

콩 발효식품에 있어서 페놀물질의 분리와 이의 항산화성

이정수 · 최홍식[†]

부산대학교 식품영양학과

Antioxidative Characteristics of Isolated Crude Phenolics from Soybean Fermented Foods(Doenjang)

Jeong-Soo Lee and Hong-Sik Cheigh[†]

Dept. of Food Science and Nutrition, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

Abstract

Antioxidative characteristics of doenjang(fermented soybean paste) phenolics on the lipid oxidation systems were studied by the determination of the oxidative related activity including lipoxygenase(LOX) inhibition, metal chelating and free radical scavenging of doenjang phenolics. Manlikong variety containing the highest amounts of phenolic compounds among the soybean variety, was used for doenjang processing. Doenjang was prepared by the series of processes including soaking for overnight, cooking for 1hr at 12Lb, first fermentation(3 days at 30±2°C) for the preparation of meju(soybean koji) after inoculation of *Asp. oryzae*, and further fermentation(60 days at 30±2°C) for the ripening after addition of salt 13% to meju. In order to investigate the antioxidative activity of phenolics in doenjang, the doenjang phenolics was extracted with methanol from freeze dried defatted doenjang. Antioxidative effects of methanol extract on linoleic acid oxidation systems were observed by the significantly decreased levels of peroxide and conjugated diene formation. In addition, methanol extract resulted in the inhibition of LOX activity. And also, metal(FeCl₃) chelation and free radical scavenging activities were increased with increasing concentration of methanol extract.

Key words: soybean, doenjang(fermented soybean paste), phenolics, antioxidative effect

서 론

지질의 자동산화는 산소, 빛, 온도, 중금속, 색소, 수분활성도, 효소 등과 같은 여러가지 인자들에 의해 촉매되며, 또한 지질을 구성하는 지방산의 불포화도 정도에도 의존된다(1). 항산화제는 산화로 인한 여러 가지 바람직하지 않는 화합물의 형성을 방지하기 위해 지질 시스템 내에 첨가되어진다. 페놀계 합성 항산화제로 널리 사용되고 있는 butylated hydroxy anisole(BHA), butylated hydroxy toluene(BHT)은 높은 안정도, 낮은 비용, 그리고 매우 높은 효율을 나타내나 합성 식품첨가물의 일반적인 기피현상 뿐만 아니라 기타 부작용(2)에 기인해 일정한 규제하에 사용되고 있는 실정이다. 그리하여 인체에 무해한 천연 항산화제에 관한 연구가 오래 전부터 진행되어 왔다. 대부분 천연 항산화제들은 식물기원으로 항산화능을 소유하는 화합물들을 함

유하며 나무, 수피, 줄기, 잎, 과일, 뿌리, 꽃, 씨앗 등의 식물 모든 부분에 존재하고 있다.

이들은 주로 폴리페놀물질이며, 천연 항산화제로서의 기능이 잘 알려져 있다(3). 페놀계 항산화물질들은 지질의 자동산화 조건에 의해 생성된 유리라디칼의 생성을 지연시키거나 활성을 저해하여 산화억제의 역할을 한다. 이 과정에서 페놀물질의 종류나 구조의 특성에 따라 자신이 산화되게 되는데 그 산화시기나 속도는 차이가 있다. 그러므로 페놀계 항산화물질들의 효과는 식물의 종류 및 항산화성분의 종류에 따라 다르고 추출방법에 따라서도 차이가 발생한다고 하였다(3-5). 또한 페놀계 항산화물질은 lipoxygenase(LOX) 활성도 저해함으로써 지질산화 억제능력을 가진다(6-8). 그러므로 천연에서 얻어진 식물 페놀계 항산화물질의 개발과 식품, 화장품, 의약품으로의 응용은 앞으로 크게 기대가 된다.

[†]To whom all correspondence should be addressed

따라서 천연 항산화물질 특히, 콩발효식품에서의 페놀계 항산화제들에 대한 이해 및 그 활용을 위한 기초 연구는 항산화 작용이 갖는 기능성 외에도 안전성이 높다는 점에서도 큰 관심을 갖게 될 것으로 사료된다. 더욱이 산업적으로 대량 생산 공급되고 있는 된장제품 속에 이러한 물질들이 일차적으로 시스템 내의 항산화 과정에 참여하고 이어 생체 내의 노화억제, 돌연변이 억제 그리고 항암작용을 나타낸다면 더욱 그 의미는 지대할 것으로 판단된다.

