

## 定速加熱조건에서 표준온도相當時間을 이용한 비효소적 갈색화 반응의 동력학 파라미터 推定

조형용 · 권윤중\* · 김인규 · 변유량

\*경기대학교 식품가공학과, 연세대학교 식품공학과

### Estimation of Kinetic Parameters of Nonenzymatic Browning Reaction Using Equivalent Time at Reference Temperature with Linearly Increasing Temperature Profile

Hyung-Yong Cho, Yun-Joong Kown\*, In-Kyu Kim and Yu-Ruang Pyun

\*Department of Food Science and Technology, Kyonggi University

Department of Food Engineering, Yonsei University

#### Abstract

The procedure using equivalent time at reference temperature has been assessed for the estimation of kinetic parameters with experimental data. Kinetic studies of nonenzymatic browning reaction in model and food system were carried out with linearly increasing temperature method. These kinetic parameters,  $n$ ,  $k_{ref}$  and  $E_a$  of the systems were evaluated from original data in one step by nonlinear least square regression. The one step procedure yielded efficiently accurate parameter estimation. Computer simulated data with the kinetic models were well consistent with experimental data (average correlation coefficient=0.96).

Key words: kinetic parameter, nonenzymatic browning reaction equivalent time at reference temperature

#### 서 론

식품은 가공, 저장 및 유통 중에 화학적 또는 생화학적 반응에 의하여 품질이 변하며, 이러한 품질변화의 예측은 식품가공 공정이나 shelf life의 평가에 매우 중요하다. 일반적으로 식품의 품질변화에 영향을 미치는 가장 중요한 요인은 온도이다<sup>(1)</sup>. 전통적으로 식품의 품질변화에 미치는 온도 영향에 대한 속도론적 연구는 등온가속실험에 의한 2단계 절차법을 이용하여 왔다. 즉, (1) 반응이 빨리 일어나는 비교적 높은 등온조건에서 시간에 따른 반응물질의 농도변화를 regression하여 반응속도상수를 구한 다음 (2) 여러 온도에서의 반응속도상수를 Arrhenius plot을 하여 활성화 에너지를 구하였다. 그러나 이와 같은 2단계 절차법으로 구한 kinetic parameters를 이용하여 shelf life를 예측하는 경우에는 이론적으로나 실제적으로 여러가지 문제점이 있다. 일반적으로 2단계 절차법으로 구한 활성화에너지,  $E_a$ 는 비교적 표준편차가 크고, 특히 자유도수가 작기 때문에 신뢰구간이 크다. 또한  $\ln k$ 대  $1/T$ 가 항상 정확히 직선관계가 성립되는

것은 아니기 때문에 직선으로 가정하므로서 오차가 생기게 되고, 직선을 외삽하여  $y$ 축의 절편으로부터 구하는 frequency factor,  $k_0$ 를 정확히 구하기 어렵다<sup>(2)</sup>. Arabshahi와 Lund<sup>(3)</sup>는 자유도를 증가시키고 신뢰구간을 좁히기 위하여 원래 실험자료로부터 직접적으로  $E_a$ 를 계산하는 1단계 방법을 제안하였다. 또한 Nunes 등<sup>(4)</sup>은 온도가 직선적으로 증가하는 경우에 kinetic parameters를 구하는 적분방법을 제안하였다.

본 연구에서는 kinetic parameter를 추정하는데 있어서 문제점을 해결하기 위한 한 가지 방법으로 표준온도 상당시간(equivalent time at reference temperature)의 유용성을 밝히고자 하였다. 이와 같은 연구목적을 달성하기 위하여 비효소적 갈색반응을 실험모델로 선정하여 비등온조건에서의 실험자료를 표준온도 상당시간을 이용하여 분석, 고찰하였다.

#### 표준온도 상당시간

식품은 시간이 경과하면서 제조 직후의 품질이 변하고 품질이 어느 한계를 넘어서면 상품적 가치를 잃어버린다. 품질지표 A의 시간에 따른 변화는 다음과 같이 표현된다.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (1)$$

Corresponding author: Yu-Ryang Pyun, Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

품질은 품질지표 A의 함수로서 다음과 같이 나타낼 수 있다<sup>(1)</sup>.

$$Q[A] = \int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^n} = \int_0^t k dt \quad (2)$$

여기서 Q[A]는 품질함수, n은 반응차수, k는 반응속도 상수, A<sub>0</sub>는 품질지표의 초기농도, A는 t시간 후의 품질 지표 농도이다.

