

Caramel 갈색화 반응 생성물의 항산화성에 관한 연구

신민자 · 안명수*

경희대학교 조리과학과, *성신여자대학교 식품영양학과

A study on the antioxidant activity of products of caramel-type-browning reaction

Shin Min-Ja and Ahn Myung-Soo*

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 antioxidant activities of products from caramel-type-browning reaction of xylose(XY), glucose(GL), sucrose(SU), glucose + citric acid (GLCA), glucose + sodium citrate(GLSC), glucose + glycine(GLGC) heated at 80, 120 or 140°C for 24 hr. 1. The hydrogen donating ability (HDA) of browning reaction products was generally enhanced as the browning temperature and time increased. The HDAs of the browning reaction products heated at 80°C for 24 hr were in the order of GLSC (0.387) > GLSC (0.362) > GLCA (0.301) > GL (0.299) > XY (0.290) > SU (0.281). But they were in the order of GLSC (0.543) > SU (0.328) > GL (0.309) > GLGC (0.325) > XY (0.298) > GLCA (0.275) under the condition of heating at 140°C for 24 hr. 2. The antioxidant activities of the anhydrous ethanol extracts of the browning mixtures were inferior to that of TBHQ as measured in corn oil, but SU was superior to tocopherol in its antioxidant activity. All the browning mixtures showed antioxidant activities when heated at 80°C; however, only SU and GLCA showed the activities at 120 or 140°C. And the antioxidant activity of the SU extract was higher than that of TOCO. The antioxidant activities of the ethanol extracts were in the order of TBHQ > GLCA > GLGC > TOCO > SU > XY > GL > GLSC > control at 80°C, TBHQ > SU > TOCO > GLCA > control > GLSC > XY > GL > GLGC at 120°C, and TBHQ > SU > TOCO > GLCA > control > GLSC > GLGC > XY > GL at 140°C.

Key words: caramel type browning reaction, antioxidant activity, hydrogen donating ability, browning reaction products

I. 서 론

갈색화 반응 생성물의 항산화성은 간장¹⁾, 된장²⁾, 홍삼³⁾, 갈색설탕⁴⁾ 등의 식품과 당류 및 아미노산 등의 모델 시스템을 이용한 연구⁵⁾들을 통해서 갈색화 반응 생성물들이 식용유지나 유지함유식품에 대하여 항산화작용이 있다는 연구결과들이 오래전부터 보고되어 왔다.

유지함유 식품은 가공, 저장, 유통의 전과정에 걸쳐 산패되어 식품의 영양가 및 품질의 저하를 일으킬 뿐만 아니라 산패에 의해 생성된 각종 산화생성물이 체내에 섭취되면 설사, 급성중독, 간장장애, 성장억제 등 인체에 독성을 나타내기도 하며⁶⁾, 생체내에서 과산화지질의 축적으로 세포벽의 형성불능이나 파괴를 일으키는 등 여러 가지 질병을 유발시키기도 한다⁷⁾.

따라서 유지식품의 저장기간을 연장하고, 식품학적 가치를 높이기 위하여 항산화제를 첨가하고 있는데,

Labuza⁸⁾는 항산화제를 사용함으로써 식품의 저장수명을 15~20% 증가시켜 줄 수 있다고 하였다. 식품 가공시 가장 널리 이용되고 있는 tocopherol류는 항산화 효과가 비교적 낮은 편이고 BHA, BHT는 효과는 뛰어나지만 변이원성 및 발암성 같은 독성이 문제시되고⁹⁾ 있다.

항산화 효과가 높고 보다 안전한 천연 항산화제를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 그러한 많은 연구결과에서 각종 비효소 갈색화 반응 생성물이 식품가공 또는 저장식품의 향미나 영양가에 영향을 줄뿐만 아니라 식용유지나 식품 중의 유지 성분의 산패에 대하여 항산화제로 작용한다는 연구보고¹⁰⁻¹³⁾가 있다.

Speck¹⁴⁾, Newth¹⁵⁾ 및 Hodge¹⁶⁾는 caramel형 갈색화 반응에 있어서 Lobry De Bryun-Alberda Van Eckenstein 전위가 일어난 후 생성된 reductone류와 갈색색소 물질들이 항산화성이 있음을 보고하고 있으며, Rhee와 Kim¹⁷⁾은 caramel형 갈색화 반응시에 생성되는 항산화

물질들로는 반응 후기에 형성되는 갈색색소 이외에도 반응초기에 형성된 무색의 aminoreductone이나 aminodehydroxy reductone 등일 가능성을 시사하고 있다.

Ahn¹⁸⁾은 각종 당류의 caramel형 갈색화 반응에서 항산화 효과는 유기산이나 아미노산이 존재하면 갈색화반응 시간이 길어질수록 항산화 물질의 생성량이 증가되나, 당류 단독의 경우에는 반응시간에 크게 영향을 받지 않았으며, 대부분의 경우는 색깔의 강도와 항산화 효과는 반드시 비례하지 않는다고 하였다.

또한 Evans 등¹⁹⁾은 비효소적 갈색화반응 중 형성되는 환원성 물질은 항산화성을 나타내었으며 citric acid 또는 ascorbic acid와 혼합하여 첨가할 때 상당한 상승효과를 나타내었다고 하였으며, Wedzicha²⁰⁾, Clayton은 caramel 반응에서 citric acid의 첨가는 좋은 항산화 효과를 나타낸다고 하였다. 그 외에도 유기산이나 유기산염이 caramel형 갈색화 반응을 촉진시킨다는 보고들^{16,21)}이 있다. 그러나 caramel형 갈색화 반응물에서 얻어진 alcohol 추출물의 항산화력은 Maillard형 보다 다소 떨어진다²²⁾고 하였다.

한편 caramel형 또는 Maillard형 비효소적 갈색화 반응생성물의 항산화성은 따로이 첨가한 항산화제로서 아나나 식품제조시 사용되는 재료들간의 반응에 의해 얻어지는 효과에 의한 것이다.

이들 비효소적 갈색화 반응은 실제로 식품의 품질에 직접적으로 또는 간접적으로 큰 영향을 주기 때문에 매우 중요하게 다루어져 오고 있다. 즉 carbonyl group과 amino group의 상호 반응으로 형성되는 Maillard형 갈색화 반응 생성물의 항산화 효과에 관하여는 많은 연구 보고²³⁻²⁷⁾가 있는 반면 외부에서 지속적인 에너지 공급과 고온이 요구되는 당류 단독인 caramel형의 갈색화 반응에서 형성된 반응물의 항산화 효과는 이미 보고된바 있으나 매우 적은 실정이며, 특히 100°C이상의 고온에서는 caramel형 갈색화 반응에서의 반응 생성물의 항산화 효과에 대한 연구는 더욱 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 100°C 이상에서 당단독, 당과 유기산 또는 유기산염의 caramel 갈색화 반응과 당과 아미노산의 Maillard 갈색화 반응의 반응온도에 따른 중간생성물의 항산화성을 측정하고자 xylose, glucose, sucrose를 각각 80, 120 및 140°C에서 12 및 24시간 동안 각각 caramel형 갈색화 반응을 진행시키는 동시에 glucose에 citric acid와 sodium citrate를 혼합하여 caramel형 갈색화 반응을 진행시키고, 또 glucose에 glycine을 첨가한 Maillard형 갈색화 반응을 진행시켜 항산화성에서의 중요한 기능중의 하나인 수소공여능(hydrogen donating ability, HDA, 환원력)을 측정하였고,

각 갈색화 반응시간과 반응온도별 caramel 갈색화 반응액과 Maillard 갈색화 반응액을 각각 무수 ethanol로 추출한 후 이들 반응생성물을 기질 옥배유에 첨가하여 산패도를 측정하므로써 항산화효과를 밝히고자 하였다. 또한 기존 항산화제인 tocopherol 및 TBHQ와도 항산화력의 정도를 비교 연구하고자 하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험 재료

1) 시약

Caramel형 갈색화 반응에 사용한 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)를 사용하였다.

Maillard 갈색화 반응에 사용한 아미노산은 glycine(Wako Pure Chemical Co., Japan)이었고, 그 외 모든 시약들은 특급 (Junsei Chemical, Japan)을 사용하였다.

2) 기질 옥배유

Caramel형 갈색화 반응 생성물의 항산화 효과 측정에 기질로 사용한 유지는 1998년 12월 재제된 옥배유(주식회사 오뚜기)이었으며, 이들 옥배유의 일부 물리 화학적 특성은 Table 1과 같았다(주식회사 오뚜기 자료).

