

찰옥수수의 전자공여작용과 페놀성화합물, Tocopherols 및 Carotenoids의 함량

서영호 · 김인종 · 이안수 · 민황기
강원도농업기술원 홍천옥수수시험장

Electron Donating Ability and Contents of Phenolic Compounds, Tocopherols and Carotenoids in Waxy Corn (*Zea mays* L.)

Young-Ho Seo, In-Jong Kim, An-Soo Yie and Hwang-Kee Min

Hongcheon Maize Experiment Station, Kangwon-do Agricultural Research and Extension Services

Abstract

The antioxidative activity measured by electron donating ability was investigated for the breeding of the highest antioxidative waxy corn (*Zea mays* L.) and the research for the most effective antioxidant in waxy corn. The electron donating ability was 15.5~65.0%. The contents of phenolic compounds and tocopherols and the absorbance at 450 nm were 102.3~323.5 µg/mL, 15.6~144.2 µg/mL and 0.047~0.206, respectively. The mean values of electron donating ability and contents of phenolic compounds and tocopherols of four black waxy corn were comparatively high, that is, 48.7%, 267.0 µg/mL and 87.0 µg/mL, respectively. The electron donating ability was significantly correlated with the level of phenolic compounds and tocopherols but not with the content of carotenoids.

Key words: waxy corn (*Zea mays* L.), electron donating ability, phenolic compounds, tocopherols, carotenoids

서 론

옥수수 기름은 linoleic acid와 같은 불포화지방산의 함량이 높고, stearic acid와 같은 포화지방산의 함량이 낮다⁽¹⁾. 옥수수 기름은 불포화도가 높지만 불안정한 linolenic acid를 소량 함유하고 반면에 천연 항산화제를 비교적 많이 함유하기 때문에 비교적 안정하다⁽²⁾.

가공, 저장 중에 일어나는 지방질의 산화는 악취와 필수지방산, 지용성비타민의 손실을 일으켜 식품의 품질을 저하시키고, alcohol류, aldehyde류, ketone류 등 산화생성물들은 생체내에서 DNA 손상, 암 유발, 세포 노화와 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 또한 생체내에서 에너지 공급을 위해 끊임없이 일어나는 산화작용 과정 중 상당량의 free radical이 생성되며, 이는 생체내 제거기작에 의해 대부분 소멸되나 생성과 소멸의 균형이 깨질 때 각종 질환이 나타난다. 즉, 류마티스성 관절염, 세균성이나 바이러스성 감염, 심

장병, 파킨스씨병, Alzheimer's disease, 암 등이 유발된다고 알려져 있다⁽³⁾. 따라서 최근 산화반응을 억제하는 항산화물질에 대한 연구가 활발하다. 천연물 중 항산화성 물질로는 ascorbic acid, tocopherol, carotenoids, flavonoids, maillard 반응 생성물, 아미노산, 펩티드, 단백질, phospholipids 등이 있다⁽⁴⁻⁵⁾. 김 등⁽⁶⁾은 옥수수에 함유된 항산화성 물질로는 tocopherol, carotene, chlorogenic acid, quercetin 등이 있다고 하였는데, 우리나라의 식용 옥수수에 함유된 항산화성 물질을 실제 분석한 자료는 아직 부족하다.

이에 본 연구에서는 항산화 활성이 높은 찰옥수수를 육종하고, 옥수수의 항산화 활성에 가장 큰 효과를 나타내는 물질을 추적하고자, 찰옥수수 자식계통과 재래종의 항산화활성을 측정하고 페놀성화합물, tocopherols, carotenoids의 함량을 측정하였다.

