	0.022	0.024	0.027	0.029	0.032
	Discoloration degree	0.003	0.007	0.011	0.049	0.098	0.132	0.173	0.195	0.209

Table 4. Changes in spectrophotometric properties of high fructose corn syrups during storage at 60°C.

Product	Color property	Storage period (hour)												
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
FCS	$O.D_{420}$	0.003	0.016	0.020	0.034	0.047	0.102	0.182	0.247	0.309	0.432	0.499	0.678	0.732
	T-color (%)	99.31	96.38	95.50	92.47	89.74	79.07	65.77	56.62	49.09	36.98	31.70	–	–
	Turbidity	0.000	0.009	0.010	0.017	0.022	0.024	0.027	0.029	0.030	0.032	0.035	0.039	0.041
	Discoloration degree	0.003	0.007	0.010	0.017	0.025	0.078	0.155	0.218	0.279	0.400	0.464	0.639	0.691
HFCS	$O.D_{420}$	0.003	0.018	0.026	0.040	0.092	0.182	0.276	0.372	0.479	0.549	0.669	0.795	0.901
	T-color (%)	99.31	95.94	94.19	91.20	80.91	65.77	52.97	42.46	33.19	–	–	–	–
	Turbidity	0.000	0.010	0.015	0.019	0.023	0.027	0.028	0.031	0.034	0.035	0.039	0.044	0.047
	Discoloration degree	0.003	0.008	0.011	0.021	0.069	0.155	0.248	0.341	0.445	0.514	0.630	0.751	0.854

으로 알려져 있다. 따라서 액상 과당의 경우 fructose 함량이 많을수록 변색이 심한 것을 알 수 있었다.

한편 T-color의 경우는 Table 5~7에서 보면 60℃에 저장한 경우 과당은 10일 이내, 고과당은 5일 이내에 98%에 도달하게 되는데 실제 과당이나 고과당의 경우 tank rolley로 이송할 때의 온도는 40℃ 이하가 되므로 초기 품질 관리만 잘하면 T-color는 문제가 되지 않을 것으로 여겨진다. 그리고 20℃에서는 60일까지 저장하여도 T-color에 크게 문제가 없었다.

HMF의 변화

HMF는 산용액하에서 keto-hexose 당류를 가열함에 따라 또는 아미노-카아보닐 반응(Maillard reaction)의 중간 단계에서 형성되는 매우 반응성이 큰 물질이며 일반적으로 온도가 높을수록 이 HMF의 형성속도 또는 형성량이 많아진다. 따라서 저장중 HMF의 생성을 피하기 위해서는 25℃ 이하의 온도에서 저장하는 것이 바람직하다.[4-5] 그런데 본 연구에서 시료로 사용한 액상 과당은 정제하여 아미노산 등을 모두 제거하였기 때문에 당의 열분해(pyrolysis) 또는 자연 분해에 의한 HMF의 생성에 기인한 갈변으로 보는 것이 타당할 것이다.

Furfural은 그 자체가 매우 반응성이 강하며 상온에서도 공기와 접촉된 상태에서는 쉽게 자동 산화에 의해서 산화, 중합되어 흑갈색, 또는 흑색의 착색 물질들을 만드는 사실이 널리 알려져 있다. 따라서 HMF등의 형성은 곧 실제로 착색 반응을 가져 오는 갈색화 반응의 최종단계가 다가섰음을 의미한다고 볼 수 있다. 이상과 같은 이유로 일부 당류 함량이 큰 식품들, 특히 가공

식품들에 있어서는 그 속에 함유된 HMF의 함량을 측정함으로서 그 식품의 저장성을 검토하기도 하며 품질을 평가하기도 한다. Luh 등[6]은 배 퓨레이(pear puree)의 통조림에 있어서 저장 온도, 저장 일수와 HMF의 형성량 사이의 관계를 조사하였다. 이들은 저장 온도가 0~20℃ 사이에서는 HMF 생성량은 거의 무시할 수 있을만큼 미미하나 저장온도가 30~37℃에서는 저장 일수가 늘어남에 따라 HMF의 생성량이 증가하는 것으로 보고하였다. 따라서 당류에서 어느 정도의 양의 HMF가 형성되기 위해서는 어느 정도의 가열 처리나 고온에서의 저장이 필요함을 알 수 있다. 한편 Luh 등[6]은 HMF의 형성량을 토마토 페이스트 통조림의 저장 중의 품질지표의 하나로서 사용하였다.

