

도정부산물로부터 분리한 보리 폴리페놀 추출물의 항산화 효과

석호문 · 서미숙 · 김홍만 · 안명수¹ · 이영택^{2,*}

한국식품개발연구원, ¹성신여자대학교 식품영양학과, ²경원대학교 식품생물공학과

Antioxidative Activity of Barley Polyphenol Extract (BPE) Separated from Pearling By-products

Ho-Moon Seog, Mi-Sook Seo, Heung-Man Kim,
Myung-Soo Ahn¹ and Young-Tack Lee^{2,*}

Korea Food Research Institute

¹Department of Food and Nutrition, Sungshin Women's University

²Department of Food and Bioengineering, Kyungwon University

Barley bran and germ fractions were collected during pearling process. Barley polyphenol extract (BPE) was separated from the pearling fractions, and its antioxidative activity was determined through linoleic acid model system and lipid autoxidation model using corn oil as a substrate. At 0.02% addition level, thiobarbituric acid (TBA) value of BPE from bran fraction III appeared to be similar to that of α -tocopherol, and bran fraction I and germ extract exhibited similar antioxidative activities to that of BHT. Peroxide value was measured to estimate antioxidative activity of BPE upon lipid autoxidation. As BPE concentration increased, higher antioxidative activity was observed compared to α -tocopherol and BHT until 10-15 day storage, whereas no effect was shown after 20-day storage. Relative antioxidant effectiveness (RAE) of 0.02~0.1% BPE from bran fraction I and germ were 128~135 and 126~133, respectively, and appeared to be higher than that of BHT (126), suggesting that these BPE fractions could be used as natural antioxidants.

Key words: barley bran, germ, polyphenol extract, antioxidative activity

서 론

최근 식생활의 서구화와 식품의 제조 및 가공기술의 발달로 장기저장식품 및 인스턴트 식품의 이용도가 현저히 증가하고 있으며 이를 위한 식품첨가물에 대한 관심도 높아지고 있다⁽¹⁻⁴⁾. 특히 식용유지를 함유하는 식품의 저장·가공시 유지의 자동산화에 의해 일어나는 식품의 변색 및 산패를 방지하거나 지연할 수 있는 기능을 가진 화합물로서 항산화제에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다.

지금까지 가장 널리 이용되고 있는 합성 항산화제는 butylated hydroxyanisole(BHA), butylated hydroxytoluene(BHT), tertiary butylhydroquinone(TBHQ) 등이 알려져 있으며⁽⁵⁾ 이들 합성 항산화제는 고농도로 투여시 간비대증⁽⁶⁾이나 발암효과 등의 유해한 증상들이 우려되므로 법적 최대 허용량을 0.02%로 규제하고 있다⁽⁷⁾. 따라서 천연 항산화제에 대한 관심이 고

조되고 있다⁽⁸⁾. 천연물 중에는 여러 종류의 항산화 효력을 갖는 물질들이 함유되어 있으며 그 대표적인 것이 참기름 중의 sesamol⁽⁹⁾, 면실유의 gossypol, 녹차⁽¹⁰⁾, 각종 식용식물의 polyphenol계 성분⁽¹¹⁾, flavonoid⁽¹²⁻¹⁴⁾ 및 oryzanol⁽¹⁵⁾등과, 대두^(16,17), 목화, 땅콩 등의 유지종자의 항산화 성분⁽¹⁸⁾, 귀리⁽¹⁹⁾, 탈지미강⁽²⁰⁾, chia 종자⁽²¹⁾의 항산화 물질이 알려져 있다. 뿐만 아니라 최근 들어 식용꽃잎의 항산화 활성도 보고⁽²²⁾되고 있는데 그 활성은 꽃잎에 함유되어 있는 폴리페놀 성분의 함량에 의존한다⁽²³⁾.

