

Glucose 의 Caramel 형 褐色化反應 中間生成物의
Sephadex G-15에 의한 分別物의 抗酸化性

이 진 영 · 안 명 수

성신여자대학교 식품영양학과

Antioxidant activity of fractionated materials by
Sephadex G-15 of Caramelization type browning reaction
products of Glucose

Jin Young Lee, Myung Soo Ahn

Dept. of Food and Nutrition, Sungshin Women University

Abstract

2M D-glucose and 2M D-glucose with 0.4M citric acid were heated at 100°C for 12, 24, 48hours.

The color intensity of these browning reaction products and the fractionated materials by Sephadex G-15 were measured as absorbance at 490nm with a spectrophotometer.

The control (soybean oil) and the soybean oil substrates containing equal amounts of ethanol extracts taken from each fraction group were stored at $40.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ in an incubator for 30 days. Antioxidant activities of browning reaction products determined by peroxide value and TBA value the soybean oil.

The results were as follows.

1. According to increase heating time and to add citric acid, color intensity was increased. Color intensity of Fraction II (fraction 10~18 high molecular weight) was higher than other fraction group, especially Fraction II of sample F (glucose with citric acid, heated at 100°C for 48hours) was the highest.

2. All of the fractionated material was showed antioxidant effect but Fraction I (high molecular weight) was more oxidized than the control Fraction IV, V (fraction 28~45; low molecular weight) was showed the highest antioxidant effect.

서 론

Carbonyl group 과 amino group 의 상호반응으로 형성되는 Maillard 형 갈색화반응생성물들의 유지에 대한 항산화작용에 관하여 많은 연구가 진전되어 있고^{1~12)} 당류 단독의 반응인 Caramel 형 갈색화반응에서 형성된 반응물의 유지에 대한 항산화효과도 이미 보고되어 있다^{13~18)}. 이들 비효소적 갈색화반응은 실제로 식품의 가공·저장중에 일어나며 그 결과 가공식품의 품질이 저하되는 것으로 알려져 있고 또한 공존하는 유지성분의 산패를 억제하는 사실도 주목되고 있다.

Lee¹⁷⁾은 Caramel형 갈색화반응이 Maillard형 갈색화반응의 경우보다 갈색화반응의 진행속도는 매우 느리나 갈색화반응시간이 증가됨에 따라서는 상당히 영향받는 것으로 보고했다. 또한 이들 갈색화 반응물에서 얻어진 알콜추출물들의 기질 대두유에 대한 항산화력은 Maillard 형이 Caramel 형 갈색화반응물의 경우보다 더 큰 것으로 나타났다. 유기산을 첨가하여 반응시켰을 때의 갈색화정도와 항산화력에 대한 연구도 보고되어진 바 있고 항산화력을 나타내는 갈색화 중간생성물의 주요물질은 저분자 reductone 으로 주로 보고^{19,20)}되어 있다. Yamaguchi 와 Fujimaki³⁾는 Maillard 형 갈색화반응물들로 Sephadex G-15 로 충전된 column 을 통과시켜 저분자·고분자물질로 분별하고 합수계에서 linoic acid 의 자동산화에 대한 각 분별물들의 항산화효과를 보고하였다. 이에 본 연구에서는 Caramel 형 갈색화반응에서 얻어진 반응중간생성물을 Sephadex G-15 로 5군의 fraction group 으로 분별하고 각 분별물의 대두유 기질에 대한 항산화성을 비교 고찰하고자 하였다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에서는 D-glucose (Sigma Chemical Co., First Grade, U.S.A.), Citric acid(Junsei Chemical Co., First Grade, Japan) Sephadex G-15 (Sigma Chemical Co., U.S.A.)를 사용하였고 항산화효과에 사용한 대두유기질은 시판 대두유(동방유당주식회사제조)로 그의 일부 화학적 성질은 Table과 같다.

2. 실험방법

1) 반응시간별 갈색화반응 중간생성물의 조제 및 Sephadex G-15에 의한 분별

Table 1. Some properties of the commercial edible soybean oil used as substrate.

| | |
|---|-----------|
| Peroxide value ¹⁾ | 0.52±0.04 |
| Thiobarbituric acid value ²⁾ | 0.58±0.01 |

- 1) A.O.C.S official method expressed as milliequivalent peroxide/kg. oil.
- 2) Method described by Sidwell et al.