재료 및 방법

시료

강원도농업기술원 홍천옥수수시험장 포장에서

Corresponding author: Young-Ho Seo, Hongcheon Maize Experiment Station, Kangwon-do Agricultural Research and Extension Services, Hongcheon 250-820, Korea

1997년에 옥수수 표준재배법에 따라 재배하고, 교배하여 수확한 옥수수 종실을 본 연구에 공시하였다. Przybylski 등⁽⁷⁾은 여러 용매 가운데 methanol로 추출했을 때 가장 항산화 활성이 높다고 하여, 본 실험에서도 methanol 추출액의 항산화 활성을 측정하였으며 이와 관련된 성분으로 페놀성화합물과 tocopherols, carotenoids의 함량을 분석하였다.

항산화 활성 측정

항산화 활성은 Blois⁽⁸⁾와 강 등⁽⁹⁾의 방법을 변형하여 전자공여능(electron donating ability)을 측정하였다. 즉, 마쇄시료 1 g을 10 mL methanol로 추출하고 추출액 0.2 mL에 1×10^{-4} M 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) 용액(methanol에 용해) 2.8 mL를 가한 후 10초간 진탕한 다음 10분간 반응시켜 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. 전자공여능은 시료첨가구와 비첨가구의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다.

페놀성화합물 함량 측정

페놀성화합물은 Rhee 등⁽¹⁰⁾과 김 등⁽¹¹⁾의 방법에 준하여 측정하였다. 즉, methanol 추출액 50 μ L에 2% Na_2CO_3 2.0 mL를 넣고 충분히 혼합한 2분후에 2 N Folin-Ciocalteu's reagent 0.2 mL를 넣어 상온에서 30분 방치한 후 750nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로 chlorogenic acid를 사용하여 페놀성화합물의 함량을 측정하였다.

Tocopherols 함량 측정

Tocopherols 함량은 Tsen⁽¹²⁾의 방법을 응용하여 측정하였다. Methanol 추출액 0.2 mL에 0.5 mL 6.0×10^{-3} M bathophenanthroline (ethanol에 용해)와 ethanol 3.3 mL를 넣고 수초간 흔들었다. 0.5 mL 1×10^{-3} M ferric chloride (ethanol에 용해)를 넣고 15초후에 0.5 mL 4×10^{-2} M H_3PO_4 (ethanol에 용해)를 넣은 다음 534 nm에서 흡광도를 측정하였다.

Carotenoids 함량 측정

Carotenoids 함량은 methanol 추출액을 450 nm에서 흡광도를 측정하여 그 함량을 측정하였다⁽¹³⁾.

결과 및 고찰

전자공여능에 의한 항산화 활성

항산화물질은 free radical에 전자나 수소를 공여하여 복합체를 만든다. DPPH는 항산화물질로부터 전자

나 수소를 받아 불가역적으로 안정한 분자를 형성하므로, 전자공여능으로부터 항산화 활성을 추정할 수 있다⁽⁶⁾.

찰옥수수 자식계통과 재래종의 전자공여능에 의한 항산화 활성은 Table 1과 같이 15.5~65.0 (31.4 ± 10.3) %로 변이폭이 컸다. 보은재래, KW12, KLP40, 화천재래가 각각 65.0, 55.1, 54.1, 48.7%로 항산화활성이 비교적 높았다. 특히 검정찰옥수수(익산재래, 보은재래, 화천재래, 상주재래)의 항산화활성은 평균 48.7%로 상당히 높았다.

최와 오⁽¹⁴⁾에 의하면 현미색이 흑색 및 흑자색을 띠는 유색미는 주로 안토시아닌계 색소가 다량 포함되어 있으며, 흑미가 적미보다 항산화성이 매우 높고, 항산화성 색소성분으로 cyanidin-3-O- β -D-glucoside가 동정되었다. 검정콩의 색소는 cyanidin-3-glucoside, delphinidin-3-glucoside, pelargonidin-3-glucoside로 추정되었다⁽¹⁵⁾.

