

반응표면분석에 의한 Maillard 반응기질의 동적변화 모니터링

이기동* · 김정숙** · 권중호

경북대학교 식품공학과, *동원산업(주) 식품연구소, **계명전문대학 식품영양과

Monitoring of Dynamic Changes in Maillard Reaction Substrates by Response Surface Methodology

Gee-Dong Lee*, Jeong-Sook Kim** and Joong-Ho Kwon

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University

*Dongwon Food Research Center

**Department of Food and Nutrition, Kyemyung Junior College

Abstract

Four-dimensional response surface methodology was used for monitoring dynamic changes in substrates during Maillard reaction. The coefficients of determination (R^2) of response surface regression equations for the changes in amino acids during Maillard reaction were 0.9478 for total amino acids and above 0.90 for each amino acid. R^2 of regression equations for the changes in sugars during Maillard reaction were 0.9250 for glucose and 0.6490 for fructose. The contents of total amino acids gradually decreased with increasing reaction temperature and pH of the solvent. Browning color intensity increased with rising reaction temperature, showing maximum color intensity at around 145°C. Each amino acid showed a decreasing tendency in its contents, which was similarly found in total amino acids. Four-dimensional response surface methodology indicated that the increased temperature during Maillard reaction was the most influential factor in decreasing substrates, such as aspartic acid, threonine and glucose. While the reaction time and pH of solvent little affected the changes in the above-mentioned substrates during Maillard reaction.

Key word : Maillard reaction, dynamic changes in substrates, response surface methodology

서 론

식품가공 중에 일어나는 갈변반응에 대한 연구는 오랜 역사를 지니고 있으며, 식품 및 생체내에서의 갈변반응은 효소적 또는 비효소적으로 진행된다. 1912년 프랑스의 화학자 Louis Maillard⁽¹⁾가 유리당과 amino acid 혼합물을 가열하면 갈변색소인 melanoidins이 생성된다고 처음 보고한 이래 유리당과 amino acid의 갈변반응은 Maillard 반응, amino-carbonyl 반응 등으로 알려지게 되었다.

갈변 반응은 식품의 가공 또는 저장 중 색깔을 갈색으로 변화시킬 뿐 아니라 반응에서 생성된 성분들은 그 가공식품의 냄새와 맛에도 큰 영향을 주며, 특히 가공식품 중 sugars 또는 amino acids의 손실로 영양가의 감소를 초래하는 등 식품의 품질에 상당한 영향을

미치게 된다^(2,3). 비효소적으로 일어나는 Maillard 반응은 갈색화 반응산물의 하나인 melanoidins 생성의 주된 반응으로서 그 동안 반응특성, 반응 메카니즘, 물질 생성, 영양손실, 항산화성, 항돌연변이원성 등에 관한 연구가 계속되어 왔다⁽⁴⁻¹⁰⁾.

본 연구는 복합기질계의 Maillard 반응에서 기질의 변화를 모니터링하고자 탈지대두박 및 옥수수전분의 산분해물을 amino acids와 당 원료로 사용하여 Maillard 반응을 시켰다. 이 때 반응중 기질의 변화를 실험계획에 의한 반응표면분석에 적용하였으며, SAS 및 mathematica program으로 4차원 반응표면을 그려 주요 amino acids 및 sugars의 동적변화를 모니터링하였다.

재료 및 방법

Maillard 반응 기질의 조제

본 실험에서는 탈지대두박과 옥수수 전분은 국내

Corresponding author: Joong-Ho Kwon, Dept. Food Sci. and Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

식품업체로부터 구입하여 기질조제용 조원료로 사용하였다. 즉 100 g의 탈지대두박을 마쇄하여 0.25 mm sieve로 체질한 후 n-hexane으로 48시간 탈지하고 6 N H₂SO₄ 1 l를 첨가한 후 120°C에서 7시간 산분해하였다. 이것을 Ca(OH)₂로 중화하고 filter paper (Whatman No. 5B)로 여과, 농축하여 동결건조하였다⁽¹¹⁾. 또 옥수수전분 50 g에 2.273% HCl 1100 ml를 첨가하여 100°C에서 2.5시간 산분해하고 Na₂CO₃ 42 g을 첨가하여 중화하였다. 이것을 filter paper (Whatman No.5B)로 여과한 후 농축하고 이 조작을 반복하여 NaCl을 제거한 뒤 동결건조하였다⁽¹²⁾.

