

금강밀과 dark northern spring밀의 기울과 배아에서 추출한 기름의 광산화 과정 중 천연산화방지성분의 변화

최현기 · 최은옥*
인하대학교 식품영양학과

Changes in Natural Antioxidants in Oils Extracted from the Bran and Germ of *Keumkang* and Dark Northern Spring Wheats During Photo-oxidation

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

Abstract Naturally present antioxidants, tocopherols, carotenoids, and phospholipids in the bran and germ oils from *Keumkang* (K-WBG oil) and Dark Northern Spring wheats (DNS-WBG oil) were determined during storage under 1700 lux light at 5°C by HPLC. Oil oxidation was monitored by peroxide values (POV) and conjugated dienoic acid content. The results showed that antioxidants were degraded during storage of the WBG oils under light, with higher degradation rates for carotenoids and phospholipids in the K-WBG oil compared to the DNS-WBG oil. Light increased oil oxidation and the rate of oxidation was higher in K-WBG oil than in the DNS-WBG oil. There was a high correlation between POV and residual amounts of antioxidants during photo-oxidation, with phospholipids showing the greatest effects on POV. This study suggests that a higher amount and lower degradation rate of phospholipids in the DNS-WBG oil contributed to its higher photo-oxidative stability compared to the K-WBG oil.

Key words: photo-oxidation, wheat bran and germ oils, antioxidants, *Keumkang* wheat, Dark Northern Spring wheat

서 론

식품은 저장 또는 가공하는 동안 산소와의 접촉에 의해 구성 성분이 산화되는 등 여러 변화를 받는다. 특히 라디칼 또는 비라디칼 형태의 활성산소는 대기 중의 삼중항산소(3O_2)에 비해 반응성이 높아 식품성분의 산화를 매우 촉진시킨다. 식품은 많은 이온과 유기화합물이 복합적으로 구성된 특성으로 인하여 빛에 노출되거나, 효소 등의 도움으로 자체내에서 활성산소가 생성되기 쉽다(1). 활성산소는 식품 성분, 특히 지방질의 산화를 개시하는 것으로 알려져 있으며 대두유에서의 변향취, 우유의 sunlight flavor 등이 활성산소, 특히 일중항산소(1O_2)에 의한 식품성분 산화의 대표적인 결과이다(2). 한편, 식품 성분 중에는 식품내에서 생성된 활성산소를 소거함으로써 다른 식품성분의 산화를 억제하거나, 생체에서 생성된 활성산소를 소거하는데 도움을 줄 수 있는 기능성 성분들이 존재하는데, 토코페롤과 카로티노이드 등이 유지 식품에 존재하는 대표적인 기능성 성분이다. 토코페롤은 과산화라디칼, 일중항산소 등의 활성산소에 의해 산화되어 토코페롤 과산화물(tocopherol peroxide), 토코페론, 에폭시토코페론, 토코페롤 하이드록시사이드에논, 토코페릴퀴논 등을 생성한다(1). β -카로틴은

과산화라디칼, 하이드록시 라디칼 및 일중항산소와 반응하여 카로테노에폭사이드, 카로텐 엔도에폭사이드 등을 생성한다(3-5).

유지는 저장, 또는 가공 중 대기 중의 삼중항산소와 반응하여 자유 라디칼 연쇄반응인 자동산화를 일으킨다. 그러나 일중항 상태인 유지가 라디칼 특성을 가진 삼중항산소와 반응하기 위해서는 빛, 열, 또는 금속 등의 도움으로 라디칼 상태로 전환되어야 하며, 따라서 이때의 산화속도는 비교적 높지 않다. 그러나 일단 유지라디칼이 만들어지면 다음부터는 주변의 화합물로부터 수소를 빼앗아감으로써 연쇄적인 라디칼 반응이 일어나므로 반응은 매우 빠르게 진행된다. 한편 일중항산소는 2개의 $2p\pi^*$ 궤도 중 한 궤도에 전자가 쌍을 이루는 대신 다른 한 궤도는 완전히 비어 있으므로 친전자성 특성이 강하여 전자가 많은 불포화지방산의 이중결합과 직접 반응하여 과산화물을 생성한다. 따라서 일중항산소에 의한 불포화지방산 산화는 삼중항산소에 의한 자동산화보다 약 1,000-30,000배 정도 빠르다(6). 일중항산소는 대기 중 삼중항산소에 클로로필, 페오피틴, 포피린, 리보플라빈 등과 같은 감광제가 빛에너지를 전달함으로써 생성된다. 빛의 존재는 일중항산소를 만들어 유지 산화를 촉진하는 외에도 유지 분자를 분해시켜 라디칼을 생성함으로써 유지산화를 촉진시키기도 한다. 이렇게 유지가 산화됨으로써 생성되는 많은 자유라디칼들은 유지에 존재하는 다른 성분의 산화를 촉진시킬 수 있다.

