

Melanoidin의 항산화성 및 항돌연변이원성

— 총 설 —

최홍식[†] · 이창용*

부산대학교 식품영양학과

*코넬대학교 식품과학 및 공학과

Antioxidative and Antimutagenic Characteristics of Melanoidin Related Products

Hong-Sik Cheigh[†] and Chang-Yong Lee*

Dept. of Food Science and Nutrition, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Dept. of Food Science and Technology, Cornell University, Geneva, NY 14456, USA

Abstract

Melanoidins, as brown colored polymers, are formed through the diversified reaction systems of Maillard type and other reactions. Melanoidins are important components in relation to food quality and also are known to have antioxidative, mutagenic and antimutagenic activities. Since these aspects have been extensively reviewed elsewhere, only the recent studies regarding to their antioxidative and antimutagenic activities are discussed in this review. Even though their mechanisms are not clearly identified, melanoidins or specific fractions isolated from their mixtures have shown varied antioxidative activities depending on the reaction systems and reaction conditions. Those activities presumably are derived from the complex functional properties of hydrogen / electron donors and metal chelating power, which are originated from their reductone structure and others. It is considered that pyrolysate and other mutagens are formed by the given conditions in some cases during browning reaction, whereas melanoidins and their fractions have antimutagenic effects on chemical and other mutagens. There are positive correlation among the color intensity, antioxidative activity and antimutagenicity of melanoidins or their fractions. These suggest that the antimutagenicity of melanoidins could be attributed to their antioxidative properties, however, it might also be due to other factors, because the relevant responses for antimutagenicity are very complicate and not clear. Accordingly, further studies are required to determine the actual activities and mechanisms involved in antioxidation and (anti)mutagenicity of melanoidins by reaction systems / conditions and by the isolated fractions. And also, additional studies are needed to evaluate the applications of melanoidins and their relevant effects to food and human health.

Key words : melanoidins, antioxidative activity, mutagenicity, antimutagenicity

서 론

식품 및 생체내에서 일어나는 갈색화 반응산물의 하나인 melanoidins은 여러가지 다른 반응물질 및 상이한 반응조건에서 생성되고 있으며, 관련 반응 메카니즘도 계속 밝혀지고 있다. 그리고 반응 과정에서 유래되는 갈색물질의 생성, 영양손실 및 비영양물질의 생성, 항산화성 물질과 (항)돌연변이원성 물질의 생성 등은 관련 분야중에서도 많은 관심의 대상이 되고 있다¹⁻⁴⁾.

갈색화반응은 효소적 또는 비효소적 반응으로 진행되고 있다. 비효소적으로 일어나는 Maillard reaction은 melanoidins생성의 주된 반응이며, 그 반응물질(Maillard reaction products : MRPs)은 생체내 또는 식품계내에서 다양한 항산화성을 나타낸다는 많은 연구 결과가 있다^{2,5,6)}. 그리고 효소적 갈색화반응에서 기질로 이용되는 phenol compounds는 그자체 뿐만 아니라 그에 의한 갈변반응 산물에서도 상당한 항산화성이 보고되고 있다⁷⁻¹⁰⁾. 그러므로 이들 갈색화반응 물질들의 활용성 특히, 천연항산화제로서의 활용성에 대한 기대가 높아가고 있는 한편, 이러한 항산화성에 기

[†] To whom all correspondence should be addressed

여하는 갈색화반응의 어떤 물질들은 돌연변이원성을 나타내는 반면에, 또 다른 반응체계에서 생성된 특정 물질들은 항돌연변이원성을 가지고 있다^{2,11,12}. 이에 관한 연구는 아직도 초기단계에 있기때문에 돌연변이원성의 유무, 항돌연변이원성, 관련 물질의 생성 반응 및 관련 메카니즘 등에 대한 내용은 자세히 밝혀지지 않고 있다.

본 총설에서는 갈색화반응 물질인 melanoidins의 생성과 특성, 산화 반응에 대한 melanoidins의 항산화 특성 그리고 이들의 항돌연변이원성 관련 특성을 차례로 살펴 보고자 한다.

Melanoidins의 생성반응과 특성

식품계 또는 생체내에서의 갈색화반응은 효소적 또는 비효소적 조건에서 다양하게 일어나고 있다. 비효소적 갈색화반응은 당류와 아미노화합물간의 Maillard reaction외에 caramelization, ascorbic acid oxidation 등의 여러가지 반응들에 의하여 일어난다. 그리고 효소적 갈색화반응은 polyphenol oxidase (PPO : EC 1.14.18.10)의 촉매에 의하여 일어나며, phenol compound들이 여러과정을 경유하여 고분자의 갈색물질을 생성하게 된다.

