

Caramel형 갈색화 반응속도에 관한 연구

신민자 · 안명수*

경희대학교 조리과학과, *성신여자대학교 식품영양학과

A study on the reaction rate of caramel type browning reaction

Shin-Min Ja and Ahn-Myung Soo*

Dept. of Culinary Science and Arts, Kyung Hee University

*Dept. of Food and Nutrition, Sungshin Women's University

Abstract

The study was carried out to compare the reaction rate of caramel type browning reaction of xylose(XY), glucose(GL), sucrose(SU), glucose + citric acid(GLCA), glucose + sodiumcitrate(GLSC), glucose +glycine(GLGC) heated at 60, 80, 100, 120 and 140°C for 24 hours, respectively. 1. The color intensity (absorbance at 490 nm) of the browning reaction mixtures tends to increase as the browning reaction time gets longer and the browning of reaction temperature gets higher. But the degree of the intensity of SU and GLCA changes very little. 2. The reaction rate constant (K) was increased rapidly above 120°C and appeared maximum at 140°C, especially GLGC (140.25) was the highest. The activation energy (Ea) of sugars, XY had the highest value (124.36 J/mol), while SU the lowest(104.68 J/mol). Mixtures of GLGC was shown to have higher activation energy (144.94 J/mol) than the sugar alone and Q_{10} values of GLGC were 1.68-2.85. 3. The residual amount of reactants such as xylose, glucose, sucrose, citric acid, sodium citrate and glycine in each browning mixture were decreased upon the browning reaction temperature increasing. In the GLCA, GLSC and GLGC browning mixtures, respectively, the residual amounts of glucose were less than those with amino acid, organic acid and their salt.

Key Word: caramel type browning reaction, reaction rate, color intensity, residual amounts

I. 서 론

일반적으로 거의 대부분의 식품이 당류와 유지성분들이외에 유리아미노산, 펩타이드, 단백질들을 그 성분으로 함유하고 있어 Maillard 반응과 같은 비효소적 갈색화 반응이 일어날 가능성이 항상 내재하고 있다. 당류 단독의 가열에 의해서 일어나는 카라멜 반응은 고온 가열에 의한 갈색화 반응이나 많은 성분에 의해 caramel화 반응이 촉매되므로 amino-carbonyl 반응에 수반되어 일어난다. 특히 고온으로 가열 처리하는 식품들, 카카오 콩이나 커피 콩을 볶을 때, 불고기, 제빵, 등의 경우에는 caramel화 반응이 차지하는 비율이 크다¹⁾.

Ahn²⁾은 각종 당류의 caramel형 갈색화 반응에서 단당류가 이당류 보다, Maillard형 갈색화 반응이 caramel형 보다 갈색화 속도가 높았다고 하였으며 Yang³⁾은 amino-carbonyl반응은 반응시간과 온도에 대하여 높은 의존성을 보이며 Lee⁴⁾등은 caramel형 갈색화 반응이

Maillard형 갈색화 반응에 비해 반응속도가 느리다고 하였다. Griffith⁵⁾등은 5%의 포도당을 더 첨가하여 만든 쿠키가 현저한 갈색도의 증가를 나타내었다고 하였으며, Choi⁶⁾등은 xylose, glucose, sucrose를 110, 120, 130, 140 및 150°C에서 caramel형 갈색화 반응을 진행시킨 결과 110°C와 120°C에서는 glucose의 갈색도가 높았으나 150°C에서는 xylose의 갈색도가 더 높았다고 보고하였다.

Hodge⁷⁾는 비효소 갈색화 반응에서 유기산이나 그의 염들이 당의 caramel화를 촉진시켰다고 하였으며 Ahn²⁾은 glucose에 citric acid, tartaric acid 등을 첨가했을 때는 glucose 단독인 경우보다 갈색도가 낮은 반면에 sodium citrate와 potassium tartrate가 첨가되었을 경우에는 glucose단독인 경우보다 약 4-5배 정도로 갈색도가 크게 나타났다고 하였다.

