

색도를 동일하게 조정한 Model Melanoidin들의 항산화효과 및 특성

임원용 · 김정상 · 문갑순

인제대학교 식품영양학과

Antioxidative Effect and Characteristics of Different Model Melanoidins With Same Color Intensity

Won-Yong Lim, Jong-Sang Kim and Gap-Soon Moon

Department of Food Science and Nutrition, Inje University

Abstract

Three kinds of model melanoidins adjusted to have the same brown color intensity were made from glucose-glycine, glucose-lysine, xylose-arginine and their antioxidative properties were determined. The antioxidative activities of these model melanoidins in linoleic acid emulsion system were determined by ferric thiocyanate method, conjugated diene contents, peroxide value and electron donating ability by DPPH. Xylose-arginine melanoidin showed the strongest antioxidative activity and electron donating ability. The antioxidative effect of melanoidin could be reliably predicted by determining peroxide value and DPPH method. Each melanoidin was separated on Sephadex G-50 column, and brown color intensity, reducing power, ninhydrin positive reaction and antioxidative activity of each fraction were determined. The antioxidative activities of melanoidin fractions showed strong correlation with their brown color intensity and especially to their reducing power. In spite of same brown color intensity, there is no big differences between these model melanoidins, thus xylose-arginine showing strongest antioxidative activity followed by glucose-lysine and glucose-glycine melanoidin. Xylose-arginine melanoidin also showed the strongest electron donating activity and broad range of reducing power when fractionated on Sephadex G-50, which was different tendency from the other model melanoidin.

Key words: melanoidin, antioxidant, glucose-glycine, glucose-lysine, xylose-arginine model melanoidin

서 론

Melanoidin은 당과 아미노기와의 반응으로 생성되는 검은색의 최종산물로서 거의 모든 가공식품 속에 광범위하게 함유되어 있으며 그 항산화성이 널리 인정되고 있다^(1,2). 이러한 MRPs (Maillard reaction products)는 생체내에서도 항산화효과를 나타냄이 Chuyen 등⁽³⁾에 의해 확인된 바 있고, 생체내에서 일어나는 glycation은 당뇨병 환자의 경우 여러 합병증의 원인이 되는데 특히 glycated LDL은 지질산화를 받기 쉽다고 보고되어 있고⁽⁴⁾ long live protein인 lens나 collagen의 glycation은 노화현상과 밀접한 관련이 있는 것으로 보고되고 있어⁽⁵⁾ Maillard 반응은 식품뿐만 아니라 생체내에서도 여러 중요한 생리기능에 관여하는 것으로 알려지고 있다.

Model melanoidin들의 항산화효과는 당과 아미노산의 종류에 따라서 많은 차이가 있는 것으로 알려져 있다^(6,9). 당의 경우 pentose가 hexose보다 반응성이 크고 특히 xylose의 항산화효과가 매우 큰 것으로 알려져 있고^(6,7), glucose는 대부분의 식품과 biological system에 가장 풍부하게 함유되어 있는 환원당이므로 model melanoidin system에서 carbonyl compound reactant로서 xylose와 함께 가장 많이 사용되고 있다⁽⁸⁾. 아미노산의 경우 arginine, histidine, β -alanine이 glucose와의 반응에서 보다 큰 항산화효과를 나타내었고⁽⁸⁾, Lingnert와 Eriksson^(7,9)은 당의 종류를 달리하여 여러 아미노산의 항산화효과를 비교한 결과 당과 lysine, histidine과의 반응에서 강한 항산화효과를 확인하였고 그 중 xylose-arginine model melanoidin이 가장 강한 항산화효과를 나타냄을 확인한 바 있다.

지금까지 model melanoidin들은 동일조건에서 동일 시간동안 가열하였을 때의 항산화 효과를 비교한 것 이었다. 그 경우 당과 아미노산의 종류에 따라 갈색도

Corresponding author: Gap-Soon Moon, Department of Food Science and Nutrition, Inje University, Kyongsangnam-do, Kimhae 621-749, Korea

에 있어서 차이가 매우 크게 나타나고 항산화효과는 갈색도와 반드시 비례하지는 않지만 Lingnert와 Eriksson⁽¹⁰⁾에 의하면 Maillard 반응의 초기단계에서는 항산화효과는 갈색도에 비례하여 증가하지만 최대치에 이르고 난 다음에는 가열시간이 증가하면 오히려 항산화효과는 감소한다고 한 바 있어 갈색도를 동일하게 하였을 때에는 model melanoidin의 항산화효과에 있어 다른 패턴을 나타낼 가능성도 크다.

