

## 당유도체 감미료의 갈색화반응에 관한 연구

이철호 · 한복진 · 김나영 · 임재각 · 김봉찬\*

고려대학교 식품공학과, \*(주)선일포도당 기술연구소

### Studies on the Browning Reaction of Sugar Derivative Sweeteners

Cherl-Ho Lee, Bok-Jin Han, Na-Young Kim, Jae-Kak Lim and Bong-Chan Kim\*

Department of Food Technology, Korea University, \*Sunil Glucose Co.

#### Abstract

The browning reaction of sugar derivatives, fructo-oligosaccharide, high maltose syrup(HMS), sorbitol and maltitol, and their effect on the appearance of jam and candy were investigated. The spectrophotometric scanning of the absorbance between 230 nm and 700 nm could demonstrate the heat induced browning of the sugar derivatives. Fructo-oligosaccharide and HMS showed sharp increase in absorbance at 270-330 nm range by heating at 100-120°C for 1 hr but sorbitol and maltitol did not show the increase in absorbance. When the pH was lowered red from neutral to 2.0, the absorbance of HMS and sucrose increased sharply, showing that these substances are relatively unstable in acidic heating compared to fructo-oligosaccharide. The addition of glycine enhanced the browning reaction of fructo-oligosaccharide and HMS, whereas little change was observed with sucrose, sorbitol and maltitol. These browning characteristics of sugar derivatives were reflected to the color development of apple jam and candy where they were used. Both fructo-oligosaccharide and HMS increased the yellowness of these products, while sugar alcohols reduced the yellowness compared to sugar.

Key words : sugar derivatives, browning reaction, fructo-oligosaccharide, sorbitol, maltitol

## 서 론

최근 식품공업의 발달과 식생활패턴의 다양화에 따라 여러가지 대체 감미료들이 식품소재로 사용되고 있다. 특히 fructo-oligo 당, maltitol 등과 같이 장내균총 개선과 난소화성 다이어트식품 소재 및 난유충성 기능을 가진 대체감미료<sup>(1-3)</sup>와 항균능력과 보존성 및 안정화 기능을 가진 sorbitol<sup>(4)</sup> 등 기능성 감미소재들의 이용이 증가되고 있으며 앞으로 그 용도가 더욱 확대될 것으로 기대되고 있다. 설탕대체용으로 사용되는 이들 당유도체는 포도당, 맥아당, 유당, fructo-oligo 당등 당질계와 sorbitol, maltitol 등 당 알콜계로 크게 구분되며 이들의 분자구조 차이에 따라 화학반응성에 차이를 나타낼 수 있다.

식품의 갈변현상은 사용목적에 따라 필요할 경우도 있고 제품의 품질저하요인이 되는 경우도 있다. 화학적 갈변현상은 주로 고열처리에서 일어나는 카라멜화와 당과 아미노산의 결합으로 일어나는 마이알반응에 기인하며 당질식품소재의 종류에 따라 그 정도가 크게 좌우된다<sup>(5)</sup>. 본 실험에서는 현재 국내에서 생산되고 있는 당질계 및 당알콜계 대체감미료들의 갈색화 반응성을

조사하고 잼, 캔디등의 식품에 첨가되었을때 나타나는 색도변화를 비교분석하였다.

## 재료 및 방법

본 실험에서 사용된 당유도체들은 선일포도당(주)에서 제공받았다. 당유도체들의 고형분 함량은 fructo-oligo 당 77.6%, high maltose syrup(HMS) 81.23%, sorbitol 71.71%, maltitol 73.6%이었으며 HPLC 분석에 의한 당원액의 성분조성은 전보<sup>(6)</sup>에 게재된 바와 같다.

### 열처리에 의한 갈색화 반응시험

고형분농도 50%(w/w)의 각 시료용액을 제조하여 80°C, 100°C, 120°C에서 각각 1시간 동안 가열한 후 Spectrophotometer(Beckman Model DU-64)에서 230~700 nm까지의 spectrum에서 absorbance를 scanning하였다.