본 논문은 전통발효식품인 된장에 함유된 페놀물질을 추출하여 지방질에 대한 항산화능, LOX활성억제에 미치는 영향, 금속촉매 분쇄작용과 유리라디칼 생성 억제작용에 관한 연구이며 이를 발표하고자 한다.

재료 및 방법

재료

콩은 밀양 영남작물시험장으로부터 12품종 즉, 만리콩, 은하콩, 보광콩, 황금콩, 단원콩, 새알콩, 큰올콩, 밀양콩, 단경콩, 삼남콩, 단엽콩, 부광콩을 분양받아 총 페놀 함량을 측정 비교하였다. 선정된 만리콩은 밀양 농촌지도소의 도움으로 구입하여 실험에 사용하였다.

Crude phenolics의 추출

동결건조된 콩가루 및 된장분을 핵산으로 탈지시킨 뒤 Hammerschmidt와 Pratt(9)의 방법에 따라 추출하였다. 즉, 시료 40g을 200ml 메탄올에 하룻밤 침지시킨 뒤, 2분 동안 균질화시켰다. 그리고 5분 동안 가열한 후, Whatman No. 42 여과지로 여과한 잔여물을 150ml 뜨거운 메탄올로 씻은 뒤 여과하여 불용성 잔여물은 제거하였다. 다음 여과물들을 모아 40°C 회전식 진공농축기로 농축시킨 뒤 메탄올 추출물을 만들었다. 그리고 필요에 따라 소량의 메탄올로 녹여 용기에 넣고 질소가스를 충전한 다음 봉하여 냉동고(-18°C)에 저장하면서 실험에 사용하였다(10,11).

Crude phenolics의 총페놀 함량의 분석

총 페놀의 함량은 2% 탄산나트륨 2ml와 시료용액 0.1ml을 첨가하여 잘 혼합한 후(blank : 0.1ml 메탄올용액) 2분이 지난 다음 50% Folin-Ciocalteu시약 0.1ml을 첨가하여 30분 동안 실온에서 방치한 후 750nm에서 흡광도를 측정하였다. 이때 chlorogenic acid를 표준물질로 사용하였다(9).

일반성분 분석

선정된 만리콩의 일반성분 분석은 A.O.C.S.의 방법(12)에 의하였으며 수분 12.0%, 조단백질 25.4%, 조지방질 16.8%이었다.

된장의 제조

정선된 만리콩을 약 28±1°C의 물에 15시간 침지하고 30분간 물을 켜 다음 가압멸균기를 사용하여 12Lb에서 1시간 동안 가압 증자한 후 30°C로 냉각시켰다. 냉각된 증자콩에 *Aspergillus oryzae*을 접종하여 덩어리 메주를 만든 다음 칼로 식빵모양(1.2×8cm)으로 얇게 썰었다. 이렇게 만든 덩어리 메주에 멸균시킨 거즈로 덮은 후 30±2°C의 항온실에서 3일간 발효시켜 메주를 만들었다(13).

3일간 발효시킨 메주와 이의 13%에 해당되는 정제염을 혼합하여 된장을 만들었다. 이것을 다시 30±2°C의 온도에서 60일간 숙성시켜 본 실험에 사용하였다(13). 완성된 된장을 동결온도 -40°C에서 급속동결시킨 후, 수분 함량 3% 이하로 동결건조(Virtis Bench Top III, Virtis Co., Ltd, USA, 조건 : 진공도 100 milli torr 내외, 온도 -20°C 이하)하였다. 동결 건조한 시료를 분쇄하여 폴리에틸렌 필름 주머니에 담고, 내부공기를 질소가스로 치환한 후 밀봉하여 -18°C의 냉동고에 저장하면서 실험에 사용하였다(11)(Fig. 1 참조).

