

## 물엿의 Caramel 반응 중 아미노산과 가수분해 단백질 첨가의 영향

박천우 · 강근옥<sup>1</sup> · 이정근<sup>2</sup> · 김우정\*

세종대학교 식품공학과, <sup>1</sup>국립한경대학교 생활관리학과, <sup>2</sup>(주)농심기술개발연구소

**초 록 :** Caramel 반응의 반응속도의 향상을 위하여 pH, 아미노산, 가수분해 단백질 그리고 인산염의 효과를 검토하였다. 반응기질을 물엿으로 하여 110°C의 온도에서 반응시키면서 Suv(different color functions-metric saturation)와 HMF(5-hydroxymethylfurfural) 함량을 측정하였으며 갈색도는 420 nm에서 흡광도를 측정하였다. 반응 pH를 4에서 10으로 증가시켰을 때 반응속도는 31.9% 향상되었으며 HMF 함량과 420 nm에서의 흡광도도 같이 증가하는 경향을 나타내었다. 여러 아미노산을 첨가한 결과 arginine, glycine과 같은 중성 또는 염기성 아미노산이 caramel 반응 속도 향상에 매우 효과적이었으며 이는 Maillard 반응이 관여되었기 때문으로 사료된다. 반응 향상 효과가 있는 arginine과 glycine 그리고 가수분해 단백질(HVP; hydrolyzed vegetable protein, HAP; hydrolyzed animal protein)을 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>와 여러 비율로 혼합첨가한 결과 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>에 의하여 arginine과 HAP는 반응향상 효과가 매우 높아진 반면 glycine과 HVP의 효과는 감소되었다.(1999년 1월 4일 접수, 1999년 3월 26일 수리)

### 서 론

Caramel 색소는 우리 나라에서 라면, 춘장, 간장, 약식과 제과, 제빵, 음료 등에 갈색의 착색료로 사용되고 있지만 색의 균일성과 색조성의 면에서 품질향상이 필요할뿐만 아니라 반응조건을 개선해야 하는 과제를 갖고 있다.

Caramel 반응은 당류를 가열 분해할 때 일어나는 비효소적 갈색화 반응으로서 농축된 제품을 caramel 색소<sup>1)</sup>라고 하며, caramel 반응은 당의 종류, pH, 온도, 첨가제 등에 의하여 영향을 받는다.<sup>2,3)</sup> 또한 caramel 반응 중간단계에서 생성되는 5-hydroxymethylfurfural (HMF)은 일반적으로 온도가 높을수록 생성속도와 그 양이 많아진다. 이것은 매우 반응성이 강해 상온에서도 자동산화되어 갈색 착색물질을 생성시키기 때문에 caramel 반응의 주요 지표물질로 되어 있다.<sup>4)</sup>

Caramel 반응속도 향상에 관한 연구는 당과 인산염을 이용하여 반응속도를 높이고자 한 것이 있으며<sup>5,7)</sup> glycine을 당 무게의 25%되게 첨가하면 caramel 반응속도가 크게 향상된다고 Maria del 등<sup>8)</sup>이 보고한 바 있다. Glycine의 첨가 효과는 caramel 반응과 Maillard 반응이 함께 일어나기 때문에 촉진된 것이라 하겠다. 그 외에 Claudio 등<sup>9)</sup>은 온도, pH, Aw 등을 변화시켰을 때 이들 값이 높을수록 비효소적 갈변 반응의 반응속도가 빨라졌다고 보고하면서 색의 측정치를 different color functions-metric saturation(Suv)로 환산하였고 이 값으로 반응속도(Suv/hr)를 계산하는 방법을 제안한 바 있다. 현재까지 문헌에 보고된 caramel 반응의 속도 향상에 관한 보고는 많지 않으며 특히 아미노산이나 가수분해 단백질의 첨가나 인산염과의 혼합첨가에 관한 연구는 지금까지 미흡하다.