등온조건에서 k는 일정하므로 식 (2)는 다음과 같이 시간에 대한 단순한 직선식으로 나타낼 수 있으며, k의 온도의존성은 일반적으로 Arrhenius식이 잘 성립한다.

$$Q[A] = k \cdot t = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot t \quad (3)$$

여기서 k<sub>0</sub>는 frequency factor, E<sub>a</sub>는 활성화에너지, R은 기체상수, T는 절대온도이다.

시간-온도 대응의 원리(time-temperature correspondence principle)<sup>(5)</sup>에 의하여 임의의 온도 T에서 t<sub>ref</sub>/t<sub>E</sub> 시간 동안에 일어난 품질변화와 동일한 품질변화가 표준온도 T<sub>ref</sub>에서는 t<sub>ref</sub>시간 동안에 일어나며, 이를 수학적으로 표현하면 다음과 같다.

$$Q[A(T_{ref}, t_{ref})] = Q[A(T, t_{ref}/t_E)] \quad (4)$$

식 (4)는 식 (3)을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q[A(T_{ref}, t_{ref})] = k_{ref} \cdot t_{ref} = k_0 \cdot \exp[-E_a/RT_{ref}] \cdot t_{ref} \quad (5)$$

$$Q[A(T, t_{ref}/t_E)] = k \cdot t_{ref}/t_E = k_0 \cdot \exp[-E_a/RT] \cdot t_{ref}/t_E \quad (6)$$

식 (5)와 식 (6)은 같아야 하므로 t<sub>E</sub>를 구할 수 있다.

$$t_E = \frac{k}{k_{ref}} = \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (7)$$

여기서 t<sub>E</sub>는 표준온도 상당시간(equivalent time at reference temperature)으로서 임의의 온도 T에서 1일 동안에 일어난 품질변화는 표준온도 T<sub>ref</sub>에서 몇일 동안에 일어난 품질변화에 상당하는가를 의미한다. 따라서 t<sub>E</sub>를 이용하면 임의의 변동되는 temperature history를 특정 표준온도에서의 상당시간으로 변환시킬 수 있다. 이와 같은 개념은 살균공정의 F<sub>0</sub>와 유사한 의미를 가지므로 여러가지 유통과정의 품질변화를 예측하는데 유용하게 이용할 수 있다. 여기서는 t<sub>E</sub>를 이용하여 kinetic parameter를 추정한다.

t<sub>E</sub>를 이용하여 온도가 변동되는 조건에서의 품질지표 변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{ref} \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \cdot [A]^n \quad (8)$$

또한 품질 수는 다음과 같이 표현된다.

$$Q[A] = -\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^n} = k_{ref} \int_0^t \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] dt$$

$$= k_{ref} \int_0^t t_E dt \quad (9)$$

## 재료 및 방법

### 모델 및 식품 시스템의 조제

비효소적 갈변반응을 측정하기 위한 액체 모델시스템은 Ashoor 등<sup>(6)</sup>의 결과를 이용하여 아미노산 중에서 갈색물질 생성 정도가 강한 것, 중간 것 및 약한 것으로 대표적인 필수아미노산인 lysine, valine 및 cysteine을 선정하여 Table 1과 같이 구성하였고, 당으로는 sucrose와 glucose를 사용하였다. 그리고 주스류에 존재하는 당과 아미노산의 몰비<sup>(7)</sup>에 따라서 당 : 아미노산의 몰분율을 4 : 1로 조절하였다. 사용된 시약은 glucose(Duksan Pharmaceutical Co., Ltd. Korea), sucrose(Hayashi Pure Chemical Industrial Ltd. Japan), L-lysine monohydrochloride(Sigma Chemical Col., U.S.A.), L-valine(Fluka, Switzerland), L-cysteine(Sigma Chemical Co., U.S.A.) 등이다. pH의 영향을 조사하기 위하여 0.1 M sodium citrate buffer를 이용하여 pH 3, 4, 5, 6으로 조절하였다.

