

## L-Ascorbic acid 갈변반응물질 중 항산화성물질의 분리

유 병 진

강릉대학교 식품과학과

### Isolation of Antioxidative Substances from Browning Reaction Product Obtained from L-Ascorbic Acid Solution

Byeong-Jin You

Department of Foods Science, Kangreung National University

#### Abstract

Properties of the antioxidative fraction isolated from browning reaction product (BRP) that were obtained from 2 M L-ascorbic acid (AsA) solution (adjusted to pH 7.0) by heating for 25 hrs at 85°C were investigated. Both of dialyzable and nondialyzable fraction isolated from BRP showed antioxidative effect. Dialyzable fraction has stronger antioxidative activity than nondialyzable. Dialyzable fraction was divided into the three fractions (A, B, C) by gel filtration. Among these fractions, the fraction (A) that had the highest reducing power and lowest browning degree had lowest antioxidative activity. The fraction (C) that had lowest reducing power and highest browning degree showed strongest antioxidative effect. In the UV-visible spectrum of these fractions, the maximum absorption wavelengths of fraction A and B were 266.1 and 257.4 nm, respectively, and fraction C showed a weaker absorption peak at 274.8 nm. Infrared (IR) spectrum results showed that all fractions (A, B, C) had both hydroxy and carboxylic groups, and fraction B and C had carboxylic ester group.

Key words: antioxidative activity, L-ascorbic acid, browning reaction product, isolation of antioxidative brown pigment

#### 서 론

L-Ascorbic acid(AsA)는 항산화제 및 항갈변제로 인정되어 식품, 음료 및 과일주스 등에 첨가<sup>(1)</sup>되어 왔으나 10% ethanol buffer 용액에서는 오히려 산화촉진효과가 있다<sup>(2)</sup>고 하여 조건에 따라서 지방산화에 미치는 영향이 달리 나타나는 것으로 알려져 있다. 또한 AsA 유도체에는 강한 항산화효과가 존재한다<sup>(3,4)</sup>는 연구결과와 AsA는 amino-carbonyl reaction에 의해 생성된 갈변물질과 같이 사용할 때 항산화효과를 상승시킨다<sup>(5)</sup>고 보고되어 있어 AsA와 그 유도체의 항산화성에 대한 더 많은 연구가 필요하다. 그리고 amino-carbonyl reaction에 의해 생성된 갈변물질이 항산화성을 내포한다는 결과<sup>(6-10)</sup>는 이미 많이 보고되어 있으므로 AsA 자신이 산화되어 생성된 갈변반응물질에도 항산화성이 존재할 것으로 예측되어 전보<sup>(11)</sup>에서는 2 M AsA 용액을 pH 7.0으로 조절한 후 일정시간 이상 가열시켜 제조한 AsA 갈변반응물질에 AsA보다 강한 항산화력이 있음을 보고하였다.

AsA 갈변반응물질의 항산화 기구에 대하여는 현재까지 거의 알려진 바 없으나 Maillard 반응에 의해서 생성된 갈변물질의 항산화성에 대한 반응기구에 대한 연구는 비교적 많이 연구되었다. 즉, Yamaguchi와 Fujimaki<sup>(12)</sup>는 melanoidin이 중금속이온의 작용을 봉쇄하기 때문이라 하였고 다른 연구보고들<sup>(13-15)</sup>에 의하면 갈변반응 중간생성물인 reductone의 수소공여능으로 인하여 갈변반응물질이 항산화 효과를 나타내는 것으로 발표하였으며 Kirigaya 등<sup>(16-18)</sup>은 갈변반응물질 중 투석되지 않는 고분자물질이 주된 항산화성물질이라고 보고하였다. 또한 tryptophan과 xylose 갈변반응물질 중 강한 항산화효과를 나타내는 물질은 carboxylic acid 및 carboxylic ester 화합물 형태이며 hydroxy group을 가진 물질이라고 한 연구결과<sup>(19,20)</sup>가 보고되어 비교적 소상하게 그 반응기구가 밝혀져 있다.