Blank로는 열처리하지 않은 동일농도의 시료용액을 사용하였으며 pH의 영향을 보기 위하여 희염산으로 pH 2.0으로 조정된 시료용액의 갈변현상을 비교하였다.

### 마이알 반응시험

20° Brix의 당용액에 0.5M-glycine을 첨가한 후 산 및 알칼리로 용액의 pH를 3에서 8까지 여러수준으로 조절한

Corresponding author : Cherl-Ho Lee, Department of Food Technology, Korea University, 1, 5-ka, Anam-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-701, Korea

후 100°C에서 100분간 가열한 용액의 갈색도를 Spectrophotometer의 285 nm 및 480 nm에서 각각 흡광도를 측정비교하였다. 또한 당농도별(10~60°Brix), glycine 농도별(0.1~0.9M) 갈색화 정도를 측정하였다.

**잼 및 캔디의 제조 및 색도검사**

Fructo-oligo 당, HMS, sorbitol 및 maltitol을 각각 설당의 50% 혹은 100% 대체한 사과잼을 제조하였다<sup>(7)</sup>. 제조된 사과잼의 당농도는 63.0~65.5°Brix의 범위안에 들어오며 시료간 큰 차이를 보이지 않았다.

Fructo-oligo 당, HMS, sorbitol 및 maltitol을 설당의 30%를 첨가하여 캔디를 제조하였다<sup>(7)</sup>.

제조된 시료의 색도를 Hunter Color Difference Meter (Model D 25-2)로 L, a, b값으로 측정하였다<sup>(8)</sup>.

사과잼은 각시료를 9 cm인 유리 petri dish에 80 g씩 담아 기공이 생기지 않도록 뚜껑을 덮어서 측정하였다. 캔디는 각 시료를 직경 9 cm인 유리 petri dish에 40 g씩 균일하게 부어 굳혀서 측정하였다.

색도에 대한 관능검사는 8명의 검사원을 2회 반복으로 시험하였다. 사과잼의 경우 한가지 당유도체에 대하여 설당 100% 사용한 것과 당유도체 50% 및 100% 대체한 시료를 각각 짝을 지워 2점대비법을 평가하였다. 색깔의 경우 '대단히 진하다'를 +3, '대단히 옅다'를 -3, 윤기나는 정도는 '대단히 강하다'를 +3, '대단히 약하다'를 -3, 외관기호는 '대단히 좋다'를 +3, '대단히 나쁘다'를 -3으로 7점 scale을 사용하였으며 Sheffe 방법에 의하여 분산분석하였고 Duncan의 다범위 검정으로 시료간 차이를 확인하였다<sup>(8)</sup>.

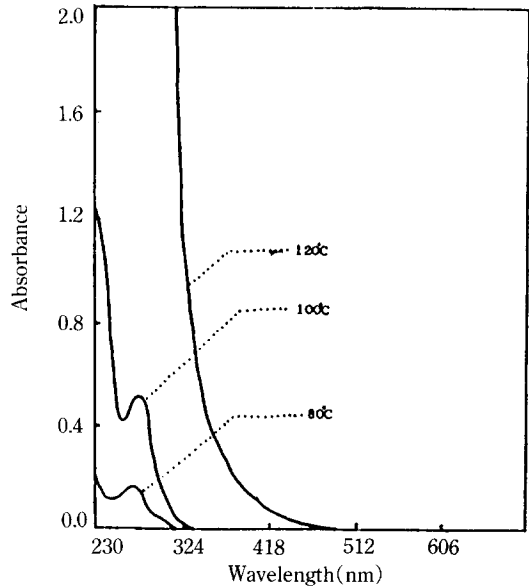
캔디의 색깔과 투명도는 순위법으로 16명의 검사원을 대상으로 평가 하였다. 색깔은 연한것부터 진한것으로 투명도는 맑은 것에서 어두운 것으로 순위를 매기도록 하였다.