한편, 일반적으로 항산화제로 많이 쓰이는 BHT (2, 6-di-tert-butyl-4-methylphenol)의 항산화 활성을 측정 한 결과 0.5 mM일 때 17.6%, 1 mM일 때 31.6%였다. 페놀성화합물의 하나인 chlorogenic acid의 경우에는 0.1 mM과 0.5 mM일 때 각각 29.8%와 86.7%였다.

페놀성화합물 함량

찰옥수수의 페놀성화합물 함량은 102.3~323.5 (181.4 ± 51.2) μ g/mL 범위로 항산화활성과 마찬가지로 차이가 컸다(Table 1). 함량이 비교적 많은 계통은 보은재래, KW12, 상주재래, KLP40로 각각 323.5 μ g/mL, 307.8 μ g/mL, 299.8 μ g/mL, 286.2 μ g/mL였다. 검정찰옥수수는 페놀성화합물 함량도 평균 267.0 μ g/mL로 상당히 높았다. 따라서 검정찰옥수수에 포함된 anthocyanins이나 다른 flavonoids 계통의 색소가 항산화 활성에 효과를 나타내는 것으로 추정된다. Ghiselli 등⁽¹⁶⁾은 페놀성화합물 중에서 anthocyanin이 활성 산소 소거, 지단백 산화 억제, 혈소판 응고 억제 효과가 가장 크다고 하였다.

강 등⁽⁹⁾은 hydroxybenzoic acids, hydroxycinnamic acids, flavonoids, phenolic acids 등 여러 페놀성화합물의 전자공여능을 조사한 결과 gallic acid, hydrocaffeic acid, (+)catechin, chlorogenic acid가 가장 높은 전자공여능을 보였다고 하였다. Rhee 등⁽¹⁰⁾은 종실중 페놀성화합물 가운데 flavonoids와 phenolic acids가 가장 중요한 항산화물질인 것으로 추정된 바 있다.

한편, Camire와 Dougherty⁽¹⁷⁾는 옥수수 스킨을 상온에서 12주 저장할 때 BHT, cinnamic acid, vanillin과 같은 페놀성화합물의 첨가로 무처리보다 peroxide 값

Table 1. Electron donating ability (EDA), contents of phenolic compounds and tocopherols and absorbance at 450 nm in waxy corn