Table 2. Sample names and their preparation

| Sample names | Preparation | Methods |
|--------------|--|---------|
| A | 2M D-glucose was heated at 100°C for 12hours | |
| B | 2M D-glucose was heated at 100°C for 24hours | |
| C | 2M D-glucose was heated at 100° for 48hours. | |
| D | 2M D-glucose+0.4M citric acid was heated at 100°C for 12hours. | |
| E | 2M D-glucose+0.4M citric acid was heated at 100°C for 24hours. | |
| F | 2M D-glucose+0.4M citric acid for 48hours. | |

2M의 D-glucose 500ml 를 reflux condenser 가 부착된 500ml erlenmeyer flask내에 넣고 6, 12, 24, 36, 48 시간 가열하고, 유기산을 첨가시킨 경우는 2M의 D-glucose 250ml에 0.4M citric acid 250ml를 혼합하여 동일한 방법으로 가열 반응시켜 갈색화반응 중간생성물을 조제하였다. 조제된 중간생성물중 12, 24, 48시간 가열반응시킨 것으로 Table 2와 같은 Sample을 얻었다. 또한 Yamaguchi³⁾의 방법에 따라 Sephadex G-15를 2.5×44cm의 column에 충전하고 유속을 7ml/20min으로 하여 Table 2에서 얻어진 sample들을 각각 흡착시키고 automatic fraction collector로 45개의 fraction을 취하여 얻어진 fraction을 분별되어진 순서대로 9개의 fraction 63ml를 하나의 group으로하여 5군으로 재조합하고 초기에 분별되어진 group부터 Fraction I, II, III, IV, V로 구분하였다.

- 2) 반응시간별 갈색화반응 중간생성물과 Sephadex G-15에 의한 분별물의 색깔강도 측정
색깔의 강도는 Spectrophotometer(Beckman B-24)로 490nm¹⁸⁾에서 흡광도를 측정하였다.
- 3) 각 분별물의 ethanol추출물 조제
5 group으로 구분된 분별물 26.3ml에 무수 ethanol

Table 3. Color intensity of browning reaction mixture with heating time

| Samples | 2M D-glucose | | | | | 2M D-glucose+0.4M citric acid | | | | |
|---------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 6 | 12 | 24 | 36 | 48 | 6 | 12 | 24 | 36 | 48 |
| Heating time(hrs) | | | | | | | | | | |
| Absorbance at 490nm | 0.032 | 0.121 | 0.228 | 0.390 | 0.532 | 0.024 | 0.129 | 0.425 | 0.551 | 1.110 |

1) Absorbance at 490nm was measured with a Beckman Model 24 spectrophotometer.

2) Browning mixtures were heated at 100°C and samples were taken at intervals of 6, 12, 24, 36 and 48 hours.

Table 4. Color intensity of browning reaction mixtures were fractionated by Sephadex G-15

| Sample names | A | B | C | D | E | F |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fraction numbers | | | | | | |
| I | 0.006 | 0.005 | 0.005 | 0.001 | 0.002 | 0.002 |
| II | 0.008 | 0.011 | 0.019 | 0.009 | 0.014 | 0.022 |
| III | 0.004 | 0.006 | 0.010 | 0.004 | 0.006 | 0.010 |
| VI | 0.004 | 0.005 | 0.006 | 0.003 | 0.008 | 0.008 |
| V | 0.002 | 0.005 | 0.005 | 0.002 | 0.005 | 0.006 |

10ml와 무수 Na_2SO_4 를 가하여 1주야간 냉장방치하여 탈수시키고 여과한후 여액은 rotary vacuum evaporator(Büchi, Ch-9230 Flawil/Schweiz 850830)을 사용하여 $45 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 에서 10ml가 되도록 감압·농축시켰다.