액체 식품 시스템에서의 갈색화 반응을 조사하기 위하여 Table 2와 같은 조성을 갖는 아미노산 음료를 제조한 후 121.5°C, 1.2 기압에서 15분간 살균한 후 반응

**Table 1. Compositions of liquid model systems**  
(Unit: g/250 ml)

Model	Glucose(Sucrose)	Lysine	Valine	Cysteine
L	25.222(47.920)	5.113	-	-
C	〃	-	-	3.394
V	〃	-	3.280	-
LC	〃	2.556	-	1.697
LV	〃	2.556	1.640	-
CV	〃	-	1.640	1.697
LCV	〃	1.704	1.093	1.131

**Table 2. Composition of amino acid drink**

Ingredients	Composition(g)
Phenylalanine	0.11
Lysine	0.08
Tryptophan	0.05
Leucine	0.11
Isoleucine	0.07
Valine	0.08
Sugar	10.00
Citric acid	0.12
Sodium citrate	0.03
Malic acid	0.03
Ascorbic acid	0.01
Flavor - pine	0.01
- apple	0.015
Water	Q.S.
Total Volume	100 ml

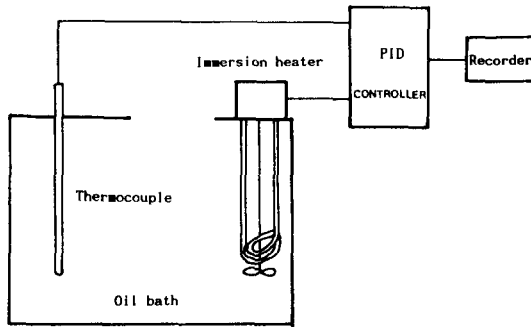


Fig. 1. The experimental apparatus for generating non-isothermal conditions

시료로 사용하였다.

#### 비등온조건의 반응실험

비등온조건을 발생하기 위하여 microprocessor가 장착되어 있는 programmable temperature controller, HY-P150(Han Young Electronic Co., Korea)을 사용하여 Fig. 1과 같은 장치를 제작하였으며, 기록계(Chino Co., Japan)에 온도에 대한 signal을 받아서 기록하였다.

20 ml screw cap tube 11개에 시료를 19 ml씩 넣고서, 이것을 stainless steel stand에 세워 실온의 oil bath안에 넣고 온도를 평형시킨 후에 PID controller로 온도를 6 °C/h로 증가시켰다. Oil bath의 온도가 60°C에 도달했을 때부터 매 시간마다 시료가 담긴 시험관을 1개씩 꺼내어 즉시 수돗물로 급냉한 후에 냉동보관하였다. 이 시료로부터 4 ml를 취하여 흡광도를 측정하고 나머지는 색강도를 측정하는 시료로 사용하였다. 정속 가열할 때 온도는 10분에 1°C 정도로 서서히 상승시켰기 때문에 시험관 내부 온도의 thermal lag는 거의 무시할 수 있었다.

#### 색 강도(color intensity)의 측정

시료의 흡광도는 분광광도계 UV-120-02(Shimadzu Co., Japan)을 사용하여 420 nm에서 측정하였으며 blank로서 glucose/water 혼합액을 사용하였다. 비효소적 갈변 반응액의 색강도는 색차계(Tokyo Denshoku Co., Ltd. model TC-1500DX)를 사용하고 광원으로서 illuminant C, 2° CIE standard light를 이용하여 tristimulus value인 X, Y, Z 값을 측정된 후 computer program에 의해서 여러가지 색체계에서의 color function으로 전환하였다. 본 연구에서 사용된 색체계는 Yellow Index, Hunter color system, CIELAB system, CIELUV system 등이 검토되었다.

#### L-lysine과 glucose의 정량

비효소적 갈변 반응액 중에서 lysine 농도는 Crownpak CR(+)'의 instruction manual(Daicel Chemical Industries LTD. UK.)에 따라서 HPLC를 사용하여 정량하였

Table 3. Operating conditions of HPLC for analysis of lysine

HPLC	LKB 2248 pump, 2252 LC controller
Column	Crownpak CR(+)
Eluent	Perchloric acid(pH 1.5)
Flow rate	0.5 ml/min
Detector	UV 200 nm
Oven temperature	25°C
Chart speed	0.2 cm/min
Sample size	20 µl

으며 조작조건은 Table 3과 같다.

Glucose농도는 SEP-PAK C18(Waters Associates)을 methanol 5 ml로 세척한 후 다시 3차 증류수 10 ml로 세척하여 SEP-PAK C18을 활성화시킨 다음 air back-flushing으로 건조시킨다. 그 후에 보관된 시료 2~3 ml를 유속 2 ml/min 정도로 흘리면서 처음 1 ml는 버리고 나머지 1~2 ml를 받아서 HPLC로 정량하였다.

