

## Caramelization 온도별 반응속도와 반응 생성물의 유지에 대한 항산화효과에 관한 연구

최인덕 · 안명수  
성신여자 대학교 식품영양학과

### A study on the reaction rate and the antioxidant effects of caramelization reaction mixtures

Choi, In Duck and Ahn, Myung Soo  
Dept. of food and nutrition, Sungshin women's University

#### Abstract

The antioxidant effects in soybean oil was investigated by browning reaction mixtures formed by sugar and reaction temperatures above 110°C. 0.1 M solution of xylose, glucose and sucrose were heated at 110, 120, 130, 140 and 150°C for 24 hrs respectively. A reaction rate constant (k), activation energy (Ea) and Q<sub>10</sub> value were determined by color intensity that was measured absorbance at 490 nm in each temperature. Soybean oil containing the ethanol extracts taken from the browning reaction mixtures that were heated at 110, 130 and 150°C was stored in an incubator kept at 45.0±1.0°C for 24 days. The results are as follows:

1. When 0.1 M solution of xylose, glucose and sucrose were heated at 110°C and 120°C, the intensity of glucose browning mixtures was the highest, but heated at 150°C, the color intensity increased in order of xylose > glucose > sucrose after 24 hrs.

2. The reaction rate constant (k) was increased rapidly above 140°C and appeared maximum at 150°C, esp. xylose was the highest. The activation energy (Ea) of xylose was the highest as 93.28 Joule/mole and the Q<sub>10</sub> value of xylose was appeared 1.28. Q<sub>10</sub> value was also the highest in xylose.

3. The browning reaction mixtures that were heated at 110°C appeared little antioxidant effects. But, in heated at 130°C and 150°C, the antioxidant effects appeared in sucrose browning reaction mixtures. Therefore, in browning reaction mixtures that heated above 110°C, only sucrose browning reaction mixtures appeared antioxidant effects and xylose, glucose appeared little antioxidant effects. On the contrary xylose and glucose increased peroxide values of soybean oil.

#### I. 서 론

최근 들어서, 식품의 제조, 가공기술이 발달되고 생활이 고도로 다양화됨으로서 저장식품, 가공식품 및 인스턴트식품의 이용도가 현저히 증가함에 따라 식용유지의 수요도 급격히 증가되고 있다.<sup>1)</sup> 식용유지는 열량원뿐만 아니라, 필수 지방산 및 지용성 비타민의 공급원으로서 영양학적으로 중요한 식품중의 하나이지만<sup>2,3)</sup>, 가공 또는 저장 중에 지방성분의 자동산화에 의해서, 또는 열, 공기, 수분, 금속, 빛 등에 의한 산화, 중합으로 풍미가 떨어지고, aldehyde류, alcohol류, ketone류 및 중합물이 생성되어<sup>4)</sup> 식품의 품질 및 영양가가 저하된다<sup>5,7)</sup>.

따라서, 유지의 저장기간을 연장하고, 식품학적 가치를 높이기 위하여 다각도의 연구들이 진행되고 있

으며, 그러한 많은 연구 결과에서 각종 비효소 갈색화 반응 생성물들이 식용유지나 식품중의 유지성분 산패에 대하여 항산화 작용이 있음이 밝혀지고 있다. 따라서, 이 비효소적 갈색화 반응 생성물들이 식품가공 또는 저장식품의 향미(냄새와 맛)와 영양가에 영향을 줄 뿐만 아니라 유지성분의 산패를 억제하는 사실이 주목되고 있다<sup>8-10)</sup>.

즉, carbonyl-group과 amino-group의 상호반응으로 형성되는 Maillard형 갈색화 반응 생성물의 유지에 대한 항산화작용에 관한 연구와 당류 단독의 반응인 caramel형 갈색화 반응에서 형성된 반응물의 유지에 대한 항산화효과가 이미 보고되고 있다.

Caramel형 갈색화 반응은 외부에서의 지속적인 에너지 공급이 필요하다는 점에서 에너지 공급이 적거나 경우에 따라서는 거의 자연발생적으로 일어 날수

있는 Maillard형 갈색화 반응에 비해 연구보고가 적은 것은 사실이지만<sup>11)</sup>, Speck<sup>12)</sup>과 Newth<sup>13)</sup>은 caramel형 갈색화 반응에 있어서 Lobry de bruyn-Alberda van Eckenstein 전위가 일어난후 생성된 reductones류와 갈색색소 물질들이 유지에 대한 항산화성이 있음을 보고하고 있다.