4) 무수 ethanol로 추출한 분별물의 대두유 기질에 대한 항산화력의 측정과 유도기간의 산출

대두유 각 210g에 분별한 갈색화반응 중간생성물의 무수 ethanol추출물 10ml씩을 첨가하여 혼합하고 수 욕상에서 무수 ethanol을 휘발·제거시켰으며 control은 대두유 210g에 무수 ethanol 10ml를 섞고 동일한 방법으로 휘발·제거시켜 동일한 크기의 petridish(직경: $8.9 \pm 0.0\text{cm}$, 높이: $11.7 \pm 0.0\text{cm}$)에 넣고 $40.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 의 항온기에서 30일간 저장하면서 5일간격으로 과산화물가와 TBA가로 항산화효과를 측정하였다. 또한 임의의 과산화물가가 20meq/kg.oil이 될 때까지를 유도기간으로 산출하였다. 이때 과산화물가(peroxide value, POV)는 A.O.C.S.공정법²²⁾으로 측정하고, TBA가(Thiobarbituric acid value)는 Sidwell²³⁾들의 방법에 따라 Spectrophotometer(Beckman B-24)로 530nm에서 흡광도를 측정하여 나타내었다.

실험결과 및 고찰

1. 반응시간별 갈색화반응 중간생성물과 Sephadex G-15에 의한 분별물의 색깔 강도

2M의 D-glucose와 2M의 D-glucose에 0.4M의

citric acid를 첨가하여 100°C에서 6, 12, 24, 36, 48시간 가열하여 얻은 갈색화중간생성물의 색깔강도는 Table 3과 같고, Sephadex G-15로 분별된 5군의 fraction group을 Spectrophotometer로 490nm에서 흡광도를 측정 한 결과는 Table 4와 같다.

Table 3에서 제시한 바와 같이 glucose를 단독으로 가열하였을 때는 6시간 진행시에 흡광도가 0.032, citric acid를 첨가한 경우에는 0.024로서 citric acid를 첨가한 경우에 색깔강도가 낮은 반면 반응시간이 길어질수록 glucose단독의 경우 12, 48시간 가열시 흡광도가 0.121, 0.523, citric acid가 첨가된 경우는 0.129, 1.110으로 그 색깔 강도가 더 크게 증가되었다. 또한 Sample A~F의 갈색화강도는 모두 Fraction II가 각각 0.008, 0.011, 0.019, 0.009, 0.014, 0.022로 다른 fraction group보다 1.5~2배 정도 높았다. 그 중에서도 citric acid가 첨가되고 가열시간이 긴 Sample F가 0.022로 가장 높은 갈색도를 나타내었다. 이와같이 분별물들의 갈색도는 고분자량의 Fraction II가 최고였으며 저분자량인 Fraction III, IV, V들에서는 점차로 색깔강도가 낮았다.

2. 무수 ethanol로 추출한 분별물의 대두유 기질에 대한 항산화효과

과산화물가와 TBA가로 측정 한 항산화효과는 Fig. 1과 Table 5, 6에서 보는 바와 같이 Sample A~F에서 Fraction II, III, IV, V 모두 control보다 좋은 항산

