

가열온도에 따른 당용액의 카라멜 생성물의 Polyphenol Oxidase에 대한 저해효과

이귀주[†] · 안선정

고려대학교 가정교육과

Inhibition Effects of Caramelization Products from Sugar Solutions Subjected to Different Temperature on Polyphenol Oxidase

Gui-Chu Lee[†] and Sun Choung Ahn

Dept. of Home Economics, Korea University, Seoul 136-701, Korea

Abstract

Solutions of fructose, glucose and sucrose were heated without catalyst at various temperature for different length of time. Changes in the formation of early caramelization product and browning intensity as well as pH of heated sugar solutions were determined. Reducing powers of caramelization products (CP) and their inhibitory effects on polyphenol oxidase (PPO) were also determined and their correlations were discussed. The early CP and browning intensity increased with temperature and time, in the order of heated fructose > sucrose > glucose solutions ($p<0.005$), while pH decreased. pHs of sugar solutions heated at 200°C showed in the range of 3.32~3.50. Reducing power of CP as well as their inhibitory effect on PPO also increased with temperature and time, respectively. Among sugar solutions, reducing power showed the same trends as above at both 150°C and 170°C ($p<0.001$). However, those of heated fructose solutions were the highest in the early stage, while those of heated sucrose solutions were the highest in the final stage at 200°C. This is due to the difference in CP formed. Sucrose solution heated at 200°C showed the highest inhibitory effect, reducing PPO activity by 34.6%. From these results, it is considered that the inhibitory effect of CP on PPO is partly related to their reducing power.

Key words: inhibitory effect, caramelization products, polyphenol oxidase, reducing power

서 론

카라멜화 반응은 건조상태의 당류나, 고농도의 당용액을 고온에서 가열할 때 또는 고농도의 당을 함유한 식품의 가공시 일어나는 비효소적 갈색화 반응의 하나로서 당류의 종류와 농도, 가열온도, pH 및 촉매의 성질에 따라서 서로 다른 갈색의 색깔과 향기를 생성한다(1). 카라멜화 반응은 가열에 의한 당류의 일련의 분해반응을 포함하는데 단당류의 경우 초기에 Lobry de Bryun-A. van Eckenstein 전위로 알려진 enolisation을 진행하며 이 반응은 뒤이은 일련의 반응 즉 탈수, dicarbonyl 화합물의 분열, 알돌 축합반응을 일어나게 하며 저분자의 휘발성 화합물과 고분자의 비휘발성 화합물을 생성한다(2). 카라멜화 반응은 반응이 진행됨에 따라서 proton을 방출하므로, 촉매를 가지지 않은 당의 열 분해과정은 proton에 의한 자가촉매과정(self-catalyzed reaction)으로 생각되고 있다(3).

카라멜화 생성물은 식품가공시 색깔 및 향기의 생성에 관여할 뿐 아니라 유지에 대한 항산화 활성과 과실 및 채소의 효소적 갈변에 관여하는 polyphenol oxidase(E.C. 1.10.3.1.,

PPO)에 대한 저해작용으로 항갈색화 작용을 갖는 것으로 보고되었다. 먼저 항산화 활성에 대한 연구에 대하여 Rhee 등(4)은 가열된 glucose 용액이 유지에 대한 항산화 활성을 나타내었으며 reductone이 산폐방지에 주요 역할을 하는 것으로 보고하였으며, Choi와 Ahn(5)은 가열된 sucrose 용액의 대두유에 대한 항산화 활성을 보고하였다. 한편 항갈색화 작용에 대한 연구에 대하여는 Nicoli 등(6)이 glucose의 카라멜화 생성물이 PPO를 저해한다고 하였으며, Pittoti 등(7)은 카라멜화 생성물의 PPO에 대한 저해효과는 카라멜화 생성물의 환원성과 관계가 있다고 하였다.

본 연구에서는 여러 온도에서 fructose, glucose, sucrose 용액의 카라멜화 반응으로 인한 색소형성 및 pH의 변화 그리고 카라멜 수용액의 환원성과 PPO에 대한 저해효과를 측정하고 이를 간의 상관관계를 조사하였다.