Maillard 반응 생성물(MRPs)의 조제

Amino group과 carbonyl group의 비율이 2:1이 되도록 탈지대두박 산분해물(7.75 g)과 옥수수전분 산분해물(2.00 g)을 20 ml 반응조에서 혼합하고⁽¹¹⁾ 중심합성 실험계획⁽¹³⁾에 의해 반응온도, 반응시간 및 용매의 pH를 변화시키면서 Maillard 반응을 진행시켰다. 반응이 끝난 반응조는 유수에서 냉각한 후 동결건조하고 여기에 질소를 충전하여 -18°C이하의 냉장고에 보관하면서 사용하였다.

Amino acids 및 유리당 분석

Amino acids 분석은 시료 1 g을 증류수 100 ml에 녹인 후 pH를 7.0으로 조절하여 Whatman filter paper No.40으로 여과하고 계속해서 cartridge C₁₈으로 여과하였다. 이 여액을 HPLC⁽¹⁴⁾ 분석용시료로 사용하였으며, 분석조건으로서 column은 Waters amino acid analysis를, detector는 fluorescence model 421을 각각 사용하였다. Buffer 용액으로서 A용액은 sodium citrate를 HNO₃로 pH를 3.0으로 조절하였고, B용액은 boric acid를 sodium nitrate로 pH를 9.6으로 조절하여 사용하였다. 유리당의 분석은 옥수수 전분 및 탈지대두박 산분해물 2 g를 각각 증류수 50 mL에 녹인 후 pH를 7.0으로 조절하여 cartridge C₁₈으로 여과하였다. 이 여액은 HPLC 분석용 시료로 사용하였으며, 분석 조건으로서 column은 sugar-pack을, detector는 RI를 각각 사용하였다.

MRPs의 갈색도 측정

반응조건을 달리하여 얻은 MRPs의 갈색도는 용액을 일정비율로 희석하여 spectrophotometer를 이용하여 420 nm에서 흡광도로서 측정하였다⁽¹⁵⁾.

실험계획

Maillard 반응중 기질의 변화를 모니터링하고자 실험계획으로서 중심합성계획을 사용하였으며, 반응표면 회귀분석을 위해 SAS (statistical analysis system) program을 사용하였다. 중심합성계획⁽¹³⁾은 Fig. 1과 같으며, 세개의 요인(독립)변수는 반응온도(X₁), 반응시간(X₂), 반응용매의 pH (X₃)이며, 각 요인변수들은 -2, -1, 0, 1, 2로서 다섯 단계로 부호화하였고 실험값은 Table 1과 같다.

그리고 반응변수로는 total amino acids, 각각의 amino acid, glucose, fructose 및 Maillard 반응생성물의 갈색도의 변화로 하였다.

이 때 세개의 독립변수에 대한 2차 회귀모형은 다음과 같다.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3$$

X ₁	X ₂	X ₃	
-1	-1	-1	2 ³ factorial experimental point
-1	-1	1	
-1	1	-1	
-1	1	1	
1	-1	-1	
1	-1	1	
1	1	-1	
1	1	1	
0	0	0	
0	0	0	
-2	0	0	axial points
2	0	0	
0	-2	0	
0	2	0	
0	0	-2	
0	0	2	

Fig. 1. Central composite design to k=3

Table 1. Levels of independent variables for experimental design

Xi	Independent variables	Levels				
		-2	-1	0	1	2
X ₁	Temperature (°C)	90	110	130	150	170
X ₂	Time (hrs)	3	6	9	12	15
X ₃	pH of solvent (pH)	5.5	7.5	9.5	11.5	13.5

$$+ b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

여기서 Y는 반응(종속)변수, X₁, X₂, X₃는 요인변수, b₀는 절편 및 b_n는 회귀계수이다. 또 회귀분석 결과 임계점이 최대점과 최소점이 아니고 안장점일 경우에는 능선분석을 하여 최적점을 구하였다.

결과 및 고찰

기질 가수분해물의 amino acids 및 유리당 조성

탈지대두박 산 가수분해물의 amino acids 조성을 분석해 본 결과 Table 2와 같이 aspartic acid외 17종이 확인되었다. 주요 amino acids로는 glutamic acid, aspartic acid, proline, alanine 등의 순으로 높은 함량을 나타내었으며, 이는 여러가지 대두 품종별 amino acids 조성에 대한 보고⁽¹⁶⁾와 유사한 패턴이었다. 그리고 옥수수전분 및 탈지대두박 산 가수분해물의 유리당 조성을 분석해 본 결과는 Table 3과 같다. 탈지대두박의 유리당 조성은 glucose, maltose 및 fructose로 구성되어 있었으며 이 중 glucose 함량이 가장 높았다.