**결과 및 고찰**

**열처리에 의한 갈색화**

당유도체 50% 수요액을 120°C에서 1시간 동안 열처리하여도 육안으로는 뚜렷한 갈변현상을 관찰할 수 없었다. 그러나 spectrophotometer의 scanning으로 나타난 흡광패턴은 시료간 뚜렷한 차이를 나타내었다. Fig. 1은 fructo-oligo 당을 80, 100 및 120°C에서 1시간 가열하였을 때 나타나는 흡광패턴이다. 가열온도가 높아질수록 흡광패턴이 나타나는 spectrum의 파장이 커짐을 볼 수 있다. 또한 120°C 가열에서는 가시광선 영역에서 흡광패턴이 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 2는 여러가지 당유도체를 120°C에서 1시간 가열하였을 때 나타나는 흡광패턴을 비교한 것이다. Fructo-oligosaccharide의 흡광패턴이 가장 크게 나타났으며 HMS와 sucrose는 이보다 낮은 수준을 나타내었다. 당



**Fig. 1. Changes in absorption spectra pattern of fructo-oligosaccharide by heat treatment at different temperature 80°C, 100°C and 120°C for 1 hour**

알콜류인 sorbitol과 maltitol은 유의적으로 낮은 흡광패턴을 보였다. 일반적으로 전분의 열분해 생성물 중 비휘발성 물질의 대부분을 furfural류가 차지하고 있으며<sup>(9)</sup>, 이 furfural류들이 270 nm 부근에서 peak를 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>(10)</sup>. 따라서 열처리된 당유도체들이 나타내는 270 nm 부근의 peak는 각 당들의 분자내 불안정한 결합들이 부분적으로 열분해되어 생성된 furfural류에 의한 것으로 사료된다.

본 실험에서 열처리한 당류들이 가시영역에서 peak를 나타내지 않은 것은, 본 실험에서의 열처리조건이 비교적 낮은 온도이므로 열분해에 의해 생성된 갈색화물질들의 농도가 비교적 낮았기 때문으로 생각되며, 실제로 열처리 당류들의 색변화를 육안으로 식별하기 어려웠다. Fig. 3은 용액의 pH를 2.0으로 낮춘 후 120°C에서 1시간 가열한 당유도체의 흡광패턴이다. Fructo-oligo 당은 중성용액에 비하여 큰 차이가 없었으나 HMS와 sucrose는 흡광패턴이 크게 증가함을 볼수있다.

이상의 결과로 볼때 낮은 온도에서 열처리한 후 UV 영역 270 nm 부근의 peak의 크기를 비교함으로써 각 당류들을 크게 분해시키지 않고도 비교적 낮은 농도에서도 상대적인 열안정성을 측정할 수 있다는 가능성을 제시하고 있다. 이는 또한 산에 의해 당류의 열분해가 촉진된다는 것을 시사하고 있으며, Fig. 2와 3을 비교해 보면 fructo-oligo 당과 HMS의 peak 크기 순서가 pH 0.2에서 바뀌는 것을 볼수 있는데, 이로써 HMS의 산에 대한 안정성이 fructo-oligo 당보다 낮은 것으로 평가될 수 있다. 한편 sorbitol과 maltitol 등 당알콜계의 감미료는