Maillard reaction에 의한 melanoidins 생성반응은 일반적으로 다음의 세단계로 진행된다고 생각하고 있다^{2,12,13}. 먼저 반응개시단계에서는 당류화합물인 aldose와 amino compounds가 축합하여 축합생성물을 만들고 이어 amadori rearrangement 과정을 경유하여 중간물질이 생성된다. 다음 단계에서는 중간물질을 탈수, 분해 등의 반응이 진행되며 최종단계에서는 축합 또는 중합반응에 의하여 heterocyclic nitrogen compounds가 생성되고 갈색물질인 melanoidins이 형성된다. 이와같은 주된 반응 경로와 함께 여러가지 개별적인 다른 반응이 진행되고 있다^{2,12}. 이 반응과정의 중간물질로부터 얻어지는 reductones (amino reductones 등) 그리고 분자량이 큰 polymers 등의 MRPs들이 높은 항산화성의 잠재력을 지닌다¹⁴.

한편, PPO에 의하여 촉매되는 효소적 갈색화반응은 먼저 mono- 혹은 diphenol compounds가 quinone 화합물로 전환된다. 이때 PPO는 복합 기능을 지닌 산화효소이며, monophenols을 diphenols로 전환 시키는 hydroxylation작용 (즉, cresolase activity)과 이를 quinone 화합물로 전환시키는 catecholase activity를 갖고 있다. 그리고 quinone 및 그 유도체들은 대단히 활성이 큰 물질이기 때문에 계속 산화, 중합 그리고 축합되어 갈색의 m-

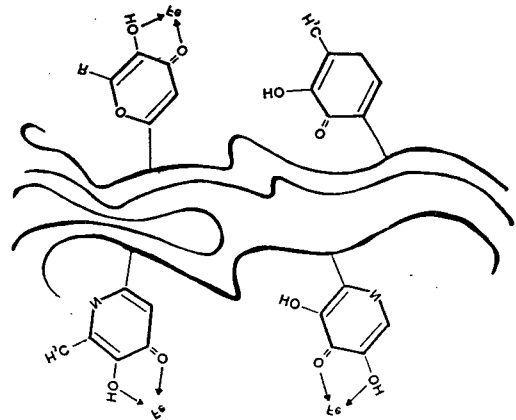


Fig. 1. Possible repeat units of polymeric brown products and their precursor²⁰.

elanins이 된다.

그리고 후기의 이 과정에서 아미노산(또는 단백질)과 반응하여 더 진한 갈색의 복합물질이 만들어지며, 이와 같은 일련의 이 반응이 갖는 특성을 고려하여 enzymatic-chemical-chemical reaction이라고 칭하고 있다^{4, 15-18}. 그리고 효소적 또는 비효소적 갈색화 반응의 특성에 있어서, 반응개시 과정을 제외하면 서로 비슷한 반응경로를 갖고 있으며 결국, 유사한 고분자 물질인 melanoidin을 형성하는 것으로 해석되고 있다⁹.

지금까지 알려진 연구결과관으로서는 melanoidins의 정확한 화학적 구조를 밝히기는 어려운 점이 많다. 그러나 melanoidins의 분리를 위한 HPLC와 GLC, 구조분석을 위한 IR, NMR, MS, ESR 그리고 RI 기타 여러가지 기기를 통한 연구결과에 의하면 melanoidins은 aromatized moiety 구조를 가지고 있으며 또 conjugated carbon double bonds와 tertiary nitrogen을 지니고 있다 (Fig. 1)^{2,19,20}. 그리고 내재하고 있는 reductone (enaminol)의 구조는 melanoidins이 갖는 항산화성과 metal chelating특성에, 그리고 돌연변이 유발성 물질의 불활성화에 중요한 역할을 한다.

또한 450nm에서 흡수대를 갖는 melanoidins흡분을 광학적 특성에 따라 분획 분류하면, 260nm에서 흡광 특성을 갖는 세부획분이 가장 많고 또 많은 세부획분들이 형광의 특성을 나타내고 있다²¹. 한편, melanoidins에 대한 ESR연구 결과를 바탕으로 비교적 안정한 free radical species가 존재하고 있음이 보고된 바 있으며²² 그후 갈색화반응 조건에 따라 다양한 higherfine ESR signals특성을 갖고 있음이 밝혀지고 있다. 이러한 일련의 ESR 관련연구 결과, 갈색화반응에서 free

radicals이 생성되며, 여러가지 종류의 free radicals이 melanoidins에 존재하고 있음을 알 수 있다^{23,24}.

