

Meat-like Flavor 개발을 위한 당-아미노산 Model System에서의 Maillard 반응

고순남 · 윤석환* · 윤석권** · 김우정

세종대학교 식품공학과, *(주)농심 기술개발연구소, **동덕여자대학교 식품영양학과

Development of Meat-like Flavor by Maillard Reaction of Model System with Amino acids and Sugars

Soon-Nam Ko, Suk-Hwan Yoon*, Suk-Kwon Yoon** and Woo-Jung Kim

Department of Food Science and Technology, Sejong University,

*Nong-Shim Research and Development Center

**Department of Food and Nutrition, Dongduck Women's University

Abstract

Optimal substrates and reaction conditions were studied to develop boiled or roasted meat flavor by Maillard reaction under a model system. Sugars for the reactions were xylose, ribose, glucose, lactose, maltose, and sucrose. Amino acids were cystine, cysteine, methionine, lysine, and glycine as the reaction substrates. The reacted solutions were measured their absorbances at 278 nm and 420 nm and were evaluated their sensory properties. Except cysteine, the pentose mixtures with all of the four amino acids showed a faster reaction rate than those mixtures with hexose or disaccharides. pH was decreased rapidly until 8 hours and then changed a little thereafter. Sensory evaluation showed that cystine-lactose or cystine-xylose from single substrate and cystine-lactose-maltose, and cystine-lactose-xylose from mixed substrates reacted at 100°C for 16 or 20 hours were found to be close to boiled or roasted meat flavor. The volatile compounds from the four selected sugar-amino acid solutions by GC/MS were 8 hydrocarbons, 10 aldehydes, 6 ketones, 7 alcohols, 2 aromatics (benzene), 1 ester, 4 furans, 1 base and 5 sulfur compounds.

Key words: meat-like flavor, maillard reaction, model system

서 론

조리한 육류는 우리의 식단에서 영양적으로 중요한 위치를 차지할 뿐만 아니라 육류 특유의 풍미로 어느 나라에서나 선호하는 중요한 식품이다. 오래전부터 조리시 육류의 향미성분의 생성을 이해하기 위하여 Maillard 반응^(1,2)과 반응기작⁽³⁾에 관한 연구가 많이 이루어져 있다.

Meat flavor의 합성을 위하여 식품 성분간의 여러 반응 중 Maillard 반응이 대표적으로 연구되어 왔다. Maillard 반응의 주 기질인 당과 아미노산은 반응 과정 중 pyrazine, oxazoles, thiophenes, thiazoles 그리고 다른 heterocyclic sulfur 화합물 등과 같은 meat flavor

에 기여하는 향미 물질^(4,5)이 생성된다. 따라서 amino 화합물과 carbonyl 화합물의 종류와 침가비율, pH, 가열온도에 따른 Maillard 반응 속도 연구^(6,7) 그리고 반응 영향 인자^(8,9)에 대한 많은 연구가 주로 이루어 졌으며 model system을 통한 Maillard 반응 생성물 중 휘발성분의 분석⁽¹⁰⁾ 및 향산화⁽¹¹⁾의 측정⁽¹¹⁾, meat flavor 생성에 중요한 수용성 전구물질의 확인⁽¹²⁾ 등 다양한 연구가 보고되었다.

그러나 이들 연구 중 대부분이 휘발성분 분석에 치중되어 있고 한가지 혹은 몇가지 환원당과 반응한 아미노산의 반응속도의 비교^(13,14)와 특정 조건에서의 일부 아미노산과 환원당의 반응^(16,17)을 다루었을 뿐 meat flavor 생성에 기여가 큰 아미노산들과 5탄당, 6탄당, 이당류 등 당을 model system에서 상호 반응 시키면서 반응 속도의 비교와 함께 향미의 관능적 특성을 비교한 보고는 미흡하다.

그리하여 본 연구에서는 meat flavor 생성에 관계가 많다고 보고된 몇 가지 아미노산들과 환원당들을⁽¹³⁻¹⁵⁾ 중심으로 model system 하에서 Maillard 반응을 시키면서 meat flavor에 가장 근접한 기질과 반응 조건을 찾기 위하여 관능적 특성과 반응속도 및 휘발성 성분을 비교하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서 사용한 아미노산은 L-cystine, L-cysteine · HCl, DL-methionine, L-lysine · HCl, L-glycine, L-alanine이었으며 당은 glucose, fructose, xylose, ribose, lactose, maltose, sucrose로 이들은 모두 Sigma사의 제품으로 일급 시약이었다.

반응액의 제조

당과 아미노산을 한가지씩 반응시킨 단독 기질에 의한 반응액의 제조는 0.2 M 아미노산과 0.2 M 당이 함유된 혼합 용액을 10 mL씩 취하여 50 mL의 뚜껑이 있는 시험관에 넣은 다음 100°C의 항온수조에서 20시간 까지 가열한 다음 흐르는 수돗물로 급히 냉각하였다.

혼합기질의 반응액 제조는 단독기질 실험에서 선정된 당 또는 아미노산 2개에 1개의 아미노산이나 당을 반응시킨 것으로 당과 아미노산의 비율을 0.2 M : 0.2 M로 하였다. 단독 기질 실험에서 cystine, lactose, xylose가 선정되었으며 이를 사용한 2개의 아미노산과 1개의 당 반응은 0.1 M cystine에 0.1 M의 cysteine · HCl, methionine, lysine · HCl, glycine, alanine을 혼합한 아미노산 액에 0.2 M lactose 또는 0.2 M xylose와 반응시켰다. 한편 2개의 당과 1개의 아미노산 반응은 0.1 M lactose에 0.1 M의 xylose, ribose, glucose, fructose, maltose, sucrose를 각각 첨가한 당혼합액에 0.2 M cystine을 반응시켰다.

흡광도 및 pH의 측정

Model system에 의해 제조된 반응액은 반응 시간(4, 8, 12, 16, 20시간)별로 냉각한 후 원심분리 하여 0.1~1.0 범위내에서 흡광도를 측정할 수 있도록 희석하였다. 희석액은 Spectrophotometer (Spectronic 20D와 21D, Milton Roy Co., U.S.A.)를 사용하여 갈색색소 측정 범위인 420 nm와 pyrazine 측정 파장인 278 nm에서 흡광도를 측정하였다. 반응 속도는 시간당 측정된 반응액의 흡광도(420 nm, 278 nm)의 차이로 계산하였으며 반응 속도 상수 k ($\Delta \text{absorbance hr}^{-1}$)로 나타

내었다. 반응 중 pH 변화는 pH meter (Model DP-215M, Digital pH/ion meter)를 사용하여 측정하였다.