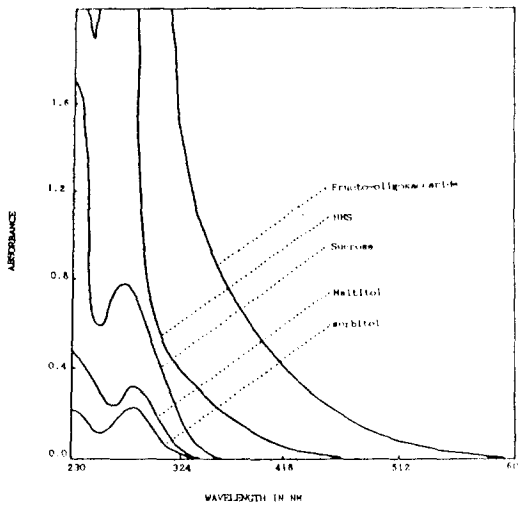


Fig. 2. The absorption spectra pattern of sugar derivatives heated to 120°C for 1 hour at the neutral pH

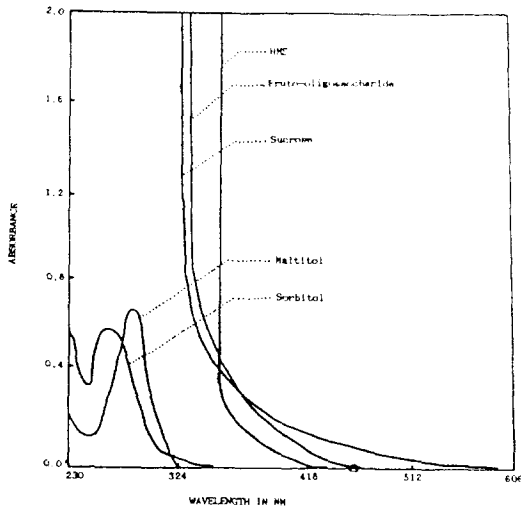


Fig. 3. The absorption spectra pattern of sugar derivatives heated to 100°C for 1 hour at pH 2.0

다른 당질계 감미료에 비해 peak의 크기가 상당히 작게 나타났고, 또한 산 빛 열에 대한 안정성이 비교적 높은 것으로 판단되었다.

당-아미노산 갈색화반응

Fig. 4는 당유도체의 Maillard 반응정도를 비교하고 있다. 20°Brix의 당용액에 0.5M glycine을 첨가하여 100°C에서 100분간 가열한 결과 fructo-oligo 당과 HMS는 다른 당에 비하여 월등히 높은 갈색화 반응을 나타내었다. 또한 이들당의 갈색화 반응정도는 pH가 산성(3.0)에서 알카리쪽으로 갈수록 강하여져 지수적 증가추세를

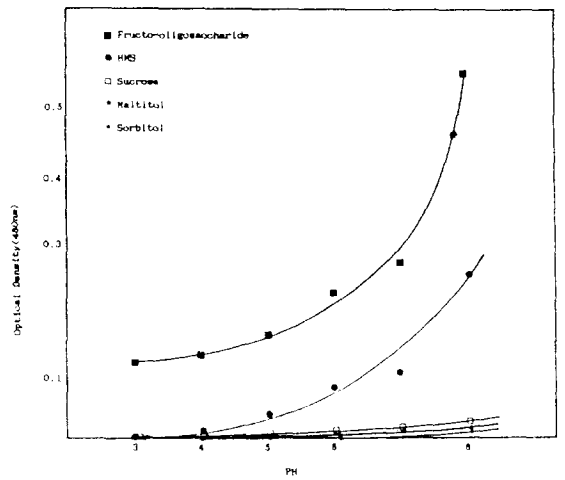


Fig. 4. Changes in the optical density at 480 nm of sugar-glycine mixture at different pH heating to 100°C for 100 min 20° Bx sugar derivatives + 0.5M glycine