재료 및 방법

재료

Glucose, fructose, sucrose 및 catechol은 Sigma사(St. Lou-

[†]Corresponding author. E-mail: gcl6@mail.korea.ac.kr
Phone: 82-2-3290-2323, Fax: 82-2-927-7934

is, MO, USA)로부터 구입하였고, 기타 시약은 일급시약을 사용하였다.

카라멜 수용액의 제조

1.71 M glucose, fructose 및 sucrose 용액을 제조하고(6,7) 각각 10 mL씩 취하여 50 mL 비이커에 넣고 hot plate(Corning Co., USA) 위에서 digital 온도계로 측정한 표면온도 150°C, 170°C, 200°C에서 각각 180분, 120분, 60분간 가열한 후 각 반응액을 증류수로 50 mL로 정용하여 제조하였다.

카라멜 수용액의 성질

색소형성의 측정 : 초기 카라멜 생성물의 형성 및 갈변정도는 294 nm, 420 nm에서 각각 흡광도를 측정하였다(8).

pH의 측정 : 카라멜 수용액의 pH는 pH meter(Hanna Instruments, HI 8418, Singapore)를 사용하여 측정하였다.

환원성의 측정 : Oyaizu(9)의 방법을 변형하여 각 카라멜 수용액 5 mL에 인산 완충용액(0.2 M, pH 6.5)과 1% K-ferriyuanide 5 mL를 넣고 항온수조(50°C)에서 20분간 방치한 후 꺼내어 상온(25°C)으로 냉각하였다. 이 용액 5 mL에 증류수 5 mL와 0.1% FeCl₃ 1 mL를 넣어서 10분간 방치한 후 700 nm에서 흡광도를 측정하여 카라멜 수용액의 환원성을 측정하였다.

Polyphenol oxidase(PPO)에 대한 저해효과

PPO 조효소액의 추출 : 사과의 껌질을 벗기고 slice한 사과 20 g에 0.1 M의 인산염 완충용액(pH 6.5) 100 mL를 가하고 블렌더로 1분간 마쇄한 후 여과하여 8,000×g(Centricon T-124, Kontron Instruments, Switzerland)에서 10분간 원심분리하여 상등액을 취하여 조효소액으로 하였다.

PPO의 정량 : Oszmianski와 Lee(10)에 의한 실험방법을 변형하여 사용하였다. 1 mM의 catechol/인산염 완충용액(0.1 M, pH 6.5)을 기질 용액으로 하여 대조군은 기질용액 8 mL에 0.1 M 완충용액(pH 6.5)을 2 mL 가하였고, 시료군은 기질용액 8 mL에 완충용액 1.8 mL 그리고 glucose, fructose 및 sucrose 카라멜 수용액을 각각 0.2 mL를 넣어 혼합하였다. 효소 반응은 대조군과 시료군의 기질용액을 각각 2.5 mL를 취하

고 0.5 mL 조효소액을 가하여 30°C 항온수조에서 2분간 반응을 시킨 후 1 N HCl 용액 0.5 mL로 반응을 중지시킨 후 400 nm에서 흡광도를 측정하였다. PPO에 대한 저해효과는 카라멜 수용액을 첨가한 효소반응으로부터 얻은 효소활성을 대조군에 대한 % residual activity로 나타내었다.

통계처리

실험결과는 Statistical Analysis System(SAS) package를 이용하여 General Linear Model(GLM) procedure로 분산분석(Analysis of variance)하여 유의성을 검증하였다(11).

결과 및 고찰

초기 카라멜 생성물 및 갈색색소의 형성

1.71 M fructose, glucose, sucrose 용액을 150°C, 170°C, 200°C에서 각각 가열시 초기 카라멜 생성물 및 갈색색소의 형성은 294 nm와 420 nm에서의 흡광도를 측정하였다.

Table 1에 나타난 바와 같이 초기 카라멜 생성물의 형성은 각 온도에서 세 당류 모두 반응시간이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 150°C에서 180분간 가열한 fructose 용액의 흡광도는 sucrose 용액보다 1.6배, glucose 용액보다 약 7배 높게 나타났다. 170°C에서 120분 가열한 fructose 용액의 흡광도는 sucrose 용액보다는 1.2배, glucose 용액보다 약 13배 높게 나타났다. 200°C에서 60분 가열한 fructose 용액의 흡광도는 sucrose 용액보다는 약간 높았으며, glucose 용액보다 약 10 배 높게 나타났다. 따라서 각 온도에서 fructose>sucrose>glucose 카라멜 수용액 순으로 흡광도가 증가하였다($p<0.005$).

