

카라멜화 반응 생성물의 갈색도와 항산화 효과와의 관계

신민자 · 윤혜현 · 안명수*
경희대학교 조리과학과 · 성신여자대학교 식품영양학과*

A study on the relations between the color intensity and the antioxidant activity of caramelization products

Min-Ja Shin, Hye-Hyun Yoon, Myung-Soo Ahn

Dept. of Culinary Science and Arts, Kyunghee University

Dept. of Food and Nutrition, Sungshin Women's University*

Abstract

The study was carried out to compare the relation between the color intensity and antioxidant activity of caramelization products using xylose(XY), glucose(GL), sucrose(SU), glucose+citric acid(GLCA), glucose+sodium citrate(GLSC), heated at 80, 120 and 140°C for 24hrs, respectively. The color intensity(absorbance at 490nm) of the browning mixtures increased as the browning temperature and time increased. But the degrees of color intensity of SU and GLCA changed very little. The hydrogen donating ability(HDA) of browning reaction products was generally enhanced as the browning temperature and time increased. When browning mixtures were heated at 80°C, the HDA of GLGC was the highest, but the HDA of GLSC was the highest when heated at 120 and 140°C. The antioxidant activities for the corn oil substrate containing the anhydrous ethanol extracts from the browning mixtures was inferior to that of SU, but was superior to that of GLCA. The relations among the color intensity, the antioxidant activity, and the hydrogen donating ability(HDA, reducing power) of the browning reaction mixtures were as follows: As the color intensity increased, the antioxidant activity decreased. The correlation coefficient of the color intensity and the antioxidant activity by regression equation was -0.73~-0.82. As the reducing power increased, the antioxidant activity decreased. The correlation coefficient between the reducing power and the antioxidant activity by regression equation was -0.98~-0.99. Therefore, the antioxidant activity of browning reaction mixtures seemed not correlated with the color intensity and the reducing power.

Key word : caramel type browning reaction, color intensity, hydrogen donating ability, antioxidant activity.

I. 서 론

식품 가공 중에 보편적으로 일어나는 대표적인 비효소 갈색화 반응 중에서 갈색화 반응의 중간 생성물이 식품가공 또는 저장식품의 향미나 영양가에 영향을 줄 뿐만 아니라^{1,2)} 식용유거나 식품 중의 유지성분의 산폐에 대하여 항산화제로 작용한다는 연구보고³⁻⁵⁾가 있다. Lee⁶⁾은 caramel형 및 Maillard

형 갈색화 반응에서 얻어지는 alcohol추출물의 항산화 효과를 비교한 결과 갈색화 반응물의 색깔은 반응시간에 비례하여 증가하나 항산화 효과는 증가하지 않았다고 하였으며, Lingnet과 Eriksson⁷⁾은 Maillard 반응에서 갈색 색소의 함량과 반응 생성물의 항산화력은 뚜렷한 상관 관계가 없었다고 하였다.

Kirigaya⁸⁾은 100°C에서 반응시킨 0.8M의 xylose-glycine system의 갈색화 반응 생성물을 linoleic acid에 첨가하여 그 항산화 효과를 측정한 결과 갈색화 반응 생성물의 항산화 효과는 갈색도에 비례하며, 항산화성의 원인물질은 최종 생성물인 melanoidin이라 하였고, Hashiba⁹⁾는 갈색도는 환원력과 비례한다

Corresponding author: Myung-Soo Ahn, Sungshin Women's University, 249-1, 3ga, Dongsun-dong, Sungbuk-gu, Seoul, 156-080, Korea
Tel : 02-920-7201
Fax : 02-921-4979
E-mail : msahn@cc.sungchin.ac.kr

고 하였다.

Son¹⁰⁾은 glycine-sugar system에서 얻어진 갈색화 반응물의 에탄을 추출물의 경우 갈색도가 클수록 환원력도 크게 나타나 비례관계를 보였으나 환원력과 항산화효과 사이에는 어떤 상관관계를 보이지 않아 항산화효과는 환원력에만 의한 것이 아니라고 하였다. 또한 갈색도의 크기와 항산화 효과간의 비례관계도 보이지 않았다고 하였다. Hwang과 Kim¹¹⁾을 비롯한 몇몇 연구자들^{6,12)}은 마이얄 갈색화 반응액의 에탄을 추출물의 항산화 효과는 Kirigaya들의 보고와는 달리 갈색도에 비례하여 증가하지 않았으며, 항산화 효과는 반응초기에 생성되는 reductone류와 같은 중간 생성물과 밀접한 관계가 있는 것으로 추정하였다.

Ahm¹³⁾은 유기산이나 유기산염들이 caramel형 갈색화 반응에 영향을 주며, 반응 생성물도 항산화 효과를 증진시키나 반드시 비례하지는 않는다고 하였다. 이와 같이 갈색도와 환원력, 항산화 효과 사이의 관계는 상반되는 보고들이 있으므로 갈색화 반응 생성물의 항산화력은 갈색 색소의 함량과 뚜렷한 상관관계가 있는 것인지, 또한 수소공여능에 의한 환원력은 갈색 색소의 함량과 뚜렷한 상관관계가 있는 것인지, 또한 수소공여능에 의한 환원력은 갈색도와 항산화 효과와의 사이에 어떤 관계가 있는지를 비교하고자 하였다.

이에 본 연구에서는 xylose, glucose, sucrose 등의 당류와 glucose에 citric acid와 sodium citrate를 혼합하여 caramel형 갈색화 반응을 진행시켜 반응 생성물들의 갈색도를 측정하고, 항산화성에서의 중요한 작용 기능 중의 하나인 수소공여능(hydrogen donating ability, HDA)은 Yamaguchi와 Fujimaki¹⁴⁾의 방법을 일부 수정하여 다음과 같이 측정하였다. 또한 각 갈색화 반응액의 항산화 효과를 측정하여 갈색도와 환원력 및 항산화 효과 사이에는 어떤 관계가 있는지를 비교 연구하고자 하였다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 실험재료

당류는 D-xylose, D-glucose 및 sucrose(Junsei Chemical Co., Japan)이었으며, 유기산으로는 citric acid (Junsei Chemical Co., Japan)와 유기산염으로는 sodium citrate(Shin Yo Pure Chemical Co., Japan)을 사용하였다. 환원력 측정을 위해 DPPH(1, 1-phenyl-2 picryl hydrazyl, Sigma Chemical Co., USA)를 사용하였으며, 그 외 모든 시약들은 특급(Junsei Chemical

Co., Japan)을 사용하였다.

또한 기질로 사용한 유지는 옥배유(주식회사 오뚜기)이었다.

2. 실험방법

1) 갈색화 반응액의 조제

Caramel형 갈색화 반응액을 얻기 위해서 0.1M의 xylose (XY), glucose (GL), sucrose (SU)와 0.1M의 glucose에 0.02M의 citric acid(GLCA), sodium citrate (GLSC)를 각각 동량씩 혼합하여 200ml의 평바닥 flask에 100ml씩 나누어 넣은 후 80, 120, 140°C로 유지된 oil bath상에서 24시간 가열하면서 갈색화 반응을 진행시켰다.

