

당의 종류, pH 및 온도가 마이야르 반응속도에 미치는 영향

全英惠 · 金鍾君* · 金友政

세종대학 식품과학과 · *세종대학 가정학과

Effect of Temperature, pH and Sugars on Kinetic Property of Maillard reaction

Young-Hye Chun, Chong-Kun Kim* and Woo-Jung Kim

Department of Food Science, King Sejong University, Seoul

*Department of Home Economics, King Sejong University, Seoul

Abstract

The effects of temperature (70-100°C), pH (3-8) and various sugars were investigated on the reaction rate, activation energy and z-value of Maillard reaction of 0.8m sugar and 0.8m glycine mixture. The sugars compared were glucose, fructose, lactose and sucrose, and the reaction was evaluated by absorbances at 278nm for pyrazine compounds and at 400nm for brown pigments. Fructose-glycine mixture showed a faster initial reaction rate than that of glucose-glycine, which was reversed by the order of glucose > fructose > lactose > sucrose after 10 hrs of reaction at pH 5.8 and 100°C. Generally, higher activation energy was required for forming pyrazines than that of brown pigment development. The highest z-value was obtained for lactose-glycine mixture, followed by glucose or fructose-glycine which had almost same z-value. The reaction rate was little affected by the pH change in the range of 4-6, while pH < 3 and pH 6-8 caused a significant increase in the rates.

서 론

식품의 가공 및 저장중에 일어나는 마이야르 반응은 식품의 색상과 향미에 영향을 주어 많은 연구가 진행되어 왔으며, 반응속도는 온도, pH, 기질의 종류 및 농도 그리고 여러가지의 염과 이온에 의하여 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁻³⁾

Song등^(4,5)은 glucose와 glycine혼합물의 마이야르 반응에 대하여 기질의 농도, pH 및 온도의 영향을 반응속도론적으로 고찰하였고, Stamp등⁽⁶⁾은 aspartame과 glucose 그리고 glycine과 glucose의 혼합물에 대하여 수분활성도와 마이야르반응간의 관계를 밝혔다. 또한 당과 아미노산의 종류가 갈색색소의 생성속도에 미치는 영향에 관하여 Pomeranz등⁽⁷⁾이 보고한 바 있다. Koehler등⁽⁸⁾은 당류의 종류가 아미노산의 종류에 비해 마이야르 반응에 더 큰 영향을 주나 아미노산에 따라 갈색 색소의 전구물질인 여러형태의 pyrazine화합물이 형성된다고 하였고, fructose는 다른 당에 비하여 더 많은 형태의 pyrazine을 형성한다고 하였다. 그 외에도 Shibamoto와 Bernhard⁽⁹⁾는 glucose와 ammonia의 model system을 이용하여 반응온도의 영향을 조사하였으며 달걀 단백질인 albumin⁽¹⁰⁾과 casein⁽¹¹⁾을 질소 공

급원으로 한 마이야르 반응 중 異臭의 발생에 관하여 발표한 바 있다.

현재까지 보고된 바에 의하면 마이야르 반응의 반응속도를 측정하기 위하여 여러파장에서 흡광도를 측정하여 왔다. 그 대부분의 측정은 가시광선 범위인 400 nm, 420nm, 460nm 및 490nm에서 수행되었으나, Koehler등⁽⁸⁾은 중간 생성물인 pyrazine 화합물을 278 nm에서 측정하였고, Lee등⁽¹²⁾은 360nm에서 갈색물질을 측정하여 보고한 바 있다. 그러나 이들의 보고는 선택한 한개의 파장에서 마이야르 반응을 고찰한 것이었으며 온도와 pH 및 기질의 종류에 따른 마이야르 반응의 반응속도, 활성화 에너지 및 Z-값에 대하여 포괄적으로 비교한 바는 없다.

그리하여 본 연구에서 아미노산과 반응하는 당의 종류와 반응온도 및 pH의 변화가 마이야르 반응과정 중 생성되는 전구물질인 pyrazine화합물과 갈색물질을 생성하는 반응속도와 활성화에너지 그리고 Z-값에 미치는 영향을 조사하였기에 보고하는 바이다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용된 glucose, fructose, lactose 및 sucrose와 glycine은 일급 시약이었다.