지방질 산화반응의 과산화물 분석

삼각플라스크(100ml)에 리놀레산(55%) 1.00g을 정량하여 주입한 후 에탄올을 20ml 가해 이를 용해하고

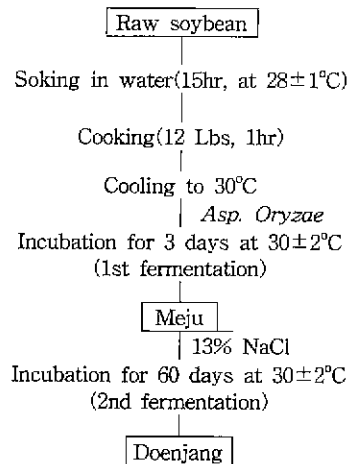


Fig. 1. Process for the preparation of doenjang.

인산완충용액(0.2M, pH 7.0) 25ml을 가하여 혼합하였다. 그리고 이때 첨가하는 항산화물질은 그 용해성에 따라 에탄올 또는 인산완충용액에 용해시켜 해당 농도로 만든 다음, 그 1ml을 삼각플라스크에 첨가하였다. 그 다음 50°C에서 해당 반응시간 동안 자동산화시킨 후 이들 반응용액을 300ml 분액여두에 옮긴 다음 소량의 물과 식염 2g을 가하고 클로르포름 25ml을 사용해 3회 추출한 다음 하층을 500ml 삼각플라스크에 옮겼다. 여기에 초산 25ml을 가하고 포화요오드화칼륨용액 1ml를 가해 1분간 진탕한 후, 어두운 곳에 10분간 방치한 다음 증류수 50ml를 가하고 1% 전분용액을 지시약으로 하여 0.01N-티오황산나트륨용액으로 적정하였다(14).

지방질 과산화반응의 conjugated diene 양의 분석

과산화물 측정방법과 동일하게 50°C 항온조에서 자동산화반응으로 생성된 conjugated diene 양을 측정하였다. 이 conjugated diene 양은 이소옥탄 10ml에 앞의 과산화물의 분석방법(14)의 클로르포름 추출액(기질용액) 0.2ml를 첨가하여 잘 혼합한 후, 233nm에서 흡광도를 측정하여 산출하였다(15).

Lipoxygenase-1(LOX-1)의 활성 저해작용 측정

LOX가 존재하는 리놀레산 산화 촉진반응에 있어서 산화 저해능은 다음과 같이 측정하였다. 즉, 기질반응액 2ml에 일정농도의 시료용액 10 μ l을 넣고 반응 효소액 10 μ l를 첨가한 후 234nm에서 그 흡광도의 증가를 기록하였다. 여기에 사용된 시약 0.2M-붕산완충용액(pH 9)은 붕산 6.18g을 300ml의 물로 녹인 다음 50% 수산화나트륨용액으로 pH 8로 조정한 후 10% 수산화나트륨용액으로 다시 pH 9로 정확히 조정한 다음 물로 500ml가 되게 정용하였다. 기질용액은 0.05ml 리놀레산과 95% 에탄올을 완전히 균질화되도록 혼합한 다음 천천히 교반하면서 물을 첨가하여 50ml로 정용하였다. 이 용액 5ml을 0.2M-붕산완충용액으로 30ml가 되도록 희석하여 만들었다. 효소용액은 0.2M-붕산완충용액에 0.04mg/ml 농도로 제조하였다(16).

금속 붕쇄작용 측정

지질산화에 미치는 금속의 촉매작용에 대한 항산화 작용을 측정하기 위한 방법은 앞의 과산화물 측정법으로 하였다. 이때 리놀레산 1g에 열화제이철 10ppm이 함유된 시스템에 적당한 농도의 메탄올 추출용액을 첨가하여 50°C, 48시간 동안 산화시켰다(11).

수소 공여능 측정

먼저 α, α' -diphenyl- β -picrylhydrazyl(DPPH) 16mg을 100ml 메탄올에 녹인 후 여기에 100ml 증류수를 혼합하여 Whatmann filter paper No. 2에 여과하였다. 이 여액 5ml에 일정농도의 시료용액 1ml을 혼합한 후 528nm에서 흡광도의 감소를 기록하였다(17).