Melanoidin의 항산화 특성

Melanoidin의 항산화 메카니즘

일반적으로 항산화 작용을 갖고 있는 항산화물질들은 다음과 같은 기능적 특성이 있는 것으로 알려져 있다^{7,25}. 즉, radical scavenger (hydrogen donor 혹은 electron donor), peroxide decomposer, singlet oxygen quencher, 관련 enzyme inhibitor 그리고 synergist (metal chelating 또는 reducing agents) 등의 기능적 특성을 갖고 있으며, 항산화능은 이들에 의존되고 있다. Melanoidins 또는 MRPs들은 아직도 항산화 작용 메카니즘에 대한 많은 의문점이 있음에도 불구하고 이들은 일정수준의 항산화력을 가지고 있다^{2,26,27}. 그리고 반응조건 특히, 반응물질의 농도와 배합율, 반응온도에 따라 이들 산물의 항산화력은 서로 다른 양상을 나타내고 있다. 일반적으로 Maillard reaction에 관여하는 sugar group은 항산화능이 거의 없으나, tryptophan, tyrosine, methionine 등의 아미노산들은 항산화성을 지니고 있지만 MRPs에 비하면 그 특성은 훨씬 낮다. 그리고 동 반응과정 중 당의 농도를 고정하고 아미노산 함량(또는 질소 함량)의 비율을 높일수록 갈색화 산물도 증가하고 아울러 그 산물의 항산화성도 증대된다²⁶.

Melanoidins의 항산화력은 butylated hydroxyanisol (BHA) 보다는 낮고 tocopherol보다는 높다고 하나, 그 종류와 특성에 따라 다양한 값을 나타내고 있다. 이러한 melanoidins의 항산화력은 자신이 지니고 있는 수소 또는 전자 공여성이나 metal chelating 특성에 의한다고 하지만 그와같은 작용 메카니즘은 분명하지 않으며 가설이 있을 뿐이다^{2,14}. 그 첫번째 가설은 melanoidins에 내재하고 있는 reductones (amino reductones 등)이 환원성을 갖고 있으므로 효과적인 항산화성을 지니고 있다는 것이다. 예를 들면 amadori화합물의 1, 2-enolization으로 생성되는 reductone 물질인 1, 2-enaminols은 지질 과산화물을 환원시키고 자신은 수소 원자를 잃으면서 다음과 같이 keto groups을 만들 수 있는 역할을 할 수 있다. 이와같이 melanoidins 혹은 MRPs의 항산화성은 reductone구조에 의한 것이라고 추정하는 것이다. 그리고 glucose-lysine melanoidins 등의 ESR연구에서 보여 준 것 처럼, melanoidins은 radical scavenger의 기능도 갖는다고 할 수 있다^{2,14,23}.

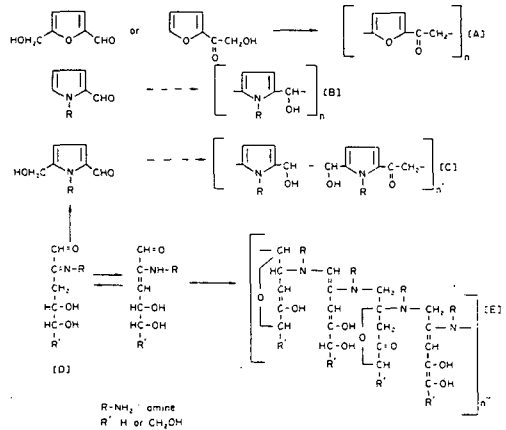
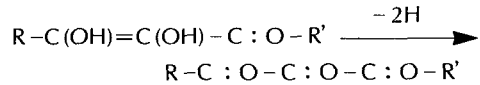


Fig. 2. Hydroxypyridone and pyranone structures of melanoidins, which responsible for their antioxidative activity by sequestering iron²².



(여기에서 R 및 R' 은 alkyl aryl 혹은 cyclizing biradicals 말한다)

그러나 이와같은 사실만으로 melanoidins의 항산화 작용을 모두 설명하기란 문제점이 많다. 즉, melanoidin에서 분획한 2개의 환원성 물질중 고분자의 획분에만 강한 항산화성을 나타냈고 또한, ozonolysis시켜 환원성을 저하시키면서 탈색한 melanoidins에서도 처리하지 않은 것과 거의 같은 수준의 항산화성을 지니고 있는 것 등이 그러한 문제점을 뒷바침하고 있다²⁸⁻³⁰.

Melanoidins의 항산화성을 hydrogen donor 또는 electron donor로서의 역할에만 의존하지 않는 다른 하나의 가설은 이 물질이 갖는 metal chelating activity이다. Melanoidins의 reductone moiety는 강한 금속 결합능을 가지고 있으며³¹, 따라서 식품 및 생체내에서 산화를 촉매하는 Cu, Fe들의 중금속 이온들을 불활성화시킬 수 있게 된다. Fig. 2는 melanoidin의 hydroxy pyridone 혹은 pyranone 유사 구조들이 금속과 착화합물을 만들고 있는 모습을 보여 주고 있다³².