MRPs의 항산화효과의 메카니즘은 여러 가지로 규명되고 있지만 Hayase 등⁽¹¹⁾에 의하면 활성산소를 소거하여 항산화효과를 나타낸다고 하였고, melanoidin이 강한 전자공여성을 나타낸다며 확인된 바 있다⁽¹²⁾. 한편, 뇌신경세포는 Fe과 다가불포화지방산의 함량이 높고 catalase, glutathione, 비타민E와 같은 항산화 방어메카니즘이 비교적 약하기 때문에 산화적 스트레스를 받기 좋은 상태에 있다⁽¹³⁾. 이와같이 산화적 손상을 받기쉬운 신경세포에 paraquat과 과산화수소를 첨가하여 산화적 스트레스를 가하고 model melanoidin들의 세포독성 완화효과를 규명하기 위하여 model melanoidin을 만들고 가장 항산화 효과가 큰 회분을 분리하여 신경세포의 산화적 스트레스에 대한 보호효과를 규명하는 전단계 실험으로 본 실험을 행하였다.

본 연구에서는 일반적으로 많이 사용되는 세종류의 model melanoidin을 갈색도를 동일하게 조정하여 몇 가지 방법으로 항산화효과를 비교하고 항산화특성을 알기위하여 이들을 Sephadex로 분리하여 각 fraction의 항산화효과와 항산화 관련 특성을 비교하였다.

재료 및 방법

Model melanoidin들의 제조

2 M의 glucose와 glycine, glucose와 lysine, xylose와 arginine (모든 시약은 Sigma Chem. Co., USA 제품을 사용하였음)에 각각 NaHCO₃ 0.2 M을 가해 환류 중류 플라스크를 이용하여 105°C hot plate에서 갈색도가 흡광도 420 nm에서 유사하도록 제조하였다. 바 이때의 가열시간과 100배 희석액의 갈색도는 Table 1과 같았다. Xylose-arginine은 3.3시간에 도달한 갈색도에

glucose-lysine은 5.4시간이, glucose-glycine은 9시간 가열하여 도달하였다.

갈색도의 측정

Model melanoidin들을 100배 희석하여 UV-VIS spectrophotometer (Hitachi, Model U-2000, Japan)를 사용하여 420nm에서의 흡광도로 갈색도를 측정하였다.

항산화효과의 측정

Linoleic acid emulsion의 제조: Linoleic acid (Sigma Co., USA) 0.8413 g을 30 mL 에탄올에 녹인 후 이 용액에 0.1 M 인산 완충액(pH 7.0)을 가해 150 mL로 정용한 다음 이 용액 10 mL에 model melanoidin을 각각 0.1 mL, 인산완충액 8 mL을 혼합한 후 50°C에서 저장하면서 경시적으로 아래의 여러 방법으로 항산화효과를 측정하였다.

Ferric thiocyanate법에 의한 항산화효과의 측정

Ferric thiocyanate법에 의한 항산화효과의 측정은 Mitsuda 등⁽¹⁴⁾의 방법으로 행하였다. 0에서 25시간까지 5시간 간격으로 50°C에서 저장 중의 linoleic acid 시료용액 0.1 mL씩을 취하여 75% 에탄올 4.7 mL, 30% rhodane ammonium 0.1 mL를 혼합하고 이 용액에 0.02 M 염화제 1㎕(3.5% HCl) 0.1 mL를 첨가한 후 정확히 3분 후에 500 nm에서의 흡광도를 측정하였다.

234 nm에서의 흡광도에 의한 항산화효과의 측정

Lingnert 등⁽¹⁵⁾의 방법에 따라 conjugated dienes의 함량을 측정하였다. 0에서 25시간까지 5시간 간격으로 50°C에서 저장시킨 linoleic acid 시료용액 0.2 mL를 취하여 60% 메타놀 6 mL, 무수메타놀 2 mL를 혼합한 후 234 nm에서 흡광도를 측정하였다.

과산화물가의 측정

Melanoidin들의 과산화물가의 측정은 Hayase와 Kato⁽¹⁶⁾의 방법에 따랐다. 50 mL cap tube에 linoleic acid 1 g을 정정한 후 에탄올 20 mL를 가해 linoleic acid를 녹이고 model melanoidin을 0.1 mL 씩을 가한 후 0.2 M 인산완충액(pH 7.0) 25 mL를 가해 혼합한 다음 50°C에서 11일동안 저장시켰다. 그후, 이 반응 용액을 300 mL 분액여두에 옮긴 다음 소량의 물과 식염 2 g을 가지고 chloroform 25 mL을 사용해 3회 추출한 다음 하층을 250 mL 삼각플라스크에 모으고 초산 25 mL과 포화 KI용액 1 mL을 가해 1분간 진탕한 후 암소에 10분간 방치한 다음 중류수 50 mL를 가하고 1% 전

Table 1. Conditions for preparing model melanoidins

Model melanoidin	Abs (420 nm) ¹⁾	Heating time
Glucose-Glycine	3.380	9 hr
Glucose-Lysine	3.369	5.4 hr
Xylose-Arginine	3.367	3.3 hr

¹⁾Colors of melanoidin solutions were expressed as absorbance at 420 nm after 100-fold dilution.