반응액의 조제

마이아르 반응은 0.8M의 glucose, fructose, lactose 및 sucrose와 0.8M glycine이 함유된 혼합용액을 500 ml 플라스크에 넣고 공기 냉각관을 연결시킨뒤 70°C, 80°C, 90°C 및 100°C에서 10시간 반응시키는 동안 경시적으로 20ml를 취하여 급속히 냉각시켰다. 또한 반응 pH의 영향을 보기 위하여는 glucose와 glycine혼합액을 HCl과 NaOH용액으로 조절한 pH3-8의 범위에서 온도별로 반응시킨뒤 냉각시켰다 모든 시료는 냉장고에 보관하였다가 흡광도를 측정하였다.

반응속도의 측정

마이아르 반응액은 UV-200S Spectrophotometer (Shimadzu, Japan)를 사용하여 278 nm와 400 nm에서 흡광도를 측정하였으며 그 결과에서 반응속도, 활성화에너지 그리고 갈색색소 형성에 필요한 반응시간을 1/10로 줄여주는 반응속도 상승값인 z-값을 계산하였다. 활성화에너지는

$$\text{Arrhenius 방정식} : \ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

을 이용하였다. 여기서 K는 정상상태 (steady state)에 도달한 5시간 이후의 반응속도 (OD/시간), E_a 는 활성화에너지 (cal/mole), T는 절대온도 (°K)이고 R은 기체상수이며, A는 절편의 값이다. 또한 z-값은 Quest와 da Silva⁽¹³⁾가 이용한 식인

$$z = (T_1 - T_2) / \log(t_2/t_1)$$

을 이용하였다. 여기서 t_1 은 반응온도 (°C) T_1 에서 흡광도 (400nm)의 값이 0.5에 도달한 시간이며, t_2 는 반응온도 (°C) T_2 에서 흡광도가 0.5에 도달한 시간이다.

결과 및 고찰

당종류의 영향

Fig. 1은 glycine과 반응하는 당의 종류가 마이아르 반응시간에 따른 갈색화 현상에 어떤 영향을 주는지 조사하기 위하여 100°C에서 반응시켜 400 nm에서 흡광도를 측정한 결과이다. 열시간 반응시켰을 때 glucose > fructose > lactose > sucrose의 順으로 반응속도가 빨랐다. 한편 fructose와 glycine의 혼합물은 glucose혼합물보다 빠른 초기의 반응속도가 약간 빠르지만 5.5시간에서는 전연 차이를 나타내지 않다가 갈색색소의 생성속도가 점차 줄어들어 glucose와 glycine

혼합물이 더 빨리 갈색색소를 생성함을 보여주고 있다. 이러한 경향은 278 nm에서 측정하였을 때도 비슷하였다.

Reyes등⁽¹⁴⁾은 60°C와 pH3.5에서 반응을 진행시켰을 때 fructose와 glycine혼합물이 초기 60시간동안 glucose와 glycine혼합물보다 더 높은 반응성을 나타냈다고 보고하였다. 이러한 반응속도의 차이를 Hodge와 Osman⁽¹⁵⁾은 fructose의 환상구조가 glucose에 비해 아미노산과 반응하기 쉽고 더 빨리 이성화되기 때문에 초기에 빠른 증가를 나타내나 glucose는 fructose와는 달리 disubstituted amines의 반응형태로 되어 반응 후기에 더 빠르게 반응한다고 보고하여, 본 결과가 이들의 결과와 일치함을 알 수 있다.

또한 이당류인 lactose와 sucrose간의 현저한 차이는 lactose가 환원당이어서 마이아르 반응에 직접관여할 수 있음에 반하여 sucrose는 비환원당이어서 glucose와 fructose로 분해한 뒤 반응이 가능하기 때문이라 사료된다.