관능적 특성 측정

여러 가지의 아미노산과 당을 달리한 Maillard 반응 중 생성된 반응액들의 향미 특성은 단맛, 야채삶은 맛, 쇠고기 끓인 맛과 구운 맛, 탄맛, 느끼한 맛 등에 대하여 각 특성의 강도를 훈련된 1명의 검사원으로 하여 금 단일 시료법⁽¹⁶⁾으로 평가하게 하였다. 단일 시료법으로 평가한 각 특성의 강도는 (+)기호의 숫자로 약하다는 (+), 보통은 (++), 강하다는 (++++)으로 표시하여 비교하였다. 또한 단일 시료법의 관능검사 결과에서 선정된 반응 조건으로 제조한 반응액의 끓인 쇠고기와 구운 쇠고기의 향미특성은 16명의 대학원생을 선발하여 훈련시킨 다음 고기맛의 근접 정도를 순위법으로 판정하게 하였다. 각 시료간의 검사는 중류수로 입안을 행군 후 다음 시료의 맛을 보게 하였고 시료의 온도는 45~50°C이었다. 순위법으로 얻은 결과의 유의성 검정은 Basker의 통계표를 이용하여 평가하였다.

향기 성분의 분석

향기 성분의 추출은 adsorbent material인 Tenex인 purge and trap concentrator (Tekmar LSC 2000) 장치를 사용하였다. 장치 조건은 purge time이 15분이었고 desorb는 180°C에서 3분 행하였으며 injection은 180°C에서 2분, baking은 200°C에서 10분 한 다음 GC/MS 시료로 사용하였다.

선정된 몇 가지 기질의 향기 성분을 비교하고자 GC/MS (HP 5971 series, Hewlett Packard Co., U.S.A.)를 사용하였고 capillary column은 DB-5 (60 m × 0.32 mm i.d. × 0.20 μm thickness)를 사용하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 200°C이었고 oven은 초기 온도 36°C에서 3°C/min의 속도로 200°C까지 승온하여 사용하였다. Carrier gas로는 helium, ionization voltage는 70 eV, ion source 온도는 200°C의 조건에서 실시하였다. 또한 GC/MS chromatogram의 peak는 Wiley/NBS library의 mass spectrum과 비교하여 제시하였다.

결과 및 고찰

단독기질 반응액의 흡광도 및 pH의 변화

아미노산과 당을 한가지씩 혼합한 단독기질 반응액의 갈색도 및 pyrazine 생성을 측정하여 시간 당 변화되는 흡광도의 증가로서 반응속도를 계산하였다. 흡

Table 1. Reaction rate constant (k (Δ absorbance hr^{-1})) of various substrates of 0.2 M amino acids and 0.2 M sugars measured at 420 nm during Maillard reaction at 100°C for 20 hr

Sugars \ Amino acids	Cystine	Cysteine · HCl	Methionine	Lysine · HCl	Glycine
Glucose	0.029	0.077	0.325	0.501	0.223
Fructose	0.049	2.555	0.189	0.441	0.388
Xylose	0.069	0.194	0.507	2.487	0.896
Ribose	0.183	0.897	0.848	2.895	1.910
Maltose	0.016	0.262	0.132	0.176	0.127
Lactose	0.022	0.272	0.169	0.178	0.127
Sucrose	0.049	5.561	0.118	0.223	0.073

Table 2. Reaction rate constant (k (Δ absorbance hr^{-1})) of various substrates of 0.2 M amino acids and 0.2 M sugars measured at 278 nm during Maillard reaction at 100°C for 20 hr

Sugars \ Amino acids	Cystine	Cysteine · HCl	Methionine	Lysine · HCl	Glycine
Glucose	0.616	0.661	3.304	3.292	0.983
Fructose	1.016	16.45	2.077	3.075	2.605
Xylose	2.004	3.293	10.45	10.66	5.177
Ribose	2.645	7.174	8.245	18.44	9.235
Maltose	0.223	1.523	1.722	1.655	0.932
Lactose	0.243	1.537	1.549	1.640	0.850
Sucrose	0.670	15.80	0.787	1.668	0.811

광도의 증가는 반응 시간에 따라 직선적인 관계를 보였으며 반응 속도 상수는 이 직선의 기울기로부터 구하였다. 그 결과(Table 1과 2) cysteine · HCl과 sucrose 가 반응 시 5.561로 가장 높은 반응 속도 상수를 보였고 cysteine · HCl을 제외한 4개의 아미노산과의 반응에서는 대체로 5탄당, 6탄당, 이당류의 순으로 높은 반응 속도 상수를 나타내었다. 또한 가장 빠른 반응

속도를 보인 5탄당 중 ribose를 기준으로 갈색도 결과에서 아미노산간의 반응 속도 상수를 비교해 보면 lysine · HCl과 glycine이 2.895와 1.910으로 비교적 높은 편이었다. 이는 pyrazine 생성의 경우도 마찬가지였으며 lysine · HCl과 glycine이외의 다른 아미노산은 methionine > cysteine · HCl > cystine의 순으로 높은 반응 속도 상수를 나타내었다.

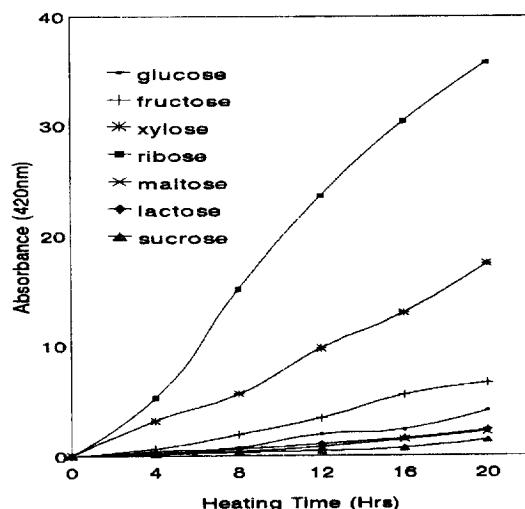


Fig. 1. Changes of absorbance in the mixtures of 0.2 M glycine and 0.2 M sugars during Maillard reaction at 100°C.