한편 보리의 경우에도 폴리페놀성 물질이 함유되어 있고 특히 이들 페놀성 화합물은 보리의 내부 배유조직 보다 껍질을 포함하는 외층부 및 배아부위에 더 많이 집적되어 있으며⁽²⁴⁾, 보리 폴리페놀 추출물이 우수한 항산화성 및 활성산소 소거능을 갖고 있다는 것이 알려져 있다⁽²⁵⁾.

따라서 본 연구에서는 보리를 식용으로 하기 위해 도정 등의 처리를 할 때 부산물로 얻어지는 맥강 및 배아획분으로부터 폴리페놀 추출물을 얻고 이들의 항산화성을 리놀산을 사용한 모델계 및 옥배유의 저장 중 산화안정성에 미치는 첨가효과를 BHT, α -tocopherol, 및 L-ascorbic acid 등의 항산화제와 비교 검토하여 보리 폴리페놀 추출물의 천연 항산화

*Corresponding author : Young-Tack Lee, Department of Food and Bioengineering, Kyungwon University, Seongnam 461-701, Korea
Tel: 82-31-750-5565
Fax: 82-31-750-5273
E-mail: ytleee@mail.kyungwon.ac.kr

Table 1. Physicochemical characteristics of corn oil used as a substrate

Specific gravity (25/25°C)	0.919
Refractive index (25°C)	1.4728
Moisture (%)	0.008
Unsaponifiable matters (%)	0.98
Acid value	0.084
Saponification	194.0
Iodine value	123.4
Lovibond color (5 ¹ / ₄ " cell)	10.0Y/1.8R
Cold test (hr)	76
Fatty acid composition (%)	
16 : 0	11.06
16 : 1	0.15
18 : 0	2.13
18 : 1	28.86
18 : 2	56.64
18 : 3	0.63
20 : 0	0.55

제로서의 이용 가능성을 모색하였다.

재료 및 방법

시료 및 시약

보리 도정부산물물은 2000년 전남 보성에서 생산된 쌀보리를 사용하여 정원산업(전남 보성)에서 연마기의 대수를 기준으로 각여지는 순서에 따라 ban I-bran III로 구분하여 얻었으며, 보리 배아 획분은 부산물로부터 풍력과 사별(16 mesh)에 의해 분리하였다. 기질로 사용한 유지는 영미산업(경기 용인)에서 생산된 항산화제가 첨가되지 않은 옥배유로서 그 이화학적 특성 및 지방산 조성은 Table 1과 같다. 표준시약인 linoleic acid, α -tocopherol 및 BHT는 Sigma사 제품을 사용하였고, 추출용매와 그 밖의 모든 시약은 특급시약을 사용하였다.

폴리페놀 추출물(BPE)의 조제

보리 도정부산물물로부터 폴리페놀 추출물은 Tamagawa 등⁽²⁶⁾의 방법에 따라 Fig. 1과 같이 조제하였다.

리놀산에 대한 항산화력 측정

BPE의 linoleic acid에 대한 항산화 효과는 Mitsuda 등⁽²⁷⁾의 방법에 의한 TBA(thiobarbituric acid) 측정법을 이용하여 측정하였다. 즉 linoleic acid를 0.03 M이 되도록 0.1 M phosphate buffer(pH 7.0)와 ethanol 혼합용매(4 : 1, v/v)에 첨가하여 기질용액을 조제하고, 기질용액 20 mL에 0.1 M phosphate buffer 19.3 mL와 시료용액을 0.02% 수준으로 첨가하여 40±1°C 항온기에서 96시간까지 진탕반응 시키면서 시료를 채취하여 경시적으로 TBA를 측정하였다. TBA가 측정은 시료 2 mL에 35% TCA(trichloroacetic acid)용액 1 mL와 0.75% TBA 시약 2.0 mL를 가하여 혼합한 후 끓는 수욕조에서 40분간 반응시킨 후 실온으로 냉각하고 acetic acid 1.0 mL와 chloroform 2.0 mL를 가해 3,000×g에서 5분간 원심분리한 다음 상

Defatted barley brans and germ fractions(1kg)