그러나 AsA 갈변반응물질의 항산화성에 대한 반응기구에 대하여는 Namiki 등<sup>(9)</sup>이 dehydro-L-ascorbic acid (DHA)와 tryptophan을 반응시켜 얻은 갈변반응물질 중에서 강한 항산화성의 주된 성분은 DHA와 tryptophan의 축합물로서 비교적 고분자물질이라고 발표한 것과 AsA의 분해물질의 일종인 2,3-diketo-L-glulonic acid의 분해산물이 산소를 포획하는 라디칼을 형성한다는 결과<sup>(4)</sup> 정도로서 AsA 갈변반응물질의 항산화성의 원인에 대한

Corresponding author: Byeong-Jin You, Department of Food Science, Kangreung National University, San-1, Jib-yen-dong, Kangreung 210-702, Korea

직접적인 연구는 거의 보고된 바 없는 상태이다. 그러므로 본 연구는 AsA 갈변반응물질의 항산화 반응기구를 규명하는데 필요한 기초자료를 얻기 위하여 전보<sup>(11)</sup>에서 가장 강한 항산화력을 나타내었던 조건으로 AsA 갈변반응물질을 제조하고 이중 강한 항산화갈변반응물질을 분리하여 그 성질을 조사하였으므로 보고하는 바이다.

## 재료 및 방법

### AsA의 갈변반응물질의 조제

2 M의 AsA(Sigma Co.) 수용액을 5 N NaOH 용액으로 pH 7.0으로 조절하고 환류냉각시키면서 85°C 에서 25시간 가열한 후 진공동결건조하여 갈변반응물질로 사용하였다.

### 반응계의 조성

갈변반응물질의 항산화성을 측정하기 위하여 전보<sup>(11)</sup>의 방법에 따라서 methyl linoleate을 DEAE-cellulose 10g에 10~50% 되도록 흡착시키고 여기에 다시 AsA의 갈변반응물질을 methyl linoleate에 대하여 1%가 되도록 흡착시켜 반응계를 조성하였으며 이 반응계는 35°C 에 보관하면서 저장기간에 따른 과산화물가를 측정하였다.

### Peroxide value와 AsA 갈변물질의 갈변도 및 환원력의 측정

Asakawa와 Matsushita의 방법<sup>(21)</sup>에 따라 반응계 1~0.1g을 취하여 n-hexane 1 ml, 2% KI-ethanol 용액(w/v) 0.5 ml 및 2% AlCl<sub>3</sub>-ethanol 용액(w/v)을 가하여 37°C 에서 5분 동안 반응시킨 후 0.01 N HCl 용액 15 ml와 1% starch 용액 0.5 ml를 가하여 진탕하고 3,000 rpm에서 5분간 원심분리하여 상층의 hexane층을 제거하고 아래층의 부분을 560 nm에서 흡광도를 측정하였다. 측정된 흡광도는 전보<sup>(11)</sup>에서 구한 검량곡선을 통하여 과산화물가로 계산하였다. 갈변도는 같은 비율로 회색한 갈변반응물질을 420 nm에서 측정된 흡광도로 표시하였으며 환원력은 0.01% indophenol blue-ethanol 용액 1 ml에 일정비율의 갈변반응물질 용액 5 ml를 가한 후 725 nm에서 흡광도를 측정하여 갈변반응물질을 첨가하지 않은 시료의 흡광도에 대한 갈변반응물질을 첨가한 것의 흡광도의 비로써 표시하였다.

### 갈변반응물질의 분리

항산화성이 보다 강한 갈변물질을 분리하기 위하여 먼저 갈변반응물질 30% 수용액을 투석막(Sigma Co.)에 넣고 증류수 속에서 24시간 외액을 교반한 후 외액은 따로 보관하고 또다시 새로운 증류수를 채워 12시간 투석하는 조작을 2회 반복하여 투석 외액과 내액을 각각 수집하여 진공동결건조시켜서 이들의 항산화성을 조사하였다. 그리고 앞의 투석에 의해 분리된 갈변반응물질 중 항산화성이 높게 나타난 획분을 gel 여과에 의한 갈

변반응물질의 분리를 시도하였다. 먼저 50% 되도록 갈변물질 수용액이 되도록 하여 sephadex G-25 column(φ 1.6×45 cm)에 1 ml 주입하여 gel 여과하였다.