2) 갈색도 측정

갈색화 반응이 진행되는 동안 각 온도별로 12시간 간격으로 채취한 갈색화 반응액을 여과지(Whatman No. 40)로 여과하여 적절한 농도로 희석한 후 UV-VIS spectro-photometer(Pharmacia Biotech Ultrospec 2000, Cambridge England)를 사용하여 490nm에서의 흡광도를 측정하였다. 이 흡광도에 희석배수를 곱하여 나타난 수치를 색깔의 강도 즉, 갈색도의 척도로 삼았다.

3) 갈색화 반응 생성물의 수소공여능 측정

갈색화 반응 시료액의 수소공여능(hydrogen donating ability, HDA)은 Yamaguchi와 Fujimaki¹⁴⁾의 방법을 일부 수정하여 다음과 같이 측정하였다.

즉, DPPH(1, 1-phenyl-2 picryl hydrazyl)의 환원성을 이용하여 99.5% ethanol에 용해시킨 1.5×10^{-4} M DPPH 4ml, 0.2M 인산완충액(pH 6.6) 4ml와 12배 희석한 갈색화 반응액 1ml를 vortex mixer로 잘 혼합하여 30분간 방치시킨 후 525nm에서 흡광도를 측정하였다. 이 때 수소공여능은 대조구에 대한 흡광도의 감소 비율로서 나타내었다.

4) 갈색화 반응액의 ethanol 추출물의 항산화 효과 측정

(1) 갈색화 반응액의 ethanol 추출물의 조제

상기 갈색화 반응의 여러 단계에서 얻어진 반응액을 각각 20ml씩 취하여 rotary vacuum evaporator (Tokyo Rikakikai Co., Japan)상에서 $45.0 \pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 에서 감압 농축시킨 후 남은 잔사에 무수 ethanol 20ml와 무수 황산나트륨을 가하여 1일간 냉장 방치한 후 탈수 여과하였다. 이때 얻어진 추출액을 냉장 보관

하면서 항산화 효과 측정 실험에 사용하였다.

(2) 갈색화 반응액 ethanol 추출물의 항산화 효과 측정

각 갈색화 반응액의 무수 ethanol 추출물을 rotary vacuum evaporator를 사용하여 $40\pm1.0^{\circ}\text{C}$ 에서 ethanol 을 제거하고 10ml를 기질 옥배유 200g에 첨가하여 magnetic stirrer로 잘 교반하여 혼합하였다. 또한 옥 배유 200g에 무수 ethanol 10ml를 첨가한 후 용매를 휘발 제거시켜서 대조구로 하였다.

이상과 같이 각종 반응 추출물과 항산화제가 첨 가된 옥배유를 $60\pm1.0^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 항온기내에서 30 일간 저장하면서 각 기간별로 옥배유를 채취하여 A.O.C.S방법¹⁵⁾에 의하여 과산화물값(peroxide value, POV)을 측정하였다.

또한 각 갈색화 반응액의 무수 ethanol 추출물에 대한 항산화 효과를 상호 비교하기 위하여 Ahn¹³⁾이 사용한 방법에 따라 상대적 항산화 효과를 산출하였다. 즉, 기질 옥배유의 과산화물값이 40meq/kg oil 에 도달 될 때까지의 소요기간을 유도기간으로 임의적으로 설정한 다음, 대조구의 유도기간에 대한 각 무수 ethanol 추출물이 첨가된 옥배유의 유도구간으로부터 다음 식에 의해서 상대적으로 항산화 효과(RAE)를 산출하였다.

$$\text{RAE}(\%) : \frac{I_s}{I_c} \times 100$$

I_c : Induction period of control

I_s : Induction period of sample incubated with antioxidant

3) 자료의 처리

본 실험의 결과는 SPSS Package을 이용하여 Duncan의 다변위 검정을 통하여 $P<0.05$ 에서 유의적인 차이를 검정하였으며, caramel 갈색화 반응액의 갈색도, 환원력 및 항산화 효과와의 상관관계는 회귀방정식으로 산출하여 검토하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 갈색화 반응액의 갈색도

Table 1에서 보는 바와 같이 반응시간이 길어질수록, 반응온도가 높아질수록 갈색도는 급격히 증가되는 경향을 보였으나 SU와 GLCA의 갈색도는 140°C 까지 갈색화 반응이 진행되는 동안 갈색도 변화의 폭이 매우 적었다.

80°C 에서 24시간 반응 후의 XY의 갈색도는 GL보다 조금 높았으며 SU와 GLCA 갈색도는 GL보다 2~2.5배정도 낮았다. 반면에 GLSC는 GL의 갈색도보다 13.8배 정도나 높았다. 색깔의 강도는 GLSC > XY > GL > SU > GLCA의 순으로 GLSC가 가장 높았고 GLCA가 가장 낮았다.

120°C 에서 24시간 반응 후는 XY와 GL의 갈색화 반응액의 갈색도는 유사한 경향으로 증가하였으며, SU의 갈색도는 여전히 낮았고, GLCA는 반응온도와 반응시간이 증가하여도 갈색도가 크게 증가하지 않아 GL 단독인 때의 0.22배로 낮은 반면에 GLSC는 GL의 1.53배 정도나 높았다. 갈색도의 크기는 GLSC > XY > GL > SU > GLCA로 80°C 에서 24시간 반응 후와 같았다.

140°C 에서는 전체적으로 갈색도 변화의 폭이 매우 커졌으나 SU의 갈색도는 XY, GL에 비하여 여전히 낮았으며, GLCA는 SU보다 낮아 24시간 반응시킨 후에도 GL 단독인 때보다 6.65배나 낮았다. XY의 갈색도는 여전히 GL보다는 높았으며, GLSC는 GL 단독인 때보다 1.41배 정도 더 높았다. 갈색도는 GLSC > XY > GL > SU > GLCA 순으로 80 및