본 연구에서는 갈색화 반응의 반응온도 및 시간에 따른 갈색화 반응 속도를 측정하기 위해서 xylose, glucose,

sucrose를 각각 caramel형 갈색화 반응을 진행시키는 동시에 glucose에 citric acid와 sodium citrate를 혼합하여 nonamino-carbonyl 갈색화 반응 즉, caramel형 갈색화 반응을 진행시키고, 또 glucose에 glycine을 첨가한 Maillard형 갈색화 반응을 진행시켜 갈색도, 반응속도 상수(K), 활성화에너지(Ea), 온도계수(Q₁₀ Value) 및 갈색화 반응액 중의 glucose, citric acid, sodium citrate와 glycine의 잔존량을 측정하여 갈색화 반응 속도를 비교하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

Caramel형 갈색화반응에 사용한 당류는 D-xylose, D-glucose 및 sucrose(Junsei Chemical Co., Japan)이었으며, 유기산으로는 citric acid(Junsei Chemical Co., Japan)와 유기산염으로는 sodium citrate(Shin Yo Pure Chemical Co., Japan)를 사용하였다.

Maillard 갈색화 반응에 사용한 아미노산은 glycine(Wako Pure Chemical Co., Japan)이었고, 그 외 모든 사약들은 특급(Junsei Chemical., Japan)을 사용하였다.

2. 실험 방법

1) 갈색화 반응액의 조제

caramel형 갈색화 반응액을 얻기 위해서 0.1 M의 xylose, glucose, sucrose와 0.1 M의 glucose에 0.02 M의 citric acid, sodium citrate를 각각 동량씩 혼합하여 200 ml의 평바닥 flask에 100 ml씩 나누어 넣은 후 60, 80, 100, 120, 140°C로 유지된 oil bath상에서 24시간 가열하면서 갈색화 반응을 진행시켰다.

한편 Maillard갈색화 반응과 비교하기 위해 0.1 M의 glucose에 0.1 M glycine을 동량 혼합하여 caramel형 갈색화 반응과 동일한 온도에서 동일한 방법으로 갈색화 반응을 진행시켰다.

이 때 각종 반응액의 명명은 Table 1과 같이 하였다.

2) 각종 갈색화 반응액의 갈색도와 반응속도 상수(K), 활성화 에너지(Ea) 및 온도계수 (Q₁₀ Value) 측정

Table 1. Nomenclature of each browning reaction mixture

XY	0.1 M xylose
GL	0.1 M glucose
SU	0.1 M sucrose
GLCA	0.1 M glucose + 0.02 M citric acid
GLSC	0.1 M glucose + 0.02 M sodium citrate
GLGC	0.1 M glucose + 0.1 M glycine

갈색화 반응이 진행되는 동안 각 온도별로 6시간 간격으로 채취한 갈색화 반응액을 여과지(Whatman No. 40)로 여과하여 적절한 농도로 희석한 후 UV-VIS spectrophotometer(Pharmacia Biotech Ultrospec 2000, Cambridge England)를 사용하여 490 nm에서의 흡광도를 측정하였다. 이때의 갈색도와 갈색화 반응시간으로부터 반응속도상수(K)를 구하였고, 반응속도상수(K)와 절대온도의 역수(1/T)로부터 Arrhenius plots의 기울기에 의하여 활성화에너지(Ea)를 구하였으며 또한 이로부터 130-140°C를 기준으로하여 온도계수(Q₁₀ Value)를 구하였다.

3) 갈색화 반응액의 당, 유기산, 유기산염 및 아미노산의 잔존량 측정

(1) 당의 잔존량 측정⁸⁾

갈색화 반응 후 반응액에 남아 있는 당의 잔존량은 갈색화 반응액 2 ml를 취하여 증류수 10 ml를 가하고 여과(0.45 μm membrane filter)하여 HPLC에 주입하여 분석 측정하였다. 이때의 분석조건은 Table 2와 같았다.

(2) 유기산 및 유기산염의 잔존량 측정⁹⁾

갈색화 반응 후 반응액에 남아있는 유기산 및 유기산염의 잔존량은 Fig. 1과 같이 갈색화 반응액 2 ml를

Table 2. Operation conditions for sugars analysis by HPLC

Instrument	HPLC system (Jasco)
Column	Carbohydrate Analysis Column
Mobile Phase	80% CH ₃ CN
Chart speed	5 mm/min
Detector	Light Scattering Detector (Sedex 55, France)
Injection Volume	10 ml

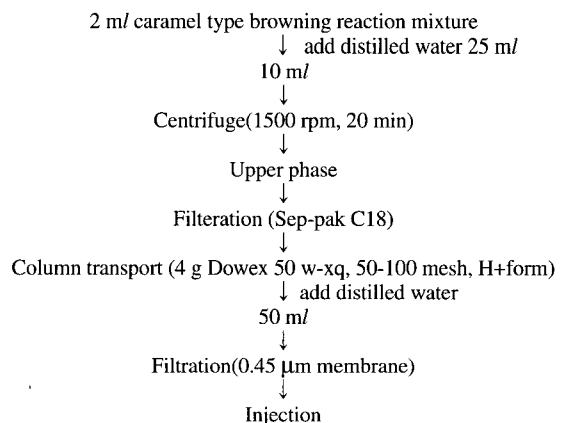


Fig. 1. Procedure for HPLC analysis of organic acid and their salt.