① Peroxide value was determined by the A.O.C.S. method and expressed asmliequivalent/kg oil²⁸⁾

② Acid value was determined by the method described by Pearson²⁹⁾

③ Iodine value was determined by the A.O.C.S. method³⁰⁾

④ Refractive index was determined by the A.O.C.S. method³¹⁾

⑤ Conjugated diene value was determined by the A.O.C.S. method³²⁾

2. 실험 방법

1) 갈색화 반응액의 조제

Caramel형 갈색화 반응액을 얻기 위해서 0.1M의

Table 1. Some physico-chemical characteristics of corn germ oil used as substrate

Peroxide value	0.64
Acid value	0.06
Iodine value	128.1
Refractive index	1.4712
Conjugated diene value	0.27

xylose(XY), glucose(GL), sucrose(SU)를 단독으로, 0.1M의 glucose에 0.02M의 citric acid, 0.02M의 sodium citrate를 각각 동량씩 혼합한 glucose-citric acid(GLCA), glucose-sodium citrate(GLSC)를 200 ml의 평바닥 flask에 100 ml씩 나누어 넣은 후 80, 120, 140°C로 유지된 oil bath 상에서 24시간 가열하면서 갈색화 반응을 진행시켰다.

한편 Maillard 갈색화 반응과 비교하기 위해 0.1M의 glucose에 0.1M glycine을 동량 혼합한 glucose-glycine (GLGC)을 caramel형 갈색화 반응과 동일한 온도에서 동일한 방법으로 갈색화 반응을 진행시켰다.

2) Caramel 갈색화 반응 생성물의 수소공여능 측정 갈색화 반응 시료액의 수소공여능(hydrogen donating ability, HDA)은山口와勝卷의 방법³³⁾을 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 4 ml, 0.2M 인산완충액(pH 6.6) 4 ml와 12배 희석한 갈색화 반응액 1 ml를 vortex mixer로 잘 혼합하여 30분간 방치시킨 후 최대 흡광도 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. 이때 수소공여능은 대조구에 대한 흡광도의 감소 비율로서 나타내었다.

3) 각종 갈색화 반응액의 ethanol 추출물의 항산화 효과 측정

(1) 갈색화 반응액의 ethanol 추출물의 조제

상기 갈색화 반응의 여러 단계에서 얻어진 반응액을 각각 20 ml씩 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 20 ml와 무수 sodium sulfate를 가하여 1주야간 냉장 방치한 후 탈수 여과하였다. 이 때 얻어진 추출액을 냉장 보관하면서 항산화 효과 측정 실험에 사용하였다.

(2) 갈색화 반응액 ethanol 추출물의 항산화 효과 측정 각 갈색화 반응액의 무수 ethanol 추출물 10 ml를 기질 옥배유 200 g에 첨가하고 magnetic stirrer로 잘 교반하여 용매를 휘발 제거하였다. 또한 옥배유 200 g에 무수 ethanol 10 ml를 첨가한 후 용매를 휘발 제거시켜서 대조구로 하였다. 한편 기존 항산화제 중 tocopherol (TOCO)과 TBHQ를 기질 옥배유에 0.02%(W/W)씩 가한 뒤 산패도를 측정하여 이와 비교하였다.

이상과 같이 각종 반응 추출물과 항산화제가 첨가된 옥배유를 $60 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 로 유지된 항온기내에서 30일간 저장하면서 각 기간별로 옥배유를 채취하여 A.O.C.S 방법³⁰⁾에 의하여 과산화물값(peroxide value, POV)과 공액이중산가(Conjugated diene value, CDV)를 측정하였다.

공액이중산가는 A.O.C.S. 방법³¹⁾에 따라 UV-VIS Spectrophotometer를 사용하여 233 nm에서 흡광도를 측정 후 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{CDV}(\%) = 0.84[\text{As}/\text{bc}] - \text{Ko}$$

Ko : absorptivity by acid or ester groups

ester : Ko = 0.07

acid: Ko = 0.03

As : absorbance of oil at 233 nm

bc : cell length in(cm)

C: oil concentration(g/l) of the final

(3) 상대적 항산화 효과(Relative Antioxidant Effectiveness : RAE)산출

각 갈색화 반응액의 무수 ethanol 추출물에 대한 항산화 효과를 상호 비교하기 위하여 Ahn¹⁸⁾이 사용한 방법에 따라 상대적 항산화 효과를 산출하였다. 즉, 기질 옥배유의 과산화물값이 40 meq/kg oil에 도달될 때까지의 소요시간을 유도기간으로 임의적으로 설정한 다음, 대조구의 유도기간에 대한 각 무수 ethanol 추출물이 첨가된 옥배유의 유도기간으로부터 다음 식에 의해서 상대적 항산화효과(RAE)를 산출하였다.

$$\text{RAE}(\%) = \text{Is}/\text{Ic} \times 100$$

Ic : Induction period of control

Is : Induction period of sample incubated with antioxidant

III. 실험 결과 및 고찰

1. 갈색화 반응 중간 생성물의 수소공여능

항산화제의 일반적인 항산화 작용을 수소공여능만으로 설명할 수는 없지만 일부 환원성 항산화제의 경우는 유지의 자동산화 과정 중에서 생성되는 ROO·, R·, RO· 등의 라디칼에 수소(또는 전자)를 주는 능력이 수소공여능(또는 전자공여능), 즉 환원력이 중요한 작용을 하므로 갈색화 반응 중간 생성물의 항산화 능력을 측정하기 위하여 이들의 수소공여능을 측정하였다.

각종 시료를 80, 120 및 140°C에서 12, 24시간 가열하여 얻은 반응 중간 생성물들의 수소공여능(hydrogen donating ability, HDA)은 Table 2에서 보는 바와 같이 caramel형 갈색화 반응 생성물의 환원력은 갈색화 반응 온도가 증가함에 따라 대체로 증가되었다.

XY의 반응온도 및 시간별 반응생성물의 수소공여능은 가열전 0.284이던 것이 80°C에서 12, 24시간 가열시 각각 0.286, 0.290이었으나 140°C에서는 0.286 및 0.298

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

Temp.	Reaction mixture	HDA		
		Heating time (hrs)		
		0	12	24
80°C	XY	0.284±0.003	0.286±0.002 ^a	0.290±0.003 ^a
	GL	0.279±0.001	0.289±0.023 ^a	0.299±0.011 ^a
	SU	0.274±0.004	0.278±0.003 ^a	0.281±0.003 ^a
	GLCA	0.273±0.003	0.276±0.005 ^a	0.301±0.002 ^a
	GLSC	0.268±0.002	0.316±0.002 ^a	0.362±0.001 ^a
	GLGC	0.297±0.003	0.304±0.002 ^a	0.387±0.006 ^a
120°C	XY	0.284±0.003	0.285±0.006 ^b	0.291±0.004 ^b
	GL	0.279±0.001	0.290±0.005 ^b	0.299±0.002 ^b
	SU	0.274±0.004	0.292±0.005 ^b	0.310±0.009 ^b
	GLCA	0.273±0.003	0.276±0.005 ^b	0.286±0.004 ^b
	GLSC	0.268±0.002	0.344±0.002 ^b	0.494±0.006 ^b
	GLGC	0.297±0.003	0.308±0.005 ^b	0.356±0.004 ^b
140°C	XY	0.284±0.003	0.286±0.003 ^c	0.298±0.031 ^b
	GL	0.279±0.001	0.298±0.003 ^c	0.309±0.004
	SU	0.274±0.004	0.299±0.003 ^c	0.328±0.003 ^b
	GLCA	0.273±0.003	0.274±0.005 ^c	0.275±0.003 ^b
	GLSC	0.268±0.002	0.494±0.003 ^c	0.543±0.003 ^b
	GLGC	0.297±0.003	0.322±0.002 ^c	0.325±0.004 ^b

Values are Mean±SD

*a, b and c means in a 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

로 반응온도가 상승하면서 크게 증가하지 않았다. GL은 최초에 0.279이던 것이 80°C에서 12, 24시간 가열시킨 반응 생성물은 각각 0.289, 0.299이었고 계속적으로 반응온도가 상승함에 따라 140°C에서 각각 0.298과 0.309로 증가되었다. SU는 수소공여능이 가열전 0.279로 XY, GL보다 약간 낮았으나 갈색화 반응온도가 상승함에 따라 증가되어 140°C에서는 12, 24시간 가열시킨 반응생성물은 0.299 및 0.328로 XY, GL 보다 높았다. 즉, XY, GL, SU의 반응물의 수소공여능은 가열전에 XY>GL>SU의 순이었으나 120, 140°C에서 12, 24시간 반응시켰을 경우에는 SU>GL>XY의 순으로 크기가 나타났다. 80°C에서 24시간 반응 생성물 경우의 수소공여능은 GL>XY>SU로 나타나 GL은 낮은 온도 반응에서, SU는 높은 온도 반응에서 수소공여능이 큼을 알 수 있었다.

