

Dipeptide류와 당에 의한 Maillard 갈색화반응의 반응속도에 관한 연구

김희주 · 안명수
성신여자대학교 식품영양학과

A Study on the Reaction Rates of Maillard Browning Reaction of Dipeptides with Xylose

Kim, Hee Joo and Ahn, Myung Soo
Dept. of food and nutrition, Sungshin women's University

Abstract

The study was carried out to compare the reaction rate of Maillard browning reaction of 2 dipeptides (Leucylglycine, Tryptophylglycine) and 4 amino acids (Lysine, Glycine, Leucine, Tryptophan) with xylose heated for 0~24 hours at 60~100°C.

1. The color intensity of the browning mixture heated at 100°C for 24 hours was the highest in tryptophan-xylose, and in order to tryptophylglycine-xylose > lysine-xylose > leucylglycine-xylose > leucine-xylose > glycine-xylose.

2. The reaction rate constants (k) determined from the browning pigment concentrate with time were similar to the result of the color intensity, that is, the k were the highest in the tryptophan-xylose.

3. The residual amounts of dipeptides, amino acids and xylose in the browning mixture diminished as the browning temperature increase.

4. The activation energies (Ea) calculated from k were the highest in leucine-xylose (143.72 J/mol), and the lowest in tryptophan-xylose (117.45 J/mol). The range of Q₁₀ values were 2.84~3.58.

Key words: maillard browning reaction, reaction rate, dipeptides, xylose

1. 서 론

식품의 가공 및 저장중 식품성분간의 상호반응 중에서 일어나는 Maillard 갈색화반응은 식품이나 생체계에 널리 존재하는 아미노산이나 단백질 등의 아미노화합물과 환원당, phenol, ascorbic acid의 산화물, 지방산의 산화생성물과 같은 carbonyl 화합물들간에 일어나는 반응으로 갈색화를 비롯하여 flavor 생성, 물성 변화, 항산화효과 등 품질에서 뿐만아니라 영양생리 적기능 및 안전성과 관계가 있는 것으로 알려지고 있다¹⁻³⁾.

당과 amino acid의 Maillard 반응에서 당류의 종류에 따른 melanoidin의 생성속도는 5탄당 > 6탄당 > 2탄당 순으로 낮았다고 Pomeranz들⁴⁾이 보고한 바 있으며, Koehler들⁵⁾은 당류의 종류가 아미노산의 종류에 비해 Maillard 반응에 더 큰 영향을 준다고 하였다. 또한 아미노산과 당의 종류에 따라 갈색도 및 혼합지방

산에 대한 항산화성은 크게 차이가 있었으며 갈색화가 용이한 아미노산계에서 뚜렷한 항산화력을 나타내었다는 연구보고^{6,7)}도 있었다.

Kawashima들¹⁰⁾ 및 Itoh들¹¹⁾은 peptide와 당류와의 항산화효과에 관한 연구에서 leucine, valine 등의 측쇄아미노산으로부터 생성된 melanoidin이 강한 항산화성을 보였다고 하였으며, Willits들^{12,14)}은 갈색화에 대한 아미노산의 영향을 비교 검토한 결과 lysine과 glucose와의 반응에서 가장 많은 melanoidin이 형성되었다고 보고하였고, Yang들¹⁵⁾도 lysine이 갈색화 반응성이 가장 높았고 그 다음으로 glycine > valine > tryptophan > phenylalanine > glutamic acid 순으로 높은 반응성을 보였다고 하였다.

Ahn¹⁶⁾은 각종 당류의 caramel형 갈색화반응에서 당류가 이당류보다, Maillard형 갈색화 반응이 caramel형보다 갈색화속도가 높았으며, 유기산 및 그 염들 특히 sodium citrate가 첨가되면 색깔의 강도를

크게 증진시켰다고 보고하였다. 또한 Son¹⁷⁾은 온도에 따른 Maillard 갈색화 반응속도에서 60°C, 80°C에서는 매우 느리게 나타났으나 100°C에서 크게 증가하였고, 환원당보다는 아미노산의 종류에 의해 더 큰 영향을 받았으며 특히 caffeic acid를 첨가시켰을 때가 첨가시키지 않았을 경우보다 색깔의 강도 및 반응속도는 더욱 증가하였다.

山口들^{18,19)}과 Bishov들²⁰⁾은 단백질의 가수분해물뿐만 아니라 dipeptide의 항산화효과에 대해 보고하였고, dipeptide 또한 갈색화를 촉진하는 주요 구성성분 중의 한가지라고 Okuhara들^{21,22)}이 주장하였다.