분용액을 지시약으로 하여 0.01 N 티오황산나트륨 용액으로 적정하였다.

DPPH에 의한 전자공여성의 측정

Melanoidin들의 항산화효과 기작 규명의 한 과정이 되는 DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)에 의한 전자 공여성을 Mitsuda 등⁽¹⁴⁾의 방법으로 측정하였다. 즉 50°C에서 저장시킨 linoleic acid 시료용액 0.2 mL에 0.1 M 인산완충액(pH 6.5) 2.0 mL, 99% 에탄올 1.5 mL, 5×10^{-4} M DPPH 알코올 용액 1.0 mL를 각각 섞은 후 525 nm에서 3분 동안의 흡광도 감소를 측정하였다.

Model melanoidin들의 gel filtration

Gel filtration: Melanoidin들의 분자크기별 항산화 특성을 알기 위하여 Sephadex G-50 (Sigma Chem. Co., USA, fine)을 이용하여 column chromatography (ϕ 2.6 × 65 cm)로 각 melanoidin을 1 mL씩 gel filtration하여 분리하고 fraction별로 5 mL씩 분취하였다. 이때 eluent는 물을 사용하였다.

각 분획의 갈색도 측정: 각 분획별 갈색도는 420 nm에서의 흡광도로 나타내었다.

각 분획의 환원력 측정: 환원력은 potassium ferricyanide를 사용하여 金⁽¹⁷⁾의 방법으로 측정하였다.

각 분획의 ninhydrin 양성 반응 측정: Ninhydrin 반응 양성 물질의 측정은 ninhydrin 용액 1 mL에 각 분획 1 mL을 가해 혼합한 후 끓는 water bath에서 30분간 가열한 후 570 nm에서의 흡광도로 측정하였다⁽¹⁸⁾.

각 분획의 항산화효과 측정: 각 분획을 linoleic acid emulsion을 이용하여 50°C에서 저장하면서 ferric thiocyanate법⁽¹⁴⁾과 conjugated diene 함량⁽¹⁶⁾에 의해 항산화 효과를 측정하였다.

결과 및 고찰

Model melanoidin들의 항산화 효과

각 실험방법에 따른 model melanoidin들의 항산화 효과의 측정 결과는 Fig. 1~4와 같았다. Ferric thiocyanate법, conjugated dienes의 함량 측정 방법, 그리고 과산화물가에 의한 항산화효과의 측정방법의 세 방법에서 model melanoidin들은 모두 대조군에 비해 강한 항산화 효과를 나타내었으나 실험 방법에 따라 결과는 조금씩 다른 양상을 보여주었다. Ferric thiocyanate법에 의한 항산화 효과의 측정 결과(Fig. 1), 세 model melanoidin의 항산화 효과에서 큰 차이는 보이지 않았으나 그 중 glucose-lysine melanoidin의 항산화효과가 가

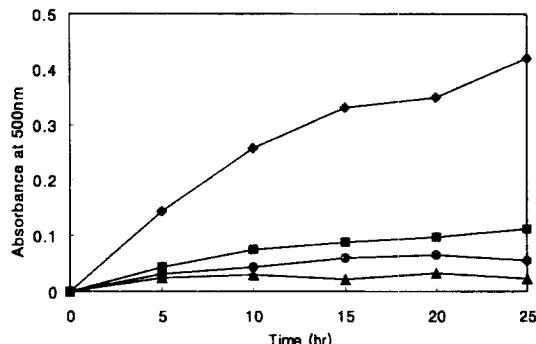


Fig. 1. Antioxidative activities of the model melanoidins measured by ferric thiocyanate method on linoleic acid emulsion oxidation at 50°C. Control means linoleic acid emulsion without addition of any model melanoidins. ◆—◆: control, ■—■: glucose-glycine model melanoidin, ▲—▲: glucose-lysine model melanoidin, ●—●: xylose-arginine model melanoidin.