10 ml volumetric flask에 취한 후 탈이온수로 표선을 채운 후 혼합하고 membrane filter(pore size 0.45 μm)로 여과하여 HPLC에 주입하여 분석 측정하였다. 이때의 분석조건은 Table 3과 같았다.

(3) 아미노산의 잔존량 측정¹⁰⁾

Maillard 갈색화 반응액에 남아있는 아미노산의 분석은 Pico-Tag 방법에 따라 Pico-Tag column을 사용하여 HPLC로 분석 측정하였다. 즉, 여과시킨 갈색화 반응액 10 μl 를 취하여 tube(6 \times 50 mm)에 담고 workstation에서 진공상태로 gauge torr를 50-60 mm가 되게 건조시켰다. 각 tube에 methanol(MeOH) 350 μl , H₂O 50 μl , triethylamine(TEA) 50 μl , phenylisocyanate(PITC) 50 μl 를 혼합하여 유도체 시약을 만든 후 재건조된 시료 tube에 유도체 시약 30 μl 를 첨가하고 vortex mixing한 후 상온에서 10-20분간 정치후 workstation에서 건조시켰다.

건조된 시료에 MeOH 30 μl 를 첨가하여 다시 vortex mixing한 후 재건조하여 시료 tube에 sample diluent (1 분 정도)하여 HPLC에 주입하여 분석 측정하였으며 이때

Table 3. Operation conditions for organic acid and their salt analysis by HPLC

Instrument	HPLC system (Jasco)
Column	Aminex HPL-87X, 300 mm \times 7.8 mm
Mobil Phase	0.008 NH ₂ SO ₄
Chart speed	5 mm/min
Detector	UV(210 nm)
Injection Volume	10 μl
Temperature	35°C
Flow rate	0.6 ml/min

Table 4. Operation conditions for amino acids analysis by HPLC

Instruction	HPLC system (Jasco)
Column	Waters Pico-Tag Column(Waters 3.9 mm ψ \times 150 mm, 4 μm)
Detector	UV (254 nm)
Temperature	40°C
Mobile Phase	Water Pico-Tag eluent A: 0.14M Sodium Acetate trihydrate 0.05% Triethylamine 1 l HPLC H ₂ O → Water Pico-Tag eluent B: 60% CH ₃ CN
Chart speed	5 mm/min
Injection Volume	10 μl

HPLC의 분석조건은 Table 4와 같았다.

III. 실험 결과 및 고찰

1. 갈색화 반응액의 갈색도

0.1 M의 xylose, glucose 및 sucrose의 당류 단독과 0.1 M glucose에 0.02 M의 citric acid 및 sodium citrate를 각각 동량씩 혼합한 caramel형 갈색화 반응액과 0.1 M의 glucose에 0.1 M의 glycine을 동량 혼합한 Maillard 갈색화 반응액들을 60, 80, 100, 120 및 140°C에서 갈색화 반응을 진행시킨 결과 각 반응액의 갈색도는 Table 2에서 보는 바와 같이 반응시간이 길어질수록, 반응온도가 높아질수록 급격히 증가되는 경향을 보였으나 SU와 GLCA의 갈색도는 140°C까지 갈색화 반응이 진행되는 동안 갈색도의 변화의 폭이 매우 적었다.

60°C와 같은 저온에서는 XY는 18시간 반응 후에, GL은 24시간 반응 후에 갈색도가 나타났으며, Maillard 갈색화 반응액인 GLGC는 18시간 후에 갈색도가 나타나 caramel 갈색화 반응액의 갈색도와 큰 차이가 없었다. 80°C에서는 24시간 반응 후의 XY, GL, SU의 갈색도는 각각 0.006, 0.005, 0.003으로 SU와 GLCA갈색도가 GL보다 2배나 낮은 것으로 나타난 반면에 GLSC는 GL의 갈색도보다 13.8배 정도나 높았으며 GLGC의 갈색도는 GL의 경우와 유사하였다.