그러나 식품내에서 일어나는 Maillard 갈색화반응은 free amino acid인 때보다는 단백질 가수분해물질이나 천연 peptide류들이 당과 반응하는 경우가 많음에도 불구하고 peptide류의 갈색화반응의 특성에 대한 연구는 그리 많지 않은 편이다.

따라서 본 연구에서는 dipeptide와 아미노산의 종류와 반응온도 및 시간에 따른 Maillard 갈색화 반응속도를 측정하기 위하여 Maillard 갈색화 반응을 진행시키면서 갈색도, 반응속도상수(k), 활성화에너지(Ea), 온도계수 및 당, 아미노산과 dipeptide의 반응물질들의 반응 후의 잔존량을 측정하여 갈색화 반응속도를 비교하였다.

Maillard 반응 시스템에서의 dipeptide류로는 이를 구성하는 아미노산의 종류 뿐 아니라 sequence에 따라서도 반응성 및 항산화성이 크게 좌우됨으로 아미노산이나 dipeptide의 지질에 대한 항산화효과가 크다고 보고한 결과를 토대로 염기성 아미노산 및 비극성 아미노산인 leucine 및 tryptophan이 N-말단에 결합되어 있고 C-말단의 아미노산으로는 가장 간단한 glycine이 결합된 dipeptide류 즉 leucylglycine, tryptophylglycine을 사용하였다. 아미노산류는 갈색화 및 항산화성이 큰 것으로 알려진 lysine, leucine, tryptophan 및 가장 간단한 구조인 glycine을 사용하였고, 당류 중 그 반응성이 큰 것으로 알려진 xylose를 사용하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험 재료

Maillard 갈색화반응에 사용한 당은 D(+)-xylose (Junsei Chemical Co., Japan)이고, Dipeptide류는 Leucylglycine, Tryptophylglycine(Sigma Chemical Co., U.S. A.)를 사용하였다. 또한 아미노산류는 Lysine(Janssen Chemica. Co., Japan), Glycine(Wako Pure Chem. Co., Japan), Leucine(Biochemical Co., BDH), Tryptophan

(Kanto Chem. Co., Japan) 등으로 모두 L-형이었다.

그외 모든 시약들은 특급을, 증류수는 ICP용 2차 증류수(NANO Pure-ultrapure water system, Barnstead)를 사용하였다.

2. 실험 방법

(1) 각 온도별 Maillard 갈색화 반응액의 조제

Maillard 갈색화 반응생성물을 얻기 위하여 0.1 M의 xylose에 0.1 M의 dipeptide류(leucylglycine, tryptophylglycine) 또는 아미노산류(lysine, glycine, leucine, 및 tryptophan)를 각각 동량씩 혼합하여 reflux condenser가 부착된 Erlenmeyer flask내에 넣고 60, 70, 80, 90 및 100°C로 유지된 항온수조내에서 24시간 가열하면서 갈색화반응을 진행시켰다. 동일한 pH 조건 하에서 반응시키기 위하여 0.1 N-NaOH와 0.1 N-KOH 용액으로 pH 7.0이 되도록 조절하였다. 이때 각종 반응액의 명명은 Table 1에서 보는 바와 같다.

(2) 각종 갈색화 반응액의 갈색도와 반응속도상수(k), 활성화에너지(Ea) 및 온도 계수(Q₁₀ value)

각 반응온도에서 갈색화반응을 진행시키면서 적절한 농도로 희석한 후 Double Beam Spectrophotometer (JASCO UVIDEC-610, JASCO, Japan)를 사용하여 490 nm에서의 흡광도를 측정하였다. 이때의 갈색도와 갈색화 반응시간으로부터 반응속도상수(k)를 구하였고, 반응속도상수(k)와 절대온도의 역수로부터 Arrhenius plots에 의해 1차 선형회귀분석법(Sigma Plot program 이용)으로 활성화에너지(Ea)를 구하였으며, 또한 이로부터 90-100°C를 기준으로 하여 온도계수(Q₁₀ value)를 구하였다.

(3) Dipeptide, Amino acid, Tryptophan 및 Xylose의 잔존량 측정

1) Dipeptide의 잔존량 측정

갈색화반응 후 잔존되어 있는 dipeptide량의 측정은 각 반응액의 표준용액을 조제하여 HPLC장치에 주입하여 얻은 dipeptide의 peak 출현 시간대를 알아낸 후 각 시료를 주입하고 그 표준용액과 각 시료의 면적비로부터 함량을 구하였다.