#### 품질변화 반응속도식의 parameter 추정

Arabshahi와 Lund<sup>(3)</sup>가 제안한 1단계 방법으로 품질 변화량에 대한 측정값으로부터 직접적으로 kinetic parameters를 구하기 위해서 비선형 최소자승법(nonlinear least square regression, NLSR)을 이용하였다. 이 방법은 다음 식과 같이 측정값과 추정값과의 차의 제곱의 합이 최소가 될 때 n, k<sub>a</sub>와 E<sub>a</sub>를 구하는 것이다.

$$\Phi_{NLSR} = \sum_{i=1}^n [Q[A]_{obs} - Q[A]_{cal}]^2 \quad (10)$$

표준온도 상당시간을 이용한 1단계 절차법으로 비등온조건에서 kinetic parameters를 구하기 위하여 가열 시간에 따른 온도 변동함수인 식 (11)을 식 (9)의 T에 대입하고, n, E<sub>a</sub>와 k<sub>ref</sub>에 임의의 초기값을 부여한 다음 일정한 규칙에 따라 n, E<sub>a</sub>와 k<sub>ref</sub>를 변화시키면서 Runge-Kutta-Gill method<sup>(8)</sup>를 이용하여 Q[A]<sub>cal</sub>을 구하고 식 (10)의 목적함수가 최소가 될 때에 n, E<sub>a</sub>와 k<sub>ref</sub>를 구한다. 위의 계산은 Marquardt's multivariable nonlinear regression routine<sup>(9)</sup>를 사용하였다.

$$T(t) = T_0 + a_n \cdot t \quad (11)$$

여기서 T<sub>0</sub>는 초기온도(K)이며 t는 시간(h), a<sub>n</sub>는 가열속도(°C/h)이다.

#### 결과 및 고찰

##### 액체 모델시스템에서 갈변반응

액체 모델시스템을 이용한 Maillard형 갈색화 반응에 대한 연구에서 반응 온도 범위는 비교적 반응이 빠른 45~100°C 범위이며 대부분 60°C 이상이다<sup>(7,10-12)</sup>. 따라

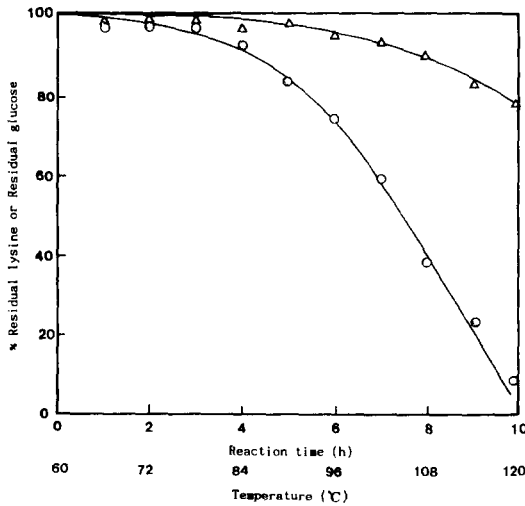


Fig. 2. Glucose(▲) and lysine(○) retention as a function of reaction time in glucose-lysine model system with linearly increasing method(heating rate=6°C/h)  
Solid line; Simulated value using NLSRE(Table 4)

Table 4. Comparison of different numerical methods for the estimation of kinetic parameters for glucose and lysine loss in glucose/lysine model system with linearly increasing temperature from 60 to 120°C(heating rate, 6°C/h)

	One step method using NLSRE <sup>a)</sup>		Two step method <sup>(13)</sup>	
	Glucose	Lysine	Glucose	Lysine
n	1	1	1	1
$k_{ref}(h^{-1})$	$5.89 \times 10^{-4}$	$2.18 \times 10^{-3}$		
$k_0$			$5.06 \times 10^{10}$	$9.29 \times 10^{13}$
$E_a(kcal/mol)$	20.32	24.46	21.24	25.12
SSR <sup>b)</sup>	320.30	470.28	940.38	843.27

<sup>a)</sup>nonlinear least square regression using equivalent time at reference temperature, 60°C

<sup>b)</sup>sum of squares of residuals

서 본 연구에서는 상온에서부터 6°C/h의 일정한 속도로 온도를 증가시켜 유도기간이 충분히 지난 60°C에 도달했을 때를 초기상태로 가정하였고 이때부터 시료를 채취하였다.