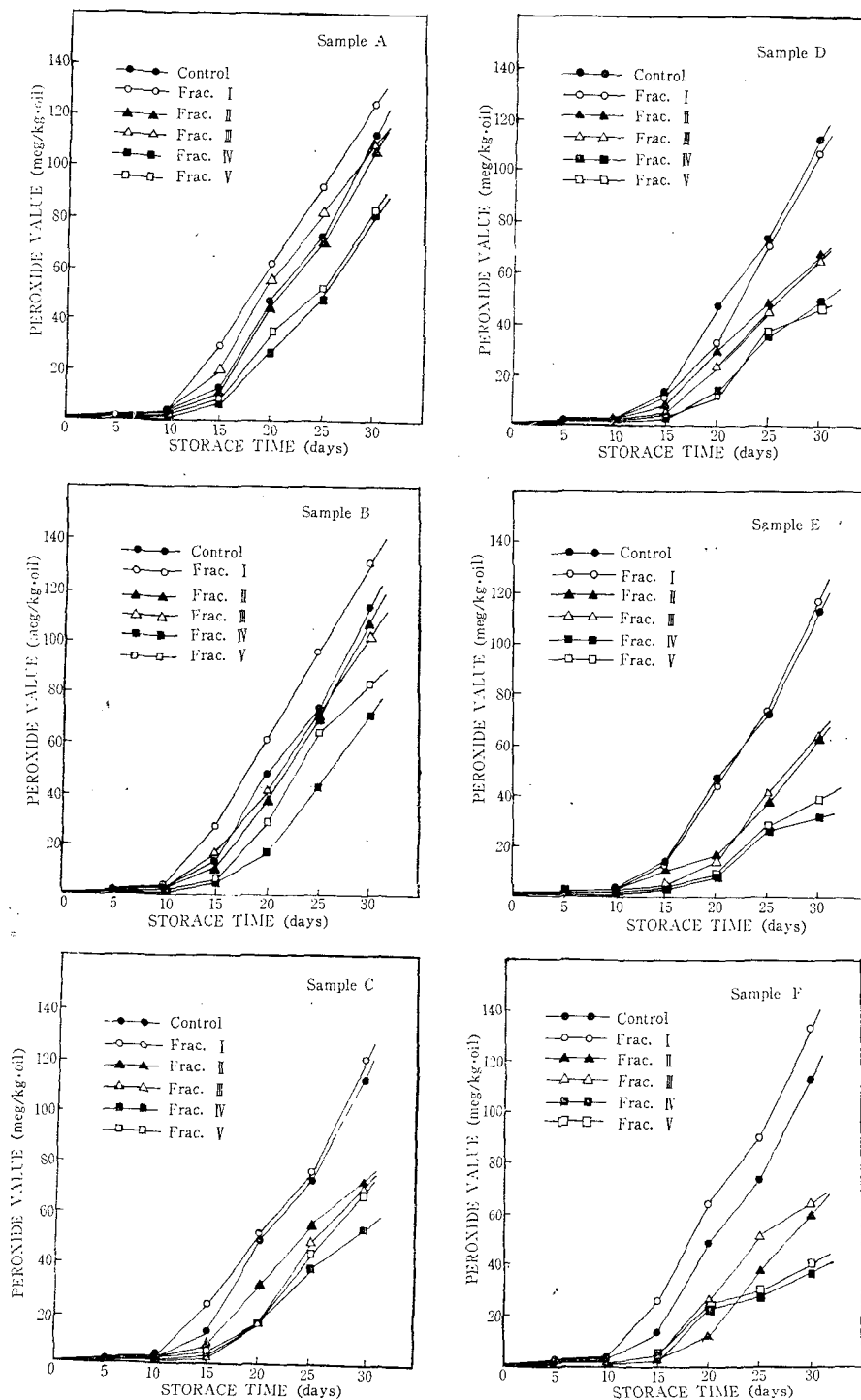


Fig. 1. Variations of peroxide value, with storage time, of the soybean oil substrates containing ethanol extracts taken from the fractionated materials of Sample A, B, C, D, E, F (storage temp. $40 \pm 1.0^\circ\text{C}$)

Table 5. Variations of TBA value with storage time, of the soybean oil substrates containing ethanol extracts taken from the fractionated materials of sample A,B,C