Dipeptide의 분석 조건은 Mönch들²³⁾의 방법을 약간

Table 1. Nomenclature of each reaction mixture

LyX	0.1 M	Lysine	+	0.1 M	Xylose
GIX	0.1 M	Glycine	+	0.1 M	Xylose
LeGIX	0.1 M	Leucylglycine	+	0.1 M	Xylose
LeX	0.1 M	Lecine	+	0.1 M	Xylose
TrGIX	0.1 M	Tryptophylglycine	+	0.1 M	Xylose
TrX	0.1 M	Tryptophan	+	0.1 M	Xylose

수정하여 이용하였으며 이때의 분석조건은 instrument: Waters HPLC system(Millipore model 510, U.A.S.), column: CAPCELL Pak C₁₈ Column, absorbance wavelength: 230 nm, temp.: 40°C, flow rate: 1.5 ml/min이었다. 또한 dipeptide의 peak 출현 시간대는 각각 Leucylglycine: 12.47분, Tryptophylglycine: 15.12분대에 나타났다.

2) 아미노산의 잔존량 측정

Maillard 갈색화 반응계에 남아있는 아미노산의 분석은 Pico-Tag 방법²⁴⁾에 따라 Pico-Tag column을 사용하여 HPLC로 분석 측정하였다. 즉, 여과시킨 갈색화 반응액 20 µl를 취하여 tube에 담고 workstation에서 50~60 mm torr가 되게하여 완전히 건조시켰다. 각 tube에 methanol(MeOH)/HPLC grade water/triethylamine(TEA) (2:2:1, v/v/v) 혼합액을 30 µl씩 첨가한 다음 vortex mixing한 후 재건조시켰다. 여기에 유도체 시약 (MeOH/HPLC grade water/TEA/phenylisothiocyanate (PITC) (7:1:1:1, v/v/v/v))을 70 µl씩 가하고 vortex mixing한 후 상온에서 10~20분간 정치한 다음 완전히 건조시켰다. 건조시킨 각 tube에 MeOH 30 µl를 첨가하여 vortex mixing한 후 다시 건조시켰다. 재건조된 각 tube에 sample diluent 200 µl를 가하여 1분동안 vortex mixing한 다음 HPLC장치에 10~20 µl를 주입하여 분석 측정하였다. 이때 HPLC의 분석조건 instrument: Waters HPLC system, absorbance wavelength: 254 nm, temp.: 40°C, standard solution: 250 pmol of Amino acid standard H, flow rate: 1.0 ml/min이었고, 아미노산 표준품의 HPLC chromatogram은 Fig. 1과 같다.

3) Tryptophan의 잔존량 측정

각종 Maillard 갈색화 반응액에 잔존하는 tryptophan의 분석 측정은 Pico-Tag의 방법으로는 불가능하므로 tryptophan의 표준용액을 조제하여 표준검량곡선을 얻은 다음 시료 주입 후 분리되는 peak의 면적으로써 함량을 계산하였다. Tryptophan 분석시 사용된 HPLC의 분석조건은 instrument: Waters HPLC system, column: Waters Pico-Tag Column, absorbance wavelength: 280 nm, temp.: 40°C, flow rate: 1.0 ml/min이었다.

4) Xylose의 잔존량 측정

각 Maillard 반응에 사용된 xylose의 잔존량을 측정하기 위하여 xylose의 표준용액을 조제하여 농도와 HPLC chromatogram의 peak로부터 작성된 표준검량곡선에 의하여 xylose 잔존량을 구하였다. Xylose의 HPLC분석 조건은 instrument: Waters HPLC system, column: Carbohydrate Analysis Lipuid Chromatography Column, Detector: RI Detector, temp.: 40°C, flow rate:

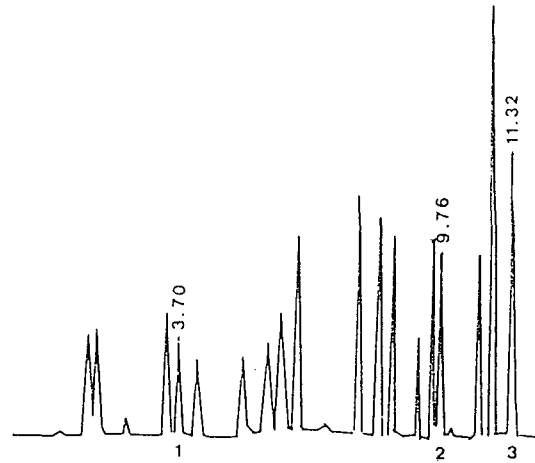


Fig. 1. HPLC chromatogram of amino acid standard solution.