Lee<sup>14)</sup>은, caramel형 갈색화 반응은 Maillard형 갈색화 반응에 비해 반응속도가 느리며 갈색화 반응시간에 상당히 영향을 받는 것을 보고하였고, Rhee<sup>15)</sup>은, caramel형 갈색화 반응시에 생성되는 항산화 물질들로는 반응후기에 형성되는 갈색색소 이외에도 반응초기에 형성된 무색의 aminoreductone 이나 aminodehydroxy reductones 등일 가능성을 시사하고 있다.

Ahn<sup>16)</sup>은, 각종 당류의 caramel형 갈색화 반응에서 단당류가 이당류보다, Maillard형이 caramel형 갈색화 반응 생성물보다 갈색화 속도가 높았으며, 유기산이 첨가되면 색깔의 강도가 크게 증진되었는데 특히 sodium citrate가 색깔의 강도를 크게 증진시켰다. 항산화 효과는, 유기산이나 아미노산이 존재하면 갈색화 반응시간이 길어질수록 항산화 물질의 생성량이 증가되나, 당류 단독의 경우에는 반응시간에 크게 영향을 받지 않았으며 대부분의 경우는 색깔의 강도와 항산화 효과는 반드시 비례하지 않는다는 것을 보고하였다.

식품가공시에는 이러한 유지의 산패를 억제하기 위해서 합성 항산화제(Tocopherol류, BHA, BHT, Ascorbic acid 및 TBHQ 등)를 사용하는데<sup>17)</sup> 이들의 뛰어난 항산화 효과에 비해서 약간의 변이원성 및 독성이 지적되고 있으므로<sup>18-19)</sup>, 합성항산화제의 최대 허용량은 유지 1 kg당 0.2 g으로 규제하고 있다<sup>20,21)</sup>

한편, caramel형 또는 Maillard형 비효소 갈색화 반응생성물의 항산화성은 따로이 첨가한 항산화제로서가 아니라 식품제조시 사용되는 재료들간의 반응에 의해 얻어지는 효과에 의한 것이다. 본 연구에서는, 당의 종류와 반응온도에 따른 갈색화 반응속도에서 형성되는 중간 생성물의 항산화성을 측정하기 위하여 xylose, glucose 및 sucrose를 caramel형 갈색화 반응을 진행시키고 이에 의해 반응속도상수(k)와 활성화 에너지(Ea) 및 Q<sub>10</sub> value를 결정하였으며, 이들의 반응 생성물을 ethanol추출하여 대두유 기질에 대한 항산화 효과를 측정하고자 하였다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 실험 재료

Caramel형 갈색화 반응에 사용된 당류 즉, D-xylose,

D-glucose 및 sucrose는 Junsei chemical Co.(Japan)의 것을 사용하였으며, 합성 항산화제인 BHT(butylated hydroxytoluene), TBHQ(tertiabutyl hydroquinone)는 Sigma chemical Co.(U.S.A.)의 것을 구입하여 사용하였다.

또한, 항산화 측정에 사용된 기질 대두유는 동방유량 주식회사의 것을 사용하였다.

### 2. 실험 방법

(1) 각종 온도에서의 당의 종류에 따른 갈색화 반응액의 조제

0.1 M의 xylose, glucose 및 sucrose를 100 ml의 평바닥 flask에 50 ml씩 나누어 넣은 후 oil bath상에서 110, 120, 130, 140 및 150°C로 24시간 유지시키면서 가열하였다. 각 온도에서 4시간 간격으로 갈색화 반응액을 만들어서(flask를 4시간 간격으로 꺼내었음), 30 ml씩을 취하여 10 ml는 흡광도 측정에, 20 ml는 항산화 효과에 각각 사용하였다.