Table 2. Amino acid compositions of defatted soybean hydrolysates

Amino acids	Contents (nmole/10 μl)
Aspartic acid	28.04
Threonine	10.81
Serine	14.77
Glutamic acid	31.09
Proline	20.72
Glycine	14.02
Alanine	18.33
Cysteine	1.12
Valine	11.54
Methionine	2.73
Isoleucine	4.92
Leucine	7.31
Tyrosine	3.52
Phenylalanine	8.31
Histidine	4.17
Tryptophan	7.66
Lysine	14.91
Arginine	16.71

Table 3. Free sugar compositions of defatted soybean and corn starch hydrolysates (nmole/10 μl)

Sugar	Corn starch hydrolysates	Defatted soybean hydrolysates
Glucose	104.155	7.612
Fructose	9.755	4.644
Maltose	8.594	4.808

그리고 옥수수전분 가수분해물에 있어서는 glucose 이외에 fructose 및 maltose가 일부 존재하여 glucose의 전이 또는 결합반응이 있었음을 보여 주었다.

Maillard 반응중 amino acids의 변화

중심합성계획에 의해 설계된 실험조건으로 Maillard 반응을 진행시킨 다음 반응생성물의 amino acids 함량을 분석한 결과(Table 4)를 바탕으로 대표적인 몇 가지의 동적변화를 반응표면으로 나타내었다(Fig. 2-5). Maillard 반응에서 세가지 요인변수인 반응온도 (90-170°C), 반응시간(3-15 hrs) 및 반응용매의 pH (5.5-13.5)가 각각 변화됨에 따른 total amino acids (Y₁)에 대한 회귀식은 다음과 같다.

$$Y_1 = 163.0512 - 36.8225X_1 - 2.2975X_2 - 13.2500X_3 - 14.5300X_1X_2 + 16.4600X_1X_3 - 5.5000X_2X_3 - 14.4300X_1^2 - 1.0300X_2^2 - 12.5000X_3^2$$

이 때 R²는 Table 5와 같이 0.9478이고 유의성은 0.0033로서 1% 이내의 수준에서 인정되었다. Total amino acids의 함량변화를 볼때 Fig. 2와 같이 반응온도가 증가할수록 Maillard 반응에 따른 amino acid의 감소가 크게 나타났고, 또 반응시간이 경과하고 용매의 pH가 증가할수록 감소하였다.

중심합성 실험계획에 의한 Maillard 반응중 각각의 amino acid에 대한 R²는 0.90 이상의 높은 수치를 나타

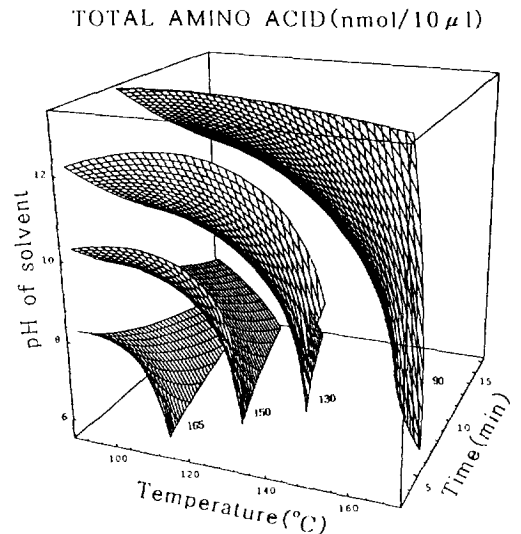


Fig. 2. Response surface of total amino acids at constant values (90-130-150-165 nmol/10 μl) as a function of temperature, time and pH of solvent in Maillard reaction

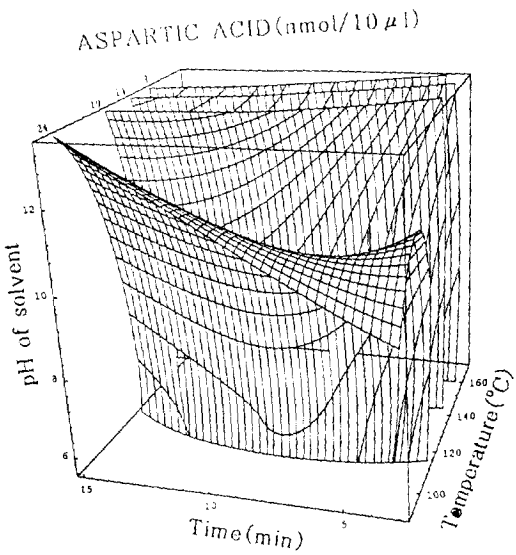


Fig. 3. Response surface of aspartic acid at constant values (9-14-19-24 nmol/10 μl) as a function of temperature, time and pH of solvent in Maillard reaction