본 연구에서 과당시럽의 저장 온도를 60℃까지 상승시키면서 시험하였을 때 HMF의 형성은 Fig. 1~3에서 보는 바와 같이 온도에 따라 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 특히 40℃ 이하에서는 HMF의 생성량이 완만하게 증가하나 60℃에 저장한 경우는 그 생성량이 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 그 중에서도 그림에서 보면 과당보다도 고과당의 경우가 변화가 심하였는데, 이는 전술한 바와 같이 fructose의 함량이 상대적으로 많기 때문으로 여겨졌다. 그리고 실제 HMF의 생성에 따라 액상과당의 색깔은 처음 2~3일 후에는 연한 담황색을 띄나 차차 갈색을 거쳐 간장색과 같은 흑갈색을 갖게 되는데 이는 일반적으로 HMF가 형성된 다음 단계의 분해 산물인 leuvulinic acid 등이 계속 형성되어지기 때문으로 여겨지며 이들이 계속 분해됨으로서 종국에는 이미와 이취가 발생되는 것으로 추정되었다. 특히 30℃ 이하에서의 HMF의 생성은 미미한데 이는 저장중의 열분해보다는 처음 액상과당이 제조된 다음 냉각되지 않고 바로 충전되어 포장되기 때문에 처음부터 어느 정도 열에 의한 분해가 유도되어 저장중 당의 자연분해가 일어나지 않았나 여겨진다.

Table 5. Changes in Hunter L- and ΔE-value of high fructose corn syrups during storage at 20°C.

Product	Hunter color	Storage period (day)						
		0	10	20	30	40	50	60
FCS	L	95.1	95.1	95.0	95.0	94.4	94.0	93.7
	ΔE	6.53	6.53	6.60	6.62	6.72	6.72	6.79
HFCS	L	95.3	95.2	95.1	95.0	94.3	93.9	93.2
	ΔE	6.57	6.57	6.58	6.62	6.72	6.73	6.80

Table 6. Changes in Hunter L- and ΔE-value of high fructose corn syrups during storage at 40°C.

Product	Hunter color	Storage period (day)								
		0	5	10	15	20	25	30	35	40
FCS	L	95.1	94.3	93.7	93.0	92.2	92.0	91.9	91.9	91.4
	ΔE	6.53	6.92	7.24	8.34	9.41	10.02	11.47	11.93	12.24
HFCS	L	95.3	95.0	94.2	93.3	91.9	90.5	89.2	89.0	88.4
	ΔE	6.57	7.24	7.92	8.45	10.02	10.41	11.42	12.02	12.4

Hunter color value의 변화

저장중 색택의 변화는 Hunter 색차계에 의해 L-value 및 ΔE-value로서 측정 하였다. Table 5~7에서 보면 Hunter color 역시 다른 색택의 변화 경향과 유사하게 변화하였는데 저장중 L-value는 계속 감소한 반면 전체적인 갈변 정도를 나타내는 척도인 ΔE-value는 계속 증가하였다. 즉 저장 기간이 증가함에 따라 HMF와 같은 착색 물질이 계속 형성되어 전체적으로 갈변도가 증가하게 되며 따라서 전체적인 밝기의 정도가 낮아져 불투명해진 것으로 여겨진다. 특히 온도증가에 따라 두 값의 증감이 두드러짐을 볼 수 있으며 20℃에 저장한 경우는 거의 변화가 없었다. L 및 ΔE-value의 변화에 있어서도 고과당의 경우가 과당에 비해 큰 변화를 나타내었다.

리올로지 특성

과당시럽의 흐름 거동은 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 두 제품 모두 뉴우톤 유체의 특성에서 벗어남을 알 수 있었다. 즉 과당과 고과당은 dilatant fluid의 특성을 나타내었는데 이는 Table 8에서 알 수 있는 바와 같이 유동지수(flow behavior index,n)로도 알 수 있다.

점도는 식품 가공상의 여러 조작, 즉 유체의 흐름, 열교환, 혼합 등을 포함하는 여러조작에 있어서 직접적인 영향을 주며 따라서 매우 중요하게 된다. 전분당의 점성은 이들의 수송에 따른 펌핑 에너지와 바로 연결되기 때문에 중요한 것이다. 그림에서 보면 과당시럽의 전단 응력의 변화는 전단속도의 변화에 따라 완만한 증가를 보였다. 이는 Fig. 5에서 보는 겉보기 점도(apparent viscosity)로도 알수 있는데 전단 속도 44.8s^{-1}에서, 과당은 245.87 cP, 고과당은 355.73 cP로 상당히 낮은 값

Table 7. Changes in Hunter L- and ΔE-value of high fructose corn syrups during storage at 60°C.