Glucose-lysine model system에서 반응시간에 따른 glucose와 lysine의 농도변화를 측정하여 60°C일 때 농도에 대한 잔존 %를 Fig.2에 나타내었다. Fig.2의 결과를 이용하여 비등온조건에서 표준온도 상당시간을 이용한 1단계 절차법으로 구한 glucose와 lysine 손실의 kinetic parameters와 Rhim 등<sup>(13)</sup>이 비등온조건에서 kinetic parameters를 구하기 위하여 제안한 2단계 절차에 의해서 추정된 값을 Table 4에 나타내었다. 일반적으로 2단계

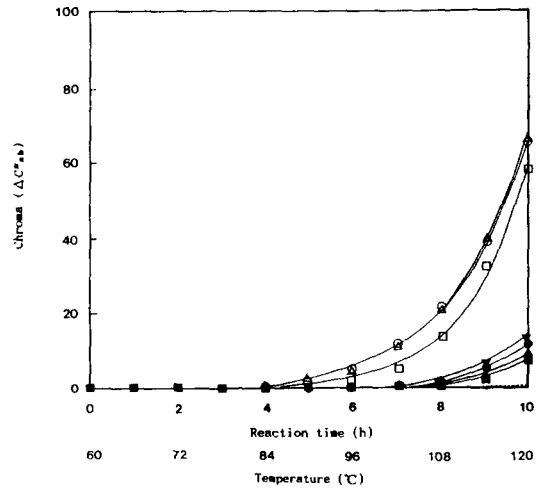


Fig. 3. Brown color formation ( $C^*_{ab}$ , Chroma in CIE-LAS color spaces) in glucose-amino acids system with linearly increasing method(heating rate=6°C/h)  
Legends; Experimental value L(Δ), C(■), V(□), LC(-), LV(○), CV(▲), LCV(●)  
Solid line; Estimated value using NLSRE  
Dashed line; glucose only

절차법은 실험자료로부터 반응차수 n과 반응속도상수 k를 구한 다음, Arrhenius plot으로  $E_a$ 를 구한다. 또한 Arabshahi와 Lund<sup>(3)</sup> 및 Nunes 등<sup>(4)</sup>이 제안한 1단계 절차법에서는 반응차수 n=1이라 가정하고 비선형 최소자승법에 의하여  $k_0$ ,  $E_a$ 를 구하였다. 그러나 본 연구의 표준온도상당시간을 이용한 1단계 절차법에서는 미지의 parameter를 n,  $k_{ref}$ ,  $E_a$ 로 두어 search하였기 때문에 search방향이 하나 더 있음에도 불구하고 계산 반복횟수가 1/6가량 적어 훨씬 효율적이고 정확하였다<sup>(14)</sup>. 또한 표준온도 상당시간을 이용하여 추정된 kinetic parameters의 값은 Rhim 등<sup>(13)</sup>의 2단계 절차에 의해서 구한 값과 유사하였으나, SSR이 약 1/2~1/3가량 적어 보다 간편하고 정확함을 알 수 있었다. 1단계 절차에서 구한 glucose나 lysine의 손실반응은 모두 1차 반응이었으며 활성화 에너지는 각각 20.32 kcal/mol, 25.46 kcal/mol이었다. Glucose 이용속도와 lysine 손실속도가 1차 반응에 따른다는 것은 Warmbier 등<sup>(15)</sup>과 Labuza 등<sup>(16)</sup>이 보고한 바 있다. 표준온도상당시간을 이용하여 구한 kinetic parameters를 사용하여 계산된 값을 Fig.2에 실험값과 함께 실선으로 나타내었으며, 두 값 사이의 상관계수가 0.96으로 잘 일치하였다.

한편 갈변 모델시스템에서 위와 같이 직선적으로 온도를 증가시키는 비등온조건에서 갈색 물질 생성량을 측정하였다. 갈색물질의 생성량은 Hunt<sup>(17)</sup>가 제안한 것과 같이 color function으로 CIELAB color system에서의 chroma( $C^*_{ab}$ ), CIEUV system에서의 Chroma( $C^*_{uv}$ ) metric saturation( $S_{uv}$ )의 3가지를 이용하여 갈색 물질 생성

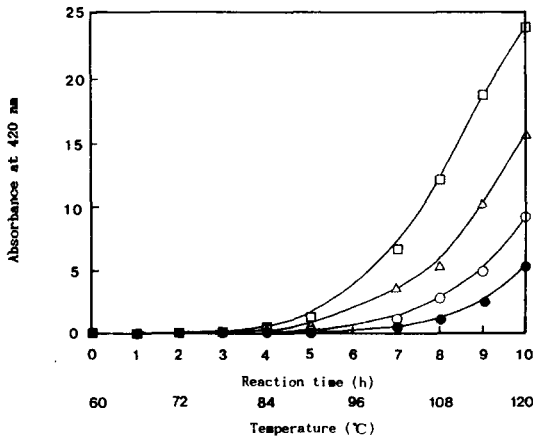


Fig. 4. Effect of pH on brown color formation in gouose-LCV system with linearly increasing method(heating rate=6°C/h)