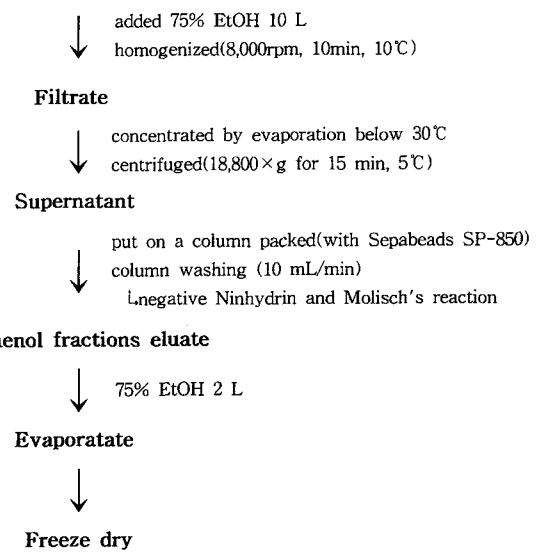


Fig. 1. Preparation of barley polyphenol extracts (BPE) separated from pearling by-products.

징액의 흡광도를 532 nm에서 측정하여 TBA값을 구하였다.

자동산화에 대한 항산화효과

BPE를 에탄올에 녹인 후 기질유지인 옥배유에 각각 0.02% 및 0.1% 농도로 첨가하였으며 대조구로는 일정량의 에탄올만을 첨가한 옥배유를 사용하였다. 또한 기존 항산화제와의 항산화력을 비교하기 위하여 BHT와 α -tocopherol을 법정 허용량인 0.02%씩 첨가하여 사용하였다. 이와 같이 제조된 각 시료들은 60±2°C로 35일간 저장하면서 과산화물가(peroxide value, POV)와 공액이중산가(conjugated diene value)의 변화를 측정하였다. 과산화물가는 AOCS Cd8-53법⁽²⁸⁾을 이용하여 meq/kg·oil로 나타내었으며, CDV는 AOCS Ti-64법⁽²⁸⁾에 따라 UV-VIS Spectrophotometer(DU 650, Beckman, USA)를 사용하여 233 nm에서 흡광도를 측정하였다.

BPE의 유지에 대한 상대적 항산화효과(relative antioxidant effectiveness, RAE)는 Ahn⁽²⁹⁾의 방법에 따라 산출하였다. 기질로 사용한 옥배유의 과산화물가가 40 meq/kg·oil에 도달하는 시간(day)을 유도기간(induction period, IP)으로 임의적으로 설정한 다음, 대조구의 유도기간에 대한 BPE가 첨가된 옥배유의 유도기간으로부터 다음 식에 따라 RAE를 산출하였다.

$$RAE = \frac{IS}{IC} \times 100$$

IC: Induction period of control

IS: Induction period of sample incubated with antioxidant

결과 및 고찰

리놀산에 대한 항산화력 검증

Linoleic acid(0.03 M)를 0.1 M phosphate buffer(pH 7.0)와 ethanol 혼합용매(4 : 1, v/v)에 첨가하여 조제한 기질용액을

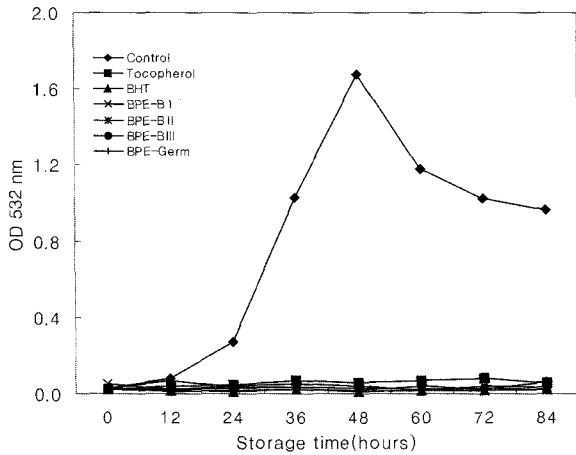


Fig. 2. Antioxidative activities of barley polyphenol extract (BPE) separated from bran and germ fractions.