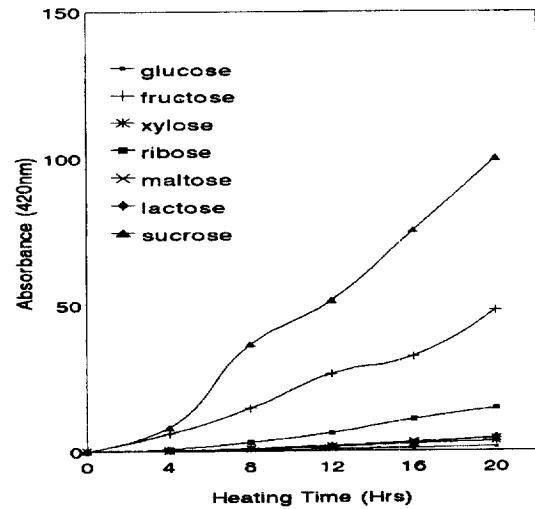


Fig. 2. Changes of absorbance in the mixtures of 0.2 M cysteine-HCl and 0.2 M sugars during Maillard reaction at 100°C.

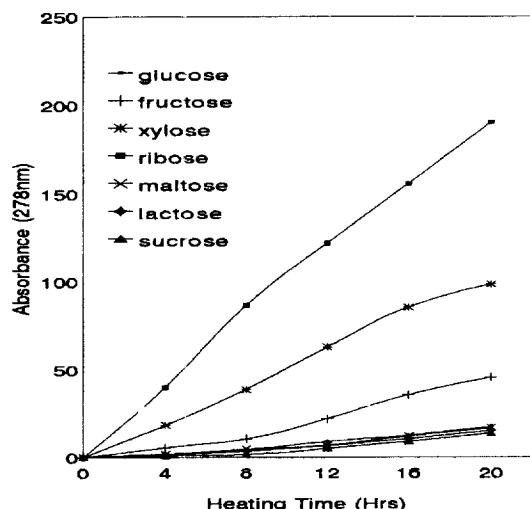


Fig. 3. Changes of absorbance in the mixtures of 0.2 M glycine and 0.2 M sugars during Maillard reaction at 100°C.

Glycine과 cysteine · HCl을 각각 7개의 당과 반응하여 갈색도와 pyrazine 생성을 측정한 결과는 Fig. 1~4와 같다. Glycine과 반응하는 당들의 반응 정도는 ribose와 xylose가 다른 당보다 비교적 높게 나타났으며, cysteine · HCl과는 sucrose가 가장 높은 갈색도를 보여주었다. Pyrazine 생성은 전반적으로 갈색물질 형성과 유사한 경향을 나타내었고 ribose가 glucose 보다 높은 pyrazine 생성을 보였다. Koehler와 Odell⁽¹⁹⁾은 아미노산을 5탄당과 6탄당으로 반응시 생성되는 pyrazine의 종

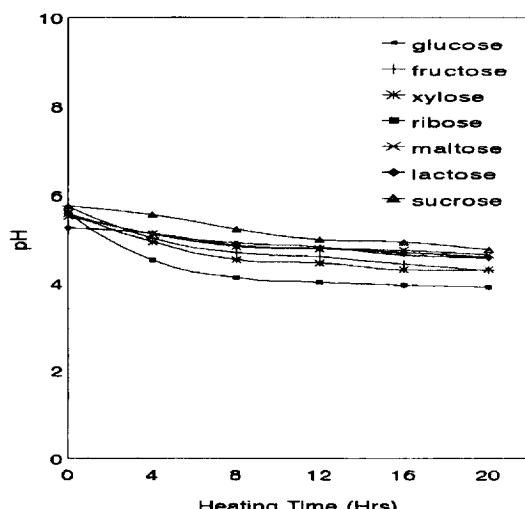


Fig. 5. Changes of pH in the mixtures of 0.2 M glycine and 0.2 M sugars during Maillard reaction at 100°C.

류가 달라 이들의 반응 정도를 비교하기가 어렵다고 한 반면 Shibamoto와 Bernhard⁽²⁰⁾는 5탄당이 더 많은 pyrazine 생성을 보였다고 하여 본 실험과 유사한 결과를 나타내었다.

한편 Fig. 5은 glycine과의 반응에서 반응시간별 pH에 대한 결과로 반응 8시간까지 모든 처리구의 pH 가 감소하였으나 12시간부터는 거의 일정한 경향을 보였다. 당류와 cysteine · HCl과의 반응(Fig. 6)은 초기 pH가 1.7이었고 sucrose와의 반응은 20시간에서

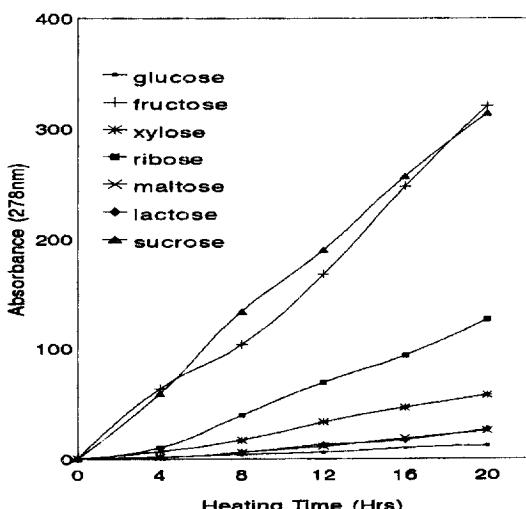


Fig. 4. Changes of absorbance in the mixtures of 0.2 M cysteine-HCl and 0.2 M sugars during Maillard reaction at 100°C.

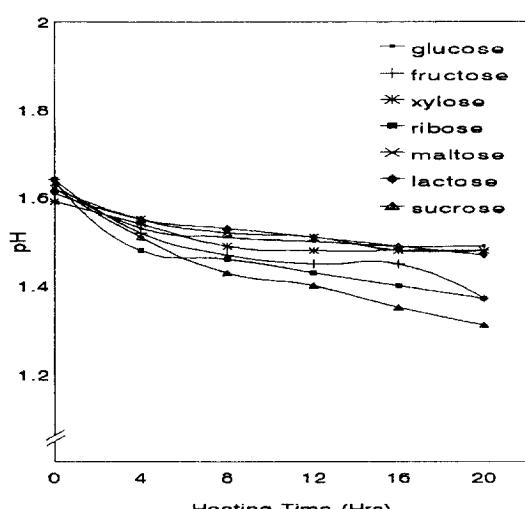


Fig. 6. Changes of pH in the mixtures of 0.2 M cysteine-HCl and 0.2 M sugars during Maillard reaction at 100°C.

pH 1.31을 나타낸 반면 fructose와 ribose는 1.37, lactose와 maltose 및 glucose는 1.50정도로서 대체로 반응속도가 빠른 당일수록 낮은 pH를 나타내었다.