100°C에서는 24시간 반응 후의 XY, GL, SU, GLCA, GLSC 및 GLGC의 갈색도는 각각 0.112, 0.073, 0.061, 0.023, 0.506 및 0.191로 GLCA의 갈색도가 가장 낮았으며, GLSC는 GL의 6.93배, GLGC는 GL의 2.62배 정도 갈색도가 더 높은 것으로 나타났다. 120°C에서는 XY와 GL의 갈색화 반응액의 갈색도는 유사한 경향으로 증가하였으며 24시간 반응후의 갈색도는 각각 0.613, 0.576, 0.181로 SU의 갈색도는 여전히 낮았다. GLCA는 반응온도와 반응시간이 증가하여도 갈색도가 크게 증가하지 않았으며 GLSC는 GL의 1.53배, GLGC는 GL의 1.83배나 높아 100°C에서는 GLSC가 GLGC보다 갈색도가 높았는데 120°C에서는 오히려 GLGC의 갈색도가 더 높았다.

140°C에서는 Table 2와 Fig. 2에서 보는 것과 같이 갈색도 변화의 폭이 매우 컸으며 XY 및 GL의 경우 140°C에서 6시간 반응시킨 갈색도가 120°C에서 24시간 반응한 때와 크기가 거의 같았으며 SU의 갈색도는 140°C에서도 여전히 낮았으며 GLCA의 경우는 140°C에서 24시간 반응시켰을 때 120°C에서 12시간 반응시킨 GL의 갈색도 0.315와 같은 정도이었고 GLSC는 GL 단독인 때보다 1.41배, GLGC는 1.5배 정도 더 높았다.

이상과 같은 결과에서 caramel 갈색화 반응에서의 갈

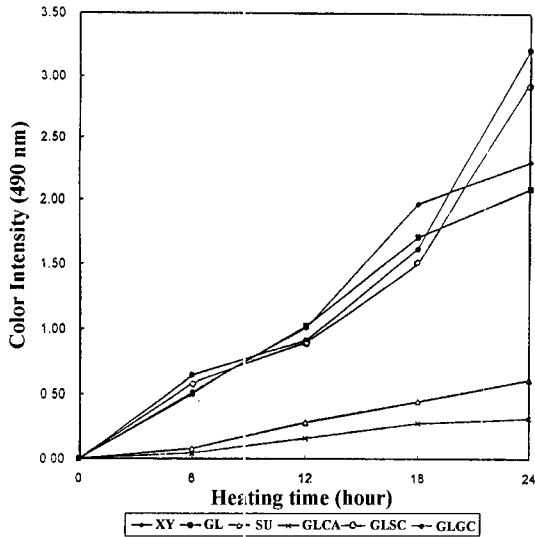


Fig. 2. Changes of the color intensity of the caramel type browning reaction mixtures of heated at 140°C.

색도는 glucose에 citric acid를 혼합했을 때는 glucose 단독인 경우보다 갈색도가 낮은 반면에, sodium citrate를 혼합했을 경우에는 glucose 단독인 경우보다 큰 것으로 나타나, 유기산인 citric acid에 의해서는 갈색화가 크게 촉진되지 않았으며 오히려 저하되는 것으로 나타났는데 이러한 현상은 Wolform¹¹⁾이 보고한 바와 같이 산성 쪽에서 당류의 중간 활성물질인 furan 화합물의 증합으로 갈색물질의 생성이 저하되기 때문이라고 본다. 또한 sodium citrate가 당의 갈색도를 크게 증진시킨 결과는 Lewis¹²⁾이 glucose에 sodium citrate를 가하면 glucose 단독인 때보다는 빨랐다고 한 보고와 Ahn²⁾의 glucose에 각종의 유기산염들을 각각 첨가하고 갈색화 반응을 100°C에서 24시간 진행시켰을 때 sodium citrate를 첨가한 경우의 갈색도가 가장 높았다고 보고한 결과들과 일치하였다.

