

Caramel화 반응속도 향상을 위한 반응조건의 영향

박천우 · 강근옥* · 김우정

세종대학교 식품공학과, *안성산업대학교 생활관리학과

Effects of Reaction Conditions for Improvement of Caramelization Rate

Cheon-Woo Park, Kun-Og Kang* and Woo-Jung Kim

Department of Food Science and Technology, Sejong University

*Department of Home Management, Ansung National University

Abstracts

Effects of sugars, temperature, pH and some chemicals on caramelization were investigated for improving of its reaction rates. Among the sugars tested, fructose showed the fastest reaction rate, followed by sucrose, glucose, starch syrup and maltose. As the reaction temperature increased from 80 to 110°C, the rate greatly increased by the range of 150~8000 folds depending on sugars. It was indicated that pH 10 resulted in the highest reaction rate in the range of pH 4~10. When several chemicals, such as phosphates and organic acid salts, were added to starch syrup, the rate increased by more than 10 folds, in particular effects of K_2HPO_4 and sodium salts of citrate, oxalate and succinate were significant.

Key words: caramelization, reaction rates, sugars

서 론

식품의 비효소적 갈색화반응 중 caramel화 반응은 당류의 가열 중 일어나는 반응으로 가공식품의 색을 갈색화시킬 뿐 아니라 이미나 이취를 형성하여 식품의 품질을 저하시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 이 반응은 간장, 초코렛, 맥주와 같은 식품에 특유의 색과 향미를 주므로써 기호성을 높이는 효과를 나타내며, 우리나라에서는 caramel 제품을 간장, 짜장라면의 수프, 약과, 약식 및 조미료액 등에 첨가하여 식용색소로 광범위하게 사용되고 있다. 그리고 고품질의 수입 caramel 색소는 제과, 제빵, 음료 등에 많이 사용되고 있는 실정으로 우리의 식생활과 아주 밀접한 관련이 있는 색소라고 하겠다.

Caramel화 반응은 당의 종류, pH, 반응온도, 촉매물질에 크게 영향을 받는 것으로⁽¹⁾ 당의 영향은 탄소수가 적을수록⁽²⁾ 그리고 aldose보다는 ketose가 반응이 빠른 것으로 Ashoor 등⁽³⁾은 보고하였고, Shallenberger 등⁽⁴⁾과 Whistler 등⁽⁵⁾은 pH와 반응온도가 높을수록 반응 속도가 증가한다고 보고하였다. 또한 반응속도는

온도와 pH, 당의 종류 뿐만아니라 첨가물의 영향도 크게 받는 것으로 알려져 있다. 첨가물로는 산성 또는 염기성 염과 acetic, citric, lactic, oxalic, succinic, phosphoric acid 등의 유기산 그리고 NaOH, KOH 등의 염기, 인산염 등이 반응속도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 이러한 염이 없으면 다량의 humin물질이 형성되어 쓴맛을 낸다고 보고⁽⁶⁾된 바 있다.

여러 가지 첨가제 중 암모니아가 가장 효과가 높다고 알려져 있으나 동물실험에서 vitamin B₆가 결핍된 쥐의 림프관 면역체수를 감소⁽⁶⁾시켜 일부 국가에서는 사용을 금하고⁽⁷⁾ 있다. 그러나 ammonium bisulfate를 이용한 caramel 색소는 콜라의 색소로서 허가⁽⁸⁾되어 있다. 인산염은 magnesium염 보다는 sodium염이 효과가 크다고 보고⁽⁹⁾되고 있으나 potassium염과 비교 연구는 되어있지 않다. 유기산은 반응의 촉진효과가 있지만 다른 첨가제 보다는 그 효과가 비교적 낮은 것으로 알려져 있으며 최근에는 아미노산을 이용한 연구에 관심을 갖고 있다.

갈색화 반응은 390~500 nm에서의 흡광도와 Hunter 색차계를 사용한 L, a, b 값을 측정⁽¹⁰⁾하여 왔으나 최근 Claudio 등⁽¹¹⁾과 Patricia 등⁽¹²⁾은 3차원 색체계를 이용하여 Suv (Difference color functions-metric saturation)를 측정하는 방법을 제시하였다.