그리하여 본 연구에서는 가열정도와 pH 그리고 아미노산

찾는말 : 카라멜화 반응, 반응속도, 아미노산, pH, 단백질

\*연락처자

과 가수분해 단백질, 인산염의 첨가가 caramel 반응속도에 미치는 영향을 조사하여 반응속도를 향상시킬 수 있는 조건을 찾고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료

본 연구에 사용한 아미노산은 alanine, arginine, cysteine, cystine, glycine, glutamic acid 이었고 인산염은 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>로 이들은 모두 1급 시약이었으며 5-HMF(99% 순도)는 Aldrich Chem. Co.(USA)에서 구입하였고, 물엿은 수분함량이 9%이고 DE(dextrose equivalent)값이 41인 (주)미원 제품을 사용하였다. 또한 가수분해 식물단백질(HVP; hydrolyzed vegetable protein), 가수분해 동물단백질(HAP; hydrolyzed animal protein)은 각각 세우농산과 (주)농심연구소에서 제조한 것을 제공받아 사용하였다.

#### Caramel의 제조

Caramel 반응은 항온유조(Magni Whirl, U.S.A)를 사용하여 물엿을 110°C에서 가열하였다. 고형분 함량은 82%로 조절하였으며 pH는 0.5 N NaOH을 사용하여 pH 10으로 조정하였다. 아미노산과 가수분해 단백질(HVP, HAP) 첨가는 물엿 고형분 함량의 2%가 되도록 첨가하였다. 또한 인산염과의 혼합첨가는 인산염과 아미노산 또는 HAP, HVP를 인산염과 5:0~0:5의 혼합비율로 첨가하였다.

#### 반응속도의 측정

위의 각 조건에서 caramel화 반응의 반응속도를 비교하기 위하여 시간별로 채취한 각 시료를 증류수로 2배 희석하여 color difference meter(CT-310, Minolta Co., Japan)로 L, a, b 값을 측정한 다음 Claudio 등<sup>9)</sup>과 같은 방법으로 Suv값을 아

래의 식과 같이 계산하여 속도상수(Suv/hr)를 계산하였다.

$$X = 0.9804 \left( Y + \frac{0.01aL}{175} \right) \quad \bar{Y} = (0.01L)^2$$

$$Z = 1.181 \left( Y - \frac{0.01bL}{70} \right) \quad u = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z}$$

$$v = \frac{9Y}{X + 15Y + 3Z} \quad \text{Suv} = 13[(u - u_0)^2 + (v - v_0)^2]^{1/2}$$

**5-Hydroxymethylfurfural과 갈색도 측정**

Caramel화 반응의 중간물질인 5-HMF은 표준시료 HMF를 280 nm<sup>9</sup>에서 농도별로 흡광도를 측정하여 표준곡선을 그린 뒤, 흡광도와 농도(%)간의 관계식  $Y=1234.96X+4.75$  ( $r=0.9972$ , Y=흡광도, X=HMF 농도, %)에서 시료의 HMF 함량(%)을 280 nm에서 측정한 흡광도에서 환산하였다. 갈색도는 420 nm에서 Beckman spectrophotometer(Du series 600, U.S.A)를 사용하여 흡광도<sup>10</sup>를 측정하였다. 모든 흡광도의 측정은 흡광도가 높을 경우 흡광도를 1.0내외로 되게 희석한다음 희석배수를 곱하여 측정치로 하였으며 모든 측정은 3회 반복 측정하여 평균치를 계산하였다.

