

콩 발효식품으로부터 분리한 페놀물질획분의 성분분석과 항산화 작용 특성

이정수 · 최홍식[†]

부산대학교 식품영양학과

Composition and Antioxidative Characteristics of Phenolic Fractions Isolated from Soybean Fermented Food

Jeong-Soo Lee and Hong-Sik Cheigh[†]

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

Abstract

Doenjang(fermented soybean paste) was prepared by the series of processes including soaking, cooking, first fermentation(3 days at $30 \pm 2^\circ\text{C}$) for the preparation of meju(soybean koji) after inoculation of *Aspergillus oryzae*, and further fermentation(60 days at $30 \pm 2^\circ\text{C}$) for the ripening after addition of salt 13% to meju. The crude phenolics extracted from defatted soybean and doenjang were fractionated onto the neutral phenolics(isoflavonoids) and acidic phenolics(phenolic acids), respectively. Composition and antioxidative characteristics of phenolic fractions were determined. The neutral phenolic fractions contained genistin, genistein and daidzein; on the other hand, acidic phenolic fractions had syringic acid and seven other components. The content of genistin in doenjang dramatically decreased at the early stage of fermentation, whereas the content of genistein rather increased. In addition, the content of syringic acid of acidic phenolic fractions were increased during fermentation. These changes in individual phenolic components affected the antioxidative activity of neutral phenolics or acidic phenolics. Antioxidative activity of phenolic compounds were evaluated during soybean fermentation. The antioxidative and free radical scavenging activity of neutral phenolic fractions and acidic phenolic fractions on linoleic acid autoxidation were also investigated.

Key words: doenjang, neutral phenolic fractions(isoflavonoids), acidic phenolic fractions(phenolic acids), antioxidative activity

서 론

콩에 함유된 이소플라본 화합물은 항균성, 함암성, 항산화성과 같은 몇가지 생물학적 활성을 가지며 이소플라본 비당체인 daidzein, genistein은 콩의 독특한 생리활성 성분과 관련되어 보고된 바 있다(1,2). Murphy(3)는 콩나물과 두부에서 이소플라본 화합물의 농도를 조사한 결과 genistein은 침수과정에서 유의하게 증가한다고 하였다. Matsuura 등(4)에 의하면 이소플라본 배당체는 β -글루코시다제에 의해 가수분해되어 daidzein과 genistein을 생성하여 결국 콩의 침수과정 동안 이 물질들이 증가되어 두부의 독특한 후미를 생성한다고 하였다.

한편 콩 및 콩발효산물의 페놀물질 분리에 관한 연구에 의하면 Wei 등(2)은 여러 가지 방법으로 콩의 이소

플라본을 확인하였고 Hammerschmidt와 Pratt(5)은 탈지콩가루에서 이소플라본과 cinnamic acids을, 또한 Pratt 등(6)은 콩단백 가수분해물의 페놀물질을 TLC, GLC, UV로 확인하였고 부가적으로 이소플라본을 mass spectra에 의해 확인하였다.

Eldridge와 Kwolek(7)은 HPLC로 이소플라본 성분을 분리 확인하였고 Ohta 등(8)은 이소플라본 화합물을 실리카겔과 Sephadex LH-20 column chromatography에 의해 분리 확인하였으며 새로운 이소플라본인 6"-O-acetyl daidzin을 UV, IR, PMR 등의 방법으로 확인하였다. Kudou 등(9)은 Sephadex LH-20 column chromatography, TLC, HPLC, UV 분석방법으로 이미 알려진 물질을 재확인하였고, 미지의 이소플라본 배당체는 FAB-MS, EI-MS, ^{13}C 와 ^1H -NMR로 확인하였다.

[†]To whom all correspondence should be addressed

한편 김 등(10)은 재래식 메주 및 된장 중에 함유된 페놀물질의 추출을 알루미늄 column chromatography와 폴리아미드 column chromatography로 분리하여 TLC 및 GC로 확인하였다. 그러나 순수 koji균만을 이용한 된장 제조과정 중의 페놀물질의 분석과 그 함량 변화 그리고 이들 물질의 항산화작용 특성에 관한 연구는 거의 없다.