식품의 가공, 저장 및 유통 중 구성 성분의 산화는 식품의 영양학적, 물리화학적 가치를 떨어뜨려 궁극적으로는 식품으로서의 효용 가치 손실을 의미하므로 식품 성분 특히 기능성 성분의 저장 중 변화는 식품 가공 및 이용 가능성 평가에 있어서 매우 중요한 인자이다. 밀의 제분과정 중 약 15-20% 정도가 기울 및 배

*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 27, 2009; revised October 16, 2009;
accepted October 16, 2009

아 부산물로(7), 특히 밀 배아에는 토코페롤, 카로티노이드, 인지질 등의 산화방지제가 풍부함에도 불구하고 이에서 추출한 유지는 높은 불포화도와 유리지방산으로 인하여(8-10) 산화안정성이 낮은 것이 단점이다(11). 그러나 유용한 산화방지제는 물론 폴리코사놀의 높은 함량 때문에 기능성식품으로서의 밀 배아유의 이용이 점차 증가하고 있으며, 특히 우리밀곡수, 우리밀빵 등 우리밀의 산업적 이용 및 이로 인한 우리밀 부산물의 부피 증가에 따른 부산물 이용의 중요성 또한 증가할 것으로 생각된다. 아직은 밀부산물을 식품으로서 많이 이용하지는 않으며 주로 기능성식품으로서의 밀 배아유에 그 이용이 국한되어 있고, 이에 대한 연구도 현재까지는 대부분 국외에서 이루어진 자동산화안정성에 관한 것으로, 우리밀로부터 추출한 배아유에 대한 연구는 매우 드문 실정이다.

따라서 본 연구에서는 우리밀을 제분할때 생기는 부산물인 기올과 배아를 이용하여 추출한 유지에 존재하는 토코페롤, 카로티노이드, 인지질 등의 산화방지제의 빛 안정성을 평가하고, 이들과 밀 배아유의 광산화 안정성과의 관련성을 검토하는 것은 물론, 수입밀과 우리밀에서 이들 변화를 비교함으로써 우리밀 배아유 이용에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 시약

우리밀인 금강(*Keumkang*)밀은 우리밀 가공공장(*Urimilgagong-gongjang*, Gurye, Korea)으로부터 구입하였고 수입밀인 Dark Northern Spring(DNS)밀은 동아제분(*Dong Ah Flour Mills Co, Ltd.*, Incheon, Korea)으로부터 공여받았다. 금강밀의 수분, 조단백질, 조지방, 조회분함량은 AOAC 법(12) 925.09, 979.09A, 920.39C, 그리고 923.03에 의거하여 각각 11.4, 13.0, 1.6, 1.3%이었으며, DNS밀의 그것들은 12.5, 12.2, 1.6, 1.6%이었다. 이소옥탄, 헥산, 이소프로판올은 J.T. Baker(Phillipsburg, NJ, USA)의 제품을 사용하였으며, copper(II) acetate monohydrate, pyridine, α -tocopherol, δ -tocopherol, β -carotene, lutein, zeaxanthin은 Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO, USA)의 제품이었다. α -tocotrienol, β -tocopherol, γ -tocopherol, 박층크로마토그래피판(thin layer chromatographic plate; precoated Kieselgel 60F²⁵⁴)은 Merck Co.(Darmstadt, Germany)에서 구입하였고, phosphatidylethanolamine(PE)과 phosphatidylcholine(PC)은 Supelco Co.(Road North Harrison, PA, USA)의 제품이었다. 그 외 모든 시약은 일급시약을 사용하였다.