| Samples | Storage days | Rancidity | | | | | | |
|---------|--------------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | TBA Value ²⁾ (absorbance at 530nm) | | | | | | |
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| Control | | 0.58 ±0.01 | 0.96 ±0.02 | 1.51 ±0.01 | 2.44 ±0.34 | 3.80 ±0.21 | 5.76 ±0.04 | 7.21 ±0.06 |
| A | Frac. I | 0.58 ±0.01 | 1.17 ±0.01 | 1.83 ±0.03 | 3.23 ±0.16 | 4.30 ±0.01 | 6.98 ±0.02 | 8.92 ±0.02 |
| | Frac. II | 0.58 ±0.01 | 1.03 ±0.09 | 1.52 ±0.01 | 2.07 ±0.03 | 2.62 ±0.72 | 5.70 ±0.06 | 7.00 ±0.06 |
| | Frac. III | 0.58 ±0.01 | 0.99 ±0.06 | 1.78 ±0.01 | 2.75 ±0.01 | 3.68 ±0.02 | 6.07 ±0.30 | 7.97 ±0.04 |
| | Frac. VI | 0.58 ±0.01 | 0.83 ±0.10 | 1.14 ±0.01 | 1.57 ±0.01 | 3.26 ±0.02 | 3.48 ±0.05 | 5.21 ±0.05 |
| | Frac. V | 0.58 ±0.01 | 0.82 ±0.01 | 1.24 ±0.02 | 1.71 ±0.01 | 3.26 ±0.04 | 3.75 ±0.06 | 5.73 ±0.04 |
| B | Frac. I | 0.58 ±0.01 | 1.15 ±0.02 | 1.89 ±0.02 | 2.94 ±0.02 | 1.24 ±0.00 | 6.93 ±0.04 | 8.32 ±0.03 |
| | Frac. II | 0.58 ±0.01 | 0.91 ±0.01 | 1.53 ±0.06 | 1.93 ±0.06 | 3.34 ±0.02 | 5.67 ±0.02 | 6.99 ±0.02 |
| | Frac. III | 0.58 ±0.01 | 0.71 ±0.01 | 1.70 ±0.02 | 2.45 ±0.02 | 3.37 ±0.02 | 5.79 ±0.14 | 7.13 ±0.01 |
| | Frac. IV | 0.58 ±0.01 | 0.71 ±0.00 | 1.31 ±0.33 | 1.49 ±0.01 | 2.69 ±0.01 | 3.34 ±0.01 | 4.93 ±0.01 |
| | Frac. V | 0.58 ±0.01 | 0.77 ±0.01 | 1.25 ±0.05 | 1.52 ±0.02 | 2.94 ±0.01 | 3.56 ±0.02 | 5.13 ±0.02 |
| C | Frac. I | 0.58 ±0.01 | 1.19 ±0.01 | 1.21 ±0.01 | 1.97 ±0.01 | 3.37 ±0.02 | 4.15 ±0.04 | 6.11 ±0.03 |
| | Frac. II | 0.58 ±0.01 | 0.95 ±0.00 | 1.23 ±0.01 | 1.78 ±0.00 | 3.22 ±0.08 | 3.73 ±0.00 | 5.80 ±0.01 |
| | Frac. III | 0.58 ±0.01 | 0.84 ±0.01 | 1.09 ±0.01 | 1.52 ±0.01 | 2.30 ±0.02 | 3.83 ±0.04 | 6.00 ±0.03 |
| | Frac. IV | 0.58 ±0.01 | 0.72 ±0.00 | 1.15 ±0.01 | 1.82 ±0.01 | 2.37 ±0.02 | 3.30 ±0.03 | 4.29 ±0.02 |
| | Frac. V | 0.58 ±0.01 | 0.73 ±0.03 | 1.09 ±0.06 | 1.52 ±0.03 | 2.64 ±0.01 | 3.35 ±0.02 | 4.82 ±0.01 |

TBA values were determined by the method described by Sidwell et. al.

화효과를 보이고 Sample D의 30일 저장시에 과산화물가가 107.84로 control의 112.76보다 약간 낮은 과산화물가가 측정된 것을 제외하고는 Fraction I은 Sample A,B,C,E,F에서 오히려 산패가 더욱 진행되었다. Sample B의 경우 과산화물가가 30일 저장시에 129.54로 control의 112.76과 가장 큰 차이를 나타내고, Table 8의 유도기간으로 비교하여 보면 Sample A의 Fraction I이 316 control이 384로 68시간이나 그 유도기간이 빠른 것으로 나타났다. 이는 분별초기에 취한 분별물의 항산화력이 control보다 높은 산패

도를 나타낸 Yamaguchi와 Fujimaki의 보고와 일치한다. 또한 Sample A~F에서 모두 분별후기에 취한 Fraction IV와 V에서 항산화효과가 큰 것으로 나타났다. 각 Sample 중 glucose에 citric acid를 첨가하여 24시간 가열하여 얻은 Sample D에서 그 효과가 가장 큰 것으로 보여 Fraction IV의 30일 저장시에 과산화물가가 36.39로 control의 112.76과 큰 차이를 나타낸다. 또 citric acid가 첨가되지 않은 sample 가운데서는 48시간 가열하여 얻은 sample C가 Fraction IV에서 54.96으로 좋은 항산화효과를 보였다. 이와같

