

금강밀과 dark northern spring밀의 기울과 배아에서 추출한 기름의 자동산화 안정성 및 미량성분 비교

최현기 · 최은옥*
인하대학교 식품영양학과

Comparison of Autoxidative Stability and Minor Compounds in Oils Extracted from Bran and Germ of *Keumkang* Wheat and Dark Northern Spring Wheat

Hyunki Choi and Eunok Choe*
Department of Food and Nutrition, Inha University

Abstract Autoxidative stability of wheat bran and germ oil extracted from *Keumkang* wheat (WBG-K) or Dark Northern Spring wheat (WBG-DNS) at 50°C in the dark was compared by peroxide values (POV) and fatty acid composition by gas chromatography. Changes of minor compounds were monitored by HPLC. WBG-K showed significantly higher linoleic but lower oleic acid content than WBG-DNS. WBG-DNS contained more phospholipids but less tocopherols and carotenoids than WBG-K. POV of oils was increased during storage, with no significant difference in the oxidation rates between two oils. Tocopherols, carotenoids, and phospholipids in both oils were degraded during the autoxidation. Total phospholipids content showed the highest correlation with the degree of oxidation in WBG oils. The results clearly showed that both fatty acid composition and contents of tocopherols, carotenoids, and phospholipids co-affected the autoxidation of WBG oil.

Key words: autoxidation, wheat bran and germ oil, phospholipids

서 론

대기 중의 산소는 유지에서 생성된 라디칼과 반응하여 과산화물과 공액이중결합을 가진 화합물을 생성하며 산화를 진행시킨다(1). 유지의 1차 산화생성물은 빠르게 분해되어 알데하이드, 케톤, 알코올 등을 생성함으로써 유지 식품의 질을 빠르게 저하시켜 상품성을 낮출 뿐 아니라, 과다하게 산화된 지방은 신장, 간, 폐, 심장 독성은 물론 암을 유발하기도 한다(2,3).

밀로부터 밀가루를 얻기 위한 제분과정 중 부산물로 얻어지는 밀기울 및 밀배아는 약 15-20% 정도이며(4), 유용한 토크페롤 및 토크트리엔올, 카로티노이드, 폴리코사놀, 피토스테롤, 인지질이 함유되어 있어(4-7), 동물의 사료 제조는 물론 최근에는 이들로부터 밀기울유 및 밀배아유를 얻기도 한다. 밀배아유 추출 시 토크페롤, 토크트리엔올, 카로티노이드 등이 함께 추출되어 밀배아유의 가공, 저장 시 수반되는 산화에 영향을 줄 수 있다. 토크페롤과 토크트리엔올은 수소를 유지 라디칼에 제공함으로써 유지의 산화를 억제하는데(8), 산화방지효과는 이성질체에 따라 다르며(9), 1,500-2,000 ppm 이상의 높은 농도에서는 산화촉진제로 작용

한다(10). 카로티노이드는 히드록시 라디칼에 수소를 주어 반응성이 높은 라디칼을 제거함으로써 유지의 산화를 억제한다(8). 그러나 산소분압이 150 mmHg 이상일 때 카로티노이드는 과산화 라디칼, 산소와 순간적으로 반응하여 유지의 산화를 촉진한다(11). 인지질은 금속과 킬레이트 화합물을 만들어 산화촉진제인 금속을 제거함으로써 유지의 산화를 줄이지만(12), 인지질의 친수성기에 의해 유지의 표면장력을 낮추어 산화를 촉진하기도 한다(13). 이와 같이 산화를 줄일 수 있는 토크페롤, 카로티노이드, 인지질 등의 산화방지제가 밀 배아에 풍부함에도 불구하고 이에서 추출한 유지는 높은 불포화도와 유리지방산으로 인하여(14-16) 다른 식용 유지들에 비해 산화안정성은 낮다(17).

다른 작물과 마찬가지로 밀도 품종에 따라 구성성분에 차이가 있어서 Australian Standard Wheat(ASW), 그루밀의 단백질 함량은 각각 9.63, 14.38%이었으며(18), 지방함량 및 지방산조성도 다를 것으로 생각된다. 우리 고유의 작물품종을 지키고자하는 노력의 일환으로 우리밀 국수, 우리밀 빵 등, 우리밀 이용제품이 출시되고 있으나 이들에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았으며, 더욱이 밀배아유에 대한 대부분의 연구는 외국밀 대상이었다. 우리밀에 대한 연구로는 우리밀과 수입밀의 이화학적 특성(19), 제면 특성(20), 밀가루의 특성(21), 휘발성 물질(22) 등과 같이 밀이나 밀가루 혹은 밀가루를 이용한 가공식품에 한정되어 연구가 진행되어 왔으며, 밀기울과 밀배아와 같은 부산물에 관한 이용은 제빵에 밀기울을 첨가하여 제빵특성을 평가하거나(23) 밀기울에서 식이섬유를 추출하여 이를 식품에 적용하는 연구(24) 정도가 있었을 뿐, 우리밀의 기울과 배아로부터 유지를 추출하여 산화

*Corresponding author: Eunok Choe, Department of Food and Nutrition, Inha University, Incheon 402-751, Korea
Tel: 82-32-860-8125
Fax: 82-32-873-8125
E-mail: eochoe@inha.ac.kr
Received August 15, 2009; revised September 15, 2009;
accepted September 15, 2009

안정성이나 미량성분을 평가한 연구는 없었다.

따라서 본 연구에서는 우리밀인 금강밀의 제분시 생기는 부산물인 기울과 배아로부터 유지를 추출하여 빛을 차단한 환경에서 저장 중의 주된 산화경로인 자동산화에 대한 산화안정성과 미량성분함량 변화를 평가하고, 수입밀인 Dark Northern Spring(DNS) 밀과 비교함으로써 우리밀의 부산물 이용에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 시약

우리밀인 금강(*Keumkang*)밀은 우리밀 가공공장(Gurye, Korea)으로부터 구입하였고 수입밀인 Dark northern spring(DNS)밀은 동아제분(Incheon, Korea)으로부터 공여 받았다. 이소옥탄, 헥산, 이소프로판올은 J.T. Baker(Phillipsburg, NJ, USA)의 제품을 사용하였으며, 14% BF₃-메탄올, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, heptadecanoic acid, copper(II) acetate monohydrate, pyridine, α -tocopherol, δ -tocopherol, α -carotene, β -carotene, lutein, zeaxanthin은 Sigma-Aldrich 사(St. Louis, MO, USA)의 제품이었다. α -Tocotrienol, β -tocopherol, γ -tocopherol, 박층크로마토그래피 판(precoated Kieselgel; 60 F²⁵⁴)은 Merck사(Darmstadt, Germany)에서 구입하였고, phosphatidylethanolamine (PE), phosphatidylcholine(PC), phosphatidylinositol, lysophosphatidylcholine은 Supelco 사(Road North Harrison, PA, USA)의 제품이었다. 그 외 모든 시약은 일급시약이었다.