Table 1. Color intensity(at 490 nm) of caramel type browning reaction mixtures at various sets of reaction temperature and time

| Heating temp. | Reaction mixture | Heating time(hrs) | |
|-----------------------|------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | | 12 | 24 |
| 80°C | XY | $0.003\pm0.00^{\text{b}}$ | $0.006\pm0.001^{\text{b}}$ |
| | GL | $0.002\pm0.001^{\text{bc}}$ | $0.005\pm0.001^{\text{c}}$ |
| | SU | $0.001\pm0.001^{\text{cd}}$ | $0.003\pm0.000^{\text{d}}$ |
| | GLCA | $0+0.001^{\text{d}}$ | $0.002\pm0.001^{\text{d}}$ |
| | GLSC | $0.027\pm0.001^{\text{a}}$ | $0.069\pm0.001^{\text{a}}$ |
| 120°C | XY | $0.367\pm0.002^{\text{b}}$ | $0.613\pm0.003^{\text{b}}$ |
| | GL | $0.315\pm0.002^{\text{c}}$ | $0.576\pm0.003^{\text{c}}$ |
| | SU | $0.132\pm0.002^{\text{d}}$ | $0.181\pm0.001^{\text{d}}$ |
| | GLCA | $0.042\pm0.006^{\text{c}}$ | $0.125\pm0.002^{\text{e}}$ |
| | GLSC | $0.394\pm0.002^{\text{a}}$ | $0.884\pm0.002^{\text{a}}$ |
| 140°C | XY | $0.011\pm0.002^{\text{e}}$ | $2.307\pm0.002^{\text{b}}$ |
| | GL | $1.023\pm0.001^{\text{d}}$ | $2.094\pm0.003^{\text{c}}$ |
| | SU | $0.081\pm0.001^{\text{c}}$ | $0.611\pm0.001^{\text{d}}$ |
| | GLCA | $0.162\pm0.001^{\text{b}}$ | $0.315\pm0.002^{\text{e}}$ |
| | GLSC | $1.093\pm0.002^{\text{a}}$ | $2.956\pm0.003^{\text{a}}$ |

Values are Mean \pm SD

*a, b, c, d and e means in each column by different superscripts of significantly different at $P<0.05$ by Duncan's test

XY : 0.1 M xylose

GL : 0.1 M glucose

SU : 0.1 M sucrose

GLCA : 0.1 M glucose + 0.02 M citric acid

GLSC : 0.1 M glucose + 0.02 M sodium citrate

GLGC : 0.1 M glucose + 0.1 M glycine

120°C의 24시간 반응 후의 갈색도 크기와 같았다.

2. 갈색화 반응 중간 생성물의 수소공여능

항산화제의 일반적인 항산화 작용을 수소공여능(hydrogen donating ability, HDA) 만으로 설명할 수는 없지만 일부 환원성 항산화제의 경우는 유지의 자동산화 과정 중에서 생성되는 ROO·, R·, RO· 등의 라디칼에 수소(또는 전자)를 주는 능력인 수소공여능(또는 전자공여능), 즉 환원력이 중요한 작용을 한다. 만약 갈색화 물질의 항산화 작용이 환원성에 기인된다면, 환원력과 항산화 효과는 밀접한 관계가 있을 것으로 갈색화 반응 중간 생성물의 수소공여능을 측정하였다.

Table 2와 같이 갈색화 반응 온도가 증가함에 따라 환원력은 대체로 증가되었으며, 갈색도가 큰 반응액(CGLSC, Table 1 출·조)일수록 환원력이 크게 나타났다.

XY의 반응온도 및 시간별 반응생성물의 수소공여능은 반응온도가 상승하면서 서서히 증가하였으며, GL과 SU는 계속적으로 반응온도가 상승함에 따

Table 2. The hydrogen donating ability (HDA) of the caramel type browning reaction products heated at 80, 120 and 140°C for 0, 12 and 24 hrs, respectively.

| Temp. (°C) | Reaction mixture | HDA | | |
|------------|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | Heating time (hrs) | 0 | 12 |
| 80 | XY | 0.284±0.003 ^a | 0.285±0.002 ^c | 0.290±0.003 ^d |
| | GL | 0.279±0.00 ^b | 0.289±0.00 ^b | 0.299±0.01 ^c |
| | SU | 0.274±0.004 ^c | 0.276±0.003 ^d | 0.281±0.003 ^c |
| | GLCA | 0.273±0.003 ^c | 0.276±0.005 ^d | 0.301±0.002 ^b |
| | GLSC | 0.268±0.002 ^d | 0.316±0.002 ^a | 0.362±0.001 ^a |
| 120 | XY | 0.284±0.003 ^a | 0.285±0.002 ^c | 0.291±0.004 ^d |
| | GL | 0.279±0.00 ^b | 0.291±0.001 ^b | 0.299±0.002 ^c |
| | SU | 0.274±0.004 ^c | 0.293±0.001 ^b | 0.310±0.001 ^b |
| | GLCA | 0.273±0.003 ^c | 0.277±0.001 ^d | 0.286±0.004 ^a |
| | GLSC | 0.268±0.002 ^d | 0.344±0.002 ^a | 0.494±0.003 ^b |
| 140 | XY | 0.284±0.003 ^a | 0.286±0.003 ^c | 0.298±0.003 ^d |
| | GL | 0.279±0.001 ^b | 0.298±0.001 ^b | 0.309±0.001 ^c |
| | SU | 0.274±0.004 ^c | 0.299±0.003 ^b | 0.328±0.003 ^b |
| | GLCA | 0.273±0.003 ^c | 0.284±0.002 ^c | 0.275±0.003 ^b |
| | GLSC | 0.268±0.002 ^d | 0.494±0.003 ^a | 0.543±0.003 ^b |

Values are Mean±SD

*a, b, c and d means in each column by different superscripts of significantly different at P<0.05 by Duncan's test

XY : 0.1 M xylose

GL : 0.1 M glucose

SU : 0.1 M sucrose

GLCA : 0.1 M glucose + 0.02 M citric acid

GLSC : 0.1 M glucose + 0.02 M sodium citrate

GLGC : 0.1 M glucose + 0.1 M glycine

라 각각 증가되었다. 또한 GLCA는 반응온도가 증가됨에 따라 오히려 감소하는 경향이었으나 갈색도가 가장 큰 GLSC는 반응 온도가 증가함에 따라 환원력도 크게 증가하는 경향으로 환원력이 다른 것 보다 월등히 크게 나타나 환원성 물질의 형성이 용이한 것으로 보였다.

80°C에서 24시간 반응한 생성물의 수소공여능은 GLSC > GLCA > GL > XY > SU의 크기이었으며 120°C에서 24시간 반응시는 GLSC > SU > GL > XY > GLCA 순으로 80°C일 때와는 전혀 다른 크기였다. 또한 140°C에서 24시간 반응시켰을 때도 GLSC > SU > GL > XY > GLCA로 120°C에서 24시간 반응시켰을 때와 같았다.

GLCA는 각각의 온도에서 반응시간이 증가할수록 수소공여능이 증가하였지만 반응온도가 80°C에서 120 및 140°C로 상승됨에 따라 수소공여능은 오히려 감소하여 당류 단독인 XY, GL, SU와는 다른 현상을 보였다. GLSC는 수소공여능이 최초에는 가장 낮았는데 계속적으로 반응온도가 상승함에 따라 가장 크게 증가하였다. 즉, 갈색도가 증가함에 따라 수소공여능도 증가하는 경향이었다.

이상과 같은 결과에서 볼 때 모든 갈색화 반응물의 수소공여능은 대체적으로 갈색화 반응온도 및 반응시간이 증가함에 따라 증가하였으므로 반응온도가 높을수록 수소공여능이 크다고 하는 연구결과^{9,10,16-18)}과 일치하는 경향이었다.