Table 6. Variations of TBA values, with storage time, of the soybean oil substrates containing ethanol extracts taken from the fractionated materials of sample D,E,F

| Samples | Storage day | Rancidity | | | | | | |
|---------|-------------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | TBA Value ²⁾ (absorbance at 530nm) | | | | | | |
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| Control | | 0.58 ±0.01 | 0.96 ±0.02 | 1.51 ±0.01 | 2.44 ±0.34 | 3.80 ±0.21 | 5.76 ±0.04 | 7.21 ±0.03 |
| D | Frac. I | 0.58 ±0.01 | 0.75 ±0 | 1.13 ±0.09 | 2.09 ±0.02 | 3.29 ±0.01 | 5.78 ±0.03 | 6.84 ±0.02 |
| | Frac. II | 0.58 ±0.01 | 0.95 ±0.01 | 1.23 ±0.02 | 1.80 ±0.01 | 3.31 ±0.03 | 3.41 ±0.01 | 5.31 ±0.02 |
| | Frac. III | 0.58 ±0.01 | 0.90 ±0.01 | 1.17 ±0.01 | 1.51 ±0.01 | 2.99 ±0.02 | 4.62 ±1.25 | 5.94 ±0.03 |
| | Frac. IV | 0.58 ±0.01 | 0.83 ±0.01 | 1.17 ±0.14 | 1.81 ±0.01 | 2.14 ±0.04 | 3.30 ±0.02 | 4.30 ±0.04 |
| | Frac. V | 0.58 ±0.01 | 0.85 ±0.00 | 1.23 ±0.01 | 1.88 ±0.05 | 2.11 ±0.03 | 3.31 ±0.01 | 4.51 ±0.01 |
| E | Frac. I | 0.58 ±0.01 | 0.96 ±0.00 | 1.15 ±0.02 | 2.11 ±0.01 | 3.36 ±0.01 | 5.18 ±0.02 | 7.21 ±0.02 |
| | Frac. II | 0.58 ±0.01 | 0.66 ±0.00 | 1.22 ±0.01 | 1.94 ±0.41 | 2.56 ±0.03 | 3.48 ±0.15 | 6.51 ±0.02 |
| | Frac. III | 0.58 ±0.01 | 1.14 ±0.01 | 1.20 ±0.02 | 1.85 ±0.03 | 2.53 ±0.06 | 3.33 ±0.02 | 5.84 ±0.01 |
| | Frac. IV | 0.58 ±0.01 | 0.64 ±0.02 | 1.18 ±0.04 | 1.82 ±0.01 | 1.93 ±0.02 | 3.00 ±0.00 | 4.11 ±0.03 |
| | Frac. V | 0.58 ±0.01 | 0.65 ±0.01 | 1.24 ±0.01 | 1.82 ±0.02 | 1.92 ±0.02 | 3.24 ±0.23 | 4.24 ±0.21 |
| F | Frac. I | 0.58 ±0.01 | 1.02 ±0.01 | 1.62 ±0.08 | 3.44 ±0.13 | 4.28 ±0.03 | 6.03 ±0.10 | 7.94 ±0.12 |
| | Frac. II | 0.58 ±0.01 | 0.78 ±0.07 | 1.09 ±0.01 | 2.82 ±0.99 | 2.19 ±0.00 | 3.26 ±0.03 | 5.11 ±0.04 |
| | Frac. III | 0.58 ±0.01 | 0.74 ±0.01 | 1.20 ±0.01 | 1.92 ±0.01 | 3.03 ±0.01 | 3.38 ±0.02 | 5.86 ±0.01 |
| | Frac. IV | 0.58 ±0.01 | 0.69 ±0.01 | 1.08 ±0.01 | 1.54 ±0.00 | 2.21 ±0.02 | 3.12 ±0.04 | 4.09 ±0.05 |
| | Frac. V | 0.58 ±0.01 | 1.23 ±0.60 | 1.18 ±0.02 | 1.63 ±0.01 | 2.39 ±0.00 | 3.34 ±0.03 | 4.28 ±0.02 |

TBA values were determined described by Sidwell et al.