Product	Hunter color	Storage period (hour)											
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
FCS	L	95.1	94.7	94.3	93.2	92.0	91.5	90.7	89.0	88.0	88.4	87.6	86.3	85.2
	ΔE	6.53	7.20	8.97	9.41	10.29	12.48	14.92	16.00	17.19	19.24	22.07	23.08	24.70
HFCS	L	95.3	94.3	93.7	92.4	91.3	89.9	88.6	86.9	85.4	84.3	83.7	83.3	82.9
	ΔE	6.57	7.52	9.02	9.52	10.47	13.04	15.02	16.78	18.24	20.32	24.27	26.20	27.61

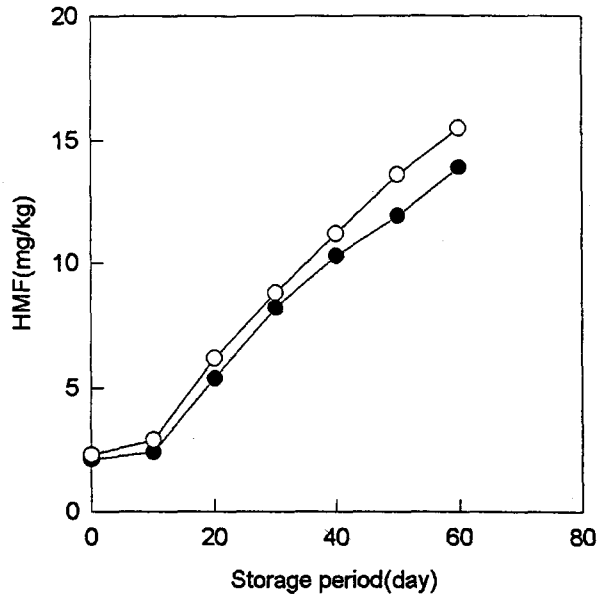

Fig. 1. Changes in HMF (hydroxymethyl furfural) of high fructose corn syrups during storage at 20℃
●—●, FCS; ○—○, HFCS.

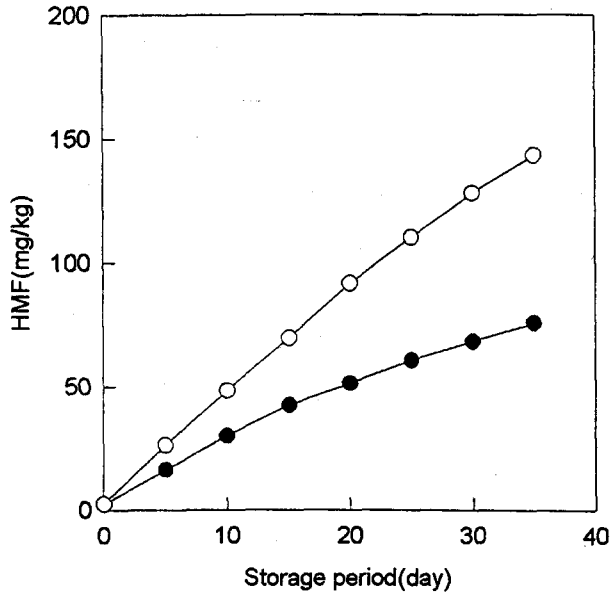

Fig. 2. Changes in HMF (hydroxymethyl furfural) of high fructose corn syrups during storage at 40℃
●—●, FCS; ○—○, HFCS.

을 나타내었다. 이러한 현상은 전분의 가수분해 정도와 관계가 깊은 것으로 가수분해정도가 클수록 점도가 저하하며 고분자 물질의 구성비가 클수록 높은 점도를 나타내는 것이다. 저장 기간중 각 저장 온도에 있어서의 겉보기 점도의 변화는 Table 9~11에서 보는 바와 같이 약간의 증가를 보이고 있으나 실제 그 값으로 볼 때 큰 변화가 없는 것으로 여겨졌다. 실제 측정한 값에 있어서 점도의 미미한 변화는 뒷 편에서 나오는 저장중의 당조성의 변화에서도 알 수 있는 바와 같이 저장