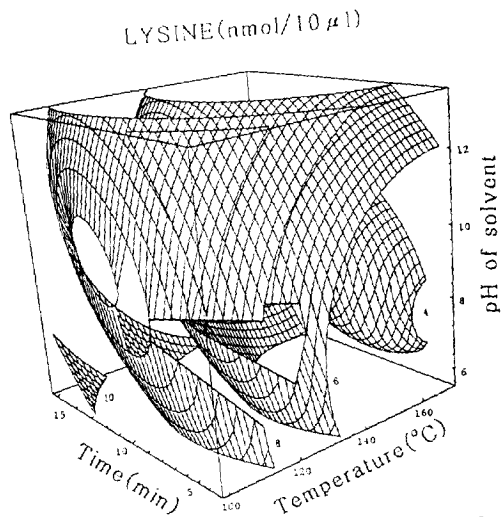


Fig. 4. Response surface of lysine at constant values (4-6-8-10 nmol/10 μl) as a function of temperature, time and pH of of solvent in Maillard reaction

내었다(P<0.05). 이들 각 amino acid의 함량변화는 total amino acids의 함량변화와 유사한 경향이였으며, aspartic acid의 함량변화는 반응온도가 증가할수록 급격히 감소하였으나 용매의 pH와 반응시간의 영향은 거의 받지 않았다(Fig. 3). 이 같은 결과는 aspartic acid가 melanoidins 생성에 있어서 특이한 반응을 보였다는 Sohde 등(17)의 보고를 잘 뒷받침해 주고 있다. Lysine 또한 반응온도가 증가하고 반응시간이 경과할

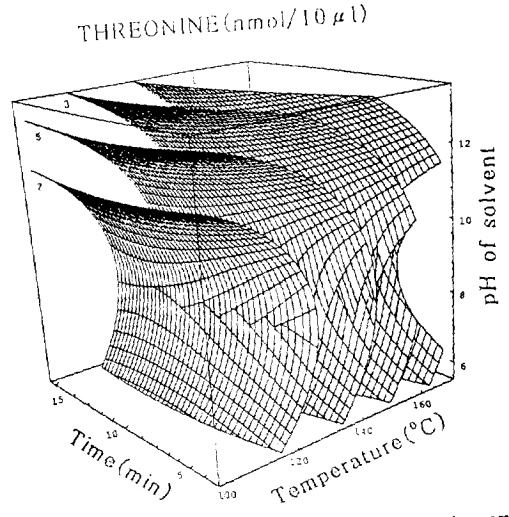


Fig. 5. Response surface of threonine at constant values (1-3-5-7 nmol/10 μl) as a function of temperature, time and pH of solvent in Maillard reaction

수록 함량이 감소되었으나 반응표면의 중심이 반응온도가 높은 곳에 있음을 볼 수 있었다(Fig. 4). Threonine의 함량변화는 Fig. 5와 같이 반응온도가 증가할수록 급격히 감소하는 경향을 나타내었으나 반응시간과 용매의 pH 영향은 거의 받지 않았다. 이와 같이 대부분의 아미노산 함량은 반응온도의 변화에 따라 가장 많이 변화하였으며, 반응시간과 용매의 pH는 아미노산의 함량 변화에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 그러나 Lingert 등(18)과 Beckel 등(19)은 반응액의 pH에 따라 Maillard형 갈색화 반응물의 항산화성은 다양하였으며, Maillard형 갈변화 반응의 반응속도는 반응계의 pH에 의해서 큰 영향을 받았다는 일부 보고(20,21)도 있어, 본 연구에 이어 반응생성물(MRPs)에 대한 기능적 특성을 검토할 예정이다.

