

옥수수의 품종별 및 가공별 Hydroxycinnamic Acid 유도체 및 Anthocyanin 색소의 함량 변화

유명화 · 김은옥 · 최상원[†]
대구가톨릭대학교 식품영양학과

Quantitative Changes of Hydroxycinnamic Acid Derivatives and Anthocyanin in Corn (*Zea mays* L.) According to Cultivars and Heat Processes

Myeong-Hwa Yu, Eun-Ok Kim, and Sang-Won Choi[†]

Dept. Food Science and Nutrition, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea

Abstract

Hydroxycinnamic acid derivatives (HADs) and anthocyanins in corn (*Zea mays* L.) have recently been reported to have anticarcinogenic, anti-hypertensive, antidiabetic, antifungal, antioxidant, and anti-melanogenic activities. Five HADs and anthocyanins in corn were quantified by HPLC according to cultivars and heat processes. In addition, major anthocyanin of a black waxy corn was isolated and identified by several instrumental analysis, and its content was also quantified by HPLC according to heat processes. Of the ten corn cultivars, five waxy corn cultivars had moderate five HADs contents except "Baksa" waxy corn with higher two free cinnamic acids (FCAs), *p*-coumaric and ferulic acids. In contrast, three dent corn cultivars contained higher levels of three polyamine conjugates (PCs), CFP, DCP and DFP, and especially "P3394" had the highest amount of the three PCs. Two sweet corn cultivars had generally intermediate HADs levels between waxy and dent corn cultivars. Of the three colored-waxy corns, a black Mibaek waxy corn had the highest anthocyanin content. During heat processes, levels of two FCAs in the black waxy corn generally increased, whereas no significant change on three PCs contents was observed except the puffing process. Roasting, retort and puffing processes significantly increased two FCAs and especially, the puffed black waxy corn had the highest amount of FCAs. Meanwhile, most heat treatments except retort process, considerably decreased total anthocyanin contents, and especially the puffed black waxy corn had nearly no anthocyanin. Level of one major anthocyanin, pelargonidin 3-glucoside (P3G) isolated from a black waxy corn was appreciably decreased by heat treatments except retort process, which greatly increased P3G content. These results suggest that the retorted black waxy corn may be a promising high quality functional corn product.

Key words: corn (*Zea mays* L.), hydroxycinnamic acid derivatives (HADs), anthocyanin, pelargonidin 3-glucoside, quantitative change, cultivars, heat process

서 론

최근 급속한 산업사회의 발달에 따른 환경오염의 가속화와 더불어 생활의 서구화로의 변모 및 화학합성첨가물의 사용이 늘어나면서 암을 비롯하여 고혈압, 동맥경화증, 심장병, 당뇨병, 관절염 및 치매와 같은 여러 생활습관병이 크게 증가하여 심각한 사회문제가 되고 있다(1). 따라서 현재 이러한 생활습관병을 예방할 수 있는 천연 유래의 보다 안전하고 효과 있는 기능성신소재 및 건강기능식품의 개발이 활발히 이루어지고 있다(2,3).

옥수수(corn, maize, *Zea mays* L.)는 벼과(Gramineae)에 속하는 1년생 식물로서 원산지는 남아메리카이며, 쌀, 밀과 함께 세계 3대 작물 중의 하나이다(4). 옥수수 품종에는 경립

종, 연립종, 마치종, 감미종, 폭립종 및 나중(찰옥수수) 등이 있으며, 이중 마치종은 주로 사료용이나 전분 및 식용유 제조 원료로, 나중 및 감미종은 간식용 및 통조림용으로, 그리고 폭립종은 주로 팝콘의 원료로 널리 사용되고 있다(4). 옥수수는 건물 중 72%는 전분이고, 나머지 9.5% 단백질, 4.3% 지방 및 9.5% 섬유소로 구성되어 있으며, 필수지방산 리놀레산과 methionine 및 cystine과 같은 황함유아미노산의 함량이 상대적으로 높은 반면, 단백질은 질이 낮으며 필수아미노산 lysine과 tryptophan이 부족하다(4,5). 또한, 옥수수는 항암, 항당뇨, 항고혈압, 항산화성 및 항노화성 식이성섬유소, 폴리페놀, 식물성스테롤, 토코페놀 유도체, 및 카로티노이드 등의 기능성물질을 함유하고 있어 최근 국내·외적으로 건강기능식품, 화장품 및 의약품 소재로서 널리 사용되고 있다(6).

[†]Corresponding author. E-mail: swchoi@cu.ac.kr
Phone: 82-53-850-3525, Fax: 82-53-850-3516

옥수수에 존재하는 hydroxycinnamic acid derivatives (HADs)에는 free cinnamic acids(FCAs)인 ferulic acid(FA) 및 *p*-coumaric acid(CA)와 그들의 polyamine conjugates (PCs)인 *N,N'*-dicoumaroylputrescine(DCP), *N-p*-coumaroyl-*N'*-feruloylputrescine(CFP) 및 *N,N'*-diferuloylputrescine (DFP) 등이 있으며, 이들 대부분은 세포벽 또는 세포막의 phytosterol 성분이나 식이성섬유소 성분과 에스테르형이나 amide형으로 존재한다(7,8). HADs는 항암, 항염증, 항고혈압활성뿐만 아니라 최근 항당뇨(9), 항균(10), 항산화 및 항피부노화성(11) 생리활성물질로서 크게 각광을 받고 있다. 또한, 옥수수는 흑미, 흑콩, 흑깨 등과 같이 최근 웰빙건강식품으로 각광을 받고 있는 대표적인 블랙푸드로서 그들이 지니고 있는 안토시아닌 색소는 주로 cyanidin 3-glucoside, pelargonidin 3-glucoside, peonidin 3-glucoside 및 그들의 malonated anthocyanins로 존재하며(12,13), 최근 항암(14) 뿐만 아니라 항균 및 항산화(15), 항비만 및 항당뇨(16)성 생리활성물질로 밝혀지면서 그를 이용한 여러 건강기능식품 및 의약품의 개발이 활발히 이루어지고 있다.

한편, 곡류의 소화성, 기능성 및 기호성을 향상시키기 위한 가공방법으로 찜, 볶음, 마이크로웨이브, 팽화 및 압출성형처리와 같은 가열처리방법이 널리 이용되고 있으며(17), 특히 옥수수를 볶거나 삶아 구워서 옥수수차나 옥수수플레이크로 널리 이용하고 있다. Moreau 등(18)은 가열처리에 의해 corn fiber로부터 옥수수유 및 식물성스테롤 추출 수율이 증가한다고 보고하였고, Saulnier 등(19)은 가열처리가 옥수수겨에 존재하는 항산화성 feruloylated oligosaccharides 용해성을 증가시킨다고 보고하였으며, Singh 등(20)은 옥수수의 가열처리는 corn fiber oil과 식물성스테롤의 수율을 증가시킨다고 했다. 또한, Dewanto 등(21)은 감미옥수수의 찜처리는 항산화성 FA 성분의 함량을 증가시킨다고 하였으며, Roussel 등(22)은 압출성형처리는 옥수수 전분의 호화 및 효소적 가수분해 반응을 향상시킨다고 보고한 바가 있다. 이와 같이 옥수수의 가열처리는 옥수수의 생리활성물질의 추출 수율이나 화학성분 조성에 상당한 영향을 끼치는 것을 알 수 있다. 지금까지 국외에서는 옥수수의 폴리페놀 성분의 분석 및 가공처리에 따른 성분 변화에 관한 많은 연구가 이루어져 왔으나 아직까지 국내에서 생산되는 옥수수의 품종별 HADs 및 안토시아닌 함량 분석과 더불어 가열처리에 따른 그들의 함량 변화에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구는 옥수수의 소화성, 기능성 및 기호성을 향상시키고 품질의 가공제품을 개발하기 위한 연구의 일환으로 먼저 옥수수의 품종별 및 가공별 HADs와 anthocyanin 색소의 함량 변화를 관찰하였다.