밀의 일반 성분 분석

밀의 수분, 조단백, 조지방, 그리고 조회분의 함량은 각각 AOAC 법(25) 925.09, 979.09A, 920.39C, 그리고 923.03에 의거하여 결정하였다.

밀기울과 밀배아로부터 유지 추출

정선된 금강밀 또는 DNS밀 3 kg을 폴리에틸렌 지퍼백(33 cm×39.7 cm, S.C. Johnson & Son, Inc., Racine, WI, USA)에 넣고 수분함량이 16%가 되도록 가수 처리하였고 AOAC법(25) 925.09에 의하여 수분함량을 확인하였다. 실온에서 12시간 동안 템퍼링 후 test mill(MLU-202, Buhler Brothers Ltd., Uzwil, Switzerland)을 이용하여 배유 부분을 제거하고 밀기울과 밀배아 혼합물을 얻었다.

밀기울과 밀배아 혼합물 180 g에 *n*-헥산 900 mL를 넣고 40°C 수조에서 2시간 동안 진탕한 뒤 Büchner funnel과 여과지(Whatman No. 42, Kent, UK)를 사용하여 감압 여과하였다. 여과물로부터 *n*-헥산을 회전진공증발기(N-N series, Eyela, Tokyo, Japan)를 사용하여 40°C에서 제거한 후 밀기울과 배아에서 추출한 유지(wheat bran and germ 유; WBG유)를 얻었으며 질소 충전 후 -80°C 냉동고에 보관하여 이를 시료로 사용하였다.

WBG유의 자동산화

WBG유 7 g을 시료병(20 mL)에 넣고, 공기의 유입을 위해 한지와 open-capped aluminum cap으로 입구를 막았다. 시료병을 알루미늄호일로 감싸 빛을 차단하고 50°C oven에 넣어 12일 동안 저장하면서 3일마다 꺼내어 분석하였다. 실험은 2회 반복 실시하였다.

WBG유의 산화안정성 및 유리지방산, 지방산 조성 분석

자동산화에 대한 WBG유의 산화안정성은 과산화물값 변화를 AOCS법(26) Cd 8-53으로 평가하였다. 이와 함께 유리지방산 함량은 벤젠에 녹인 WBG유에 5% cupric acetate 용액(pH 6.0-6.2)을 섞어 원심분리기(H-500R, Kokusan Ensinki Co., Ltd., Tokyo, Japan)로 1,470 g에서 분리한 상층액을 UV-Visible spectrophotometer(HP 8453, Hewlett Packard, Wilmington, DE, USA)를 사용하여 715 nm에서 흡광도를 측정하였다(27). WBG유의 유리지방산 함량은 oleic acid의 검량곡선(Absorbance=13.74×oleic acid(mg/L)+0.0112; r²=0.9982)을 이용하여 구하였다. WBG유의 지방산 조성은 WBG유를 14% BF₃-메탄올로 메틸 에스터화한 후 가스크로마토그래피(gas chromatography; GC)법으로 분석하였다(28). Supelcowax 10 capillary column(30 m×0.53 mm, 10 μ m thick; Bellefonte, PA, USA)과 불꽃이온화검출기를 장착한 Younglin M600D GC(Young Lin Instrument Co., Ltd., Anyang, Korea)를 사용하였으며, 오븐, 주입기, 검출기의 온도는 각각 230, 270, 280°C이었다. 질소의 속도는 5 mL/min, split ratio는 33:1이었다.

WBG유의 미량성분 분석

WBG유의 토크페롤 함량은 고속액체크로마토그래피(High performance liquid chromatography, HPLC)를 사용하여 구하였다(29). WBG유 0.1 g을 *n*-헥산 1 mL에 녹이고 hydrophobic 0.2 μ m membrane filter(polypropylene syringe filter; 0.2 μ m×13 mm; Tokyo, Japan)로 여과한 후, 20 μ L를 HPLC(Younglin SP 930D, Young Lin Instrument Co., Ltd.)에 주입하였다. 컬럼은 μ -PorasilTM (3.9×300 mm, 10 μ m ID, Waters, Milford, MA, USA)을 사용하였고, 이동상으로는 *n*-헥산:이소프로판올의 혼합용액(99.8:0.2, v/v)을 1분당 2.0 mL의 속도로 용출시켰다. 이 때 형광검출기의 파장은 excitation 290 nm, emission 330 nm이었다. WBG유의 토크페롤 함량은 표준 토크페롤의 검량곡선을 이용하여 구하였다.

WBG유의 카로티노이드는 AOAC 970.64법(25)으로 시료를 비누화시킨 후 *n*-헥산에 녹여 취한 상층액을 회전진공증발기(N-N series, Eyela, Tokyo, Japan)를 사용하여 40°C에서 용매를 제거하고 여기에 1 mL의 *n*-헥산:아세톤:에탄올:톨루엔(10:7:6:7, v/v/v/v)의 혼합용매를 넣어 PTFE syringe filter(0.2 μ m×13 mm; Tokyo, Japan)로 여과한 후 HPLC(Younglin SP 930D, Young Lin Instrument Co., Ltd.)에 20 μ L를 주입하였다(14). 컬럼은 μ -PorasilTM column(3.9×300 mm, 10 μ m ID, Waters)을 사용하였고, 이동상으로는 *n*-헥산:이소프로판올의 혼합용매(97:3, v/v)를 사용하였으며, 분당 1 mL의 속도로 용출시켰고, UV 검출기 파장은 436 nm로 하였다. WBG유의 카로티노이드 함량은 표준 β -카로틴, 루테인, 제아잔틴의 검량곡선을 이용하여 구하였다.

WBG유에 함유된 인지질 함량은 Nzai와 Proctor의 방법(30)을 이용하여 박층크로마토그래피법과 덴시토미터법(densitometry)을 사용하여 구하였다. WBG유를 클로로포름:메탄올(95:5, v/v)의 혼합용액에 완전히 녹인 후 0.1 mL를 취하여 실리카겔이 코팅된 TLC 판에 점적한 후, 클로로포름:메탄올:물의 혼합용매(75:25:3, v/v/v)로 포화된 TLC chamber에서 전개시켰다. 전개 후 요오드로 포화된 chamber에서 5분간 발색시킨 후 표준품과 R_f값을 비교 동정하고 덴시토미터(Model GS-700 Imaging densitometer, BIO-RAD, Hercules, CA, USA)를 사용하여, 표준품 PC와 PE의 검량곡선으로부터 정량하였다.

자료의 통계처리

자료는 통계처리용 소프트웨어인 SAS/PC(SAS 9.1, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 사용하여 독립표본 *t*-검정(independent sample TTEST), 다중범위검정(Duncan's multiple range test), 회귀분석(regression analysis)에 의해 분석하였고 이때 유의수준은 5%로 하였다.

결과 및 고찰

금강밀과 DNS밀의 일반성분

금강밀의 수분, 조단백질, 조지방, 조회분 함량은 각각 11.4, 13.0, 1.6, 1.3%이었으며, DNS밀은 각각 12.5, 12.2, 1.6, 1.6%이었다. 본 결과는 금강밀의 수분함량과 조단백질, 조회분 함량이 각각 11.68, 14.74, 1.57%라는 이전 보고(31)와 DNS밀의 수분함량과 조단백질, 조회분 함량이 각각 12.1, 13.8, 1.7%라고 한 보고(32)와 유사하였다.