1, Glycine; 2, Leucine; 3, Lysine.

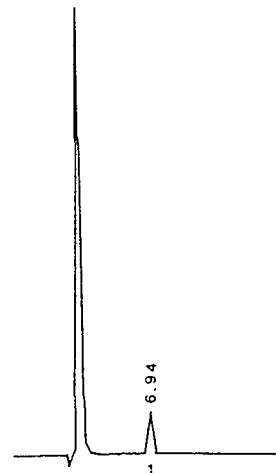


Fig. 2. HPLC chromatogram of xylose standard solution.

1. Xylose.

1.0 ml/min이었고, HPLC chromatogram은 Fig. 2에서 보는 바와 같다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 갈색화 반응액의 갈색도

Table 2에서 볼 수 있듯이 각 0.1 M의 dipeptide 및 아미노산과 0.1 M의 xylose 용액을 60, 70, 80, 90, 100°C에서 갈색화 반응을 진행시킨 결과 각 반응액의 갈색도는 반응시간이 길어질수록, 반응온도가 높아질수록 급격히 증가되는 경향을 보였고, LyX에 비해 TrGIX,

Table 2. Color intensity (A 490 nm) of the Maillard browning mixtures of amino acids and xylose at different reaction temperature and time

Heating Temp.	Reaction mixture	A 490 nm (color intensity)					
		0	3	6	12	18	24 hrs
60°C	LyX	0.043	0.045	0.049	0.054	0.055	0.058
	GIX	0.043	0.043	0.043	0.045	0.048	0.049
	LeGIX	0.051	0.051	0.051	0.056	0.059	0.060
	LeX	0.043	0.044	0.044	0.045	0.045	0.045
	TrGIX	0.051	0.054	0.063	0.070	0.078	0.099
	TrX	0.072	0.078	0.083	0.110	0.119	0.177
70°C	LyX	0.043	0.052	0.062	0.079	0.084	0.094
	GIX	0.043	0.045	0.045	0.047	0.049	0.052
	LeGIX	0.051	0.051	0.054	0.058	0.066	0.082
	LeX	0.043	0.045	0.046	0.046	0.048	0.049
	TrGIX	0.051	0.065	0.079	0.092	0.166	0.264
	TrX	0.072	0.086	0.132	0.240	0.359	0.501
80°C	LyX	0.043	0.063	0.093	0.218	0.304	0.349
	GIX	0.043	0.051	0.070	0.072	0.081	0.133
	LeGIX	0.051	0.071	0.105	0.168	0.170	0.201
	LeX	0.043	0.046	0.048	0.055	0.078	0.080
	TrGIX	0.051	0.078	0.165	0.489	0.909	1.343
	TrX	0.072	0.206	0.484	0.687	0.926	1.610
90°C	LyX	0.043	0.180	0.389	0.761	0.907	0.986
	GIX	0.043	0.085	0.122	0.167	0.231	0.290
	LeGIX	0.051	0.093	0.137	0.316	0.417	0.505
	LeX	0.043	0.048	0.065	0.088	0.118	0.160
	TrGIX	0.051	0.228	0.651	1.646	2.316	2.354
	TrX	0.072	0.229	0.874	1.775	2.595	2.904
100°C	LyX	0.043	0.278	0.808	1.339	1.624	1.820
	GIX	0.043	0.146	0.233	0.422	0.571	0.737
	LeGIX	0.051	0.105	0.220	0.465	0.695	0.935
	LeX	0.043	0.085	0.144	0.341	0.543	0.815
	TrGIX	0.051	0.302	0.669	1.635	3.263	5.467
	TrX	0.072	0.603	1.691	4.979	8.650	8.356

TrX의 갈색도는 높았으나 LeGIX, LeX는 가장 낮은 갈색도를 보인 GIX와 유사한 경향을 나타내었다.

아미노산 중 갈색화 반응성이 크다고 알려진 LyX의 경우 초기온도인 60°C에서 갈색도는 약간 상승하여 24시간 반응 후 0.058이 되었고 80°C와 100°C, 24시간에서는 0.349, 1.820으로 증가하였다.