재료 및 방법

공시재료

본 실험에 사용한 옥수수는 찰옥수수 5종[대학찰옥수수

(연농1호), 알록이찰옥수수(연농2호), 박사찰옥수수(장원찰 2호), 미백찰옥수수 및 흑미백찰옥수수], 감미옥수수 2종(감미옥 및 감미찰옥수수) 및 사료용 3종[광평옥, 강다옥 및 P3394(수입종)] 모두 10가지 옥수수 품종을 주산지인 충북 괴산 및 강원도 홍천에서 각각 직접 재배하여 수확한 것을 사용하였으며, 새로이 육종된 감미옥수수와 사료용 옥수수는 경북농업기술원 허창석 연구원과 농촌진흥청 국립식량과학원 손병영 박사로부터 각각 제공받아 사용하였다. 한편, 옥수수를 건식법으로 제분할 때 부산물로 얻어지는 옥피, 배아, 옥분 및 corn grit는 한국곡산(주)(경기, 한국)으로부터 그리고 습식법으로 제분할 때 부산물로 얻어지는 옥피, 배아, corn gluten meal 및 corn gluten feed는 (주)대상(서울, 한국)으로부터 제공받아 각각 사용하였다.

옥수수 가열처리

옥수수 가열처리에 따른 HADs 및 안토시아닌 색소의 함량 변화를 조사하기 위해 다음과 같이 옥수수를 가열처리하였다. 먼저 수확한 옥수수는 껍질을 벗기고 옥수수알(kernels)을 옥수수속(cobs)으로부터 분리시킨 후 50°C 열풍건조기(J-300M, JISICO, Seoul, Korea)에서 24시간 건조한 다음 가정용 분쇄기(HO-10004R, 현대가전업, 인천, 한국)를 사용하여 10~20 mesh 크기로 분쇄한 것을 가열처리용 공시재료로 사용하였다. 볶음처리는 옥수수 분말을 200°C에서 5분간 볶음기(동광유압, 서울, 한국)에서 볶음처리 하였으며, retort 처리는 고압가열살균솔[(주)경한, 경산, 한국]을 사용하여 온도 120°C에서 20분간 처리하였다. 또한, microwave 처리는 옥수수 분말을 전자레인지(2450 MHz, REC200T, Samsung Co., Seoul, Korea)에 넣고 5분간 마이크로웨이브 처리하였으며, 팽화처리는 시중 팽화기(미성식품, 김해, 한국)를 사용하여 온도 180~200°C, 압력 1.0~2.0 kg/cm²에서 5분간 팽화처리 하였다. 마지막으로 압출성형 처리는 쌍축형압출성형기(FX-6, 밀링산업, 서울, 한국)를 사용하여 실시하였으며, 이때 스크류 길이 500 mm, 직경은 45 mm이었으며, 포트 온도는 각각 65(1차), 130(2차) 및 140°C(3차)이었고, 물 공급 속도는 100 mL/min, 시료 공급 속도 0.2 kg/min 그리고 사출 직경 5 mm로 조정하여 압출성형 처리하였다. 다음, 위에서 가열처리된 모든 시료들은 다시 50°C에서 열풍건조기에서 건조한 후 가공 옥수수 분말 최종 수분함량을 8.0±2.0%로 조정하여 실험재료로 사용하였다.

일반성분 정량

옥수수 품종별 일반성분의 함량은 식품공전의 방법(23)에 따라 다음과 같이 실시하였다. 수분은 105°C 상압건조법, 조지방은 soxhlet법, 조단백질은 micro-Kjeldahl법, 회분은 550°C 직접회화법, 그리고 조섬유는 헨네베르크-스토오만개량법으로 각각 측정하였다.

가열처리에 따른 HADs 함량 측정

가열처리에 따른 옥수수의 HADs 함량은 전보의 방법

(24)을 약간 변형하여 다음과 같이 측정하였다. 옥수수 가공 분말(50 g)에 80% 에탄올수용액 2 L를 가한 후 ultrasonic cleaner(Power Sonic 420, 50/60 Hz, 700 W, 화신테크, 서울, 한국)에서 3시간 동안 2회 반복하여 추출한 후 여과 및 감압 농축 하여 에탄올추출물을 얻었다. 다음, 에탄올추출물을 80% 에탄올수용액 50 mL에 용해시켜 냉장고에서 하룻밤 방치시킨 후 원심분리(5,000 rpm, 30분)하여 얻어진 상층액을 감압농축하고 다시 같은 용액으로 용해시킨 후 50 mL로 정용하였다. 이 액을 0.45 µm PVDF syringe filter(Whatman, Maidstone, England)를 통과시킨 후 전보(24)와 동일하게 5가지 HADs의 함량을 측정하였다. 이때 5가지 HADs 표준 품은 전보(11)에 따라 분리된 것의 retention time과 비교하여 확인하였으며, 각 화합물의 calibration curve를 작성한 후 각각의 시료의 HADs 함량을 계산하였다.

흑미백찰옥수수의 총 안토시아닌 색소 함량 측정

옥수수의 총 안토시아닌 색소 함량은 Yang의 방법(13)을 이용하여 Lambert-Beer법에 따라 분자흡광계수 98.2를 사용하여 다음과 같이 측정하였다. 흑(미백)찰옥수수 분말(100 g)에 1.5 N HCl-95% EtOH(15:85, v/v)를 1.0 L을 가하고 ultrasonic cleaner에서 2시간 2회 반복 추출한 후 원심분리(5,000 rpm, 20분) 후 얻어진 상층액을 같은 용매로 200 mL로 정용하였다. 이 액을 희석하여 1.0% 농도로 조정한다 다음 UV-Vis spectrophotometer(S-3100, SINCO, Daejeon, Korea)를 사용하여 530 nm에서 흡광도(A)를 측정한 후 다음 식에 따라 총 안토시아닌 색소 함량을 구하였다. 총 안토시아닌 색소(mg/g, dry weight) = $A_{530} \times$ 희석 배수/98.2.

흑찰옥수수로부터 주된 안토시아닌 색소의 분리, 정제 및 동정

가열처리에 따른 옥수수 안토시아닌 색소의 함량 변화를 측정하기 위해 먼저 흑찰옥수수로부터 주된 안토시아닌 색소를 다음과 같이 분리, 정제 및 동정하였다. 먼저 흑찰옥수수 분말 100 g을 0.1% trifluoroacetic acid(TFA) 함유 60% 메탄올용액 1 L로 ultrasonic cleaner에서 2시간 2회 반복 추출한 후 여과 및 농축하여 메탄올추출물(2.85 g)을 얻었다. 다음, 메탄올추출물을 30% 메탄올용액으로 용해시킨 후 미리 30% 메탄올용액으로 평형화시켜 놓은 Diaion HP-20 흡착수지(Mituzbishi, Tokyo, Japan) column(4 cm×30 cm)에 주입한 후 30% 메탄올용액으로 아미노산, 당 및 저급페놀산을 용출하여 제거시킨 후 40% 메탄올용액으로 흡착된 색소를 용출하고 감압농축 하여 40% 메탄올 분획물을 얻었다. 다음, 이것을 같은 용액으로 용해시킨 후 냉장고에서 하룻밤 방치하여 침전하는 것을 여과하여 제거시킨 다음 미리 30% 메탄올로 평형화시켜 놓은 ODS-A(12 nm, 15 µm, YMC Inc., Milford, MA, USA) column(2.5 cm×10 cm)에 주입시킨 후 0.1% TFA 함유 30% 메탄올로 계속해서 색소를 용출하여 4가지 색소 밴드를 분리하였으며, 이중 처음에 분리된 주된

색소 밴드를 다시 ODS-A 칼럼크로마토그래피를 재실시하여 흑찰옥수수로부터 주된 안토시아닌 색소(30 mg)를 순수 분리 및 정제하였다.