본 논문은 *Aspergillus oryzae*를 이용한 콩 발효식품 등에 함유된 페놀물질을 추출하여 HPLC법에 의하여 그 성분을 분리 확인하였으며 발효에 따른 페놀물질의 구성성분 변화 및 이들 물질의 항산화 작용에 관하여 살펴 보았으므로 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

된장의 제조

정선된 만리콩을 $28 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 물에 15시간 침지시키고 30분간 물을 빼 다음 가압멸균기를 사용하여 가압증자(12파운드, 1시간)한 후 30°C 로 냉각시켰다. 냉각된 증자콩에 *Aspergillus oryzae*를 접종하여 덩어리 메주를 만든 다음 칼로 식빵모양($1.2 \times 8\text{cm}$)으로 얇게 썰었다. 이렇게 만든 메주에 멸균시킨 거즈를 덮은 후 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 항온실에서 3일간 발효시켰다. 3일간 발효시킨 메주와 이의 13%에 해당되는 정제염을 혼합하여 된장을 만들었다. 이것을 다시 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도에서 60일간 숙성시켜 본 실험에 사용하였다(1,11). 숙성이 완료된 된장은 동결온도 -40°C 에서 급속 동결시킨 후, 수분함량 3% 이하로 동결건조(Virtis Bench Top III, Virtis Co., Ltd, USA)하였다. 동결건조한 시료를 분쇄하여 폴리에틸렌 필름 주머니에 담고 내부공기를 질소가스로 치환한 후 밀봉하여 -18°C 의 냉동고에 저장하면서 실험에 사용하였다(12).

콩 및 콩 발효식품의 페놀물질의 추출

페놀물질의 추출은 Seo와 Morr(13)의 방법으로 Fig. 1과 같이 실시하였다. 먼저 동결건조한 콩 및 된장 분말을 염산으로 탈지한 다음 약 1g을 80% 에탄올 100ml로 2번 환류추출한 후 추출물은 20분 동안 17,600g에서 원심분리를 행하여 상층액은 감압 하에서 회전식 진공농축기로 농축시켰다. 얻어진 농축물은 50ml 2N-수산화나트륨을 가하여 실온에서 6시간 동안 가수분해를 행하였다. 가수분해물은 염산으로 pH 7로 조정하여 위의 조건에서 원심분리를 하였고 얻어진 상층액은 중성 페놀물질을 흡착하기 위하여 메탄올과 증류수로 각각 5

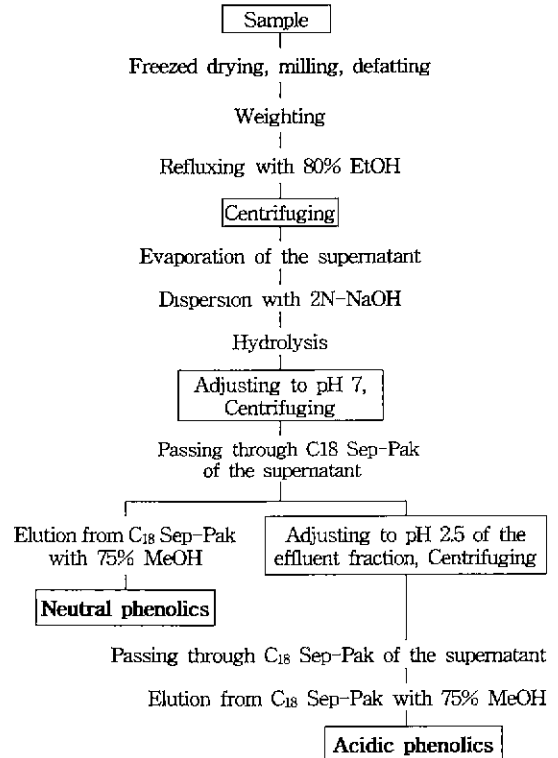


Fig. 1. Isolation of the neutral phenolics and acidic phenolics from soybean and doenjang.

ml로 미리 조정된 C_{18} Sep-Pak에 통과시켰다. 중성 페놀물질이 흡착된 C_{18} Sep-Pak은 75% 메탄올 3ml로 용출시켜 중성 페놀물질을 분리하였다. C_{18} Sep-Pak을 통과한 액은 염산으로 pH 2.5로 조정하여 위와 동일한 조건에서 원심분리를 행하여 상층액은 산성 페놀물질을 흡착하기 위해 메탄올, 증류수, 0.01N 염산(pH 2.5)으로 미리 조정된 C_{18} Sep-Pak에 통과시켰다. 산성 페놀물질이 흡착된 C_{18} Sep-Pak은 75% 메탄올 3ml로 용출하여 산성 페놀물질을 분리하였다.