장 커졌고 glucose-glycine melanoidin이 약간 낮은 항산화 효과를 나타내었다. Conjugated dienes의 함량 측정 결과(Fig. 2)에서는 xylose-arginine melanoidin의 항산화 효과가 대단히 커서 50°C에서 25시간 저장하는 동안 conjugated dienes의 함량변화가 거의 없었으며 glucose-glycine melanoidin의 항산화효과가 가장 낮은 것으로 나타났다. 과산화물가의 경우(Fig. 3) model melanoidin간에 가장 차이가 크게 측정되었는데 과산화물가 생성 억제효과는 xylose-arginine melanoidin에서 가장 크게 나타났고 다음이 glucose-glycine melanoidin, 가장 낮은 것이 glucose-lysine melanoidin의 순이

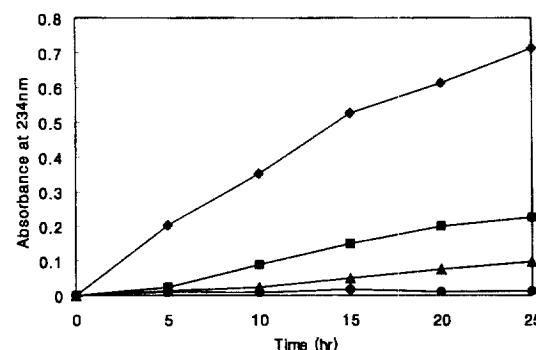


Fig. 2. Antioxidative activities of the model melanoidins measured by 234 nm spectrophotometry on linoleic acid emulsion oxidation at 50°C. Control means linoleic acid emulsion without addition of any model melanoidins. ◆—◆: control, ■—■: glucose-glycine model melanoidin, ▲—▲: glucose-lysine model melanoidin, ●—●: xylose-arginine model melanoidin.

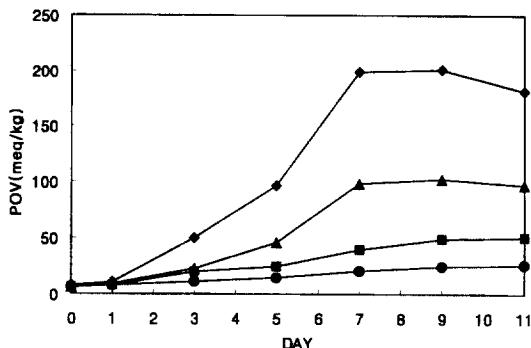


Fig. 3. Effect of model melanoidins on oxidation of linoleic acid emulsion at 50°C detected by POV. Control means linoleic acid emulsion without addition of any model melanoidins. ◆—◆: control, ■—■: glucose-glycine model melanoidin, ▲—▲: glucose-lysine model melanoidin, ●—●: xylose-arginine model melanoidin.

었다. 세 방법의 결과 ferric thiocyanate법에 의한 결과는 약간 달랐지만 나머지 두 방법에서는 xylose-arginine melanoidin의 항산화효과가 가장 높은 것으로 나타나서 색도를 동일하게 조제하여도 xylose-arginine melanoidin의 항산화 효과가 높은 것으로 확인되었다. 이는 Kiligaya 등⁽⁶⁾과 Lingnert와 Eriksson⁽⁷⁾ 등이 확인한 바와 같이 당의 경우 pentose가 hexose보다 반응성이 크고 특히 xylose의 항산화효과가 매우 크다는 것 이^(6,7) 갈색도를 동일하게 조정하여도 같은 결과를 얻을 수 있었다. 아미노산의 경우 arginine, histidine⁽⁸⁾, lysine^(7,9) 같은 염기성 아미노산의 항산화효과가 크다고 보고되어 있고 이중에서도 xylose-arginine model melanoidin이 가장 강한 항산화효과를 나타냄이 확인되었다⁽⁹⁾. Chuyen⁽¹⁰⁾도 중성아미노산보다 염기성아미노산이 환원당과 반응하여 항산화성이 높은 Maillard 반응물을 만든다고 보고하고 있어 이러한 결과를 뒷받침하고 있다. 본 실험에서 갈색 정도를 동일하게 하여도 xylose-arginine model melanoidin에서 강한 항산화효과를 확인할 수 있었다. 염기성 아미노산과 당의 배합인 glucose-lysine model melanoidin은 중성아미노산과 당의 배합인 glucose-glycine melanoidin보다 ferric thiocyanate법 및 conjugated dienes의 함량 측정방법에서는 항산화 효과가 큰 것으로 나타났으나, 고산화불가에 있어서는 항산화 효과가 낮은 것으로 나타나서 실험방법에 따라 약간의 다른 결과가 나타났지만 가열시간으로 보면 동일한 갈색도에 도달하는데 glucose-lysine melanoidin이 5.4시간이 걸린 반면 glucose-glycine melanoidin은 9시간이 걸려서 염기성 아미노산인 lysine 쪽이 중성 아미노산인 glycine 보다 항산화 효과가 큰