GLCA는 가열전에 수소공여능이 0.273이던 것이 80°C에서 12, 24시간 가열시킨 반응물은 0.274 및 0.275로 증가하다가 140°C에서 반응시켰을 경우는 각각 0.276

및 0.301로 반응온도가 상승됨에 따라 수소공여능은 감소하여 당류 단독인 XY, GL, SU와는 다른 현상을 보였다. GLSC는 수소공여능이 최초에 0.268로 가장 낮았는데 80°C에서 12, 24시간 가열시킨 반응생성물은 0.316 및 0.362이었고 계속적으로 반응온도가 상승함에 따라 증가하여 140°C에서는 각각 0.494 및 0.543으로 수소공여능이 가장 크게 증가하였다. 즉, GLSC의 수소공여능은 반응온도와 시간이 증가함에 따라 커지는 경향이었으며 이는 갈색도가 큰 반응계^{18,34)}일수록 환원력이 크게 나타났다는 보고³⁵⁾와 일치하였다.

Maillard형 반응생성물인 GLGC의 수소공여능은 Table 2와 같이 12시간 가열시에는 반응온도가 80°C에서 140°C로 상승함에 따라 증가하는 경향으로 나타났으나 24시간 가열시에는 반응온도가 80°C에서 140°C로 상승함에 따라 0.387, 0.356 및 0.325로 나타나 오히려 감소하는 경향을 보였다.

2. 갈색화 반응 생성물의 유지에 대한 항산화 효과

갈색화 반응 생성물을 무수 ethanal로 추출하여 기질 옥배유에 첨가한 후 60±1°C에서 30일간 저장하면서 유지에 대한 항산화 효과를 측정하기 위하여 과산화물값(POV)과 공액이중산가(CDV)를 측정 한 결과는 각각 Table 3과 4, Fig. 1, 2 및 3과 같았다.

Table 3에서 보는 바와 같이 항산화제 무첨가 옥배유인 대조구의 과산화물값은 초기 0.64 meq/kg oil에서 저장 15일에 36.74 meq/kg oil을 나타내었으며, 천연항산화제인 tocopherol(TOCO)을 첨가한 경우는 초기에 0.58 meq/kg oil이던 것이 저장 15일 후에 32.89 meq/kg oil을 나타내었고, TBHQ를 첨가한 옥배유는 초기 과산화물값이 0.31 meq/kg oil에서 저장 15일 후에는 4.64 meq/kg oil을 보였다.

이때 공액이중산가 역시 Table 4에서 보는 것과 같이 대조구의 경우 저장 15일 후에 0.83, TOCO를 첨가한 옥배유의 경우 0.73, TBHQ를 첨가한 옥배유의 경우에는 0.40으로 과산화물값과 같은 경향으로 대조구에 비해 TBHQ를 첨가한 옥배유의 과산화물값과 공액이중산가는 상당히 낮았으며, TOCO를 첨가한 옥배유의 과산화물값과 공액이중산가 역시 낮은 편이었다. 또한 TBHQ를 첨가한 옥배유의 과산화물값은 저장 30일이 경과된 후에도 15.30 meq/kg oil로서 대조구의 71.13 meq/kg oil, TOCO의 54.81 meq/kg oil보다 대조구의 4.65배, TOCO의 3.58배 정도의 항산화 효과가 있었다. 공액이중산가 역시 같은 경향이였다.