LeGIX와 LeX의 경우 LeGIX는 초기온도인 60°C에서의 갈색도는 거의 변화가 없다가 100°C에서 24시간 가열 후에는 0.935로 GIX나 LeX보다 약간 높았고 LeX는 60-90°C에서는 24시간 가열시 0.045-0.080으로 아미노산 반응액 중 가장 낮은 갈색도를 보였다.

또한 TrGIX와 TrX에서는 TrGIX의 경우 80°C에서는 60°C 24시간 가열 후의 약 5.1배인 1.343이던 것이 100°C에서는 5.467로 GIX의 약 7.4배, LeGIX의 5.8배이었으나 TrX의 8.356보다는 크게 낮았다. 갈색화 반

응액 중 모든 가열온도에서 가장 높은 갈색도를 나타낸 TrX는 100°C 가열 24시간에서 8.356으로 LyX의 약 4.6배 높았다. 또한 반응시킨 후의 갈색도가 8.650인 반면 갈색화를 더 진행 시킨 24시간에서의 갈색도는 이보다 낮은 8.356으로 오히려 낮은 수치를 보였는데 이는 고온에서 장시간 가열로 melanoidin 고분자물질들의 침전물이 형성된 것에 기인한다고²³⁾ 생각된다.

Fig. 3에서와 같이 100°C 가열 후 갈색도의 증가폭을 살펴보면 가장 높은 갈색도를 보인 tryptophan은 아미노산의 경우가 dipeptide쪽보다 높았던 반면 leucine의 경우는 dipeptide쪽이 약간 높으나 이들 반응액은 GIX와 거의 유사한 증가폭을 보여 거의 반응온도 전반에서 같은 결과를 초래하였다.

2. 갈색화 반응의 반응속도상수(k)

Maillard 갈색화반응액의 반응속도상수(k)는 Table 3에서 보는바와 같이 LyX, GIX, LeGIX 및 TrGIX의 경우는 70-80°C 구간에서 증가폭이 각각 6.65배, 5.70배, 9.12배, 6.76배였고, LeGIX와 유사한 증가폭을 나타낸 LeX는 90-100°C에서 6.52배 증가하였으나 반응액 증가가 가장 낮은 k값(29.23)을 보였다. 또한 TrX의 경우 60-70°C 구간에서 가장 낮은 4.8배의 증가폭을 보였으나 100°C에서의 반응속도상수는 388.81로 다른 반응액에 비해 매우 높았다.

그러나 Ahn¹⁶⁾은 0.1 M xylose+glycine 반응속도상수는 초기온도인 60°C에서부터 34.66으로 높은 값을 나타내어 100°C에서의 반응속도는 약 5.7배인 197.42의 수치를 나타냈다고 보고하였고, Son¹⁷⁾의 경우 glucose와 glycine의 갈색화 반응액에서 100°C에서의 반

응속도상수 k는 47.8의 값을 나타내었다고 보고한 것에 비하여 본 연구에서는 다소 낮은 반응속도값을 보였다.

100°C에서의 k값을 비교하면 leucine이 포함된 경우는 아미노산보다 dipeptide 갈색화 반응액의 k값이 더 높은 반면 tryptophan의 경우는 오히려 아미노산쪽이 더 높았다.

전반적으로 반응속도상수에 대한 반응온도(절대온도)와의 상관관계(correlation coefficients)에서는 0.9848-0.9957의 범위로 높은 상관관계를 보였다.

3. 갈색화 반응 후의 잔존량

Maillard 갈색화 반응시킨 후 반응액에 잔존하는 dipeptide, 아미노산 및 xylose의 함량변화를 측정하여 갈색화반응 정도에 사용된 이들 반응물의 잔존량을 측정된 결과는 Table 4와 같다.

LyX는 최초에 63.23%로 다른 반응액에 비해 가장 적은 잔존량을 보였고 또한 xylose의 양도 다른 아미노산의 반응인 때보다 가장 적었다. 60°C에서 24시간 가열 후 lysine과 xylose 각각 60.45%, 68.18%의 잔존율을 보였고 온도가 증가하고 반응시간이 증가함에 따라 잔존량이 크게 감소되어 갈색화 반응이 매우 컸음을 보여주었다.

GIX의 경우에는 최초에는 비교적 높은 율을 보여 60, 80°C 가열한 후 glycine의 잔존율은 xylose 보다 더 적었으나 100°C에서는 이와 반대현상을 나타내었다.