Corresponding author: Woo-Jung Kim, Department of Food Science and Technology Sejong University, 98 Kunjadong, Kwangjinku, Seoul 143-747, Korea

현재까지의 caramel화 반응속도에 관한 연구는 주로 첨가제, pH, 온도 등 각각의 반응조건 별에 대한 보고로 반응속도에 대한 영향인자의 효과를 종합적으로 검토한 연구는 이루어진 바 없다. 그리하여 본 연구에서는 caramel화 반응에 있어 당의 종류, 반응온도, pH 및 첨가제 등의 영향을 비교하여 반응속도를 높여주는 최적의 반응조건을 찾고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 사용한 당은 glucose, fructose, sucrose, maltose 등으로 1급시약을 사용하였고, starch syrup은 (주)미원의 청정원 맥아물엿을 사용하였다. 사용한 첨가제는 인삼염($K_4P_2O_7$, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, Na_2HPO_4)과 유기산염(sodium oxalate, sodium citrate, trisodium succinate)으로 1급시약을 사용하였다.

반응온도, pH 및 첨가제의 영향

Caramel화 반응은 41%의 당용액 100 mL를 플라스크에 넣고 환류냉각기를 부착시킨 다음 항온유조(Magni Whirl, U.S.A.)에서 80~110°C의 범위로 가열하였다. 또한 당용액의 pH는 NaOH용액으로 pH 4~10 범위가 되게 조절하여 pH와 온도의 영향을 조사하였다.

첨가제의 영향은 증류수를 첨가하여 물엿의 농도를 41%로 조절한 다음 $K_4P_2O_7$, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, Na_2HPO_4 , sodium oxalate, sodium citrate, trisodium succinate를 1%씩 각각 첨가하여 비교 측정하였다. 모든 측정값은 3반복 측정된 평균값으로 나타내었다.

반응속도의 측정

Caramel화 반응 중의 색의 변화는 color difference meter (CT-310, Minolta Co., Japan)로 측정된 Hunter L, a, b값을 X, Y, Z값으로 환산⁽¹²⁾한 다음 Claudio 등⁽¹¹⁾이 제시한 아래의 계산식을 사용하여 Suv로 환산하고 반응시간으로 나누어 반응속도(Suv/hr)를 계산하였다. 그리고 u_0 와 v_0 값은 증류수의 L (100.00), a (0.00), b (0.02)값으로 하였다.

$$X = 0.9804 \left(Y + \frac{0.01aL}{175} \right)$$

$$Y = (0.01L)^2$$

$$Z = 1.181 \left(Y - \frac{0.01bL}{70} \right)$$

$$u = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z}$$

$$v = \frac{9Y}{X + 15Y + 3Z}$$

$$Suv = 13[(u - u_0)^2 + (v - v_0)^2]$$

고형분 함량의 측정

Caramel화 반응과정 중 고형분 함량의 변화는 Leica Brix 30 (0~30% Solid Scale #7530L, U.S.A.)을 사용하여 "Brix를 측정된 뒤 105°C 건조법⁽¹⁴⁾에 의하여 측정된 물엿의 고형분함량과 "Brix의 표준곡선을 사용하여 고형분농도(%)로 환산하였다.

결과 및 고찰

당의 종류 및 반응온도의 영향

Caramel화 반응에 당의 종류 및 반응온도가 미치는 영향을 조사하기 위하여 80~110°C의 온도 범위에서 glucose, fructose, sucrose, maltose 및 starch syrup을 24시간 동안 각각 가열하고 반응에 따른 색의 변화를 L, a, b값으로 측정된 후 Suv값으로 환산하여 그 결과를 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다. 각 당의 반응액의 pH는 모두 pH 3.8~4.2의 범위에 있었으며 반응시간에 따른 Suv의 변화는 Fig. 1의 fructose의 Suv와 같이 반응온도가 증가할수록 높은 Suv값을 나타내었다. 이때 직선의 기울기인 Suv/hr의 반응속도는 Table 1에서와 같이 상관계수 값이 모두 0.9 이상을 나타내 높은 상

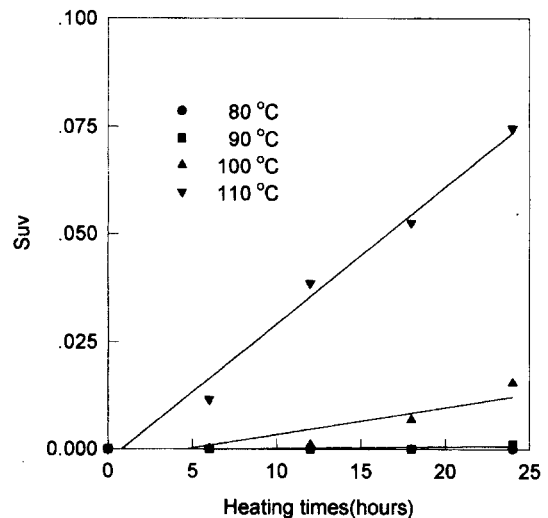


Fig. 1. Changes in Suv of fructose during caramelization as affected by heating temperature.