1) Xylose 갈색화 반응물의 항산화효과

Table 3, Fig. 1, 2 및 3에서 보는 바와 같이 80,

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									
			Storage period (days)									
			0	2	4	7	10	15	20	25	30	
Control			0.64±0.03 ^b	1.97±0.02 ^g	9.97±0.02 ^a	19.55±0.04 ^a	32.85±0.04 ^a	36.74±0.04 ^a	43.94±0.03 ^d	67.09±0.04 ^a	71.13±0.06 ^g	
TOCO			0.58±0.02 ^f	1.86±0.04 ^h	7.17±0.04 ^b	18.87±0.04 ^a	30.84±0.04 ^b	32.89±0.07 ^b	39.93±0.03 ^e	48.27±0.03 ^f	54.81±0.04 ^f	
TBHQ			0.31±0.04 ^d	1.55±0.03 ⁱ	3.31±0.03 ^f	3.58±0.01 ^c	4.05±0.02 ⁱ	4.64±0.04 ^e	4.96±0.04 ^a	10.15±0.04 ^g	15.30±0.05 ^f	
XY	80	0	0.32±0.02 ^f	1.97±0.02 ^f	7.54±0.04 ^d	8.65±0.03 ^{bc}	22.18±0.03 ^d	36.09±0.03 ^b	41.50±0.02 ^f	55.75±0.05 ^d	74.40±0.01 ^e	
		12	0.63±0.09 ^b	2.01±0.08 ^e	7.52±0.07 ^d	13.46±0.07 ^c	16.99±0.02 ^e	35.64±0.05 ^c	40.89±0.09 ^f	58.43±0.01 ^e	76.07±0.02 ^b	
		24	0.64±0.04 ^b	3.25±0.04 ^c	7.30±0.05 ^d	9.48±0.05 ^d	14.82±0.05 ^b	36.13±0.03 ^d	39.64±0.05 ^e	65.29±0.03 ^d	78.99±0.01 ^e	
	120	12	0.64±0.03 ^a	6.02±0.02 ^a	8.12±0.04 ^c	17.49±0.01 ^b	25.25±0.04 ^d	37.38±0.05 ^e	52.42±0.01 ^b	67.54±0.08 ^b	77.85±0.01 ^b	
		24	0.64±0.03 ^a	6.21±0.01 ^b	8.84±0.04 ^c	17.48±0.05 ^{bc}	20.61±0.05 ^c	35.20±0.06 ^a	53.94±0.09 ^f	69.82±0.04 ^c	79.41±0.05 ^d	
		140	12	0.96±0.03 ^a	2.56±0.05 ^d	6.25±0.05 ^e	8.25±0.04 ^d	12.92±0.03 ^e	32.68±0.01 ^a	54.77±0.04 ^f	69.26±0.03 ^c	77.34±0.07 ^f
	24	0.97±0.03 ^a	1.92±0.02 ^f	7.62±0.06 ^e	17.65±0.04 ^{bc}	20.79±0.07 ^f	32.87±0.01 ^f	57.98±0.09 ^a	71.60±0.01 ^b	84.91±0.02 ^a		
GL	80	0	0.33±0.02 ^f	3.64±0.04 ^f	8.23±0.03 ^d	12.80±0.07 ^{bc}	20.73±0.08 ^d	29.21±0.02 ^b	45.82±0.05 ^e	54.85±0.05 ^d	61.47±0.03 ^c	
		12	0.65±0.05 ^b	4.64±0.08 ^e	9.24±0.09 ^d	18.87±0.00 ^c	23.28±0.05 ^e	31.46±0.03 ^c	41.22±0.09 ^f	57.93±0.03 ^e	66.73±0.03 ^b	
		24	0.65±0.04 ^b	7.68±0.04 ^c	9.69±0.05 ^d	19.31±0.05 ^d	24.23±0.04 ^b	31.89±0.04 ^d	40.93±0.04 ^e	57.94±0.04 ^d	71.09±0.04 ^e	
	120	12	0.65±0.04 ^b	7.69±0.04 ^a	9.97±0.04 ^c	18.46±0.04 ^b	24.74±0.05 ^d	41.94±0.04 ^e	51.42±0.06 ^e	74.68±0.08 ^b	76.10±0.08 ^b	
		24	0.65±0.06 ^a	3.28±0.04 ^b	9.62±0.05 ^e	18.25±0.06 ^{bc}	27.66±0.07 ^e	42.33±0.06 ^a	50.14±0.05 ^e	65.04±0.05 ^c	73.02±0.01 ^d	
		140	12	0.96±0.05 ^a	3.59±0.05 ^d	3.98±0.04 ^e	17.04±0.05 ^d	25.87±0.02 ^e	41.49±0.08 ^a	49.07±0.07 ^e	65.34±0.07 ^c	65.02±0.01 ^f
	24	0.97±0.04 ^a	3.87±0.02 ^f	4.28±0.05 ^e	12.83±0.02 ^{bc}	26.09±0.06 ^f	43.37±0.06 ^e	58.92±0.01 ^a	62.06±0.08 ^b	67.24±0.08 ^a		
SU	80	0	0.96±0.09 ^c	2.56±0.07 ^f	9.78±0.02 ^d	14.86±0.02 ^{bc}	26.58±0.09 ^d	35.51±0.06 ^b	40.82±0.02 ^e	57.32±0.06 ^d	78.69±0.06 ^c	
		12	0.96±0.05 ^b	2.49±0.06 ^e	7.45±0.06 ^d	12.15±0.06 ^c	21.05±0.06 ^e	30.08±0.07 ^c	39.61±0.04 ^b	64.85±0.02 ^c	74.85±0.02 ^b	
		24	0.96±0.07 ^b	2.55±0.06 ^c	7.69±0.08 ^d	11.26±0.08 ^d	21.48±0.07 ^f	30.86±0.02 ^d	39.96±0.06 ^e	58.68±0.06 ^d	73.65±0.06 ^c	
	120	12	0.96±0.05 ^a	3.01±0.05 ^a	8.81±0.02 ^c	17.30±0.08 ^b	24.44±0.08 ^d	31.28±0.07 ^e	39.79±0.03 ^b	61.64±0.07 ^b	83.12±0.07 ^b	
		24	0.96±0.05 ^a	3.19±0.06 ^b	6.57±0.01 ^c	15.90±0.01 ^{bc}	28.07±0.08 ^e	32.47±0.04 ^a	37.10±0.01 ^f	60.74±0.02 ^c	85.44±0.06 ^d	
		140	12	0.64±0.08 ^a	2.45±0.06 ^d	4.23±0.06 ^e	10.95±0.06 ^d	16.30±0.06 ^e	26.72±0.07 ^a	35.71±0.07 ^e	61.66±0.07 ^c	76.02±0.06 ^f
	24	0.64±0.06 ^a	1.92±0.01 ^f	4.27±0.08 ^e	11.94±0.07 ^{bc}	16.31±0.06 ^f	27.87±0.01 ^f	36.66±0.08 ^a	62.19±0.06 ^b	87.43±0.08 ^a		
GLCA	80	0	0.63±0.04 ^c	2.17±0.07 ^f	2.80±0.03 ^d	10.28±0.07 ^{bc}	24.41±0.07 ^d	29.29±0.07 ^b	44.50±0.06 ^e	68.81±0.05 ^d	85.49±0.06 ^c	
		12	0.63±0.06 ^b	2.17±0.05 ^e	1.92±0.05 ^d	9.07±0.08 ^c	18.60±0.06 ^e	28.38±0.07 ^c	39.81±0.02 ^f	50.29±0.06 ^e	63.14±0.06 ^h	
		24	0.63±0.07 ^b	2.56±0.05 ^c	2.55±0.07 ^d	5.79±0.07 ^d	12.94±0.02 ^b	22.66±0.03 ^d	39.55±0.09 ^e	51.02±0.08 ^d	75.80±0.08 ^e	
	120	12	0.96±0.05 ^a	2.78±0.08 ^a	3.68±0.06 ^c	5.43±0.06 ^b	21.85±0.01 ^d	30.33±0.06 ^e	40.40±0.07 ^b	57.54±0.07 ^b	82.97±0.04 ^b	
		24	0.64±0.03 ^a	2.81±0.01 ^b	3.20±0.08 ^c	7.74±0.05 ^{bc}	20.91±0.07 ^e	31.42±0.08 ^a	41.32±0.06 ^e	52.32±0.07 ^c	68.95±0.08 ^d	
		140	12	0.96±0.05 ^a	2.45±0.01 ^d	4.63±0.09 ^e	9.87±0.08 ^d	21.28±0.06 ^e	33.77±0.07 ^a	42.25±0.06 ^e	53.20±0.07 ^c	68.97±0.08 ^f
	24	0.64±0.05 ^a	1.92±0.05 ^f	3.36±0.09 ^e	7.81±0.08 ^{bc}	25.13±0.06 ^f	34.32±0.07 ^e	43.80±0.07 ^e	54.78±0.04 ^b	62.40±0.08 ^a		
GLSC	80	0	0.63±0.06 ^c	2.56±0.05 ^f	2.39±0.08 ^d	18.81±0.07 ^{bc}	26.91±0.05 ^d	29.23±0.08 ^b	44.09±0.06 ^e	56.89±0.01 ^d	74.62±0.07 ^c	
		12	0.63±0.06 ^b	2.31±0.07 ^e	3.78±0.07 ^d	14.10±0.08 ^c	24.21±0.07 ^e	29.55±0.09 ^c	41.40±0.07 ^f	57.21±0.09 ^e	60.89±0.01 ^h	
		24	0.63±0.04 ^b	2.81±0.05 ^c	4.66±0.06 ^d	15.17±0.08 ^d	24.22±0.01 ^h	28.21±0.09 ^d	40.83±0.02 ^g	67.00±0.09 ^d	72.01±0.09 ^e	
	120	12	0.95±0.07 ^a	3.25±0.07 ^a	7.34±0.01 ^c	17.91±0.01 ^b	25.58±0.07 ^d	39.30±0.08 ^e	53.59±0.07 ^b	70.0±10.01 ^b	81.40±0.09 ^b	
		24	0.95±0.10 ^a	3.14±0.07 ^b	7.11±0.07 ^c	15.58±0.07 ^{bc}	25.31±0.06 ^e	37.52±0.08 ^a	50.61±0.08 ^e	69.85±0.02 ^c	77.65±0.07 ^d	
		140	12	0.95±0.12 ^a	3.17±0.05 ^d	4.35±0.01 ^e	16.75±0.02 ^d	28.68±0.01 ^e	40.43±0.06 ^a	51.97±0.08 ^e	65.76±0.02 ^c	74.36±0.05 ^f
	24	0.95±0.07 ^a	2.20±0.02 ^f	3.52±0.08 ^e	13.66±0.05 ^{bc}	24.26±0.08 ^f	36.35±0.06 ^e	51.11±0.09 ^e	66.30±0.07 ^b	77.69±0.08 ^a		
GLGC	80	0	0.63±0.08 ^c	2.56±0.05 ^f	3.41±0.03 ^d	17.75±0.26 ^{bc}	26.85±0.02 ^d	31.85±0.02 ^b	42.48±0.02 ^e	66.05±0.06 ^d	100.37±0.08 ^c	
		12	0.63±0.08 ^b	2.31±0.07 ^e	3.30±0.08 ^d	9.97±0.08 ^c	20.27±0.08 ^e	25.21±0.08 ^c	40.01±0.09 ^f	63.55±0.06 ^e	82.91±0.01 ^h	
		24	0.63±0.04 ^b	2.81±0.05 ^c	3.13±0.03 ^d	8.12±0.07 ^d	16.54±0.07 ^b	23.29±0.06 ^d	39.92±0.01 ^g	58.83±0.02 ^d	79.81±0.02 ^e	
	120	12	0.94±0.07 ^a	3.25±0.07 ^a	4.14±0.05 ^c	9.32±0.07 ^b	25.12±0.06 ^d	38.46±0.07 ^e	57.89±0.01 ^b	62.65±0.08 ^b	77.28±0.06 ^b	
		24	0.94±0.07 ^a	3.14±0.07 ^b	4.05±0.07 ^c	6.46±0.05 ^{bc}	26.16±0.05 ^c	38.73±0.06 ^a	53.38±0.07 ^e	65.08±0.05 ^c	78.28±0.08 ^d	
		140	12	0.94±0.08 ^a	3.17±0.05 ^d	3.18±0.07 ^c	7.36±0.06 ^d	28.45±0.07 ^e	33.48±0.08 ^a	51.05±0.09 ^e	65.41±0.08 ^c	81.27±0.01 ^f
	24	0.94±0.08 ^a	2.81±0.17 ^f	2.87±0.07 ^e	12.06±0.07 ^{bc}	24.18±0.07 ^f	38.29±0.01 ^f	57.44±0.01 ^h	67.66±0.05 ^b	85.03±0.09 ^a		

Values are Mean ± SD

* a, b, c, d, e, f, g, h, i and j means in a 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 GLCA : 0.1M glucose + 0.02M sodium citrate, GLGC : 0.1M glucose + 0.1M glycine