(2) 각종 갈색화 반응액의 색깔의 강도(color intensity), 반응속도상수(k), 활성화 에너지(Ea) 및 온도계수(Q<sub>10</sub> value)의 측정

각 온도에서 형성된 caramel형 갈색화 반응액을 적절한 농도로 희석한후 490 nm에서 흡광도(absorbance)를 측정하였다. 이때의 갈색도와 갈색화 반응시간으로부터 반응속도상수 k를 구하였으며, 반응속도상수 k와 갈색화 반응의 절대온도의 역수(1/T)로부터 Arrhenius plots의 기울기에 의하여 활성화에너지(Ea)를 구하였다. 또한, 활성화 에너지(Ea)로부터 140-150°C를 기준으로 하여 갈색화 반응의 온도계수(Q<sub>10</sub>)를 구하였다.

(3) 각종 갈색화 반응액의 ethanol추출물의 항산화 효과 측정

1) 갈색화 반응액의 ethanol추출물의 조제

110, 130, 150°C에서 12시간과 24시간 갈색화 반응시켜 얻은 반응액을 각각 20 ml씩을 취해 rotary vacuum evaporation를 사용하여 45.0±1.0°C에서 감압농축시켰다. 남은 잔사에 무수 ethanol 20 ml를 가하여 얻은 추출액에 3 g의 anhydrous sodium sulfate로 탈수한 후 여과하여 항산화 효과 측정에 사용하였다.

2) 갈색화 반응액 ethanol추출물의 항산화 효과 측정

대두유 50 g에 각 갈색화 반응액의 ethanol추출물 2.5 ml를 혼합하고, 수욕상에서 무수 ethanol을 휘발제거시킨후 50 ml 비이커에 10 g씩 취하여 45.0±1.0°C로 유지된 항온기내에서 저장하였다.

한편, 갈색화 반응액의 항산화 효과를 비교하기 위해 BHT, TBHQ를 각각 기질대두유에 0.02%(W/W)씩 첨가하고 같은 조건으로 항온저장 하였으며, 대두유

50 g에 무수 ethanol 2.5 ml를 가하여 control로 사용하였다. 시료는 24일간 저장하면서 4일 간격으로 채취하여 A. O. C. S.방법<sup>22)</sup>에 의하여 과산화물값(peroxide value)를 측정하여 meq/kg oil로 나타내었다.

3) 상대적 항산화 효과(RAE: relative antioxidant effectiveness)

각 갈색화 반응액의 무수 ethanol추출물과 기존 항산화제들의 항산화 효과를 상호 비교하기 위하여 Ahn<sup>16)</sup>이 사용한 방법에 의해서 상대적 항산화 효과를 산출하였다. 즉, 기질 대두유의 과산화물가가 40 meq/kg oil에 도달될때까지의 소요시간을 유도기간으로 임의적으로 설정한 다음, control의 유도기간과 각 기질들의 유도기간들을 대조, 비교하여 상대적 항산화 효과를 산출하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

#### 1. 갈색화 반응액의 색깔의 강도

Table 1에서 볼 수 있듯이 0.1 M의 xylose, glucose 및 sucrose용액을 110, 120, 130, 140, 150°C에서 갈색화 반응을 진행시킨 결과 xylose 및 glucose의 갈색도는 반응시간이 길어질수록, 반응온도가 높아질수록 급격히 증가되는 경향을 보였으나, sucrose의 갈색도는 150°C까지 진행되는 동안 갈색도변화의 폭이 매우 적었다.

반응온도는 갈색화 반응액의 색깔의 강도에 비교적 큰 영향을 주어 xylose와 glucose는 caramel형 갈색화 반응이 진행되는 동안 온도가 10°C 상승됨에 따라 갈색도는 현저히 높아져서 xylose를 110°C에서 24시간 반응 시켰을 때의 갈색도가 0.25이던것이 120°C에서 8시간 반응시킨 후에 0.20을 나타내어 온도가 10°C 상승됨으로서 비슷한 정도의 갈색도를 나타내는 시간이 24시간에서 8시간으로 감소되었다. glucose의 경우에도 110°C에서 16시간 반응시킨 갈색도가 0.13이던것이 120°C에서 8시간 반응시킨후에 0.18로 나타나 xy-

lose와 비슷한 경향을 보였다. sucrose는 갈색화 반응 속도가 매우 느렸으나 140°C와 150°C에서 반응시켰을 때 12시간이 경과하면서부터 갈색도가 서서히 높아졌으나 그 수치에 있어서는 상당히 낮아서 150°C에서 24시간 반응시킨후의 갈색도가 0.50을 나타냈으나 같은 조건에서 xylose의 3.65, glucose의 3.45와 비교하면 상당히 낮은 수치를 나타내었다.