2. 갈색화 반응의 반응속도 상수(K), 활성화에너지(Ea) 및 온도계수(Q₁₀ Value)

각각의 갈색화 반응액의 반응속도 상수(K)는 Table 6에서 보는 바와 같이, XY의 경우 80°C와 100°C에서 각각 0.23, 4.65이었고 120°C에서는 5.4배 정도가 증가한 25.28이었으며 140°C에서는 101.27로 급격히 증가한 것으로 나타났다. GL은 80°C에서 0.20, 100°C에서는 2.97로 14.9배 정도 증가하였으나 140°C에서는 90.05로 XY보다 낮은 K값을 나타내었다. K값이 가장 낮은 SU는 80, 100, 120 및 140°C에서 각각 0.13, 2.43, 7.85 및 26.52로 120°C일 때의 XY의 K값과 비슷하였다. 그

Table 5. Color intensity(at 490 nm) of caramel type browning reaction mixtures at various sets of reaction temperature and time

Heating Temp.	Reaction mixture	Heating time(hrs)				
		0	6	12	18	24
60°C	XY	0	0	0	0.001	0.002
	GL	0	0	0	0	0.001
	SU	0	0	0	0	0
	GLCA	0	0	0	0	0
	GLSC	0	0	0	0	0
	GLGC	0	0	0	0.001	0.002
80°C	XY	0	0.002	0.003	0.004	0.006
	GL	0	0.001	0.002	0.003	0.005
	SU	0	0	0.001	0.002	0.003
	GLCA	0	0	0	0.001	0.002
	GLSC	0	0.003	0.027	0.040	0.069
	GLGC	0	0.002	0.004	0.005	0.007
100°C	XY	0	0.004	0.021	0.059	0.112
	GL	0	0.003	0.017	0.035	0.073
	SU	0	0.002	0.019	0.026	0.061
	GLCA	0	0.001	0.009	0.017	0.023
	GLSC	0	0.047	0.110	0.284	0.506
	GLGC	0	0.066	0.066	0.108	0.191
120°C	XY	0	0.146	0.367	0.437	0.613
	GL	0	0.135	0.315	0.426	0.576
	SU	0	0.048	0.132	0.157	0.181
	GLCA	0	0.011	0.042	0.084	0.125
	GLSC	0	0.162	0.394	0.626	0.884
	GLGC	0	0.198	0.428	0.791	1.052
140°C	XY	0	0.513	1.011	1.975	2.307
	GL	0	0.501	1.023	1.716	2.094
	SU	0	0.079	0.281	0.448	0.611
	GLCA	0	0.043	0.162	0.278	0.315
	GLSC	0	0.579	1.394	2.105	2.956
	GLGC	0	0.638	1.914	2.625	3.214

XY : 0.1 M xylose, GL : 0.1 M glucose
 SU : 0.1 M sucrose GLCA : 0.1M glucose + 0.02 M citric acid.
 GLSC : 0.1 M glucose + 0.02 M sodium citrate
 GLGC : 0.1 M glucose + 0.1 M glycine.

Table 6. The reaction rate constant (K), activation energies(Ea) and Q₁₀ value of various browning reaction

Reaction mixture	K				Ea (Joul/mol)	Q ₁₀ (130-140°C)
	80°C	100°C	120°C	140°C		
XY	0.23	4.65	25.28	101.27	124.36	2.46
GL	0.20	2.97	24.05	90.05	121.72	2.41
SU	0.13	2.43	7.85	26.52	104.68	2.13
GLCA	0.08	1.03	5.38	14.42	72.05	1.68
GLSC	2.92	20.83	37.20	123.97	124.68	2.56
GLGC	0.28	7.63	44.95	140.25	144.94	2.85

러나 XY, GL, SU 등의 당류 단독의 K값은 대체로 100°C 이상에서 높아지기 시작하여 140°C에서는 급격히 커지는 것으로 Ahn²⁾의 각종당류의 caramel 갈색화 반응

에서 60°C와 70°C에서의 반응속도 상수 K는 비교적 낮은 값을 보이거나 80 및 90°C에서 증가되었으며, 100°C에서는 급격히 증가하였다는 보고와 Choi들⁶⁾의 각종 당류의 caramel형 갈색화 반응에서 반응속도 상수 K는 140°C 이상에서 급격히 증가했다는 보고들과 잘 일치하는 것으로 나타나 반응속도가 온도에 대한 의존성이 매우 큼을 알 수 있었다.