LeGIX의 경우 반응온도가 상승하고 시간이 증가함에 따라 잔존량은 점차 감소되어 100°C에서는 12시간 가열한 후 leucylglycine, xylose가 각각 53.95%, 53.86%로 급격히 감소되었고 24시간 후에는 74.82% 및 68.01%로 약간 증가하였으나 LeX의 경우보다는 모든 반응시간에서 적은 잔존량을 보였다. 또한 LeX에서는 반응액 중에 잔존하는 leucine은 최초에 98.50%로 다른 아미노산에 비해 가장 높았으며 xylose는 96.90%

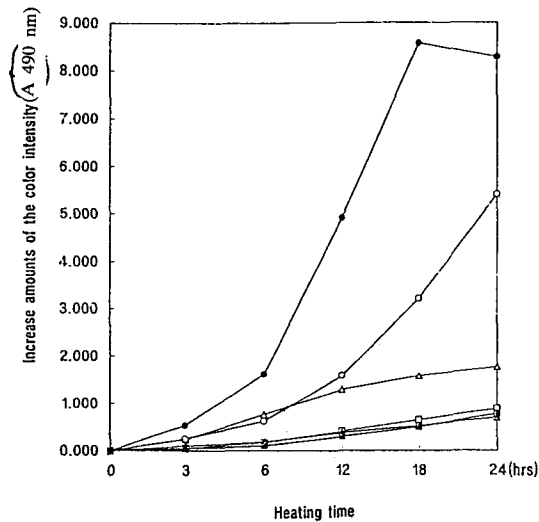


Fig. 3. Changes of the increase amounts of the color intensity of the Maillard browning mixtures of dipeptides or amino acids and xylose heated at 100°C. -△-, LyX; -▲-, GIX; -□-, LeGIX; -■-, LeX; -○-, TrGIX; -●-, TrX.

Table 3. The reaction rate constants(k), activation energies(Ea) and Q₁₀ values of the Maillard browning reaction of amino acids and xylose at different temperatures

Reaction mixture	k					Ea (J/mol)	Q ₁₀
	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C		
LyX	0.69	2.32	13.32	45.26	84.44	129.86	3.17
GIX	0.25	0.34	3.10	10.47	29.53	133.87	3.28
LeGIX	0.37	1.02	6.86	19.56	35.77	124.54	3.02
LeX	0.11	0.27	1.56	4.48	29.23	143.72	3.58
TrGIX	1.77	7.24	48.18	109.56	194.00	125.14	3.04
TrX	3.59	16.42	52.43	127.93	388.81	117.45	2.84

Table 4. Residual amounts of dipeptides, amino acids and xylose in the Maillard browning mixtures heated at 60, 80, 100°C for 0-24 hrs unit=%

Reaction mixture	Reactants	60°C			80°C		100°C				
		0	12	24	12	24	3	6	12	18	24 hrs
LyX	Lysine	63.23	61.29	60.45	54.42	56.91	62.11	57.07	51.88	50.84	47.64
	Xylose	71.02	70.90	68.16	63.65	53.09	68.78	60.42	59.17	52.89	46.04
GLX	Glycine	95.71	80.12	75.07	81.40	67.44	96.53	95.28	91.19	84.93	68.78
	Xylose	97.92	96.79	92.47	93.44	90.68	89.63	88.13	84.67	78.86	58.78
LeGIX	Leucylglycine	92.85	85.34	91.63	86.08	83.81	83.11	76.64	53.95	66.84	74.82
	Xylose	84.87	82.61	83.63	80.77	79.94	78.16	74.72	53.86	63.02	68.01
LeX	Leucine	98.50	92.21	94.29	94.80	88.93	99.83	94.19	92.19	86.48	86.02
	Xylose	96.90	95.98	93.03	89.54	92.78	96.01	95.46	88.24	84.05	81.13
TrGIX	Tryptophylglycine	91.91	88.45	89.41	76.20	77.46	87.61	76.84	53.01	55.93	52.02
	Xylose	78.64	78.22	79.92	73.66	75.40	77.96	72.06	58.13	58.40	53.99
TrX	Tryptophan	89.19	82.21	82.66	79.95	75.37	82.88	82.67	80.73	78.31	75.86
	Xylose	94.95	89.54	87.90	88.71	85.47	82.06	77.95	75.56	74.24	66.40

이었고 60°C, 80°C에서의 반응시간별 감소되는 잔존율은 일률적이지 않았으나 100°C에서는 24시간 가열 후 leucine, xylose 각각 86.02% 및 81.13%로 LyX의 경우에 비해 leucine은 약 40%, xylose는 약 35% 잔존량이 더 많았다.