이때 용출용매로는 증류수를 사용하였고 분취량은 1.5 ml, eluting rate는 2 ml/min이었다. 분획된 갈변반응물질을 UV-vis spectrum의 유형에 따라서 A, B, C 세 가지 획분으로 나누고 이를 각각 진공동결건조하고 항산화성을 조사하였다.

### 갈변반응물질의 UV-Vis 및 IR spectrum 측정

Gel 여과에 의해 분리된 획분 A, B 및 C의 UV-Vis spectrum은 갈변반응물질이 0.001% 되도록 증류수에 용해시켜 spectrophotometer(Beckman DU-68)로써 측정하였고, IR spectrum은 진공동결건조된 상태의 갈변반응물질을 KBr pellet으로 제조하여 IR spectrometer(Hitachi 270-30)로써 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 투석과 Gel Filtration에 의한 항산화성 갈변반응물질의 분리

AsA 용액 갈변반응물질 중 항산화성을 나타내는 물질을 분리하기 위하여 갈변반응물질을 투석한 후 그 내액과 외액에 존재하는 갈변반응물질의 항산화성을 Fig. 1에 도시하였다. 이 그림에서 알 수 있듯이 control의 경우는 저장 4일만에 과산화물가가 61270 meq/kg으로 급격히 증가하였다가 그 이후 차츰 감소하는 경향을 나타낸 반면 투석내외액에 존재하는 갈변반응물질은 저장 6일까지 각각 5289 및 3181 meq/kg으로 거의 증가

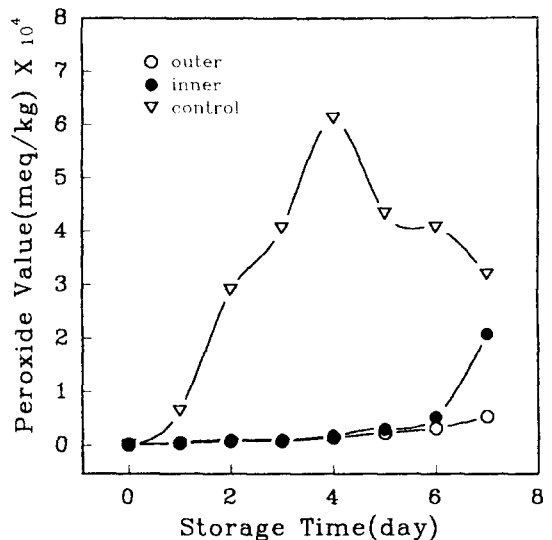


Fig. 1. Antioxidative activities of dialyzable and nondialyzable fractions obtained from ascorbic acid solution browning reaction product

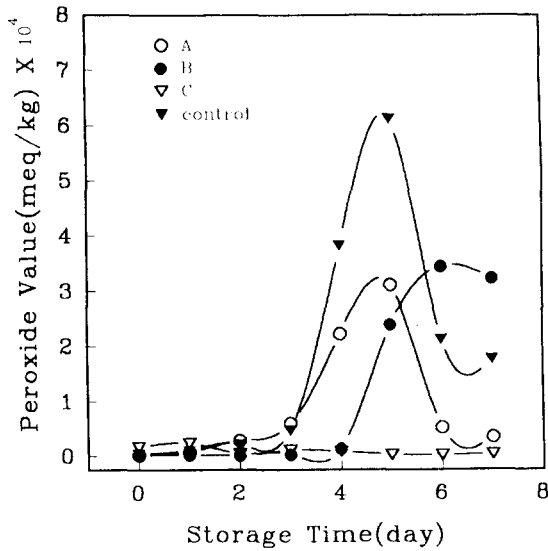


Fig. 2. Antioxidative activities of various fractions isolated from dialyzable browning reaction product by gel filtration