**결과 및 고찰**

**반응시간과 pH의 영향**

물엿을 기질로 하고 pH의 조절없이 110°C에서의 caramel 반응 중 Suv로 환산한 색의 변화는 Fig. 1과 같이 12시간까지 색의 형성이 서서히 이루어지다가 12시간 이후부터 발색이 빨라짐을 보여주었다. 즉 caramel 반응의 과정은 반응 초기의 유도기와 그 이후의 색소형성기로 나눌 수 있으며 유도기의 반응속도(Suv/hr)는  $y=(1.90 \times 10^{-4})t+(2.88 \times 10^{-4})$  ( $r=0.94$ )로, 색소형성기에서는  $y=1.82 \times 10^{-3}t - (1.90 \times 10^{-2})$  ( $r=0.98$ )의 직선관계를 갖고 있었다. 색소형성기에서의 속도

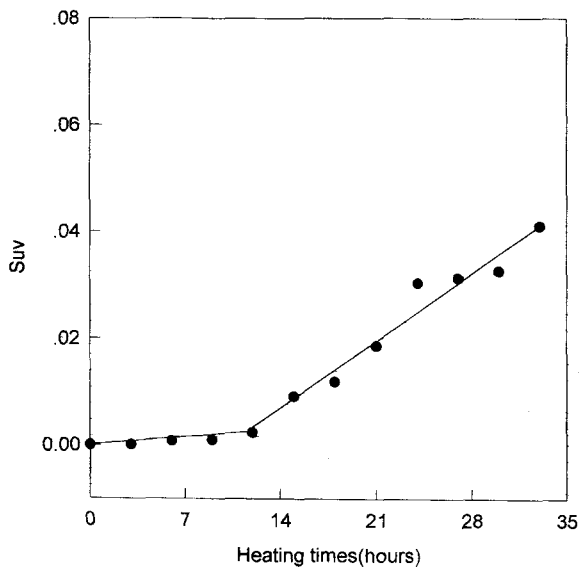


Fig. 1. Changes in Suv during caramelization of starch syrup at 110°C.

Table 1. Comparison of rate constant, 5-HMF and brown color during caramelization of starch syrup at 110°C

Heating times (hours)	HMF (%)	Absorbance* (420 nm)
0	0.0005	0.00
6	0.0492	0.41
12	0.0996	0.86
18	0.1181	1.42
24	0.1257	2.10
30	0.1350	2.56

\*The values of absorbance were multiplied by dilution factor.

Table 2. Effect of pH on Suv, 5-HMF and brown color of the caramelized starch syrup (reaction at 110°C)

pH	Heating times (hours)	Suv	HMF (%)	Absorbance* (420 nm)
Control (4.5)	12	$2.87 \times 10^{-3}$	0.0996	0.86
6.0	12	$5.53 \times 10^{-2}$	0.1681	6.72
8.0	12	$6.39 \times 10^{-2}$	0.2095	6.72
10.0	12	$9.52 \times 10^{-2}$	0.2312	7.07

\*The values of absorbance were multiplied by dilution factor.

상수는 1.82로 Park 등<sup>2)</sup>이 발표한 속도상수 보다 높은 값이었다. Park 등의 결과<sup>2)</sup>보다 높은 반응속도는 물엿의 농도가 41%와 82%의 농도차이가 영향을 주었으리라 사료된다. 또한 420 nm에서 측정한 갈색도 역시 초기 12시간까지는 완만한 증가를 보이다가 12시간이후 30시간까지 0.86에서 2.56의 흡광도를 보인 빠른 증가 경향을 보였다(Table 1). Caramel 반응의 중간생성물질인 HMF는 갈색도와 반대로 유도기인 초기 12시간까지는 급속히 그 후는 서서히 증가하는 결과를 보여 반응초기에 HMF가 축적되었다가 그 후 빠르게 갈색물질로 변화됨을 보여주는 결과로 Fig. 1에서의 Suv 변화와 높은 관계를 보여주고 있다.

물엿의 caramel 반응에 pH의 영향을 조사하기 위하여 pH 4.5~10의 범위에서 유도기 범위였던 12시간 동안 반응시키면서의 Suv 변화(Table 2)는 pH가 높을수록 크게 증가함을 보여주었다. 직선회귀법으로 계산된 반응속도(Suv/hr)는 상관계수가 0.9이상 보였으며 pH 10일 때  $9.52 \times 10^{-2}$ 로 pH 4.5인 대조구( $2.87 \times 10^{-3}$ )에 비해 약 33배의 속도향상을 보였다. 또한 pH 6과 pH 8에서의 반응속도는 각각  $5.53 \times 10^{-3}$ ,  $6.39 \times 10^{-2}$ 이었다. 이러한 결과는 pH 4.5~6의 범위에서 실험한 Patricia 등<sup>1)</sup>과 pH 4.5~6 범위에서 실험한 Maria 등<sup>12)</sup>이 높은 pH에서 반응속도가 향상된다는 보고와 같은 경향이였다.