Maillard 반응중 유리당의 변화

복합기질을 사용한 Maillard 반응에 있어서 반응생성물의 유리당을 분석하여(Table 4) 기질인 유리당의 동적변화를 알아 보고자 반응표면분석을 실시해 본 결과는 Table 5, Fig. 6 및 7과 같다. Maillard 반응에서 세 가지 요인변수인 반응온도, 반응시간 및 반응·용매의 pH가 변화할 때 유리당중 glucose의 함량변화(Y₂)에 대한 반응표면 회귀식은 다음과 같다.

$$Y_2 = 11.9526 - 3.3800X_1 + 1.2690X_2 - 1.1452X_3 + 3.0770X_1X_2 + 2.3610X_1X_3 - 1.2160X_2X_3 + 1.8595X_1^2 + 0.3560X_2^2 - 2.5305X_3^2$$

이 때 R²는 0.9250이고 유의성은 0.0092로서 1% 이내의 유의수준에서 인정되었다. Glucose의 함량변화에 대한 반응표면에서는 Fig. 6과 같이 반응온도가 증가할수록 감소하였고 반응시간이 짧고 반응온도가 높을수록 glucose의 감소가 심하게 나타났다. 그러나 fructose에 대한 반응표면 회귀식의 R²는 낮게 나타났으며 유의성도 인정되지 않았다. Fructose의 함량변화

에 대한 반응표면에서 반응온도, 반응시간 및 용매 pH가 각각 낮은 조건에서는 이들의 값이 증가할수록 감소하였으나, 반응온도 140°C, 반응시간 5-13 hr 및 용매의 pH 9-11 범위의 조건에서는 가장 낮은 함량을 나타내었고, 그 이상의 조건에서는 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 glucose와 fructose 사이에 enolization이 전이가 일어나 상호 전환되기 때문으로 생각된다.

GLUCOSE(nmol/10 μl)

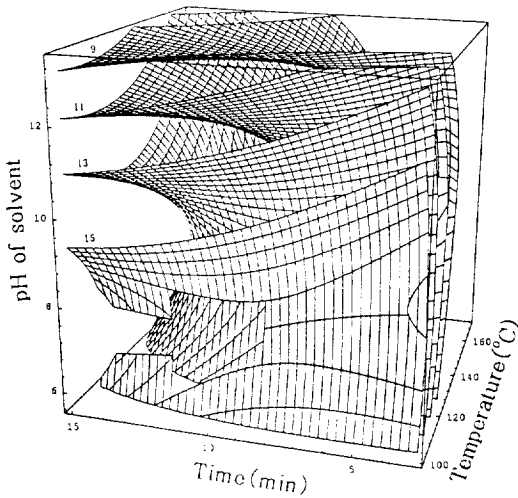


Fig. 6. Response surface of glucose at constant values (9-11-13-15 nmol/10 μl) as a function of temperature, time and pH of solvent in Maillard reaction

갈색도의 변화

Maillard 반응의 진행에 따른 반응생성물의 갈색도는 Table 4와 같고 이에 대한 반응표면분석은 Table 5 및 Fig. 8에 나타내었다. 세 가지 반응조건인 반응온도, 반응시간 및 반응용매의 pH가 각각 변화될 때 반응생성물의 갈색도(Y₃)에 대한 반응표면 회귀식은 다음과 같았다.

$$Y_3 = 1.0309 + 0.1158X_1 + 0.0046X_2 + 0.0136X_3 - 0.1755X_1X_2 - 0.0185X_1X_3 - 0.0025X_2X_3 - 0.1925X_1^2 + 0.0640X_2^2 + 0.0575X_3^2$$

갈색도에 대한 회귀식의 R²는 0.9553이었고 유의성은 0.0021로서 1% 내의 유의수준에서 인정되었다. 갈변의 정도는 낮은 반응온도에서는 반응온도가 증가할수록 증가하나 145°C 부근에서 가장 높은 갈색도를 나타내었고 그 이상의 높은 반응온도에서는 반응시간

FRUCTOSE(nmol/10 μl)

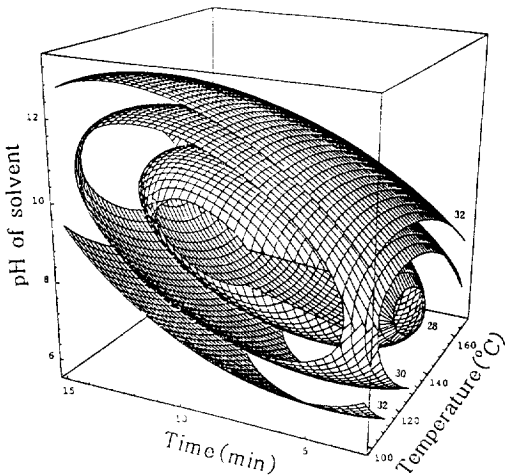


Fig. 7. Response surface of fructose at constant values (28-30-32 nmole/10 μl) as a function of temperature, time and pH of solvent in Maillard reaction