하지 않아 강한 항산화력을 나타내었다. 투석내액과 투석외액의 물질의 항산화력을 서로 비교하면 저장 7일째 투석내액과 투석외액 갈변반응물질의 과산화물가로 각각 20865 및 5358 meq/kg으로 투석외액의 갈변반응물질이 더 큰 항산화력을 나타내었다. 이 결과를 미루어 볼 때 AsA 갈변반응물질 중 투석막을 통과할 수 있는 저분자 물질과 투석막을 통과하지 못하는 고분자물질 모두에게 항산화성은 있으나 투석외액인 저분자 갈변반응물질의 항산화력이 더 큰 것으로 나타났다. Kirigaya 등<sup>(17)</sup>은 amino-carbonyl reaction 물질중 항산화효과를 나타내는 부분은 투석되지 않는 고분자부분이라고 하였고, You 등<sup>(19)</sup>은 tryptophan과 xylose로써 만든 항산화성 갈변반응물질중 투석내액의 갈변물질이 강한 항산화성을 나타낸다고 하여 본 실험의 결과와 다소 상이한 보고를 하고 있다.

항산화력이 크게 나타난 투석외액의 갈변반응물질을 세밀히 분리하기 위하여 gel 여과를 이용하여 분획하고 그 회분에 대한 각각의 항산화성을 Fig. 2에 도시하였다. A, B 및 C 회분은 분리된 개개 부분의 UV-Vis spectrum을 조사하여 비슷한 spectrum을 나타내는 회분을 수집한 것으로, A회분은 30~114 ml에 용출된 회분이며 B는 117~192 ml, C는 195~285 ml 사이에 용출된 갈변반응물질이다. Fig. 2에 나타난 결과에 의하면 control과 A회분의 경우에 저장 3일째까지는 과산화물가가 각각 2121 및 2780 meq/kg이었던 것이 저장 5일째에는 각각 38224 및 31174 meq/kg로 최고치를 나타내었다가 그 이후 감소하는 경향을 보여 A회분을 항산화력을 거의 나타내지 아니하였고 B회분은 저장 4일째까지 과산화

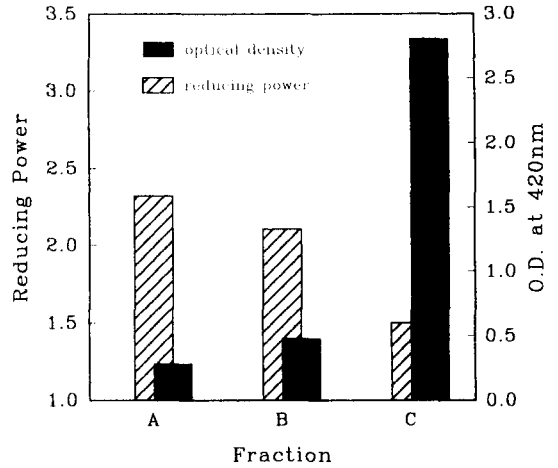


Fig. 3. Reducing power and browning degree of various fractions isolated from dialyzable browning reaction product by gel filtration

물가가 1294 meq/kg으로 낮게 나타났다가 6일째 최고치인 34480 meq/kg을 나타내어 A회분에 비하여 다소 강한 항산화성을 보였다. C회분에 있어서는 전체 저장 기간 동안 과산화물가가 4725 meq/kg을 넘지 않아 A, B회분에 비하여 강한 항산화력을 나타내었다. Fujimaki와 Yamaguchi<sup>(8)</sup>는 D-xylose와 L-amino acids로 제조한 갈변반응물질을 gel 여과를 이용하여 reductones과 melanoidins으로 분리하고 이들의 항산화성을 조사한 결과 항산화효과의 주된 원인물질은 melanoidins이라고 하여 본 실험과 비슷한 결과를 보고하였다.