반응온도의 영향

Fig. 2는 반응온도가 糖의 종류에 따른 마이아르 반응속도에 어떠한 영향을 주는지 알기 위하여 반응시간

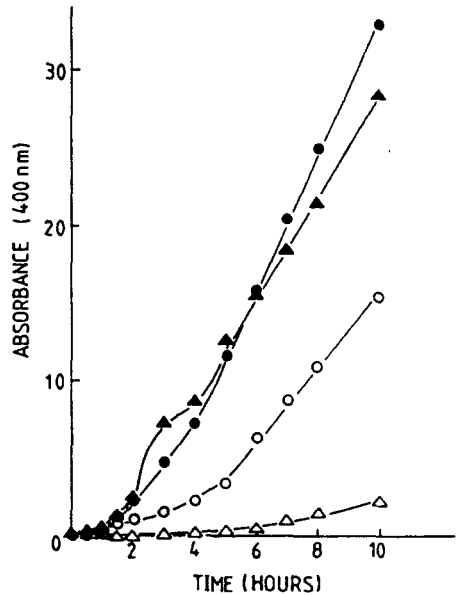


Fig. 1. Changes of absorbances of the mixtures of 0.8M glycine and 0.8M sugars during Maillard reaction at 100°C

- GLUCOSE+GLYCINE
- ▲-▲ FRUCTOSE+GLYCINE
- LACTOSE+GLYCINE
- △-△ SUCROSE+GLYCINE

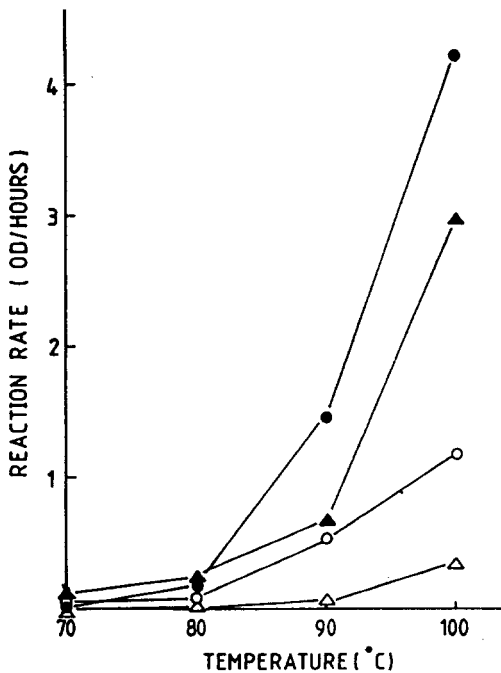


Fig. 2. Effect of temperature on Maillard reaction rate of the mixture of 0.8M glycine and 0.8M glucose

- GLUCOSE+GLYCINE
- ▲-▲ FRUCTOSE+GLYCINE
- LACTOSE+GLYCINE
- △-△ SUCROSE+GLYCINE

별로 흡광도를 측정 한 뒤 그 증가속도가 유도기간을 지난 정상상태 (steady state)에 도달하였을 때인 5시간 이후의 반응속도를 보여준 것이다. 반응속도가 증가함에 따라 반응속도는 현저히 증가하였고 glucose가 온도의 영향을 가장 크게 받았다. 또한 Arrhenius방정식에 의한 온도와 반응속도간의 관계는 Fig. 3에 보여진 바와 같다. 이들의 결과를 정리한 결과 (Table 1) 활성화에너지, z-값은 0.98이상의 높은 상관관계를 보여주었다. 전반적으로 마이아르 반응의 중간생성물이며 구수한 냄새를 주는 물질로 알려진 pyrazine화합물을 278nm에서 흡광도를 측정하였을 때 활성화에너지는 400nm에서 측정한 갈색물질생성의 활성화에너지값보다 높은 값을 보여 주었다. 糖의 종류별로는 glucose혼합물의 값이 가장 높고 다음이 sucrose, lactose 및 fructose혼합물의 順이었다.