	EDA (%)	Phenolic compounds (µg/mL)	Tocopherols (µg/mL)	A ₄₅₀
KW1	33.5±2.1 ¹⁾	186.2±3.3	60.7±1.7	0.057±0.008
KW3	40.0±3.7	186.8±11.3	74.1±3.0	0.058±0.027
KW5	29.1±1.7	160.0±6.8	49.4±0.5	0.206±0.004
KW6	25.7±0.8	145.0±20.3	43.2±0.3	0.048±0.034
KW7	42.2±2.6	213.8±15.6	84.3±2.3	0.065±0.002
KW8	27.6±0.5	157.0±16.5	51.3±1.8	0.058±0.010
KW9	35.6±1.2	198.3±14.9	68.0±0.7	0.055±0.010
KW10	25.1±0.3	152.9±7.9	46.9±0.5	0.063±0.007
KW11	23.5±3.5	154.7±4.2	42.3±0.6	0.057±0.009
KW12	55.1±2.9	307.8±39.5	109.4±2.6	0.065±0.020
KW14	23.3±3.1	142.9±3.0	42.1±2.2	0.065±0.005
KW16	15.6±4.4	117.7±4.3	32.9±2.8	0.062±0.004
KW18	25.8±1.1	155.8±8.9	48.8±2.3	0.062±0.002
KW19	23.2±0.8	146.5±13.6	40.8±1.0	0.057±0.014
KW20	19.7±4.3	111.1±4.3	38.9±1.9	0.063±0.003
KW22	23.6±4.3	147.7±17.4	41.7±0.8	0.064±0.006
KW23	37.0±7.1	213.3±5.7	79.2±3.1	0.059±0.013
KW25	25.5±6.1	170.1±8.7	52.7±1.0	0.070±0.004
KW27	24.6±0.1	133.7±12.2	41.0±1.9	0.047±0.023
KW28	38.8±2.9	231.4±6.0	83.4±0.9	0.058±0.014
KW29	37.7±0.7	204.8±17.5	67.8±1.2	0.059±0.010
KLP1	27.5±0.5	153.1±4.6	51.3±0.7	0.061±0.004
KLP2	24.0±0.5	161.5±1.9	41.3±0.8	0.061±0.004
KLP9	26.9±4.2	177.1±6.5	50.6±1.1	0.067±0.007
KLP13	22.1±4.4	122.2±8.7	45.5±0.3	0.058±0.004
KLP14	28.9±1.3	177.7±3.7	52.1±2.4	0.052±0.017
KLP15	43.1±1.0	249.7±10.2	82.7±4.6	0.065±0.004
KLP18	32.2±1.0	225.3±6.0	52.0±1.6	0.061±0.013
KLP23	34.3±1.2	191.6±2.3	59.8±1.1	0.075±0.006
KLP24	31.1±2.3	158.4±11.2	54.2±0.5	0.060±0.030
KLP25	23.5±1.3	150.2±19.2	37.6±5.3	0.066±0.005
KLP28	15.5±4.6	102.3±16.6	15.6±1.9	0.063±0.006
KLP33	29.8±0.8	184.8±6.2	39.9±0.8	0.072±0.015
KLP37	28.0±1.5	152.7±4.7	42.6±1.1	0.071±0.015
KLP38	25.5±0.9	152.7±4.2	42.5±0.9	0.079±0.016
KLP39	25.1±2.0	140.1±13.8	39.3±0.3	0.067±0.004
KLP40	54.1±3.3	286.2±21.6	105.7±1.2	0.070±0.003
KLP41	28.1±1.1	156.4±1.5	48.9±1.9	0.067±0.010
Iksan	34.4±0.7	201.4±9.0	53.2±1.0	0.086±0.007
Goseong	25.5±0.4	144.9±10.4	41.6±1.3	0.070±0.012
Boeun	65.0±4.4	323.5±14.5	144.2±1.4	0.119±0.002
Pyoungchang	29.6±2.0	191.4±4.3	38.3±0.8	0.076±0.015
Hwacheon	48.7±5.8	243.3±12.1	75.5±2.3	0.094±0.007
Sangju	46.5±1.9	299.8±4.4	75.0±4.5	0.077±0.009

¹⁾Mean ± SD (n=3).

과 conjugated diene 값이 낮아졌음을 보고하였다. 즉 페놀성화합물을 처리하여 옥수수의 지질 안정성을 높였다.

Tocopherols의 함량

분석된 찰옥수수의 tocopherols 함량은 15.6~144.2 (56.6±23.1) µg/mL였으며, 비교적 많은 계통은 보은

재래, KW12, KLP40, KW7으로 각각 144.2, 109.4, 105.7, 84.3 µg/mL였다(Table 1). 검정찰옥수수는 tocopherols 함량에 있어서도 평균 87.0 µg/mL로 상당히 높았다.

Syväoja 등⁽¹⁸⁾은 옥수수 기름중 tocopherols의 함량은 108.65 mg/100 g으로 아마인유(58.62 mg/100 g), 올리브유(13.25 mg/100 g), 야자유(27.24 mg/100 g), 땅콩

기름(13.59 mg/100 g), 평지기름(68.67 mg/100 g)보다 높고, 대부분(69%)은 γ -tocopherol 형태로 존재하며 24%는 α -tocopherol로 존재한다고 하였다. 또한 α -tocopherol 당량으로는 34.09 mg/100 g으로 대두유의 17.28 mg/100 g보다 2배 가까이 된다고 하였다. Dugan과 Kraybill⁽¹⁹⁾에 의하면 항산화제로서의 효과는 δ -tocopherol이 가장 크고 다음은 γ -형 > β -형 > α -형 순이며, Yamauchi와 Matsushita⁽²⁰⁾는 일중항 산소 소거효과는 α -형이 γ -형이나 δ -형보다 100 : 69 : 38의 비율로 크다고 하였다.