3. 갈색화 반응 생성물의 유지에 대한 항산화 효과

Table 3에서 보는 바와 같이 XY는 120 및 140°C에서 24시간 갈색화 반응시킨 XY의 추출물을 가한 때의 옥배유의 POV는 저장 20일 경과 후 대조구와 비교하였을 때 80°C에서만이 항산화 효과가 있음을 알 수 있었다.

GL의 경우 80, 120 및 140°C에서 24시간 가열된 반응추출물이 첨가된 옥배유의 POV는 저장 20일 후 대조구와 비교하였을 때 80°C에서는 대조구보다 낮았으며 120 및 140°C에서는 대조구보다 높았다. 이것은 0.2M glucose 용액을 110°C에서 가열한 caramel형 갈색화 반응액의 무수 ethanol추출물이 첨가된 대두유 기질이 대조구보다 약간 낮은 POV를 보이면서 항산화 효과를 보여주었다는 보고⁶⁾와 0.1M glucose용액을 130°C에서 가열한 caramel형 갈색화 반응액의 무수 ethanol추출물이 첨가된 대두유 기질이 대조구보다 높은 POV를 보여 항산화 효과가 없었다는 보고²⁰⁾를 미루어 볼 때 GL을 120°C 이

상으로 가열하면 오히려 항산화 효과가 감소되는 것으로 추정할 수 있었다.

각각의 온도에서 24시간 반응시킨 SU의 POV를 저장 20일 후 각각 대조구와 비교하였을 때 낮은 수치를 보여 항산화 효과가 있다는 것을 알 수 있었다. 이는 sucrose를 130 및 150°C에서 반응시킨 경우 항산화 효과가 있었다는 보고¹⁹⁾와 일치하는 경향

이었다.

GLCA의 경우 80, 120 및 140°C에서 24시간 가열한 반응 추출물을 첨가한 옥배유의 POV를 저장 20일 후 대조구와 비교해볼 때 대조구의 POV보다 각각 낮아 항산화 효과가 있음을 알 수 있었다. 또한 caramel 반응시 citric acid의 첨가에 의해 항산화 효과가 상승되었다는 보고²⁰⁾와 일치하였다. 이러한 효

Table 3. The peroxide values (POV) of the corn oil containing the anhydrous ethanol extracts from the caramel type browning reaction mixture of sugars heated 80, 120 and 140°C, respectively (meq/kg oil)

| Reaction Mixture | Heating Temp. (°C) | Heating Time (hrs) | POV | | | |
|------------------|--------------------|--------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | 0 | 10 | 20 | 30 |
| Control | | | 0.64±0.03 ^b | 32.85±0.04 ^a | 43.94±0.03 ^a | 71.13±0.06 ^a |
| XY | 80 | 0 | 0.32±0.02 ^c | 22.18±0.03 ^d | 41.50±0.02 ^e | 74.40±0.01 ^c |
| | | 12 | 0.63±0.09 ^b | 16.99±0.02 ^g | 40.89±0.09 ⁱ | 76.07±0.02 ^b |
| | | 24 | 0.64±0.04 ^b | 14.82±0.05 ^h | 39.64±0.05 ^g | 78.99±0.01 ^c |
| | 120 | 12 | 0.64±0.03 ^a | 25.25±0.04 ^d | 52.42±0.01 ^b | 77.85±0.01 ^b |
| | | 24 | 0.64±0.03 ^a | 20.61±0.05 ^c | 53.94±0.09 ^c | 79.41±0.05 ^d |
| | 140 | 12 | 0.96±0.03 ^a | 12.92±0.03 ^e | 54.77±0.04 ^c | 77.34±0.07 ^f |
| | | 24 | 0.97±0.03 ^a | 20.79±0.07 ⁱ | 57.98±0.09 ^a | 84.91±0.02 ^a |
| | GL | 0 | 0.33±0.02 ^c | 20.73±0.08 ^a | 45.82±0.05 ^e | 61.47±0.03 ^c |
| | | 12 | 0.65±0.05 ^b | 23.28±0.05 ^g | 41.22±0.09 ⁱ | 66.73±0.03 ^b |
| | | 24 | 0.65±0.04 ^b | 24.23±0.04 ^h | 40.93±0.04 ^g | 71.09±0.04 ^c |
| | | 12 | 0.65±0.04 ^a | 24.74±0.05 ^d | 51.42±0.06 ^b | 76.10±0.08 ^b |
| | | 24 | 0.65±0.06 ^a | 27.66±0.07 ^c | 50.14±0.05 ^c | 73.02±0.01 ^d |
| | | 12 | 0.96±0.05 ^a | 25.87±0.02 ^c | 49.07±0.07 ^c | 65.02±0.01 ^f |
| | | 24 | 0.97±0.04 ^a | 26.09±0.06 ⁱ | 58.92±0.01 ^a | 67.24±0.08 ^a |
| SU | 80 | 0 | 0.96±0.09 ^c | 26.58±0.09 ^d | 40.82±0.02 ^e | 78.69±0.06 ^c |
| | | 12 | 0.96±0.05 ^b | 21.05±0.06 ^g | 39.61±0.04 ^h | 74.85±0.02 ^b |
| | | 24 | 0.96±0.07 ^b | 21.48±0.07 ⁱ | 39.96±0.06 ^g | 73.65±0.06 ^c |
| | 120 | 12 | 0.96±0.05 ^a | 24.44±0.08 ^d | 39.79±0.03 ^b | 83.12±0.07 ^b |
| | | 24 | 0.96±0.05 ^a | 28.07±0.08 ^c | 37.10±0.01 ^c | 85.44±0.06 ^a |
| | 140 | 12 | 0.64±0.08 ^a | 16.30±0.06 ^e | 35.71±0.07 ^c | 76.02±0.06 ^f |
| | | 24 | 0.64±0.06 ^a | 16.31±0.06 ⁱ | 36.66±0.08 ^a | 87.43±0.08 ^a |
| | GLCA | 0 | 0.63±0.04 ^c | 24.41±0.07 ^d | 44.50±0.06 ^e | 85.49±0.06 ^c |
| | | 12 | 0.63±0.06 ^b | 18.60±0.06 ^g | 39.81±0.02 ⁱ | 63.14±0.06 ^b |
| | | 24 | 0.63±0.07 ^b | 12.94±0.02 ^h | 39.55±0.09 ^g | 75.80±0.08 ^c |
| | | 12 | 0.96±0.05 ^a | 21.85±0.01 ^d | 40.40±0.07 ^b | 82.97±0.04 ^b |
| | | 24 | 0.64±0.03 ^a | 20.91±0.07 ^c | 41.32±0.06 ^c | 68.95±0.08 ^a |
| | | 12 | 0.96±0.05 ^a | 21.28±0.06 ^c | 42.25±0.06 ^c | 68.97±0.08 ^a |
| | | 24 | 0.64±0.05 ^a | 25.13±0.06 ⁱ | 43.80±0.07 ^a | 62.40±0.08 ^a |
| GLSC | 80 | 0 | 0.63±0.06 ^c | 26.91±0.05 ^d | 44.09±0.06 ^e | 74.62±0.07 ^c |
| | | 12 | 0.63±0.06 ^b | 24.21±0.07 ^g | 41.40±0.07 ⁱ | 60.89±0.01 ^b |
| | | 24 | 0.63±0.04 ^b | 24.22±0.01 ^h | 40.83±0.02 ^g | 72.01±0.09 ^c |
| | 120 | 12 | 0.95±0.07 ^a | 25.58±0.07 ^d | 53.59±0.07 ^b | 81.40±0.09 ^b |
| | | 24 | 0.95±0.10 ^a | 25.31±0.06 ^c | 50.61±0.08 ^c | 77.65±0.07 ^d |
| | 140 | 12 | 0.95±0.12 ^a | 28.68±0.01 ^e | 51.97±0.08 ^c | 74.36±0.05 ^f |
| | | 24 | 0.95±0.07 ^a | 24.26±0.08 ⁱ | 51.11±0.09 ^a | 77.69±0.08 ^a |