WBG유의 수율 및 특성

금강밀과 DNS밀을 제분할 때 보통 기울과 배아를 분리하지 않고 함께 부산물로 얻고 있는데, 이때 두 밀의 기울과 배아의 총량은 각각 17.3, 13.1%로 금강밀에서 생산량이 많았다. 그러나 밀기울과 배아로부터 추출한 WBG유의 수율은 금강밀과 DNS밀에서 각각 3.11과 3.06%로 두 유지 사이에 유의한 차이는 없었다($p>0.05$). 본 실험에서 얻은 기름의 수율은 통밀을 헤산 추출한 기름의 수득률이 1.28%라는 보고(6)에 비해 높은 값이었으나 순수 밀배아로 얻은 헤산 추출유의 수득률 10%(33)에 비해서는 낮은 값이었다.

Table 1. Characteristics of WBG oil

| | <i>Keumkang</i> wheat | Dark Northern Spring (DNS) wheat |
|---|----------------------------|--|
| Peroxide values (meq/kg of oil) | 1.41±0.13 ^{a1)} | 1.14±0.14 ^a |
| Free fatty acids (% , as oleic acid) | 3.79±0.02 ^a | 3.07±0.07 ^b |
| Fatty acid composition (relative %) | | |
| C16:0 | 17.58±0.74 ^a | 17.81±0.06 ^a |
| C18:0 | 0.84±0.05 ^b | 1.17±0.01 ^a |
| C18:1 | 17.05±0.01 ^b | 20.65±0.16 ^a |
| C18:2 | 60.97±0.92 ^a | 56.37±0.04 ^b |
| C18:3 | 3.55±0.14 ^a | 4.00±0.12 ^a |
| U/S ratio | 4.43±0.23 ^a | 4.27±0.02 ^a |
| Tocols (mg/kg) | 5,549.7±152.4 ^a | 5,197.8±192.1 ^b |
| α-Tocopherol | 1,675.5±34.0 ^a | 1,215.5±44.6 ^b |
| β-Tocopherol | 353.3±21.7 ^a | 227.8±7.9 ^b |
| γ-Tocopherol | 675.7±18.5 ^b | 765.7±41.3 ^a |
| δ-Tocopherol | 2,639.3±82.5 ^a | 2,713.7±104.5 ^a |
| α-Tocotrienol | 205.9±4.2 ^b | 275.0±7.9 ^a |
| Carotenoids (mg/kg) | 139.7±4.1 ^a | 139.6±2.7 ^a |
| β-Carotene | 71.2±0.8 ^a | 59.8±1.5 ^b |
| Lutein | 35.4±2.4 ^a | 39.9±1.8 ^a |
| Zeaxanthin | 33.1±0.9 ^a | 39.9±2.4 ^a |
| Phospholipid (g/kg) | 45.5±0.3 ^b | 51.1±1.8 ^a |
| Phosphatidylcholine (PC) | 31.5±0.3 ^b | 38.3±1.1 ^a |
| Phosphatidylethanolamine (PE) | 14.0±0.5 ^a | 12.8±0.7 ^b |

¹⁾Different superscripts mean significant differences between *Keumkang* wheat and DNS wheat by independent sample *t*-test at $\alpha=0.05$.

금강밀과 DNS밀에서 얻은 유지의 특성은 Table 1과 같다. 금강밀 WBG유의 과산화물값은 DNS밀의 WBG유 보다 높은 경향이 있었으나 유의한 차이는 없었다($p>0.05$). 유리지방산값은 금강밀 WBG유가 DNS밀 WBG유에 비해 유의하게 높았다($p<0.05$). WBG유의 주된 지방산은 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산이었고, 스테아르산도 약간 함유되어 있었으며, 불포화지방산과 포화지방산의 비율(U/S ratio)은 금강밀의 WBG유와 DNS밀의 WBG유에서 각각 4.43, 4.27으로 유의한 차이는 없었다. 리놀레산은 금강밀 WBG유에, 올레산은 DNS밀 WBG유에 유의하게 많이 함유되어 있었다($p<0.05$). 금강밀 WBG유는 DNS밀 WBG유 보다 토클을 많이 함유하고 있었으며(5,549.7 ppm), 두 기름 모두 δ-토코페롤 함량이 가장 높았다. 카로티노이드 총 함량은 두 기름에서 비슷하였고 β-카로틴이 가장 많았고 루테인과 제아잔틴도 함유되어 있었다. 인지질의 함량은 DNS밀 WBG유에서 더 높았고(51.1±1.8 ppm), 두 기름에서 모두 PC가 PE보다 많았다.

WBG유의 자동산화안정성

금강밀 또는 DNS밀에서 추출한 WBG유를 50°C 어두운 곳에서 12일 동안 산화시켰을 때의 과산화물값 변화는 Fig. 1과 같다. 금강밀 또는 DNS밀에서 추출한 WBG유의 과산화물값은 저장 전 각각 1.41과 1.14 meq/kg이었으나 12일 저장 후 각각 6.80과 6.39 meq/kg으로 유의하게($p<0.05$) 증가하였다. 이는 WBG유가 산소와 반응하여 과산화물을 생성한데서 기인한다(13). Table 2는 WBG유의 과산화물값과 자동산화기간과의 상관관계를 보여준다. 자동산화기간과 과산화물값의 상관관계는 높게 관찰되었으며($r^2>0.95$) 금강밀 WBG유와 DNS밀 WBG유 과산화물값 증가속도는 각각 0.44, 0.45 meq/kg/day로 금강밀 WBG유와 DNS밀 WBG유의 과산화물값의 증가속도에는 유의한 차이가 없었다($p>0.05$).

자동산화 중의 WBG유의 지방산조성 변화는 Table 3과 같다. 금강밀과 DNS밀에서 추출한 WBG유의 지방산조성은 팔미트산이 각각 17.58, 17.81%, 스테아르산이 각각 0.84, 1.17%, 올레산이 각각 17.05, 20.65%, 리놀레산이 각각 56.37, 60.97%, 리놀렌산이 각각 3.55, 4.00%이었으며, 산화가 진행될수록 금강밀 WBG