반응온도와 반응속도간의 관계는 Song등⁽⁴⁾도 계산한 바가 있는데 반응의 정상상태에서 pH5.6인 glucose 1.0m과 glycine 0.25m의 혼합물을 55.5°C에서 99°C까지 반응시켰을 때 활성화에너지가 22.1Kcal/mole이었다. Yang등⁽¹⁶⁾에 의하면 pH7.5에서 0.2m glucose-0.2m

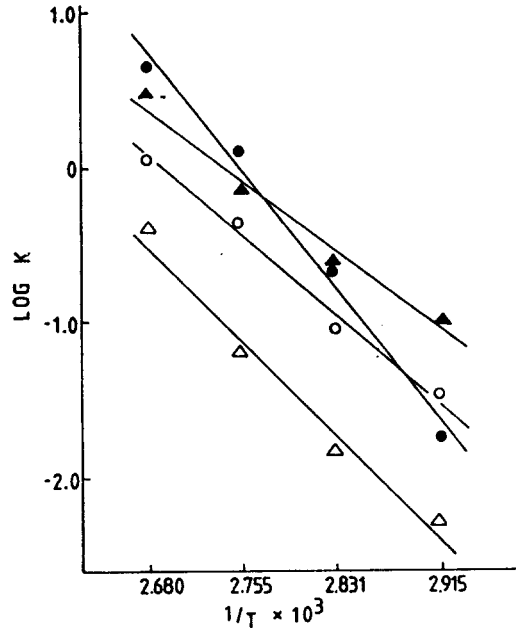


Fig. 3. Arrhenius plot for Maillard reaction of the mixtures of 0.8M glycine and 0.8M sugars (Absorbances were measured at 400nm)

- GLUCOSE+GLYCINE
- ▲-▲ FRUCTOSE+GLYCINE
- LACTOSE+GLYCINE
- △-△ SUCROSE+GLYCINE

glycine 혼합물을 반응시켰을 때는 그값이 37.5Kcal/mole이었으며 반응 pH에 따라 많은 차이가 있었다. 본 실험의 glycine과 당의 혼합용액 pH는 5.8로서 활성화에너지값이 Song등⁽⁴⁾의 결과에 근접함을 알 수 있다.

한편, 일정한 흡광도 값에 도달하는 온도의 영향을 밝히고져 소요된 반응시간에 log값을 취하여 반응온도간의 관계를 나타낸 결과는 Fig. 4와 같다. 육안으로 확실하게 마이아르 반응이 일어난 것을 알 수 있는 400nm에서의 흡광도인 0.5와 이와 상응하는 278nm에서의 흡광도값 50에 도달하는 시간을 1/10로 감소시키는데 필요한 온도의 상승값인 z-값은 Table 1에 나타난 바와 같다. 파장 400nm에서 측정한 결과에 의하면, glucose-glycine 및 fructose-glycine의 혼합물에서는 25.64°C, lactose-glycine혼합물에서는 29.41°C의 온도가 증가되어야 함이 밝혀졌으며, 278nm에서 측정한 결과에 따른 z-값은 glucose-glycine 및 fructose-glycine혼합물이 30.00°C, lactose-glycine혼합물은 33.00°C였음이 밝혀졌다. sucrose-glycine혼합물은 100°C에서 흡광도 값이 10시간 반응후에도 0.5에 도달하지 않아 z-값을 계산할 수 없었다. 그리하여

온도 증가에 따른 반응속도의 증가는 glucose나 fructose가 lactose보다 더욱 빠른 비율로 증가하고 있음을 알 수 있다.

pH의 영향

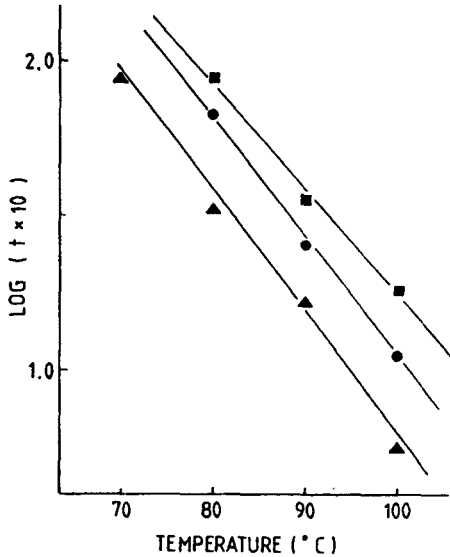


Fig. 4. Effect of temperature on reaction time required to reach absorbance 0.5 at 400nm during Maillard reaction of the mixtures of 0.8M glycine and 0.8M sugars