다음, 흑찰옥수수로부터 분리된 anthocyanin 색소의 화학 구조 동정을 위하여 먼저 자외선-가시광선 흡수스펙트럼을 측정하였다. 시료를 메탄올에 용해한 다음 UV-Vis spectrophotometer(S-3100, SINCO)를 사용하여 200~600 nm 영역에서 흡수파장을 scanning하여 최대흡수파장(λ_{max})을 측정하였으며, 이로부터 분자흡광계수(ϵ)를 산출하였다. 다음, 옥수수로부터 분리된 anthocyanin 색소의 ¹H-NMR(400 MHz)와 ¹³C-NMR(100 MHz) spectra는 Varian Unity Plus 400 spectrometer(Palo Alto, CA, USA)를 사용하여 측정하였다. 이때 tetramethylsilane(TMS)을 내부표준물질로 첨가하여 화학적 위치 이동값을 δ (ppm)로 나타내었으며, 아울러 coupling constant(J)는 Hz로 나타내었다. 마지막으로 분리된 anthocyanin 색소의 분자량 측정을 위해 FAB-MS (fast atom bombardment mass spectrometer, JMS-700, JEOL, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 이때 3-nitrobenzyl alcohol을 mounting matrix로 사용하였다.

가열처리에 따른 흑찰옥수수의 주된 anthocyanin 색소의 함량 측정

가열처리에 따른 흑찰옥수수의 주된 안토시아닌 색소 구성성분 함량 변화는 다음과 같이 측정하였다. 가열처리를 달리하여 제조된 흑찰옥수수 분말 10 g을 0.1% TFA 함유 60% 메탄올용액 100 mL로 ultrasonic cleaner에서 2시간 동안 2회 반복 추출한 후 여과 및 감압농축 하여 조메탄올추출물을 얻었다. 이것을 같은 추출용액 100 mL로 용해시킨 후 하룻밤 냉장고에 방치한 후 얻어지는 침전물을 여과하여 제거시킨 후 다시 농축한 다음 0.1% TFA 함유 40% 메탄올 10 mL로 용해시킨 후 같은 용매로 10배 희석하고 미리 활성화시켜 놓은 Sep-Pak C₁₈ cartridge(Waters, Milford, USA)에 통과시킨 후 HPLC로 색소의 함량을 측정하였으며, 이때 HPLC 분석조건은 Table 1과 같다. HPLC로 분리된 색소의 peak는 앞서 분리된 주된 색소 pelargonidin 3-glucoside (P3G)의 retention time과 비교하여 확인하였으며, 가열처리

Table 1. HPLC conditions for quantitative analysis of anthocyanin compositions in black Mibaek waxy corn

Item	Operation condition
HPLC system	Waters 600 controller HPLC System
Column	YMC-Pack Pro C ₁₈ column (5 µm, 4.6×250 mm, YMC Inc., USA)
Solvent	A: 0.05% TFA in H ₂ O B: 0.05% TFA in 100% CH ₃ CN Linear gradient elution from A to B for 70 min
Detector	UV _{520 nm}
Flow rate	0.8 mL/min

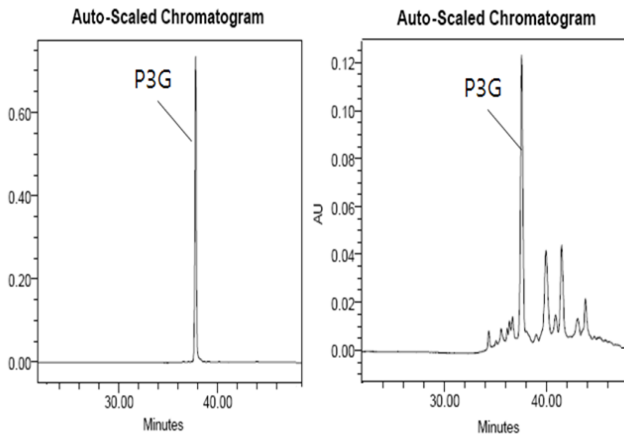


Fig. 1. HPLC chromatograms of pelargonidin 3-glucoside (A) and a partially purified MeOH extract (B) from black waxy corn.

에 따른 색소성분의 함량 변화를 측정하기 위해 회귀분석 그래프를 이용하여 검량곡선($y=721.88x-55.336$, linear correlation coefficients=0.999, 색소의 회수율 87%)을 작성한 후 그로부터 P3G의 함량을 측정하였다. 이때 흑찰옥수수로부터 분리된 주된 안토시아닌 색소 표준물질(P3G)과 시료의 HPLC chromatogram은 Fig. 1과 같다.

통계분석

모든 실험 결과들은 3회 반복 측정하여 평균치와 표준편차로 나타내었으며, 각 처리별 평균치간의 유의성 검정은 SPSS 14.0(Statistical Package for Social Sciences, SPSS Inc., Chicago, IL, USA) software를 이용하여 분산분석을 실시하였다. 평균간 유의적 차이가 있는 항목에 대해서는 Duncan's multiple range test로 $p<0.05$ 수준에서 유의차 검정을 실시하였다.

결과 및 고찰

옥수수 품종별 일반성분의 함량 비교

현재 국내에서 생산되고 있는 찰옥수수, 감미옥수수 및 사료용 옥수수의 일반성분의 함량을 측정된 결과는 Table 2와 같다. 옥수수 일반성분의 함량을 보면 수분 4.13~10.07%, 당

65.57~81.75%, 조단백질 6.51~15.15%, 조지방 3.16~12.35%, 조섬유 2.09~7.81% 및 조회분 1.40~1.96%로 이미 보고된 옥수수의 일반성분의 함량과 비슷하였으며(25), 옥수수 품종에 따라 일반성분의 함량이 다소 차이가 있음을 알 수 있었다. 찰옥수수(대학, 박사, 미백 및 흑미백) 중 미백찰옥수수가 대학 및 박사찰옥수수보다 단백질 및 지방 함량은 약간 높은 반면 박사찰옥수수는 조회분 함량이 다소 높았다. 국내산 사료용 옥수수인 광평옥(GPO)은 단백질 및 지방 함량이 매우 낮았으며, 특히 단백질 함량은 옥수수 품종 중 가장 낮았다. 그리고 감미종 옥수수는 찰옥수수보다 단백질과 지방 함량이 높은 반면, 당 함량은 낮았으며, 특히 감미옥 품종은 단백질, 지방과 섬유소 함량이 옥수수 품종 중 가장 높은 함량을 나타내었다. 이와 같이 식용으로 주로 사용하는 찰옥수수는 당 성분이 가장 많은 반면, 감미종 품종은 다른 품종보다 단백질과 지방 함량이 높고 아올리 유리당의 함량이 매우 높아 찌거나 튀김처리와 같은 가공처리를 하지 않아도 식용 가능한 품종이고 반면, 사료용 옥수수는 식용보다 사료용으로 개발된 것이라 영양성분의 함량이 크게 낮았다.

옥수수 품종별 HADs 함량 비교

옥수수에 함유된 항암, 항염증, 항고혈압, 항산화 및 항노화성 5 가지 HADs, CA, FA, DCF, DCP 및 DFP의 함량을 HPLC를 이용하여 옥수수 품종별 측정된 결과는 Table 3과 같다. 먼저 대학찰옥수수는 CA(4.64 $\mu\text{g/g}$, 건물중), FA(5.90 $\mu\text{g/g}$), CFP(2.82 $\mu\text{g/g}$), DCP(1.41 $\mu\text{g/g}$) 및 DFP(8.19 $\mu\text{g/g}$) 이었고, 박사찰옥수수의 함량은 CA(15.32 $\mu\text{g/g}$), FA(20.47 $\mu\text{g/g}$), CFP(1.29 $\mu\text{g/g}$) 및 DFP(2.11 $\mu\text{g/g}$)이었으며, 알록이 찰옥수수 함량은 CA(8.25 $\mu\text{g/g}$), FA(12.20 $\mu\text{g/g}$), CFP(1.41 $\mu\text{g/g}$) 및 DFP(3.26 $\mu\text{g/g}$)이었다. 미백찰옥수수는 CA(5.16 $\mu\text{g/g}$), FA(8.39 $\mu\text{g/g}$)이었으나 3가지 PCs 함량은 미량이었고, 흑미백찰옥수수의 함량은 CA(8.07 $\mu\text{g/g}$), FA(11.44 $\mu\text{g/g}$), CFP(1.34 $\mu\text{g/g}$) 및 DFP(2.04 $\mu\text{g/g}$)로서 대학찰옥수수를 제외하고 DCP는 거의 존재하지 않았다. 한편, 사료용 옥수수인 광평옥(GPO)의 함량을 보면, CA(2.58 $\mu\text{g/g}$), FA(2.87 $\mu\text{g/g}$), CFP(7.48 $\mu\text{g/g}$), DCP(11.48 $\mu\text{g/g}$), DFP(51.75 $\mu\text{g/g}$)이었으며, 강다옥(GDO)은 CA(1.23 $\mu\text{g/g}$), FA(미량), CFP