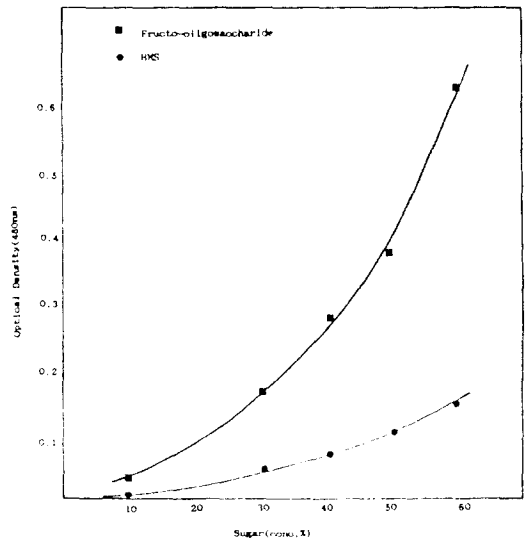


Fig. 5. Changes in the optical density at 480 nm of sugar-glycine mixture by the concentration of sugar heated at 100°C for 100 min

나타내었다.

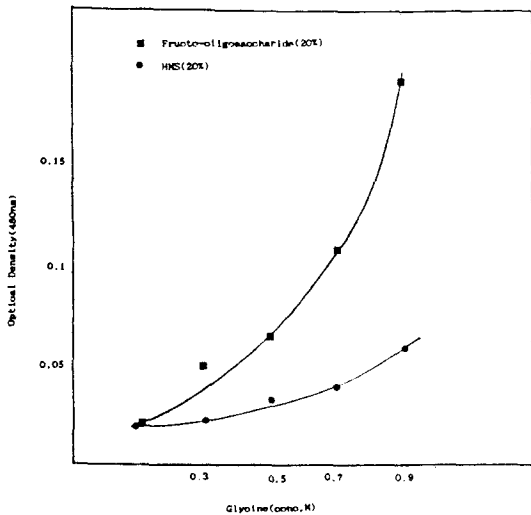
Glycine 0.5M, pH 6.0에서 당농도를 증가시키며 따라 갈색화 반응은 거의 직선적으로 증가하였다(Fig. 5). 파장 480 nm에서 측정된 것과 285 nm에서 측정된 결과는 서로 유사한 패턴을 나타내었다.

당농도를 고정시키고 glycine 농도를 0.1M에서 0.9M로 증가시켰을 경우에도 갈색화 정도는 glycine 농도 증가에 따라 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 6).

**Table 1. Hunter color value and color difference of the apple jams made from different sugar derivatives<sup>a)</sup>**

	Color standard	(1) Suc. 100%	(2) Fruc. 0. 50% Suc. 50%	(3) Fruc. 0. 100% Suc. 0%	(4) Sor. 50% Suc. 50%	(5) Sor. 100% Suc. 0%	(6) Mal. 50% Suc. 50%	(7) Mal. 100% Suc. 0%	(8) HMS 50% Suc. 50%	(9) HMS 100% Suc. 0%
L	90.67	36.8	34.9	33.9	32.6	34.3	33.0	39.7	37.2	39.3
a	-1.4	-2.7	-2.7	-2.3	-2.3	-2.8	-0.7	-5.7	-3.5	-4.9
b	-0.4	19.6	19.4	19.3	17.3	18.8	18.1	21.5	18.1	22.2
ΔE	-	455.56	449.5	445.67	372.17	426.97	400.41	549.07	511.57	574.38

<sup>a)</sup>Suc. : Sucrose, Fruc. O : Fructo-oligosaccharide, Sor. : Sorbitol, Mal. : Maltitol, HMS : High Maltose Syrup, Color measurement recorded as L=lightness, +a=red, -a=green, +b=yellowness, -b=blue.  $\Delta E = \Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2$  calculated using difference between color values of standard porcelain board and apple jam



**Fig. 6. Changes in the optical density at 480 nm of sugar-glycine mixture by the concentration of glycine heated at 100°C for 100 min**

**사과잼의 색도변화**

Table 1은 당유도체들을 첨가한 사과잼의 색도를 색차계 (Hunter color and color difference meter)로 측정 한 값이다. Hunter system의 3자극치 L, a, b 중에서 L은 명도(lightness), +a는 적색도(redness), -a는 녹색도(greenness), +b는 황색도(yellowness), -b 청색도(blueness)를 나타내는 지표이다<sup>(8)</sup>. 색차 ΔE는  $\Delta E = \Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2$ 의 식으로 구하는 값이며 전체적인 색차를 나타내는 지표이다.