밀기올과 배아로부터 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 수분 함량이 16%가 되도록 가수처리하였고 AOAC법(12) 925.09에 의하여 수분함량을 확인하였다. 실온에서 12시간 동안 템퍼링 후 test mill(MLU-202, Buhler Brothers Ltd., Uzwil, Switzerland)을 이용하여 배유 부분을 제거하고 밀기올과 밀 배아 혼합물을 얻었다.

밀기올과 밀 배아 혼합물 180 g에 n-헥산 900 mL를 넣고 40°C 수조에서 2시간 동안 진탕한 뒤 Büchner funnel과 여과지(Whatman No. 42, Kent, England)를 사용하여 감압여과하였다. 회전진공증발기(N-N series, Eyela, Tokyo, Japan)를 사용하여 40°C에서 여과물로부터 n-헥산을 제거하여 밀기올-배아유(wheat bran and germ oil; WBG oil)를 얻었으며, 질소 충전 후 -80°C 냉동고에 보관하여 시료로 사용하였다. 금강밀과 DNS밀의 WBG oil의 수율은 각각 3.11과 3.06% 이었으며, 특성은 Table 1과 같았다.

WBG oil의 광산화

WBG oil 7 g을 시료병(20 mL)에 넣고, 한지와 open-capped aluminum cap으로 입구를 막아 공기가 유입되도록 하였다. 온도의 영향을 최대한 배제하고 순수한 빛의 효과를 평가하기 위하여 시료병을 형광등(1700 lux)이 부착된 5°C 배양기에서 12일 동안 저장하여 3일마다 분석하였다. 이때, 알루미늄 호일로 시료병을 감싸 빛을 차단한 시료를 WBG oil 광산화 대조군으로 하였다. 실험은 2회 반복 실시하였다.

토코페롤, 카로티노이드, 인지질의 분석

WBG oil의 토코페롤 함량은 고속액체크로마토그래피법(High performance liquid chromatography, HPLC)으로 구하였다(13). WBG oil 0.1 g을 n-헥산 1 mL에 녹이고 polypropylene syringe filter(0.2 μ m×13 mm; Advantec, Tokyo, Japan)로 여과한 후, 20 μ L를 HPLC(Younglin SP 930D, Younglin Co., Ltd., Anyang, Korea)에 주입하였다. 컬럼은 μ -PorasilTM(3.9×300 mm, 10 μ m ID, Waters, Milford, MA, USA)을 사용하였고, n-헥산:이소프로판올의 혼합용액(99.8:0.2, v/v)을 사용하여 분당 2.0 mL의 속도로 용출시켰다. 형광검출기의 파장은 excitation 290 nm, emission 330 nm이었다. WBG oil의 토코페롤 함량은 표준 토코페롤의 검량곡선을 이용하여 구하였다.

WBG oil의 카로티노이드는 AOAC 970. 64법으로 시료를 비

Table 1. Characteristics of WBG oil

	<i>Keumkang</i> wheat	DNS wheat
Peroxide value (meq/kg of oil)	1.41±0.13 ^{a1)}	1.14±0.14 ^a
Conjugated dienoic acid content (%)	0.77±0.00 ^b	0.86±0.01 ^a
Free fatty acid value (% , 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 ²⁾	4.43±0.23 ^a	4.27±0.02 ^a

¹⁾Different superscripts mean significant differences between *Keumkang* wheat and DNS wheat by independent sample *t*-test at 5%.