Table 4. The conjugated diene values(CDV) of corn oil containing the anhydrous ethanol extracts from the caramel type browning reaction mixture of sugars heated 80, 120 and 140°C, respectively

Reaction mixture	Heating Temp. (°C)	Heating Temp. (hrs)	CDV						
			Storage Period (days)						
			0	7	10	15	20	25	30
Control			0.39±0.03	0.52±0.06 ^a	0.56±0.05 ^c	0.83±0.04 ^a	0.10±0.05 ^{ab}	1.18±0.04 ^c	1.92±0.09 ^b
TOCO			0.30±0.04	0.49±0.03 ^a	0.50±0.04 ^d	0.73±0.05 ^d	0.87±0.04 ^d	1.02±0.07 ^{ef}	1.51±0.05 ^d
TBHQ			0.39±0.05	0.34±0.04 ^c	0.37±0.05 ^e	0.40±0.04 ^e	0.41±0.03 ^e	0.41±0.05 ^h	0.45±0.04 ^g
XY	80	0	0.34±0.03	0.37±0.04 ^a	0.39±0.03 ^b	0.76±0.05 ^a	0.80±0.03 ^{bc}	0.88±0.03 ^{fg}	0.99±0.05 ^f
		12	0.40±0.03	0.47±0.05 ^a	0.51±0.02 ^d	0.73±0.04 ^d	0.95±0.06 ^d	1.08±0.04 ^{ef}	1.24±0.03 ^e
		24	0.37±0.04	0.48±0.04 ^b	0.52±0.04 ^d	0.75±0.03 ^d	0.93±0.04 ^d	1.19±0.04 ^d	1.45±0.03 ^c
	120	12	0.41±0.04	0.52±0.03 ^a	0.79±0.04 ^a	0.81±0.02 ^b	0.98±0.04 ^{ab}	1.17±0.03 ^a	2.23±0.02 ^b
		24	0.44±0.03	0.69±0.03 ^a	0.79±0.04 ^a	0.82±0.03 ^{cd}	0.99±0.02 ^{ab}	1.21±0.03 ^{de}	2.25±0.03 ^b
		140	12	0.50±0.03	0.51±0.02 ^{ab}	0.51±0.02 ^c	0.76±0.03 ^{bc}	0.94±0.02 ^c	1.19±0.03 ^{ef}
	24	0.52±0.03	0.64±0.02 ^a	0.67±0.04 ^b	0.79±0.03 ^d	1.01±0.03 ^a	1.28±0.04 ^b	2.15±0.04 ^a	
GL	80	0	0.36±0.02	0.48±0.02 ^a	0.55±0.02 ^b	0.73±0.02 ^a	0.91±0.03 ^{bc}	0.99±0.02 ^{fg}	0.92±0.02 ^f
		12	0.37±0.02	0.48±0.03 ^a	0.52±0.03 ^d	0.81±0.03 ^d	0.91±0.02 ^d	1.18±0.03 ^{ef}	1.21±0.02 ^e
		24	0.36±0.02	0.41±0.03 ^b	0.53±0.02 ^d	0.82±0.03 ^d	0.88±0.03 ^d	1.25±0.02 ^d	2.14±0.02 ^c
	120	12	0.39±0.02	0.53±0.03 ^a	0.64±0.03 ^a	0.73±0.02 ^b	0.89±0.02 ^{ab}	1.29±0.02 ^a	2.16±0.02 ^b
		24	0.37±0.02	0.57±0.02 ^a	0.68±0.03 ^a	0.81±0.02 ^{cd}	0.99±0.02 ^{ab}	1.06±0.02 ^{dc}	2.12±0.03 ^b
		140	12	0.39±0.02	0.55±0.02 ^b	0.69±0.03 ^c	0.81±0.03 ^{bc}	0.90±0.03 ^c	0.92±0.03 ^f
	24	0.39±0.02	0.43±0.02 ^a	0.57±0.02 ^b	0.71±0.03 ^d	0.98±0.03 ^a	1.13±0.04 ^b	2.32±0.01 ^a	
SU	80	0	0.42±0.04	0.48±0.02 ^a	0.62±0.02 ^{ab}	0.83±0.02 ^a	0.99±0.02 ^{bc}	1.14±0.02 ^{fg}	1.17±0.03 ^f
		12	0.37±0.02	0.47±0.00 ^a	0.52±0.01 ^d	0.72±0.02 ^d	0.85±0.02 ^d	1.16±0.02 ^{ef}	1.69±0.03 ^e
		24	0.34±0.02	0.36±0.03 ^b	0.47±0.02 ^d	0.74±0.02 ^d	0.86±0.03 ^d	1.11±0.02 ^d	1.73±0.02 ^c
	120	12	0.39±0.02	0.48±0.03 ^a	0.53±0.02 ^a	0.78±0.01 ^b	0.91±0.02 ^{ab}	0.99±0.03 ^a	1.77±0.02 ^b
		24	0.38±0.03	0.49±0.02 ^a	0.54±0.03 ^a	0.72±0.02 ^{cd}	0.92±0.03 ^{ab}	1.12±0.03 ^{dc}	2.20±0.03 ^b
		140	12	0.38±0.01	0.45±0.02 ^{ab}	0.52±0.03 ^c	0.62±0.02 ^{bc}	0.88±0.01 ^c	0.95±0.02 ^{ef}
	24	0.38±0.03	0.43±0.02 ^a	0.51±0.02 ^b	0.65±0.02 ^d	0.94±0.03 ^a	1.13±0.02 ^b	2.05±0.02 ^a	
GLCA	80	0	0.38±0.02	0.32±0.01 ^a	0.65±0.01 ^{ab}	0.89±0.02 ^a	0.92±0.02 ^{bc}	1.00±0.02 ^{fg}	1.32±0.03 ^f
		12	0.35±0.02	0.39±0.02 ^a	0.47±0.03 ^d	0.66±0.03 ^d	0.84±0.03 ^d	0.97±0.02 ^{ef}	1.11±0.02 ^e
		24	0.37±0.02	0.39±0.02 ^b	0.48±0.01 ^d	0.68±0.02 ^d	0.88±0.03 ^d	0.96±0.02 ^d	1.05±0.02 ^c
	120	12	0.38±0.01	0.48±0.02 ^a	0.52±0.03 ^a	0.78±0.02 ^b	0.85±0.02 ^{ab}	0.88±0.01 ^a	1.32±0.02 ^b
		24	0.38±0.02	0.42±0.02 ^a	0.49±0.02 ^a	0.65±0.02 ^{cd}	0.84±0.02 ^{ab}	0.91±0.02 ^{de}	0.98±0.03 ^b
		140	12	0.39±0.02	0.40±0.03 ^{ab}	0.50±0.03 ^c	0.62±0.01 ^{bc}	0.76±0.01 ^c	0.86±0.02 ^{ef}
	24	0.38±0.03	0.38±0.03 ^a	0.48±0.03 ^b	0.78±0.01 ^d	0.80±0.02 ^a	0.86±0.03 ^b	0.99±0.02 ^a	
GLSC	80	0	0.35±0.02	0.66±0.02 ^a	0.74±0.02 ^b	0.77±0.02 ^a	0.87±0.02 ^{bc}	1.07±0.02 ^{fg}	1.29±0.02 ^f
		12	0.46±0.01	0.55±0.03 ^a	0.61±0.02 ^d	0.78±0.03 ^d	0.85±0.02 ^d	1.04±0.03 ^{ef}	1.18±0.03 ^e
		24	0.36±0.03	0.56±0.01 ^b	0.62±0.01 ^d	0.78±0.03 ^d	0.89±0.02 ^d	1.15±0.02 ^d	2.45±0.03 ^c
	120	12	0.41±0.02	0.63±0.02 ^a	0.73±0.02 ^a	0.96±0.03 ^b	1.27±0.02 ^{ab}	1.30±0.02 ^a	2.43±0.02 ^b
		24	0.40±0.02	0.53±0.02 ^a	0.68±0.02 ^a	0.75±0.02 ^{cd}	1.01±0.02 ^{ab}	1.22±0.03 ^{de}	2.37±0.02 ^b
		140	12	0.37±0.02	0.49±0.02 ^b	0.51±0.02 ^c	0.85±0.02 ^{bc}	0.99±0.03 ^c	1.25±0.02 ^{ef}
	24	0.37±0.03	0.54±0.04 ^a	0.52±0.03 ^b	0.68±0.01 ^d	0.97±0.02 ^a	1.26±0.03 ^b	2.27±0.02 ^a	
GLGC	80	0	0.37±0.02	0.68±0.03 ^a	0.77±0.02 ^b	0.89±0.02 ^a	1.09±0.02 ^{bc}	1.24±0.03 ^{fg}	1.25±0.02 ^f
		12	0.37±0.01	0.45±0.02 ^a	0.54±0.02 ^d	0.70±0.03 ^d	0.89±0.02 ^d	1.030.02 ^{ef±}	1.19±0.02 ^e
		24	0.40±0.03	0.43±0.02 ^b	0.53±0.01 ^d	0.70±0.02 ^d	0.85±0.02 ^d	1.12±0.03 ^d	2.03±0.02 ^c
	120	12	0.39±0.02	0.47±0.02 ^a	0.62±0.03 ^a	0.64±0.02 ^b	0.80±0.03 ^{ab}	1.99±0.03 ^a	2.08±0.03 ^b
		24	0.37±0.02	0.43±0.02 ^a	0.62±0.02 ^a	0.74±0.02 ^{cd}	0.99±0.02 ^{ab}	1.07±0.03 ^{de}	2.20±0.04 ^b
		140	12	0.36±0.02	0.47±0.02 ^{ab}	0.68±0.02 ^c	0.97±0.02 ^{bc}	0.97±0.03 ^c	1.26±0.03 ^{ef}
	24	0.38±0.03	0.47±0.03 ^a	0.73±0.02 ^b	0.88±0.01 ^d	0.98±0.02 ^a	1.27±0.02 ^b	2.35±0.02 ^a	