Table 1. Rate constant and correlation coefficient of caramelization as affected by various sugars and temperature

Temperature (°C)	Rate constant (Suv · hr ⁻¹)				
	Glucose	Fructose	Sucrose	Maltose	Starch syrup
80	2.8 × 10 ⁻⁷ (0.9961)	4.5 × 10 ⁻⁷ (0.9718)	3.3 × 10 ⁻⁷ (0.9790)	1.6 × 10 ⁻⁷ (0.9835)	1.6 × 10 ⁻⁷ (0.9362)
90	1.5 × 10 ⁻⁶ (0.9640)	1.4 × 10 ⁻⁵ (0.9531)	1.8 × 10 ⁻⁶ (0.9647)	1.8 × 10 ⁻⁷ (0.9535)	2.1 × 10 ⁻⁷ (0.9620)
100	3.1 × 10 ⁻⁵ (0.9377)	4.6 × 10 ⁻⁴ (0.9345)	6.7 × 10 ⁻⁵ (0.9345)	8.5 × 10 ⁻⁷ (0.9534)	1.1 × 10 ⁻⁶ (0.9647)
110	1.8 × 10 ⁻⁴ (0.9415)	3.5 × 10 ⁻³ (0.9730)	1.1 × 10 ⁻⁴ (0.9711)	2.5 × 10 ⁻⁵ (0.9820)	1.1 × 10 ⁻⁴ (0.9290)

The values in parenthesis are the correlation coefficients.

관관계를 보여주었다. 즉 각각의 처리구는 반응시간이 경과함에 따라 일정한 수준으로 Suv값이 증가하여 일직선상의 반응을 보였고 온도가 증가함에 따라 모든 당은 반응속도가 증가하는 경향을 나타내어 Shallenberger 등⁽⁴⁾과 Whistler 등⁽⁵⁾이 반응온도가 높을수록 반응속도가 증가한다고 한 결과와 일치하였다. 특히 fructose의 경우 110°C에서의 반응이 80°C에 비해 반응속도가 약 8000배 정도 증가하여 가장 높은 반응속도를 보였으며, sucrose는 약 1300배, 물엿은 688배, glucose는 643배 그리고 maltose는 156배 정도 높은 반응속도를 나타내었다.

또 당의 종류에 따라서 반응속도에 차이를 보였는데 110°C에서 24시간 반응시킨 결과 fructose > sucrose > glucose > starch syrup > maltose의 순으로 나타나 fructose의 반응속도가 가장 컸으며, 이는 Chun 등⁽¹⁰⁾이 Maillard 반응에서 당의 영향을 비교한 결과와 유사하였다. 특히 fructose, sucrose 및 glucose는 maltose와 물엿에 비하면 반응속도가 매우 높은 것으로 나타났는데 이는 glucose, sucrose 및 trehalose의 순으로 갈변화 속도를 나타낸다는 O'Brien 등⁽⁹⁾의 보고와 다소 차이가 있지만 glucose와 sucrose의 반응속도에 큰 차이를 보이지 않아 본 연구의 결과와 유사한 것으로 나타났다. 또 Felix 등⁽¹⁶⁾의 보고에 의하면 glucose, fructose 및 sucrose를 가열하였을 때 fructose가 반응초기에 매우 높은 반응속도를 나타낸 반면 sucrose는 가장 낮은 반응을 나타내고, 시간이 경과 될수록 glucose보다 sucrose가 높은 갈색도를 나타낸다고 하여 본 실험과 동일한 결과를 보였다. 그리고 반응온도가 낮을 때는 당의 종류에 따라 반응속도의 차이가 크지 않았으나 반응온도가 높아 질수록 그 차이가 현저하게 큰 것으로 나타났다. 특히 반응속도가 가장 빠른 fructose와 가장 낮은 maltose를 비교하여 보면 80°C에서는 2.8배였던 차이가 110°C에서는 140배로 큰 차이를 보였다.