단독기질의 관능적 특성 및 기질의 선정

단독기질 반응액의 관능적 특성은 반응 기질의 종류와 반응 시간에 따라 향미에 차이가 있었으며, 반응 16시간과 20시간에 대한 향미의 강도를 평가한 결과는 Table 3~6과 같다. 전반적으로 반응 기질의 종류별 관능적 특성은 당 보다는 아미노산에 의해 특징적인 향미가 존재하였다. 함황 아미노산인 cystine, cysteine

· HCl, methionine은 모두 황내가 존재하였는데, Sheldon과 Shibamoto⁽¹⁶⁾의 보고처럼 cystine과 cysteine · HCl이 반응 초기에 황내가 심하지만 반응이 진행될수록 meat flavor와 같은 향을 낸다고 하여 본 실험과 유사한 결과를 나타내었다. 특히, methionine의 경우는 Hsieh⁽²¹⁾가 methionine과 glucose를 100°C에서 반응시 꽂인 감자내가 난다고 하였으나 El-Ode 등⁽²²⁾은 같은 온도에서 methionine을 glucose와 반응할 때 익은 배추내가 나고 sucrose와는 익은 배추내가 심하다고 한 것처럼 본 실험에서도 당의 종류에 따라 감자 삶은내나 야채 삶은내를 내어 차이를 보였다. Lysine · HCl

Table 3. The Odor characteristics of sugar-amino acid solution after Maillard reaction at 100°C for 16 hr

Amino acids	Sugars	Odor						Similarity	
		Sweety	Boiled vegetable	Boiled meat	Roasted meat	Sulfuric pungent	Oily	Burnt sugar	Boiled meat
Cystine	Glucose			+		++			+
	Fructose								
	Xylose				+++				+++
	Ribose				+				+
	Lactose	+		+			+		
	Maltose	+				++			
	Sucrose		+						+
Cysteine · HCl	Glucose	+	+						+
	Fructose							++	
	Xylose			+++	+	+	+		+++
	Ribose			+		+	+		+
	Lactose			+		++			+
	Maltose		+			++			
	Sucrose	+					++++		+
Methionine	Glucose		+++	+			+		
	Fructose	+	++						
	Xylose		+			+			
	Ribose		+			+		++	
	Lactose		+++						
	Maltose		+++						
	Sucrose	++	++						
Lysine · HCl	Glucose								
	Fructose								
	Xylose				++		++		
	Ribose				++		+++		
	Lactose								
	Maltose								
	Sucrose	+					+		
Glycine	Glucose	+							
	Fructose								
	Xylose							+	
	Ribose							++	
	Lactose								
	Maltose								
	Sucrose	++							

Symbols mean odor intensity

+: weak, +++: moderate, +++++: strong

Table 4. The Taste characteristics of sugar-amino acid solution after Maillard reaction at 100°C for 16 hr

Amino acids	Sugars	Taste							Similarity	
		Sweety	Boiled vegetable	Boiled meat	Roasted meat	Umami	Oily	Burnt sugar	Boiled meat	Roasted meat
Cystine	Glucose	+		+		+			+	
	Fructose		+							+++
	Xylose			+++	+					+
	Ribose									
	Lactose	+		+			++		+	
	Maltose		+							
	Sucrose	++				+	+			
Cysteine · HCl	Glucose	+		+						
	Fructose							++		
	Xylose			+++	++			+		+++
	Ribose			+	+			+		+
	Lactose	+		+			+		+	
	Maltose	+								
	Sucrose						+	++++		
Methionine	Glucose	+	+				+			
	Fructose	++					+			
	Xylose				+	+				
	Ribose				+			++		
	Lactose	+	+		++	++				
	Maltose	+	++		+++	++				
	Sucrose	+++			++	+++				
Lysine · HCl	Glucose						+			
	Fructose	++				+	+			
	Xylose	+				+		++		
	Ribose				+			+++		
	Lactose	+	+		+	++				
	Maltose	+	+		+	++				
	Sucrose	+++			++	+++				
Glycine	Glucose	++						+		
	Fructose	+						+		
	Xylose							+		
	Ribose							++		
	Lactose	+						+		
	Maltose	+						+		
	Sucrose	++						+		

Symbols mean taste intensity

+: weak, +++: moderate, +++++: strong

과 glycine의 경우에는 반응하는 당의 종류에 상관없이 특징적인 냄새는 없었으나 반응시간이 증가함에 따라 glycine의 경우는 카라멜향과 함께 탄맛이 점점 강하게 느껴졌다.

관능적 특성으로 검토한 단독 기질의 선정은 끓인 고기 향미와 구운 고기 향미에 대한 균접도로 평가하였으며 lysine · HCl과 glycine 및 methionine은 고기향과는 상당한 거리가 있었다. Cysteine · HCl의 경우는 고기향에 매우 상당히 균접하였으나 반응 후 NaOH를 사용한 중화로 고기향의 변화, 짠맛의 생성이 오히려 좋지 않은 영향을 미쳤다. 따라서 고기 향미에 대한 균

접도가 우수한 아미노산인 cystine이 가장 적당하였다. 선정된 cystine과 lactose와의 반응액은 끓인 고기 향미에 근접하였고 구운 고기 향미에는 xylose와의 반응액이 가장 근접하였다. 또한 선정된 기질에 대한 적절한 반응조건은 100°C로 가열시 cystine과 lactose는 20시간을 선정하였고, cystine과 xylose의 경우는 탄맛이 적으며 구운 고기내와 맛이 강한 16시간으로 선정하였다.