BROWNING COLOR INTENSITY(O.D)

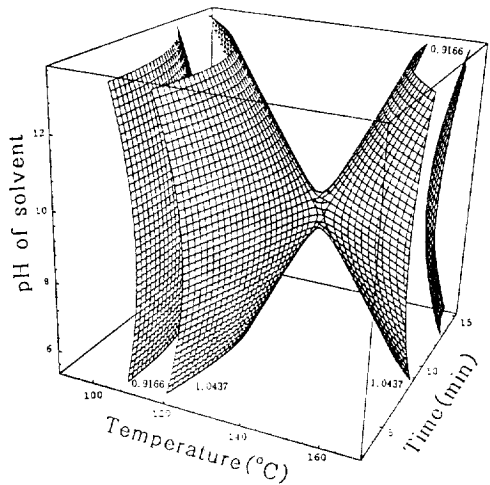


Fig. 8. Response surface of browning color intensity at constant values (0.9166-1.0437: O.D. at 420 nm) as a function of temperature, time and pH of solvent in Maillard reaction

Table 4. Amino acid¹⁾, sugar²⁾ and browning color intensity³⁾ in Maillard reaction products

Exp.No ⁴⁾	Ser	Thr	Asp	Glt	Lys	TotalAA ⁵⁾	Glc	Fru	Color
1	12.71	7.74	23.86	25.59	7.14	181.28	14.77	32.92	0.866
2	12.11	7.57	23.40	23.86	7.84	166.59	14.05	31.80	0.881
3	13.12	7.88	24.92	25.00	6.91	190.01	15.91	33.81	0.972
4	11.77	7.09	22.07	22.62	7.45	172.00	11.47	31.51	0.995
5	8.98	3.09	14.64	1.21	3.83	141.13	9.76	36.93	1.095
6	9.01	3.14	14.15	1.24	5.76	145.08	8.90	22.92	1.102
7	7.80	1.97	9.61	1.05	5.34	137.51	11.47	32.08	1.036
8	8.00	2.43	9.65	1.02	4.83	133.78	11.90	31.23	1.030
9	11.19	5.65	20.98	8.54	4.86	159.10	11.62	32.15	1.046
10	11.52	5.86	22.35	9.67	4.91	162.28	11.47	31.51	1.048
11	13.19	8.88	26.74	29.65	9.73	181.81	16.62	28.07	0.760
12	5.28	0.73	4.94	0.88	3.20	110.71	10.19	28.65	0.949
13	12.08	6.67	23.60	20.23	6.36	164.06	10.19	26.93	1.124
14	11.47	5.40	21.72	3.96	6.22	155.26	13.62	28.65	1.098
15	12.47	6.24	23.60	9.61	6.68	166.57	9.91	26.35	1.087
16	7.51	0.09	17.42	1.50	5.55	127.81	8.12	20.62	1.122

¹⁾Serine, threonine, aspartic acid, glutamic acid, lysine and total amino acids (nmol/10 μl)

²⁾Glucose and fructose (nmol/10 μl)

³⁾Browning color intensity (O.D at 420 nm)

⁴⁾Central composite experimental design

⁵⁾Total amino acids (nmol/10 μl)

Table 5. Analysis of regression for the overall effects of amino acid on reaction conditions of model systems

Amino acids	R ²	Pro>F
Serine	0.9134	0.0138
Threonine	0.9133	0.0138
Aspartic acid	0.9493	0.0031
Glutamic acid	0.9083	0.0162
Lysine	0.9216	0.0105
Total amino acids	0.9478	0.0033
Glucose	0.925	0.0092
Fructose	0.6490	0.4136
Browning color intensity	0.9553	0.0021

이 짧고 반응온도가 높을수록 다시 줄어드는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 반응온도가 증가하고 반응시간이 경과할수록 감소하는 amino acids 및 유리당의 함량변화와는 상이한 경향이며, 이로부터 Maillard 반응 기질이 줄어들었다고 하여 반드시 갈색도가 증가하는 것이 아니라는 사실을 알 수 있었다. 이러한 현상은 반응시간이 짧고 반응온도가 높은 조건에서는 melanoidins의 축합 및 중합반응 등으로 생성된 melanoidins이 일부 침전되어 제거되기 때문인 것으로 생각된다.