Values are Mean ± SD

* a, b, c, d, e, f, g, h, i and j means in each column by different superscripts of significantly different at P>0.05 by Duncan's test

XY : 0.1M xylose, GL : 0.1M glucose, Su : 0.1M sucrose, GLCA : 0.1M glucose + 0.02M citric acid
GLSA : 0.1M glucose + 0.02M sodium citrate, GLGC : 0.1M glucose + 0.1M glycine

Table 4. Induction periods and relative antioxidant effectiveness (RAE) of the control and equal amounts of ethanol extracts of various caramel type browning mixtures heated at 80, 120 and 140°C for 12 and 24hrs, respectively

| | Heating temp (°C) | Heating time (hrs) | Induction period (days) | RAE (%) |
|---------|-------------------|--------------------|-------------------------|---------|
| Control | | | 17.27 | 100.00 |
| XY | 80 | 0 | 18.61 | 107.75 |
| | | .2 | 19.15 | 110.89 |
| | | 24 | 19.91 | 115.28 |
| | 120 | 12 | 15.87 | 91.89 |
| | | 24 | 16.28 | 94.27 |
| | | 12 | 16.42 | 95.08 |
| GL | 140 | 24 | 15.40 | 89.17 |
| | | 0 | 18.25 | 105.67 |
| | | 12 | 19.15 | 111.89 |
| | 120 | 24 | 19.72 | 114.18 |
| | | 12 | 16.31 | 94.54 |
| | | 24 | 15.91 | 92.28 |
| SU | 140 | 12 | 14.52 | 84.08 |
| | | 24 | 14.02 | 81.18 |
| | | 0 | 19.18 | 111.03 |
| | 80 | 12 | 19.58 | 113.35 |
| | | 24 | 20.01 | 118.87 |
| | | 12 | 20.05 | 116.10 |
| GLCA | 120 | 24 | 20.48 | 120.59 |
| | | 12 | 20.60 | 122.28 |
| | | 24 | 20.85 | 126.73 |
| | 140 | 0 | 18.52 | 107.23 |
| | | 12 | 20.12 | 116.85 |
| | | 24 | 21.57 | 124.48 |
| GLSC | 120 | 12 | 19.81 | 114.71 |
| | | 24 | 19.43 | 112.51 |
| | | 12 | 18.68 | 108.16 |
| | 140 | 24 | 18.36 | 106.31 |
| | | 0 | 18.62 | 107.82 |
| | | 12 | 18.93 | 109.61 |
| GLGC | 120 | 24 | 19.51 | 113.75 |
| | | 12 | 15.26 | 88.36 |
| | | 24 | 16.33 | 94.56 |
| | 140 | 12 | 14.82 | 85.81 |
| | | 24 | 15.88 | 91.35 |
| | | 0 | 18.83 | 109.03 |
| GLSA | 80 | 12 | 19.85 | 114.84 |
| | | 24 | 20.81 | 120.49 |
| | | 12 | 15.40 | 89.17 |
| | 120 | 24 | 15.90 | 92.07 |
| | | 12 | 16.86 | 97.63 |
| | | 24 | 15.41 | 89.23 |

XY : 0.1M xylose
GL : 0.1M glucose
SU : 0.1M sucrose

GLCA : 0.1M glucose + 0.02M citric acid
GLSA : 0.1M glucose + 0.02M sodium citrate
GLGC : 0.1M glucose + 0.1M glycine

과는 80°C에서 가열한 반응 추출물이 항산화 효과가 가장 좋으며 가열온도가 상승함에 따라 항산화 효과가 다소 감소하는 것을 알 수 있었다.

GLSC의 경우는 20일 후 대조구와 비교하였을 때 80°C인 때는 대조구보다 낮은 반면 120 및 140°C인 경우는 대조구보다 높아 80°C에서만 항산화 효과가 있음을 알 수 있었다.

대조구의 RAE를 100으로 할 때 XY, GL 갈색화 반응 추출물만이 80°C에서 항산화 효과가 있으며, SU의 경우에는 80, 120 및 140°C에서 항산화 효과가 있었다. GLCA는 80, 120 및 140°C에서 대조구보다 RAE가 높아 항산화 효과가 있었으나 반응온도가 높아질수록 항산화 효과는 점점 감소하였으며, GLSC는 80°C에서 가열된 반응 추출물만이 항산화 효과가 있었고 120 및 140°C에서는 항산화 효과가 없었다.

이와 같이 갈색화 반응 생성물의 유지에 대한 항산화 효과와 상대적 항산화 효과의 결과는 일치하였다.

5. 갈색화 반응액의 갈색도, 환원력 및 항산화 효과와의 관계

1) 갈색화 반응액의 갈색도와 환원력

갈색화 반응물의 반응온도에 따른 갈색도와 수소 공여능, 즉 환원력과 사이의 관계를 비교한 결과는 Table 5와 같이 대체로 갈색화 반응 생성물의 환원력은 반응온도가 상승함에 따라 증가되었으며, 갈색도가 큰 반응액일수록 환원력이 큰 것으로 나타났다.

당류 단독의 caramel 갈색화 반응 생성물인 XY, GL, SU는 갈색도가 증가함에 따라 환원력도 증가하였는데, SU는 갈색도는 낮았지만 환원력은 커다. 혼합형인 GLCA는 반응온도가 상승함에 따라 환원력은 감소하는 경향이었지만 GLSC는 갈색도가 커짐에 따라 환원력은 크게 증가하였고²¹⁾ 다른 반응액에 비하여 환원력이 크게 나타나 더 많은 환원성 물질이 형성되는 것으로 보였다. 이와 같은 결과는 반응온도가 높아질수록 전자공여능이 우수하였다는 연구 결과들^{10,16,22,23)}과 일치하는 경향이었다.