pH의 영향

당의 caramel화 반응에 pH가 미치는 영향을 알기 위해 반응온도 영향 조사에서 가장 반응속도가 높았던 것으로 나타난 110°C의 온도에서 pH 4를 대조구로 하고 pH 6~10의 범위에서 24시간 동안 반응시키면서 pH에 따른 Suv의 변화를 측정하여 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. 그 결과 Fig. 2와 같이 모든 당의 pH가 상승함에 따라 반응속도가 상승하여 Whistler 등⁽⁵⁾의 보고와 유사한 결과를 보였으며, 상관관계수 0.9 이상을 나타내 높은 상관관계를 나타내었다. 이 중 특히 fructose는 pH 전 범위내에서 가장 높은 반응속도를 보였으며, glucose는 pH 4~6범위에서는 sucrose와 거의 유사한 반응속도를 나타내다가 pH 8~10범위에서는 sucrose보다 높은 반응속도를 보였다. 또한 sucrose와 물엿은 pH 4에서 maltose보다 매우 높은 반

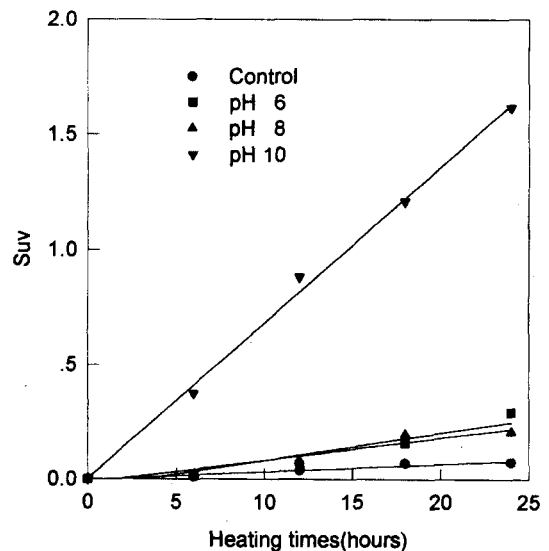


Fig. 2. Changes in Suv of fructose during caramelization as affected by pH at 110°C.

Table 2. Rate constant and correlation coefficient of caramelization at 110°C as affected by various sugars and pH

pH	Rate constant (Suv · hr ⁻¹)				
	Glucose	Fructose	Sucrose	Maltose	Starch syrup
Control (4)	1.8 × 10 ⁻⁴ (0.9415)	3.5 × 10 ⁻³ (0.9730)	1.1 × 10 ⁻⁴ (0.9711)	2.5 × 10 ⁻⁵ (0.9820)	1.1 × 10 ⁻⁴ (0.9290)
6	3.3 × 10 ⁻⁴ (0.9405)	9.2 × 10 ⁻³ (0.9753)	1.4 × 10 ⁻⁴ (0.9387)	1.2 × 10 ⁻⁴ (0.9106)	7.9 × 10 ⁻⁴ (0.9851)
8	2.0 × 10 ⁻³ (0.9770)	2.6 × 10 ⁻² (0.9564)	2.9 × 10 ⁻⁴ (0.9626)	2.5 × 10 ⁻⁴ (0.9941)	7.9 × 10 ⁻⁴ (0.9851)
10	2.1 × 10 ⁻² (0.9628)	8.3 × 10 ⁻² (0.9737)	2.5 × 10 ⁻³ (0.9956)	2.7 × 10 ⁻³ (0.9896)	2.7 × 10 ⁻³ (0.9778)

The values in parenthesis are the correlation coefficients.

응속도를 나타내었으나 pH가 상승함에 따라 그 차이가 줄어들어 pH 10에서는 오히려 sucrose가 낮은 반응속도를 나타내었다. 즉, 전반적으로 pH가 상승함에 따라 반응속도도 증가하여 대조구인 pH 4에서보다 pH 10에서의 반응속도는 약 10배 정도 증가하였다. 이러한 결과는 pH 5~7 범위에서 실험한 Patricia 등⁽¹²⁾, pH 4~6 범위에서 실험한 Maria 등⁽¹⁷⁾, 그리고 pH 4.5~6.0 범위에서 연구한 Maria 등⁽¹⁸⁾의 pH가 상승함에 따라 반응속도가 증가한다고 한 보고들과 같은 결과를 나타내었다. 그러나 Shallenberger 등⁽⁴⁾은 pH 4 이하에서는 pH가 감소할수록 그 반응속도가 증가하며 pH 1의 강산에서는 pH 4에서의 반응속도가 약 40배 가량 빠르다고 보고한 바 있어 pH 1~4에서의 caramel화 반응속도는 더 연구되어 확인되어야 할 것으로 사료된다. 또한 pH의 변화에 따른 반응속도 증감의 폭은 당의 종류에 따라 차이를 나타내었는데 pH 10에서는 fructose > glucose > maltose = starch syrup > sucrose의 순으로 되어 반응온도에 따른 영향조사와는 다른 결과를 나타내었다.