그리고 HMF와 갈색도의 변화는 속도상수의 변화와 유사한 결과를 나타내었는데 모든 조건에서 대조구보다 높은 값을 나타내었다. 즉 각 반응시간에서의 HMF 함량은 pH가 높아질수록 증가하였고 갈색도 역시 크게 증가하였다. 이는 pH 3이상에서는 pH가 높을수록 HMF 함량도 높게 나타난다는 Bhagat 등<sup>9)</sup>의 보고와 같은 결과를 보여주었다.

아미노산 및 가수분해 단백질과 인산염의 혼합첨가 영향 아미노산의 첨가가 caramel화 반응에 어떤 효과를 주는

**Table 3. Effect of amino acid (2%) on Suv, 5-HMF and brown color of the caramelized starch syrup (reaction at 110°C for 6 hours)**

	Suv	HMF (%)	Absorbance* (420 nm)
Control	$7.78 \times 10^{-4}$	0.0492	0.41
Alanine	$3.98 \times 10^{-1}$	0.2715	34.40
Arginine	2.17	0.4561	56.00
Cysteine	$4.63 \times 10^{-2}$	0.0209	5.00
Cystine	$2.84 \times 10^{-2}$	0.0245	2.40
Glycine	1.19	0.3541	51.00
Glutamic acid	$1.95 \times 10^{-2}$	0.0853	2.00

\*The values of absorbance were multiplied by dilution factor.

지 알아보기 위하여 alanine, arginine, cysteine, cystine, glycine, glutamic acid 등 아미노산을 총 중량의 2%가 되도록 첨가하여 110°C에서 6시간 동안 반응시킨 다음 Suv값과 HMF, 갈색도를 비교하였다. 그 결과(Table 3) 중성 또는 염기성 아미노산류인 alanine, arginine 및 glycine의 Suv값이 각각 0.398, 2.170, 1.191로 높은 Suv값을 보여주었으며 합황 또는 산성 아미노산은 상대적으로 매우 낮은 0.046 (cysteine), 0.028(cystine) 그리고 0.020(glutamic acid)이 측정되었다. 이 중 alanine과 arginine, glycine을 첨가한 값들은 대조구(pH 10)보다 500~2800배의 Suv의 향상효과를 보여주었고 HMF 역시 5~8배 생성이 향상되었으며, 갈색도도 100배 정도의 흡광도 증가가 있었다. 이러한 경향은 여러 아미노산과 당의 갈색화 반응을 420 nm에서 흡광도를 측정하여 비교한 Ashoor 등<sup>9)</sup>의 보고와 동일한 결과를 나타내었으며 이러한 arginine과 glycine 등 중성 아미노산의 효과는 caramel 반응 중 Maillard 반응이 전체적 갈색물질 생성을 촉진시켰기 때문이라고 생각된다.