Table 2의 갈색색소의 형성도 각 온도에서 세 당류 모두 반응시간이 지남에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 또한 150°C에서 180분 가열한 fructose 용액의 흡광도는 sucrose보다 2.1배, glucose 용액보다 3배 높았으며, 170°C에서 120분 가열한 fructose 용액은 sucrose보다 1.6배, glucose 용액보다 5.7 배 높았고, 200°C에서 60분간 가열한 fructose 용액은 sucrose보다 약간 높았으며, glucose 보다 4.7배 높게 나타났다. 이로 부터 각 온도에서 fructose>sucrose>glucose 카라멜 수용액

Table 1. Changes in absorbance at 294 nm of early caramelization products of heated sugar solutions at various temperatures for different heating time

Temp.	Sugars	Heating time (min) ¹⁾						
		0	15	30	45	60	90	120
150°C	Fructose	0.010	0.048	0.048	0.063	0.077	1.370	7.650
	Glucose	0.010	0.014	0.015	0.019	0.020	0.225	0.774
	Sucrose	0.011	0.014	0.014	0.015	0.018	0.154	0.956
170°C	Fructose	0.010	0.050	0.120	0.174	16.60	18.96	89.60
	Glucose	0.010	0.015	0.016	0.020	0.591	4.840	6.940
	Sucrose	0.011	0.011	0.015	0.021	8.800	10.06	76.400
200°C	Fructose	0.010	0.062	1.820	54.50	91.00	-	-
	Glucose	0.010	0.035	0.578	7.920	9.360	-	-
	Sucrose	0.011	0.015	1.730	10.56	89.00	-	-

¹⁾Sugar solutions are heated at 150°C for 3 hrs, at 170°C for 120 min and at 200°C for 60 min, respectively.

Table 2. Changes in browning intensity at 420 nm of heated sugar solutions at various temperatures for different heating time

Temp.	Sugars	Heating time (min) ¹⁾						
		0	15	30	45	60	90	120
150°C	Fructose	0	0	0	0	0	0.045	0.120
	Glucose	0	0	0	0	0	0.005	0.008
	Sucrose	0	0	0	0	0	0.005	0.005
170°C	Fructose	0	0	0	0.002	0.130	0.640	3.015
	Glucose	0	0	0	0	0.015	0.135	0.525
	Sucrose	0	0	0	0	0.014	0.130	1.860
200°C	Fructose	0	0.010	0.065	3.020	4.820	-	-
	Glucose	0	0	0.030	0.765	1.020	-	-
	Sucrose	0	0	0.025	0.750	4.470	-	-

¹⁾Sugar solutions are heated at 150°C for 3 hrs, at 170°C for 120 min and at 200°C for 60 min, respectively.

순서로 흡광도가 증가하였다.

이로부터 초기 카라멜 생성물의 형성과 갈색색소의 형성은 당의 종류, 가열온도 및 시간에 따라 다르게 나타났다. 한편 당류의 카라멜화 반응은 당용액의 농도, pH, 수분활성도, 그리고 촉매에 의해서도 영향을 받는 것으로 보고되었다(12).