Values are Mean ± SD

* a, b, c, d, e, f, g and h means in a 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 GLSC : 0.1M glucose + 0.02M sodium citrate, GLGC : 0.1M glucose + 0.1M glycine

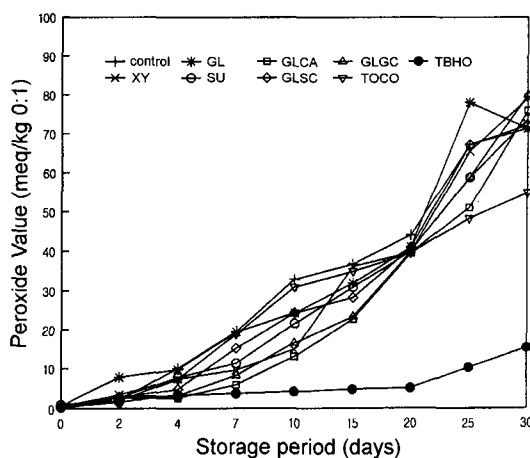


Fig. 1. Changes of peroxide value with storage period, of the corn oil substrates containing equal amounts of ethanol extracts taken from various sugars heated at 80°C for 24 hours.

XY : 0.1M xylose GL : 0.1M glucose SU : 0.1M sucrose
 GLCA : 0.1M glucose + 0.02M citric acid
 GLSC : 0.1M glucose + 0.02M sodium citrate
 GLGC : 0.1M glucose + 0.1M glycine

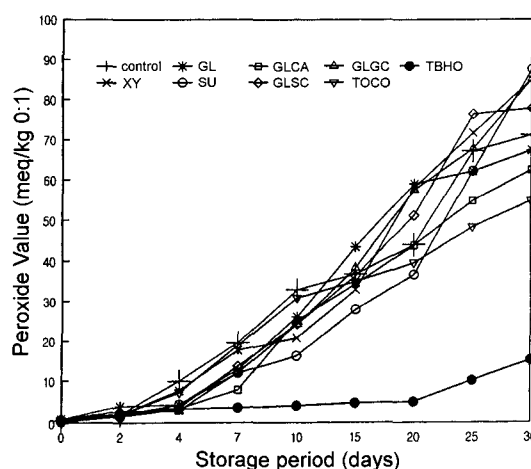


Fig. 3. Changes of peroxide value with storage period, of the corn oil substrates containing equal amount ethanol extracts taken from various sugars heated at 140°C for 24 hours.

XY : 0.1M xylose GL : 0.1M glucose SU : 0.1M sucrose
 GLCA : 0.1M glucose + 0.02M citric acid
 GLSC : 0.1M glucose + 0.02M sodium citrate
 GLGC : 0.1M glucose + 0.1M glycine

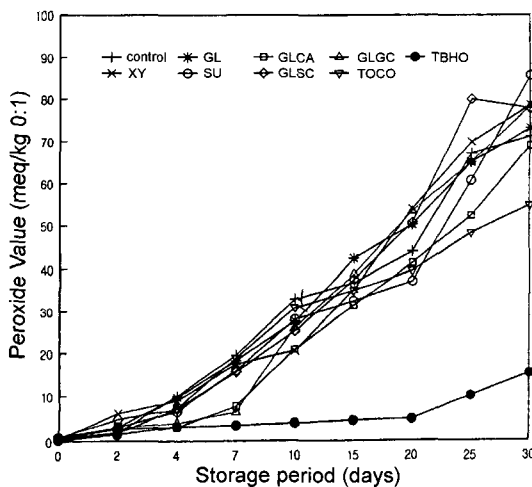


Fig. 2. Changes of peroxide value with storage period, of the corn oil substrates containing equal amounts of ethanol extracts taken from various sugars heated at 120°C for 24 hours.

XY : 0.1M xylose GL : 0.1M glucose SU : 0.1M sucrose
 GLCA : 0.1M glucose + 0.02M citric acid
 GLSC : 0.1M glucose + 0.02M sodium citrate
 GLGC : 0.1M glucose + 0.1M glycine

120 및 140°C에서 24시간 갈색화 반응시킨 XY의 추출물을 가한 때의 옥배유의 POV는 저장 20일 경과 후 각각 39.64, 53.94 및 57.98 meq/kg oil로서 대조구의

43.93 meq/kg oil과 비교하였을 때 80°C에서 반응시킨 갈색화 반응액만이 항산화 효과가 있음을 알 수 있었다.

이때 공액이중산가 역시 Table 4에서 보는 것과 같이 각각 0.93, 0.99 및 1.01로 대조구의 0.96보다 80°C에서만 낮아 과산화물 값과 같은 경향을 보였다. 따라서 Fig. 1에서 보는 것과 같이 XY는 80°C의 가열반응에서는 항산화효과가 있는 반면 Fig. 2 및 3에서와 같이 120 및 140°C에서는 항산화 효과가 나타나지 않아 xylose를 150°C에서 24시간 갈색화 반응시켜 얻은 반응 생성물의 항산화 효과는 관찰되지 않았다는 보고³⁶⁾와 일치하는 경향이였다.

2) Glucose 갈색화 반응물의 항산화 효과

GL의 경우 80, 120 및 140°C에서 24시간 가열된 반응추출물이 첨가된 옥배유의 과산화물값은 Table 3, Fig. 1, 2 및 3에서 보는 바와 같이 저장 20일 후 각각 40.93, 50.14 및 58.92 meq/kg oil로서 대조구 43.93과 비교하였을 때 80°C에서는 대조구보다 낮았으며 120 및 140°C에서는 대조구보다 높았다.

이때 공액이중산가 역시 Table 4에서 보는 바와 같이 과산화물값과 같은 경향을 보였다. 이것은 0.2M glucose 용액을 110°C에서 가열한 caramel형 갈색화 반응액의 무수 ethanol추출물이 첨가된 대두유 기질이 대조구보다 약간 낮은 과산화물값을 보이면서 항산화 효과를 보여 주었다는 보고²²⁾와 0.1M glucose용액을 130°C에서 가열

한 caramel형 갈색화 반응액의 무수 ethanol추출물이 첨가된 대두유 기질이 대조구 보다 높은 과산화물값을 보여 항산화효과가 없었다는 보고³⁶⁾를 미루어 볼 때 GL을 120°C이상으로 가열하면 오히려 항산화효과가 감소되는 것으로 추정할 수 있었다.

3) Sucrose 갈색화 반응물의 항산화효과

또한 80, 120 및 140°C에서 24시간 반응시킨 SU의 반응 추출물을 첨가한 옥배유의 과산화물값은 Table 3에서 보는 것 같이 저장 20일 후 각각 39.96, 37.10 및 36.66 meq/kg oil로서 대조구의 43.93과 비교하였을 때 낮은 수치를 보여 항산화 효과가 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 저장기간이 25일 경과한 후의 과산화물값도 각각 58.68, 60.74 및 62.19 meq/kg oil로 나타나 Fig. 1, 2 및 3에서와 같이 뚜렷한 항산화 효과를 볼 수 있어 sucrose를 130 및 150°C에서 반응시킨 경우 항산화 효과가 있었다는 보고³⁶⁾와 일치하는 경향이였다.