콩 및 콩 발효식품에 함유된 페놀물질의 구성성분 분석

HPLC를 이용하여 그 유효성분을 분리 정량하되 이때의 기기분석 조건은 다음과 같았다(13,14). 사용칼럼은 $\mu\text{Bondapak C}_{18}$, injection volume은 2 μl (neutral phenolics; A) 및 5 μl (acidic phenolics; B), detector는 262nm (A) 및 280nm(B)에서, 유출속도는 1ml/min, chart speed는 0.5cm/min 그리고 유출액은 10% 메탄올(A) 및 10% 메탄올(B; in 0.1M tetrabutyl ammonium phosphate)이었다.

리놀레산 산화반응의 측정

리놀레산 산화반응의 과산화물 측정(15)은 다음과 같이 행하였다. 먼저, 삼각플라스크에 리놀레산 1.00g을 정칭하여 주입한 후 에탄올을 20ml를 가해 이를 용해하여 인산완충용액(0.2M, pH 7.0) 25ml를 가하여 혼합하였다. 그리고 이때 첨가하는 항산화물질(중성과 산성 페놀물질은 동결온도 -40°C에서 급속 동결시킨 후, 수분 함량 3% 이하로 동결건조 : Virtis Bench Top III, Virtis Co., Ltd, USA, 조건; 진공도 100milli torr 내외, 온도 -20°C 이하)은 그 용해성에 따라 에탄올 또는 인산완충용액에 용해시켜 해당 농도로 만든 다음, 그 1ml를 삼각플라스크에 첨가하였다. 그 다음 50°C에서 해당 반응시간 동안 자동산화시킨 후 이들 반응용액을 300ml 분액여두에 옮긴 다음 소량의 물과 식염 2g을 가하고 클로로포름 25ml를 사용해 3회 추출한 다음 하층을 500ml 삼각플라스크에 모은다. 여기에 초산 25ml를 가하고 포화 요오드화칼륨 1ml를 가해 1분간 진탕한 후, 암소에 10분간 방치하여 증류수 50ml를 가하고 1% 전분용액을 지시약으로 하여 0.01N-티오황산나트륨용액으로 적정하였다. 그리고 conjugated diene 양은 이소옥탄 10ml에 앞의 클로로포름 추출액(기질용액) 0.2ml를 첨가하여 잘 혼합한 후 233nm에서 흡광도를 측정하여 산출하였다(16)

수소 공여능의 측정

DPPH법에 의하여 측정하되 먼저 α, α' -diphenyl- β -

picrylhydrazyl(DPPH) 16mg을 100ml 에탄올에 녹인 후 여기에 100ml 증류수를 혼합하여 Whatman filter paper No. 2에 여과하였다. 이 여액 5ml에 일정농도의 시료용액 1ml를 혼합한 후 528nm에서 흡광도의 감소를 측정하였다(17).

통계처리

대조군과 각 시료로부터 얻은 실험자료로부터 AN-OVA를 구한 후 Duncan's multiple range test를 이용하여 통계분석을 하였다(18).

결과 및 고찰

중성 페놀물질의 성분 및 발효기간에 따른 이의 변화

콩 및 발효기간이 다른 된장에서 중성 페놀물질을 추출하여 C₁₈ reverse phase HPLC분석을 행한 결과는 Table

Table 1. Composition of isoflavones of soybean and doenjang

Sample	Isoflavones concentration(μg/g)		
	Daidzein	Genistin	Genistein
SNP	trace	550.66±27.1 ^{D)}	11.07± 0.7
DNP(0d)	7.33±0.2	233.04± 2.4	234.80±10.9
DNP(60d)	7.47±0.4	59.59± 1.2	283.78±11.7