카라멜화 반응은 가열에 의한 분열반응으로 deoxyosulose를 경과하여 furfural, 5-hydroxymethyl-furfural(5-HMF), hydroxyacetyl-furanone(HAF)과 같은 O-heterocyclics, cyclopentenone 유도체와 같은 carbocyclics, 기타 저분자물질을 형성한다. 갈색의 색소성분은 aldol축합에 의한 중합체로서 HMF, furfural이 중요한 전구체라고 생각되기도 하나 3-deoxyosulose와 같은 dicarbonyl 화합물인 osuloses가 보다 중합체 형성에 중요하다고 하였다(13). 한편 Homoki-Farkas 등(13)은 당의 카라멜화 생성물 중에서 methylglyoxal(MG)을 측정하였으며 3-deoxyosuloses로부터 형성된다고 가정하였다. MG는 돌연변이를 일으키고 세포를 해치는 작용을 하며 실제로 여러 빵류, 삶은 감자, 커피, 포도주 및 다양한 음료 등에서 발견되었다(14). 그는 MG가 3-deoxyosuloses와 같은 중간생성물과 쉽게 축합하여 저분자 및 나아가 고분자의 착색화합물 형성에 관여하는 듯 하다고 하였다. 그러나 고분자의 카라멜 색소들의 구조는 아직 충분히 밝혀지지 않고 있다.

한편 당류 분자는 단지 가열에 의해 분열반응만을 행하는

것은 아니며 transglycosidation 및 중합에 의하여 oligomer를 형성하는 것으로 알려지고 있다(13). Hiroshi 등(15)은 glucose를 촉매가 없는 상태에서 150°C에서 가열 시 가열에 의한 중합으로 kojibiose, sophorose, nigerose, laminaribiose, maltose, cellobiose, isomaltose, gentiobiose, 1,6-anhydroglucose 등의 형성을 보고하였다.

한편 여러 당류의 갈색색소 형성에 있어서의 차이는 Buera 등(12)에 의하면 카라멜화 반응이 일어나려면 당의 hemiacetal ring이 깨어져야 하는데 D-glucose와 D-xylose가 D-fructose보다 안정한 pyranose 구조이므로 이들은 D-fructose보다 느린 색소형성 속도를 나타내는 것이라고 하였다. 한편 이당류인 sucrose는 카라멜화 반응 과정 중 생성된 proton에 의해 fructose와 glucose로 가수분해되며 형성된 fructose는 카라멜화 반응을 촉진시킨다.

pH의 변화

1.71 M fructose, glucose, sucrose 용액을 150°C, 170°C, 200°C에서 각각 가열 시 반응시간에 따른 카라멜 수용액의 pH의 변화는 Table 3과 같다. 150°C에서는 180분간 가열 시 fructose 용액은 반응초기 pH 6.13에서 pH 3.84로, sucrose 용액은 pH 3.96으로, glucose 용액은 pH 4.20으로 감소하였다. 170°C에서는 120분간 가열 시 fructose 용액은 반응초기 pH 6.13에서 pH 3.42로, sucrose 용액은 pH 3.34로, glucose는 3.75로

Table 3. Changes of pH on heated sugar solutions at various temperatures for different heating time

Temp.	Sugars	Heating time (min) ¹⁾						
		0	15	30	45	60	90	120
150°C	Fructose	6.13	5.92	5.66	5.45	5.35	4.31	3.85
	Glucose	6.14	5.70	5.69	5.56	5.57	5.06	4.97
	Sucrose	6.12	5.82	5.74	5.97	5.84	5.26	4.50
170°C	Fructose	6.13	5.30	5.26	5.21	3.86	3.52	3.42
	Glucose	6.14	5.84	5.78	5.75	5.10	4.04	3.75
	Sucrose	6.12	5.89	5.88	5.78	4.60	3.90	3.34
200°C	Fructose	6.13	5.26	4.13	3.40	3.32	-	-
	Glucose	6.14	5.55	4.30	3.50	3.50	-	-
	Sucrose	6.12	5.61	4.19	3.46	3.33	-	-

¹⁾Sugar solutions are heated at 150°C for 3 hrs, at 170°C for 120 min and at 200°C for 60 min, respectively.

감소하였으며, 200°C에서는 60분 가열시 fructose 용액은 반응초기 pH 6.13에서 pH는 3.32로, sucrose 용액은 pH 3.33으로, glucose 용액은 pH 3.50으로 감소하였다. 이로부터 세 종류의 당류의 카라멜 수용액의 pH는 가열온도가 높고 반응시간이 지남에 따라 낮았으며, fructose > sucrose > glucose 카라멜 수용액 순으로 pH가 감소하였다.