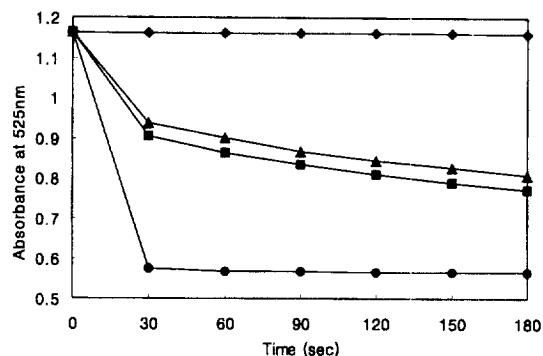


Fig. 4. Antioxidative activities of the model melanoidins measured by electron donating activities on linoleic acid emulsion oxidation at 50°C. Control means linoleic acid emulsion without addition of any model melanoidins. ◆—◆: control, ■—■: glucose-glycine model melanoidin, ▲—▲: glucose-lysine model melanoidin, ●—●: xylose-arginine model melanoidin.

것으로 사료되지만 색도를 동일하게 조정하여 melanoidin을 제조하였을 때는 둘 사이의 항산화효과의 뚜렷한 차이를 알기가 어려웠다.

Melanoidin의 항산화효과의 원인 메카니즘의 하나를 규명하기 위하여 DPPH에 대한 전자공여성을 측정한 결과(Fig. 4) xylose-arginine melanoidin이 강한 전자공여성을 나타내었고 glucose-lysine melanoidin과 glucose-glycine melanoidin이 유사하게 낮게 나타나서 이는 xylose-arginine melanoidin의 높은 항산화효과가 전자공여성과 관련있음을 시사하고 있다.

Sephadex G-50에 의한 melanoidin들의 분리 및 특성

Melanoidin들의 항산화효과의 특성을 알기 위하여 Sephadex G-50을 이용하여 column chromatography ($\phi 2.6 \times 65$ cm)로 각 melanoidin을 분리하고 갈색도, 환원력, ninhydrin 양성 반응, ferric thiocyanate법, conjugated dienes의 함량 측정방법에 의한 항산화효과를 측정하여 그 결과를 Fig. 5~7에 나타내었다.

그 결과 melanoidin의 종류에 따라 다른 분리 패턴을 나타내고 있음을 알 수 있었다. Melanoidin은 비교적 광범위한 fraction에서 용출되었으나 xylose-arginine melanoidin의 주요 갈색색소가 비교적 앞부분에서 용출되어 분자량이 상대적으로 큰 것으로 나타났고 glucose-lysine melanoidin과 glucose-glycine melanoidin은 비슷한 획분에서 용출되었다. 분획별 항산화효과의 경우 xylose-arginine melanoidin의 항산화효과가 대단히 강한 것으로 나타나서 앞의 실험에서와 같은 결과

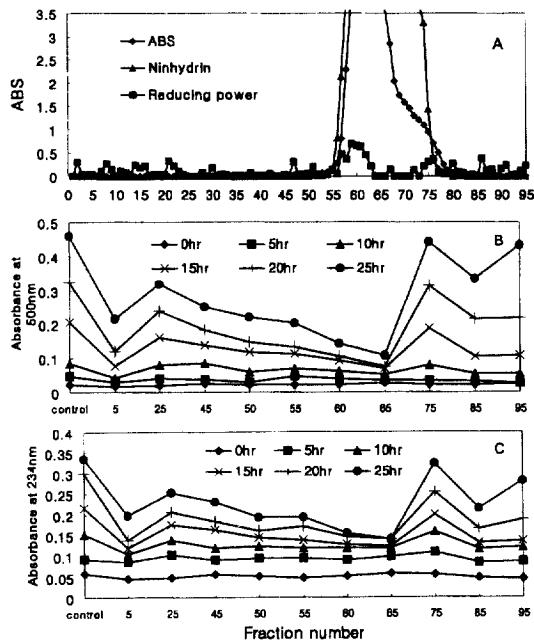


Fig. 5. Antioxidative properties of G-G melanoidin fractions as separated by Sephadex G-50. A: Separation pattern of G-G model melanoidin by Sephadex G-50. B: Antioxidative activities of melanoidin fraction as measured by ferric thiocyanate method. C: Diene contents of G-G model melanoidin fractions. G-G means glucose-glycine model melanoidin.