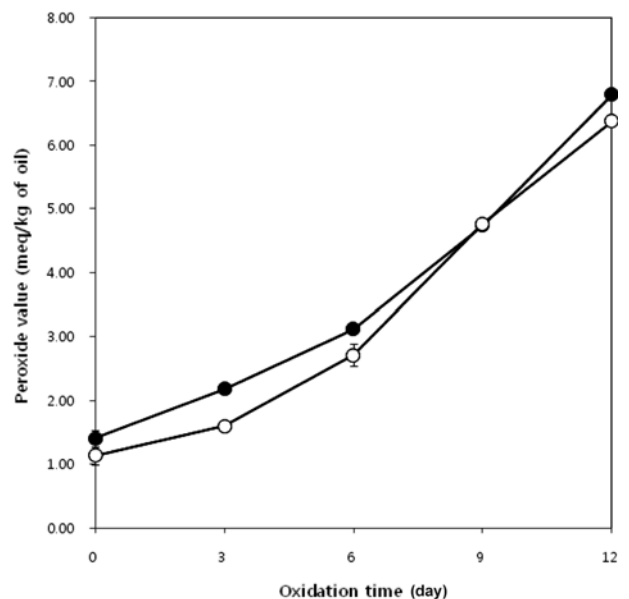


Fig. 1. Peroxide values of oil from wheat bran and germ during oxidation for 12 days at 50°C. ●, *Keumkang* wheat; ○, dark northern spring wheat

Table 2. Regression analysis between oxidation time and peroxide value during autoxidation of oil from wheat bran and germ at 50°C for 12 days

| Wheat | Regression parameters ¹⁾ | | |
|----------------------------------|-------------------------------------|------|----------------|
| | a | b | r ² |
| Keumkang wheat | 0.44 | 0.97 | 0.9586 |
| Dark northern spring (DNS) wheat | 0.45 | 0.58 | 0.9536 |

¹⁾POV (meq/kg of oil)=a oxidation time (day)+b, r²=determination coefficient

유에서는 리놀레산이 감소하는 경향을 보였고 DNS밀 WBG유에서는 리놀렌산이 감소하는 경향을 보였다. 유지의 산화가 진행될수록 리놀레산, 리놀렌산 등의 고도불포화지방산함량이 감소하고 팔미트산 등의 포화지방산 함량이 증가하므로 U/S 비율(불포화지방산/포화지방산)은 유지의 산화를 평가하는 척도로 이용되어 왔다(34). 금강밀 WBG유의 U/S 비율은 산화기간에 따라 감소하는 경향을 보였으나 유의한 차이는 없었으며($p>0.05$), DNS밀 WBG유에서는 비교적 일정하게 유지되었다($p>0.05$).

따라서 본 결과는 DNS밀 WBG유에 비해 유의하게 적은 올레산과 많은 리놀레산을 함유하였음에도 불구하고 금강밀 WBG유가 자동산화 속도에 큰 차이가 없음을 보여주었으며, 이는 지방산 조성 외에 다른 미량성분이 일부 기여했을 것으로 생각된다.

WBG유의 자동산화 중 미량성분 변화

금강밀 또는 DNS밀 WBG유의 50°C에서 12일 동안의 자동산화 중 토코페롤과 토코트리엔올의 함량변화는 Fig. 2와 같다. 금강밀 WBG유에는 α-토코페롤(1,675 ppm), β-토코페롤(353 ppm), γ-토코페롤(675 ppm), δ-토코페롤(2,639 ppm), α-토코트리엔올(205 ppm)이 함유되어 있었으며 기름을 자동산화 시켰을 때 그 함량은 감소하는 경향이였으나 산화기간에 따른 유의한 차이는 없어 ($p>0.05$), WBG유의 자동산화동안 토코페롤 및 토코트리엔올이 비교적 안정함을 보여주었다. DNS밀 WBG유에는 α-토코페롤(1,215 ppm), β-토코페롤(227 ppm), γ-토코페롤(765 ppm), δ-토코페롤(2,713 ppm), α-토코트리엔올(275 ppm)이 있었으며 총 함량(5,197 ppm)은 금강밀 WBG유(5,549 ppm)에서보다 낮았다. DNS밀 WBG유의 총 토코페롤 및 토코트리엔올의 함량은 저장기간 동안 5,197 ppm에서 4,739 ppm으로 유의하게($p<0.05$) 감소하였다. 토코페롤은 유지 라디칼에 수소를 주고 chromanol의 형태가 공명구조로 바뀌며 chromoxyl 라디칼을 형성한 후 다른 라디칼

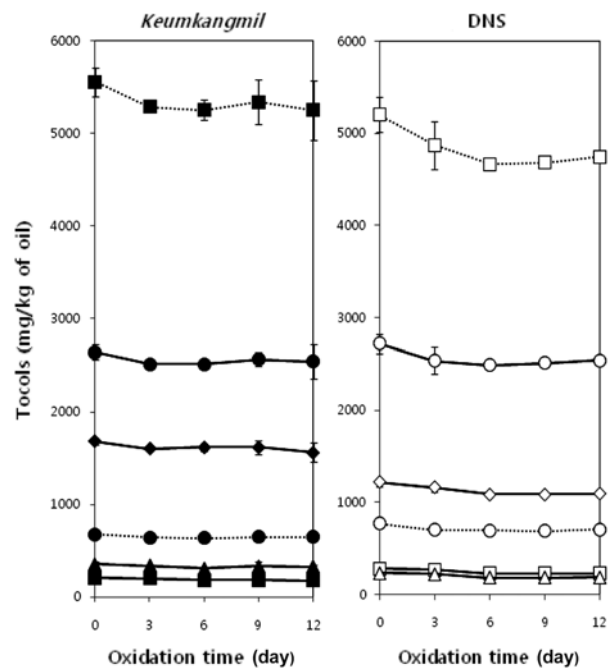


Fig. 2. Change of tocopherol contents of oil from wheat bran and germ of Keumkang wheat and dark northern spring (DNS) wheat during autoxidation at 50°C for 12 days. Keumkang wheat: -◆- α-Tocopherol; -▲- β-Tocopherol; -●- γ-Tocopherol; -○- δ-Tocopherol; -■- α-Tocotrienol; -□- Total, DNS wheat: -◇- α-Tocopherol; -△- β-Tocopherol; -○- γ-Tocopherol; -○- δ-Tocopherol; -□- α-Tocotrienol; -□- Total

들과 반응하여 토코페롤퀴논, 토코페롤-토코페롤퀴논 이합체 등을 형성한다(35,36). Table 4는 WBG유의 토코페롤 및 토코트리엔올 잔존비율과 산화기간과의 상관관계를 보여준다. 산화기간에 따른 금강밀 WBG유와 DNS밀 WBG유 모두에서 토코페롤 이성질체 중 α-토코트리엔올 분해속도가 각각 1.16, 1.73%/day로 가장 높았으며, α-, β-토코페롤의 분해속도는 DNS밀 WBG유가 금강밀 WBG유에 비해 유의하게($p<0.05$) 높았다. Kupczyk와 Gogolewski(37)는 밀배아유를 20°C에서 갈색병에 7일간 보관하였을 때 α-토코트리엔올이 26% 손실되어 α-토코페롤, γ-토코페롤, β-토코페롤보다 불안정하였으며 이는 토코트리엔올이 토코페롤에 비해 불포화도가 높기 때문이라고 하였다(38).