Kroh(2)는 당의 가열분해 과정을 포함하는 카라멜화 반응은 proton을 방출하면서 진행하므로 카라멜화 반응을 진행하는 용액의 pH는 시간에 따라 저하하며, pH는 4~5에 이른다고 하였다. 한편 Hiroshi(16)는 촉매가 없이 진행하는 sucrose의 열 분해과정은 proton에 의해 자가 촉매되는 반응으로서 0.5 M sucrose 수용액의 pH는 90°C에서 70분간 가열시 levulinic acid, 2-furoic acid 및 3-hydroxypropanoic acid와 그 밖에 ethyl lactate, 2-furaldehyde, maltol 등의 형성으로 pH가 3.93에 달하였으며, 150°C 이상에서 가열한 sucrose 용액은 더 많은 물질을 생성한다고 하였다.

환원성의 변화

카라멜 수용액의 환원성을 알아보기 위하여 ferric thiocyanate 방법(9)에 의해 700 nm에서 흡광도를 측정한 결과는 Fig. 1과 같다.

150°C에서 180분간 가열시 반응시간이 지남에 따라 fructose의 흡광도는 0.08에서 0.19로, glucose는 0.03에서 0.07로, sucrose는 0.04에서 0.20으로 증가하여 전반적으로 fructose > sucrose > glucose 카라멜 수용액의 순서로 흡광도가 증가하였으며, 세 당류들 사이에 유의적인 차이를 나타내었다($p < 0.001$). 이와 같은 경향은 170°C에서도 같은 경향을 나타내었다. 한편 200°C에서는 60분간 가열시 fructose의 흡광도는 0.08에서 0.7로, glucose는 0.03에서 0.31로, sucrose는 0.04에서 0.82로 증가하였는데, sucrose > fructose > glucose 카라멜 수용액의 순서로 나타났다. 이는 당용액의 종류에 따라 형성된 카라멜 생성물의 차이에 기인하는 것으로 생각되어진다. 그러나 세 당들간의 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 이로부터 각 온도에서 반응 후기에 형성된 카라멜 생성물이 환원성이 큰 것으로 나타났다.

카라멜 수용액의 환원성은 탈수 및 축합에 의해 형성된 카라멜 생성물들이 reductones을 포함하므로 reductones와 관련이 있는 것으로 생각되어진다(3). 한편 촉매가 없는 상태에서 진행한 카라멜화 반응으로부터 얻은 고분자의 카라멜 생성물은 caramelan, caramelen, caramelin의 세종류의 성분을 포함하며 이들 세 성분은 Fehling 용액을 환원함으로써 환원성을 갖는 것으로 보고 되었으나 그들의 구조는 밝혀지지 않고 있다(1).

PPO에 대한 저해효과

사과로부터 추출한 PPO 조효소액의 catechol 산화에 대한 카라멜 수용액의 저해효과는 Fig. 2와 같다. 150°C에서는 60분동안 가열과정 중 세 당류의 카라멜 수용액들은 PPO 활성