Table 2. Contents of proximate compositions of 7 corn cultivars

Type	Cultivar	Proximate composition (%)					
		Moisture	NFE ¹⁾	Protein	Lipid	Fiber	Ash
Waxy corn	Daehak	4.13±1.17	79.75±0.07	11.02±0.11	3.32±0.03	2.42±0.11	1.79±0.06
	Baksa	4.79±0.08	78.61±0.02	11.45±0.03	3.21±0.02	3.40±0.07	1.95±0.05
	Mibaek	4.86±0.20	76.28±0.11	12.10±0.21	4.86±0.03	2.42±0.02	1.91±0.02
	Black Mibaek	7.30±0.22	76.40±0.09	10.56±0.04	3.93±0.06	2.09±0.13	1.83±0.02
Dent corn	GPO ²⁾	10.07±0.14	78.26±0.04	7.11±0.77	3.16±0.53	2.74±0.18	1.40±0.01
Sweet corn	Gamiok	7.03±0.03	65.57±0.06	13.09±0.14	12.35±0.01	7.81±0.22	1.96±0.01
	Gamichal	5.90±0.13	71.82±0.08	15.15±0.21	5.29±0.06	2.68±0.32	1.86±0.03

Values are mean±SD of triplicate analyses.

¹⁾Nitrogen free extract. ²⁾Gwangpyeongok.

Table 3. Levels of five hydroxycinnamic acid derivatives (HADs) in 10 different corn cultivars harvested in Korea

Corn type	Cultivar	HAD (µg/g, dry weight)				
		CA	FA	CFP	DCP	DFP
Waxy corn	Daehak	4.64±0.09 ^e	5.90±0.06 ^f	2.82±0.73 ^c	1.41±0.05 ^d	8.19±0.22 ^d
	Baksa	15.32±0.56 ^a	20.47±0.72 ^a	1.29±0.03 ^d	Tr ³⁾	2.11±0.08 ^f
	Aloggi	8.25±0.13 ^d	12.20±0.27 ^c	1.41±0.04 ^d	Tr	3.26±0.10 ^e
	Mibaek	5.16±0.11 ^e	8.39±0.31 ^e	Tr	Tr	ND
	Black Mibaek	8.07±0.21 ^d	11.44±0.61 ^d	1.34±0.05 ^d	Tr	2.04±0.03 ^f
Dent corn	GPO ¹⁾	2.58±0.13 ^f	2.87±0.17 ^g	7.48±0.36 ^b	11.48±0.35 ^c	51.75±2.71 ^b
	GDO ²⁾	1.23±0.09 ^g	Tr	10.20±0.37 ^a	16.08±0.82 ^b	50.14±2.94 ^b
	P3394	ND ⁴⁾	ND	13.38±1.59 ^a	43.69±2.10 ^a	136.75±3.90 ^a
Sweet corn	Gamiok	13.04±0.63 ^b	17.46±0.81 ^b	Tr	Tr	11.01±0.32 ^c
	Gamichal	11.23±0.21 ^c	13.64±0.37 ^c	Tr	Tr	9.45±0.23 ^d

CA: *p*-coumaric acid, FA: ferulic acid, CFP: *N-p*-coumaroyl-*N'*-feruloylputrescine, DCP: *N,N'*-dicoumaroylputrescine, DFP: *N,N'*-diferuloylputrescine, KPO: Gwangpyeongok, GDO: Gangdaok.

Data are mean±SD of triplicate determinations. Values with the different superscript letters in each column are significantly different at *p*<0.05.

¹⁾Gwangpyeongok. ²⁾Gangdaok. ³⁾Trace (<1.0 µg/g). ⁴⁾Not detected.

(10.20 µg/g), DCP(16.08 µg/g) 및 DFP(50.14 µg/g)이었다. 사료용 옥수수 중 외국 수입 품종인 P3394는 CA 및 FA는 거의 존재하지 않았으나 CFP(13.38 µg/g), DCP(43.69 µg/g), DFP(136.75 µg/g)으로서 옥수수 품종 중 가장 많은 PCs 함량을 나타내었다. 마지막으로 감미옥수수 중 감미옥은 CA(13.04 µg/g), FA(17.46 µg/g), CFP 및 DCP는 미량이었으며, DFP(11.01 µg/g)이었고, 감미찰옥수수는 CA(11.23 µg/g), FA(13.64 µg/g), CFP 및 DCP는 미량이었으며, DFP(9.45 µg/g)로 나타났다. 이와 같이 옥수수 품종 중 찰옥수수는 CA 및 FA와 같은 free cinnamic acids(FCAs)와 PCs를 골고루 함유하고 있는 반면, 사료용 및 감미종 옥수수는 찰옥수수와 달리 각각 높은 함량의 PCs 및 FCAs을 함유하고 있었다. 그리고 찰옥수수 중 박사찰옥수수와 사료용 옥수수 중 P3394는 가장 높은 FCAs와 PCs 함량을 각각 나타내었다. 이러한 결과를 미루어 볼 때 찰옥수수 중 박사찰옥수수와 감미옥수수는 항암, 항염증, 항당뇨 및 항산화성 FCAs 함량이 높아서 웰빙건강식품 소재로서 우수함을 알 수 있었으며, 아울러 사료용 옥수수도 항산화 및 항노화활성이 우수한 PCs를 다량 함유하고 있기에 향후 이것을 이용한 건강기능식품이나 화장품의 개발이 필요하다고 생각된다(26-30). 지금까지 옥수수의 HADs 함량 측정에 관한 연구를 보면 Sosulski 등(7)은 사료용 옥수수에는 유리형 시남산화합물이 건물 중 10~20 µg/g, 결합형은 50~60 µg/g 가량 함유되어 있음을 보고한 바가 있으며, Dewanto 등(21)은 감미옥수수에는 유리형 FA 함량이 건물 중 1~2 µg/g 정도 함유하고 있음을 보고한 바가 있다. 이와같이 옥수수의 품종에 따라 HADs 함량이 다소 차이가 있음을 알 수 있으며, 옥수수의 5가지 HADs 함량을 동시에 측정한 연구는 이번이 처음이다. 향후 옥수수의 HADs 함량 측정은 우수한 옥수수 품종 선발뿐만 아니라 옥수수 기능성물질의 biomarker의 분석과 옥수수 원료 및 가공품의 표준화 및 규격화 등 품질관리 체계의 지표성분의 분석으로 널리 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

3가지 찰옥수수의 총 안토시아닌 색소 함량 비교

국내에서 생산되는 3가지 찰옥수수(박사, 알록이 및 흑미백)의 총 안토시아닌 함량을 측정한 결과는 Table 4와 같다. 박사찰옥수수는 2.03 mg/g(건물중), 알록이찰옥수수 3.43 mg/g 및 흑(미백)찰옥수수 4.35 mg/g으로서 흑미백찰옥수수의 총 안토시아닌 색소 함량이 가장 높았다. 찰옥수수 중 박사 및 알록이찰옥수수는 충북 증평군이나 괴산군 등지에서 일부 재배·생산되고 있는 신품종으로 다른 찰옥수수와 같이 껍질이 얇고 줄기맛에 기능성이 높은 안토시아닌 색소가 일부 함유되어 있어 인기가 높다. 반면, 흑찰옥수수는 강원도 홍천이나 정선에서 대량 생산되고 있는 대표적인 기능성 블랙푸드로서 맛과 향이 우수할 뿐 아니라 기능성 안토시아닌 색소를 다량 함유하고 있어 웰빙건강식품으로 각광을 받고 있다(31). 다만 흑찰옥수수는 껍질이 약간 단단하고 식감이 좋지 않는 단점이 있다(31). 따라서 맛과 기능성이 우수한 흑찰옥수수의 기호성을 증가시킬 수 있는 적절한 가공기술의 개발이 필요하다.