Melanoidin의 항산화력

Melanoidins의 항산화력 정도는 갈색화반응의 반응 물질 조건에 따라 다양하다. 예를 들면, glucose와 여러 가지 종류의 아미노산과의 반응에서 얻어진 MRPs들의 항산화력에 있어서 tryptophan의 것이 다른 것들 보다 강한 항산화성을 지니고 있다³³. 그리고 valine, cystene,

Table 1. Antioxidative activity and desmutagenic effect of melanoidins prepared from glycine and glucose reaction³⁹⁾

| Maillard reaction products | Color intensity ^a | Reducing ability ^b | Antioxidative activity (POV) ^c | | Loss of mutagenicity (%) ^d | | | | |
|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|---|-------|---------------------------------------|---------|---------|---------|------|
| | | | 0.5mg | 2.0mg | Trp-P-1 | Trp-P-2 | Glu-P-1 | Glu-P-2 | IQ |
| Unfractionated | 2.00 | 0.22 | 147.0 | 24.0 | 14.0 | 59.0 | 49.4 | 67.2 | 63.3 |
| Below MW 1000 | 0.14 | 0.19 | 265.0 | 37.0 | 11.1 | 8.3 | 0.5 | 11.1 | - |
| MW 1000 to 5000 | 5.67 | 0.62 | 41.5 | 21.0 | 52.8 | 63.9 | 48.3 | 72.9 | 72.4 |
| Above MW 5000 | 7.09 | 0.68 | 31.1 | 21.3 | 66.2 | 72.7 | 67.3 | 88.9 | 87.2 |
| Nondialyzable melanoidin | 6.89 | 0.71 | 31.6 | 21.7 | 62.1 | 70.8 | 66.3 | 75.7 | 71.9 |
| Ozone-treated melanoidin | 0.52 | 0.17 | 36.5 | 28.5 | 54.2 | 61.3 | 80.3 | 88.7 | 88.3 |
| Reduced melanoidin | 2.31 | 0.37 | 37.0 | 20.0 | 46.6 | - | - | - | 56.4 |

^a Expressed as optical density at 470nm ; 2mg of each Maillard reaction product was dissolved in 1ml of deionized water

^b 2mg of a sample was oxidized with potassium ferricyanide and the reducing ability was expressed as the equivalent weight of sample

^c 0.5 or 2.0mg of a sample was incubated with 1g of linoleic acid at 45°C for 48 hr. The POV (peroxide value, millieq./kg) of linoleic acid before and after incubation was 4.0 and 223, respectively

^d Trp-P-1 (0.18nmol), Trp-P-2 (0.08nmol), Glu-P-1 (0.20nmol), Glu-P-2 (2.26nmol) or IQ (0.02nmol) was incubated with or without each Maillard reaction product (2mg) at 37°C for 30min prior to preincubation. At the concentration of each sample (2mg/plate) the growth of *Salmonella typhimurium* TA98 was not affected. The numbers of His⁺ revertants without Maillard reaction products were 343,1745, 2400, 992 and 1975 colonies for Trp-P-1, Trp-P-2, Glu-P-1, Glu-P-2 and IQ, respectively

glutamic acid에서 얻어진 것들 보다 염기성 아미노산들과의 반응에서 얻어진 MRP가 더 강한 특성을 갖고 있고, 또한 arginine-xylose system에서 얻어진 것이 강한 항산화성이 있다^{14,15)}. 한편, 반응조건중 pH, 당/아미노산의 비율, 수분활성도를 달리함에 따라 얻어진 MRP들의 항산화력도 서로 다른 결과를 나타내고 있다^{26,36,37)}. Xylose-glycine system 반응에서 만들어진 melanoidin중 분자량 4500dalton 범위의 획분은 기존 항산화제인 BHA, propyl gallate, erythorbic acid보다 더 강한 항산화력이 있으며 이들과 병용하였을 때 synergistic effect도 있다³⁸⁾. 그리고 Table 1에서와 같이, nondialyzable melanoidin 획분 및 분자량 5000이상이 획분에서 강한 항산화력을 보이고 있으며 오존 처리 또는 환원처리한 melanoidin 획분에도 높은 항산화력이 있음을 주목할 수 있다³⁹⁾. 또한 양조간장에서 분리한 갈색의 melanoidin 관련물질도 과산화물의 생성 억제, 수소공여성, synergistic effect 등의 특성이 있으므로 상당한 항산화력을 지니고 있다^{5,6)}.