혼합기질 반응액의 흡광도와 pH의 변화

단독기질에서 선정된 cystine과 lactose, xylose를 중심으로 아미노산과 당 중에서 한가지 기질 만을 혼합

Table 5. The Odor characteristics of sugar-amino acid solution after Maillard reaction at 100°C for 20 hr

Amino acids	Sugars	Odor						Similarity	
		Sweety	Boiled vegetable	Boiled meat	Roasted meat	Sulfuric pungent	Oily	Burnt sugar	Boiled meat
Cystine	Glucose			++		+	+		+
	Fructose		+			+			
	Xylose				+++			+	++
	Ribose				+			+	+
	Lactose	+		++			++		+
	Maltose	+		+		++			
	Sucrose		++					+	
Cysteine · HCl	Glucose	+		++		+			+
	Fructose					+		+++	
	Xylose				++	+		+	++
	Ribose				+	++		++	+
	Lactose	+		++		+			+
	Maltose	+	++						
	Sucrose	+				+	+++++	+	
Methionine	Glucose	+	++			+	++	+	
	Fructose	++	+				+		
	Xylose					++		+	
	Ribose					++		+++	
	Lactose	+	++				+		
	Maltose	+	++				+		
	Sucrose	+++	+	+					
Lysine · HCl	Glucose	+					+	+	
	Fructose							+	
	Xylose					+++	+	+++	
	Ribose					+++		++++	
	Lactose	+				+	+		
	Maltose	+	+			++	++		
	Sucrose	++		+			+		
Glycine	Glucose	++							
	Fructose							+	
	Xylose							++	
	Ribose		+				+		+++
	Lactose	+							
	Maltose	+	++						
	Sucrose	+++	+						

Symbols mean odor intensity

+: weak, ++: moderate, +++: strong

하여 제조한 혼합기질 반응액의 반응 시간별 흡광도와 pH 변화를 향미 특성과 비교하여 정리한 것은 각각 Table 7과 같다.

아미노산 혼합에 의한 420 nm와 278 nm에서의 흡광도의 변화는 대체로 당 종류에 관계없이 cystine에 cysteine · HCl을 혼합하였을 때 가장 높은 흡광도를 나타내었으나 methionine과 혼합한 경우에는 낮은 값을 보였다. 또한 반응액의 pH는 cystine과 cysteine · HCl을 혼합하여 lactose와 반응시 대체로 pH 3.76~3.87이었으며 xylose와 반응한 경우는 pH 3.28~3.53의 낮은 pH 범위를 보여 주었다.

당 혼합액과 cystine을 반응한 액의 흡광도 변화는 전반적으로 아미노산 혼합보다 낮은 수치를 보였고 ribose가 혼합되었을 때는 가장 높은 흡광도를 나타낸 반면 이당류와 혼합하였을 때는 흡광도가 낮게 나타났다. 또한 당 혼합액의 pH는 아미노산 혼합과 마찬가지로 lactose에 나머지 당을 혼합하여 cystine과 반응한 것이 xylose를 혼합한 것보다 높은 pH를 나타내어 대체로 pH 3.50이었다.

혼합기질의 관능적 특성 및 기질의 선정

혼합기질 반응액 중 cystine에 각각의 아미노산을

Table 6. The Taste characteristics of sugar-amino acid solution after Maillard reaction at 100°C for 20 hr

Amino acids	Sugars	Taste						Similarity	
		Sweety	Boiled vegetable	Boiled meat	Roasted meat	Umami	Oily	Burnt sugar	Boiled meat
Cystine	Glucose	++		++		+			+
	Fructose		+						
	Xylose				++	+			++
	Ribose							+	
	Lactose	++		++			+++		++
	Maltose		++	+					
	Sucrose	+++				+	++		
Cysteine · HCl	Glucose	+		++		+	+		
	Fructose							+++	
	Xylose				++	+	+	+	++
	Ribose							++	
	Lactose	++		++			++	+	+
	Maltose	++		+			+		
	Sucrose						++	+++++	
Methionine	Glucose		++					+	
	Fructose	+	+						
	Xylose	+			+			+	
	Ribose	+			+			+++	
	Lactose	++			++	+			
	Maltose		+++		+++	+			
	Sucrose	++	+		++	++			
Lysine · HCl	Glucose							+	
	Fructose	+						+	
	Xylose							+++	
	Ribose							++++	
	Lactose		+					+	
	Maltose		+					+	
	Sucrose	++			++	++			
Glycine	Glucose	+++			+	+			
	Fructose	++						+	
	Xylose	+						++	
	Ribose	+						+++	
	Lactose	++					+		
	Maltose	++							
	Sucrose	+++							

Symbols mean taste intensity

+: weak, ++: moderate, +++: strong

혼합하여 lactose와는 20시간, xylose와는 16시간 가열한 반응액에 대한 관능적 특성은 단독기질의 경우와 마찬가지로 혼합된 아미노산의 종류에 따라 차이를 나타내었다. 단독 반응시 야채 삶은내가 강했던 methionine은 cystine과 혼합했을 때에도 그 강도는 약해졌으나 같은 향미가 존재하였다. Cystine과 혼합시 구운 고기 향이 가장 강했던 아미노산은 cysteine · HCl이었으나 중화로 향의 변화와 짠맛이 문제가 되었으며, lysine · HCl이나 glycine을 혼합한 경우는 고기 맛과 차이가 있었다. 또한 함황 아미노산과 가열시 황내를 적게하고 meat flavor에 기여도가 높다고 한

Hsieh⁽²¹⁾의 보고처럼 alanine과의 혼합은 향과 맛을 모두 고려해 볼 때 cystine과 혼합한 아미노산 혼합기질 중 가장 고기맛에 근접하였다.

한편, 당 혼합은 Lactose에 나머지 당류(glucose, fructose, maltose, sucrose, xylose, ribose)를 혼합하고 cystine과 20시간 반응하였으며, xylose에도 같은 방법으로 혼합한 후 16시간 반응하였다. 끓인 고기 향미에 근접한 당 혼합 반응액은 lactose에 maltose와 glucose를 각각 혼합한 것이었으나 향과 맛 모두에서 lactose에 maltose를 혼합한 것이 더욱 우수하였다. 또한 구운 고기 향에서는 lactose와 xylose 모두 ribose와의 혼

Table 7. Absorbance, pH and flavor characteristics of two amino acids-one sugar and two sugars-one amino acid solution after Maillard reaction at 100°C for 16 or 20 hr