GLCA, GLSC의 경우에는 140°C에서 K값이 각각 14.42, 123.97로 GLSC의 K값은 GLCA보다 8.49배 정도 더 높은 것으로 나타났으며, GLGC는 140.25로 가장 높은 값을 보였다. 갈색화 반응액 중에서 갈색도가 가장 낮았던 GLCA의 K값은 140°C에서 GL단독의 120°C일 때의 K값의 60% 정도에도 못 미치는 수치를 나타내었으며, 100°C까지 갈색도가 두드러지게 높았던 GLSC는 100°C까지는 K값 20.83으로 갈색화 반응액 중에서 가장 높은 값을 보여주었으나 120 및 140°C에서는 Maillard 갈색화 반응액인 GLGC의 값보다 낮았다.

갈색도 및 반응속도 상수(K)로부터 구해진 활성화에너지(Ea) 및 온도계수(Q₁₀ value)도 Table 3과 같았다. 활성화 에너지(Ea)는 XY가 124.36 J/mol로서 가장 높았으며 GL은 121.72 J/mol, SU는 104.68 J/mol로서 가장 낮았는데 이는 Ahn²⁾과 Choi⁶⁾등의 caramel 갈색화 반응에서 sucrose의 활성화에너지가 가장 낮은 것으로 나타난 경우와 잘 일치하는 경향을 보였다. GLCA의 경우 Ea는 72.06 J/mol로 SU보다 더 낮았으며 GLSC는 124.58 J/mol로 GL단독의 Ea보다 높았다. 또한 GLGC는 144.94 J/mol로 가장 높은 Ea를 나타내어 Song¹³⁾의 보고와

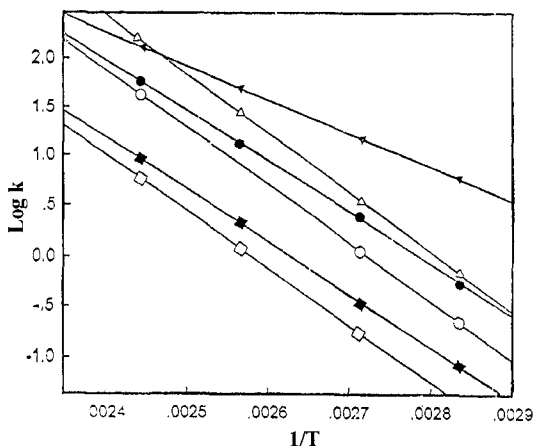


Fig. 3. Arrhenius plot for the reaction rate constant of the browning reaction mixtures vs. reciprocal absolute temperature.

XY: ● GL: ○ SU: ■
GLCA: □ GLSC: ▲ GLGC: △

Son¹⁴⁾, Ahn²⁾ 등의 보고 보다는 높았고 Yang¹⁵⁾의 보고 보다는 조금 낮았으나 거의 비슷한 경향이였다.

한편 온도계수 (Q₁₀ value)는 당류 단독의 갈색화 반응액 중에서는 XY가 2.46으로 가장 높았고 GL은 2.41, 그리고 SU가 2.13으로 가장 낮았으며, GLCA, GLSC, GLGC의 갈색화 반응액 중에서는 GLCA가 1.68로 가장 낮았으며 반면에 GLGC는 2.85로 가장 높았다. 활성화에너지(Ea)와 온도계수(Q₁₀ value)의 크기를 비교하면 GLGC>GLSC>XY>GL>SU>GLCA의 순으로 나타났다.

Table 7. Residual amounts caramel type browning reaction mixtures heated at 80, 120, 140°C for 0, 12, 24hrs unit=%

Temp.	Reaction mixture	Reactants	Heating times (hrs)			
			0	12	24	
80°C	XY	xylose	99.95	92.11	89.20	
		GL	99.60	93.06	91.22	
		SU	-	-	6.18	
	GLCA	glucose	-	-	7.03	
		sucrose	99.15	89.82	77.14	
		glucose	99.03	87.50	82.13	
	GLSC	citric acid	92.68	92.29	91.11	
		glucose	99.03	86.92	80.13	
	GLGC	sodium citrate	88.01	85.03	79.95	
		glucose	89.63	87.11	83.86	
			glycine	97.52	95.87	89.06
	120°C	XY	xylose	99.95	81.80	71.35
GL			99.60	82.97	72.54	
SU			-	43.70	66.36	
GLCA		glucose	-	58.39	76.06	
		sucrose	99.15	33.91	8.65	
		glucose	99.03	80.17	62.98	
GLSC		citric acid	92.68	90.69	81.16	
		glucose	99.03	78.35	59.27	
GLGC		sodium citrate	88.01	72.22	64.98	
		glucose	89.63	78.08	67.18	
			glycine	97.52	88.55	81.72
140°C		XY	xylose	99.95	75.67	52.78
	GL		99.60	74.51	61.08	
	SU		-	89.47	94.31	
	GLCA	glucose	-	87.03	91.70	
		sucrose	99.15	5.25	3.79	
		glucose	99.03	67.36	48.59	
	GLSC	citric acid	92.68	61.44	55.67	
		glucose	99.03	60.18	30.90	
	GLGC	sodium citrate	88.01	52.04	35.80	
		glucose	89.63	74.04	61.46	
			glycine	97.52	83.59	64.41