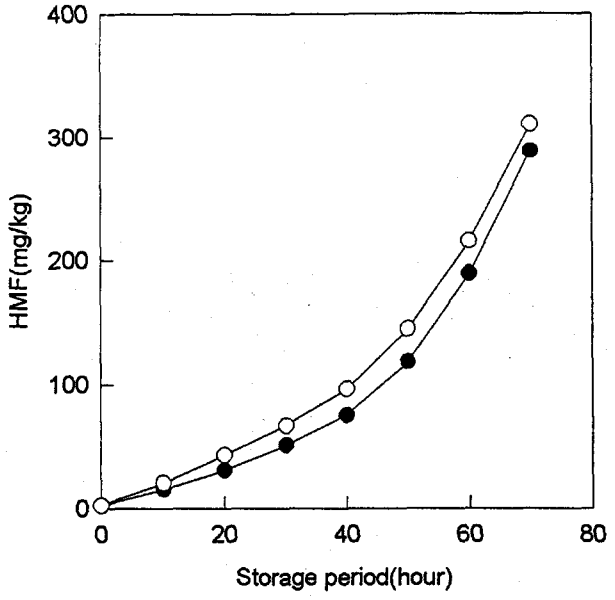

Fig. 3. Changes in HMF (hydroxymethyl furfural) of high fructose corn syrups during storage at 60℃
●—●, FCS; ○—○, HFCS.

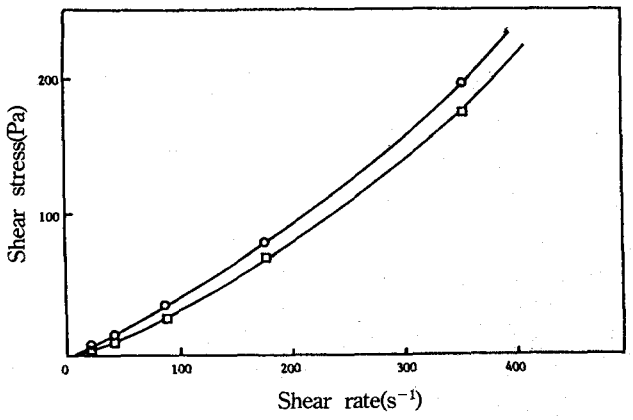

Fig. 4. Flow behavior of high fructose corn syrups at 30℃
□—□, FCS; ●—●, HFCS.

Table 8. Rheological properties of high fructose corn syrups.

Rheological parameter	Product	
	FCS	HFCS
Consistency index, K Pa·s^n	0.0901	0.2158
Flow behavior index, n	1.2821	1.1409
r^2	0.9996	0.9993

Table 9. Changes in apparent viscosity[1)] of high fructose corn syrups during storage at 20°C. (unit: cP)

Product	Storage period (day)						
	0	10	20	30	40	50	60
FCS	245.87	245.99	245.98	246.34	246.78	247.12	248.69
HFCS	355.73	355.74	356.12	357.62	358.34	359.62	359.79

[1)] meaured at shear rate=44.8s^{-1} and 30℃.

Table 10. Changes in apparent viscosity[1] of high fructose corn syrups during storage at 40°C. (unit: cP)

Product	Storage period (day)								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
FCS	245.87	246.54	247.92	247.93	249.35	249.79	252.00	254.12	257.69
HFCS	355.73	354.58	356.12	359.34	359.51	360.82	361.24	362.69	368.12

[1]meaured at shear rate=44.8s^{-1} and 30℃.

Table 11. Changes in apparent viscosity[1] of high fructose corn syrups during storage at 60°C. (unit: cP)

Product	Storage period (hour)												
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
FCS	245.87	247.62	247.54	249.62	248.54	249.78	250.12	250.39	254.12	256.24	260.51	263.89	269.54
HFCS	355.73	355.94	356.24	357.84	359.62	361.00	360.14	364.12	365.49	366.17	368.92	365.34	367.62

[1] meaured at shear rate=44.8s^{-1} and 30℃.

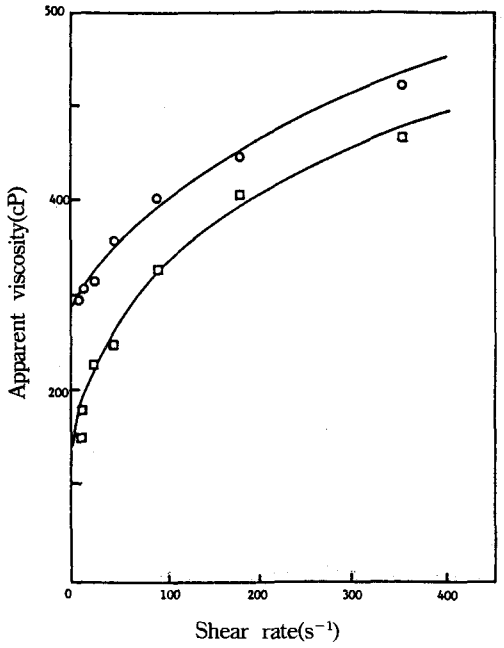

Fig. 5. Changes in apparent viscosity of high fructose corn syrups at different shear rates
□−□, FCS; ●−●, HFCS.