한편, 갈색화 반응시간이 24시간 지난후의 갈색도는 Fig. 1에서 보는것처럼, xylose와 glucose의 경우에 갈색도의 차이는 매우 작았으나 140°C와 150°C로 진행되면서 xylose의 갈색도가 조금 높게 나타났다.

#### 2. 갈색화 반응의 반응속도상수, 활성화 에너지 및 온도계수

Table 2와 같이 반응속도상수k는 xylose, glucose, sucrose 모두 140°C 이상에서 더욱 커지는것을 알 수 있었으며 150°C에서 가열된 xylose의 반응속도상수k 값이 152.1로서 가장 높게 나타났다. caramel형 갈색화 반응시의 활성화 에너지(Ea)는 xylose가 93.28 Joule/

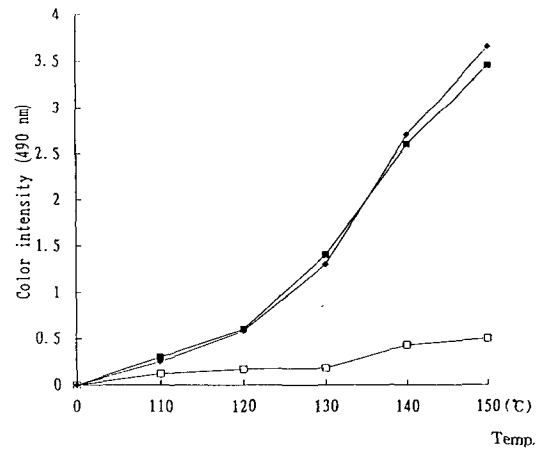


Fig. 1. Changes of the color intensity of the various sugar browning reaction mixtures after 24 hrs.

[—■— glucose —□— sucrose —◆— xylose]

Table 1. Color intensity of caramel type browning reaction of 0.1 M xylose, glucose, sucrose solution upon various reaction temperature and time (absorbance at 490 nm)

	xylose			glucose			sucrose		
	8	16	24	8	16	24	8	16	25 hrs
110°C	0.12	0.17	0.25	0.05	0.13	0.30	0.02	0.05	0.12
120°C	0.20	0.44	0.58	0.18	0.40	0.60	0.04	0.14	0.17
130°C	0.35	0.77	1.30	0.49	0.88	1.40	0.05	0.14	0.18
140°C	0.75	1.80	2.70	0.76	1.80	2.60	0.07	0.40	0.43
150°C	1.10	2.40	3.65	1.20	2.20	3.45	0.10	0.40	0.50

**Table 2. Effects of temperature on the browning reaction rate constant(k), activation energy (Ea) and Q<sub>10</sub> value of the caramel type browning reaction**

	rate constant (K)					activation energy (J/mole)	Q <sub>10</sub> value (140-150) °C
	110	120	130	140	150°C		
xylose	10.4	24.2	54.2	112.5	152.1	93.28	1.28
glucose	12.5	25.0	58.3	108.3	143.8	85.86	1.26
sucrose	5.0	7.1	7.5	17.9	20.8	50.79	1.15

**Table 3. Peroxide value of the soybean oil containing ethanol extracts formed caramel type browning reaction mixtures of xylose, glucose, sucrose for 12 and 24hrs, respectively**

	xylose		glucose		sucrose	
	20	24	20	24	20	24 days
control	38.05	45.39	38.05	45.39	38.05	45.39
110°C A*	42.46	49.24	45.46	51.84	39.33	48.09
B**	40.61	45.49	43.97	53.05	38.32	42.50
130°C A*	43.25	50.52	46.16	54.08	36.42	43.52
B**	44.38	54.93	44.26	52.68	35.45	42.89
150°C A*	46.60	53.51	47.95	56.96	32.75	38.54
B**	48.87	56.07	45.76	55.00	31.54	36.66
BHT	21.84	25.82	21.84	25.82	21.84	25.82
TBHQ	8.33	8.69	8.33	8.69	8.33	8.69

A\*: heated for 12 hrs.