한편, 효소적 갈색화반응에서 기질로 이용되는 여러가지 종류의 phenolic compounds들은 그 자신이 다소간에 항산화능을 지니고 있으며^{7,40)}, 이들 물질이 PPO에 촉매되어 갈변된 melanins에도 높은 항산화력을 갖는다. 이 반응에서 methionine 등의 아미노산의 첨가는 갈색도의 증가와 함께 항산화성을 더욱 높혀준다^{8,9)}. 공간장의 갈색물질은 효소적 비효소적 갈색화반응이 함께 작용하여 생성된 것으로 여겨지며 이

것 역시 상당한 항산화력이 있음은 앞에서 언급한 바와 같다^{5,6)}.

Melanoidins의 (항)돌연변이원성

항산화성과 (항)돌연변이원성

돌연변이의 시작 및 발전단계에 있어서 산화과정에서 유래하는 활성 free radicals, 활성산소 그리고 carbonyl compounds들의 역할은 아직 분명하게 밝혀져 있지는 않지만, 이들이 어떤 수준의 중요한 구실을 하고 있음은 잘 알려져 있다. 특히, 활성의 free radicals은 DNA의 화학적 변환과 손상에 직접관여 한다고 하고, 또한 membrane PUFA (polyunsaturated fatty acids)의 과산화적 산물인 aldehydes (malondialdehyde, 2-hexanal, 4-hydroxy-2-pentenal, 2,4-hexadienal, 4-hydroxy-2-nonenal)들은 돌연변이원성 물질의 좋은 예가 될수 있다^{25,41-43)}. 이와같은 것들의 생성을 저지하는 항산화물질 모두가 항돌연변이원성을 갖는 것은 아니지만, 많은 종류의 항산화제들은 효과적인 돌연변이 억제 능력이 있다^{25,44)}. 이러한 능력을 갖고 있는 항산화물질들은 산화작용을 억제하면서 돌연변이원성 물질의 생성을 저지하거나 그 물질의 활성을 억제 또는 불활성화시키는 desmutagen으로서 역할을 할 것으로 생각된다. 그리고 더 나아가 이들은 DNA repair 및 bioantimutagen으로서의 역할을 할 것으로 추정된다. 이와같은 항돌연변이원성의 항산화제로 잘 알려진 것들로는 ascor-

bic acid, phenol compounds, BHA, butylated hydroxytoluene (BHT) 등이다.^{25,45,46)}

Melanoidins의 (항)돌연변이원성

Melanoidins의 (항)돌연변이원성 관련 연구는 근래에 시작되었으며, 지금까지 이루어진 결과만으로는 항돌연변이원성에 대한 명확한 결론을 내릴 수 없을 것으로 여겨진다. 더우기 갈색화반응의 특정 조건에서 생성된 일부 MRPs들은 돌연변이원성 및 발암성을 지닌 것으로 알려져 있다.^{2,25)} 그러나 본 총설에서는 특수한 물질인 pyrolysate mutagens 및 nitroso-mutagens 등에 대한 사용은 포함하지 않기로 한다. 한편, 돌연변이원성 연구에 많이 사용되고 있는 방법은 박테리아 변이주들에 의한 몇가지 *in vitro* tests들이며 이들의 신빙성에 대한 논란이 있는 것도 사실이다. 그러나 최근 *in vitro* test와 *in vivo* test의 사이에는 고도의 상관성이 있음이 보고된 바 있으며^{47,48)}, melanoidins관련 항돌연변이원성 연구 역시 *in vitro* test에 의하여 많이 이루어지고 있다.

아미노산과 당류를 이용한 여러가지 reaction model systems에서 얻어진 melanoidins의 돌연변이 관련 연구들을 보면, 항돌연변이원성에 대한 긍정적인 결과를 보여 주고 있다. Lysine-fructose reaction mixture 및 caramelized sucrose 등의 갈색 물질들은 pyrolysate mutagens에 대한 desmutagenic effect를 갖고 있으나, 이 작용을 하는 유효성분이 무엇인지는 밝혀지지 않고 있다.⁴⁹⁾ 그리고 glycine-glucose melanoidins을 여러가지 획분으로 분별한 다음에 이들 획분들의 mutagenic pyrolysates(Trp-P-1, Trp-P-2, Glu-P-1, Glu-P-2 및 IQ 등)에 대한 항돌연변이원성을 살펴 본 결과, nondialyzable melanoidin과 분자량 1000 이상의 획분에는 분명한 desmutagenic effects가 있으나 분자량 1000 미만의 획분에는 그러한 특성이 약해지고 있다. 또한 분자량이 큰 획분일수록 더 강한 특성을 나타내며, 이들의 색깔정도, 환원력, 항산화력 등과 desmutagenicity와는 상관성을 갖고 있다. 또한 이러한 특성은 melanoidins의 reductone 구조와 항산화성에 의할 것이라고 추정하고 있다 (Table 1)³⁹⁾. 그리고 여러가지 종류의 당과 아미노산과의 반응에서 얻어진 MRPs들의 항돌연변이원성은, 항산화성과 같은 경향을 나타내며 항돌연변이원성의 활성은 xylose-amino acids > glucose-amino acids > fructose-amino acids 순으로 나타나고 있다. 그러나 이 연구에서의 몇가지 결과 (glucose-arginine 등)에서는 co-mutagenicity와 antimutagenicity의 두가