XY : 0.1M xylose GL : 0.1M glucose
SU : 0.1M sucrose GLCA : 0.1M glucose + 0.02M citric acid
GLCA : 0.1M glucose + 0.02M sodium citrate
GLGC : 0.1M glucose + 0.1M glycine.

3. 갈색화 반응후의 잔존량

caramel 갈색화 반응후. 반응액에 잔존하는 당, 유기산, 유기산염 및 아미노산의 함량변화를 측정하여 갈색화 반응에 사용된 이들 반응물의 잔존량을 측정한 결과는 Table 4와 같이 반응온도와 반응시간이 증가함에 따라 잔존량은 감소되었다.

80, 120 및 140°C에서 24시간 반응 후의 XY 잔존량이 GL보다 적은 것으로 나타나 XY는 GL보다 갈색색소 형성에 더 많이 소모되었음을 알 수 있었고 이당류인 SU는 80°C에서 24시간 반응 후 fructose 6.18%, glucose 7.03%가 생성되고 sucrose 77.14%로 감소하여 가수분해가 시작되었고, 120°C에서 24시간 반응 후에는 fructose 66.36%, glucose 76.06%, sucrose 8.65%로 glucose의 생성력은 커지고 sucrose의 잔존량은 감소하여 sucrose는 계속 가수분해되고 있는 것으로 나타났다. 또한 140°C에서도 fructose 94.31%, glucose 91.70%로 생성력이 크게 높고 sucrose는 3.79%로 감소되어 이당류인 SU는 반응온도가 상승함에 따라 계속 가수분해되어 당의 형태로 되어가고 있으므로 단당류인 XY, GL에 비해 갈색화 반응속도가 느린 것으로 생각되었다.

GLCA, GLSC, GLGC는 80, 120 및 140°C에서 24시간 반응 후 잔존량은 각각의 것이 glucose의 잔존량이 더 적게 나타나 갈색물질 형성에는 glucose가 더 많이 소모된 것으로 보였다. GLCA는 반응온도와 반응시간이 증가함에 따라 glucose와 citric acid의 잔존량은 감소하였으나 갈색도는 가장 낮은 것으로 나타났으며 GLSC는 각각의 온도에서 갈색화 반응액 중에서 잔존량이 가장 적었는데 이는 GLSC의 갈색도가 높은 것과 일치하여 갈색물질 형성에 glucose와 sodium citrate가 많이 소모되었으므로 잔존량의 감소가 큰 것으로 보였다. 또한 GLSC는 각각의 반응온도에서 glycine보다 glucose의 잔존량이 더 적었으므로 반응온도가 상승할수록 glucose가 갈색 색소 형성에 더 많이 소모된 것으로 나타났다.

IV. 결 론

Xylose(XY), glucose(GL), sucrose(SU)를 단독으로 또한 glucose-citric acid(GLCA), glucose-glycine(GLGC)의 혼합한 용액을 반응시간(0-24 hrs) 및 반응온도 (60, 80, 100, 120 및 140°C)에 따라 갈색화 반응을 진행시키면서 갈색화 반응속도 상수(K), 활성화에너지(Ea), 온도 계수(Q₁₀ value) 등과 갈색화 반응액 중의 반응 물질의 잔존량을 측정한 결과는 다음과 같았다.

1. 갈색화 반응의 갈색도는 반응시간이 길어질수록, 반응온도가 높아질수록 급격히 증가하는 경향을 보였으나

SU와 GLCA의 갈색도는 140°C까지 갈색도의 반응폭이 매우 적었다.

2. 갈색화 반응속도 상수(K)는 100°C이상에서 크게 증가하여 140°C에서 최고값을 나타내었고 GLGC의 K값이 가장 높았으며 당류 단독의 갈색화 반응 중에서는 XY의 K값이 가장 높았다.