가열처리에 따른 흑찰옥수수의 HADs 함량 변화

볶음, retort, microwave, 팽화 및 압출성형처리와 같은 가열처리는 곡류의 영양성, 기능성, 및 기호성을 향상시키는 가공방법으로 잘 알려져 있다(32). 따라서 5가지 가열처리에 (볶음, retort, microwave, 팽화 및 압출성형) 따른 흑찰옥수수의 5가지 HADs의 함량의 변화를 조사한 결과는 Table

Table 4. Levels of total anthocyanin in three colored-waxy corns

Waxy corn	Total anthocyanin (mg/g, dry weight)
Baksa	2.03±0.18 ^c
Aloggi	3.43±0.23 ^b
Black Mibaek	4.35±0.11 ^a

Data are mean±SD of triplicate analyses. Values with the different superscript letters in each column are significantly different at *p*<0.05.

Table 5. Quantitative change of five hydroxycinnamic acid derivatives (HADs) in black Mibaek waxy corn prepared by five different heat processes

Heat process	HAD ($\mu\text{g/g}$, dry weight)				
	CA	FA	CFP	DCP	DFP
Control	8.07 \pm 0.21 ^d	11.44 \pm 0.61 ^c	1.34 \pm 0.05 ^b	Tr ¹⁾	2.04 \pm 0.03 ^c
Roasting	11.14 \pm 0.50 ^c	19.06 \pm 0.56 ^c	1.54 \pm 0.06 ^b	Tr	2.72 \pm 0.05 ^c
Retort	15.93 \pm 0.55 ^b	24.87 \pm 0.64 ^b	1.35 \pm 0.04 ^b	Tr	2.31 \pm 0.05 ^c
Microwave	8.03 \pm 0.22 ^d	12.81 \pm 0.27 ^c	1.35 \pm 0.03 ^b	Tr	2.69 \pm 0.10 ^c
Puffing	18.56 \pm 0.43 ^a	33.06 \pm 0.87 ^a	1.48 \pm 0.05 ^b	1.23 \pm 0.05	5.73 \pm 0.11 ^b
Extruding	9.10 \pm 0.32 ^d	15.04 \pm 0.47 ^d	1.56 \pm 0.05 ^b	Tr	2.74 \pm 0.07 ^c

HAD: Hydroxycinnamic acid derivative, CA: *p*-coumaric acid, FA: ferulic acid, CFP: *N-p*-coumaroyl-*N'*-feruloylputrescine, DCP: *N,N'*-dicoumaroylputrescine, DFP: *N,N'*-diferuloylputrescine.

Data are mean \pm SD of triplicate determinations. Values with the different superscript letters in each column are significantly different at $p < 0.05$.

¹⁾Trace ($< 1.0 \mu\text{g/g}$).

5와 같다. 먼저 비가열처리구인 대조구의 HADs 함량을 보면 CA(8.07 $\mu\text{g/g}$), FA(11.44 $\mu\text{g/g}$), CFP(1.34 $\mu\text{g/g}$), DCP(미량), DFP(2.04 $\mu\text{g/g}$)이었으나, 볶음처리 경우 CA(11.14 $\mu\text{g/g}$), FA(19.06 $\mu\text{g/g}$), CFP(1.54 $\mu\text{g/g}$), DCP(미량), DFP(2.72 $\mu\text{g/g}$)이었고, retort 처리 경우 CA(15.93 $\mu\text{g/g}$), FA(24.87 $\mu\text{g/g}$), CFP(1.35 $\mu\text{g/g}$), DCP(미량), DFP(2.31 $\mu\text{g/g}$)이었다. 마이크로웨이브 처리 시 CA(8.03 $\mu\text{g/g}$), FA(12.81 $\mu\text{g/g}$), CFP(1.35 $\mu\text{g/g}$), DCP(미량), DFP(2.69 $\mu\text{g/g}$)이었으며, 팽화처리 시 함량은 CA(18.56 $\mu\text{g/g}$), FA(33.06 $\mu\text{g/g}$), CFP(1.48 $\mu\text{g/g}$), DCP(1.23 $\mu\text{g/g}$), DFP(5.73 $\mu\text{g/g}$)이었으며, 마지막으로 압출성형처리 시는 CA(9.10 $\mu\text{g/g}$), FA(15.04 $\mu\text{g/g}$), CFP(1.56 $\mu\text{g/g}$), DCP(미량), DFP(2.74 $\mu\text{g/g}$)로 각각 나타났다. 이와 같이 흑찰옥수수를 5가지 방법으로 가열처리하면 3가지 PCs는 대체적으로 거의 변함이 없는 반면(팽화처리를 제외하고), 2가지 FCAs 함량은 다소 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 볶음, retort 및 팽화처리 시 크게 증가함을 알 수 있었다. 이러한 가열처리 시 옥수수의 유리형 시남산화합물의 증가현상은 전보(21,24)에서도 관찰할 수 있었으나 다만 그 증가폭은 옥수수 품종 및 재배조건 그리고 가열처리 조건에 따라 다소 차이가 있음을 알 수 있었다. 향후 흑찰옥수수를 이용한 고품질의 가공제품을 개발하기 위해서는 이들 가열처리 조건을 고려할 필요가 있으며, 아울러 향후 옥수수 품종별 최적 가열처리 조건을 확립하는 것이 중요하다고 생각된다.

가열처리에 따른 흑찰옥수수의 총 안토시아닌 색소 함량 변화

가열처리에 따른 흑찰옥수수의 총 안토시아닌 색소의 함량 변화를 측정된 결과는 Table 6과 같다. 먼저 비가열처리구인 대조구의 총 안토시아닌 색소 함량은 4.35 mg/g(건물중)이었으나 볶음처리 경우 3.48 mg/g, retort 처리 시 4.45 mg/g, 마이크로파 처리 시 3.77 mg/g, 압출성형처리 경우 3.63 mg/g으로 retort 처리 경우를 제외하고 대부분 가열처리에 따라 총 안토시아닌 함량이 감소하는 경향을 나타내었으며, 특히 팽화처리 경우 안토시아닌 함량이 크게 감소하여 거의

Table 6. Quantitative changes of total anthocyanin in black Mibaek waxy corn prepared by five different heat processes

Heat process	Total anthocyanin (mg/g, dry weight)
Control	4.35 \pm 0.11 ^a
Roasting	3.48 \pm 0.03 ^b
Retort	4.45 \pm 0.12 ^a
Microwave	3.77 \pm 0.30 ^b
Puffing	Tr ¹⁾
Extruding	3.63 \pm 0.42 ^b

Data are mean \pm SD of triplicate analyses. Values with the different superscript letters in each column are significantly different at $p < 0.05$.

¹⁾Trace ($< 1.0 \mu\text{g/g}$).

소실되었다. 이와 같이 가열처리에 따른 흑찰옥수수 총 안토시아닌 색소의 함량 감소 현상은 열에 불안정한 안토시아닌 색소의 특징이라 생각되며, 다른 가열처리에 비해 retort 처리 경우 색소 함량 변화가 적은 것은 아마도 retort 처리 시 작용하는 수분의 색소 보호 역할 또는 색소 안정화현상이라 생각되며, 이러한 현상은 다른 식물의 안토시아닌 색소에서 동등하게 관찰되고 있다(33). 여기서 Table 5와 Table 6의 결과를 미루어 볼 때 흑찰옥수수를 볶거나 팽화처리하면 기능성성분인 FCAs는 증가하나 반면, 안토시아닌 색소가 크게 감소하였기에 두 가지 성분 모두 함량 감소가 없는 retort 처리가 흑찰옥수수의 가공방법으로 적절하다고 생각된다.