Table 3. Fatty acid compositions of oil from wheat bran and germ during autoxidation at 50°C for 12 days

| Wheat | Autoxidation time (day) | Relative content (%) | | | | | U/S ¹⁾ |
|----------------------------|-------------------------|----------------------|-----------|------------|------------|-----------|------------------------|
| | | C16:0 | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3 | |
| Keumkang wheat | 0 | 17.58±0.74 | 0.84±0.05 | 17.05±0.01 | 60.97±0.92 | 3.55±0.14 | 4.43±0.23 ^a |
| | 3 | 17.52±0.52 | 0.98±0.07 | 17.66±0.04 | 60.25±0.31 | 3.59±0.19 | 4.41±0.13 ^a |
| | 6 | 18.14±0.20 | 1.22±0.02 | 17.84±0.11 | 58.56±0.09 | 4.23±0.02 | 4.16±0.05 ^a |
| | 9 | 18.28±0.53 | 1.23±0.03 | 17.82±0.10 | 58.49±0.31 | 4.18±0.09 | 4.13±0.13 ^a |
| | 12 | 17.98±0.69 | 1.20±0.04 | 17.98±0.11 | 58.85±0.35 | 4.19±0.19 | 4.21±0.18 ^a |
| Dark northern spring wheat | 0 | 17.81±0.06 | 1.17±0.01 | 20.65±0.16 | 56.37±0.04 | 4.00±0.12 | 4.27±0.02 ^a |
| | 3 | 17.75±0.17 | 1.22±0.02 | 20.80±0.18 | 56.36±0.06 | 3.87±0.05 | 4.27±0.05 ^a |
| | 6 | 17.72±0.45 | 1.14±0.10 | 20.75±0.28 | 56.62±0.09 | 3.76±0.16 | 4.30±0.10 ^a |
| | 9 | 17.18±0.31 | 1.11±0.02 | 20.76±0.18 | 56.61±0.04 | 3.74±0.15 | 4.29±0.08 ^a |
| | 12 | 17.69±0.04 | 1.09±0.02 | 20.67±0.08 | 56.76±0.06 | 3.80±0.00 | 4.33±0.01 ^a |

¹⁾U/S : Ratio of unsaturated fatty acid to saturated fatty acid; Different superscripts mean significant differences among samples during oxidation by Duncan's multiple range test at $\alpha=0.05$.

Table 4. Regression analysis between oxidation time and tocopherol retention (%) during autoxidation of oil from wheat bran and germ at 50°C for 12 days

| Sample | Tocopherols | Regression ¹⁾ | | |
|----------------------------------|-----------------------|--------------------------|-------|----------------|
| | | a | b | r ² |
| <i>Keumkang</i> wheat | α -Tocopherol | -0.43 ^{b2)} | 98.85 | 0.6973 |
| | β -Tocopherol | -0.61 ^b | 97.11 | 0.3800 |
| | γ -Tocopherol | -0.24 | 97.37 | 0.2340 |
| | δ -Tocopherol | -0.18 | 97.82 | 0.1935 |
| | α -Tocotrienol | -1.16 | 98.65 | 0.8440 |
| | Total | -0.33 | 98.06 | 0.4757 |
| Dark northern spring (DNS) wheat | α -Tocopherol | -0.89 ^a | 97.98 | 0.7551 |
| | β -Tocopherol | -1.82 ^a | 97.34 | 0.7062 |
| | γ -Tocopherol | -0.59 | 96.12 | 0.4469 |
| | δ -Tocopherol | -0.45 | 96.91 | 0.4172 |
| | α -Tocotrienol | -1.73 | 98.69 | 0.8112 |
| | Total | -0.70 | 97.16 | 0.6233 |

¹⁾Tocopherol retention (%)=a \times oxidation time (day)+b, r²=determination coefficient

²⁾Different superscript means significant differences between *Keumkang* wheat and DNS wheat by regression analysis using dummy variables at $\alpha=0.05$.

WBG유를 50°C에서 12일간 자동산화 시켰을 때 카로티노이드 함량 변화는 Table 5와 같다. 금강밀 WBG유에서 β -카로틴은 71.2 ppm에서 55.3 ppm, 루테인은 35.4 ppm에서 21.6 ppm, 제아잔틴은 33.1 ppm에서 20.4 ppm으로 유의하게 감소하였고($p<0.05$), DNS밀 WBG유에서는 β -카로틴은 59.8 ppm에서 52.2 ppm, 루테인은 39.9 ppm에서 28.5 ppm, 제아잔틴은 39.9 ppm에서 24.7 ppm으로 유의하게 감소하였다($p<0.05$). 이는 WBG유의 자동산화 동안 카로티노이드가 분해되었음을 의미한다. 카로티노이드는 하이드록시 라디칼 등 자유라디칼에 수소를 주고 자신은 카로티노이드 라디칼이 되어 주변의 퍼옥시 라디칼과 반응함으로써 카로틴 과산화물을 형성한다. 이 과산화물은 분해하여 하이드록시 카로티노이드, epoxy 카로티노이드 등의 산화물을 생성한다(13). Table 6은 WBG유의 카로티노이드의 잔존비율과 WBG유의 자동산화기간과의 상관관계이다. 금강밀 WBG유 총 카로티노이드 분해속도(2.34%/day)는 DNS밀 WBG유 총 카로티노이드 분해속도(1.74 %/day)보다 유의하게 높았다($p<0.05$). 또한 루테인과 제아잔틴이 β -카로틴에 비해 금강밀과 DNS밀의 WBG유의 산화 중 분해가 더 빠르

Table 5. Changes of carotenoid contents of oil from wheat bran and germ during oxidations at 50°C for 12 day

| Wheat | Oxidation time (day) | Carotenoid concentration, mg/kg (%) ²⁾ | | | |
|----------------------------|----------------------|---|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | β -Carotene | Lutein | Zeaxanthin | Total |
| <i>Keumkang</i> wheat | 0 | 71.2 \pm 0.8 ^{a1)} (100) | 35.4 \pm 2.4 ^b (100) | 33.1 \pm 0.9 ^{abc} (100) | 139.7 \pm 4.1 ^a (100) |
| | 3 | 66.8 \pm 0.1 ^{ab} (94) | 26.5 \pm 0.9 ^{de} (75) | 24.1 \pm 1.1 ^{de} (73) | 117.4 \pm 2.0 ^{bcd} (84) |
| | 6 | 64.7 \pm 2.0 ^{abc} (91) | 24.2 \pm 0.5 ^{ef} (68) | 21.5 \pm 1.2 ^{de} (65) | 110.4 \pm 3.6 ^{de} (79) |
| | 9 | 57.3 \pm 4.9 ^{de} (80) | 24.3 \pm 1.3 ^{ef} (69) | 22.6 \pm 2.4 ^{de} (68) | 104.2 \pm 1.1 ^{ef} (75) |
| | 12 | 55.3 \pm 4.5 ^{de} (78) | 21.6 \pm 0.4 ^f (61) | 20.4 \pm 2.1 ^e (62) | 97.3 \pm 2.0 ^f (70) |
| Dark northern spring wheat | 0 | 59.8 \pm 1.5 ^{cd} (100) | 39.9 \pm 1.8 ^a (100) | 39.9 \pm 2.4 ^a (100) | 139.6 \pm 2.7 ^a (100) |
| | 3 | 59.1 \pm 4.4 ^{de} (99) | 31.7 \pm 1.0 ^e (80) | 34.7 \pm 6.4 ^{ab} (87) | 125.5 \pm 9.8 ^b (90) |
| | 6 | 61.2 \pm 1.7 ^{bcd} (102) | 29.2 \pm 2.7 ^{cd} (73) | 34.2 \pm 8.0 ^b (86) | 124.6 \pm 7.0 ^b (89) |
| | 9 | 59.2 \pm 3.3 ^{cd} (99) | 31.3 \pm 0.6 ^e (78) | 30.4 \pm 4.9 ^{bcd} (76) | 120.9 \pm 8.7 ^{bc} (87) |
| | 12 | 52.2 \pm 0.6 ^e (87) | 28.5 \pm 1.8 ^{cd} (71) | 24.7 \pm 1.9 ^{de} (62) | 105.4 \pm 4.3 ^{def} (75) |