40°C에서 96시간 동안 저장하면서 TBA가를 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. Bran III으로부터 분리한 BPE는 α -tocopherol 과 비슷한 항산화력을 나타내었으나 bran I, 배아 시료에서는 α -tocopherol 보다는 월등히 높은 항산화력을 나타내었고 BHT와는 거의 유사한 정도의 항산화 효과를 보여주었다. Kong 등⁽³⁰⁾은 신갈나무 잎을 용매분획별 추출물을 이용하여 linoleic acid 모델계에서 항산화력을 측정한 결과 0.02% 농도에서 헥산과 클로로포름 분획물이 합성 항산화제인 BHT와 유사한 정도의 항산화효과를 나타내었으며, Tamagawa 등⁽²⁵⁾은 대맥강 폴리페놀 추출물의 리놀산에 대한 항산화능을 TBA 법과 로단철법으로 측정하였는데 TBA법에 의한 평가에서는 대조구에 비하여 대맥강 폴리페놀 추출물 존재하에서 항산화효과는 약 75%정도 컸으며 그 항산화력은 BHA, BHT보다는 약간 적었지만 ascorbic acid나 tocopherol보다는 그 효과가 컸다고 보고하였으며, 로단철법에 의한 평가에서는 BHT와 ascorbic acid 보다는 낮았지만 BHA, tocopherol과 비교하여 그 효과가 우수함을 보고하였다.

유지의 자동산화에 대한 BPE의 항산화 효과

BPE의 유지에 대한 항산화 효과를 알아보기 위해 획분별 BPE를 각각 0.02% 옥배유에 가하여 60±2°C에서 35일간 저장하면서 일정 간격으로 과산화물가를 측정하여 항산화 효과를 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. 과산화물가의 변화는 저장 초기 10일에서 15일까지는 α -tocopherol과 BHT와 유사한 항산화력을 지니거나 보다 높은 항산화력을 보여 주었지만 저장 기간이 길어짐에 따라 낮은 항산화력을 나타내었다. 한편 BPE 첨가농도별로 과산화물가를 비교해 보면 초기에는 농도가 높을수록 항산화력이 높게 나타났으나 저장 20일 이후부터는 BPE 0.1% 첨가한 것이 0.02%를 첨가한 것보다 낮은 항산화력이 측정되었다.

또한 40 meq/kg · oil에 도달하는 기간을 유도기간으로 정하고 이에 따른 상대적 항산화 효과를 측정한 결과(Table 2), bran 획분의 경우 0.02% 첨가시 RAE값은 118~128로서 α -tocopherol의 112 보다는 더 높고 BHT의 126과는 대등한 항산화 효과를 나타내었다. 특히 bran I의 경우 0.1% 첨가구에

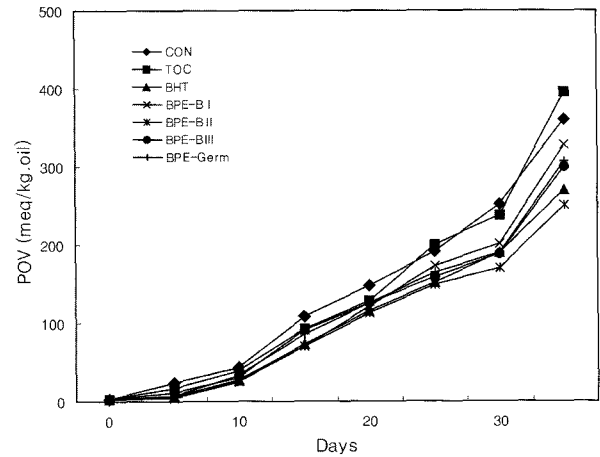


Fig. 3. Changes in peroxide values of the corn oil containing 0.02% of BPE from bran and germ fractions at 60 ± 2°C for 35 days.