흑찰옥수수로부터 anthocyanin 색소 성분의 분리 및 구조 동정

가열처리에 따른 주된 안토시아닌 색소의 함량 변화를 관찰하기 위해 먼저 흑찰옥수수로부터 주된 안토시아닌 색소를 이미 실험방법에서 서술한 바와 같이 메탄올추출물을 Diaion HP-20 및 ODS-A column chromatography를 차례로 실시하여 주된 안토시아닌 색소를 분리 및 정제하였다. 다음 분리된 색소성분의 화학구조를 동정하기 위해 UV-vis, ¹H- & ¹³C-NMR 및 FAB-MS spectra를 각각 측정하여 다음과 같이 동정하였다. 먼저 분리된 색소를 0.1% TFA 함유 메탄올용액으로 용해한 후 UV-vis 흡수 spectrum을 측정한 결과는 Fig. 2와 같이 275 nm와 550 nm에서 최대 흡수파장을

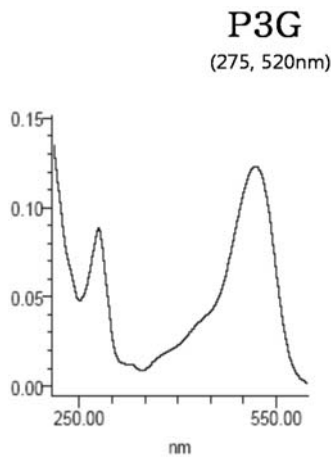


Fig. 2. UV absorption spectra of pelargonidin 3-glucoside isolated from black waxy corn.

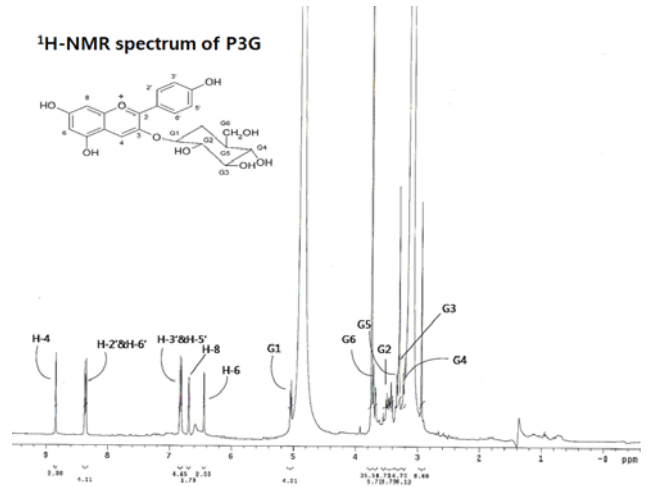


Fig. 4. ¹H-NMR spectrum of pelargonidin 3-glucoside isolated from black waxy corn.

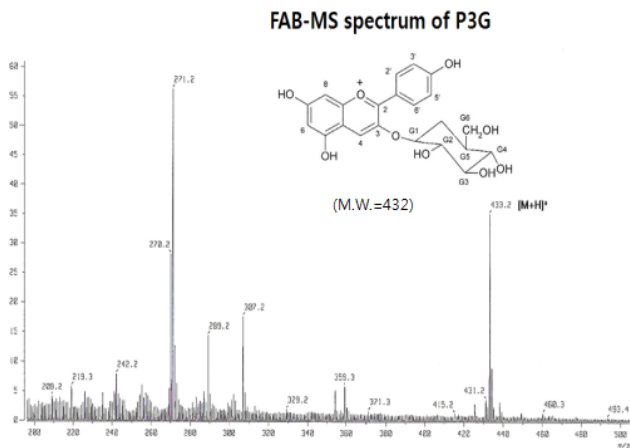


Fig. 3. FAB-MS spectrum of pelargonidin 3-glucoside isolated from black waxy corn.

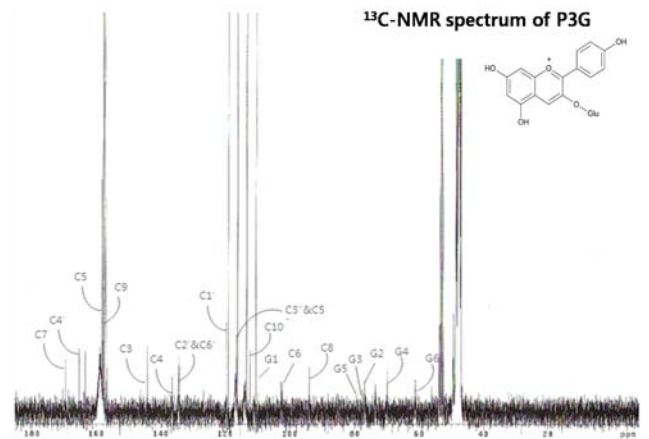


Fig. 5. ¹³C-NMR spectrum of pelargonidin 3-glucoside isolated from black waxy corn.

나타낸 반면, 330 nm 및 440 nm에서는 흡수피크가 나타나지 않았다. 이로서 본 색소는 아실화된 안토시아닌 색소가 아닌 단순한 안토시아닌 색소임을 알 수 있었다(34). 다음, 분리된 안토시아닌 색소의 분자량을 측정하기 위해 FAB-MS spectrum을 측정한 결과는 Fig. 3과 같이 분자이온 peak[M+H]⁺가 m/z 433에서 나타났고 base peak인 m/z 271[433-162(당당류)]에서 fragment peak를 각각 확인할 수 있었다. 따라서 분리된 안토시아닌 색소는 pelargonidin의 모핵과 당당류 1개가 결합된 anthocyanidin임을 알 수 있었다(34). 분리된 옥수수 안토시아닌 색소의 수소 및 탄소의 연결 상태를 알아보기 위해 색소를 10% *d*-CF₃COOD-*d*-CD₃OD로 용해시킨 후 ¹H- 및 ¹³C-NMR spectrum을 각각 측정한 결과는 Fig. 4 및 Fig. 5와 같다. ¹H-NMR spectrum을 보면 δ 8.93(1H, s)에서 단일 수소 peak, δ 6.45(1H, d, J=1.0 Hz)와 δ 6.69(1H, d, J=1.0 Hz)에서 meta coupling하고 있는 2개의 수소 signal(H-6 & H-8), 8.36(2H, d, J=9.2 Hz) 및 δ 6.82(2H, d, J=9.2 Hz)에서 1,4-disubstituted benzene ring에 기인하는 proton들이 A₂B₂ type으로 나타나고 있으며, δ 5.05(1H,

d, J=7.6 Hz)에서 이중으로 나타나고 있는 당의 anomeric proton과 그의 large coupling constant(J=7.6 Hz)로부터 β-형 결합의 당당류의 존재를 확인할 수 있었으며, 마지막으로 δ 3.53~δ 3.72 사이에서 수소의 분리패턴을 보아 전형적인 glucose signal을 확인할 수 있었다(35). 따라서 이러한 ¹H-NMR spectrum 측정 결과를 미루어 볼 때 본 안토시아닌 색소는 pelargonidin 3-glucoside임을 알 수 있었다.