분획된 갈변반응물질의 성질

Gel filtration에 의하여 분리된 갈변반응물질의 항산화력의 세기가 달리 나타나는 이유를 추정해 보기 위하여 이들 A, B 및 C회분의 갈변도 및 환원력을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 환원력에 있어서는 A, B 및 C회분은 각각 2.323, 2.105 및 1.500을 나타내 A회분이 가장 강한 환원력을 나타내었으나 C회분의 환원력은 상대적으로 가장 낮게 나타났다. 갈변도에 있어서는 A, B 및 C회분 각각 0.287, 0.483 및 2.808로써 C회분이 가장 갈변도가 높았고 상대적으로 A회분이 가장 낮은 값을 보여 환원력의 세기와는 역상관계를 나타내었다. 이러한 결과를 항산화력과 연관시켜 보면 Fig. 2에서 보여주듯이 C회분은 항산화력이 가장 높은 반면 환원력은 상대적으로 가장 낮으며 A회분은 항산화력은 아주 낮은 반면 환원력은 가장 높게 나타났다. 이것은 AsA 용액의 가열갈변물질 중 항산화력을 나타내는 주된 물질은 투석되는 저분자물질 중에서도 환원력이 강하고 갈변도가 낮으며 분자량이 비교적 작은 reductone류가 아니라 환원력은 낮고 갈변도가 높으며 비교적 분자량이

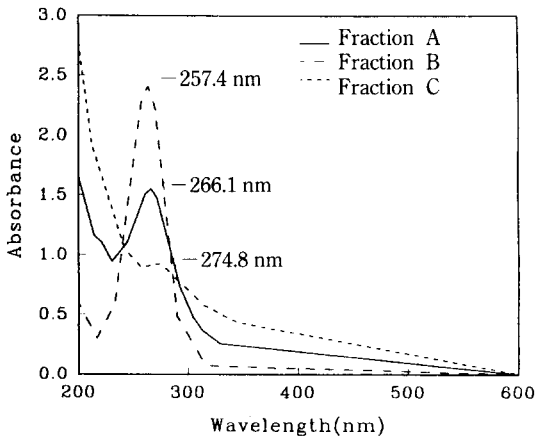


Fig. 4. UV-Vis spectra of various fractions isolated from dialyzable browning reaction product by gel filtration

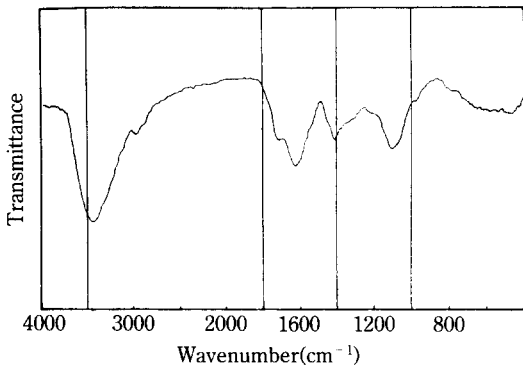


Fig. 5. IR-spectrum of fraction A isolated from dialyzable browning reaction product by gel filtration

큰 중합생성물이라는 것을 보여준다.

이와 비슷한 결과는 amino-carbonyl reaction에 의해서 생성된 갈변반응물질의 항산화성을 연구한 실험<sup>(16-20)</sup>에서도 보고되었는데 Kirigaya 등<sup>(16-18)</sup>은 D-xylose와 D-glycine의 갈변반응물질중 갈색도가 낮은 reductones은 쉽게 산화되어 급격히 감소하며 갈색도가 높을수록 강한 항산화성을 나타낸다고 하여 갈색도가 높은 melanoidins 부분이 갈변반응물질의 항산화성을 나타내는 주된 물질이라 하였고 Yamaguchi와 Fujimaki<sup>(8,25)</sup>는 D-xylose와 glycine로 만든 갈변반응물질을 gel 여과하여 reductones과 melanoidins을 분리한 결과 항산화효과를 나타내는 주된 부분은 갈변도가 높은 melanoidins이었다고 보고하고 있다. 그러나 You 등<sup>(19,20)</sup>은 항산화성을 나타내는 획분은 melanoidins 부분이라고 보고하면서 이 melanoidins 부분은 환원력과 갈변도 모두 높게 나타난다고 하여 다소 상이한 결과를 발표하였다.