또한 갈색화 반응액의 반응온도에 대한 갈색도와 환원력과의 회귀방정식과 이들의 상관 계수는 Table 6과 같이 -0.92 ~ -0.99로 부상관 관계를 보였다.

2) 갈색화 반응액의 갈색도와 항산화 효과

갈색화 반응물의 반응온도에 대한 갈색도와 항산

Table 5. The color intensity and hydrogen donating ability of the browning reaction mixtures heated at 80, 120 and 140°C for 24hrs, respectively.

| Reaction mixture | Color intensity at 490nm | | | Hydrogen donating ability(HDA) | | |
|------------------|--------------------------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|
| | 80°C | 120°C | 140°C | 80°C | 120°C | 140°C |
| XY | 0.006 | 0.613 | 2.307 | 0.290 | 0.291 | 0.298 |
| GL | 0.005 | 0.576 | 2.094 | 0.299 | 0.299 | 0.309 |
| SU | 0.003 | 0.181 | 0.611 | 0.281 | 0.310 | 0.328 |
| GLCA | 0.002 | 0.125 | 0.315 | 0.301 | 0.286 | 0.275 |
| GLSC | 0.069 | 0.884 | 2.956 | 0.362 | 0.494 | 0.543 |

Table 6. The regression equation and correlation coefficients between the color intensity and hydrogen donating ability of the browning reaction mixtures heated at 80, 120 and 140°C for 24hrs, respectively.

| Reaction mixture | Regression equation | Correlation coefficient |
|------------------|----------------------|-------------------------|
| XY | $Y = -5.31X + 19.83$ | -0.99 |
| GL | $Y = -5.73X + 20.97$ | -0.99 |
| SU | $Y = -6.27X + 20.03$ | -0.99 |
| GLCA | $Y = -5.69X + 19.30$ | -0.92 |
| GLSC | $Y = -5.92X + 18.33$ | -0.99 |

X : color intensity Y : HDA

화 효과 사이의 관계를 비교한 결과는 Table 7과 같이 반응온도가 상승함에 따라 갈색도는 증가하였지만 항산화 효과는 80°C에서 가장 커졌으며 온도가 120 및 140°C로 상승함에 따라 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이것은 저온에서는 caramel형 갈색화 반응초기에 생성되는 물질 중에서 항산화 효과가 있는 reductone류들의 형성이 느린 반면 고온인 100°C 이상에서는 형성된 reductone류와 같은 항산화 효과가 있는 물질의 반응이 계속 진행되어 갈색물질을 만들므로 항산화 효과가 있는 물질들의 양이 감소되나 80°C에서는 reductone류들이 계속 생성되면서 상당한 기간동안 잘 보존되기 때문인 것으로 생각된다¹³⁾.

따라서 갈색화 반응온도가 증가함에 따라, 또는 갈색도가 증가됨에 비례하여 반드시 항산화 효과가 증가되는 것이 아님을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Rhee들²³⁾이 보고한 caramel형 갈색화 반응시에 형성되는 항산화 물질들은 반응 후기에 형성되는 물질

들 외에도 반응 초기에 형성되는 amino-reductone이나 aminohydroxy reductone이라고 시사한 결과와 잘 일치하는 것 같았다.

XY, GL, SU등의 당류단독의 갈색화 반응액의 갈색도는 80, 120 및 140°C에서 24시간 반응 후 각각 XY > GL > SU의 순이었지만 항산화 효과는 SU > XY > GL의 순이었다. XY는 다른 당류에 비해 갈색화는 빨리 시작되었으나 항산화 효과는 낮게 나타났으며, SU는 이당류로 계속 가수분해하여 환원당의 형태로 되어가고 있으므로 단당류인 XY, GL에 비해 갈색화 반응 속도가 느린 것으로 갈색도의 크기는 가장 작았으나 항산화 효과는 가장 커졌다²⁴⁾.

XY, GL은 반응온도가 80°C 이상으로 상승함에 따라 갈색도의 크기는 증가하였으나 항산화 효과의 크기는 비례적으로 감소하는 경향을 보였지만 SU는 반응온도가 80°C 이상으로 상승함에 따라 항산화 효과는 계속 증가하여 갈색도와 항산화 효과는 다같이 갈색화 반응온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 그러므로 당류 중에서도 오탄당인 XY가 육탄당인 GL보다, GL은 이당류인 SU보다 갈색화 반응속도가 빠른 반면, 항산화 효과는 각기 다르게 보여 각 온도에서 당류들은 서로 다른 반응 mechanism과 반응 중간 생성물을 형성한다는 것을 알 수 있었다.

80°C에서 24시간 가열한 갈색화 반응액의 갈색도의 크기는 GLSC > GLGC > XY > GL > SU > GLCA순이었지만 항산화 효과의 크기는 GLCA > GLGC > SU > XY > GL > GLSC의 순으로 갈색화

Table 7. The color intensity and relative antioxidant effectiveness of the caramel type browning reaction mixture heated at 80, 120 and 140°C for 24 hrs, respectively.

| Reaction | Color intensity at 490nm | | | Relative antioxidant effectiveness(RAE %) | | |
|----------|--------------------------|-------|-------|---|--------|--------|
| | 80°C | 120°C | 140°C | | | |
| Control | - | - | - | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| XY | 0.006 | 0.613 | 2.307 | 115.28 | 94.27 | 89.17 |
| GL | 0.005 | 0.576 | 2.094 | 144.18 | 92.28 | 81.18 |
| SU | 0.003 | 0.181 | 0.611 | 118.87 | 120.59 | 126.73 |
| GLCA | 0.002 | 0.125 | 0.315 | 124.48 | 112.51 | 106.31 |
| GLSC | 0.069 | 0.884 | 2.956 | 113.75 | 94.56 | 91.35 |

반응에서 유기산염들이 환원당의 enol화를 촉진시킴으로써 당의 caramel화를 촉진시킨다는 보고^{25,26)}와 같이 GLSC는 유기산염인 sodium citrate가 갈색도를 크게 증진시켜²⁶⁾ 색깔의 강도는 가장 컸지만 반면에 항산화 효과는 가장 낮았다. 또한 GLCA는 GL이 유기산에 의해 갈색화가 크게 촉진되지 않았으며 오히려 저하되는 것으로 나타났으나 항산화 효과는 가장 컸다. 이러한 현상은 Wolfson과 Cavalieri²⁷⁾이 보고한 바와 같이 산성쪽에서 당류의 중간 활성물질인 furan 화합물이 중합되기 때문에 갈색물질의 생성이 저하되어 갈색도가 낮으며, 항산화 효과가 큰 것은 Kato들²⁸⁾의 설명과 같이 유기산이 당의 enol화를 촉진 시킴에 의한다고 본다. GLCA는 뚜렷한 항산화 효과를 보여 Ahn¹³⁾의 보고와 일치하는 경향이었다.