활성화에너지(Ea)는 GLGC가 144.94 J/mol로서 가장 높은 반면 GLCA는 72.05 J/mol로 가장 낮았다. 당류 단독인 경우는 XY가 124.36 J/mol로서 가장 높았으며 SU는 104.68 J/mol로 가장 낮았다. 또한 온도계수(Q₁₀ value)는 GLGC가 2.85로 가장 높았으며 당류 중에서는 XY가 2.46으로 높게 나타나 단당류가 이당류보다 Maillard갈색화 반응이 caramel형 갈색화 반응보다 온도에 대한 의존성이 더 큰 것으로 나타났다.

3. 갈색화 반응액에서의 각 반응물질들의 잔존량은 반응온도가 증가할수록 갈색도가 높을수록 감소되었으나 일률적으로 나타나지 않아 반응속도와 잔존량과는 반비례 관계를 나타내지 않았다. 반응온도 중에서 가장 큰 변화를 보여준 140°C에서 24시간 반응시에 XY, GL은 각각 xylose 52.78%, glucose 61.08%이었으며 SU는 fructose 94.31%, glucose 91.70%로 생성력이 크게 높고, sucrose는 3.79%로 감소되어 SU는 반응온도가 상승함에 따라 단당류로 계속 가수분해됨을 보였다. GLCA는 glucose 48.59%, citric acid 55.67%로 GLSC는 glucose 30.90%, sodium citrate 35.80%로 잔존량이 크게 감소되어 GL 단독 반응인 때보다 glucose의 잔존량이 낮았으며 glycine이 첨가된 GLGC는 glucose 61.46%, glycine 64.41%로 glycine보다 glucose의 잔존량이 더 낮았으므로 갈색 색소 형성에 glucose가 더 많이 소모되는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 木村進·中林敏郎·加藤博通., 食品の變色の化學, 光琳, 平成 7年發行.
2. Ahn, M.S., Effects of reaction temperature, time and presence organic acids or their salts on the antioxidant activity caramelization mixtures, thesis for the Degree of Doctor, Korea University (1984).
3. Yang, R. and Shin, D.B., A Study on the Amino-Carbonyl Reaction, Korean J. Food Sci., 12(2): 88 (1980).
4. Lee, D.I., Heo, T.R. and Kim, D.H., Comparison of the antioxidant activity of ethyl alcohol extracts of a Maillard-type caramelization-type browning reaction mixtures. Korean J. Food Sci., Technol., 7(1): 43(1975).
5. Griffith, T., Johnson, J.A. and Northam, J. I., Factors affecting stability of stored sugar cookies, Cereal

- Chem.*, **34**: 153(1957)
6. Choi, I.D. and Ahn, M.S., A study on the reaction rate and antioxidant effects of caramelization reaction mixtures. *Korean J. Food Sci.*, vol 11, No 4, 11(1995).
 7. Hodge, J.E., Dehydrated Foods. Chemistry of Browning Reaction in Model System, *Agr. and Food Chem.* 1, **15**: 928(1953).
 8. Official Methods of Analysis of the Association of official Analytical Chemists (1990).
 9. Shim, K.H., Sung, N.K., Choi, J.S. and Kang, K.S., Changes in Major Components of Japanese Apricot during Ripening, *J. Soc. Food Nutr.*, **18**(1): 101-108 (1989).
 10. Heinrikson, R.L., and Meredith, S.C., Amino acid analysis by revers-phase high-performance liquid chromatogram : precolumn derivatization with phenylisocyanate, *Anal. Biochem.*, **136**: 65(1984).
 11. Wolfrom, M.L. and Cavalieri, L.F., Chemical Interactions of Amino Compounds and Sugars. III. The Conversion of D-Glucose to 5-Hydroxymethyl-2-Furfural, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**: 514(1948).
 12. Lewis, V.M., Studies on the Non-Enzymatic Browning of Food stuffs, Ph.D. thesis, University of Massachusetts (1948).
 13. Song, P.S. and Chickester, C.D., Kinetic and mechanism of inhibition in the Maillard reaction. 1. Kinetic behavior of the reaction between D-glucose and glycine, *J. Food Sci.*, **31**: 906(1966)
 14. Son, J.Y., Effect of caffeic acid on the antioxidant activity of Maillard reaction products, thesis for the Degree of Doctor, Korea University, (1992).
-
- (1999년 6월 10일)