Fig. 4는 항산화효과가 달리 나타나는 원인을 조사하기

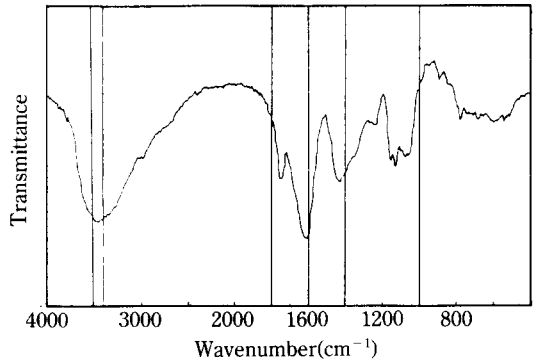


Fig. 6. IR-spectrum of fraction B isolated from dialyzable browning reaction product by gel filtration

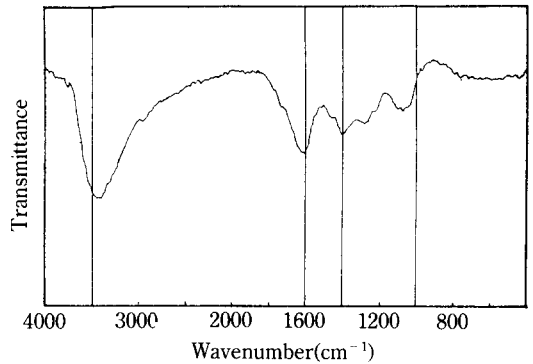


Fig. 7. IR-spectrum of fraction C isolated from dialyzable browning reaction product by gel filtration

위하여 분리된 획분 A, B 및 C에 대한 각각의 UV-Visible spectrum을 측정하여 도시한 것이다. 항산화력이 가장 약한 획분 A에 있어서 최대 흡광 peak는 266.1 nm에서 나타났으며 B의 경우는 257.4 nm에서 나타났고 항산화력이 가장 큰 획분 C의 최대 흡광 peak는 뚜렷하게 나타나지 않고 274.8 nm에서 약한 peak를 보여주고 있다. 즉, 항산화력과 갈변도가 커질수록 최대 흡광 peak가 이동하는 현상을 나타내었고 강한 항산화력을 지닌 획분 C는 흡광 peak가 뚜렷하지 않아 중합된 물질임을 보여 주었다.

항산화성을 나타내는 functional group을 조사하기 위하여 획분 A, B 및 C의 IR-spectrum을 Fig. 5~7에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 A, B 및 C획분 모두 wavenumber 1,400 및 3,500  $\text{cm}^{-1}$ 에서 강한 흡수를 나타내 hydroxyl group이 존재하는 alcohol류임을 보여주었고 1,620  $\text{cm}^{-1}$  부근에서도 강한 흡수대를 나타내어 모두 carboxylic group이 존재함을 알 수 있다. 특히 B 획분의 IR spectrum에서는 다른 획분과는 달리 1,730, 1,320 및 1,100  $\text{cm}^{-1}$ 에서 뚜렷한 흡수대를 나타내어 B 획분은  $\text{=CHCOOR}$ 의 구조식을 가진 공역 ester 화합

물임을 나타내었다. 항산화효과가 가장 강하게 나타난 C획분 spectrum의 경우 A획분과 크게 다른 점은 보이지 않지만 1,320 및 1,250  $\text{cm}^{-1}$ 에서 약한 흡수대가 존재하는 것으로 보아 -COOR 구조식의 carboxylic ester 화합물임이 추정되었다.