- GLUCOSE+GLYCINE
- ▲-▲ FRUCTOSE+GLYCINE
- LACTOSE+GLYCINE

마이야르 반응과정중 반응용액의 pH의 변화가 혼합물의 갈색화 반응속도에 어떤 영향을 미치는지 알기 위하여 glucose와 glycine혼합물을 70°C와 100°C의 온도범위에서 pH별로 반응시켜 정상상태에서의 반응속도를 계산한 결과는 Fig. 5와 같다. pH가 3에서 8로 증

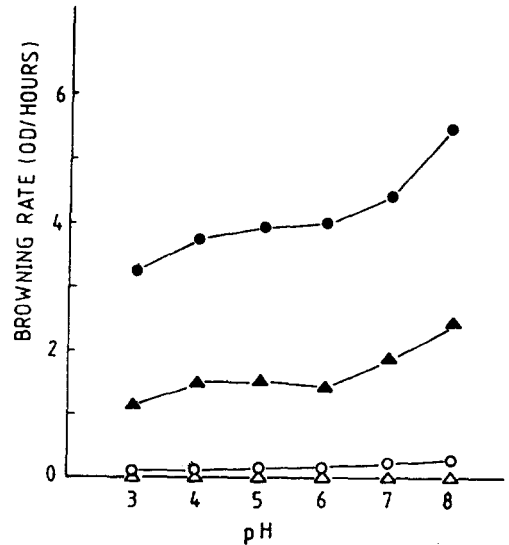


Fig. 5. Effect of pH on the Maillard reaction rate of 0.8M glycine and 0.8M glucose mixture at various temperatures

- 100°C
- ▲-▲ 90°C
- 80°C
- △-△ 70°C

Table 1. The activation energy and z-values calculated by Maillard reaction in the mixtures of 0.8M glycine and 0.8M sugars

Mixtures	Activation energy (Kcal/mole)	Correlation coefficient (r)	z-value (°C)	Correlation coefficient (r)
glycine-glucose				
278nm	21.22	0.994	30.00	0.991
400nm	20.09	0.987	25.64	0.999
glycine-fructose				
278nm	13.95	0.995	30.30	0.990
400nm	11.95	0.980	25.64	0.991
glycine-lactose				
278nm	15.98	0.981	33.00	0.998
400nm	13.78	0.981	29.41	0.994
glycine-sucrose				
278nm	21.64	0.983	—	—
400nm	16.00	0.983	—	—

가함에 따라 400nm에서 측정된 갈색색소의 형성속도는 완만한 sigmoid형의 곡선을 보여 주었으며, pH4-6 범위에서는 반응속도에 큰 변화가 없었으나 pH3-4 및 pH6-8에서 비교적 빠른 증가를 보였다. 이러한 현상은 반응온도가 높을수록 뚜렷하였고 70°C에서는 반응이 미약하게 일어나 pH에 따른 반응속도의 차이를 볼 수 없었다. 이러한 경향은 Song등⁽⁴⁾이 glycine과 lysine을 glucose와 혼합시켜 pH변화에 따른 반응속도를 비교하였을 때 glycine의 등전점인 pH6.06 부근까지는 낮은 비율로 증가하다가 알칼리성이 강해질수록 점차 증가하는 경향을 보인 결과와 유사하다. 이러한 pH의 영향은 glycine의 등전점 이상의 pH에서 glucosylamine의 생성과 이 화합물의 keto형으로의 전위가 크게 촉진되

반응온도는 70-100°C, pH는 3-8의 범위에서 반응시켰으며, 반응정도의 측정은 278nm와 400nm에서 행하였다. pH5.8과 100°C에서 반응시켰을 때 초기반응 속도는 fructose혼합용액이 가장 높았으나 5.5시간 반응후부터 glucose혼합용액이 더 높은 갈색화반응을 나타내었다. 활성화에너지는 400nm에서 glucose혼합용액이 20.09Kcal/mole로 가장 높았고 fructose혼합용액이 가장 낮은 11.95Kcal/mole을 나타냈다. 또한 갈색의 색상이 뚜렷한 OD0.5에 도달하는 시간을 1/10로 감소시키는데 필요한 반응온도의 상승값(z -값)은 lactose혼합용액이 29.41°C로 가장 높았으며, glucose와 fructose 혼합용액은 25.64°C로 동일한 값을 나타냈다. 반응 pH의 영향은 glucose혼합용액의 경우 pH6 부근이후에 반응속도가 많이 촉진되는 sigmoid형의 곡선을 보여주었으며 활성화에너지는 pH5에서 가장 낮았고, pH8에서 가장 높은 것으로 밝혀졌다.