Table 2. Induction period (IP) and relative antioxidant effectiveness (RAE) of the corn oil containing BPE from bran and germ fractions at 60 ± 2°C

Antioxidant ¹⁾	Added-conc.	IP (days)	RAE
Control	-	9.1	100
Tocopherol	0.02	10.2	112
BHT	0.02	11.5	126
BPE-B I	0.02	11.6	128
	0.10	12.3	135
BPE-B II	0.02	11.4	125
	0.10	11.8	130
BPE-B III	0.02	10.7	118
	0.10	11.1	122
BPE-Germ	0.02	11.0	121
	0.10	12.1	133

¹⁾BPE-B I~BPE-B III, barley polyphenol extract from bran fraction; BPE-Germ, barley polyphenol extract from germ fraction.

서는 유도기간 및 RAE값이 각각 12.3일 및 135로서 BHT보다 항산화 효과가 더욱 우수한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 Tamagawa 등의 보고⁽²⁵⁾와 일치하는 결과로서 리놀산 등 불포화지방산을 함유한 식품에 대해 우수한 항산화작용을 갖는 것으로 보아 이들 획분은 향후 천연 항산화제로서의 가능성이 있을 것으로 사료되었다.

요 약

보리 도정부산물인 맥강과 배아 획분으로부터 항산화 효능과 높은 상관관계가 있는 폴리페놀성 물질(barley polyphenol extract: BPE)을 분리하고 이들 획분을 linoleic acid를 사용한 모델계와 옥배유를 기질로 한 유지의 자동산화를 통하여 이들의 항산화 효과를 검토하였다. TBA가 측정결과 bran III의 BPE는 α -tocopherol과 유사한 값을 나타내었고, 다른 획분 특히 bran I과 배아 획분의 경우는 합성 항산화제인 BHT와 유사한 것으로 나타났다. 유지의 자동산화에 대한 BPE의 항산화효과를 과산화물가를 이용하여 측정한 결과 저장 초기 10

일에서 15일 까지는 첨가 농도가 높아짐에 따라 α -tocopherol 및 BHT와 유사하거나 다소 높은 항산화력을 나타내었으나 저장 20일 이후부터는 첨가농도에 따른 차이는 보이지 않았다. 또한 40 meq/kg·oil에 도달하는 기간을 유도기간으로 정하고 유도기간에 따른 상대적 항산화효과(RAE)를 측정할 결과 bran I과 배아 획분의 BPE를 0.02% 첨가시 RAE값은 각각 128 및 126이었고 0.1% 첨가시에는 135 및 133으로서 첨가량의 변화에 따른 차이는 나타나지 않았으나 BHT의 126 보다 높게 측정되어 이들 획분은 향후 천연 항산화제로서의 가능성이 시사되었다.

감사의 글

본 연구는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구비 지원으로 수행된 연구결과의 일부로 이에 감사드립니다.