Table 7. The induction periods of control and substrates containing ethanol extracts taken from the fractionated materials of sample A,B,C,D,E,F

| Fraction numbers | Samples | | | | | | | |
|------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| | Control | A | B | C | D | E | F | |
| I | — | 316 | 326 | 338 | 406 | 389 | 326 | |
| II | | 389 | 397 | 420 | 421 | 500 | 318 | |
| III | | 355 | 370 | 497 | 455 | 500 | 443 | |
| IV | | 437 | 482 | 490 | 514 | 557 | 460 | |
| V | | 409 | 433 | 492 | 515 | 547 | 446 | |

1) Induction periods were taken arbitrary as the time in hour required for a substrate to reach a peroxide value of 20mg/kg. oil.

이 초기에 분별된 고분자물질에서는 산패를 촉진하는 경향이었고 후기에 분별된 저분자물질은 항산화 효과를 나타내어 후기에 분별되어진 것일수록 그 효과가 증가하는 경향이거나 Fraction V보다는 IV가 효과가 더 큰 것으로 보인다. 또 glucose 단독보다는 citric acid 가 첨가된 경우가 항산화효과가 컸으며 가열진행시간에 따른 영향은 glucose 단독의 경우가 더 큰 것으로 나타났다.

요 약

D-glucose와 D-glucose에 citric acid를 첨가한 용액을 6, 12, 24, 36, 48시간 가열하여 얻은 갈색화반응 중간 생성물과 Sephadex G-15로 분별한 분별물의 색깔강도와 12, 24, 48시간 반응시킨 갈색화중간생성물의 대두 유기질에 대한 항산화효과를 조사한 결과 다음과 같이 요약할 수 있었다.

색깔강도는 D-glucose 단독의 경우보다 citric acid를 첨가한 때에, 또 가열시간이 증가함에 따라 증가하는 것으로 보여지며 반응생성물의 sephadex G-15에 의한 분별물의 색깔강도는 sample A~F에서 모두 고분자량인 Fraction II에서 가장 높게 나타났으며 그중 glucose에 citric acid를 첨가한 Sample F의 fraction II가 가장 높은 흡광도를 보였다.

또한 무수 ethanol로 추출한 분별물의 대두유 기질에 대한 항산화효과는 초기에 분별된 Fraction I을 제외하고는 모두 control보다 좋은 항산화효과를 나타내었으며 Sample D를 제외한 sample A, B, C, E, F의 Fraction I은 30일 저장시에 control보다 오히려 산패가 더 촉진되었고 Fraction IV, V의 부분에서 좋은 항산화효과를 나타내어 초기에 분별된 고분자물질보다 후기에 분별된 저분자물질이 더 좋은 항산화효과를 나타낼 수 있었고, 색깔강도의 결과와 같이 가열진행시간이 길어질수록 또 citric acid가 첨가된 경우가 항산화효과가 크게 나타났다. 또한 citric acid가 첨가되면 가열시간에 따른 항산화효과의 증가폭이 glucose 단독인 때보다 적다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Kirigaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M., 「Studies on Antioxidant Activity of Nonenzymic Browning Reaction Products, Part I, Relations of Color Intensity and Reductons with Antioxidant Activity of Browning Reaction Products」, *Agr. Biol. Chem.*, 32, 3, 287 (1968)
2. Evans, C.D., Noser, H.A., Cooney, P.M. and Hodge, J.E., 「Amino-Hexose-Reductones as Antioxidants I. Vegetable Oils, J. Am. Oil Chem. Soc., 35, 84(1958)
3. Yamaguchi, N. and Fujimaki, M., 「Studies on Browning Reaction Products from reducing Sugars and Amino Acids, Part X. Fractionation of browning reaction products on Sephadex column and antioxidative activity of the fractionated material(1)」, *J. Food Sci. and Technol.(Japan)*, 17, 4, 136(1970)
4. Hwang, C.I. and Kim, D.H., 「The Antioxidant Activity of some Extracts from various stages of A Maillard Type Browning Reaction Mixture」, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 5, 2, 84 (1973)
5. Paik, H.D., and Kim, D.H., 「Antioxidant Activity of Methylene Chloride Extracts obtained from Glucose-Ammonia(1M+8M) Browning Mixtures」, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 11, 2, 93(1979)
6. Won, J.T. and Kim, D.H., 「Antioxidant Activity of Various Solvent Extracts obtained from a Maillard-type Browning Reaction Mixture」, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 12, 4, 235 (1980)
7. Yang, R. and Shin, D.B., 「A study on the Amino-Carbonyl Reaction」, *Yonsei Engineering Report*, 12, 1, (1980)
8. Lips, H.J., *J. Am. Oil Chemists, Soc.*, 28, 58 (1951)
9. Griffith, T. and Jhonson, J.A., 「Relation of the Browning Reaction to storage Stability of Sugar Cookies」, *Cereal Chem.*, 34, 159(1957)
10. Yamaguchi, N., Yokoo, Y. and Koyama, Y., 「Studies on the Browning Reaction Products Yield by Reducing Sugar and Amino-acid. Part I. Effect of the browning reaction products on the stability of fats contained in biscuits and cookies」, *J. Food Sci. and Technol.(Japan)*, 11, 5, 184(1964)

1. Kirigaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M., 「Studies on Antioxidant Activity of Nonenzymic Browning Reaction Products, Part I, Relations of Color Intensity and Reductons

11. Kim, J.H., 「Effect of Reaction Temperature and Time and on the Antioxidant Activity of a Maillard Browning Mixture」, M.S. Thesis, Univ. Korea(1982)
12. Kim, Y.N., Kim, C.M., Han, K.W., and Oh S.K., 「Effect of Temperature on Amino-Carbonyl Reaction」, J. Nutrition & food, 11, 1, 51(1982)
13. Speck, J.C. Jr., 「The Lobry De Bruyn-Alberda van Eckenstein Transformation」, Advances in Carbohydrate Chemistry, 13, 63(1957)
14. Newth, F.H., 「The Formation of Furan Compounds From Hexoses」, Advances in Carbohydrate Chemistry, 6, 83(1951)
15. Hodge, J.E. dan Rist, C.E., 「The Amadori Rearrangement under New Conditions and its Significance for Nonenzymatic Browning Reaction」, J. Am. Chem. Soc., 75, 316(1952)
16. Hodge, J.E., 「Dehydrated Foods, Chemistry of Browning Reaction in Model Systems」, Agr. and Food Chem., 1, 15, 928(1953)
17. Lee, D.I., Heo, T.R., Kim D.H., 「Comparision of the Antioxidant Effects of Ethyl Alcohol Extracts of a Maillard-type and Caramelization-type Browning Reaction Mixtures」, Korean J. Food Sci. Technol., 7, 1, 43(1975)
18. Ahn, M.S., 「Effects of Reaction Temperature, Time, and Presence of Organic Acids or Their Salts on the Antioxidant Activity of Caramelization Mixtures」, Ph.D. thesis, College of Agriculture, Korea University(1984)
19. Fleming, M., Parker, K.J., Williams, J.C., The Sugar Journal, Apr., 21(1968)
20. Obata, H., Sato, E., Tokuyama, Y., 「Antioxidative Effect of Reductones on Vegetable Oils」, J. Agr Chem. Soc.(Japan), 45, 11, 489(1971)
21. Yamaguchi, N. and Fujimaki, M., 「Studies on Browning Reaction Products from Reducing Sugars and Amino Acids. Part IV. Fractionation of browning reaction products on Sephadex column and antioxidative activity of the fractionated material(II)」, J. Food Sci. and Technol. 17, 142(1970)
22. A.O.C.S., 「AOCS Official and Tentative Method CD 8-53, Am. Oil Chem. Soc., Chicago(1978)
23. Sidwell, C.G., Salwin, H., Henca, M. and Mitchell, J.H.Jr., The use of Thiobarbituric Acid as a Measure of Fat oxidation」, J. Am. Oil Chem. Soc., 31, 603(1954)