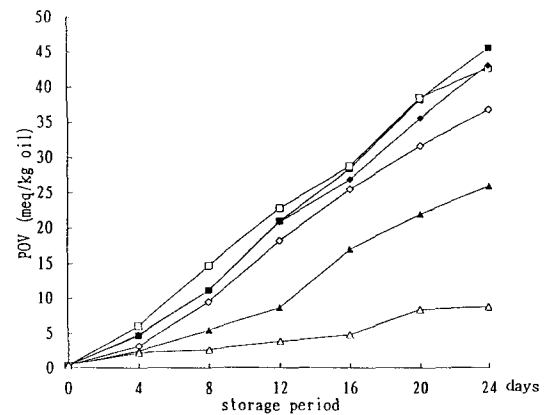
B\*\*: heated for 24 hrs.

mole로서 가장 높았으며 Q<sub>10</sub> value도 xylose가 1.28로 가장 크게 나타나서 그 크기를 비교하면 0.1 M xylose > glucose > sucrose인 것을 알 수 있다.

### 3. 갈색화 반응 생성물의 항산화 효과에 미치는 영향

Table 3에서 볼수 있듯이 xylose와 glucose용액을 12시간과 24시간 갈색화 반응시켜 얻은 반응 생성물의 과산화물 값은 control보다 높게 나타났다.

Xylose를 150°C에서 24시간 가열하여 얻은 반응 생성물의 무수 ethanol추출물을 기질 대두유에 첨가한후 저장기간 20일이 경과한후의 과산화물 값이 48.87 meq/kg oil로서 control의 38.05 meq/kg oil 보다 다소 높은 수치를 나타냄으로서 항산화 효과는 관찰되지 않았다. glucose의 경우에는 45.76 meq/kg oil로서 역시 control과 비교했을때 항산화 효과는 관찰되지 않았다. 반면에 sucrose를 130°C와 150°C에서 반응시킨 경우, 12시간과 24시간 반응시킨 갈색화 반응 생성물의 과산화물값이 저장기간 20일이 경과된후에 각각 35.45 meq/kg oil 과 31.54 meq/kg oil로서 control 38.05 meq/kg oil과 비교했을때 낮은수치를 보이면서 항산화 효과를 관찰할수 있었다. 저장기간이 24일 경과한 경우의 과산화물값은 각각 42.89 meq/kg oil, 36.66 meq/kg oil로 나타나 Fig. 2에서와 같이 뚜렷한 항산화

**Fig. 2. Peroxide value of the sucrose heated at 110°C, 130°C, 150°C for 24 hrs, respectively.**

[—□— 110°C, —◆— 130°C, —◇— 150°C, —■— control, —▲— BHT, —△— TBHQ]

효과를 관찰하였다.

그러나, 12시간과 24시간 반응시킨 반응 생성물의 과산화물값의 차이는 단지 2-3 meq/kg oil에 불과하여 큰 차이는 보이지 않으므로서 반응시간에 의한 항산화 효과의 영향은 크지 않은것을 알수 있었으며 이는 Ahn<sup>10)</sup>의, 당류단독의 경우에는 반응시간에 크게 영향을 받지 않았으며 대부분의 경우는 색깔의 강도와 항

산화 효과는 반드시 비례하지 않는다는 보고와 잘 일치하였다.

#### 4. 상대적 항산화효과의 비교

xylose, glucose 및 sucrose의 caramel형 갈색화 반응을 24시간 지속시켜 얻은 반응생성물의 ethanol추출물을 첨가한 기질 대두유에서 임의의 과산화물값 즉 본 실험에서는 40 meq/kg oil에 도달될 때까지의 유도기간을 측정하고, control의 유도기간과 비교하여 Relative antioxidant effectiveness(RAE)를 산출해낸 결과 control의 RAE를 100%로 할 때 150°C에서 진행시킨 갈색화 반응 생성물의 ethanol추출물을 가한 경우 xylose의 RAE는 77.9%, glucose는 83.2%, sucrose는 120.6%로 나타남으로서 xylose와 glucose에서는 항산화효과를 볼 수 없었지만 sucrose의 경우에는 갈색화 반응온도가 높을수록, 반응시간이 길어질수록 항산화효과가 나타남을 알 수 있었다.