기간이 경과함에 따라 fructose, glucose와 같은 단당류의 조성비가 낮아지고 반대로 maltose, oligosaccharide의 비율이 높아지는 것으로도 유추해볼 수 있다. 결국 전분당의 경우 장기간 저장하게 되면 일부 중합반응에 의해 점도가 증가할 수는 있으나 실제 품질에 영향을 미칠 정도는 아닌 것으로 여겨진다.

당 조성의 변화

과당시럽의 종류별 당조성은 Table 12와 같다. 표에서 보면 과당은 제조 직후에 fructose 46.53%, glucose 48.45% 그리고 고과당은 fructose 57.71%, glucose 37.51%였다. 그런데 각 저장 온도에서 30일 저장한 후 조성의 변화를 보면 표에서 보는 바와 같이 대체로 fructose의 비율이

Table 12. Changes in sugar compositions of high fructose corn syrups after 30 days storage.

Item	Sugar	initial	20℃	40℃	60℃
FCS	Fructose (%)	46.53	44.53	44.30	33.59
	Glucose (%)	48.45	48.86	49.20	57.58
	Maltose (%)	3.56	4.68	5.10	7.11
	Oligosaccharide (%)	1.46	1.93	1.41	1.72
HFCS	Fructose (%)	57.71	55.30	54.57	29.59
	Glucose (%)	37.51	39.08	39.88	47.82
	Maltose (%)	3.06	3.95	4.34	11.76
	Oligosaccharide (%)	1.72	1.67	1.21	10.83

감소하고 glucose의 비율이 상대적으로 증가한 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 fructose가 glucose보다 갈색화 반응이 일어나기 쉬워 glucose에 비하여 상대적으로 많이 소비되어진 것으로 여겨진다.

그리고 이러한 경향은 온도가 높을수록 심하였는데 저장중 단당류들이 HMF로 분해되어 없어지거나 일부는 중합반응을 일으켜 이러한 결과가 나오는 것으로 여겨진다. 과당시럽의 경우를 보면 glucose보다는 상대적으로 fructose쪽의 감소가 큰 것을 알수 있고 glucose나 이당류, 소당류들은 오히려 상대적으로 증가함을 알 수 있는데 이는 fructose가 glucose보다 열분해가 용이하기 때문인 것으로 여겨졌다.

액상 과당의 저장중 결정의 형성

과당시럽을 유통하는 경우 하절기나 봄, 가을에는 별 문제가 안되나 겨울철과 같은 저온에 유통시키는 경우에 있어서 품질관리에 문제로 대두되는 현상이 결정의 형성이다. 따라서 본 연구에서는 과당 및 고과당을 13, 5 및 −5℃에 저장하면서 결정형성 유무를 조사하였다. 각 저장 온도에 있어서 저장중 시료의 성상은 초기와 같이 무색으로 변화가 없으나 이들 시료를 저장 온도에서 꺼내 상온으로 방치한 경우 일정 온도 이하에 저장한 시료의 경우 결정 형성이 관찰되어졌다. 13℃에 저장한