²⁾Content ratio of unsaturated fatty acid to saturated fatty acids

누화 시킨 후(12), n-헥산에 녹여 취한 상층액을 회전진공증발기(N-N Eyela series)를 사용하여 40°C에서 용매를 제거하고 여기에 1 mL의 n-헥산:아세트산:에탄올:톨루엔(10:7:6:7, v/v/v/v)의 혼합용매를 넣어 PTFE syringe filter(0.2 μ m \times 13 mm; Advantec)로 여과한 후 HPLC(Younglin SP 930D)에 20 μ L를 주입하였다(14). 컬럼은 μ -Porasil™ column(3.9 \times 300 mm, 10 μ m ID, Waters)을 사용하였고, 이동상으로는 n-헥산:이소프로판올의 혼합용매(97:3, v/v)를 사용하여 분당 1 mL의 속도로 용출시켰으며, UV 검출기 파장은 436 nm로 하였다. WBG oil의 카로티노이드 함량은 표준 β -카로텐, 루테인, 제아잔틴의 검량곡선을 이용하여 구하였다.

인지질 함량은 박층크로마토그래피법과 덴시토미터법(densitometry)을 사용하여 구하였다(15). WBG oil을 클로로포름:메탄올(95:5, v/v)의 혼합용매에 완전히 녹인 후 0.1 mL를 취하여 실리카젤이 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 인지질 표준품과 R_f값을 비교 동정하고 덴시토미터(Model GS-700 Imaging densitometer, BIO-RAD, Hercules, CA, USA)를 사용하여, 표준품 phosphatidylcholine(PC)과 phosphatidylethanolamine(PE)의 검량곡선으로부터 정량하였다.

WBG oil의 산화 분석

시료를 빛에서 저장하는 동안 WBG oil의 산화 정도는 AOCS 법 Cd 8-53와 Ti 1a-64에 의한 과산화물값과 공액이중산값으로 평가하였다(16).

자료의 통계처리

자료는 통계처리용 소프트웨어인 SAS/PC(SAS 9.1)를 사용하여 독립표본 t-검정(independent sample t-test), 다중 범위 검정(Duncan's multiple range test), 회귀분석(regression analysis)에 의해 분석하였고 이때 유의수준은 5%로 하였다.

결과 및 고찰

토코페롤과 토코트리엔올

금강밀과 DNS밀 WBG oil에는 토코페롤이 각각 5343.8(α -, 31.4%; β -, 6.6%; γ -, 12.6%; δ -, 49.4%), 4922.7 ppm(α -, 24.7%; β -, 4.6%; γ -, 15.5%; δ -, 55.1%), α -토코트리엔올이 각각 205.9, 275.0 ppm이 함유되어 총 토콜(tocol)의 양은 각각 5549.7 \pm 152.4, 5197.8 \pm 192.1 ppm이었으나, 5°C, 1700 lux에서 12일 저장하는 동안 유의하게($p < 0.05$) 감소하였다(Fig. 1). 이것은 WBG oil에 존재하는 토코페롤과 토코트리엔올이 빛의 존재 하에서 분해되었음을 의미한다. 낮은 온도의 공기 중에서 토코페롤의 분해는 대개 산화에 의하는데, 유지의 산화 과정 중 생성된 유지라디칼 등 자유라디칼을 제거해 주면서 토코페롤 자신이 산화되기도 하지만, 때로는 삼중항 또는 일중항산소에 의해 직접 산화되어 토코페롤 hydroperoxydiene, 토코페롤 endoperoxide, 토코페롤퀴논, 토코페롤 퀴논 에폭사이드 등을 생성한다(1).

WBG oil의 토코페롤 및 토코트리엔올의 분해는 WBG oil의 광산화기간과 높은 상관관계를 나타내어($r > 0.85$; Table 2), 토콜의 분해와 WBG oil의 광산화가 밀접하게 관련되어 있음을 암시하였다. DNS밀 WBG oil의 총 토콜 분해속도(1.01%/day)는 금강밀 WBG oil의 그것보다(0.66%/day) 유의하게($p < 0.05$) 높아, 금강밀 WBG oil의 토콜이 빛의 존재하에서 유지가 산화되는 동안 더 안정하였음을 알 수 있었다. 또한 이것은 DNS밀의 토콜이 금강밀