Maruyama 등<sup>(22)</sup>이 산화지질, 아미노산 및 당을 혼합하여 만든 갈변반응물질 중 항산화성을 나타내는 물질의 IR spectrum은 hydroxyl group에 의한 강한 흡수대가 존재한다고 하였고 Thumann과 Herrmann<sup>(23)</sup>도 phenol 화합물의 항산화효과는 hydroxyl group에 의한 것이라고 하여 본 실험의 결과를 뒷받침하고 있다. 또한 You 등<sup>(20)</sup>의 보고에 의하면 tryptophan과 xylose 갈변반응물질 중 항산화성을 나타내는 부분이 carboxylic ester 혹은 carboxylic acid 화합물이라고 발표하고 있으며 Olcott와 Mattill<sup>(24)</sup>은 carboxylic acid와 carboxylic ester 화합물의 항산화성을 조사하고 그 효력을 인정하고 있어서 본 실험에서 B와 C획분이 항산화효과를 나타내는 원인을 설명해준다.

## 요 약

pH 7.0으로 조절한 2 M의 AsA 용액을 85°C 에서 25 시간 갈변반응시켜서 생성된 물질 중 항산화효과를 지닌 물질을 분리하고 성질을 조사하였다. 투석내액 및 투석외액 갈변반응물질 모두 항산화성이 존재하였고 투석외액 갈변반응물질의 항산화효과가 더 크게 나타났다. 투석외액 갈변반응물질을 gel 여과하여 분리된 3가지 획분(A, B, C)중 갈변도가 가장 높고 환원력이 가장 낮은 획분(C)의 항산화효과가 가장 크게 나타났다. 항산화성이 중간정도인 획분(B)은 환원력의 세기와 갈변도가 세획분 중 중간정도에 속하였고 환원력은 가장 높고 갈변도가 가장 낮은 획분(A)은 항산화효과가 가장 낮았다. UV-Visible spectrum에서 A획분과 B획분은 각각 266.1 및 257.4 nm에서 최대흡광 peak를 나타냈으나 C획분은 274.8 nm에서 약한 peak를 나타내었다. IR-spectrum 조사 결과 A, B 및 C획분 모두 hydroxy 및 carboxylic group이 존재하였고 항산화성이 큰 B와 C획분은 carboxylic ester이었다.

## 문 헌

1. John, M.S. and Steven, N.: Effects of storage temperature and duration on total Vitamin C content of canned single-strength grapefruit juice. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 417(1980)
2. Takagi, M., Higashioka, H., Tamura, K. and Morita, N.: Effects of L-Ascorbic acid on the peroxidation of linoleic acid in neutral phosphate buffer containing alcohol. *Agric. Biol. Chem.*, **50**(1), 41(1986)
3. Takagi, M., Higashioka, H. and Morita, N.: Effects of lipophilic derivatives of L-ascorbic acid and Dehydro-

L-ascorbic acid on the peroxidation of linoleic acid on the peroxidation of Linoleic acid in neutral phosphate buffer containing alcohol. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **32**, 389(1986)