^{D)}M±SD

SNP means soybean neutral phenolics

DNP means doenjang neutral phenolics

(0d): 0 day fermented, (60d): 60 days fermented

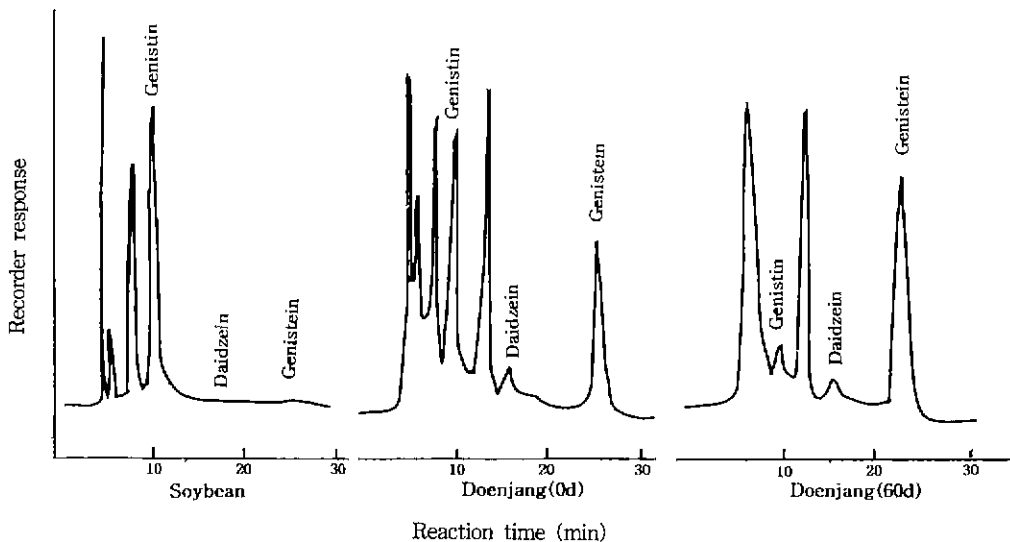


Fig. 2. High performance liquid chromatogram of neutral phenolics isolated from soybean, doenjang(0d: 0day fermented) and doenjang(60d: 60day fermented).

1 및 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 그 결과 콩 중성 페놀물질(soybean neutral phenolics: SNP), 된장 숙성 초일 중성 페놀물질(doenjang neutral phenolics-0 day fermented: DNP(0d)), 그리고 된장 숙성 60일의 중성 페놀물질(doenjang neutral phenolics-60 days fermented: DNP(60d))의 주요 이소플라본은 genistin과 genistein로 밝혀졌다.

Murata와 Ikehata(19)는 tempeh oil의 산화적 안정도는 발효동안 tempeh에서 β -글루코시다제의 출현을 증명하며 콩에 원래 존재한 이소플라본 배당체로부터 친유성 배당체가 유리되었기 때문이라고 하였다. 이 현상을 명확하게 하기위해 tempeh의 80% 메탄올 추출물을 HPLC로 분석한 결과, Murakami 등(20)과 동일한 결과인 콩 추출물은 이소플라본 배당체의 함량이 많으나 tempeh의 추출물은 배당체 양이 감소하고, 유리 이소플라본 함량은 증가현상을 나타냈다고 하였다. 이는 본 실험의 결과에서 콩 중에는 genistin이 높은 함유율을 보였으나 된장 발효 초기부터 배당체의 함량이 급격히 감소하면서 genistein 등의 함량은 증가된 결과와 유사한 경향을 보였다.

HPLC로 분석할 때 용출순서는 이소플라본 배당체의 경우 수산기를 보다 적게 가지는 배당체가 더욱 빠르게 용출되었으며 이소플라본 배당체는 유리 이소플라본 보다 훨씬 더 빠르게 용출되었는데 이는 Seo와 Morr 등(13)의 보고와 일치하였다. 한편 Ikehata 등(21)은 tempeh에서 6,7,4'-trihydroxy 이소플라본의 존재를 보고하였는데 본 실험에서 이 물질은 탐지되지 않았다. Eldridge와 Kwolek(7)은 탈지콩가루에서 이소플라본 함량의 경

우 콩 품종과 재배위치, 콩겉질, 배축, 태반엽의 분포에 따라 차이가 보인다고 하였으며 Kudou 등(9)은 콩에서의 이소플라본 함량은 거의 배축에 함유되어 있다고 하였고 Ohta 등(8)은 추출용매에 따른 이소플라본 함량의 차를 보고하였다.

산성 페놀물질의 성분 및 발효기간에 따른 이의 변화

한편 콩 및 발효기간이 다른 된장에서 산성 페놀물질을 추출하여 C_{18} reverse phase HPLC 분석을 행한 결과는 Table 2 및 Fig. 3에 나타나 있다. 콩 산성 페놀물질(SAP), 된장 숙성 초일 산성 페놀물질(DAP(0d))과 된장 숙성 60일 산성 페놀물질(DAP(60d))의 주요 phenolic acid는 syringic acid로 밝혀졌으며 본 실험결과 발효숙성 기간에 따라 감소하는 phenolic acids는 *p*-coumaric acid 및 ferulic acid이며 증가된 phenolic acids는 syringic acid, vanillic acid, *p*-hydroxybenzoic acid로 확인되었다(Fig. 3참조). Seo와 Morr(13)는 탈지콩가루 및 단백질에서 HPLC 분석을 한 결과, phenolic acid 중 syringic, sinapic, ferulic, salicylic, isoferulic, vanillic, caffeic, *o*-coumaric acid 순으로 함량이 높았으며 syringic acid 함량의 증가는 syringic acid의 75% 이상이 콩에서 에스테르 또는 결합형 페놀화합물로 존재함을 의미한다고 하였다. 한편 김 등(10)은 재래식 메주와 된장에서 발효에 따라 감소된 phenolic acids에는 vanillic, chlorogenic, ferulic acid이며 증가된 phenolic acids에는 syringic, *p*-coumaric, caffeic acid라고 하였는데 *p*-coumaric acid와 vanillic acid는 본 실험의 결과와 상반되었다.