Table 2. Effect of browning products from soybean sauce on the mutagenicity of aflatoxin B₁ in *Salmonella typhimurium* strains of TA98 and TA100¹⁰⁾

| Strains | Revertants/plate ^{a,b)} | | |
|---------|----------------------------------|--------|-------------|
| | Reaction time (days) | | Spontaneous |
| | 0 | 2 | |
| TA 98 | 912±68* | 540± 6 | 93± 9 |
| TA100 | 596±35* | 304±12 | 166±10 |

^{a)} Mutagenicity of aflatoxin B₁ which was reacted with 0.05% of soybean sauce browning products at pH 7 for 2 days and 30° C in *Salmonella typhimurium* strains of TA 98 and TA 100

^{b)} Values shown are mean±standard deviation of three determinations and those asterisked beside value differ significantly from those not asterisked by Student's paired t-test (p<0.05)

지 특성을 같이 나타내고 있어 주목되고 있다.⁵⁰⁾

한편, 간장에서 분리한 갈색의 melanoidins은 aflatoxin B₁(AFB₁)에 의한 돌연변이원성을 유의적으로(p<0.05) 크게 감소시키며, 확실한 관련 메카니즘은 밝혀지지 않았으나 이는 갈색물질이 갖는 항산화성과 AFB₁에 대한 비돌연변이원성 물질로의 전환작용이라고 생각하고 있다 (Table 2)¹⁰⁾.

그리고 PPO에 의한 phenolic compounds (catechol, 3, 4-dihydroxytoluene, hydroxyhydroquinone, pyrogallol, hydroquinone 등) 들의 효소적 갈색화반응 물질들은 돌연변이원성이 없거나, 기존의 여러가지 chemical mutagens에 대하여 항돌연변이원성의 효과가 있는 것으로 나타나고 있다.^{11,51)}

결 언

Melanoidins의 항산화성과 (항)돌연변이원성은 아직도 명확하지 않은 점이 많다. 여러가지 반응경로에 의하여 생성된 melanoidins의 항산화 특성은 극히 다양하고, 또 이들의 항산화 작용은 몇가지 요인이 복합적으로 작용하며 단순히 hydrogen donor 또는 electron donor만으로 설명하기는 어렵다. 더우기 항산화 작용의 본체 규명에도 미흡한 점이 있다. 따라서 model system에 의한 반응 체계별 항산화능, 항산화물질의 확인, 작용 메카니즘, 작용 증진을 위한 melanoidin's modification, 식품 및 생체로의 단계적 적용실험 등 많은 부분의 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다. 한편, melanoidins의 (항)돌연변이원성에 관한 연구는 비교적 그 연륜이 짧다. 그러나 이들이 desmutagen으로 또는 antimutagen으로 작용하는 결과들이 계속 발표되고 있다. 뿐만아니라 이들의 변이원성에 대한 bifunc-

tional property도 극히 드물지만 인정되고 있음에 주목할 필요가 있다. 아직도 이들의 작용 특성과 메카니즘은 몇가지 가설이 제안되고 있으나 분명하지가 않다. 그러므로 많은 연구가 더 필요하며 특히, 반응체계별 변이원성과 작용 메카니즘 *in vivo* test에 의한 확인, 실제 식품에서의 적용성 및 안전성 등에 대한 연구가 더 요망된다.