사과잼의 색이 노란색에 가까우므로 b값을 보면 HMS와 fructo-oligo 당이 21~22 수준으로 높게 나타났고, maltitol, sucrose가 비슷한 값을 보였고 sorbitol이 가장 낮았다. b값의 차이는 3.0 정도로 시료간 작은 차이를 보였으며, ΔE 값이 기준시료와 차이가 큰 것은 HMS 100%와 maltitol 50%이었고, 비슷한 것은 fructo-oligo 당과 sorbitol 50%로 대체한 잼이었다.

당알칼린 sorbitol과 maltitol은 원래 카보닐기가 없어

**Table 2. Results of multiple paired comparison test on the sensory quality of apple jams made from different sugar derivatives<sup>a)</sup>**

	Sucrose 100% Fruc.0. 50% Fruc.0. 100%	Sucrose 100% Sorbitol 50% Sorbitol 100%	Sucrose 100% Maltitol 50% Maltitol 100%	Sucrose 100% H.M.S. 50% H.M.S. 100%
Color intensity	n.s.	* 1)	* 2)	n.s.
Lightness	* 3)	* 4)	* 5)	* 6)
Appearance preference	n.s.	* 7)	n.s.	* 8)

<sup>a)</sup>n.s. : no significant difference between samples  
\* : 5% significant difference

서 갈색화 반응이 일어나지 않으므로 b값이 낮은 것은 당연하지만 maltitol 100%는 21.5로 약간 높은 값을 나타냈다. 원료인 사과가 자연산으로써 재료자체에 색의 차이가 있으며, 사과에 포함된 산의 함량도 잼의 색도에 영향을 주는 요인이 된다고 볼 수 있다.

사과잼의 시료간 색도차이는 육안으로 쉽사리 인지하기 어려운 정도였다. Table 2는 설탕을 사용한 잼과 이 점대비법으로 비교한 각 당유도체 첨가잼의 시료간 유의차를 분산분석으로 평가한 결과이다. 색깔에서는 sorbitol과 maltitol이 시료간 유의차를 나타냈으며 Duncan의 다범위 검정결과 이들은 설탕보다 색도가 연하게 나타남을 확인할 수 있었다. 제품의 유통에서는 모든 당유도체군에서 유의적 차이가 인정되었는데 Duncan의 다범위검정결과 모든 당유도체가 설탕보다 율기를 덜내는 것으로 평가되었다. 외관의 기호도에서는 sorbitol과 HMS 첨가군에서 유의적 차이가 인정되었으며 sorbitol 첨가군은 설탕보다 좋게, HMS 첨가군은 설탕보다 기호도가 떨어지는 것으로 평가되었다.

**캔디의 색도변화**

설탕 70%와 대체 당유도체 30%를 혼합하여 가열성형하여 만든 캔디의 색도를 색차계로 측정 한 결과는 Table 3과 같다. 색깔의 연하고 진한 정도와 투명도의 정도를 순위시험으로 평가한 결과 모두 시료간의 유의차가

**Table 3. Hunter color value and color difference of candy made from different sugar derivatives<sup>a)</sup>**

	standard White Board	(1)	(2)	(3)
		Sucrose 70% HMS 30%	Sucrose 70% Fruc. O. 30%	Sucrose 70% Sorbitol 30%
L	90.67	59.5	58.1	58.3
a	-1.4	-18.4	-18.0	-17.0
b	-0.4	24.7	31.9	21.0
$\Delta E$	-	950.18	1351.42	736.82

<sup>a)</sup> Fruc. O. : Fructo-oligosaccharide, HMS : High Maltose Syrup, Color measurement recorded as L=lightness, +a=red, -a=green, +b=yellowness, -b=blue.  $\Delta E = \Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2$  calculated using difference between color values of standard porcelain board and candy

인정되었으며 fructo-oligo 당 첨가시료가 sorbitol이나 HMS를 첨가한 시료보다 유의적으로 색깔이 진하고 불투명한 것으로 평가되었다. 이러한 결과는 색차계를 이용한 기계적 측정결과와 일치하는 것이었다.