Substrates	Reaction time	Absorbance		pH	Flavor			
		420 nm	278 nm		Boiled meat	Roasted meat	Burnt sugar	Acidic
Lactose	Cystine+Cysteine · HCl	20 hr	2.80	25.10	1.76	+++	+++	++
	Cystine+Methionine	"	0.30	5.31	3.81	+	+	
	Cystine+Lysine · HCl	"	0.70	6.18	3.78	+	+	
	Cystine+Glycine	"	0.80	7.35	3.87	++	+	+
	Cystine+Alanine	"	0.70	6.90	3.76	+++	++++	+
Xylose	Cystine+Cysteine · HCl	16 hr	3.40	46.35	1.73	++	+++	+++
	Cystine+Methionine	"	2.50	57.95	3.42	+	++	++
	Cystine+Lysine · HCl	"	3.40	61.80	3.28	+	++	+++
	Cystine+Glycine	"	2.50	23.25	3.58	++	++	+
	Cystine+Alanine	"	2.40	24.97	3.53	++	++++	++
Cystine	Lactose+Glucose	20 hr	0.45	4.85	3.55	+++	+	
	Lactose+Fructose	"	1.00	8.00	3.55	++	+	
	Lactose+Xylose	"	1.10	12.00	3.26	++	+++	+
	Lactose+Ribose	"	1.95	25.50	3.05	+++	++	++
	Lactose+Mltose	"	0.45	3.25	3.54	++++		
Cystine	Lactose+Sucrose	"	0.83	8.45	3.52	++		
	Xylose+Glucose	16 hr	1.30	24.80	3.28	++	++	+
	Xylose+Fructose	"	0.40	9.39	3.25	+	++	+
	Xylose+Ribose	"	1.45	14.85	3.03	+	+++	++
	Xylose+Lactose	"	0.45	8.79	3.26	+++	++	+
	Xylose+Maltose	"	0.35	9.30	3.27	+++	++	+
	Xylose+Sucrose	"	0.50	13.29	3.26	++	+	+

Symbols mean flavor intensity

+: weak, +++: moderate, +++++: strong

Table 8. Similarity to the meat flavor of sugar-amino acid solution in ranking test

	Solution			
	A	B	C	D
Boiled meat flavor	26 ^a	42 ^{ab}	52 ^b	32 ^a
Roasted meat flavor	57 ^{bc}	26 ^a	29 ^{ab}	45 ^b

^{a-c}Means in the same column with different superscript significantly different ($P<0.05$).

A: 0.2 M cystine and 0.1 M lactose and 0.1 M maltose heated at 100°C for 20 hr.

B: 0.2 M cystine and 0.1 M lactose and 0.1 M xylose heated at 100°C for 20 hr.

C: 0.1 M cystine and 0.1 M alanine and 0.2 M xylose heated at 100°C for 16 hr.

D: 0.1 M cystine and 0.1 M alanine and 0.2 M lactose heated at 100°C for 20 hr.

(cystine에 alanine을 혼합하여 lactose나 xylose로 각각 반응한 것)과 당 혼합 반응액(lactose에 maltose나 xylose를 혼합하여 cystine과 반응한 것)에 대한 기호도 검사를 한 결과는 Table 8과 같다. 제시된 4가지 반응액 중 cystine에 lactose와 maltose를 혼합한 것이 5%에서 유의성이 있으며 가장 낮은 순위를 보여 끓인 고기 향미에 가장 균접한 기질로 선정하였다. 또한 lactose에 xylose나 maltose를 혼합하여 cystine과 반응한 액이 모두 5%에서 유의적인 차이를 나타내었으나 lactose에 xylose를 혼합한 당 혼합액이 구운 고기 향미에 가장 균접한 기질로 선정되었다.

선정된 반응 조건별 향기 성분의 분석

위의 실험 결과 meat flavor에 가장 균접했던 최종 선정기질 중 단독기질은 0.2 M cystine에 0.2 M lactose나 0.2 M xylose를 100°C에서 각각 20시간, 16시간 반응시킨 것이었다. 또한 혼합기질로 선정된 것은 당 혼합액으로 0.1 M lactose에 0.1 M maltose나 0.1 M xylose를 각각 혼합한 다음 0.2 M cystine과 20시간 반응한 액이었다. 단독 및 혼합 실험을 통하여 최종적

향액이 가장 강한 강도를 나타내었으나 맛에서는 ribose와의 혼합액보다 탄맛이나 신맛이 적은 lactose에 xylose를 혼합한 액이 구운 고기 향미에 대한 전체적인 균접도가 가장 가까운 것으로 평가되었다.

따라서 혼합기질 반응액의 최종적인 기질 선정을 위하여 고기 향미에 균접한 아미노산 혼합 반응액

으로 선정된 4개 반응액의 항기 성분을 GC/MS로 분석한 결과는 Fig. 7 및 Table 9에 나타내었다.

Total ion chromatogram 결과(Fig. 7)에서 머무름 시

간이 30분 사이에 lactose에 xylose를 혼합한 액이 가장 많은 peak 출현을 보였으며, 본 실험에서 얻은 4가지 반응액의 휘발성 항기 성분에 대한 분포는 hy-

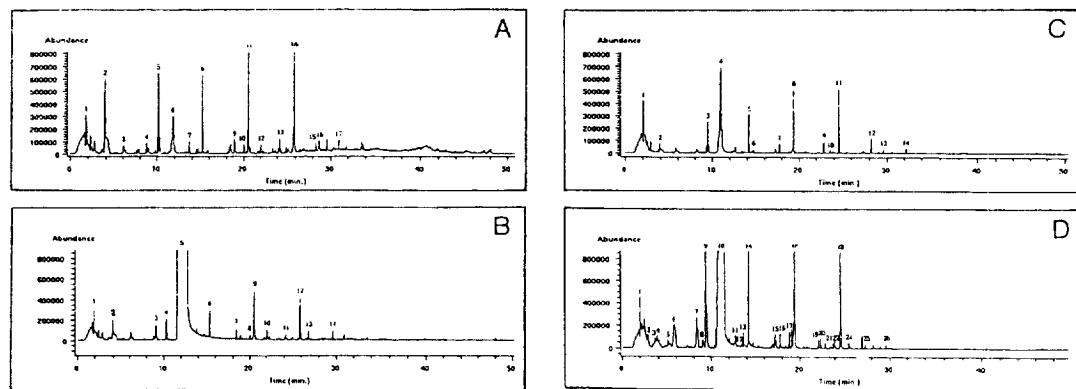


Fig. 7. Total ion chromatogram of volatile components of Maillard reaction solution (A, B, C and D). A: 0.2 M cystine and 0.2 M lactose heated at 100°C, 20 hr. B: 0.2 M cystine and 0.2 M xylose heated at 100°C, 16 hr. C: 0.2 M cystine and 1.0 M lactose and 0.1 M maltose heated at 100°C, 20 hr. D: 0.2 M cystine and 0.1 M lactose and 0.1 M xylose heated at 100°C, 20 hr.