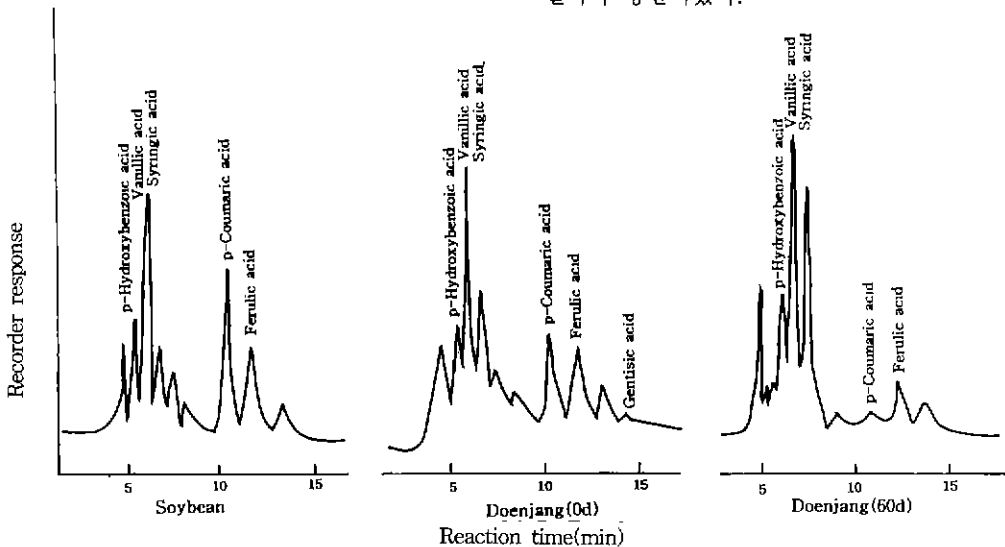


Fig. 3. High performance liquid chromatogram of acidic phenolics from soybean, doenjang(0d: 0day fermented) and doenjang(60d: 60day fermented).

Table 2. Composition of phenolic acids of soybean and doenjang

Samples	Phenolic acids(µg/g)					
	p-Coumaric acid	Syringic acid	Vanillic acid	p-Hydroxy benzoic acid	Ferulic acid	Gentisic acid
SAP	48±0.89 ¹⁾	158±13.5	72±0.88	ND	42±1.20	ND
DAP(0d)	42±0.65	171±23.6	118±6.10	ND	51±0.07	28±0.05
DAP(60d)	3±0.03	192±67.5	115±1.33	67±0.45	27±0.09	ND

¹⁾M±SD

SAP means soybean acidic phenolics

DAP means doenjang acidic phenolics

(0d): 0 day fermented, (60d): 60 day fermented

ND means non-detectable

HPLC로 분석할 때 용출된 성분의 순서는 salicylic, p-coumaric, syringic, trans-cinnamic, vanillic, gentisic, caffeic, ferulic, p-hydroxy benzoic, chlorogenic acid 순이었다. Seo와 Morr(13)의 경우 caffeic acid가 검출되었는데 본 실험에서는 caffeic acid는 탐지되지 않았다. 이는 아마 2N-수산화나트륨 처리로 인하여 소실된 것으로 추정되었다. 이와 유사한 보고는 Dabrowski와 Sosulski(22)가 실은, 질소 하에서 4시간 동안 2N-수산화나트륨 처리로 caffeic acid 83%가 소실된다고 하였으며 caffeic acid의 낮은 수율은 알카리 시약의 존재에서 o-dihydroxy cinnamyl 부분의 불안정과 낮은 산화 전위로 인한 빠른 산화를 때문이라고 하였다.

중성 및 산성 페놀물질의 리놀레산에 대한 항산화 작용

50°C에서 3일 동안 리놀레산에 대한 탈지된 콩가루와 발효기간이 다른 된장으로 부터 추출한 중성 페놀

물질과 산성 페놀물질의 과산화물 및 conjugated diene 생성 저해효과에 대한 결과는 Fig. 4 및 Fig. 5와 같다. 중성 페놀물질의 경우 DNP(60d) > DNP(0d) > SNP 순으로 산성 페놀물질의 경우 DAP(60d), DAP(0d) > SAP 순으로 항산화 작용이 증대되어 발효에 따른 항산화 효과의 증가를 알 수 있었다. 특히, 중성 페놀물질의 항산화 효과가 높으며 대조구인 α-토코페롤 및 BHA와 거의 유사한 결과를 나타내었다. 콩 역시 중성 페놀물질이 산성 페놀물질 보다 항산화 효과가 컸으며 산성 페놀물질은 대조구와 비교시 유의적 차가 있었다.