이때 공액이중산가도 Table 4에서와 같이 과산화물값과 유사한 경향을 보였다.

4) Glucose + citric acid 갈색화 반응물의 항산화 효과

GLCA의 경우 80, 120 및 140°C에서 24시간 가열한 반응 추출물을 첨가한 옥배유의 과산화물값은 저장 20일 후 각각 39.55, 41.32 및 42.80 meq/kg oil로서 대조구의 43.93 meq/kg oil보다 낮아 항산화 효과가 있음을 알 수 있었다. 저장기간이 25일 경과한 후의 과산화물값도 각각 51.03, 52.32 및 54.78 meq/kg oil로 나타나 Fig. 1, 2 및 3에서와 같이 뚜렷한 항산화 효과를 볼 수 있었다.

이때 공액이중산가 역시 저장 20일 후 0.88, 0.84 및 0.80, 저장 25일 후 각각 0.96, 0.91 및 0.86으로 대조구의 0.96 및 1.17보다 모두 낮아 caramel 반응시 citric acid의 첨가에 의해 항산화 효과가 상승되었다는 보고²¹⁾와 일치하였다. 이러한 효과는 80°C에서 가열한 반응 추출물이 가장 좋으며 가열온도가 상승함에 따라 항산화 효과가 다소 감소하는 것을 알 수 있었다.

5) Glucose + Sodium citrate 갈색화 반응물의 항산화 효과

GLSC의 경우 80, 120 및 140°C에서 24시간 동안 가열된 반응 추출물이 첨가된 옥배유의 과산화물값은 저장 20일 후 각각 40.83, 50.61 및 51.11 meq/kg oil로서 대조구의 43.93과 비교하였을 때 80°C인 때는 대조구보다 낮은 반면 120 및 140°C인 경우는 control보다 높았다. 공액이중산가 역시 과산화물값과 같은 경향을 보여 Fig. 1과 같이 80°C에서 가열된 반응 추출만이 항산화효과를 보였다.

6) Glucose + Glycine 갈색화 반응물의 항산화 효과

Table 5. Induction periods and relative antioxidant effectiveness (RAE) of the control and the corn oil containing tocopherol (TOCO) and equal amounts of ethanol extracts of various caramel type browning mixtures from at 80, 120 and 140°C in 12 and 24hrs, respectively

	Heating temp(°C)	Heating time (hrs)	Induction period(days)	RAE (%)
Control			17.27	100.00
TOCO			20.29	117.49
XY	80	0	18.61	107.75
		12	19.15	110.89
		24	19.91	115.28
	120	12	15.87	91.89
		24	16.28	94.27
		140	12	16.42
		24	15.40	89.17
GL	80	0	18.25	105.67
		12	19.15	111.89
		24	19.72	114.18
	120	12	16.31	94.54
		24	15.91	92.28
		140	12	14.52
		24	14.02	81.18
SU	80	0	19.18	111.03
		12	19.58	113.35
		24	20.01	115.87
	120	12	20.05	116.10
		24	20.48	118.59
		140	12	20.60
		24	20.85	120.73
GLCA	80	0	18.52	107.23
		12	20.12	116.85
		24	21.57	124.48
	120	12	19.81	114.71
		24	19.43	112.51
		140	12	18.68
		24	18.36	106.31
GLSC	80	0	18.62	107.82
		12	18.93	109.61
		24	19.51	113.75
	120	12	15.26	88.36
		24	16.33	94.56
		140	12	14.82
		24	15.88	91.35
GLGC	80	0	18.83	109.03
		12	19.85	114.84
		24	20.81	120.49
	120	12	15.40	89.17
		24	15.90	92.07
		140	12	16.86
		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

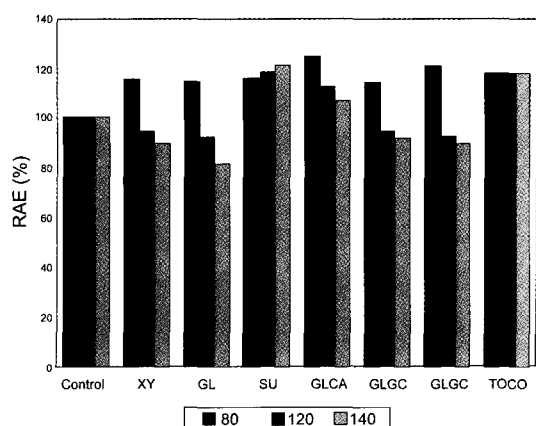


Fig. 4. Relative antioxidant effectiveness (RAE) of the control and the corn oil containing tocopherol (TOCO) and equal amounts of ethanol of various caramel type browning mixtures from at 80°C, 120°C, 140°C in 24hrs, respectively.

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

GLCA : 0.1M glucose + 0.02M citric acid

GLSC : 0.1M glucose + 0.02M sodium citrate

GLGC : 0.1M glucose + 0.1M glycine

GIGC의 경우 80, 120 및 140°C에서 24시간 가열한 반응물이 첨가된 옥배유의 과산화물값은 저장 20일 후 각각 39.92, 53.38 및 57.44 meq/kg oil로서 대조구 43.93 meq/kg oil과 비교하였을 때 80°C에서는 대조구보다 낮았으며 120 및 140°C에서는 대조구보다 높았다.

이때 공액이중산가 역시 Table 4에서 보는 것과 같이 과산화물값과 같은 경향을 보여 당에 아미노산이 존재하는 경우의 갈색화반응물의 항산화효과는 80°C에서 가장 컸다는 보고¹⁸⁾와 일치하는 경향이였다.

3. 상대적 항산화 효과의 비교

갈색화 반응 생성물의 무수 ethanol 추출물을 첨가한 기질 옥배유에서 임의의 과산화물값 즉 본 실험에서는 40 meq/kg oil에 도달될 때까지의 유도기간을 측정하고, 대조구의 유도기간과 비교하여 상대적 항산화효과 (Relative antioxidant effectiveness, RAE)를 산출한 결과는 Table 5 및 Fig. 4와 같았다.

대조구의 RAE를 100%로 할 때 XY의 RAE는 80, 120 및 140°C에서 각각 115.28, 94.27 및 89.17%로 80°C에서 XY갈색화 반응 추출물만이 항산화 효과가 있다는 것을 알 수 있었다. GL의 RAE도 80, 120 및 140°C에서 각각 114.18, 82.28 및 81.18%로 80°C에서만 대조구보다 RAE가 높다는 것을 알 수 있었으며, SU의 RAE는 각각 115.87, 118.59 및 120.73%로 XY와 GL은 80°C에서만 항산화효과를 볼 수 있었으나 SU

의 경우에는 갈색화 반응온도가 높아질수록, 반응시간이 길어질수록 항산화효과가 점점 크게 나타남을 알 수 있어 Choi와 Ahn의 보고³⁶⁾와 일치하였다.

또한 GLCA의 경우는 80, 120 및 140°C에서 각각 124.48, 112.51 및 106.31%로 대조구보다 RAE가 높아 항산화효과가 있으나 반응온도가 높아질수록 항산화효과는 점점 감소하는 것을 알 수 있었다.

GLSC의 RAE도 각각 113.75, 94.56 및 91.35%로 80°C에서 가열된 반응 추출물만이 항산화효과를 보였으며, GLGC의 경우에도 각각 120.49, 92.07 및 89.23%로 80°C에서는 항산화효과가 있었지만 120 및 140°C에서는 항산화효과가 없었다.

IV. 요약

100°C 이상에서 당단독, 당과 유기산 또는 유기산염의 caramel 갈색화 반응과 당과 아미노산의 Maillard 갈색화 반응의 갈색화 물질의 항산화성을 측정하고자 0.1M의 xylose(XY), glucose(GL), sucrose(SU)를 단독으로, 0.1M glucose에 0.02M의 citric acid를 혼합한 glucose-citric acid(GLCA), 0.02M의 sodium citrate를 혼합한 glucose-sodium citrate(GLSC)와 0.1M의 glycine을 혼합한 glucose-glycine(GLGC)을 80, 120 및 140°C에서 12, 24시간 가열하여 얻은 갈색화 반응 생성물의 수소공여능(HDA)에 의한 항산화성을 측정하였으며 이들의 무수 ethanol 추출물의 옥배유 기질에 대한 항산화 효과를 측정하여 기존 항산화제(TBHQ, TOCO)와 비교, 고찰한 결과는 다음과 같았다.