를 얻었고 특히 xylose-arginine melanoidin의 경우 다른 model melanoidin들과는 달리 갈색물질이 검출되는 광범위한 영역에서 강한 항산화효과를 나타내었다. Glucose-glycine melanoidin은 fraction 55에서 65사이에서 항산화효과를 나타내었고 특히 fraction 65에서 강한 항산화효과가 확인되었다. Glucose-lysine melanoidin의 경우 fraction 50에서 60사이에서 강한 항산화효과가 확인되었고 fraction 60에서 가장 강한 항산화효과를 나타내었다. 분획별 항산화효과를 melanoidin의 종류별로 비교해 본 결과 xylose-arginine melanoidin의 항산화효과가 가장 높아서 앞의 실험 결과와 일치하였고 glucose-lysine melanoidin⁽¹⁾ glucose-glycine melanoidin보다 높은 항산화효과를 나타내어서 melanoidin 전체에 대한 항산화효과의 판정 때보다 더 분명한 지표를 얻을 수 있었다. 항산화효과와 가장 관계가 깊은 melanoidin의 특성을 검토한 결과 항산화효과가 큰 획분은 갈색도가 크고 ninhydrin 양성반응과도 관계가 있는 획분이었지만 가장 관계가 깊은 특성은 환원력이었다. 즉 각 model melanoidin의 항산화효과가 큰 획분은 환원력도 큰 것으로 나타났다. 환원력은 분자량이 큰 부

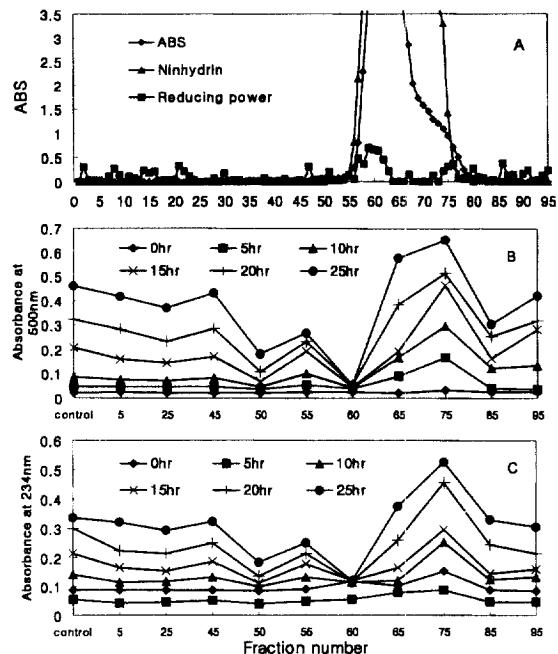


Fig. 6. Antioxidative properties of G-L melanoidin fractions as separated by Sephadex G-50. A: Separation pattern of G-L model melanoidin by Sephadex G-50. B: Antioxidative activities of melanoidin fraction as measured by ferric thiocyanate method. C: Diene contents of G-L model melanoidin fractions. G-L means glucose-lysine model melanoidin.

분과 저분자의 melanoidin의 양쪽에서 강하게 나타났는데 저분자 melanoidin에도 강력한 환원물질이 존재함을 알 수 있었다. Xylose-arginine melanoidin의 경우 광범위한 갈색물질의 용출범위에서 환원작용을 나타내어 앞에서 model melanoidin 중 가장 강한 항산화효과 및 DPPH에 의한 전자공여성을 나타낸 것이 강한 환원력과 관계가 있음을 알 수 있었다.

Yamaguchi 등⁽²⁰⁾은 melanoidin과 항산화효과와의 관계를 규명하기 위하여 melanoidin을 Sephadex G로 분획하여 환원성, 색도를 비교한 결과 분자량 4500근처의 비교적 저분자물질에서 항산화효과를 확인하였고 그 획분에서 매우 큰 환원성을 확인한 바 있다. Kim 등⁽²¹⁾과 Cho와 Kim⁽²²⁾이 Maillard 반응의 초기단계에서 생성되는 갈색도가 낮은 물질에서 강한 항산화효과 물질을 확인한 바 있어 melanoidin의 항산화특성에 관련된 물질에 관한 충분한 연구가 필요하지만 Ledl 등⁽²³⁾에 의하면 Maillard 반응의 초기단계에서 생성되는 reductone 물질은 매우 강한 환원작용을 가지고 있고 reductone의 환원작용과 금속킬레이트 작용이 melanoidin의 주요 항산화 원인 물질로 알려지고 있어