경우 고과당의 경우는 별 문제가 되지 않았으나 과당의 경우는 솜털과 같은 결정이 형성되기 시작해 차차 성장되어갔으며 5℃에 저장한 경우 고과당의 경우 1일후부터 가는 설탕가루와 같은 크기의 결정이 형성되어 갔다. 그러나 과당의 경우는 1일 후에는 가는 설탕가루 크기의 결정이 용기 전체에 분포되어 있고 일부가 하부에 석출되기 시작하였으며 5일경에는 하부에 2~3 mm 두께의 결정이 석출, 침전되고 상층액은 혼탁해지기 시작해 시간이 지나면서 계속 심하여졌다. 그리고 −5℃에 저장한 경우는 이러한 현상이 더 심하게 나타났다. 즉 고과당의 경우 5℃에 저장하였을 때 형성된 결정보다 큰 결정이 석출되기 시작하였으며 과당의 경우는 1일 후에 직경 0.5 mm 정도의 결정이 형성되어 하부에 석출되기 시작하여 5일째에는 5~10 mm 두께의 결정이 석출, 침전되고 역시 상층액은 뿌옇게 변하였다. 따라서 과당이나 고과당을 저온 저장하는 경우 과당은 13℃, 고과당은 5℃이하에서는 결정 형성은 피하기 어려워 가능한한 이 온도 이하에서는 저장하지 않는것이 좋으리라 여겨진다.한번 결정이 형성된 과당을 상온에 방치한 후 다시 저온에 방치하는 식으로 계속 반복을 행한 경우 결정 성장이 계속 진행되어 전체적으로 결정이 형성되어 버리는 결과를 가져왔다. 그리고 한번 결정이 형성된 용액을 가열한 경우 원래의 형상으로 돌아왔으며 색택에 있어서도 크게 차이는 없었으나 실제로 대량 취급시는 재가열하여 용해후 사용하는데는 문제가 있을 것으로 여겨진다. Wardrip은 포도당은 과당이나 설탕에 비해 용해가 어려워 액상 포도당 내의 포도당 결정이나 표준 high dextrose syrup을 다시 해리시키기는 힘들다고 하였다. 따라서 이들 결정을 다시 해리시키기 위해서는 50~70℃의 온도를 요구한다고 한다. 반면 의도적으로 결정화시킨 42% fructose corn syrup은 포도당 결정을 형성하게 되는데 38℃에서 30분 정도이면 해리가 가능하다. 고형물 함량이 약 71% 정도인 시럽의 경우 변색이나 결정화현상이 최소화될 수 있으며 27~32℃에 저장하게 되면 이러한 문제없이 안전하게 보관할 수 있다고 한다.[7] 한편 이러한 과당시럽의 결정 현상은 이 밖에도 다른 연구자[8,9]들에 의해서도 종종 보고되어지고 있음을 알 수 있는데, 현재 대부분의 경우 과당시럽은 업체에서 제조 직후 30~40℃의 온도로 냉각시킨 후 tank rolley 형태로 유통시키고 있고 공급과 동시에 단기간에 사용되어지기 때문에 실제는 문제가 없을 것으로 여겨진다. 그러나 소규모 용기에 담아 시판하는 경우에 있어서는 장기간 저온에 방치하는 경우가 종종 있기 때문에 결정 형성에 대한 문제가 야기될 수도 있을 것으로 여겨져 주의가 요구되어진다.

참 고 문 헌

1. 김동훈 (1991) 식품 속의 단당류, 이당류 및 과당류. '식품화학', p.166-189, 탐구당.
2. 한국공업규격 KS H 2014-1989.
3. 한국식품과학회 (1984) 유체식품의 흐름. '식품공학', p.44-46, 형설출판사.
4. Luh, B. S., Leonard, S. and marsh, G. L. (1958) Objective criteria for storage changes in tomato paste. *Food Technol.* **12**, 347-351.
5. Luh, B. S., Chichester, C. O., Henry C. and Leonard, S. J (1964) Factors influencing storage stability of canned tomato paste. *Food Technol.* **18**, 159-162.
6. Luh, B. S., *et al.* (1966) Aseptic Canning of Foods, 4. Stability of pear puree with essence recovery. *Food Technol.* **20**, 1590-1593.
7. Wardrip, E. K. (1970) High fructose corn syrup. *Food Technol.* **25**, 501-504.
8. Bernetti, R. (1990) From corn syrup to fructose. *Cereal Foods World* **35**, 501-502.
9. Chu, Y. D. and Berglund, K. A. (1990) Kinetics of difructose dianhydrides formation under fructose crystallization conditions. *Starch.* **42**, 112-115.

Quality Change of High Fructose Corn Syrups During Storage

Byeong-Sam Kim*, Bae Nahmgoong, Dong-Bin Shin, Mun-Cheol Jeong, Oui-Woung Kim (*Korea Food Research Institute, Song-nam 463-420, Korea*)

Abstract : Quality changes of high fructose corn syrups (HFCS) were investigated during storage at −5~60℃. Color properties such as spectrophotometric properties, HMF and Hunter color value increased continuously during storage period. And the change was most evident as storage temperature and fructose content were elevated. High fructose corn syrups all showed flow behaviors as dilatant fluid and their viscosities increased slightly during storage. Content of fructose decreased, while glucose, maltose and oligosaccharide contents increased during storage. Especially, crystallization of what was observed below 13℃ during storage.

*Corresponding author