결과 및 고찰

콩 품종별 총페놀 함량 검토

콩 품종별 상대적인 총 페놀 함량을 측정한 결과 Table 1에 나타난 바와 같이 만리콩에서 가장 높아 본 연구의 시료로 선택하게 되었다. Chlorogenic acid에 대하여 표준곡선을 작성하여 회귀방정식을 구한 결과 $Y = -0.039 + 30.67X$ 이며 그 함량을 계산한 결과 만리콩 건조무게의 0.499% chlorogenic acid 정도 함유되어 있었다. 만리콩으로 된장을 제조하여 총 페놀 함량을 측정한 결과는 750nm에서 흡광도가 1.368이며 2.683% chlorogenic acid로 발효숙성된 된장에서 그 함량이 증가함을 알 수 있었다.

Naim 등(18)에 의하면 isoflavones과 isoflavone glucosides 함량은 환경, 품종, 재배년도, 부위에 따라 차이가 있다고 하였다. 이와 이(19)도 품종, 숙성시기, 껍질째 깔 등에 따라 그 함량의 큰 차이를 보인다고 하였다. Maxson과 Rooney(20)는 이외에도 실험절차, 표준물질, 추출방법에 따라 분석치 간의 차이가 크다고 하였다. 이들의 보고에 의하면 콩 총 페놀 함량은 콩 건조무게의 0.32% tannic acid 정도라고 하였다(19). 녹두의 폴리페놀 함량은 침수과정으로 24~50%로 감소되며 30분 동

Table 1. Total phenolic contents of the varieties of soybean

Varieties	Total phenols(%)
Manlikong	0.499 \pm 0.024 ^{1,2)}
Unhakong	0.463 \pm 0.027
Bokwangkong	0.420 \pm 0.026
Hwangkumkong	0.395 \pm 0.035
Danweonkong	0.447 \pm 0.028
Saealkong	0.348 \pm 0.055
Khnolkong	0.398 \pm 0.058
Milyangkong	0.401 \pm 0.040
Dankyounkong	0.467 \pm 0.037
Samnamkong	0.340 \pm 0.034
Danyeobkong	0.451 \pm 0.037
Bukwangkong	0.445 \pm 0.033

¹⁾ Mean \pm SD

²⁾ Total phenol(%) was calculated using chlorogenic acid as standard

안 가열과 10분 동안 볶음처리로 인하여 각각 73%와 17%의 감소를 가져왔다는 보고도 있다(21).

된장 페놀물질의 지방질 산화반응에 대한 항산화능

된장 페놀물질의 항산화효과를 비교하기 위하여 기질 리놀레산에 대해 0.05, 0.1, 0.2, 0.5% 농도로 탈지된 장의 메탄올 추출물(methanol extract : ME)을 첨가하여 50°C, 48시간 동안 산화시킨 결과 Fig. 2 및 3과 같다. 메탄올 추출물의 첨가 농도 증가에 따라 과산화물 생성 억제효과도 상승하였고, conjugated diene 생성량 역시 농도 증가와 더불어 감소된 것을 볼 수 있었다. Conjugated diene 생성량은 산화된 유지의 다불포화지방산의 이중결합이 독립형에서 공액형 위치로 옮겨지면서 생성되며 공액결합을 갖는 지방산은 230~375nm 영역에서 강한 UV 흡수대를 나타내므로 이를 측정함으로써 유지 산화정도를 알 수 있다고 하였다(1).

α -토코페롤과 BHA(0.05% 수준)를 비교한 결과, 산화반응 24시간일 때는 α -토코페롤은 0.5% 메탄올 추출물 첨가구 보다 약간 더 많은 과산화물과 conjugated diene 생성량을 보여주었으나 산화반응 48시간일 때는 오히려 α -토코페롤 보다 0.5% 메탄올 추출물 첨가구가 더 높은 과산화물과 conjugated diene 생성량을 나타내었다. BHA는 거의 0.5% 메탄올 추출물 첨가구 보다 50% 정도 낮은 과산화물 생성량을 보여 주었다.