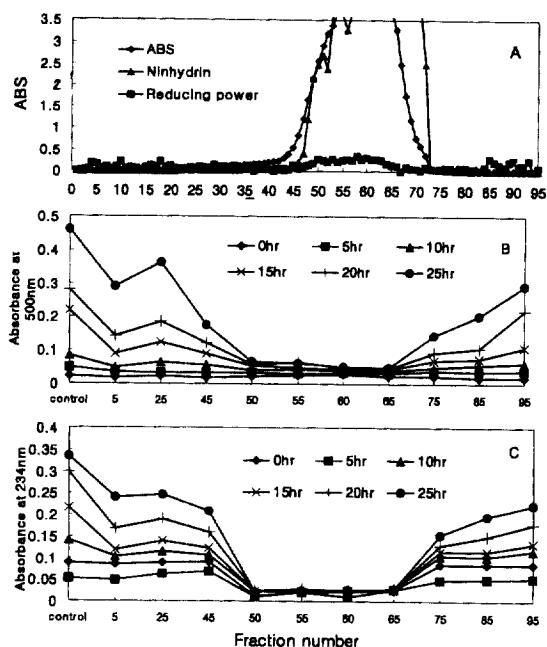


Fig. 7. Antioxidative properties of X-A melanoidin fractions as separated by Sephadex G-50. A: Separation pattern of X-A model melanoidin by Sephadex G-50. B: Antioxidative activities of melanoidin fraction as measured by ferric thiocyanate method. C: Diene contents of X-A model melanoidin fractions. X-A means xylose-arginine model melanoidin.

melanoidin에 있어 강한 환원력을 나타내는 물질의 존재가 항산화효과와 관련되어 있음을 틀림없는 것 같다. Elizalde 등⁽²⁴⁾도 MRPs의 항산화효과는 고분자물질에 한정되지 않고 저분자의 휘발성화합물도 상당히 강한 항산화효과가 있음을 보고하고 있고 그 물질로서 imidazole, pyrrole, DMHF, 2,3,5-trimethyl pyrazine, furan, furfural 등을 들었다. Hayase⁽¹¹⁾도 melanoidin의 항산화활성을 분자구조적으로 reductone, enamines, pyrrole형태와 밀접한 관련이 있는 것으로 추정하고 있고 이러한 구조적 특징에 의해 hydroxy radical이나 superoxide anion같은 활성산소들을 소거하는 능력이 강한 것으로 해석한 바 있다. 이와같은 결과를 보인 세가지 model melanoidin 중에서 특별히 강한 항산화효과를 보이는 fraction을 분취하여 다음 단계의 신경 세포를 이용한 melanoidin의 산화적 스트레스에 대한 저해효과를 규명하고자 하였다.

요 약

Model melanoidin으로서 glucose-glycine, glucose-

lysine, xylose-arginine melanoidin을 색도가 동일하게 되도록 조제하여 항산화효과 및 항산화효과와 관련된 특성을 살펴보았다. 실험에 사용한 melanoidin들은 대조군에 비해 강력한 항산화 효과를 나타내었으며 melanoidin들의 갈색도의 정도를 동일하게 하여도 당과 아미노산의 종류에 따라 항산화 효과가 다르게 나타나서 xylose-arginine melanoidin의 항산화 효과가 가장 큰 것으로 나타났다. Xylose-arginine melanoidin의 경우 DPPH에 의한 전자공여성도 실험에 사용한 세 model melanoidin 중 가장 커서 xylose-arginine melanoidin의 항산화성과 전자공여성이 관계있음을 알 수 있었다. Melanoidin의 항산화 효과 관계 물질의 특성을 알기위하여 melanoidin을 Sephadex G-50에서 분리하여 그 특성을 조사한 결과 melanoidin의 종류에 따라 다른 분리 패턴을 나타내었다. 분획별 항산화효과를 비교한 결과 xylose-arginine melanoidin이 가장 강한 항산화효과를 나타내었고 다음이 glucose-lysine melanoidin이었으며 glucose-glycine melanoidin이 가장 낮은 항산화효과를 나타내어 당의 경우 glucose보다 xylose에서, 아미노산의 경우 glycine보다 lysine에서 항산화효과가 큰 것을 알 수 있었다. 분획물의 특성 중 melanoidin의 항산화 효과가 큰 물질은 갈색도가 높으면서 ninhydrin 양성반응을 나타내고 환원성이 강한 특성을 나타내었다. Xylose-arginine melanoidin의 경우 fraction 50에서 65사이의 광범위한 영역에서, glucose-lysine melanoidin의 경우 fraction 65에서, glucose-glycine melanoidin의 경우 fraction 60에서 각각 강한 항산화 효과물질이 검출되었다. Xylose-arginine melanoidin의 경우 광범위한 갈색물질의 용출범위에서 환원작용을 나타내어 앞에서 model melanoidin 중 가장 강한 항산화 효과 및 DPPH에 의한 전자공여성을 나타낸 성질과 일치함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1994-1996년 학술진흥재단 자유공모과제 연구비 지원(01-G-0339)에 의해 수행된 결과의 일부로 이에 감사를 드립니다.