TrGIX의 잔존량에서 tryptophylglycine은 91.91%의 기본값을 보였고 xylose의 양은 78.64%로 다른 dipeptide에서의 당의 잔존량보다 적었다. 그 후 가열 온도 및 반응시간에 따라 감소하여 60, 80°C에서는 TrX의 잔존량과 유사하였으나 가장 고온인 100°C에서 24시간 가열한 후는 TrX의 75.86%, 66.40%보다 매우 적은 52.02%, 53.99%의 잔존량을 보였다.

따라서, 갈색도와 관련되는 당의 잔존량 변화를 보면, 아미노산이나 dipeptide류와 마찬가지로 반응온도에 따라 감소하였고 dipeptide 및 아미노산과 당의 반응액 중에 잔존하는 dipeptide와 아미노산의 양보다는 당의 잔존량이 적었다. 또한 갈색화 반응계의 잔존량을 아미노산과 dipeptide를 비교하여 보면 dipeptide의 잔존량이 아미노산보다 적은 잔존량을 보여 Maillard 반응이 더욱 용이한 것으로 나타났고 전반적으로 온도증가에 따른 잔존량은 점점 감소하는 경향을 보였으나 시간에 따른 변화에서는 일률적인 변화를 보이지 않았다.

위의 결과에서 전반적으로 낮은 온도일수록 반응시간에 따라서는 일률적인 변화를 나타내지 않아 각 Maillard 갈색화 반응속도는 다르다는 것을 알 수 있었고^{26,27)} 고온인 100°C에서의 각 잔존량은 다른 가열 온도에서보다 변화가 가장 컸었다.

4. 갈색화 반응액의 활성화에너지(Ea)와 온도계수(Q₁₀ value)

앞의 갈색도 및 반응속도상수로부터 구해진 활성화에너지(Ea) 및 온도계수(Q₁₀ value)는 Table 7에서 보듯이 LyX의 129.86 J/mol보다 낮은 값을 나타낸 것은 TrX, LeGIX, TrGIX로 각각 117.45, 124.54, 125.14 J/mol이었고, LeX는 143.72 J/mol로 가장 높았다. 또한 Q₁₀ value도 이와같은 결과로 TrX는 2.84로 가장 낮았던 반면 LeX는 3.58로 가장 높은 수치를 보였다.

IV. 결 론

Xylose용액과 dipeptide류(Leucylglycine, Tryptophylglycine) 및 아미노산(Lysine, Glycine, Leucine, Tryptophan)용액을 반응시간(0~24hrs) 및 반응온도(60~100°C)에 따라 Maillard 갈색화반응을 진행시키면서 갈색화 반응속도를 측정하였다.

각 갈색화 반응액에서 갈색도의 변화는 100°C에서 가열 24시간 후는 TrX에서 가장 높았고, 그 다음은 TrGIX > LyX > LeGIX > LeX > GIX 순이었다. 갈색화 반응속도상수(k)는 반응액에서 각 온도구간별로 증가하여 100°C에서는 Tryptophan계에서 수치가 가장 높았다.

갈색화 반응액에서의 각 반응물질들의 잔존량은 반응온도가 증가할수록 즉 갈색도가 높을수록 감소되었으나 일률적으로 나타나지 않아 반응속도와 잔존량과는 반비례 관계를 뚜렷이 보이지 않았다.

k값으로부터 구한 활성화에너지(Ea)는 LeX 반응액에

서 143.72 J/mol로 가장 높았던 반면 TrX에서 117.45 J/mol로 가장 낮았다. 또한 온도계수(Q₁₀ value)는 LeX와 GIX는 각각 3.58, 3.28로 높았고 LyX(3.17) > TrGIX(3.04) > LeGIX(3.02) > TrX(.284) 크기순으로 나타났다.