Table 9. Volatile constituents of cystine-one sugar and cystine-two sugar solution after Maillard reaction at 100°C for 16 or 20 hr

Compounds	A	B	C	D	Compounds	A	B	C	D
Hydrocarbons									
1-Octene				P ₈	Alcohols				P ₁₁
1-Chloroheptane				P ₁₅	1-Hexanol				P ₁₆
2, 6, 8-Trimethyl decane	P ₇				1-Heptanol	P ₉		P ₇	
1-Chlorooctane			P ₉		2-Ethyl-1-hexanol			P ₁₀	
1-Limonene	P ₁₂			P ₂₀	1-Octanol	P ₁₃	P ₁₁		P ₂₁
2, 4-Nonadiene			P ₁₂		2-Ethyl-1-decanol	P ₁₇			P ₂₅
2, 6-Nonadiene	P ₁₅				1-Dodecanol				P ₁₄
2-Methyl-4, 5-nonadiene				P ₂₄	2-Tetradecanol				
Aldehydes					Aromatics				
Acetaldehyde	P ₁	P ₁	P ₁	P ₁	Methyl benzene	P ₄			
3-Methyl butanal				P ₆	1, 3-Dimethyl benzene	P ₇			
Pentanal	P ₃				Ketones				
Hexanal	P ₅	P ₄	P ₃	P ₉	2-Pentanone				P ₄
Heptanal	P ₈	P ₆	P ₅	P ₁₄	1-Heptanone				P ₁₂
Octanal	P ₁₁		P ₈	P ₁₈	2-Heptanone				P ₁₃
Nonanal	P ₁₄	P ₁₂	P ₁₁	P ₂₃	5-Methyl-spiro[3,4]	P _x			
Decanal		P ₁₄		P ₂₆	octan-1-one				
Dodecanal			P ₁₃		2-Nonanone				P ₂₂
2-Nonenal	P ₁₆				3-Nonanone			P ₁₀	
Furans					Sulfur compounds				
3-Methyl furan				P ₃	Thiourea				P ₂
2-Furan carboxaldehyde	P ₆	P ₅	P ₄	P ₁₀	Thiophene				P ₅
(2-Furfural)					3-Methyl thiophene	P ₃			P ₇
2-(Furanyl) ethanone				P ₆	2-Thiophencarboxaldehyde	P ₄			
2-Pentyl furan	P ₁₀			P ₁₇	2-Formyl-5-methyl thiophene	P ₁₃			
Ester					Base				
Ethyl acetate	P ₂	P ₂	P ₂		N-propenyl-2-propen				P ₁₉
					-1-amine				

P correspond to peak numbers showed in total ion chromatogram (Fig. 7) of four solutions (A, B, C and D) of Maillard reaction.

drocarbon류 8종, aldehyde류 10종, ketone류 6종, alcohol류 7종, aromatics (benzene)류 2종, ester류 1종, furan류 4종, base류 1종, sulfur compound류 5종을 확인할 수 있었다.

쇠고기에서 대부분 발견되는 hydrocarbon류는 단독 기질 반응액보다 구운 고기 향미에 근접도가 높았던 lactose와 xylose 혼합 반응액에서 많은 양을 나타내었다. 또한 삶은 고기 향미에 가까운 cystine에 lactose와 maltose를 혼합하여 가열한 반응액은 hydrocarbon류 외에도 aldehyde류, furan류가 다수 존재하였다. Cystine과 반응시 구운 고기 향미에 근접한 기질인 xylose 반응액 및 lactose와 xylose 혼합 반응액은 고기 향미 생성에 큰 역할을 한다고 알려진 함황 물질이 다수 존재하였다. 발견된 황화합물의 대부분은 조리된 고기 냄새에 있다고 알려진 thiopenes⁽²³⁾었으며, 쇠고기 성분 중의 3-methyl thiopene와 2-thiopene carboxaldehyde 이외에 2-formyl 유도체도 존재하였다. Cystine과 xylose만을 반응한 액과 lactose에 xylose를 혼합하여 반응한 액을 비교하면 구운 쇠고기와 닭고기 향미에서 발견되는 ketone류가 많이 존재하여⁽²⁴⁾ cystine에 xylose만을 반응한 액보다 더욱 구운 고기 향미에 근접하다는 관능적 평가와 일치하는 결과를 나타내었다.

Ketone 화합물 중에는 2-heptanone이나 2-nonanone이 존재하였고, furan 화합물에서는 3-methylfuran과 2-pentylfuran^(o) 존재하였다. 특히 amadori 생성물의 deamination이나 dehydration에 의해 생성되는 2-furfural은 모든 반응액에 존재하였으며, 고기 향기에 주성분은 아니지만 함황화합물과 함께 존재시 고기의 향기에 기여한다는 보고⁽²⁵⁾처럼 함황화합물이 존재했던 xylose와의 반응액에서 고기 향미 부여에 더욱 효과적이었을 것으로 사료된다.

끓인 고기에서의 휘발성 성분을 분석한 Harai 등⁽²⁶⁾과 D-glucose-hydrogen sulfide-ammonia-water model system에서 반응 혼합물의 주된 향기성분이 heterocyclic 화합물이라고 한 Shibamoto⁽⁵⁾의 결과와 비교해 볼 때 본 실험 결과 제조된 4가지 반응액의 향기 성분 중 동정된 화합물들이 meat flavor에 생성에 기여하는 화합물들임을 확인할 수 있었다.