Table 2. The activation energy calculated from Maillard reaction* of the mixture of 0.8M glycine and 0.8M glucose at various pH

pH	Activation energy (Kcal/mole)	Correlation coefficient (r)
3	19.50	0.991
4	20.54	0.986
5	19.49	0.996
6	20.09	0.987
7	20.24	0.983
8	20.75	0.983

* the reaction was evaluated by the absorbances at 400nm

어 마이야르 반응의 후기반응이 활발히 진행되기 때문이라 보고된 바⁽¹⁷⁾ 있다. 또한 각 pH에 대한 활성화에너지를 glucose와 glycine혼합물에 대하여 비교할 때 (Table 2) pH5.0에서 가장 낮은 19.49Kcal/mole을 나타내며 알칼리쪽으로 갈수록 그 값이 커짐을 알 수 있었다. pH8에서의 활성화에너지는 20.75Kcal/mole로 가장 높은 수치를 나타냈으며 실측치와의 상관관계는 0.98이상 이었다.

요약

미야르 반응의 반응속도론적 특성을 이해하고자, 0.8M glycine과 0.8M당의 혼합용액을 사용하여 당의 종류, 반응온도 및 반응pH가 반응속도, 활성화에너지 그리고 z -값에 미치는 영향을 조사하였다. 당의 종류는 glucose, fructose, lactose 및 sucrose를 사용하였고,

文 獻

1. 李瑞來, 辛孝善: 最新食品化學, 新光出版社 p. 254(1977)
2. Ellis, G.P.: *Adv. Carbohydrate Chem.*, 14, 63 (1959)
3. Dixon, H.B.F.: *Biochem. J.*, 129, 203 (1972)
4. Song, P.S., Chichester, C.O. and Stadman, F.H.: *J. Food Sci.*, 31, 906 (1966)
5. Song, P.S. and Chichester, C.O.: *J. Food Sci.*, 31, 914 (1966)
6. Stamp, J.A. and Labuza, T.P.: *J. Food Sci.*, 48, 583 (1983)
7. Pomeranz, Y., Johnson, J.A. and Shellenberger, J.A.: *J. Food Sci.*, 27, 350 (1962)
8. Koehler, P.E., Mason, M.E. and Newell, J.A.: *J. Agric. Food Chem.*, 17, 393 (1969)
9. Shibamoto, T. and Bernhard, R.A.: *J. Agric. Food Chem.*, 24, 847 (1976)
10. Kato, S., Yano, N., Suzuki, I., Ishii, T., Kubata, Y. and Fugimaki, M.: *Agr. Biol. Chem.*, 38, 2425 (1974)
11. Ferretti, A., Flanagan, V.P. and Ruth, J.M.: *J. Agric. Food Chem.*, 18, 13 (1970)
12. Lee, C.M., Lee, T.C. and Chichester, C.O.: *J. Agric. Food Chem.*, 27, 478 (1979)
13. Quast, D.G. and da Silva, S.D.: *J. Food Sci.*, 42, 1299 (1977)
14. Reyes, F.G.R., Poocharoen, B. and Wrolstad, R.E.: *J. Food Sci.*, 47, 1376 (1982)

15. Jodge, J.E. and Osman, E.M.: *Principles of Food Science. Part I. Food Chemistry*, Fennema, O.R. (Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, p. 85 (1976)
16. Yang, R. and Shin, D.B.: *Korean J. Food Sci. Technol.* **12**, 88 (1980)
17. Sheck, J.C.: *Carbohydr Chem.* **13**, 63(1957)
-
- (1985년 11월 20일 접수)