첨가제의 영향 및 고형분 함량의 변화

Caramel화 반응에 미치는 첨가물질의 영향을 보기 위해 K₄P₂O₇, K₂HPO₄, KH₂PO₄, NaH₂PO₄ · 2H₂O, Na₂HPO₄ 등의 5가지 인산염과 sodium citrate, sodium oxalate, trisodium succinate 등의 3가지 유기산염을 첨가하고 110°C, pH 10에서 24시간 동안 가열하였을 때 반응속도를 측정하였다(Table 3). 이 결과 sodium염과 potassium염의 반응 촉진 효과는 거의 유사함을 알 수 있었다. 이 결과는 sodium염이 magnesium염 보다 반응 촉진 효과가 높다는 Sikora 등⁽⁹⁾의 보고를 참고할 때 potassium염도 magnesium염보다 반응 촉진 효과가 클 것이라고 여겨진다. 이 중 K₂HPO₄의 반응속도는 2.7 × 10⁻²로 다른 인산염과 비교하였을 때 가장 높은

반응속도를 나타내었는데, pH 10에서 첨가물을 넣지 않은 시료에 비해서는 10배 정도 그리고 대조구(pH 10)시료에 비해서는 약 100배의 반응속도 향상을 나타내었다. 이는 1% 수용액 상에서 K₂HPO₄는 pH 9.3⁽¹⁹⁾을 나타내어 반응 최적 pH인 pH 10과 유사해 반응이 진행되는 동안 pH 10이 유지되도록 작용했기 때문인 것으로 사료된다.

유기산염의 첨가시는 sodium citrate > sodium oxalate > trisodium succinate의 순으로 반응속도가 나타났으나 각 시료간의 차이는 크지 않았다. 인산염에 비해서는 반응 촉진 효과가 전체적으로 낮게 나타났는데 다만 sodium citrate의 반응속도는 2.0 × 10⁻²로 KH₂PO₄의 1.9 × 10⁻²보다 약간 높은 반응속도를 나타내었다.

Table 3. Comparison of reaction rate and solid contents of starch syrup of caramelization at pH 10 and 110°C as affected by addition of 1% various additives after 24 hours of heating

	Reaction rate	Solid contents (%)
K ₄ P ₂ O ₇	2.0 × 10 ⁻² (0.9769)	36.2
K ₂ HPO ₄	2.7 × 10 ⁻² (0.9876)	35.0
KH ₂ PO ₄	1.9 × 10 ⁻² (0.9832)	37.0
NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	2.6 × 10 ⁻² (0.9928)	35.8
Na ₂ HPO ₄	2.4 × 10 ⁻² (0.9827)	36.0
Sodium citrate	2.0 × 10 ⁻² (0.9881)	36.0
Sodium oxalate	1.9 × 10 ⁻² (0.9777)	35.6
Trisodium succinate	1.8 × 10 ⁻² (0.9615)	35.6

The values in parenthesis are the correlation coefficients.

반응의 진행정도를 알아보기 위하여 측정된 고형분 함량의 변화는 Table 3에 보여진 바와 같이 각 시료간의 차이는 크지 않았다. 이 중 첨가제 사용에서 가장 높은 반응속도를 나타내었던 K_2HPO_4 의 경우 고형분 함량은 35.0%로 가장 낮은 수치를 나타내어 반응이 가장 많이 진행되었음을 알 수 있었다. 그러나 반응속도가 낮았던 KH_2PO_4 의 고형분 함량은 37.0%로 상대적으로 많은 고형분 함량을 보여 반응의 진행이 가장 덜되어 당의 반응속도와 고형분 함량과는 역의 관계에 있음을 나타내었다.