## 결 론

Fructo-oligo 당과 HMS는 설탕에 비하여 가열에 의한 갈색화 경향이 크며 당알콜류는 반대로 열안정성이 큰 것을 spectrophotometer의 230 nm에서 700 nm까지의 분광 scanning으로 확인할 수 있었다. 마이알 갈색화 반응도 당알콜이나 설탕에 비하여 fructo-oligo 당과 HMS에서 크게 일어나는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 성질은 사과잼과 캔디에 이들 당유도체를 대체사용하였을 때 그대로 나타남을 알 수 있었다. 사과잼과 캔디에서 모두 fructo-oligo 당과 HMS는 설탕사용시보다 황색도가 진한 제품을 만드는 반면 당알콜류는 비교적 색도가 연한 제품특성을 나타내었다.

## 요 약

대체감미료로 사용이 증가되고 있는 당유도체 fructo-oligo 당, HMS, sorbitol 및 maltitol의 갈색화 반응성과 첨가된 식품의 색도변화를 관찰하였다. Fructo-oligo 당과

HMS는 설탕에 비하여 가열(80~120°C)에 의한 갈색화 경향이 큰 반면 당알콜류는 큰 변화를 나타내지 않음을 spectrophotometer의 230~700 nm 사이의 분광 scanning으로 확인할 수 있었다. 가열용액의 pH가 산성으로 낮아짐에 따라 HMS와 설탕의 흡광도가 크게 증가하여 산에 의한 안정성이 낮음을 나타내었다. 마이알 갈색화 반응도 당알콜이나 설탕에 비하여 fructo-oligo 당과 HMS에서 크게 일어났으며 이러한 성질은 이들 당유도체들을 대체사용한 식품의 색도변화에서 그대로 나타났다. 사과잼과 캔디에서 모두 fructo-oligo 당과 HMS는 황색도가 진한 제품을 만든 반면 당알콜류는 색도가 연한 제품을 만들었다.

## 감사의 말

본 연구는 (주)선일포도당 기술연구소에서 제공한 시료와 연구비로 수행되었는바 이자리를 빌어서 감사의 뜻을 표하는 바이다.

## 문 헌

1. Oku, T., Tokunaga, T. and Hosoya, N. : None digestibility of a new sweetener, 'Neo-sugar' in the rat. *J. Nutr.*, **114**, 1574(1984)
2. Anon. : Neosugar의 식품에의 이용. *New Food Ind.*(Japan), **26**(2), 8(1984)
3. Towa Chemical Industry Co. Ltd. : Property of crystalline maltitol. Technical Information 870609(1987)
4. 선일포도당(주) : 솔비톨의 특성과 용도(1987)
5. 김동홍 : 식품화학. 탐구당, p.419(1988)
6. 이철호, 박춘상, 한복진 : 당유도체 감미료의 유변성에 관한 연구. *한국식품과학회지*, **22**, 852(1990)
7. 한복진 : 당유도체들의 식품기능성에 관한 연구. 고려대학교 식량개발대학원 석사학위논문(1990)
8. 이철호, 이진근, 채수규, 박봉상 : 식품공업 품질관리론. 유림문화사, p.34(1984)
9. Lorenz, K. and Johnson, J. A. : Starch hydrolysis under high temperatures. *Cereal Chem.*, **49**, 616(1972)
10. Jencks, W. P. : Studies on the mechanism of oxime and semicarbazone formation. *J. American Chem. Soc.*, **81**, 476(1958)

(1990년 9월 17일 접수)