Legends; Experimental value  
 pH 3(●), pH 4(○), pH 5(△), pH 6(□)  
 Solid line; Estimated value using NLSRE

Table 5. Kinetic parameters for brown color formation in glucose-amino acids model system estimated by using NLSRE

	One step method using NLSRE	Reference <sup>(7,12,16)</sup> (two step method)
Reaction order	0	0
Activation energy	27~55 kcal/mol	25~60 kcal/mol
Experimental time	10~50 hours	5~100 days

량을 초기상태에 대한 차이로 나타낸 결과 3가지 color function은 모두 동일한 경향을 보였으므로 대표적으로  $\Delta C^*_{ab}$  값의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 점선은 아미노산을 넣지 않은 모델 시스템에서 갈색색소의 생성량을 나타낸 것으로서 거의 색소를 형성하지 못하고 있다. 따라서 당과 아미노산의 모델시스템에서 갈색물질의 생성에는 caramelization이 아무런 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 표준온도상당시간을 이용하여 정속가열조건( $a_0=6^\circ\text{C/h}$ )에서 n,  $k_{ref}$ ,  $E_a$ 의 kinetic parameters를 비선형 최소자승법으로 구한 결과를 Table 5에 나타내었다. 모든 모델시스템은 0차 반응을 나타내었으며, 활성화 에너지는 27~55 kcal/mol이었다. 이와 같은 kinetic parameters를 이용하여 갈색물질 형성량에 대한 computer simulation값을 Fig. 3에 실선으로 나타내었다. 계산값과 실험값과의 상관계수는 모두 0.96 이상으로 3 가지 color function 모두가 실험결과와 잘 일치하였다.

등온조건에서 비효소적 갈변반응에 관한 여러 문헌자료<sup>(1,7,11,12,16)</sup>의 결과를 Table 5에 비교하여 나타내었다. 등온가속실험에서는 반응에 미치는 온도의 영향을 조사하기 위해서는 약 5~100일 정도의 저장실험기간이 필

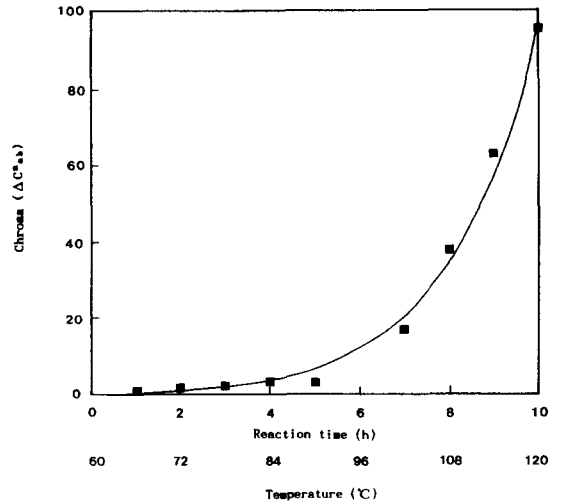


Fig. 5. Brown color formation( $C^*_{ab}$ , Chroma in CIE-LAB color spaces) in amino acids drink with linearly increasing method (heating rate=6°C/h)

Solid line; Estimated value using NLSRE

Table 6. Kinetic parameters for brown color formation in LCV model system estimated by using NLSRE

pH	Reaction order (n)	Rate constant <sup>(a)</sup> $k_{ref}(h^{-1})$	Activation energy $E_a(\text{kcal/mol})$
3	0	0.246	40.37
4	0	0.655	30.35
5	0	1.429	24.21
6	0	2.648	18.74

<sup>a</sup>reference temperature=60°C

요하나, 온도를 직선적으로 증가하는 비등온조건을 이용하면 약 10~50시간 정도의 저장실험으로도 kinetic parameter를 구할 수 있었다. 다시 말해서 정속가열의 비등온조건으로 이용하여 품질변화에 대한 동력학적 연구를 하는 것이 많은 노력을 줄일 수 있음을 알 수 있다. Nunes 등<sup>(4)</sup>은 선형적으로 온도를 증가시키는 비등온조건에서 kinetic parameter를 적분법으로 구하는 방법을 보고하고, weighted least squares nonlinear regression (WLSNR)을 이용한 second rational approximation method(SRAM)가 가장 우수한 추정법을 밝혔다. 그러나 이 방법은 식이 다소 복잡하고, 반응차수가 주어진 조건에서 kinetic parameter를 구한다. 그러나 본 연구에서의 표준온도상당시간을 이용한 1단계 절차법은 전술한 것과 같이 반응차수 n를 포함하여 미지의 kinetic parameter를 효율적으로 구할 수 있다.