따라서 본 실험에서 20°C 이상에서 가열하여 얻어진 갈색화 반응액의 항산화 효과가 80°C의 경우보다 저하되는 것은 Yamaguchi²⁹⁾와 Fujimaki²⁹⁾가 보고한 것처럼 갈색화 반응 속도가 급격히 증가됨에 따라 갈색화 반응계에서 저분자 갈색 물질이 고분자 갈색 물질로 변화되는 양이 많아지며 이를 고분자 갈색 물질 중에는 산화 촉진 작용을 나타내는 물질도 존재한다는 것과 같이 상당량의 고분자 갈색 색소와 갈색 침전물이 형성되었기 때문인 것으로 사료되었다.

이와 같은 결과는 다른 연구들^{6,7,10,12)}과 같이 갈색도의 크기와 항산화 효과 사이에는 비례 관계가 보이지 않아 갈색도는 항산화성의 발현에 필수적이 아닌 것으로 보였다.

또한 갈색화 반응액의 반응온도에 대한 갈색도와 항산화 효과의 회귀방정식과 이들의 상관계수도 Table 8과 같이 XY, GL이 각각 -0.79, -0.76이었고, SU는 -0.93으로 부의 상관관계로 가장 높았으며, GLCA, GLSC는 -0.80, -0.81로 나타나 XY, GL보다는 다소 높은 것으로 보였다.

3) 갈색화 반응액의 환원력과 항산화 효과

갈색화 반응물의 수소공여능에 의한 환원력과 항

산화 효과 사이의 관계를 비교한 결과는 Table 9와 같이 환원력은 대체로 갈색화 반응온도가 상승함에 따라 증가하였으나 항산화 효과는 감소하는 경향을 보였다.

XY, GL, SU 등의 당류 단독 갈색화 반응액 중에서 XY, GL, SU는 반응온도가 상승함에 따라 환원력은 증가하였지만 XY, GL의 항산화 효과는 오히려 감소하여 80°C에서만 항산화 효과가 있었다. 그러나 SU는 120 및 140°C로 반응온도가 상승할수록 환원력은 증가하고 따라서 항산화 효과도 점점 커져서 140°C에서는 항산화 효과가 가장 컸으므로 항산화 효과는 환원력과 관련성이 있는 것으로 생각되었다.

GLCA는 갈색화 반응온도가 상승할수록 환원력은 감소하였고 항산화 효과도 비례하여 감소하였으나 80°C에서는 갈색화 반응액 중 항산화 효과가 가장 컸으며 120 및 140°C에서도 항산화 효과는 있었다. GLSC는 반응온도가 상승할수록 환원력은 점점 증가하여 120 및 140°C에서 환원력이 가장 컸지만 항산화 효과는 환원력의 크기만큼 크지 않고 오히려 감소하여 80°C에서만 항산화 효과가 있었다. 따라서 GLCA는 반응온도가 상승함에 따라 환원력은 낮았지만 항산화 효과는 높았으므로 항산화 효과는 환원력에만 의한 것이 아님을 알 수 있었다. 그러므로 환원력과 항산화 효과는 순¹⁰⁾의 연구처럼 어떤 상관관계를 보이지 않았다.

이상과 같이 갈색화 반응액의 갈색도, 수소공여능

Table 8. The regression equations and correlation coefficients between the color intensity and relative antioxidant effectiveness of the browning reaction mixtures heated at 80, 120 and 140°C, respectively.

| Reaction mixture | Regression equation | Correlation coefficient |
|------------------|-----------------------|-------------------------|
| XY | $Y = -2.93X + 113.35$ | -0.79 |
| GL | $Y = -2.93X + 107.12$ | -0.76 |
| SU | $Y = -4.71X + 111.19$ | -0.93 |
| GLCA | $Y = -1.53X + 123.37$ | -0.80 |
| GLSC | $Y = -1.80X + 113.39$ | -0.81 |

X : color intensity Y : RAE

Table 9. The relationships between the hydrogen donating ability and relative antioxidant effectiveness of the caramel type browning reaction mixtures heated at 80, 120 and 140°C for 24 hrs, respectively.

| Reaction mixture | Hydrogen donating ability | | | Relative antioxidant effectiveness (%) | | |
|------------------|---------------------------|-------|-------|--|--------|--------|
| | 30°C | 120°C | 140°C | 80°C | 120°C | 140°C |
| XY | 0.290 | 0.291 | 0.298 | 115.28 | 94.27 | 89.17 |
| GL | 0.299 | 0.299 | 0.309 | 114.18 | 92.28 | 81.18 |
| SU | 0.281 | 0.310 | 0.328 | 118.87 | 120.59 | 126.73 |
| GLCA | 0.301 | 0.286 | 0.275 | 124.48 | 112.51 | 106.31 |
| GLSC | 0.362 | 0.494 | 0.543 | 113.75 | 94.56 | 91.35 |

에 의한 환원력 및 항산화 효과 사이의 관계를 종합하여 볼 때 반응온도가 상승함에 따라 대체적으로 갈색도 및 환원력은 증가하였으나 항산화 효과는 증가하는 것도 있었으나 대체로 감소하는 경향을 보였다. 그러므로 갈색화 반응 생성물의 갈색도와 환원력 사이에는 밀접한 관계가 있으며, 항산화 효과와의 사이에는 어느 정도의 연관성을 생각할 수 있었으나, 반드시 항산화 효과가 갈색도와 환원력에만 의존된다고 생각되지 않았다.

N. 요약 및 결론

당 단독, 당과 유기산 또는 유기산 염의 caramel 갈색화 반응의 갈색도와 항산화 효과와의 관계를 비교하고자 0.1M의 xylose(XY), glucose(GL), sucrose(SU)를 단독으로, 0.1M의 glucose에 0.02M의 citric acid를 혼합한 glucose-citric acid(GLCA), 0.02 M의 sodium citrate를 혼합한 glucose-sodium citrate(GLSC)를 80, 120 및 140°C에서 12 및 24시간 가열하여 얻은 갈색화 반응 생성물의 갈색도와 환원력 및 항산화 효과의 관계를 고찰한 결과는 다음과 같았다.

1. 80, 120 및 140°C에서 24시간 반응 후의 갈색도는 GLSC > XY > GL > SU > GLCA 순으로 GLSC가 가장 높았고 GLCA가 가장 낮았다.
2. Caramel화 반응 생성물의 수소공여능(HDA)에 의한 환원력은 갈색화 반응온도 및 시간의 경과에 따라 증가되었으며 갈색도가 큰 GLSC는 환원력이 크게 나타났다.
3. 80°C에서는 갈색화 반응 중간생성물을 모두가 항산화 효과를 나타내었으며, 120 및 140°C에서는 SU, GLCA만 항산화 효과를 보여 갈색화 반응 생성물의 항산화성은 80°C에서 가장 좋은 것으로 나타났다.
4. 갈색화 반응온도가 상승함에 따라 환원력은 증가되었으며, 갈색도와 환원력은 부상관 관계를 보이며 상관계수는 0.92~0.99이었다.
5. 갈색도와 항산화 효과 사이에는 SU 외에 비례관계가 보이지 않아 갈색도는 항산화성의 발현에 필수적이 아닌 것으로 보였다. 갈색도와 항산화 효과와도 부상관 관계로 상관계수는 0.76~0.93으로 SU가 가장 높았다.
6. XY, GL은 환원력이 증가함에 따라 항산화 효과는 오히려 감소하는 경향이었으며 SU는 환원력이 증가함에 따라 항산화도 증가하여 비례관계를 보였다. GLCA는 반응 온도가 상승할수록 환원력

은 오히려 감소하였고 항산화 효과도 비례하여 감소하였으며, GLSC는 갈색화 반응액 중 환원력이 가장 커지만 항산화 효과는 환원력 크기만큼 크지 않았다.