Ebata 등(23)이 콩 이소플라본이 가수분해되어 비당체가 생성되면 항산화 효력이 증가된다는 보고는 본 실험의 HPLC 분석결과와 연관지을 때 일치하였다. 그러나 김 등(10)의 결과에서는 콩과 메주 및 된장으로 부터 분리된 이소플라본 획분은 배당체 함량의 차이가 있음에도 불구하고 항산화 효력에는 큰 차이가 없었으며 또한 분리된 phenolic acid의 리놀레산에 대한 과산

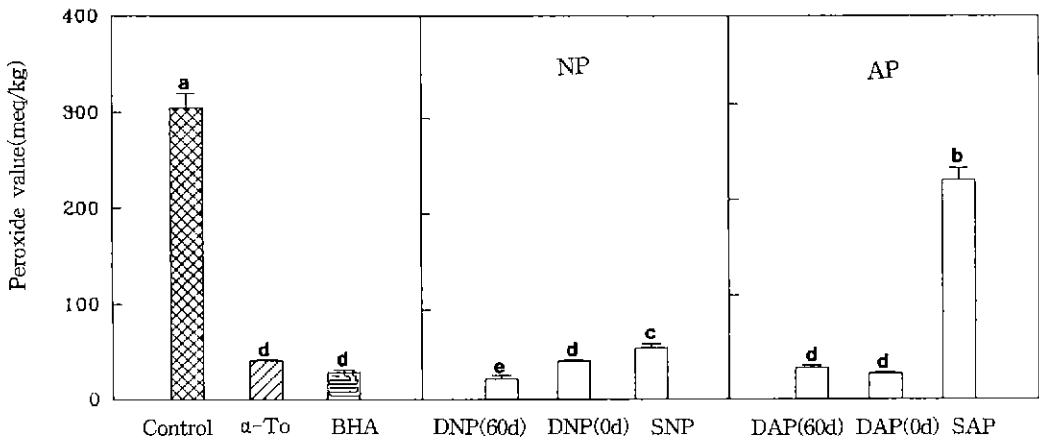


Fig. 4. Changes in the peroxide value of linoleic acid with the addition(0.08%) of SNP, DNP(0d), DNP(60d), SAP, DAP(0d) and DAP(60d) during autoxidation at 50°C for 3days.

SNP means soybean neutral phenolics

DNP(0d): 0day fermented DNP

SAP means soybean acidic phenolics

DAP(0d): 0day fermented DAP

NP means neutral phenolics

DNP means doenjang neutral phenolics

DNP(60d): 60day fermented DNP

DAP means doenjang acidic phenolics

DAP(60d): 60day fermented DAP

AP means acidic phenolics

^{a-c}The different letters are significant different at the 0.05 level of significance as determined by Duncan's multiple range test(n=3).

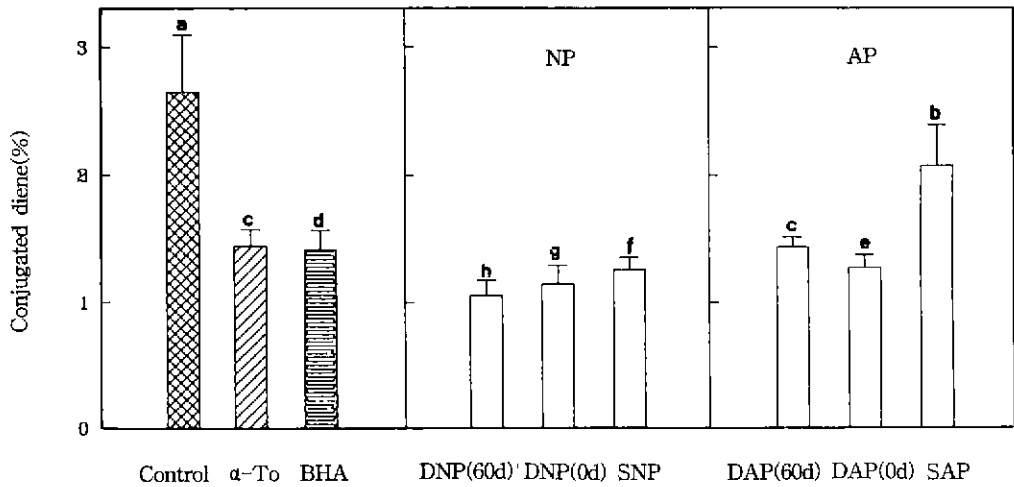


Fig. 5. Changes in the conjugated diene of linoleic acid with the addition(0.08%) of SNP, DNP(0d), DNP(60d), SAP, DAP(0d) and DAP(60d) during autoxidation at 50°C for 3day. Abbreviation of fractions: See Fig. 4.