기질의 농도 및 갈색도와와의 상관관계

복합기질계 Maillard 반응에 있어서 기질인 amino acids 함량과 반응생성물의 갈색도와의 상관관계를 조사해 본 결과 Table 6과 같이 모두 높은 부(負)의 상관

Table 6. Correlation coefficients among browning color intensity, sugar and amino acids

Variables	Color ¹⁾	Fructose	Glucose	Total AA ²⁾
Aspartic acid	-0.26809	0.03976	0.52025**	0.90470***
Threonine	-0.51499**	0.31889	0.68881***	0.95774***
Serine	-0.33000	0.21664	0.56583**	0.97034***
Glutamic acid	-0.68006**	0.45389*	0.79517***	0.86876***
Lysine	-0.58709**	-0.10782	-0.14870	0.77975***
Total AA	-0.42754*	0.28557	0.69115***	
Glucose	-0.77822***	0.45065*		
Fructose	-0.29213			

*Significant at 10% level; **significant at 5% level; ***significant at 1% level

¹⁾Color: browning color intensity (O.D at 420 nm)

²⁾Total amino acids

을 나타내었다. 이 같은 결과는 Maillard 반응의 진행에 따른 갈색도의 증가는 melanoidins의 생성기질인 amino acids의 감소와 직접적으로 상관이 있음을 시사해 주고 있다.

또 다른 기질인 glucose의 함량과 갈색도와의 상관관계를 보면 Table 6에 나타난 바와 같이 상관계수 -0.77822로서 높은 부의 상관관계를 나타내었다. Total amino acids 함량과 glucose 함량과의 상관관계에서도 상관계수 0.69115로서 1% 이내의 수준에서 유의성이 인정되었으며, 이 같은 결과로부터 Maillard 반응에 있어서는 amino acids 함량의 감소는 유리당의 감소를 동반한다는 사실을 알 수 있었다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 복합기질계 Maillard 반응에 있어서 melanoidins의 생성반응은 반응시간이나 반응용매의 pH보다는 반응온도에 가장 큰 영향을 받는 것으로 밝혀졌다. 이와 같은 결과는 xylose 및 glucose 용액에 glycine이 첨가된 모델반응계에서도 반응온도가 높을수록 Maillard 반응생성물의 갈색도가 증가되었다는 인⁽²²⁾과 김⁽²³⁾의 결과를 확인해 주었다. 또한 Maillard 반응의 진행에 따라 기질인 amino acids 및 유리당의 함량은 다같이 감소되었지만 구성성분별 반응특이성은 반응조건에 따라 상당히 상이하다는 사실을 종합적으로 해석할 수 있었다.

요 약

Maillard 반응중 기질의 변화를 4차원 반응표면으로 나타내어 기질의 동적변화를 모니터링하고자 하였다. Total amino acids의 함량변화에 대한 회귀분석 결과 높은 R^2 (0.9478)를 나타내었으며, 각각의 amino acid 또한 높은 R^2 를 나타내어 대부분 유의성이 인정되었다. 유리당의 함량에 대한 회귀분석에서 glucose의 함량에 대한 R^2 는 0.9250이었으나 fructose에 대한 R^2 는 0.6490으로 낮은 값을 보였다. Maillard 반응중 total amino acids의 함량은 반응온도가 높고 용매의 pH 값이 증가할수록 크게 감소되었다. 반응생성물의 갈색도는 반응온도가 증가할수록 증가하나 145°C 내외에서 최대값을 나타내었다. 각각의 amino acid 함량변화는 total amino acids 함량변화와 유사한 경향이었으며, 4차원 반응표면분석 결과 aspartic acid, threonine, glucose 등의 기질들은 복합기질계 Maillard 반응에 있어서 특이하게 반응온도가 증가할수록 크게 감소한 반면, 용매의 pH와 반응시간의 영향은 거의 받지 않는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 논문 내용의 일부는 1995년도 한국과학재단 핵심전문연구과제(951-0603-082-1)에서 얻은 결과이며 연구비 지원에 감사드립니다.