¹⁾Different superscript means significant differences among samples in each carotenoid during oxidation by Duncan's multiple range test at $\alpha=0.05$.

²⁾Retention (%) based to on the value of zero day

Table 6. Regression analysis between oxidation time and carotenoid retention (%) during autoxidation of oil from wheat bran and germ at 50°C for 12 days

| Sample | Carotenoids | Regression ¹⁾ | | |
|----------------------------------|--------------------|--------------------------|--------|----------------|
| | | a | b | r ² |
| <i>Keumkang</i> wheat | β -Carotene | -1.93 ^{a2)} | 100.16 | 0.9666 |
| | Lutein | -2.80 | 91.46 | 0.7857 |
| | Zeaxanthin | -2.71 | 89.76 | 0.7006 |
| | Total | -2.34 ^a | 95.49 | 0.9069 |
| Dark northern spring (DNS) wheat | β -Carotene | -0.83 ^b | 102.49 | 0.4600 |
| | Lutein | -1.94 | 92.20 | 0.6540 |
| | Zeaxanthin | -2.89 | 99.53 | 0.9461 |
| Total | -1.74 ^b | 98.70 | 0.8905 | |

¹⁾Carotenoid retention (%)=a \times autoxidation time (day)+b, r²=determination coefficient

²⁾Different superscript means significant differences between *Keumkang* wheat and DNS wheat by regression analysis using dummy variables at $\alpha=0.05$.

게 일어남을 알 수 있다. 제아잔틴은 라디칼 존재 하에서 β -카로틴에 비해 빨리 분해되는 것은 Woodall 등의 연구(39)에서도 보고된 바 있다. 유지에서는 자동산화가 일어나는 동안 유지라디칼, 과산화라디칼 등 많은 종류의 라디칼이 생성된다(11).

WBG유를 50°C에서 12일 동안 자동산화 시켰을 때 PC와 PE의 함량 변화는 Table 7과 같았다. 금강밀 WBG유의 PC와 PE의 함량은 각각 31.5, 14.0 g/kg이었고 DNS밀 WBG유의 PC와 PE의 함량은 각각 38.3, 12.8 g/kg이었으며 12일 산화 후 금강밀 WBG유의 PC와 PE의 함량은 14.5, 11.6 g/kg으로, DNS밀 WBG유의 PC와 PE의 함량은 각각 29.2, 10.8 g/kg으로 유의하게 감소하여($p<0.05$), WBG유의 자동산화 중 PC와 PE가 분해됨을 보여주었다. Hidalgo 등(40)은 PC와 PE가 유지 자동산화 중 분해되어 카르보닐기와 pyrrolized phospholipids를 생성함을 보고하였다.

Table 8은 금강밀과 DNS밀의 WBG유의 PC 및 PE 잔존비율과 WBG유의 자동산화기간과의 상관관계이다. 금강밀과 DNS밀 WBG유의 PC 잔존비율은 WBG유의 자동산화기간과 높은 상관관계($r^2>0.92$)를 보여주었으며, PC의 분해속도가 DNS밀 WBG유에서(2.12%/day)보다 금강밀 WBG유에서(4.94%/day) 유의하게($p<0.05$) 높았다. 금강밀과 DNS밀의 WBG유의 총 인지질 잔존량과 WBG유의 자동산화기간과의 상관관계를 보았을 때도 DNS밀

Table 7. Changes of phospholipid contents of oil from wheat bran and germ during autoxidation at 50°C for 12 days

| Wheat | Oxidation time (day) | Phospholipid concentration, g/kg (%) ²⁾ | | |
|----------------------------|----------------------|--|-------------------------------|------------------------------|
| | | Phosphatidylcholine | Phosphatidylethanolamine | Total |
| <i>Keumkang</i> wheat | 0 | 31.5±0.3 ^{bcd1)} (100) | 14.0±0.5 ^{a1)} (100) | 45.5±0.3 ^{ab} (100) |
| | 3 | 28.4±1.7 ^{cd} (98) | 13.8±0.3 ^{ab} (90) | 42.2±1.5 ^{bc} (93) |
| | 6 | 26.1±0.1 ^d (89) | 12.5±1.8 ^{abcd} (83) | 38.6±1.7 ^c (85) |
| | 9 | 15.7±2.9 ^e (93) | 13.0±0.6 ^{abc} (50) | 28.7±2.3 ^d (63) |
| | 12 | 14.5±3.5 ^e (83) | 11.6±0.4 ^{cd} (46) | 26.1±3.9 ^d (57) |
| Dark northern spring wheat | 0 | 38.3±1.1 ^a (100) | 12.8±0.7 ^{bc} (100) | 51.1±1.8 ^a (100) |
| | 3 | 36.9±0.7 ^{ab} (98) | 12.5±0.4 ^{abcd} (96) | 49.4±1.2 ^a (97) |
| | 6 | 33.4±5.8 ^{abc} (95) | 12.1±0.2 ^{bcd} (87) | 45.5±5.7 ^{ab} (89) |
| | 9 | 30.6±0.2 ^{cd} (92) | 11.7±0.1 ^{cd} (80) | 42.3±0.1 ^{bc} (83) |
| | 12 | 29.2±2.9 ^{cd} (85) | 10.8±0.3 ^d (76) | 40.0±3.2 ^{bc} (78) |

¹⁾Different superscript means significant differences among samples in each phospholipid during oxidation by Duncan's multiple range test at $\alpha=0.05$.
²⁾Retention (%) based to on the value of zero day

Table 8. Regression analysis between oxidation time and phospholipid retention (%) during autoxidation of oil from wheat bran and germ at 50°C for 12 days

| Sample | Phospholipids | Regression ¹⁾ | | |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|----------------|
| | | a | b | r ² |
| <i>Keumkang</i> wheat | Phosphatidylcholine | -4.94 ^{a2)} | 103.52 | 0.9230 |
| | Phosphatidylethanolamine | -1.32 | 100.58 | 0.8083 |
| | Total | -3.82 ^a | 102.61 | 0.9551 |
| Dark northern spring (DNS) wheat | Phosphatidylcholine | -2.12 ^b | 100.70 | 0.9795 |
| | Phosphatidylethanolamine | -1.21 | 101.14 | 0.9472 |
| | Total | -1.90 ^b | 100.81 | 0.9876 |

¹⁾Phospholipid retention (%)= $a \times$ autoxidation time (day)+b, r²=determination coefficient
²⁾Different superscript means significant differences between *Keumkang* wheat and DNS wheat by regression analysis using dummy variables at $\alpha=0.05$.