요 약

본 연구는 meat flavor 생성에 관계가 있는 아미노산과 당으로 구성된 model system에서 Maillard 반응을 시키면서 각각의 기질을 단독 또는 혼합하여 반응

시켜 끓인 혹은 구운 고기 향미에 가장 근접한 반응 기질과 반응 조건을 찾고자 하였다. 반응 중 반응액의 특성은 관능적 특성과 흡광도 및 휘발성 성분을 비교하였고, 검토한 당과 아미노산은 각각 xylose, ribose, glucose, fructose, lactose, maltose, sucrose와 cystine, cysteine · HCl, methionine, lysine · HCl, glycine이었다. 반응 20시간동안 278 nm와 420 nm의 흡광도 변화로 얻은 반응 속도 상수를 비교한 결과, cysteine · HCl을 제외한 4가지 아미노산과 혼합한 5탄당 혼합물이 6탄당이나 이당류와의 혼합물보다 높은 반응 속도 상수를 나타내었다. 또한 반응액의 pH는 반응 8시간까지 감소하다가 거의 일정한 값을 유지하였고, 반응 속도가 빨랐던 아미노산과 당 혼합물이 더욱 낮은 pH를 나타내었다. 끓인 고기와 구운 고기 향미에 근접하였던 단독 기질로는 100°C에서 0.2 M cystine에 0.2 M lactose를 20시간, 0.2 M cystine에 0.2 M xylose를 16시간 가열한 반응액이었다. 혼합 기질의 경우는 0.1 M lactose와 0.1 M maltose 또는 0.1 M xylose를 혼합한 혼합당액에 0.2 M cystine을 첨가하여 100°C에서 20시간 반응한 액이었다. 선정된 4가지 반응액의 GC/MS에 의한 휘발성 향기 성분은 관능적 결과와 유사하였으며, hydrocarbon류 8종, aldehyde류 10종, ketone류 6종, alcohol류 7종, aromatics (benzene)류 2종, ester류 1종, furan류 4종, base류 1종, sulfur compound류 5종을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 윤총장학회의 장학금 지원에 의하여 수행된 연구결과의 일부로 깊은 사의를 표하는 바이다.

문 현

- Reyes, F.G.R., Poocharoen, B. and Wrolstad, R.E.: Maillard browning reaction of sugar-glycine model systems: Changes in sugar concentration, color and appearance. *J. Food Sci.*, **47**, 1376 (1982)
- Namiki, M. and Hayashi, T.: A new mechanism of the Maillard reaction involving sugar fragmentation and free radical. ACS Symposium series (1983)
- Eichner, K. and Karel, M.: The influence of water content and water activity on the sugar-amino browning reaction in model systems under various conditions. *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 218 (1972)
- Nursten, H.E.: Aroma compounds from the Maillard reaction. In *Developments in food flavours*. Birch, G.G. and Lindley, M.G.(Ed.), Elsevier science publishing Co., p.173 (1986)

5. Shibamoto, T.: Heterocyclic compounds found in cooked meats. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 237 (1980)
6. 전영혜, 김종군, 김우정 : 당의 종류, pH 및 온도가 마이야로 반응속도에 미치는 영향. *한국식품과학회지*, **18**, 55 (1986)
7. Hodge, J.E. and Osman, E.M.: Principle of food science. In *Food Chemistry*, Fennema, O.R. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, p.85 (1976)
8. Pham, C.B. and Cheftel, J.C.: Influence of salts, amino acids and urea on the non-enzymatic browning of the protein-sugar system. *Food Chem.*, **37**, 251 (1990)
9. Franzen, K.L. and Kinsella, J.E.: Parameters affecting the binding of volatile flavor compounds in model food systems. I. Proteins. *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 675 (1974)
10. Godefridus, A.M. and Peer, H.G.: Components contributing to beef flavor. Volatile compounds produced by the reaction of 4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone and its thio analog with hydrogen sulfide. *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 501 (1975)
11. Beckel, R.W. and Waller, G.R.: Antioxidative arginine-xylose Maillard reaction products: Conditions for synthesis. *J. Food Sci.*, **48**, 996 (1983)
12. Wasserman, A.E. and Spinelli, A.M.: Sugar-amino acid interaction in the diffusate of water extract of beef and model systems. *J. Food Sci.*, **35**, 328 (1970)
13. Petriella, C., Chirife, J., Resnik, S.L. and Lozano, R.D.: Correlation between induction time and rate of browning in heated model solutions of glucose and lysine. *J. Food Sci.*, **23**, 415 (1988)
14. Lee, C.M., Sherr, B. and Koh, Y.N.: Evaluation of kinetic parameters for a glucose-lysine Maillard reaction. *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 379 (1984)
15. 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's reaction between different single sugars and glycine and comparison with caramelization browning. *J. Food Sci.*, **52**, 1063 (1987)
16. Sheldon, S.A. and Shibamoto, T.: Volatile compounds produced in L-cysteine/D-glucose model system by sunlight irradiation. *J. Food Sci.*, **53**, 196 (1988)
17. Labuza, T.P. and Massaro, S.A.: Browning and amino acid loss in model total parenteral nutrition solutions. *J. Food Sci.*, **55**, 821 (1990)
18. 순정우, 김우정 : 진조비지 침가에 의한 두부 품질의 변화. *한국식품과학회지*, **17**, 522 (1985) [장전형 : 식품의 기호성과 관능검사, 개문사, 1977]
19. Koehler, P.E., and Odell, G.V.: Factors affecting the formation of pyrazine compounds in sugar-amine reactions. *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 895 (1970)
20. Shibamoto, T. and Bernhard, R.A.: Investigation of pyrazine formation pathways in sugar-ammonia model systems. *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 609 (1977)
21. Hsieh, Y.P.C., Pearson, A.M. and Magee, W.T.: Development of a synthetic meat flavor mixture by using surface response methodology. *J. Food Sci.*, **45**, 1125 (1980)
22. El-Ode, K.E., Dornseifer, T.P., Keith, E.S. and Powers, J.J.: Effects of pH and temperature on the carbonyls and aromas produced in heated amino acid-sugar mixture. *J. Food Sci.*, **31**, 351 (1966)
23. Maga, J.A.: The role of sulfur compounds in food flavor. Part II. Thiophenes. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **6**, 241 (1975)
24. Dwivedi, B.K.: Meat flavor. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **6**, 487 (1975)
25. Evers, W.J., Heisohn, Jr., H.H., Mayers, B.J. and Sanderson, A.: Furans substituted in the three position with sulfur. In *Phenolic, Sulfur and Nitrogen Compounds in Food Flavours*, ACS Symposium Washington, p.184 (1976)
26. Hirai, C., Herz, K.O., Pokory, J. and Chang, S.S.: Isolation and identification of volatile compounds in boiled beef. *J. Food Sci.*, **38**, 393 (1973)

(1997년 1월 31일 접수)