Carotenoids의 함량

대부분의 carotenoids는 450 nm 파장에서 높은 extinction 계수($E \approx 140,000/M \cdot cm$)로 흡수하므로, 450 nm에서의 흡광도를 측정하여 그 함량을 대략 추정할 수 있다⁽¹³⁾. A_{450} 의 값은 0.047~0.206 (0.069 \pm 0.024)였다 (Table 1). 분석한 시료는 대부분 흰찰옥수수이며, 검정찰옥수수 4종과 연한 노란색을 띠는 1종(KW5)을 공시하였다. Poneleit⁽²¹⁾에 의하면 옥수수의 carotenoids는 주로 낱알 색깔이 노란 옥수수에서 검출되며 흰옥수수에서는 그 함량이 매우 적었다.

낱알 색깔이 연한 노란색인 KW5의 흡광도가 가장 높았으나(0.206), 페놀성화합물과 tocopherols의 함량이 평균 이하였고, 항산화 활성도 평균 이하였다. 비록 분석시료 중 노란색을 띤 옥수수가 1종밖에 안되었으나, 찰옥수수에서는 carotenoids가 항산화 활성에 미치는 영향이 적을 것으로 추정되었다.

항산화 활성과 관련성분간의 상관관계

항산화 활성과 페놀성화합물, tocopherols의 함량과는 고도의 상관관계가 있었으나, carotenoids와는 유의성이 없었다(Table 2). Prior 등⁽²²⁾은 *Vaccinium* 종들의 항산화 활성과 anthocyanin이나 총 페놀성화합물 함량 사이에는 상관관계가 높다고 하였다. 낱알 색깔이 주로 노란 마치종 종실용옥수수에서는 찰옥수수와 다른 결과를 얻을 수 있겠으나, 찰옥수수에서는 페놀성화합물과 tocopherols이 항산화 활성에 주된 역할을 하

는 것으로 추정되었다.

요 약

항산화활성이 높은 찰옥수수를 육종하고, 옥수수의 항산화활성에 가장 큰 효과를 나타내는 물질을 추적하고자, 찰옥수수 자식계통과 재래종의 항산화활성을 측정하고 페놀성화합물, tocopherols, carotenoids의 함량을 측정하였다. 전자공여능에 의한 항산화활성은 15.5~65.0%였고, 페놀성화합물은 102.3~323.5 $\mu g/mL$ 였으며, tocopherols는 15.6~144.2 $\mu g/mL$ 였고, A_{450} 의 값은 0.047~0.206였다. 4종의 검정찰옥수수는 항산화활성이 48.7%, 페놀성화합물은 267.0 $\mu g/mL$, tocopherols는 87.0 $\mu g/mL$ 로 상당히 높았다. 항산화활성과 페놀성화합물, tocopherols의 함량과는 고도의 상관관계가 있었으나 carotenoids와는 유의성이 없었다.