지질 유리라디칼과 페놀의 반응에 의해 발생된 유리라디칼은 방향족 링 주위 쌍을 형성하지 않은 전자의 이동에 의해 안정화되며, phenoxy 라디칼(A·)의 안정화는 자동산화 연쇄반응의 전자속도를 감소시킨다고 하였다. Phenoxy 라디칼의 안정도는 BHA와 같은 2와 6 위

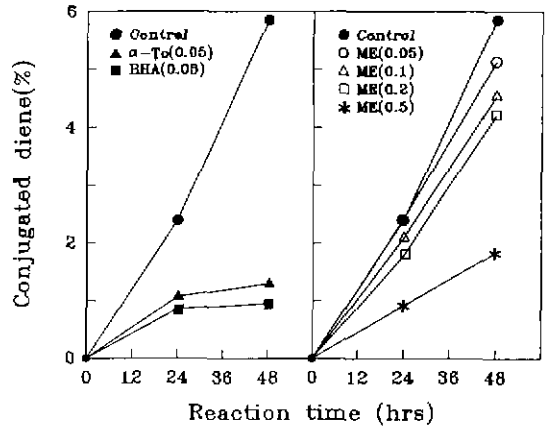


Fig. 3. Changes in the conjugated diene contents with the addition of methanol extract (ME) of doenjang at various concentrations (%) during autoxidation of linoleic acid at 50°C for 48hrs.

치의 bulky group에 의해 증가되는데 이 치환은 유리라디칼 영역의 격자방해(steric hinderance)을 증가시켜 전자반응 속도를 감소시키기 때문이라고 하였다(22).

Lipoxygenase-1(LOX-1) 활성 저해작용

LOX는 cis,cis-1,4 pentadiene 시스템을 함유하는 불포화지방산의 산화를 촉매하며 효소의 다양한 유형은 여러 가지 식물조직에서 발견되며, 가장 특징있는 isoenzyme은 콩 LOX-1로 식품의 질적변패와 연관된다는 보고(23)에 따라 LOX-리놀레산 시스템에 메탄올 추출물, BHA, α -토코페롤을 첨가하여 반응시킨 다음 LOX-1에 대한 활성저해효과를 측정하였다. 그 결과, 0.5mg/ml 메탄올 추출물 첨가구는 2.5mg/ml 메탄올 추출물 첨가구 보다 LOX-1 활성 저해효과가 더 높았다 (Fig. 4). 반응시간 15분대에서는 α -토코페롤과 거의 동일한 정도의 LOX-1 활성 저해효과를 보여주었다. 산화경향은 항산화 물질을 첨가한 구는 CDA 함량이 산화시간에 따라 서서히 증가되나 항산화물질이 첨가되지 않은 대조구는 급격하게 증가됨을 알 수 있었다. 한편 2.5mg/ml 메탄올 추출물 첨가구는 0.5mg/ml 메탄올 추출물 첨가구 보다 낮은 LOX-1 활성 저해효과를 나타내었는데 일부 보고(24)에 의하면 항산화제는 고농도에서는 오히려 LOX 활성촉진제로 작용하였다는 보고와 유사하였다. 그리고 LOX 활성 저해제로 작용하는 항산화제들을 효과가 높은 순으로 나열할 때 BHT, BHA, α -토코페롤, 아스코르브산 순이라는 보고와 본 실험의 결과인 BHA가 α -토코페롤 보다 효소 활성 저해효과가 크다는 결과는 서로 일치하였다(24).

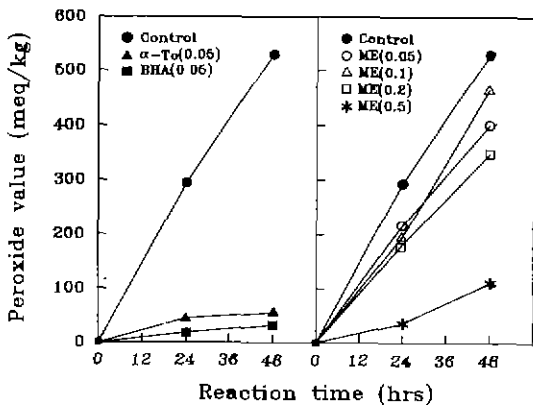


Fig. 2. Changes in the peroxide value with the addition of methanol extract (ME) of doenjang at various concentrations (%) during autoxidation of linoleic acid at 50°C for 48hrs.