문 헌

1. Maillard, L.C.: Action of amino acids on sugars. formation of melanoidins in a methodical way. *Compt. Rend.*, **154**, 66 (1912)
2. 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)
3. Mathew, A.G. and Parpia, H.A.B.: Food browning as polyphenol reaction. *Adv. Food Res.*, **19**, 75 (1971)
4. Lee, C.Y.: Browning Reaction, Enzymatic. In *Encyclopedia of Food Sci. Technol.*, Hui, Y. H. (ed.), John Sons, Inc., p.223 (1982)
5. Hayashi, T. and Namiki, M.: Role of sugar fragmentation in the Maillard reaction. In *Amino-Carbonyl Reactions in Food and Biological Systems*, Proceeding of the 3rd Intl. Sym. on the Maillard Reaction, Susono, Shizuoka, Japan, p.29 (1985)
6. Hayase, F. and Kato, H.: Low-molecular Maillard reaction products and their formation mechanisms. In *Amino-Carbonyl Reactions in Food and Biological Systems*, Proceeding of the 3rd Intl. Sym. on the Maillard Reaction, Susono, Shizuoka, Japan, p.39 (1985)
7. Sheldon, S., Russell, G.F. and Shibamoto, T.: Photochemical and thermal activation of model Maillard reaction systems. In *Amino-Carbonyl Reactions in Food and Biological Systems*, Proceeding of the 3rd Intl. Sym. on the Maillard Reaction, Susono, Shizuoka, Japan, p. 145 (1985)
8. Ledl, F., Fritsch, G., Hiehl, J., Pachmayr, O. and Severin, T.: Degradation of Maillard products. In *Amino-Carbonyl Reactions in Food and Biological Systems*, Proceeding of the 3rd Intl. Sym. on the Maillard Reaction, Susono, Shizuoka, Japan, p.173 (1985)
9. Feather, M. and Huang, R.D.: Some studies on a Maillard polymer derived from L-alanine and D-glucose. In *Amino-Carbonyl Reactions in Food and Biological Systems*, Proceeding of the 3rd Intl. Sym. on the Maillard Reaction, Susono, Shizuoka, Japan, p.183 (1985)
10. Tressl, R., Helak, B., Martin, N. and Rewicki, D.: Formation of proline specific Maillard products. In *Amino-Carbonyl Reactions in Food and Biological Systems*, Proceeding of the 3rd Intl. Sym. on the Maillard Reaction, Susono, Shizuoka, Japan, p.235 (1985)
11. Obretenov, T., Ivanov, S. and Peeva, D.: Antioxidative activity of reaction product obtained from hydrolysates. In *Amino-Carbonyl Reactions in Food and Biological Systems*, Proceeding of the 3rd Intl. Sym. on the Maillard Reaction, Susono, Shizuoka, Japan, p.281 (1985)
12. 이갑상, 황은희: 실험 식품영양학. 세진사, p.95 (1984)
13. Gontard, N., Guilbert, S. and Cuq, J.L.: Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *J. Food Sci.*, **57**, 190(1992)
14. 이철호: 장류제품의 아미노산 조성과 그 단백질 품질평가에 관한 연구. 한국식품과학회지, **5**, 210 (1973)
15. 박건영, 이은숙, 문숙희, 최홍식: 간장 및 모델시스템에서 간장 갈색물질과黴아flatoxin B1 파괴에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **21**, 419 (1989)
16. 박 훈, 이종석: 대두 품종별 종실의 단백질, 지방, 탄수화물 및 아미노산 함량과 이들의 상관 관계. 농사시험연구보고(농업기술편), **20**, 135 (1978)
17. Sohde, K., Izutani, S. and Matsushita, S.: Preparation of triglyceride hydroperoxides. *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 1979 (1973)
18. Lingnert, H. and Eriksson, C.E.: Antioxidative Maillard reaction products I. Products from sugars and free amino acids. *J. Food Process. Pres.*, **4**, 161 (1980)

19. Beckel, R.W. and Waller, G.R.: Antioxidative arginine-xylose Maillard reaction products : Conditions for synthesis. *J. Food Sci.*, **48**, 996 (1983)
 20. Pomeranz, Y., Johnson, J.A. and Shellenberger, J.A.: Effect of various sugar on browning. *J. Food Sci.*, **27**, 350 (1961)
 21. Reynolds, T.M.: Chemistry of nonenzymatic browning I. The reaction between aldoses and amines. *Adv. Food Res.*, **12**, 16 (1963)
 22. 안명수 : Caramel 형 갈색화반응 중간생성물의 항산화 효과에 미치는 반응온도와 유기산 및 그 염의 영향에 대하여. 고려대학교 박사학위논문 (1984)
 23. Kim, Y.N., Kim, C.M., Han, K.W. and Oh, S.K.: Effect of temperature on amino-carbonyl reaction. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **11**, 51 (1982)
-
- (1995년 7월 22일 접수)