1. Caramel 갈색화 반응 생성물의 수소공여능(HDA)에 의한 환원력은 갈색화 반응온도 및 시간의 경과에 따라 대체적으로 증가되었으며 갈색도가 큰 반응계일수록 환원력이 크게 나타났다.

XY, GL, SU, GLCA, GLSC 및 GLGC의 갈색화 반응액의 수소공여능은 80°C에서 24시간 반응 후 각각 0.290, 0.299, 0.281, 0.301, 0.362 및 0.387로 그 크기는 GLGC > GLSC > GLCA > GL > XY > SU 순이었다. 120°C에서 24시간 반응 후의 GLCA와 GLGC에서 갈색도의 증가와는 달리 HDA는 오히려 낮아졌으며, 140°C에서는 대부분의 갈색화 반응액의 HDA는 온도가 상승함에 따라 높아졌지만 GLCA와 GLGC의 HDA는 낮아져서 각각 0.275 및 0.305로 된 반면에 GLSC의 HDA는 계속 증가하여 0.543으로 가장 높은 것으로 나타났다. 이 때의 HDA는 GLSC > SU > GL > GLGC > XY > GLCA 순이었다.

2. 갈색화 반응 생성물의 무수 ethanol 추출물을 첨

가한 옥배유의 항산화 효과는 TBHQ에는 못미치나 TOCO 보다는 우수한 항산화력을 나타내는 것도 있었다.

80°C에서 24시간 진행된 갈색화 반응 생성물의 경우는 TBHQ > GLCA > GLGC > TOCO > SU > XY > GL > GLSC > control의 순으로 80°C에서는 갈색화 반응 중간생성물은 모두 항산화 효과를 나타내었으며 GLCA의 항산화 효과는 TBHQ 보다는 크게 떨어지나 GLGC, TOCO보다는 높은 항산화력을 보여주었다.

또한 120 및 140°C에서 24시간 진행된 갈색화 반응 생성물의 항산화 효과는 SU, GLCA에서만 보였으며 이들의 항산화 효과는 Maillard형 갈색화 반응액인 GLGC의 항산화 효과 보다 높았다. 그 크기는 TBHQ > SU > TOCO > GLCA > control > GLSC > GLGC > XY > GL의 순으로 80, 120 및 140°C에서의 갈색화 반응 생성물의 항산화성은 80°C에서 가장 좋은 것으로 나타났다.

이상으로 볼 때 각종 갈색화 반응 생성물의 수소공여 능에 의한 환원력과 항산화 효과의 관계는 환원력이 증가함에 따라 항산화 효과는 증가하지 않고 감소하여 갈색화 반응물의 항산화 효과와 환원력 사이에는 뚜렷한 상관관계가 없는 것 같았다.

참고문헌

1. Moon, G. S., and Cheigh, H. S. : Separation and characteristics of antioxidative substances in fermented soybean sauce. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **22**(4): 461, 1990
2. Lee, J. H., Kim, M. H. and Im, S. S. : Antioxidative materials in domestic Meju and Doenjang, I, Lipid oxidation and browning during fermentation of Meju and Doenjang, *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **20**(2):148, 1991
3. Choi, K. J., Kim, M. W., Hong S. K. and Kim, D. H. : Effect of solvents on the yield, brown color intensity, UV absorbance, reducing and antioxidation activities of extracts from white and red ginseng *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **26**(1):8, 1983
4. 山口直彦, 山田 美, 黒糖の 抗酸化性仁 について, 日本食品工業學會誌, **28**(6):303, 1981
5. 小柳津周, 成 字平 : タソコソ 油來の褐變物質の 抗酸化性, 日本食品低溫保學會誌, **16**(3):23, 1990
6. DeMan, J. M. : Lipids in "Principles of food chemistry," 2nd Edition, 57, 1990
7. Wu, J. W., Lee, M. H. Ho, C. T. and Chang, S. S. : Elucidation of the chemical structures of natural antioxidants isolated from rosemary, *JAOCS*, **59**:339, 1982
8. Labuza, T. P. : Kinetics of Lipid Oxidation in Foods. *CRC Crit. Rev. Food Technol.*, **2**:355, 1971
9. Branen, A. L. : Toxicology and biochemistry of butylated hydroxyansole and butylated hydroxytoluene. *JAOCS*, **52**:59, 1975
10. Griffith, T. and Johnson, J. A. : Cereal chemistry, **31**: 159, 1957
11. Zipsper, M. W. and Watts, B. M. : *Food Technol.*, **15**: 445, 1961
12. Rubenthaler. G., Pomeranz, Y., and Finney, K. F. : Cereal Chemistry, **41**:658, 1963
13. 山口直彦 : 日本油化學., **18**:111, 1969
14. Speck, J. C. Jr. : The Lobry De Bruyn-Alberda Van Eckenstein Transformation, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, **13**:63, 1951
15. Newth, F. H. : The Formation of fruan compounds from hexoses, *Advance in Carbohydrate Chemistry*, **6**:83, 1951
16. Hodge, J. E. : Chemistry of browning reaction in model system, *I Agric. and Food Chem.*, **1**:928, 1953
17. Rhee, C. and Kim, D. H. : Antioxidant activity of acetone extracts obtained from a caramelization browning reaction. *Korean J. Food Sci.*, **40**:460, 1975
18. Ahn, M. S. : Effects of reaction temperature, time and presence of organicacids or their salts on the antioxidants antivity of caramelization mixtures, Thesis for the degree of Doctor Korea University, 1984
19. Evans, C. D., Moser, H. E., Cooney, P. M. and Hodge, J. E. : Amino-exosc-reduetones as antioxidants, I, vegetable oils, *J. Am. oil chem. Soc.*, **35**:84, 1958
20. Wedzicha, B. L. and Clayton, A. L. : oxidation of sulfate in a caramel-containing, *Food chemistry*, **51**:395-397, 1994
21. Eskin, N.A.M., Henderson, H. M. and Town seand, R. H. : Biochemistry of Food, 93, 1971
22. Lee, D. L., Heo, T. R. and Kim, D. H. : Compaision of the antioxidant activity of ethyl alcohol extracts of a Maillard-type and caramelization-type browning reaction mixtures. *Korean J. Food Sci, Technol.*, **7**(1), 1975
23. Reynolds, T. M. : Chemistry of nonenzyme browning II *Adv. Food Res.*, **14**:168, 1965
24. Hwang C. I. and Kim, D. H. : The antioxidant activity of some extracts from various stages of a Maillard-type browning reaction mixtures, *Korean J. Food Sci, Technol.*, **5**(2):84, 1973
25. Takeuchi, H., Nishioka, Y., Fajishiro, M and Muramatsu, K. : Physiological Effects of Nondialyzabale Melanoidin in Rats, *Agric. Biol. Chem.*, **51**(4):969, 1987
26. Namiki, N. : Chemistry of Maillard reaction, Recent studies on the browning reaction mechanism and the development of antioxidant and mutagenes, *Adv. Food Res.*, **32**:115, 1988

27. Yoon, S. H., Lee, J. K., Nam, H. S. and Lee, H. J. : Formation of meatlike favors by Maillard reaction using Hydrolyzed Vegetable Protein (HVP), *Korean J. Food Sci.*, **26**(6):78, 1994
28. A.O.C.S. : Official and Tentative Method 3rd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method cd 8-53, 1978
29. Person D. : Laboratory Techniques in Food Analysis, Butter Worthes and Co, Ltd, London, 125, 1970
30. A.O.C.S. : Official and Tentative Method 3rd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method cd-25, 1978
31. A.O.C.S. : Official and Tentative Method, 2nd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method Cc7-25, 1965
32. A.O.C.S., Official and Tentative Methods, 2nd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method Ti-la-64, 1964
33. 山口直彦, 券正生 :還元糖と マミノ酸とのかつ變反應物仁 關ちる 研究(第 14報), 精製メラノイシソの 抗酸化性 および 精製メラノイシソと 市販 糖酸化製との 效力の比較, 日本食品工業學會誌, **21**(1):6, 1974
34. Shin, M. J. and Ahn, M. S. : A study on the reaction rate of caramel type browning reaction, *Korean J. Soc. Food Sci.*, **15**(4):363-369, 1999
35. Hashiba, H. : A glucose-diglycine condensation product participating oxygen-dependent browning, *J. Agric. Food Chem.*, **23**(3):539, 1975
36. Choi, I. D., and Ahn M. S. : A study on the reaction rate and the antioxidant effects of caramelization reaction mixtures. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **11**(4), 1995

(2000년 9월 8일 접수)