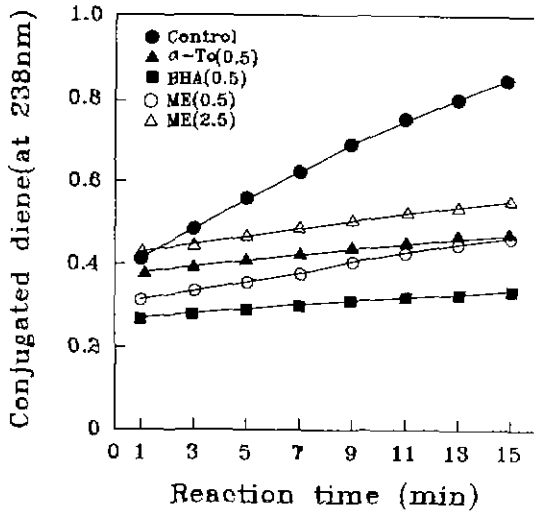
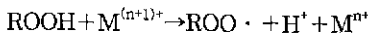


Fig. 4. Effect of methanol extract(ME) in doenjang of the different concentration(mg/ml) on the formation of conjugated diene by lipoxygenase dependent linoleic acid oxidation.

금속이온 봉쇄작용

10ppm의 염화제이철을 첨가한 산화반응 시스템에서 메탄올 추출물 첨가구의 금속이온 봉쇄작용을 관찰하였으며 그 결과는 Fig. 5와 같다. 금속이온의 봉쇄작용은 과산화물 생성 저해작용을 측정 한 것으로 대조구에 비하여 리놀레산(55%)에 10ppm 염화제이철을 첨가한 구가 산화작용이 촉진됨을 알 수 있었다. 반응 48시간인 때의 0.1% 메탄올 추출물 첨가구는 철 단독 첨가구의 약 4배 이상의 과산화물 생성 저해작용을 나타내었으며 잘 알려진 금속 봉쇄제인 구연산과 비교할만한 효과를 나타내었다(25).

금속은 라디칼의 주요 원천인 과산화물의 분해를 촉매한다. 즉,



이 두반응은 순환반응으로 작용하며 그 결과 아주 미량의 금속이온도 라디칼 생성에 효과적으로 작용한다고 알려지고 있다(22,26). 특히 산화, 환원전위로 2가 내지 다가 상태의 금속이온은 유도기간의 길이를 감소시키고 지질산화의 속도를 최대한 증가시켰다.

식품성분에 의한 금속이온의 봉쇄는 이들 이온의 작용효과를 감소시켜 개시반응의 활성화 에너지를 상승시키며 식품 성분 중의 금속 봉쇄제는 금속과 시그마 결합을 형성하여 산화환원 전위를 감소케 하여 금속이온의 산화된 유형을 안정화시킨다고 보고된 바 있다(22).

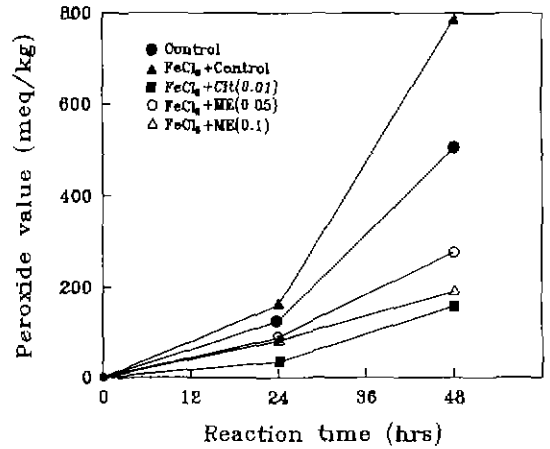


Fig. 5. Changes in the peroxide value with the addition of methanol extract(ME) of doenjang at various concentration(%) on the autoxidation of linoleic acid in the presence of FeCl₃(10ppm) at 50°C for 48hr

수소 공여능

DPPH(α, α' -diphenyl- β -picrylhydrazyl)에 대한 수소공여 효과를 실험한 결과, 0.05~0.5% ME첨가구는 농도 증가에 따라 수소 공여능도 증가됨을 알 수 있었으며 메탄올 추출물 첨가구는 0.01% α -토코페롤 보다는 낮은 효과를 보여주었다(Fig. 6). DPPH는 아스코르브산, 토코페롤, polyhydroxy 방향족화합물, 방향족 아민류에 의해 환원되어 짙은 자색이 탈색이 됨으로 항산화 물질의 수소공여능을 측정할 때 이 DPPH법이 편리