Caramel 반응에 반응촉진 효과가 있다고 보고된<sup>9)</sup>  $K_2HPO_4$ 에 반응향상 효과가 높았던 arginine, glycine 등 아미노산과 가수분해 단백질인 HAP, HVP을 5:0~0:5의 비율로 혼합한 다음 전체중량의 1%되게 첨가하여 pH 10으로 조정된 뒤 110°C에서 12시간 반응시켜 Suv값과 HMF, 갈색도를 비교하였다. 그 결과(Table 4) Suv값은 arginine과  $K_2HPO_4$ 는 혼합비율이 2:3, glycine과  $K_2HPO_4$ 의 경우는 5:0, HVP와  $K_2HPO_4$ 는 5:0, HAP와  $K_2HPO_4$ 는 2:3의 비율일 때 Suv값이 가장 높은 것으로 나타나 caramel 반응에 있어 arginine과 HAP는  $K_2HPO_4$ 와 혼합 첨가하였을 때 반응촉진효과가 더 증가한다는 것을 알 수 있었다. 이 중 가장 높은 Suv값을 보여준 것은 glycine과  $K_2HPO_4$ (5:0)이었고, 다음은 HAP와  $K_2HPO_4$ (2:3), arginine과  $K_2HPO_4$ (2:3), HVP와  $K_2HPO_4$ (5:0)이었다. 이들 값을 반응속도로 계산하였을 때 첨가하지 않은 pH 10의 대조구 보다 Suv값이 60배까지 향상효과가 있었으며 또한 280 nm에서 측정된 HMF 함량은 Suv값과 상응한 관계는 보이지 않았으나 이들의 혼합비율에 따라 향상효과에 큰 차이가 있었다. 갈색도도 Suv값과 유사한 경향으로 흡광도가 14배 정도까지 높아졌다. 또한 이들 측정된 값이 대체적으로 Table 3의 결과보다 높았는데 그 이유는 반응액의 pH를 10으로 조정하였기 때문이었다고 생각된다. 이상

**Table 4. Effect of addition of arginine, glycine and hydrolyzed proteins with  $K_2HPO_4$  on the Suv, 5-HMF and brown color of the caramelized starch syrup (reaction at pH 10 and 110°C for 12 hours)**

	Mixing Ratios	Suv	HMF (%)	Absorbance* (420 nm)
Control (pH10)		$9.52 \times 10^{-2}$	0.2312	7.07
Arginine	0:5	$1.64 \times 10^{-1}$	0.5822	25.87
	1:4	$2.73 \times 10^{-1}$	0.2717	23.80
	2:3	1.45	0.5827	51.32
	3:2	$8.37 \times 10^{-1}$	0.3574	37.68
	4:1	$8.44 \times 10^{-1}$	0.5584	42.96
	5:0	$5.82 \times 10^{-1}$	0.3755	38.00
Glycine	0:5	$1.64 \times 10^{-1}$	0.5822	25.87
	1:4	$4.85 \times 10^{-1}$	0.3850	42.08
	2:3	$9.68 \times 10^{-1}$	0.4451	55.50
	3:2	2.41	0.5920	77.68
	4:1	4.20	0.8001	95.20
	5:0	5.40	0.4811	87.14
HVP	0:5	$1.64 \times 10^{-1}$	0.5822	25.87
	1:4	$9.92 \times 10^{-2}$	0.2124	13.09
	2:3	$1.24 \times 10^{-1}$	0.2132	16.37
	3:2	$2.28 \times 10^{-1}$	0.2984	23.00
	4:1	$2.95 \times 10^{-1}$	0.2201	18.35
	5:0	$4.70 \times 10^{-1}$	0.2563	31.06
HAP	0:5	$1.64 \times 10^{-1}$	0.5822	25.87
	1:4	$8.42 \times 10^{-1}$	0.3215	36.56
	2:3	1.53	0.4598	50.19
	3:2	$7.85 \times 10^{-1}$	0.4608	50.19
	4:1	$4.64 \times 10^{-1}$	0.2465	25.15
	5:0	$5.61 \times 10^{-1}$	0.2598	29.03

\*The values of absorbance were multiplied by dilution factor.

의 결과에서 caramel화 반응향상에 가장 높은 효과를 보인 조건은 110°C 온도와 pH 10의 조건에서 arginine과  $K_2HPO_4$ 는 2:3, HAP와  $K_2HPO_4$ 는 2:3, 그리고 glycine과 HVP는  $K_2HPO_4$ 를 첨가하지 않은 것이 가장 높았다.

## 감사의 글

본 연구는 국립한경대학교 산학연 컨소시엄(1997년)의 지원을 받아 수행된 것으로 감사의 뜻을 표합니다.