다음으로 pH에 따른 반응속도를 조사하기 위하여 glucose 0.56 M, lysine 0.14 M, cysteine 0.14 M, valine 0.14 M의 복합시스템을 반응성이 가장 큰 0.1 M citrate buf-

Table 7. Kinetic parameters for brown color formation in food system by using NLSRE

Color Function	Reaction Order (n)	Rate Constant <sup>a)</sup> $k_{ref}(h^{-1})$	Activation Energy $E_a(kcal/mol)$
Abs. at 420 nm	0	$3.39 \times 10^{-2}$	33.93
$\Delta C^*_{ab}$	0	8.78	24.02
$\Delta C^*_{uv}$	0	12.06	18.48
$\Delta S_{uv}$	0	$1.41 \times 10^{-1}$	19.45

<sup>a)</sup>reference temperature = 60°C.

fer<sup>(18)</sup>를 사용하여 pH를 3, 4, 5 및 6으로 조절하여 6°C/h의 속도로 가열하면서 갈색물질 생성량을 측정하였다. Color function 중에서 흡광도인 경우에 구한 갈색물질 생성량은 Fig. 4에 나타내었으며, 다른 color function에서 측정한 갈색물질 생성량은 생략하였다. Fig. 4의 실험값으로부터 표준온도상당시간을 이용하여 비선형 최소자승법으로 구한 kinetic parameter들은 Table 6에 나타내었다. Table 6을 보면 buffer를 사용한 액체 모델 시스템에서의 비효소적 갈색화 반응은 buffer를 사용하지 않은 다른 액체 모델 시스템에서와 같이 0차 반응으로서 pH가 반응차수에 영향을 미치지 않았으며, pH가 감소함에 따라 반응이 느려지는 경향을 보였으며, 활성화 에너지값은 pH가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 Yang 등<sup>(18)</sup>과 Chun<sup>(19)</sup>이 보고한 결과와 유사하였다. 산성쪽에서 갈색물질 생성속도가 낮은 이유를 Wolforn 등<sup>(20)</sup>은 당류의 활성화중간 물질인 furan화합물의 중합이 melanoidin생성의 율속 단계가 되기 때문이라고 설명하였다. Table 6의 kinetic parameter를 이용하여 0차 반응인 경우 갈색물질 생성반응을 예측한 결과를 Fig. 4에 실선으로 나타내었다. 예측값과 실험값이 상관계수 0.96으로 잘 일치하여 추산한 반응차수와 kinetic parameter가 정확함을 알 수 있다.

#### 액체 식품시스템에서 갈변반응

액체 식품시스템에서 Table 2와 같이 아미노산 음료(food system)를 조제하여 1.2 기압, 121.1°C에서 15분간 살균한 시료를 반응시료로하여 정속가열 조건에서 melanoidin생성량을 측정하였다. 모든 color function은 모두 동일한 경향을 나타내었으므로 대표적으로 chroma로 측정된 갈색물질 생성량을 Fig. 5에 나타내었다. 앞서서와 동일 방법으로 표준온도상당시간을 이용하여 비선형 최소자승법으로 추정된 반응차수는 액체 모델시스템에서와 같이 0차 반응이었으며, 활성화 에너지는 Table 7에 나타낸 것과 같이 여러가지 color function에 따라 약 18~34 kcal/mol로서 액체 모델 시스템의 비효소적 갈변에 대한 일반적인 활성화에너지 값(20~60 kcal/mol)과 유사하였다. Table 7의 kinetic parameters를 이용하여 computer simulation을 통하여 예측한 값을 Fig. 5에 실선으로 나타내었으며 실험값과의 상관계수는 0.98로서 잘 일치하였다. 액체 식품시스템에서의 아미노-카르보닐 반

응은 비교적 빨리 진행되었는데 이는 살균과정에서 아미노-카르보닐 반응의 초기단계를 이미 지났기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