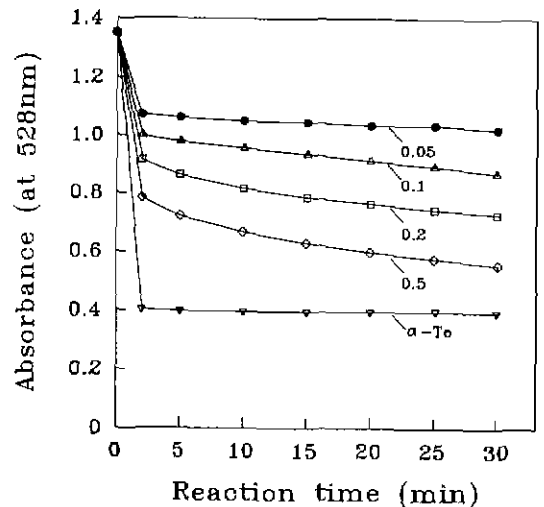


Fig. 6. Changes in the free radical level of DPPH by addition of methanol extract(ME) of doenjang. The free radical level were determined by α, α' -diphenyl- β -picrylhydrazyl(DPPH) method.

한 방법으로 알려져 있다(17).

한편 miso는 DPPH, hydroxyl superoxide, hydrogen-centered 라디칼과 carbon-centered 라디칼과 같은 유리 라디칼의 소거작용 뿐만 아니라 흰쥐 대뇌피질에서 TBA 반응물질의 형성을 저해하여 지질 과산화 손상을 방지하였다. 이는 miso의 주성분인 콩 속에 함유된 토코페롤, 이소플라본, 사포닌과 같은 알려진 항산화 물질의 효과일 것이라고 추정된 바 있다(27).

요 약

콩을 품종별로 동결건조시켜 핵산으로 탈지한 다음 상대적인 총 페놀 함량을 측정된 결과 만리콩에서 0.499% chlorogenic acid로 가장 높았으며 이를 원장 제조의 주 원료로 선정하였다. 우리나라 재래식 된장 재법의 특징인 콩만을 원료로 하여 *Asp. oryzae*를 접종하여 메주를 제조한 다음 메주의 13%에 해당하는 식염을 혼합하여 60일간 발효숙성시켜 된장을 제조하였다. 제조된 된장은 동결건조 후 핵산으로 탈지하여 페놀 추출법인 pratt법에 따라 메탄올로 추출하여 메탄올 추출물(methanol extracts : ME)을 얻었으며 그 항산화 효과를 고찰하였다. 그 결과 리놀레산에 대해 메탄올 추출물의 첨가 농도에 따라 과산화물과 conjugated diene 생성량이 감소하는 상관 관계를 보여 주었다. 또한 메탄올 추출물의 항산화 작용 특성을 살펴 보면 LOX-리놀레산 시스템에서 LOX-1 활성 저해제로써의 효과는 0.5mg/ml 메탄올 추출물 첨가구는 반응 15분에 α -토코페롤과 거의 동일한 정도의 LOX-1 활성저해효과를 나타내었다. 한편 금속이온에 의한 산화 붕쇄효과는 리놀레산에 대해 0.1% 메탄올 추출물 첨가구는 10ppm 염화제이철 단독첨가구 보다 약 4배 이상의 과산화물 생성 억제작용을 나타내었으며 수 소공여능은 메탄올 추출물 첨가 농도가 높아짐에 따라 증가되었다. 전반적으로 된장 페놀물질의 추출물인 메탄올 추출물은 우수한 항산화 활성을 지니고 있었다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구된 결과의 일부이며, 이를 깊이 감사드립니다.