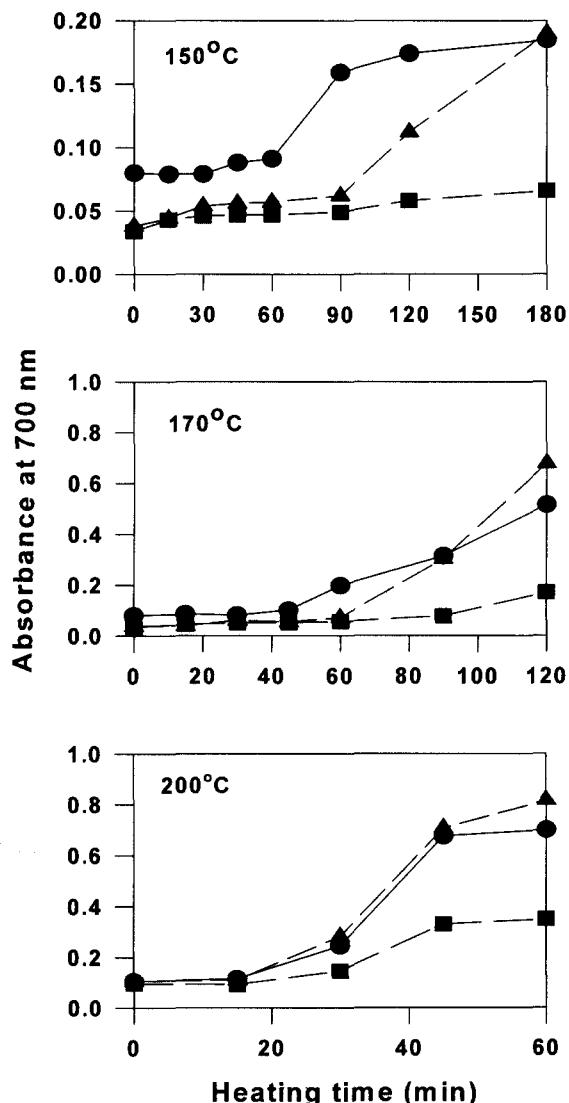


Fig. 1. Changes in reducing power of heated sugar solutions at various temperatures for different heating time.
—●— Fructose, —■— Glucose, —▲— Sucrose.

을 5.8~10.2% 감소시켰으나 180분 후에는 fructose와 sucrose 카라멜 수용액은 각각 약 22.5%, glucose 카라멜 수용액은 14.5% 감소시켜, PPO 조효소액에 대한 저해효과는 fructose > sucrose > glucose 카라멜 수용액 순서로 증가하였다. 170°C에서는 45분 가열시 세 당류의 카라멜 수용액들은 PPO 활성을 8.7~9.8% 정도 감소시켰으나 120분 후에는 sucrose 카라멜 수용액은 32.4%, fructose 카라멜 수용액은 31.4%, glucose 카라멜 수용액은 23.1% 감소시켜 PPO 조효소액에 대한 저해효과는 150°C에서와 같은 순서로 증가하였다. 200°C에서는 30분동안 가열한 세 당류의 카라멜 생성물들은 PPO 활성을 8.5~13.5% 이상 감소시켰으나 60분 후에는 PPO 활성을 sucrose 카라멜 수용액은 34.6%, fructose 카라멜 수용액은 25%, 그리고 glucose 카라멜 수용액은 13.2% 감소시켰다. 그리고 PPO 조효소액에 대한 저해효과는 150°C에서와 같

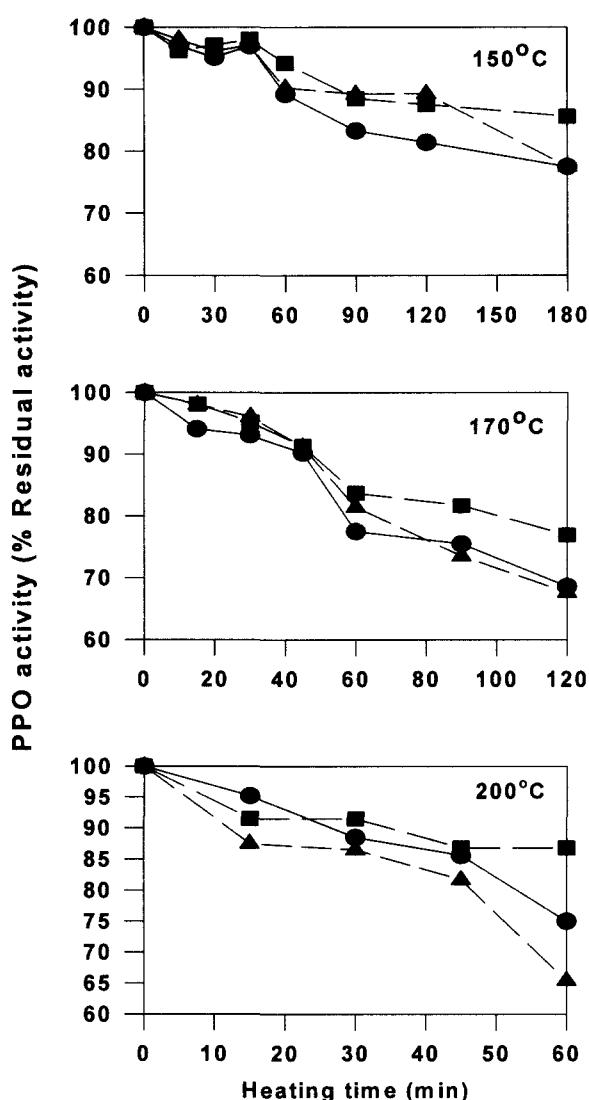


Fig. 2. Inhibitory effects of caramelization products from heated sugar solutions on PPO at various temperatures for different heating time.