한편, Fig. 5의 분리된 안토시아닌 색소의 ¹³C-NMR spectrum을 보면 탄소수가 21개이며, 이중 δ 169.6, δ 165.4, δ 163.4 및 δ 158.4에서 OH기를 갖는 탄소와 더불어 δ 144.2에서 당과 결합된 OH기 그리고 δ 134.5와 δ 119.0에서 1,4-disubstituted benzene ring 탄소 peak로부터 본 색소는 안토시아닌 색소 중 pelargonidin 모핵을 지니고 있음을 확인할 수 있었으며, 아울러 δ 110.2와 δ 61.1~110.2 사이의 chemical shift와 split 패턴을 보아 결합된 당은 전형적인 glucose임을 확인할 수 있었다(35). 이와 같이 UV-vis, FAB-MS 및 NMR spectral data로부터 분리된 흑미백옥수수 안토시아닌 색소

Table 7. NMR and FAB-MS spectral data of pelargonidin 3-glucoside in black waxy corn (10% *d*-CF₃COOD-*d*-CD₃OD)

Position	Pelargonidin 3-glucoside
¹ H-NMR	
H-4	δ 8.93 (1H, s)
H-6	δ 6.45 (1H, d, J=1.0 Hz)
H-8	δ 6.69 (1H, d, J=1.0 Hz)
H-2' & H-6'	δ 8.36 (2H, d, J=9.2 Hz)
H-3' & H-5'	δ 6.82 (2H, d, J=9.2 Hz)
G1 (anomeric H)	δ 5.05 (1H, d, J=7.6 Hz)
G2	δ 3.53 (1H, dd, J=7.6, 9.1 Hz)
G3	δ 3.34 (1H, dd, J=9.1, 9.1 Hz)
G4	δ 3.21 (1H, dd, J=9.1, 9.6 Hz)
G5	δ 3.45 (1H, ddd, J=2.1, 6.0, 9.6 Hz)
G6a	δ 3.60 (1H, dd, J=6.0, 12.0 Hz)
G6b	δ 3.72 (1H, dd, J=2.1, 12.0 Hz)
¹³ C-NMR	
C-2	δ 163.4
C-3	δ 144.2
C-4	δ 136.6
C-5	δ 158.4
C-6	δ 102.4
C-7	δ 169.6
C-8	δ 94.0
C-9	δ 157.2
C-10	δ 112.4
C-1'	δ 119.6
C-2'	δ 134.5
C-3'	δ 119.0
C-4'	δ 165.4
C-5'	δ 119.0
C-6'	δ 134.5
G1	δ 110.2
G2	δ 77.0
G3	δ 77.6
G4	δ 69.9
G5	δ 79.3
G6	δ 61.1
FAB-MS (<i>m/z</i>)	[M+H] ⁺ =433

의 화학구조는 pelargonidin 3-glucoside임을 확인할 수 있었으며, 그들의 세부적인 ¹H- & ¹³C-NMR 및 FAB-MS spectral data는 Table 7과 같다.

지금까지 흑찰옥수수로부터 안토시아닌 색소의 분리 및 동정에 관한 연구를 보면 Yang(13)은 자주색옥수수의 주된 안토시아닌 색소는 cyanidin 3-glucoside, pelargonidin 3-glucoside 및 peonidin 3-glucoside임을 확인한 바가 있었으며, 그 외 다른 연구자들에 의해서도 옥수수의 주된 안토시아닌 색소가 cyanidin 3-glucoside 및 peonidin 3-glucoside임을 보고한 바가 있었다(12,16). 따라서 국내산 흑찰옥수수의 안토시아닌 색소 구성성분의 조성이 다른 외국산 품종과 다소 차이가 있었으나 주된 색소의 성분에는 큰 차이가 없는 것으로 보아 국내산 흑찰옥수수 품종 또한 외국산과 유사 계통임을 추정할 수 있었다.

가열처리에 따른 anthocyanin 색소 함량 변화

가열처리에 따른 흑찰옥수수의 주된 안토시아닌 색소 성분인 pelargonidin 3-glucoside(P3G)의 함량 변화를 측정

Table 8. Quantitative changes in pelargonidin 3-glucoside of black Mibaek waxy corn prepared by five different heat processes

Heat process	Pelargonidin 3-glucoside (mg%, dry weight)
Control	8.66±0.25 ^b
Roasting	0.97±0.12 ^d
Retort	20.03±0.57 ^a
Microwave	4.74±0.12 ^c
Puffing	ND ¹⁾
Extruding	7.90±0.20 ^b

Data are mean±SD of triplicate analyses. Values with the different superscript letters in each column are significantly different at *p*<0.05.

¹⁾Not detected.

결과는 Table 8과 같다. 먼저 비가열처리구인 대조구에서 P3G 함량은 8.66 mg%이었으나 볶음처리 경우 0.97 mg%, retort 처리는 20.03 mg%, 마이크로파 처리 시 4.74 mg%, 그리고 압출성형처리 경우 7.90 mg%로 앞서 총 안토시아닌 색소 함량 변화와 유사하게 retort 처리를 제외하고 대체로 감소하였으며, 특히 팽화처리 경우 색소가 거의 소실되었다. 그러나 총 안토시아닌 색소 함량 변화와 달리 retort 처리 경우 주된 안토시아닌 색소 함량이 다소 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 매우 흥미로운 사실로 아마도 열처리에 따른 안토시아닌 색소의 고정화 현상에 따른 것으로 생각되나(33, 36), 향후 이에 대한 좀 더 구체적인 연구가 필요한 실정이다.

요 약

옥수수를 이용한 고품질의 가공식품을 개발하기 위한 연구의 일환으로 옥수수의 품종별 및 가열처리에 따른 기능성 폴리페놀화합물인 hydroxycinnamic acid derivatives(HADs) 및 안토시아닌 색소의 함량 변화를 조사하였다. 국내산 3가지 옥수수 품종(찰옥수수, 감미옥수수 및 사료용 옥수수)의 일반성분 함량을 측정된 결과, 수분함량은 4.13~10.07%, 무질소화합물 65.57~81.75%, 단백질 6.51~15.15%, 지방 3.16~12.35%, 섬유소 2.09~7.81%, 회분 1.40~1.96% 범위로, 찰옥수수의 일반성분의 함량은 비슷하였으나 감미종 옥수수는 찰옥수수보다 단백질과 지방 함량이 높은 반면, 당 함량은 낮았으며, 특히 감미종 중 감미옥 품종은 지방과 섬유소 함량이 옥수수 품종 중 가장 높은 함량을 나타내었고, 사료용 옥수수는 단백질 및 지방 함량이 매우 낮았으며, 특히 단백질 함량은 옥수수 품종 중 가장 낮았다. 옥수수 품종 중 찰옥수수는 5가지 HADs 함량이 골고루 분포하고 있는 반면, 사료용 옥수수는 2가지 FCAs의 함량은 낮은 반면, 3가지 PCs 함량이 가장 높았으며, 특히 P3394 품종이 가장 높았다. 감미옥수수는 찰옥수수보다 FCAs의 함량은 대체로 높은 반면, PCs는 사료용보다 적어 대체로 찰옥수수와 사료용 옥수수의 중간 정도의 HADs 함량을 나타내었다. 찰옥수수 품종 중 박사찰옥수수의 총 안토시아닌 색소 함량은 2.03 mg/g(건물

중), 알록이찰옥수수는 3.43 mg/g, 그리고 흑찰옥수수의 함량은 4.35 mg/g으로서 흑미백찰옥수수의 총 안토시아닌 색소 함량이 가장 높았다. 가열처리에 따라 흑찰옥수수의 2가지 FCAs는 다소 증가한 반면, 3가지 PCs는 거의 변화가 없었으며, 가열처리 중 볶음, retort 및 팽화처리는 FCAs를 증가시켰고 특히 팽화처리 시 크게 증가하였다. 가열처리에 따른 흑찰옥수수의 총 안토시아닌 색소 함량을 측정할 결과, 대조구 함량은 4.35 mg/g이었으나 retort 처리(4.45 mg/g) 경우를 제외하고 대부분 가열처리에 따라 함량이 감소하는 경향을 나타내었으며, 특히 팽화처리 경우 안토시아닌 함량이 크게 감소하여 거의 소실되었다. 흑미백찰옥수수로부터 주된 안토시아닌 색소인 pelargonidin 3-glucoside(P3G)를 분리 및 동정하였으며, 가열처리에 따른 P3G의 함량 변화를 측정할 결과, retort 처리 경우 함량이 다소 증가한(20.03 mg%) 반면, 그 외 볶음, 마이크로파 및 압출성형 처리에 의해 대체로 감소하였으며, 특히 팽화처리 경우 색소가 거의 소실되었다. 이러한 결과를 종합해 볼 때 옥수수의 기능성성분인 HADs 및 안토시아닌 색소 함량은 옥수수 품종 및 가공처리에 따라 다소 달라짐을 알 수 있었으며, 특히 옥수수 품종 중 함양, 항고혈압, 항당뇨 및 항노화성 FCAs 및 안토시아닌 색소 함량이 높은 흑찰옥수수의 대량 보급과 더불어 고압가열처리(retort)에 의한 고품질의 흑찰옥수수 가공품 개발이 요구된다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 농림기술개발사업(107096-3) 연구비와 2008년도 한국과학재단 이공계 대학원 연구장학생 연구사업(S2-2008-000-00155-1) 연구비 지원에 의해 이루어진 연구결과와 일부로 이에 감사드립니다.