문 헌

1. Halliwell, B. and Chirico, S. : Lipid peroxidation : Its mechanism, measurement, and significance. *Am. J. Clin. Nutr.*, **57**, 715S(1993)

2. Branen, A. L. : Toxicology and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 59(1975)
3. Pratt, D. E. : Natural antioxidants from plant materials. In "Phenolic compounds in food and their effects on health(II)" Huang, M. T., Ho, S. T. and Lee, C. Y. (eds.), Am. Chem. Soc., Washington, DC, p.54(1992)
4. 윤여규 : 지질과산화에 대한 maltol의 항산화효과에 관한 연구. 서울대학교 박사학위논문(1986)
5. 오만진, 이기순, 손화영, 김성열 : 쉐뿌리의 항산화성분. *한국식품과학회지*, **22**, 793(1990)
6. Kemel, C., Flamberg, P. L. and Shorter, A. L. : Reductive inactivation of soybean lipoxygenase-1 by catechols, A possible mechanism for regulation of lipoxygenase activity. *J. Biochem.*, **26**, 7064(1987)
7. King, D. L. and Klein, B. P. : Effect of flavonoids and related compound on soybean lipoxygenase-1 activity. *J. Food Sci.*, **52**, 220(1987)
8. Hsigh, R. J., German, J. B. and Kinsella, J. E. : Relative inhibitory potencies of flavonoids on 12-lipoxygenase of fish gill. *Lipids*, **23**, 322(1988)
9. Hammerschmidt, P. A. and Pratt, D. E. : Phenolic antioxidants of dried soybeans. *J. Food Sci.*, **43**, 556(1978)
10. Lingnert, H. and Waller, G. R. : Stability of antioxidants formed from histidine and glucose by maillard reaction. *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 27(1983)
11. 최홍식, 이정수, 문갑순, 박진영 : 양조간장에서 분리한 갈색물질의 항산화성. *한국영양식품학회지*, **22**, 565(1993)
12. A.O.A.C. : *Official Method of Analysis*. 13th(ed.), Association of official analytical chemists, Washington, D. C.(1980)
13. 박혜숙 : 콩원장 담금 중 주요지방질 가수분해 효소의 활성과 지방질의 변화에 관한 연구. 부산대학교 석사학위논문(1988)
14. Hayase, F. and Kato, H. : Antioxidative components of sweet potatoes. *J. Nurt. Sci. Vitaminol.*, **30**, 37(1984)
15. A.O.C.S. : *Official and Tentative Method of the American Oil Chemists Society*. 2nd(ed.), Method Tila-64, Am. Oil Chem. Soc., Chicago(1964)
16. 황지숙 : *Penicillium* sp. L-242H가 생산하는 lipoxygenase inhibitor에 관한 연구. 부산대학교 석사학위논문(1988)
17. Blois, M. S. : Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature*, **26**, 1199(1958)
18. Naim, M., Gestetner, B., Zilkah, S., Birk, Y. and Bondi, A. : Soybean isoflavones, characterization, determination and antifungal activity. *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 806(1974)
19. 이정희, 이서래 : 국내산 식물성 식품중 케놀성 물질의 함량분석. *한국식품과학회지*, **26**, 310(1974)
20. Maxson, E. D. and Rooney, L. W. : Evaluation of methods for tannin analysis in sorghum grains. *Cereal Chem.*, **49**, 729(1972)
21. Barroga, C. F., Laurena, A. C. and Mondoza, E. M. T. : Polyphenols in mung bean(*Virginia radidata(L.) Wilczek*) ; Determination and removal. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 1006(1985)
22. Goldon, M. H. : The mechanism of antioxidant action *in vitro*. In "Food antioxidants" Hudson, B. J. F.(ed.),

- Elsevier Applied Science, London and New York, p.1 (1990)
23. Takahama, U. : Inhibition of lipoxygenase-dependent lipid peroxidation by quercetin, mechanism of antioxidative function. *Phytochemistry*, **24**, 1443(1985)
 24. 최홍식, 이정수, 이창용 : 양조간장에서 분리한 melanoidin 관련물질의 항산화작용 특성. *한국영양식량학회지*, **22**, 570(1993)
 25. 강동호, 박혜경, 김동훈 : 항산화제 또는 팜유로 보강된 미강유를 이용한 라면의 산화안정성. *한국식품과학회지*, **21**, 409(1992)
 26. Minotti, G. and Aust, S. D. : Redox cycling of iron and lipid peroxidation. *Lipids*, **27**, 219(1992)
 27. Santiago, L. A., Hiramatsu, M. and Mori, A. : Japanese soybean paste miso scavenges free radicals and inhibits lipid peroxidation. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **38**, 297(1992)

(1997년 3월 14일 접수)