●—Fructose, ■—Glucose, ▲—Sucrose.

은 순서로 증가하였다. 이로부터 당류의 가열온도와 시간이 증가함에 따라서 카라멜 수용액의 PPO 활성을 대한 저해효과는 증가하는 것으로 나타났으나 세 당류간에 유의적인 차이는 나타나지 않았다.

Nicoli 등(6)은 90°C에서 15시간 가열한 glucose 용액이 2시간 가열한 용액보다 PPO에 대한 저해효과가 높았다고 하였다. 한편 Lee와 Lee(17)는 200°C에서 90분간 가열한 sucrose 카라멜 수용액을 ultrafiltration에 의해 MW 1,000이하, MW 1000~3000, MW 3000이상의 세 분획으로 분획하였는데 MW 1000~3000 fraction의 mushroom PPO(Sigma Chemical Co.)에 대한 저해활성이 가장 크다고 하였다. 이로부터 카라멜 수용액의 PPO에 대한 저해효과는 당류의 가열에 의한 초기 생성물보다는 후반부에 형성된 갈변정도가 큰 생성물에 의한 것으로 생각되어진다.

일반적으로 비효소적 갈색화 반응생성물의 항갈색화작용은 그들의 항산화성에 기인하는데 항산화성은 이들 성분의 radical 제거능력, 산소흡수능력 및 환원성 등과 관련이 있는 것으로 보고되었다(7). 특히 비효소적 갈색화 반응 생성물의 항산화성과 환원성과의 관련성에 대한 연구가 최근에 보고되었다(18,19). 따라서 reductones와 같은 환원성을 갖는 카라멜 생성물이 PPO에 의해 생성된 산화중간 생성물인 quinone을 diphenol로 환원시키거나 혹은 PPO 효소 내 Cu⁺⁺를 Cu⁺로 환원시킴으로서 PPO 활성을 저하시켜 항갈색화 작용을 하는 것으로 생각되어진다(20).

이상의 결과로부터 PPO 활성을 대하여 저해활성을 갖는 카라멜 생성물이 과실 및 채소의 갈변 억제에 천연 항갈색화제로서 사용될 수 있는지에 대한 연구가 필요하다고 생각된다.

요 약

Fructose, glucose, sucrose 용액에 촉매를 하지 않고 150°C, 170°C, 200°C에서 각각 가열하고 반응에 따른 카라멜 수용액의 색소형성, pH의 변화, 환원성 및 PPO에 대한 저해효과를 측정하고 이들 사이의 상관관계를 조사한 결과는 다음과 같다. 초기 카라멜화 생성물 및 갈색색소의 형성은 가열온도가 높고 시간이 길어짐에 따라서 증가하였으며, 세 당들간에는 fructose>sucrose>glucose 카라멜 수용액 순서로 증가하였으며($p<0.005$) 반면에 pH는 감소하였다. 특히 200°C에서 가열한 당용액들은 pH 3.32~3.50 범위를 나타내었다. 카라멜 수용액의 환원성 및 PPO에 대한 그들의 저해효과는 가열온도와 시간이 증가함에 따라서 각각 증가하였으며, 150°C와 170°C에서는 fructose>sucrose>glucose 카라멜 수용액 순서로 증가하였다($p<0.001$). 그러나 200°C에서는 초기단계에서는 fructose의 환원성이 가장 높았으나 후반부에서는 sucrose의 환원성이 크게 나타났는데 이는 형성된 CP의 차이에 기인된 것이라 생각된다. 카라멜 용액의 환원성은 reductones 화합물의 형성에 의한 것으로 생각되어진다. 또한 200°C에서 60분 가열한 sucrose 카라멜 수용액이 PPO활성을 34.6% 감소시켜 저해효과가 가장 높게 나타났다. 이로부터 카라멜 수용액의 PPO에 대한 저해효과는 카라멜 수용액의 환원성과 관련이 있는 것으로 생각되어진다.