이상과 같이 갈색화 반응액의 갈색도, 수소공여능에 의한 환원력 및 항산화 효과 사이의 관계를 종합하여 볼 때 반응온도가 상승함에 따라 대체적으로 갈색도 및 환원력은 증가하였으나 항산화 효과는 대체로 감소하는 경향을 보였다. 그러므로 갈색화 반응생성물의 갈색도와 환원력 사이에는 밀접한 관계가 있으며, 항산화 효과와의 사이에는 어느 정도의 연관성을 생각할 수 있었으나, 반드시 항산화 효과가 갈색도와 환원력에만 의존한다고 생각되지는 않았다.

참고문헌

1. Griffith, T and Johnson, JA : Relation of the browning reaction to storage stability of sugar cookies, *Cereal Chem.*, 34:159, 1957
2. Ohnishi, S and Shibamoto, T : Volatile compounds from heated beef fat and beef fat with glycine. *J. Agr. Food Chem.*, 32:987, 1984
3. Zipser, MW and Watts, BM : Lipid oxidation in heat sterilized beef. *Food Technol.*, 15:445, 1961
4. Kawashima, K, Itoh, H and Chibata, I : Antioxidant effect of peptide in combination with sugar on autoxidation of edible oils. *Agric. Biol. Chem.*, 45(4): 987, 1981
5. Yi, BH and Kim, DH : Antioxidant activity of maltol, kojic acid, levulinic acid, furfural, 5-hydroxymethyl furfural, and pyrazine. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 14(3):265, 1982
6. Lee, DI, Heo, TR and Kim, DH : Comparision of the antioxidant effects of ethyl alcohol extracts of a Maillard-type and a caramelization-type browning reaction mixtures. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 7(1):43, 1975
7. Lingnert, H and Eriksson, CE : Antioxidative Maillard reaction products. I. Products from sugars and free amino acids. *J. Food Process Pres.*, 4:161, 1980
8. Kirigaya, N, Kato, H and Fugimaki, M : Studies on antioxidant activity of non-enzymatic browning reaction products(I). Reaction of color intensity and reductones with antioxidant activity of browning reaction products. *Agric. Biol. Chem.*, 32(3):287, 1968
9. Hashiba, H : The browning reaction of amadori compound derived from various sugars. *Agric. Biol. Chem.*, 46:547, 1982
10. Son, JY : Effect of caffeic acid on the antioxidant activity of Maillard reaction products. Thesis for the Degree of Doctor, Korea University, 1992
11. Hwang, CI and Kim, DH : The antioxidant activity of

- some extracts from various stages of a Maillard-type browning reaction mixture. Korean J. Food Sci. Technol., 5:84, 1973
12. Paik, HD and Kim, DH : Antioxidant activity of methylene chloride extracts obtained from glucose-ammonia(1M+8M) browning mixtures. Korean J. Food Sci. Technol., 11:93, 1979
 13. Ahn, MS : Effects of reaction temperature, time, and presence of organic acids or their salts on the antioxidant activity of caramelization mixtures. Thesis for the Degree of Doctor, Korea University, 1984
 14. Yamaguchi, N and Fujimaki, M: Studies on browning reaction products from reducing sugars and amino acids, part XV. Comparison of antioxidative activity of melanoidin with that of each tocopherol homologue and synergistic effect of melanoidin on tocopherols. J. Food Sci. and Technol. (Japan), 21(1):6, 1974
 15. A.O.C.S. : Official and Tentative Method 3rd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method cd-25, 1978
 16. Kim, HJ : A study on the reaction rate and antioxidant activity of Maillard reaction mixtures of amino acids and dipeptides. Thesis for the Degree of Doctor, Sungshin Women's University, 1995
 17. Buera, M, del Pilar, Chirife, J, Resnik, SL and Lozano, RD : Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity. Kinetics of color changes due to reaction between glucose and glycine peptides. J. Food Sci., 52(4):1068, 1987
 18. Hashiba, H : A glucose-diglycine condensation product participating oxygen-dependent browning. J. Agric. Food Chem., 23(3):539, 1975
 19. Choi, JD and Ahn, MS : A study on the reaction rate and the antioxidant effects of caramelization reaction mixtures. Korean J. Soc. Food Sci., 11(4), 396, 1995
 20. Shin, MJ and Ahn, MS : A study on the reaction rate of caramel type browning reaction. Korean J. Soc. Food Sci., 15(4):363, 1999
 21. Eskin, NAM, Henderson, HW and Townseand, RH : Biochemistry of food processing in "Biochemistry of food" 2nd academuc press, Inc., San Diego, p93, 1971
 22. Park, CK : Effects of the functional groups in the reaction amino acids on the antioxidant activity of Maillard browning reaction mixtures. Thesis for the Degree of Doctor, Korea University, 1985.
 23. Rhee, C and Kim, DH : Antionidant activity of acetone extracts obtained from a caramelization-type browning reaction. J. Food Sci., 40:460, 1975
 24. Shin, MJ and Ahn, MS : A study on the antioxidant activity of products of caramel type browning reaction. Korean J. Soc. Food Sci., 16(6):629, 2000
 25. Hodge, JE : Dehydrated foods, chemistry of browning reaction in model systems, Agr., Food Chem., 1:15, 928, 1953
 26. Lewis, VM : Studies on the non-enzymatic browning of food stuffs. Ph. D. Thesis, University of Massachusetts, 1948
 27. Wolfrom, ML and Cavalieri, LF : Chemical interactions of amino compounds and sugars. III. The conversion of D-glucose to 5-hydroxymethyl 1,2-furfural. J. Am. Chem. Soc., 70:514, 1948
 28. Kato, H, Yamamoto, M and Fujimaki, M : Mechanisms of browning degradation of D-fructose in special comparison with D-glucose-glycine reaction. Agric. Biol. Chem., 33(6):939, 1969
 29. Yamaguchi, N and Fujimaki, M : Studies on the browning reaction from reducing sugar and amino acid. Part. Fractionation of browning reaction products on sephadex column and antioxidantive activity of fractionated material(II). J. Food Sci. and Technol. (Japan), 17:142, 1970

(2002년 7월 29일 접수, 2002년 12월 2일 채택)