WBG유(1.90%/day)에서보다 금강밀 WBG유에서(3.82%/day) 유의하게 높았다($p<0.05$). PC와 PE는 DHA에서 산화방지역활을 하며 (41), 특히 인지질의 아미노기로부터 토크페놀에 수소를 전해주어 토크페놀의 산화방지능을 회복시킴으로써 상승작용을 나타내기도 한다(42). 기름의 자동산화 중 PE에 비해 PC의 분해속도가 높은 것은 PC가 PE보다 산화방지능이 높은 가능성을 암시한다. Bandarra 등(43)도 PC가 PE에 비해 산화방지능이 더 뛰어나다고 하였다.

WBG유의 자동산화안정성과 미량성분함량변화의 상관관계

Table 9는 50°C에서의 WBG유 자동산화 중 과산화물값과 미량성분들간의 상관관계를 보여준다. 미량성분 중 카로티노이드와 인지질 함량이 토크페놀에 비해 과산화물값과 비교적 높은 상관관계를($r^2>0.78$) 보여 주었으며 특히 금강밀 WBG유의 총 인지질 함량변화는 과산화물값과 0.94 이상의 상관관계를, DNS밀 WBG유의 총 인지질 함량은 과산화물값과 0.96 이상의 상관관계를 보

Table 9. Regression analysis between minor compounds contents and peroxide value (POV) of oil from wheat bran and germ during autoxidation of oil from wheat bran and germ at 50°C for 12 days

| Minor compounds | Regression ¹⁾ | | | | | | |
|-----------------|--------------------------|---------|----------------|----------------------------|---------|----------------|--------|
| | <i>Keumkang</i> wheat | | | Dark Northern Spring wheat | | | |
| | a | b | r ² | a | b | r ² | |
| Tocols | α -Tocopherol | -0.0424 | 72.0190 | 0.6582 | -0.0280 | 34.8541 | 0.5713 |
| | β -Tocopherol | -0.0609 | 23.7492 | 0.2242 | -0.0703 | 17.1666 | 0.5551 |
| | γ -Tocopherol | -0.0431 | 31.5501 | 0.1091 | -0.0347 | 27.9024 | 0.2577 |
| | δ -Tocopherol | -0.0125 | 35.6322 | 0.0982 | -0.0114 | 32.5526 | 0.2215 |
| | α -Tocotrienol | -0.1464 | 31.2913 | 0.7001 | -0.0725 | 20.9270 | 0.6773 |
| | Total | -0.0099 | 56.1653 | 0.3384 | -0.0064 | 32.4500 | 0.4152 |
| Carotenoids | β -Carotene | -0.3134 | 23.4186 | 0.9344 | -0.4812 | 31.3772 | 0.5825 |
| | Lutein | -0.3240 | 12.2050 | 0.6382 | -0.3255 | 13.7779 | 0.4472 |
| | Zeaxanthin | -0.3101 | 11.1988 | 0.5371 | -0.3765 | 15.6576 | 0.9208 |
| | Total | -0.1171 | 16.9728 | 0.7822 | -0.1646 | 23.6032 | 0.8280 |
| Phospholipids | Phosphatidylcholine | -0.2687 | 9.9003 | 0.9161 | -0.5498 | 21.8468 | 0.9430 |
| | Phosphatidylethanolamine | -1.9622 | 29.1334 | 0.7881 | -2.8780 | 37.7829 | 0.9677 |
| | Total | -0.2483 | 12.6495 | 0.9461 | -0.4680 | 24.6928 | 0.9600 |

¹⁾POV (meq/kg of oil)= $a \times$ minor compound contents+b, r²=determination coefficient

여주어 WBG유의 과산화물값 변화에 인지질이 매우 중요하게 관여하였을 것으로 생각된다. 회귀선의 기울기가 음의 값을 가지는 것은 인지질 함량이 높을수록 WBG유의 자동산화가 적게 일어났음을 의미하며, 이것은 인지질이 WBG유의 자동산화에서 산화방지제 역할을 수행하였음을 암시한다. Saito와 Ishihara(44)는 정어리유를 40°C에서 저장했을 때 PC와 PE의 산화방지활성이 각각 80.1과 71.6이라 보고하였고, Chen 등(45)은 50°C에서 우유지방의 자동산화시 PC가 산화를 방지하였다고 보고하였다.

본 결과는 산화방지제인 토코페롤과 카로티노이드 함량이 DNS밀 WBG유에서보다 금강밀 WBG유에서 더 높고 분해속도도 낮았지만, 자동산화안정성에서는 DNS밀 WBG유와 유의한 차이를 보이지 않았는데, 이에 DNS밀 WBG유가 금강밀 WBG유에 비해 낮은 리놀레산과 높은 올레산을 함유한 것은 물론 인지질 함량이 높고 분해속도는 낮았던 것과 관련있음을 암시하였다.

요 약

금강밀 또는 Dark Northern Spring(DNS)밀의 기올과 배아로부터 추출한 유지(WBG유)를 빛을 차단하고 50°C에서 12일 동안 저장하면서 과산화물값, 지방산조성 변화로 자동산화안정성을 평가하였고 토코페롤과 토코트리엔올, 카로티노이드, 인지질 함량 변화도 함께 측정하였다. 금강밀과 DNS밀에서 추출한 WBG유는 초기 과산화물값에 뚜렷한 차이를 보이지 않았으나 금강밀 WBG유는 DNS밀 WBG유에 비해 높은 유리지방산값을 보였다. 또한 금강밀 WBG유는 DNS밀 WBG유보다 리놀레산이, DNS밀 WBG유는 금강밀 WBG유보다 올레산이 유의하게 더 많았다. 인지질 함량은 DNS밀 WBG유에서 많았으며 토코페롤과 카로티노이드 함량은 반대 경향을 보였다. 금강밀과 DNS밀에서 추출한 WBG유는 산화기간이 증가함에 따라 과산화물값이 유의하게 증가하였으며, 산화속도는 두 기름 사이에 유의한 차이가 없었다. 금강밀과 DNS밀 WBG유의 자동산화 중 카로티노이드와 인지질은 모두 유의한 차이를 보이며 분해되었고, 인지질 함량이 WBG유의 자동산화정도와 높은 상관관계를 보여주었다.