문 헌

- 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)
- 최홍식, 이정수, 문갑순, 박전영 : 양조간장으로부터 분

- 리한 갈색물질의 항산화성, 한국영양식량학회지, 22, 565 (1993)
3. Chuyen, N.V., Utsunomiya, N., Hidaka, A and Kato, H.: Antioxidative effect of Maillard reaction products *in vivo*. In *The Maillard Reaction in Food Processing, Human Nutrition and Physiology*, Finot, P.A., Aeschbacher, H.U., Hurrell, R.F. and Liardon, R. (Ed.), Birkhauser Verlag, Basel, p.285 (1990)
 4. Sakurai, T., Yamamoto, Y. and Nakano, M.: Glycated low density lipoprotein are much more susceptible to lipid oxidation. In *Maillard Reactions in Chemistry, Food and Health*, Labuza, T.P., Reineccius, G.A., Monnier, V.M., O'Brien, J. and Baynes, J.W. (Ed.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, p.386 (1994)
 5. Monnier, V.M. and Cerami, A.: Nonenzymatic glycosylation and browning of proteins *in vivo*. In *The Maillard Reaction in Foods and Nutrition*, Waller, G.R. and Feather, M.S. (Ed.), ACS Symposium Series 215, American Chemical Society, Washington, D.C., p.431 (1983)
 6. Kiligaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M.: Studies on antioxidant activity of nonenzymatic browning reaction products. Part I. Relations of color intensity and reductones with antioxidant activity of browning reaction products. *Agric. Biol. Chem.*, 32, 287 (1968)
 7. Lingnert, H. and Eriksson, C.E.: Antioxidative Maillard reaction products II. Products from sugars and peptides or protein hydrolysates, *J. Food Process. Preserv.*, 4, 161 (1980)
 8. Kiligaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M.: Studies on antioxidant activity of nonenzymatic browning reaction products. Part II. Antioxidant activity of nondialyzable browning reaction products, *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, 43, 484 (1969)
 9. Lingnert, H. and Eriksson, C.E.: Antioxidative Maillard reaction products I. Products from sugars and free amino acids. *J. Food Process. Preserv.*, 4, 173 (1980)
 10. Lingnert, H. and Eriksson, C.E.: Antioxidative effect of Maillard reaction products. *Prog. Food Nutr. Sci.*, 5, 453 (1981)
 11. Hayase, F., Hirashima, S., Okamoto, G. and Kato, H.: Scavenging of active oxygens by melanoidin. In *Maillard Reactions in Chemistry, Food and Health*, Labuza, T.P., Reineccius, G.A., Monnier, V.M., O'Brien, J. and Baynes, J.W. (Ed.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, p.361 (1994)
 12. 최홍식, 이정수, 문갑순, 박전영 : 지방산의 산화에 대한 양조간장의 항산화 특성, 한국식품과학회지, 22, 332 (1990)
 13. Halliwell, B. and Gutteridge, J.M.C.: Oxygen radicals and nervous system. *Trends Neurosci.*, 8, 22 (1985)
 14. Mitsuda, H., Yasumoto, K., Iwaki, K.: Antioxidative action of indole compounds during the antioxidative of linoleic acid. *Nippon Eiyo Shokuryo Gakkaish*, 19, 210 (1966)
 15. Lingnert, H., K. Vallentin, K. and Eriksson, C.E.: Measurement of antioxidative effect in model system. *J. Food Process. Preserv.*, 3, 87 (1979)
 16. Hayase, F. and Kato, H.: Antioxidative components of sweet potatoes. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, 30, 37 (1984)
 17. 金善奉 : イラ-ド反応生成物の化學的解析と生物作用, 日本東京大學校 박사논문, p. 165 (1986)
 18. 김상달, 도재호, 오훈일 : 고려인삼 갈변물질의 항산화 효과, 한국농화학회지, 24, 161 (1981)
 19. Chuyen, G. V: On the antioxidative activity of aminocarbonyl reaction, 食品と開発, 28, 14 (1993)
 20. Yamaguchi, N., Koyama, Y. and Fujimaki, M.: Fractionation and antioxidative activity of browning reaction products between D-xylose and glycine. *Prog. Food Nutr. Sci.*, 5, 429 (1981)
 21. Kim, S. B., Hayase F. and Kato, H.: Decolorization and degradation products of melanoidins ozonolysis. *Agric. Biol. Chem.*, 49, 785 (1985)
 22. Cho, Y.H. and Kim, D.H.: Antioxidant activity of low-molecular compounds identified as Maillard reaction products of refined soybean oil. *Foods and Biotech.*, 3, 148 (1994)
 23. Ledl, F., Fritsch, G., Hiebl, J., Pachmayr, O. and Severin, T.: Degradation of Maillard products, *Dev. Food Sci.*, 13, 173 (1986)
 24. Elizalde, B. E., Bressa, F. and Rosa, M.D.: Antioxidative action of Maillard reaction volatiles: Influence of Maillard solution browning level. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69, 331 (1992)

(1997년 4월 1일 접수)