문헌

- Lee, Y.J. The subject of lipid nutrition and improvement. *Food Sci. Ind.* 23: 13-30 (1990)
- Kim, D.H. Rancidity of Edible Oil. Korea University Press, Seoul (1994)
- Kinsella, J.E. Food lipids and fatty acid: Importance in food quality, nutrition, and health. *Food Technol.* 42: 124-144 (1988)
- Shahi, F. and Wanasundara, P. Phenolic antioxidants. *Crit. Rev. in Food Sci. Nutr.* 32: 67-103 (1992)
- Giese, J. Antioxidants: Tolls for preventing lipids oxidation. *Food Technol.* 50: 73-78 (1996)
- Omaye, S.T., Reddy, K.A. and Cross, C.E. Effect of butylated hydroxytoluene and other antioxidants in mouse lung metabolism. *J. Toxicol. Environ. Health* 56: 829-836 (1977)
- Kasuga, A., Aoyagi, Y. and Sugahara, T. Antioxidant activities of edible plants. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 35: 828-834 (1988)
- Shin, D.W. Research trends in natural antioxidants. *Food Sci. Ind.* 30: 14-21 (1997)
- Fukuda, Y., Osawa, T., Namiko, M. and Ozaki, T. Studies on antioxidative substances in sesame seed. *Agric. Biol. Chem.* 49: 301-306 (1985)
- Lee, Y.J. A Study on the antioxidative and antimutagenic effect of various solvent extract of green, oolong and black tea. Ph.D. thesis, Sungshin Women's University, Seoul (1998)
- Cho, S.Y., Han, Y.B. and Shin, K.H. Screening for antioxidant activity of edible plants. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 30: 133-137 (2001)
- Dziedzic, S.Z. and Hudson, B.J.F. Hydroxy isoflavones as antioxidants for edible oils. *Food Chem.* 11: 161-166 (1983)
- Dziedzic, S.Z. and Hudson, B.J.F. Polyhydroxy chalcones and flavanones as antioxidants for edible oil. *Food Chem.* 12: 205-212 (1983)
- Miura, K. and Nakatani, N. Antioxidative activity of flavonoids from Thyme. *Agric. Biol. Chem.* 53: 3043-3045 (1989)
- Kanno, H., Usuki, R. and Kaneda, T. Antioxidative effect of oryzanol on thermal oxidation of oils. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 32: 170-173 (1985)
- Hayes, R.E., Bookwalter, G.N. and Bagley, E.B. Antioxidant activity of soybean flour and derivatives-A review. *J. Food Sci.* 42: 1527-1532 (1977)
- Naim, M., Gestether, B., Zilkah, S., Birk, Y. and Bondi, A. Soybean isoflavones characterization, determination and antifungal activity. *J. Agric. Food Chem.* 22: 806-810 (1974)
- Pratt, D.E. and Birac, P.M. Source of antioxidants activity of soybeans and soy products. *J. Food Sci.* 44: 1720-1722 (1979)
- Daniels, D.G.H. Antioxidants in oats, Effects of phenolic acids. *J. Sci. Food Agric.* 14: 385-390 (1963)
- Jung, S.O. A study on the extraction of antioxidative materials from defatted rice bran. M.S. thesis, Korea Univ., Seoul (1990)
- Taga, M.S., Miller, E.E. and Prett, D.E. Chia seeds as a source of natural lipid antioxidants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 928-931 (1984)
- Tateyama, C., Ohta, M. and Uchiyama, T. Free radical scavenging activities of flower petal extracts. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 44: 640-646 (1997)
- Tateyama, C., Honma, N., Namiki, K. and Uchiyama, T. Polyphenol content and antioxidative activity of various flower petals. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 44: 290-299 (1997)
- Seog, H.M., Seo, M.S., Kim, S.R., Park, Y.K. and Lee, Y.T. Characteristics of barley polyphenol extract (BPE) separated from pearling by-products. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34: 775-779 (2002)
- Tamagawa, K., Iizuka, S., Fukushima, S., Endo, Y. and Komiyama, Y. Antioxidative activity of polyphenol extracts from barley bran. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 44: 512-515 (1997)
- Tamagawa, K., Fukushima, S., Kobori, M., Shinmoto, H. and Tsushida, T. Proanthocyanidins from barley bran potentiate retinoic acid-induced granulocytic and sodium butyrate-induced monocytic differentiation of HL60 cells. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 1483-1487 (1998)
- Mitsuda, H., Yasumoto, K. and Iwami, K. Antioxidative action of indole compounds during the autoxidation of linoleic acid. *Nippon Eiyu Shokuryo Gakkaishi* 49: 210-217 (1996)
- AOCS. Official and Tentative Methods. 3rd ed. American Oil Chemists Society, Illinois, USA (1978)
- Ahn, M.S. Effects of reaction temperature, time and presence of organic acids or their salts on the antioxidants activity of caramelization mixtures. Ph.D. theses, Korea University, Seoul (1984)
- Kong, Y.J., Kang, T.S., Lee, M.K., Park, B.K. and Oh, D.H. Antimicrobial and antioxidative activities of solvent fractions of *Quercus mongolica* leaf. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 30: 338-343 (2001)

(2002년 7월 5일 접수; 2002년 8월 28일 채택)