화물 생성 억제효과는 콩>메주>된장 순이었다. 또한 된장의 phenolic acid획분의 항산화 효력이 콩이나 메주의 것 보다 낮은 이유는 항산화 효력이 가장 강한 것으로 밝혀진 chlorogenic acid의 함량이 감소하였기 때문일 것으로 추정하였다. 본 실험의 된장 산성 페놀물질에서 항산화 효과를 나타내는 주원인 물질은 HPLC 결과에서 살펴 본 바와 같이 발효에 따라 그 함량이 더욱 증가된 syringic acid의 기여가 대단히 중요할 것으로 여겨진다.

중성 및 산성 페놀물질의 수소 공여능

탈지콩가루와 발효기간이 다른 된장의 중성 페놀물질과 산성 페놀물질의 수소 공여능을 검토한 결과 Fig. 6과 같다. 반응시간 경과와 더불어 짙은 자색용액인 DPPH(α,α'-diphenyl-β-picrylhydrazyl)용액은 수소 공여 정도에 따라 528nm에서 흡광도의 감소를 보였으며 된장 페놀물질이 콩 페놀물질 보다 수소 공여능이 크게 나타났다. 그리고 수소 공여능의 수준은 BHA와 α-토코페롤의 중간정도의 범위를 보였다.

Blois(17)는 비극성 용매에서 α-토코페롤은 DPPH·와 정량적으로 반응하여 hydrazine DPPH·H를 형성하며 1mol의 α-토코페롤은 2 moles의 DPPH·를 환원할 수 있다고 하였다. 그리고 본 실험과 병행한 별도의 실험에서 isoflavonoids 중에는 genistein 등이, phenolic acids 중에서는 genistic, syringic, ferulic acid 등이 각각 수소 공여능이 높음을 확인한 바 있다. 그러므로 Fig. 6의 결과는 각획분에 함유된 각종 성분들의 종합적인

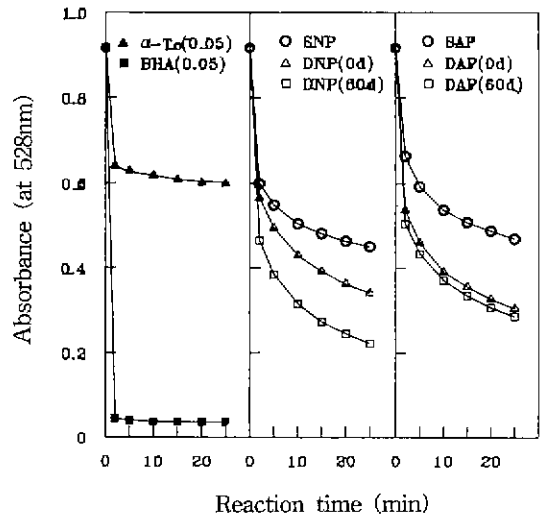


Fig. 6. Changes in the free radical level of α,α'-diphenyl-β-picrylhydrazyl(DPPH) by the addition(0.05%) of SNP, DNP(0d), DNP(60d), SAP, DAP(0d), DAP(60d), α-tocopherol and BHA. Abbreviation of fractions: See Fig. 4.

수소 공여능이며 중성 페놀물질이 더 큰 수소 공여능을 나타냈다.

요 약

만리콩을 동결건조시켜 획산으로 탈지한 다음 된장 제조의 시료로 이용하였다. 된장 제조는 만리콩을 원료로 하되 *Aspergillus oryzae*를 접종하여 메주를 제조

한 다음 메주의 13%에 해당하는 식염을 혼합하여 60일간 발효숙성시켰다. 발효가 진행됨에 따라 된장의 이소플라본의 성분변화는 탈지콩가루에서는 주로 genistin의 함량이 높았으나 genistein의 함량이 증가되었다. Phenolic acids에서는 주성분이 syringic acid이며 발효에 따라 syringic acid와 p-hydroxybenzoic acid의 함량은 증가되었으나 p-coumaric acid와 ferulic acid의 함량은 감소되었다. 발효에 따른 페놀물질의 성분변화와 관련한 항산화성의 변화를 리놀레산 산화 저해효과와 수소공여능을 고찰한 결과, 중성 페놀물질의 경우 DNP(60d) > DNP(0d) > SNP 순으로 산성 페놀물질의 경우 DAP(0d) ≥ DAP(60d) > SAP 순으로 항산화 효과가 증가되어 발효시 증가된 페놀성분이 항산화능을 증가시키는 원인 물질이라고 사료되었다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구된 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