### IV. 결 론

당의 종류와 100°C 이상의 반응온도에 따른 갈색화 반응속도와 중간 반응 생성물의 유지에 대한 항산화성을 측정하고자 하였다. 0.1 M의 xylose, glucose 및 sucrose 용액을 110, 120, 130, 140 및 150°C에서 갈색화 시킨 결과, 24시간후의 갈색도는 xylose > glucose > sucrose의 순으로 나타났다. 갈색화 반응속도상수(k)는 140°C에서 증가하기 시작하여 150°C에서 최고값을 보였으며 그중 xylose의 k값이 가장 높았다. 활성화에너지(Ea)는 xylose가 93.28 Joule/mole로서 가장 높았으며, Q<sub>10</sub> value도 xylose가 1.28로 가장 높게 나타났다. 110°C에서의 갈색화 반응 생성물의 항산화효과는 거의 없었으며, 130°C와 150°C에서 진행된 sucrose의 갈색화 반응생성물에서 항산화효과를 확인할 수 있었다.

### 참고문헌

1. 경제 기획원: 산업 정보 연보 (1989).
2. 신효선: 우리나라 식용유지 산업의 현황과 발전방향. 식품과학과 산업, **21**(3): 15 (1989).
3. 이기열, 문수재: 기초 영양학. 수학사 (1988).
4. Day, H.G. and Levin, E.: Science., **101**: 438-539

- (1945).
5. Ames, B.N., Hollstein, M.C. and Cathcart, R.: Lipid peroxidation and oxidative damage to DNA. In lipid peroxide in biology and medicine., Academic press Inc., New York, 339 (1982).
6. 전철분: 시판중인 일부 국산 식용유 제품의 자동산화에 의한 안정성. 고대 논문집 (1983).
7. 임경자: 대두유 가공단계의 총 인지질의 함량, 구성성분의 종류 및 구성 지방산 종류의 변화에 관한 연구. 고대 논문집 (1985).
8. Smous, T.H.: A view of soybean oil reversion flavor., J. Am. oil chem. soc., **56**: 747a.
9. 김동훈: 식품화학. **401**, 탐구당 (1994).
10. 전제현: 유지산업. 식품과학과 산업, **21**(3): 62-69 (1988).
11. 황적인: Relative antioxidant effects extracts from a Maillard type browning reaction mixtures at various stages., 한국 식품과학 회지 (1972).
12. Speck, J.C.: Advances in carbohydrate chemistry., **13**: 63 (1957).
13. Newth, F.H.: Advances in carbohydrate chemistry., **6**: 83 (1951).
14. Lee, D.L., Heo, T.R. and Kim, D.H.: Comparison of the antioxidant effects of ethyl alcohol extracts of a Maillard type and caramelization type browning reaction mixtures., Korean J. food sci. and technol., **7**, **1**: 43 (1975).
15. Ree, C. and Kim, D.H.: Antioxidant activity of acetone extracts obtained from a caramelization browning reaction., Korean J. food sci., **40**: 460 (1975).
16. 안명수: Caramel형 갈색화 반응 중간 생성물의 항산화 효과에 미치는 반응온도와 유기 산 및 그 염의 영향에 대하여. 고려대학교 대학원 박사학위 논문 (1984).
17. Carl, M.M.: Antioxidant activity of tocopherol and ascorbyl palmitate and their mode of action., J. Am. oil chem. soc., **51**: 321 (1974).
18. 김은희: Antioxidant activity of ethanol extracts of soybean, sesame, and perilla flours, BHT and ascorbic palmitate in a soybean oil-water emulsion system., 고대 논문집 (1981).
19. 이준식: TBHQ, BHT, BHA 및 methyl silicone이 식용유지 저장성과 고온에서의 안정성에 미치는 영향. 한국 식품과학회지, **10**: 250 (1978).
20. 이서래, 신효선: 최신 식품 화학. 389, 신광출판사 (1991).
21. 김동훈: 우리나라 식품공업의 현황(제2분).