문 헌

1. Seo, Y.H., Kim, I.J., Yie, A.S., Rhee, H.I., Kim, S.L. and Min H.K.: Composition of fatty acid and sterol and content of unsaponifiables in maize kernels (in Korean). *RDA J. Crop Sci.*, **40**(2), 212-219(1998)
2. Weber, E.J.: Variation in corn (*Zea mays* L.) for fatty acid compositions of triglycerides and phospholipids. *Biochem. Genet.*, **21**, 1-13 (1983)
3. Aruoma, O.I.: Free radicals, oxidative stress, and antioxidants in human health and disease. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **75**, 199-212 (1998)
4. Shin, D.H.: The trend and direction of natural antioxidants research (in Korean). *Food Science and Industry*, **30**(1), 14-21 (1997)
5. Hahm, T.S., King, D.L. and Min, D.B.: Food antioxidants. *Foods and Biotechnology*, **2**, 1-18 (1993)
6. Kim, S.L., Choi, B.H., Park, S.U. and Moon, H.G.: Funtional ingredients of maize and their variation (in Korean). *Korean J. Crop Sci.*, **41**(Special Issue), 46-68 (1996)
7. Przybylski, R., Lee, Y.C. and Eskin, N.A.M.: Antioxidant and radical scavenging activities of buckwheat seed components. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **75**, 1595-1601 (1998)
8. Blois, M.S.: Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, **4617**, 1199-1200 (1958)
9. Kang, Y.H., Park, Y.K. and Lee, G.D.: The nitrite scavenging and electron donating ability of phenolic compounds (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**, 232-239 (1996)
10. Rhee, K.S., Ziprin, Y.A. and Rhee, K.C.: Antioxidant activity of methanolic extracts of various oilseed protein ingredients. *J. Food Sci.*, **46**, 75-77 (1981)
11. Kim, Y.J., Kim, C.K. and Kwon, Y.J.: Isolation of antioxidative components of *Perillae semen* (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **29**, 38-43 (1997)

Table 2. Correlation coefficients among electron donating ability, contents of phenolic compounds and tocopherols and absorbance at 450 nm in waxy corn

	Electron donating ability	Phenolic compounds	Tocopherols
Phenolic compounds	0.95**		
Tocopherols	0.95**	0.90**	
A_{450}	0.23	0.19	0.18

** : Significant at 1% level.

12. Tsen, C.C.: An improved spectrophotometric method for the determination of tocopherols using 4,7-diphenyl-1, 10-phenanthroline. *Anal. Chem.*, **33**, 849-851 (1961)
13. Handelman, G.J.: Carotenoids as scavengers of active oxygen species. In *Handbook of Antioxidants*, E. Cadenas and L. Packer (Ed.), Marcel Dekker, New York, p.259-314 (1994)
14. Choi, H.C. and Oh, S.K.: Diversity and function of pigments in colored rice (in Korean). *Korean J. Crop Sci.*, **41**(Special Issue), 1-9 (1996)
15. Kim, Y.H., Yun, H.T., Park, K.Y. and Kim, S.D.: Extraction and separation of anthocyanin in black soybean (in Korean). *RDA J. Crop Sci.*, **39**(2), 35-38 (1997)
16. Ghiselli, A., Nardini, M., Baldi, A. and Scaccini, C.: Antioxidant activity of different phenolic fractions separated from an Italian red wine. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 361-367 (1998)
17. Camire, M.E. and Dougherty, M.P.: Added phenolic compounds enhance lipid stability in extruded corn. *J. Food Sci.*, **63**, 516-518 (1998)
18. Syväoja, E.L., Piironen, V., Varo, P., Koivistoinen, P. and Salminen, K.: Tocopherols and tocotrienols in Finnish foods: oils and fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 328-329 (1986)
19. Dugan, L.R., Jr. and Kraybill, H.R.: Tocopherols as carry through antioxidants. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 527-528 (1956)
20. Yamauchi, R. and Matsushita, S.: Quenching effect of tocopherols on the methyl linoleate photooxidation and their oxidation products. *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 1425-1430 (1977)
21. Poneleit, C.G.: Breeding white endosperm corn. In *Specialty corns*, A.R. Hallauer (Ed.), CRC Press, Boca Raton, p.225-262 (1994)
22. Prior, R.L., Cao, G., Martin, A., Sofic, E., McEwen, J., O'Brien, C., Lischner, N., Ehlenfeldt, M., Kalt, W., Krewer, G. and Mainland, C.M.: Antioxidant capacity as influenced by total phenolic and anthocyanin content, maturity, and variety of *Vaccinium* species. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 2686-2693 (1998)

(1998년 12월 11일 접수)