#### 요 약

식품의 품질변화에 미치는 온도의 영향을 분석하기 위한 kinetic parameters를 추정하는데 있어서 표준온도상당시간이 유효함을 밝히기 위하여 비효소적 갈색반응 액체 모델 및 식품시스템을 직선적으로 온도를 증가시키는 조건(6°C/h)에서 반응시켰다. 표준온도상당시간은  $t_E = -\exp[-(E_a/R)(1/T - 1/T_{ref})]$ 로 정의되며, 임의의 온도 T에서 1일 동안에 일어난 품질변화는 표준온도  $T_{ref}$ 에서 몇일 동안에 일어난 변화에 상당하는가를 의미한다. 이와 같이 정의되는 표준온도상당시간을 이용하여 glucose-lysine모델, 여러종류의 아미노산과 당의 액체모델 및 액체 음료 식품시스템의 실험자료로부터 비선형 최소자승법으로 kinetic parameter, n,  $k_{ref}$  및  $E_a$ 를 추정하였다. Glucose와 lysine의 손실속도는 1차 반응, 갈색물질 형성속도는 0차 반응이었다. 추정된 kinetic parameters를 이용하여 computer simulation한 결과 실험값과의 상관계수가 0.96 이상으로 잘 일치하여  $t_E$ 를 이용한 1단계 비선형 최소자승법으로 kinetic parameters를 효율적으로 정확히 추정할 수 있음을 확인하였다.

#### 문 헌

1. Labuza, T.P.: Shelf life dating of foods, Food & Nutrition Press, Inc., Westport, Connecticut (1982)
2. Labuza, T.P. and Kamman, J.F.: Reaction kinetics and accelerated temperature. In: Computer Aided Techniques in Food Technology, ed. I. Saguy, Marcel Dekker, New York (1983)
3. Arabshahi, A. and Lund, D.B.: Considerations in calculating kinetic parameters from experimental data. *J. Food Pro. Eng.*, 7, 239(1985)
4. Nunes, R.V., Rhim, J.W. and Swartzel, K.R.: Kinetic parameter evaluation with linearly increasing temperature profiles: Integral methods. *J. Food Sci.*, 56, 1433 (1991)
5. Ferry, J.D.: Viscoelastic properties of polymers, 3rd ed., Wiley, New York (1980)
6. Ashoor, S.H. and Zent, J.B.: Maillard browning of co-

- mmon amino acids and sugars. *J. Food Sci.*, **49**, 1206 (1984)
7. Buera, M.P., Chirife, J., Resnik, S.L. and Wetzler, G.: Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: Kinetics of color changes due to maillard reaction between different single sugars and glycine and comparison with caramelization browning. *J. Food Sci.*, **52**, 1063(1987)
  8. Kuester, J.L. and Mize, J.M.: IN: Optimization Techniques with FORTRAN, McGraw-Hill, New York (1973)
  9. Reklaitis, G.V.: Engineering Optimization, Wiley, New York (1983)
  10. Ghazala, S., Ramaswamy, H.S., van de Voort, F.R. and Al-Kanani, T.: Kinetics of color development in Aqueous systems at high temperature. *J. Food Eng.*, **13**, 79(1991)
  11. Stamp, J. A. and Labuza, T.P.: Kinetics of the maillard reaction between aspartam and glucose in solution at high temperatures. *J. Food Sci.*, **48**, 543(1983)
  12. Petriella, C., Resnik, S.L., Lozano, R.D. and Chirife, J.: Kinetics of deteriorative reactions in model food systems of high water activity: Color changes due to nonenzymatic browning. *J. Food Sci.*, **50**, 622(1985)
  13. Rhim, J.W., Nunes, R.V., Jones, V.A. and Swartzel, K. R.: Determination of kinetic parameters using linearly increasing temperature. *J. Food Sci.*, **54**, 446(1989)
  14. 조형용 : 표준온도 상당시간을 이용한 품질변화의 kinetic modelling과 computer simulation. 연세대학교 박사학위 논문 (1992)
  15. Warmbier, H.C., Schnickels, R.A. and Labuza, T.P.: Nonenzymatic browning kinetics in an intermediate moisture model system: Effect of glucose to lysine ratio. *J. Food Sci.*, **41**, 981(1976)
  16. Labuza, T.P. and Massaro, S.A.: Browning and amino loss in model total parenteral nutrition solutions. *J. Food Sci.*, **55**, 821(1990)
  17. Hunt, R.W.G.: The spectification of colour appearance. I. Concepts and terms. *Colour Res. Applic.*, **2**, 55(1977)
  18. Yang, R. and Shin, D.B.: A Study on the amine-carbonyl reaction. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, **12**, 88(1980)
  19. Chun, Y.H., Kim, C.K. and Kim, W.J.: Effect of temperature, pH and sugars on kinetic property of maillard reaction. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, **18**, 55(1986)
  20. Wolfrom, M.L., Schuetz, R.D. and Cavalieri, L.E.: Chemical interaction of amino acids and sugars. III. The conversion of D-glucose to 5-hydroxymethyl-2-furfuraldehyde. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 514(1948)

---

(1993년 1월 16일 접수)