문헌

1. *Statistic of Death Cause*. 2006. Korea National Statistical Office, Seoul, Korea.
2. Hasler CM. 1998. Functional foods: Their role in disease prevention and health promotion. *Food Technol* 52: 63-70.
3. Kim HK. 2004. Current status and prospect of nutraceuticals. *Food Indus Nutr* 9: 1-14.
4. Hyun YH, Goo BS, Song JE, Kim DS. 2008. *Food material*. Hyungseul Publishing Co, Daegu, Korea. p 55-57.
5. Duensing WJ, Roskens AB, Alexander RJ. 2003. Corn dry milling: processes, products, and applications. In *Corn Chemistry and Technology*. 2nd ed. AACC International, St. Paul, MN, USA. p 407-447.
6. Plate AYA, Gallaher DD. 2005. The potential health benefits of corn components and products. *Cereal Foods World* 50: 305-314.
7. Sosulski F, Krygier K, Hogge L. 1982. Free, esterified, and insoluble-bound phenolic acids. 3. Composition of phenolic acids in cereal and potato flours. *J Agric Food Chem* 30: 337-340.
8. Sen A, Bergvomsp D, Miller SS, Atkinson J, Fulcher RG, Arnason JT. 1994. Distribution and microchemical detection of phenolic acids, flavonoids, and phenolic acid amides in maize kernels. *J Agric Food Chem* 42: 1879-1883.
9. Niwa T, Doi U, Osawa T. 2003. Inhibitory activity of corn-derived bisamide compounds against α -glucosidase. *J Agric Food Chem* 51: 90-94.
10. Mellon JE, Moreau RA. 2004. Inhibition of aflatoxin biosynthesis in *Aspergillus flavus* by diferuloylputrescine and *p*-coumaroylferuloylputrescine. *J Agric Food Chem* 52: 6660-6663.
11. Choi SW, Lee SK, Kim EO, Oh JH, Yoon KS, Parris N, Hicks KB, Moreau RA. 2007. Antioxidant and antimelanogenic activities of polyamine conjugates from corn bran and related hydroxycinnamic acids. *J Agric Food Chem* 23: 1090-1092.
12. Pascual-Teresa S, Santos-Buelga C, Rivas-Gonzalo JC. 2002. LC-MS analysis of anthocyanins from purple corn cob. *J Sci Food Agric* 82: 1003-1006.
13. Yang ZD. 2010. Optimization of anthocyanins extract from purple corn (*Zea mays* L.) and identification of anthocyanin of extracts using high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. *Int J Food Sci Technol* (accept)
14. Hagiwara A, Miyashita K, Nakanishi T, Sano M, Tamano S, Kadota T. 2001. Pronounced inhibition by a natural anthocyanin, purple corn colour, of 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine (PhIP)-associated colorectal carcinogenesis in male F344 rats pretreated with 1,2-dimethyl hydrazine. *Cancer Letters* 171: 17-25.
15. Cevallos-Casals BA, Cisneros-Zevallos LA. 2003. A comparative study of antimicrobial, antimutagenic and antioxidant activity of phenolic compounds from purple corn and bilberry colourant extracts. In *Book of Abstracts of the Institute of Food Technologists Technical Program Abstracts*. Chicago, IL, USA. Poster No. 14E-1, p 29.
16. Tsuda T, Horio F, Uchida K, Aoki H, Osawa T. 2003. Dietary cyanidin 3-O- β -D-glucoside rich purple corn colour prevents obesity and ameliorates hyperglycemia in mice. *J Nutr* 133: 2125-2130.
17. Suher CS, Chun JK. 1981. Relationships among the roasting conditions, colors and extractable solid content of roasted barley. *Korean J Food Sci Technol* 13: 334-339.
18. Moreau RA, Hicks KB, Powell MJ. 1999. Effect of heat pretreatment on the yield and composition of oil extracted from corn fiber. *J Agric Food Chem* 47: 2869-2871.
19. Saulnier L, Vigouroux J, Thibault JF. 1995. Isolation and partial characterization of feruloylated oligosaccharides from maize bran. *Carbohydr Res* 272: 241-253.
20. Singh V, Johnston DB, Moreau RA, Hicks KB, Dien BS, Bothast RJ. 2003. Pretreatment of wet-milled corn fiber to improve recovery of corn fiber oil and phytosterols. *Cereal Chem* 80: 118-122.
21. Dewanto V, Wu X, Liu RH. 2002. Processed sweet corn has higher antioxidant activity. *J Agric Food Chem* 50: 4959-4964.
22. Roussel L, Vieille A, Billet I, Cheftel JC. 1991. Sequential heat gelatinization and enzymatic hydrolysis of corn starch in an extrusion reactor. Optimization for a maximum dextrose equivalent. *Lebensm Wiss Technol* 24: 449-458.
23. Korea Food and Drug Administration. 2002. *Food Standard Code* (Appendix). Seoul, Korea. p 3-29.
24. Kim EO, Yu MH, Lee KT, Yoon KS, Choi SW. 2009. Effect of thermal pretreatment on the functional constituents of waxy corn (*Zea mays* L.). *Food Sci Biotechnol* 18: 1336-1341.
25. National Rural Living Science Institute. 2002. *Food Composition Table 48*. 6th revision, RDA, Suweon, Korea. p

- 13-15.
26. Zhang LP, Ji ZZ. 1992. Synthesis, antiinflammatory and anticancer activity of cinnamic acids, their derivatives and analogues. *Yao Xue Xue Bao* 27: 817-823.
 27. Graf E. 1992. Antioxidant potential of ferulic acid. *Free Radic Biol Med* 13: 435-448.
 28. Natella F, Nardini M, Di Felice M, Scaccini C. 1999. Benzoic and cinnamic acid derivatives as antioxidants: structure-activity relation. *J Agric Food Chem* 47: 1453-1459.
 29. Ohnishi M, Matuo T, Tsuno T, Hosoda A, Nomura E, Taniguchi H, Sasaki H, Moricita H. 2004. Antioxidant activity and hypoglycemic effect of ferulic acid in STZ-induced diabetic mice and KK- A^y mice. *BioFactors* 21: 315-319.
 30. Moreau RA, Nunez A, Singh V. 2001. Diferuloylputrescine and *p*-coumaroyl-feruloylputrescine, abundant polyamine conjugates in lipid extracts of maize kernels. *Lipids* 36: 839-843.
 31. Corn cultivars. http://www.jeilseed.com/front/php/category.php?cate_no=36
 32. Lee KT, Lee JY, Kwon YJ, Yu F, Choi SW. 2004. Changes in functional constituents of grape (*Vitis vinifera*) seed by different heat pretreatments. *J Food Sci Nutr* 9: 144-149.
 33. Cevallos-Casals BA, Cisneros-Zevallos L. 2004. Stability of anthocyanin-based aqueous extracts of Andean purple corn and red-fleshed sweet potato compared to synthetic and natural colorants. *Food Chem* 86: 69-77.
 34. Choi SW, Kang WW, Osawa T. 1994. Isolation and identification of anthocyanin pigments in black rice. *Foods Biotechnol* 3: 131-136.
 35. Strack D, Wray V. 1994. The anthocyanins. In *The Flavonoids*. Harvone JB, ed. Chapman & Hall, London, UK. p 234-250.
 36. Francis F. 1989. Food colorants: anthocyanins. *Crit Rev Food Sci Nutr* 28: 273-314.

(2010년 3월 10일 접수; 2010년 4월 8일 채택)