참고문헌

1. 並木滿夫: 食品の加工と營養科學, 朝倉書店, (1986).
2. Namiki, M.: Chemistry of Maillard reaction, Recent studies on the browning reaction mechanism and the development of antioxidants and mutagenes, *Adv. Food Res.*, **32**: 115 (1988).
3. Kirigaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M.: Studies on antioxidant activity of non-enzymatic browning reaction products (1), Reaction of color intensity and reductones with antioxidant activity of browning reaction products, *Agric. Biol. Chem.*, **32**(3): 287 (1968).
4. 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).
5. Lee, C.Y.: Browning reaction, enzymatic, *Encyclopedia of Food Sci. Technol.*, Hui, Y.H.(ed.), John Wiley & Sons, Inc., 223 (1982).
6. Pomeranz, Y., Johnson, J.A. and Shellenberger, J.A.: Effect of various sugar on browning, *J. Food Sci.*, **27**: 350 (1960).
7. Koehler, P.E., Mason, M.E. and Newell, J.A.: Formation of pyrazine compounds in sugar-amino acid model systems, *J. Agric. Food Chem.*, **17**(2): 393 (1969).
8. 桐ヶ谷紀昌, 加藤博通, 藤卷正生: 非酵素的褐變反應生成物の抗酸化性に關する研究(第2報), 非透析性褐變反應生成物の抗酸化性について, *日本農藝化學會誌*, **43**(7): 484 (1969).
9. Lingnert, H. and Eriksson, C.E.: Antioxidative effect of Maillard reaction products, *Prog. Food Nutri. Sci.*, **5**: 453 (1981).
10. Kawashima, K., Itoh, H. and Chiabta, I.: Antioxidant activity of browning products prepared from low molecular carbonyl compounds and amino acids. *J. Agric. Food Chem.*, **25**(1): 202 (1977).
11. Itoh, H., Kawashima, K. and Chibata, I.: Antioxidant activity of browning products of triose sugar and amino acid, *Agric. Biol. Chem.*, **39**: 283 (1975).
12. Willits, C.O., Underwood, J.C. and Lento, H.G.: Food Research, **23**: 61 (1958).
13. Lento, H.G., Underwood, J.C. and Willits, C.O.: Food Research, **23**: 68 (1958).
14. Underwood, J.C., Lento, H.G. and Willits, C.O.: Food Research, **24**, 181 (1959).
15. Yang, R. and Shin, D.B.: A study on the amino-carbonyl reaction. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **12**(2): 88 (1980).
16. Ahn, M.S.: Effects of reaction temperature, time and presence of organic acids or their salts on the antioxidant activity of caramerization mixtures, Thesis for the Degree of Doctor, Korea University (1984).
17. Son, J.H.: Effects of caffeic acid on the antioxidant activity of Maillard reaction products, Thesis for the Degree of Doctor, Korea University (1992).
18. 山口直彦, 横尾良夫, 藤卷正生: 油脂の安定性に及ぼすアミノ化合物の影響(第2報), ジペプチドの抗酸化力力の比較及びトコフェロールとの相乗性, *日本食品工業學會誌*, **22**(9): 425 (1975).
19. 山口直彦, 横尾良夫, 藤卷正生: 油脂の安定性に及ぼすアミノ化合物の影響(第3報), 大豆蛋白質の加水分解物の抗酸化力とトコフェロールとの相乗性, *日本食品工業學會誌*, **22**(9): 431 (1975).
20. Bishov, S.J. and Henick, A.S.: Antioxidant effect of protein hydrolyzates in freeze-dried model systems. Synergistic action with a series of phenolic antioxidants, *J. Food Sci.*, **40**, 345 (1975).
21. Okuhara, A., Saito, N. and Yokotsuta, T.: Color of soy sauce, V. Applications of multiple correlations analysis of browning mechanism, *J. Ferment. Technol.*, **48**: 228 (1970).
22. Okuhara, A., Saito, N. and Yokotsuta, T.: Color of soy sauce, VI. The effect of peptides on browning, *J. Ferment. Technol.*, **49**: 272 (1971).
23. Mönch, W. and Dehnen, W.: High-performance liquid chromatography of peptides, *J. of chromatography*, **140**: 260 (1977).
24. Heinrikson, R.L. and Meredith, S.C.: Amino acid analysis by reverse-phase high-performance liquid chromatogram: precolumn derivatization with phenylisocyanate, *Anal. Biochem.*, **136**: 65 (1984).
25. Maeng, Y.S. and Kim, D.H.: Antioxidant activity of ethanol-extracts from a Maillard browning mixture and some antioxidants in soybean oil and soybean oil-water emulsion systems, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **13**(4): 273 (1981).
26. Yoon, S.H., Lee, J.K., Nam, H.S. and Lee, H.J.: Formation of meatlike flavors by Maillard reaction using Hydrolyzed Vegetable Protein(HVP), *Korean J. Food Sci.*, **26**(6): 781 (1994).
27. Kim, Y.N., Kim, C.M., Han, K.W. and Oh, S.K.: Effect of temperature on amino-carbonyl reaction, *Korean J. Nutri. & Food*, **11**(1): 51 (1982).

(1996년 1월 19일 접수)