문 헌

- Oimomi, M. and Hayase, F. : Topics of Maillard reaction *in vivo*. *Nippon Nogeikakaku Kaishi*, **61**, 987(1987)
- Namiki, M. : Chemistry of Maillard reactions : recent studies on the browning reaction mechanism and the development of antioxidants and mutagens. *Adv. Food Res.*, **32**, 115(1988)
- Mathew, A. C. and Parpia, H. A. B. : Food browning reaction products as polyphenol reaction. *Adv. Food Res.*, **19**, 75(1971)
- Lee, C. Y. : Browning reaction, Enzymatic. *Encyclopedia of Food Sci. Technol.*, Hui, Y. H.(ed.), John Sons, Inc., p.223(1982)
- 최홍식, 이정수, 문갑순, 박건영 : 지방산의 산화에 대한 양조간장의 항산화특성. *한국식품과학회지*, **22**(3), 332(1990)
- 문갑순, 최홍식 : 양조간장의 항산화작용 및 항산화성 물질에 관한 연구. *한국식품과학회지*, **19**(6), 537(1987)
- Shahidid, F. and Wanasundara, P. J. P. D : Phenolic antioxidants. *Crit. Rev. Food Sci. Nutrition*, **32**(1), 7(1992)
- Omura, H., Sonda, T., Asada, Y., Inatomi, Y. and Tachibana, H. : Antioxidative activity of the browning system with apple enzyme. *Japansese J. Food Sci. Technol.*, **22**(8), 387(1975)
- Omura, H., Sonda, T., Asada, Y., Murakana, M. and Tachibana, H. : Effect of amino acids on the antioxidative activity of the browning system of apple enzyme and catechol. *Japanese J. Food Sci. Technol.*, **22**(8), 395(1975)
- 박건영, 이은숙, 문숙희, 최홍식 : 간장 및 모델시스템에서 간장갈색물질과 슛이 aflatoxin B₁의 파괴에 미치는 영향. *한국식품과학회지*, **21**(3), 419(1989)
- Ham, S. S. : Desmutagenicity of the enzymatic browning reaction products which obtained from *Prunus salficiana* (yellow) enzyme and polyphenol compounds. *J. Korea Agr. Chem. Soc.*, **31**(1), 38(1987)
- Hodge, J. E. : Chemistry of browning reaction in model systems. *J. Agr. Food Chem.*, **1**, 928(1953)
- Reynolds, T. H. : Chemistry of nonenzymatic browning II. *Adv. Food Res.*, **14**, 17(1965)
- Bailey, M. E. and Um, K. W. : Maillard reaction products and lipid oxidation. In "Lipid oxidation in food" Angelo, A. J. St.(ed.), ACS Symposium Series 500. *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, p.122(1992)
- Vamos-Vigyazo, J. : Polyphenol oxidase and peroxidase in fruits and vegetables. *Crit. Rev. Food Sci. Nutrition*, **15**, 49(1981)
- Lee, C. Y. : Enzymatic oxidation of phenolic compounds in fruits, In "Phenolic compounds in food and their effects on health (I). Analysis, occurrence and chemistry", Ho, C. D., Lee, C. Y. and Huang, M. T.(eds.), ACS Symposium Series 506. *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, p.305(1992)
- Walker, J. R. L. : Enzymatic browning in foods : its chemistry and control., *Food Technol. N. Z.*, **19**, 21(1977)
- Jimenez, M., Garcia-Carmen, P., Garcia-Canoves, F., Iborra, J. L., Lozano, J. A. and Martinez, F. : Chemical intermediates in dopamine oxidation by tyrosinase and kinetic studies of the process. *Archives Biochem. Biophys.*, **235**(22), 438(1984)
- Benzing-Purdie, L. and Ripmester, J. A. : Melanoidin and soil organic matter ; evidence of strong similarities revealed by ¹³C CP-MAS NMR. *Soil Sci. Am. J.*, **47**, 56(1983)
- Kato, H. and Tsuchida, H. : Estimation of melanoidin structure by pyrolysis and oxidation. *Prog. Food Nutrition Sci.*, **5**, 147(1981)
- Nursten, H. E. and O' Reilly, R. : The complexity of the Maillard reaction as shown by a xylose-glycine model system. *Dev. Food Sci.*, **13**, 17(1986)
- Mitsuda, H. Yasumoto, K. and Yokoyama, K. : Studiess on free radicals in amino-carbonyl reaction. *Agr. Biol. Chem.*, **29**, 751(1965)
- Wu, C. H., Russel, G. F. and Powrie, W. D. : Paramagnetic behavior of model system melanoidins. *Dev. Food Sci.*, **13**, 135(1986)
- Namiki, M. and Hayasi, T. : A new mechanism of Maillard reaction involving sugar fragmentation and free radical formation. ACS Symposium Series, 215, *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, p.21(1983)
- Namiki, M. : Antioxidants/antimutagens in foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutrition*, **29**(4), 273(1990)
- Kirigaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M. : Studies on antioxidant activity of non-enzymatic browning reaction products (1). *Agric. Biol. Chem.*, **32**, 287(1968)
- Park, C. K. and Kim, D. H. : Relationship of fluorescence and antioxidant activity of ethanol extracts of a maillard browning mixture. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 98(1983)
- Yamaguchi, N., Koyama, Y. and Fujimaki, M. : Fractionation and antioxidative activity of browning reaction products between D-xylose and glycine. *Prog. Food Nutrition Sci.*, **5**, 429(1981)
- Yamaguchi, N. : Antioxidative activity of the oxidation products prepared from melanoidins. *Dev. Food Sci.*, **13**, 291(1986)
- Kim, S. B., Hayase, F. and Kato, H. : Decolorization and degradation products of melanoidins on ozonolysis. *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 785(1985)
- Johnson, P. E., Lykken, G., Mahalko, J., Milne, D., Inman, L., Garcia, W. J. and Inglett, G. E. : The effect of browned and unbrowned corn products on ab-