요 약

Caramel화 반응에 당의 종류, 온도, pH 및 첨가물질이 미치는 영향을 조사하여 반응속도 향상을 위한 반응조건을 찾고자 하였다. 그 결과 당의 종류로는 fructose가 가장 빠른 반응속도를 보였고 그 다음은 sucrose-glucose-starch syrup-maltose의 순이었다. 반응 온도를 80°C에서 110°C로 상승시켰을 때 당의 종류에 따라 150~8000배의 속도향상이 있었으며 반응 pH는 pH 4~10 범위에서 pH 10이 가장 높은 반응을 보였다. 인산염과 유기산염을 첨가했을 때 K_2HPO_4 와 citrate, oxalate, succinate의 sodium염들이 반응촉진 효과가 있음이 밝혀졌다.

감사의 글

본 연구는 안성 산업대학교 산학연 컨소시엄(1997년)의 지원을 받아 수행된 것으로 감사의 뜻을 포함한다.

문 헌

1. Peck, F.W.: Caramel color, its properties and its uses. *Food Eng.* **94**, (1955)
2. Choi, I.D. and Ahn M.S.: A study on the reaction rate and the antioxidant effects of caramelization reaction mixtures (in Korean). *J. Kor. Soc. Food Sci.*, **11**, 396-400 (1995)
3. Ashoor, S.H. and Zent, J.B.: Maillard bowning of common amino acids and sgars. *J. Food Sci.*, **49**, 1206-1207 (1984)
4. Shallenberger, R.S. and Mattick. L.R.: Relative stability of glucose and fructose at different acid pH. *Food Chem.*, **12**, 159-165 (1983)
5. Fennema, O.R.: *Food Chemistry*, 2nd ed., Marcel Decker Inc., New York, U.S.A., p. 98 (1985)
6. Robert, C.L.Jr. and Goldstein, J.H.: 2-Acetyl-4(5)-(1,2,3, 4-tetrahydroxybutyl) imidazol: Detection in commercial caramel III and preparation by a model browning reaction. *J. Org. Chem.*, **50**, 1131-1133 (1985)
7. Thunder, A. and Oskarsson, A.: Effects of subchronic exposure to caramel color III on the immune system in mice. *Food Chem. Toxic.*, **32**, 7-13 (1994)
8. Macrae, R., Robison, R.K. and Sadler, M.J.: Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition. Academic press., San diego, CA., p. 655-664. (1993)
9. Sikora, M. and Tomasik, P.: Biogenic amino acid and their metal salts as catalysts of caramelization. *Starch* **4**, 150-155 (1994)
10. Claudio, P., Silvia, L.R., Roberto, D.L. and Jorge, C.: Kinetics of deteriorative reactions in model food systems of high water activity color changes due to nonenzymatic browning. *J. Food Sci.*, **50**, 622-626 (1985)
11. Patricia, C., Silvia, L.R., Alicia, S. and Constantino, F. F.: Kinetics of deteriorative in model food systems of high water activity; Glucose loss, 5-hydroxymethylfurfural accumulation and flurescence development due to nonenzymatic browning. *J. Food Sci.*, **50**, 627-631 (1985)
12. Anon.: Precise color communication.: Color control from feeling to instrumentation. Minolta manual., Osaka, Japan., p. 48 (1992)
13. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 16ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., 44, p. 2-3 (1995)
14. Chun, Y.H., Kim, C.K. and Kim, W.J.: Effect of temperature, pH and sugars on kinetic property of Maillard reaction (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **18**, 1 55-60 (1986)
15. O'Brien, J.: Stability of trehalose, sucrose and glucose to nonenzymatic browning in model systems. *J. Food Sci.*, **91**, 679-682 (1996)
16. Felix, G.R.R., Boonthong, P. and Ronald, E.W.: Maillard browning reaction of sugar-glycine model systems; Changes in sugar concentration, color and appearance. *J. Food Sci.*, **47**, 1376-1379 (1982)
17. Maria del P.B., Jorge, C., Silvia, L.R. and Graciea, W.: 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 (1987)
18. Maria del P.B., Jorge, C. and Silvia, L.R.: Nonenzymatic nonoxidative browning in hydrolyzed shelf-stable concentrated cheese whey. *J. Food Sci.*, **55**, 697-700 (1990)
19. Anon.: Phosphates improve many foods. *Food Technol.*, **4**, 80 (1990)

(1998년 5월 25일 접수)