문 헌

- Frankel EN. Lipid oxidation: Mechanisms, products, and biological significance. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 1908-1917 (1984)
- Ebong PE, Owu DU, Isong EU. Influence of palm oil (*Elaeis guineensis*) on health. *Plant Food Hum. Nutr.* 53: 209-222 (1999)
- Galeone C, Talamini R, Levi F, Pelucchi C, Negri E, Giacosa A, Montella M, Franceschi S, La Vecchia C. Fried foods, olive oil, and colorectal cancer. *Ann. Oncol.* 18: 36-39 (2007)
- Carl HR. Principles of Cereal Science and Technology, American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, USA. pp. 1-10 (1990)
- Morrison WR. Wheat lipid composition. *Cereal Chem.* 55: 548-558 (1978)
- Nam HY, Lee KT. Analysis of phytosterols and tocopherol, and production of structured lipids from the extracted plant oils. *Korean J. Food Preserv.* 10: 370-375 (2003)
- Dimitrios B. Sources of natural phenolic antioxidants. *Trends Food Sci. Tech.* 17: 505-512 (2006)
- Kim HJ, Min DB. Chemistry of Lipid Oxidation; Food Lipids. 3rd ed. CRC press, Boca Raton, FL, USA. pp. 299-310 (2008)
- Wagner KH, Elmadaf I. Effects of tocopherols and their mixtures on the oxidative stability of olive oil and linseed oil under heating. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* 102: 624-629 (2000)
- Kim M, Choe E. Effects of burdock (*Arctium lappa* L.) extracts on autoxidation and thermal oxidation of lard. *Food Sci. Biotechnol.* 13: 460-466 (2004)
- Choe E. Effects and mechanisms of minor compounds in oil on lipid oxidation. pp. 449-467. In: Food Lipids. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, FL, USA (2008)
- Koidis A, Boskou D. The contents of proteins and phospholipids in cloudy (veiled) virgin olive oils. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* 108: 323-328 (2006)
- Choe E, Min DB. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety* 5: 169-186 (2006)
- Kim HG, Cheigh HS. Oxidative stability of wheat germ lipid and changes in the concentration of carotenoid and tocopherol during oxidation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 27: 478-482 (1995)
- Wang T, Johnson LA. Refining high-free fatty acid wheat germ oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78: 71-76 (2001)
- Srivastava AK, Sudha ML, Baskaran V. Studies on heat stabilized wheat germ and its influence on rheological characteristics of dough. *Eur. Food Res. Tech.* 224: 365-372 (2007)
- Pyo YH. Oxidative stability of crude wheat germ oil. *J. Korean Home Econ. Assoc.* 29: 37-43 (1991)
- Jang EH, Lim HS, Koh BK, Lim ST. Quality of Korean wheat noodles and relations to physicochemical properties of flour. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 138-146 (1999)
- Lee SC, Ha JU. Chemical characteristics of domestic and imported wheat flour. *J. Basic Sci. Res. Inst.* 11: 243-250 (1997)
- Lee SY, Hur HS, Song JC, Park NK. Comparison of noodle-related characteristics of domestic and imported wheat. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 44-50 (1997)
- Song JC, Lee SY, Park NK, Hur HS, Nam JH. Comparison of flour quality between some domestic and imported wheat flour. *Korean J. Breed.* 30: 156-161 (1998)
- Song JC, Park NK, Hur HS, Lee SY, Nam JH, Park MW. Comparison of volatile compounds between some domestic and imported wheat cultivar. *Korean J. Breed.* 31: 153-159 (1999)
- Lee YT. Quality characteristics of high-fiber breads added with domestic wheat bran. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* 46: 323-328 (2003)
- Hwang JK, Kim CT, Cho SJ, Kim CJ. Effects of various thermal treatments on physicochemical properties of wheat bran. *Korean J. Food Sci. Technol.* 27: 394-403 (1995)
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists, 17th ed. Association of Official Analytical Chemists, Method 970.64. Arlington, VA, USA (2000)
- AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 4th ed. American Oil Chemists' Society Press, Champaign, IL, USA (1998)
- Lowry RR, Tinsley IJ. Rapid colorimetric determination of free fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53: 470-472 (1975)
- Lee J, Kim M, Choe E. Effects of carrot powder in dough on the lipid oxidation and carotene content of fried dough during storage in the dark. *J. Food Sci.* 69: 411-414 (2004)
- Chung J, Lee Y, Choe E. Effects of sesame oil addition to soybean oil during frying on the lipid oxidative stability and antioxidants contents of the fried products during storage in the dark. *J. Food Sci.* 71: 222-226 (2006)
- Nzai JM, Proctor A. Phospholipids determination in vegetable oil by thin-layer chromatography and imaging densitometry. *Food Chem.* 63: 571-576 (1998)
- Kim CS, Hwang CM, Kim HI, Chung DJ, Han JH. Suitability of various domestic wheats for Korean-style steamed bread. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 30: 1129-1136 (2001)
- Kim HK. Studies on the milling quality of major varieties of domestic and foreign produced wheat. *J. Korean Soc. Crop Sci.* 10: 57-60 (1971)
- Dunford NT, Zhang M. Pressurized solvent extraction of wheat germ oil. *Food Res. Int.* 36: 905-909 (2003)
- Lee Y, Lee J, Choe E. Effects of flour storage conditions the lipid oxidation of fried products during storage in the dark. *Soc. Food Sci. Biotechnol.* 15: 399-403 (2006)
- Lee HO. Oxidations product of α -, γ -tocopherol and γ -tocotrienol. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* 36: 33-37 (1993)
- Eldin AK, Appelqvist LÅ. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids* 31: 671-701 (1996)
- Kupczyk B, Gogolewski M. Effect of menadione (vitamin K₃)

- addition on lipid oxidation and tocopherol content in plant oils. *Nahrung/Food* 47: 11-16 (2003)
38. Setiadi DH, Chass GA, Torday LL, Varro A, Papp JG. Vitamine E models. Shortened sidechain models of α , β , γ , and δ tocopherol and tocotrienol-a density functional study. *J. Mol. Struc. Theochem.* 637: 11-26 (2003)
39. Woodall AA, Lee SWM, Weesie RJ, Jackson MJ, Britton G. Oxidation of carotenoids by free radicals: Relationship between structure and reactivity. *Biochim. Biophys. Acta* 1336: 33-42 (1997)
40. Hidalgo FJ, Nogales F, Zamora R. Changes produced in the antioxidative activity of phospholipids as a consequence of their oxidation. *J. Agr. Food Chem.* 53: 659-662 (2005)
41. Lyberg AM, Fasoli E, Adlercreutz P. Monitoring the oxidation of docosahexaenoic acid in lipids. *Lipids* 40: 969-979 (2005)
42. Takenaka A, Hosokawa M, Miyashita K. Unsaturated phosphatidylethanolamine as effective synergist in combination with α -tocopherol. *J. Oleo Sci.* 56: 511-516 (2007)
43. Bandarra NM, Campos RM, Batista I, Nunes ML, Empis JM. Antioxidant synergy of α -tocopherol and phospholipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76: 905-913 (1999)
44. Saito H, Ishihara K. Antioxidant activity and active sites of phospholipids as antioxidants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74: 1531-1536 (1997)
45. Chen ZY, Nawar WW. Prooxidative and antioxidative effects of phospholipids on milk fat. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68: 938-940 (1991)