- sorption of zinc, iron and copper in humans. ACS Symposium Series 215. *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, p.349(1983)
32. Hashiba, H. : Oxidative browning of Amadori compounds. Color formation by iron with Maillard reaction products. *Dev. Food Sci.*, **13**, 155 (1986)
 33. Tomita, Y. : Studies on antioxidant activity of amino-carbonyl reaction products(1). Antioxidant activity of amino acids and browning solutions of amino acids with glucose. *Kagoshima Daigaku Nokakubu Gakujutsu Hokoku*, **21**, 153 (1971)
 34. Lingnert, H. and Eridsson, C. E. : Antioxidative Maillard reaction products. Products from sugar and free amino acids. *J. Food Process. Preserv.*, **4**, 161 (1980)
 35. Lingert, H. and Eriksson, C. E. : Antioxidative effects of Maillard reaction products. *Prog. Food Nutrition Sci.*, **5**, 453(1981)
 36. Kirigaya, N., Koato, H. and Fujimaki, M. : Studies on antioxidant activity of nonenzymatic browning reaction products, (Ⅱ) Antioxidant activity of nondialyzable browning reaction products. *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, **43**, 484 (1969)
 37. Eichner, K. : Antioxidative effect of Maillard reaction intermediates. *Prog. Food Nutrition Sci.*, **5**, 441(1981)
 38. Yamaguchi, N. and Fujimaki, M. : Studies on browning reaction products from reducing sugars and amino acids. XV. Comparison of antioxidative activity of melanoidin with that of each of tocopherol homologue and synergistic effect of melanoidin on tocopherol. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkashi*, **21**, 13 (1974)
 39. Kato, H., Kim, S. B., Hayase, F. and Chuyen, N. V. : Desmutagenicity of melanoidins against mutagenic pyrolysates. *Agric. Biol. Chem.*, **49** (10), 3093 (1985)
 40. Pratt, D. E. : Natural antioxidants. In "Phenolic compounds in food and their effects on health (II), Antioxidants and cancer prevention", Huang, M. T., Ho, C. H. and Lee, C. Y. (eds.), ACS Symposium Series 507. *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, p.54(1992)
 41. Yamaguchi, T. and Yamaguchi, Y. : Mutagenic activity autoxidized linoleic and linolenic acid. *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 2225 (1979)
 42. Carrol, K. K. and Hopkins, G. J. : Dietary polyunsaturated fat versus saturated fat in relation to mammary carcinogenesis. *Lipids*, **14**, 155 (1979)
 43. Osawa, T. : Phenolic antioxidants in dietary plants as antimutagens, In "Phenolic compounds in food and their effect on health (II). Antioxidants and cancer prevention", Huang, M. T., Ho, C. T., Lee, C. Y. (eds.), ACS Symposium Series 507. *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, p.135 (1992)
 44. Wattenberg, L. W. : Inhibitors of chemical carcinogenesis. *Environ. Pathol. Toxicol.*, **3**, 35 (1980)
 45. Kata, T., Inoue, T. and Namiki, M. : Environmental desmutagens and antimutagens. In "Environmental mutagenesis, carcinogenesis, and plant biology" Klewowski, E. J. Jr. (ed.), Praeger Press, New York, Vol. 1, p.134 (1981)
 46. Park, K. Y., Kweon, M. H., Baik, H. S. and Cheigh, H. S. : Effect of L-ascorbic acid on the mutagenicity of aflatoxin B₁ in the *Salmonella* assay system. *Environ. Mutagens Carcinogens*, **8**, 13 (1988)
 47. Ames, B. N. and Maron, D. M. : Revised methods for *Salmonella typhimurium* mutagenicity test. *Mut. Res.*, **113**, 173 (1983)
 48. Kimball, R. F. : The development of ideas about the effect of DNA repair on the induction of gene mutations and chromosomal aberrations by radiation and by chemicals. *Mut. Res.*, **186**, 1 (1987)
 49. Chan, R. I. M., Stich, H. F., Rosin, M. P. and Porie, W. D. : Antimutagenic activity of browning reaction products. *Cancer Lett.*, **15**, 27(1982)
 50. Yen, G. C., Tasi, L. C. and Li, J. D. : Antimutagenic effect of Maillard browning products obtaining from amino acids and sugars. *Food Chem. Toxicol.*, **31** (2), 127 (1992)
 51. 백창원 : 사과효소 갈변반응 생성물의 항돌연변이원성에 관한 연구. 강원대학교 대학원 석사학위 논문 (1990)

(1992년 12월 3일 접수)