문 헌

1. Schallenger, R.S. and Birch, G.C. : *Sugar Chemistry*. AVI Pub. Co. Inc., Westport, CT, p.169-178 (1975)
2. Kroh, L.W. : Caramelization in food and beverages. *J. Food Chem.*, **51**, 373-379 (1994)
3. Tomaszik, P., Palasinski, M. and Wiejak, S. : The thermal decomposition of carbohydrates. Part 1 : The decomposition of mono-, di- and oligosaccharides. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **47**, 203-270 (1989)
4. Rhee, C. and Kim, D.M. : Antioxidant activity of acetone extracts obtained from a caramelization-type browning re-

- action. *J. Food Sci.*, **40**, 460-462 (1975)
5. Choi, I.D. and Ahn, M.S. : A study on the reaction rate and the antioxidant effects of caramelization reaction mixtures. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **11**, 396-399 (1995)
 6. Nicoli, M.C., Elizalde, B.E., Pittotti, A. and Lerici, C.R. : Effect of sugars and Maillard reaction products on polyphenol oxidase and peroxidase activity in food. *J. Food Biochem.*, **15**, 169-184 (1991)
 7. Pittotti, A., Elizalde, B.E. and Anese, M. : Effect of caramelization and Maillard reaction products on peroxidase activity. *J. Food Biochem.*, **18**, 445-457 (1995)
 8. Lerici, C.R., Barbanti, D., Manzano, M. and Cherubin, S. : Early indicators of changes in foods due to enzymatic or nonenzymatic browning reactions. *Lebensm. Wiss. Tehnol.*, **23**, 289-294 (1990)
 9. Oyaizu, M. : Studies on products of browning reaction antioxidant activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. *Jpn. J. Nutr.*, **44**, 307-309 (1986)
 10. Oszmianski, J. and Lee, C.Y. : Inhibition of polyphenol oxidase activity and browning by honey. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1892-1895 (1990)
 11. Chung, Y.H., Lee, K.O., Kim, C.E. and Kim, S.H. : *Statistics and data analysis for non-statisticians: Using windows sas*. Sung-Min Publishing Co., Kwangju, p.357-398 (1998)
 12. Buera, M.P., Chirife, J. and Rensnik, S.L. and Lozano, R.D. : Nonenzymatic browning on liquid model system of high water activity : Kinetics of changes due to caramelization of various single sugars. *J. Food Sci.*, **52**, 1059-1073 (1987)
 13. Homoki-Farkas, P Orsi, F. and Kroh, L.W. : Methylglyoxal determination from different carbohydrates during heat processing. *J. Food Chem.*, **59**, 157-163 (1997)
 14. Hirayama, T., Yamada, N., Nohara, M. and Fukui, S. : The existence of the 1,2-dicarbonyl compounds glyoxal, methyl glyoxal and diacetyl in autoxidised edible oils. *J. Sci. Food Agric.*, **35**, 1357-1362 (1994)
 15. Hiroshi, S. and Hiroshi, E. : The degradation of sugars. I. Thermal polymerization of glucose. *J. Food Sci.*, **31**, 561-565 (1966)
 16. Hiroshi, I. : The formation of maltol and isomaltol through degradation of sucrose. *Agr. Biol. Chem.*, **41**, 1307-1308 (1977)
 17. Lee, G.C. and Lee, C.Y. : Inhibitory effect of caramelization products on enzymic browning. *J. Food Chem.*, **60**, 231-235 (1997)
 18. Yang, J.H., Mau, J.L., Ko, P.T. and Huang, L.C. : Antioxidant properties of fermented soybean broth. *J. Food Chem.*, **71**, 249-254 (2000)
 19. Hwang, J.Y. and Shue, Y.S. : Antioxidant activity of roasted and defatted peanut kernels. *Food Research International*, **34**, 639-647 (2001)
 20. Eskin, N.A.M. : *Biochemistry of Foods*. 2nd ed., Academic Press, Inc., NY, USA, p.401-432 (1990)

(2001년 8월 10일 접수)