## 참고문헌

1. Ministry of Health and Welfare (1996) Code of food additive, Korea, p.997.
2. Park, C. W., Kang, K. O. and Kim, W. J. (1998) Effects of reaction conditions for improvement of caramelization rate. *Korean. J. Food Sci. Technol.* **30**, 983-987.
3. Takayuki, S. and Richard, A. B. (1976) Effect of time, temperature, and reactant ratio on pyrazine formation in model systems. *J. Agric. Food Chem.* **24**, 847-852.
4. Bhagat, S. G. R. D. and Sidney, M. C. (1948) The role of 5-(hydroxymethyl)furfural in the discoloration of sugar solutions.

- J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 517-522.
5. Choi, I. D. and Ahn, M. S. (1995) A study on the reaction rate and the antioxidant effects of caramelization reaction mixtures. *J. Kor. Soc. Food Sci.* **11**, 396-400.
  6. Ashoor, S. H. and Zent, J. B. (1984) Maillard bowning of common amino acids and sugars. *J. Food Sci.* **49**, 1206-1207.
  7. Shallenberger, R. S. and Mattick, L. R. (1983) Relative stability of glucose and fructose at different acid pH. *Food Chem.* **12**, 159-165.
  8. Maria del, P. B., Jorge, C., Silvia, L. R. and Graciea, W. (1987) Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity; Kinetics of color changes due to Maillard's reaction between different single sugars and glycine and comparision with caramelization browning. *J. Food Sci.* **52**, 1063-1067.
  9. Claudio, P., Silvia, L. R., Roberto, D. L. and Jorge, C. (1985) Kinetics of deteriorative reactions in model food systems of high water activity color changes due to nonenzymatic browning. *J. Food Sci.* **50**, 622-626.
  10. Chun, Y. H., Kim, C. K. and Kim, W. J. (1986) Effect of temperature, pH and sugars on kinetic property of Maillard reaction. *Korean J. Food Sci. Technol.* **18**, 55-60.
  11. Patricia, C., Silvia, L. R., Alicia, S. and Constantino, F. F. (1985) Kinetics of deteriorative in model food systems of high water activity; Glucose loss, 5-hydroxymethylfurfural accumulation and fluorecence development due to nonenzymatic browning. *J. Food Sci.* **50**, 627-631.
  12. Maria del, P. B., Jorge, C. and Silvia, L. R. (1990) Nonenzymatic nonoxidative browning in hydrolyed shelf-stable concentrated cheese whey. *J. Food Sci.* **55**, 697-700.

---

**Effects of pH, Amino Acids and Hydrolyzed Proteins on Caramelization of Starch Syrup**

Cheon-Woo Park, Kun-Og Kang<sup>1</sup>, Jung-Kun Lee<sup>2</sup> and Woo-Jung Kim\*(*Department of Food Science and Technology, Sejong University, Seoul, 143-747, Korea; <sup>1</sup>Department of Home Management, Hankyong National University, Ansong, 456-749, Korea; <sup>2</sup>Nongshim Research and Development Center, Kunpo, 435-713, Korea*)

**Abstract** : Effects of pH, amino acids, hydrolyzed protein and potassium phosphate on caramelization were investigated for improvement of its reaction rate. The caramelization was performed with starch syrup at 110°C and the different color functions-metric saturation(Suv), 5-hydroxymethylfurfural (HMF) contents and absorbance at 420 nm were measured. As the pH was raised from 4 to 10, the reaction rate (Suv/hr) was increased by 31.9% along with significant increase in HMF content and absorbances at 420 nm. Among the several amino acids, arginine and glycine were very effective for improvement of caramelization, which may be due to Maillard reaction. When K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> were added in different ratio with arginine, glycine, HVP or HAP, the effects of arginine and HAP on the rate were markedly enhanced while the effects of glycine and HVP were rather reduced.

---

Key words : caramelization, reaction rates, amino acids, pH, protein

\* Corresponding author