4. Takagi, M., Miyamoto, I. and Morita, N.: Effects of active oxygen scavengers on the peroxidation of Linoleic acid catalyzed by Dehydro-L-ascorbic acid or Its degradation products. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **34**, 141(1988)
5. Velrisek, J., Davidek, J., El-Zeany, B.A., Pokorny, J. and Janicek, G.: Antioxidant activity of some brown pigments in L-ascorbic acid solutions. *Z. Lebensm. Unter. Forsch.*, **154**, 151(1974)
6. El-Zeany, B.A., Pokorny, J., Velrisek, J., Davidek, J. and Janicek, G.: Antioxidant activity of some brown pigments in Lipids. *Z. Lebensm. Unter. Forsch.*, **153**, 316(1973)
7. Yamaguchi, N.: Effects of 3-deoxy-xylosone and its browning reaction product on the stabilities of fat and oil. *J. Food Sci. & Technol. (Japan)*, **16**, 94(1969)
8. Yamaguchi, N. and Fujimaki, M.: Studies on browning reaction products from reducing sugars and amino acids. Part 10. Fractionation of browning reaction products on of antioxidative activities of browning reaction products between D-Xylose and L-amino acids or amines during storage. *J. Food Sci. & Technol. (Japan)*, **20**, 485(1970)
9. Namiki, M., Shigeta, A. and Hayashi, T.: Antioxidant effect of the reaction mixture of dehydroascorbic acid with tryptophan. *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1207(1982a)
10. Lingnert, H. and Waller, G.R.: Stability of antioxidants formed from histidine and glucose by the Maillard reaction. *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 27(1983)
11. You, B.J., Chang, M.H. and Jeong, I.H.: Antioxygenic effect of browning reaction product obtained from L-ascorbic acid solution. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **23**(5), 622(1991)
12. Yamaguchi, N. and Fujimaki, M.: Studies on browning reaction products from reducing sugars and amino acids. Part 12. Changes potassium ferricyanide and stability of fat. *J. Food Sci. & Technol. (Japan)*, **14**, 110(1973)
13. Evans, C.D., Moser, H.A., Cooney, P.M. and Hodge, J.E.: Amino-hexose-reductones as antioxidants. 1. Vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 84(1958)
14. Griffith, T. and Johnson, J.A.: Relation of the browning reaction to storage stability of sugar cookies. *Cereal Chem.*, **34**, 159(1957)
15. Yamaguchi, N. and Okada, Y.: Studies on browning reaction products from reducing sugars and amino acids. Part 7. Decomposition of fat hydroperoxides by the browning reaction products. *J. Food Sci. & Technol. (Japan)*, **15**, 187(1968)
16. Kirigaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M.: Studies on antioxidant of nonenzymatic browning reaction products. Part 1. Relations of color intensity and reductones with antioxidant activity of browning reaction products. *Agric. (Japan)*, **3**, 287(1968)
17. Kirigaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M.: Studies on antioxidant of nonenzymatic browning reaction produ-

- cts. Part 2. Antioxidant activity of nondialyzable browning reaction products. *J. Agric. Chem. Soc. (Japan)*, **43**, 484(1969)
18. Kirigaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M.: Studies on antioxidant of nonenzymatic browning reaction products. Part 3. Fractionation of browning reaction solution between ammonia and D-glucose and antioxidant activity of resulting fractions. *J. Agric. Chem. Soc. (Japan)*, **45**, 292(1971)
  19. You, B.J., Lee, K.H. and Lee, J.H.: Antioxidant activity of Amino acid-Xylose browning reaction products. 2. Isolation of Antioxygenic substances from browning reaction products by TLC and dialysis. *Bull. Korean Fish. Soc.*, **19**(3), 212(1986)
  20. You, B.J., Lee, K.H. and Lee, J.H.: Antioxidant activity of amino acid-xylose browning reaction products. 3. Isolation of antioxygenic substance from browning reaction products by solvent extraction, column chromatography and gel filtration. *Bull. Korean Fish. Soc.*, **20**(4), 273(1987)
  21. Askawa, T. and Matsushita, S.: A colometric microde-termination of peroxide values utilizing Aluminum chloride as the catalyst. *Lipids.*, **15**(11), 965(1980)
  22. Maruyama, K., Fujimoto, K. and Kaneda, T.: Antioxidative activity of browning products derived from autoxidized oil. Part I. Comparison of antioxidative activity in several model system. *J. Food Sci. & Technol. (Japan)*, **17**, 281(1970)
  23. Thumann, I. and Herrmann.: Uber die antioxidative wirkung hydroxizimtsauren und hydroxibenzosauren. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **76**, 344(1980)
  24. Olcott, H.S. and Mattill, H.A.: Antioxidants and autoxidation of fats. 7. Preliminary classification of inhibitors. *J. Am. Chem Soc.*, **58**, 2204(1936)
  25. Yamaguchi, N. and Fujimaki, M.: Studies on browning products from reducing sugars and amino acids. Part XII Fractionation and antioxidative activities of browning reaction products between D-xylose and glycine. *J. Food Sci. & Technol. (Japan)*, **20**, 507(1973)
- 
- (1992년 11월 19일 접수)