문헌

- 이정수, 최홍식 : 콩 발효식품에 있어서 페놀물질의 분리 와 이의 항산화성. 한국식품영양과학회지, **26**, 376(1997)
- Wei, H., Bowen, R., Cai, Q., Barnes, S. and Wang, Y. : Antioxidant and antipromotional effects of the soybean isoflavone genistein. *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **208**, 124(1995)
- Murphy, P. A. : Phytoestrogen content of processed soybean products. *Food Technol.*, **36**, 60(1982)
- Matsuura, M., Obata, A. and Fukushima, D. : Objective flavor of soy milk developed during the soaking of soybeans and its control. *J. Food Sci.*, **54**, 602(1989)
- Hammerschmidt, P. A. and Pratt, D. E. : Phenolic antioxidants of dried soybeans. *J. Food Sci.*, **43**, 556(1978)
- Pratt, D. E., Pietro, C. D., Porter, W. L. and Giffey, J. W. : Phenolic antioxidants of soy protein in hydrolyzates. *J. Food Sci.*, **47**, 24(1982)
- Eldridge, A. C. and Kwolek, W. F. : Soybean isoflavones : Effects of environment and variety on composition. *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 394(1983)
- Ohta, N., Kuwata, G., Akahori, H. and Watanabe, T. : Isoflavonoids constituents of soybeans and isolation of a new acetyl daidzin. *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 1415(1979)
- Kudou, S., Shimoyamada, M., Imura, T., Uchida, T. and Okubo, K. : A new isoflavone glycoside in soybean seeds(Glycine max Merrill), glycitein 7-O-β-D-(6''-O-acetyl)-glucopyranoside. *Agric. Biol. Chem.*, **55**, 859(1991)
- 김미혜, 임상선, 유명법, 김경업, 이종호 : 재래식 메주 및 된장 중의 항산화성 물질에 관한 연구 ; 4. 페놀화합물의 함량과 항산화력. 한국영양식량학회지, **23**, 792(1994)
- 박혜숙 : 콩된장 담금 중 주요지방질 가수분해 효소의 활성과 지방질의 변화에 관한 연구. 부산대학교 석사학위 논문(1988)
- Lingnert, H. and Waller, G. R. : Stability of antioxidants formed from histidine and glucose by maillard reaction. *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 27(1983)
- Seo, A. and Morr, C. V. : Improved performance liquid chromatographic analysis of phenolic acids and isoflavonoids from soybean protein products. *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 530(1984)
- Eldridge, A. C. : High performance liquid chromatography separation of soybean isoflavones and their glucosides. *J. Chromatography*, **234**, 494(1982)
- Hayase, F. and Kato, H. : Antioxidative components of sweet potatoes. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **30**, 37(1984)
- A. O. C. S. : *Official and Tentative Method of the American Oil Chemists Society*. 2nd(ed.), Method T14-64, Am. Oil Chem. Soc., Chicago(1964)
- Blois, M. S. : Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature*, **26**, 1199(1958)
- 채선일, 김범중 : SPSS/PC를 이용한 통계분석. 범문사, 서울, p.66(1989)
- Murata, K. and Ikehata, H. : Antioxidants isolated from fermented soybeans(tempeh). *Nature*, **203**, 870(1964)
- Murakami, H., Asakawa, T., Terao, J. and Matsu-shita, S. : Antioxidative stability of tempeh and liberation of isoflavones by fermentation. *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 2971(1984)
- Ikehata, H., Wakaizumi, M. and Murata, K. : Antioxidant and antihemolytic activity of a new isoflavone, factor 2 isolated from tempeh. *Agric. Biol. Chem.*, **32**, 740(1968)
- Dabrowski, K. J. and Sosulski, F. W. : Composition of free and hydrolyzable phenolic acids in defatted flours of ten oil seeds. *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 128(1984)
- Ebata, J., Fukuda, Y., Hiai, K. and Murata, K. : β-Glucosidase involved in the antioxidants formation in tempeh, fermented soybean. *J. Agric. Chem. Soc.*, **46**, 323(1972)

(1997년 3월 14일 접수)