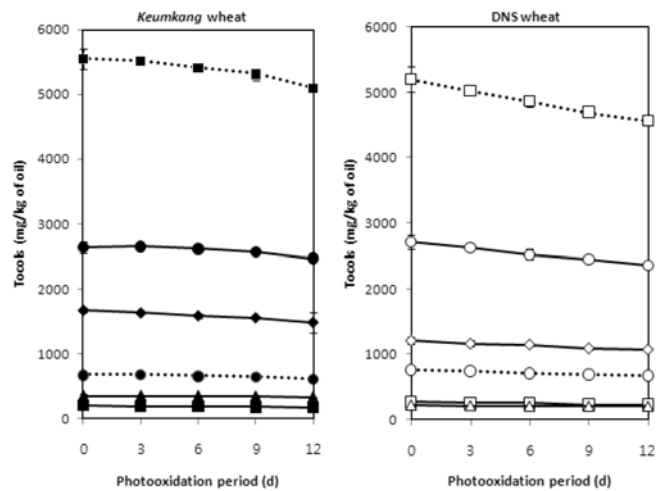


Fig. 1. Change of tocols contents of oil from wheat bran and germ of Keumkang and DNS wheats during photooxidation at 5°C under 1700 lux for 12 days. Keumkang wheat: -◆-, α -tocopherol; -▲-, β -tocopherol; -●-, γ -tocopherol; -○-, δ -tocopherol; -■-, α -tocotrienol; -□-, total, DNS wheat: -◇-, α -tocopherol; -△-, β -tocopherol; -○-, γ -tocopherol; -○-, δ -tocopherol; -□-, α -tocotrienol; -□-, total.

의 토콜에 비해 WBG oil의 산화방지제로서 더 많이 사용되었을 가능성도 암시하고 있다. 금강밀 WBG oil에서의 토콜 분해속도는 이성체 중 α -토코트리엔올이 1.24%/day로 가장 빨랐으며 α -토코페롤(0.87%/day), γ -토코페롤(0.69%/day), δ -토코페롤(0.52%/day), β -토코페롤(0.40%/day) 순으로 감소하였다. δ -토코페롤의 높은 안정성은 미강유의 광산화(17) 또는 클로로필 10 ppm을 첨가한 methylene chloride에서의 광산화(18) 등에서도 보고된 바 있다. 이는 δ -토코페롤에 비해 α -토코페롤의 높은 일중항산소 소거력(19)이 일부 기여했을 것으로 생각된다. 즉, 기름 추출 중 밀로부터 유래한 클로로필(20)과 공기 중의 산소에 의해 시료에서 일중항산소가 생성되고, 토코페롤이 이와 반응하여 화학적으로 일중항산소를 소거했을 수 있다. 실제로 본 실험에서 사용한 WBG oil의 가시광선 흡수 스펙트럼을 관찰한 결과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 가시광선 영역의 클로로필의 특징적인 668 nm(21)에서의 흡수띠를 관찰할 수 있어서 정량은 가능하지 않았으나 WBG oil이 클로로필을 함유한 것은 분명하였다. DNS밀 WBG oil에서도 α -토코트리엔올이 1.23%/day로 가장 빠르게 분해되었으나 토코페롤 이성체간의 분해속도 차이는 크지 않았다.

카로티노이드

금강밀과 DNS밀 WBG oil은 카로티노이드를 각각 139.7, 139.6 ppm 함유하였으며 이 중 β -카로텐이 가장 많았고(각각 51.0, 42.8%), 루테인(25.3, 28.6%)과 제아잔틴(23.7, 28.6%)은 비슷한 정도로 함유되어 있었다. WBG oil을 5°C, 1700 lux 빛에서 12일간 저장했을 때 두 종류의 WBG oil에서 카로티노이드가 모두 감소하는 경향을 보였다(Table 3). 저장 기간과 총카로티노이드 잔존량 사이의 상관관계는 높게($r > 0.95$) 나타났으며, 금강밀 WBG oil의 총 카로티노이드 분해속도(1.42%/day)는 DNS밀 WBG oil의 카로티노이드 분해속도(1.07%/day)보다 유의하게 높았다($p < 0.05$). 카로티노이드 중 β -카로텐은 과산화라디칼, 하이드록시 라디칼, 또는 일중항산소와 반응하여 카로텐 에폭사이드, 엔도퍼옥사이드, 카보닐 화합물을 생성하며(4,22), 산화된 β -카로텐은 고유의

Table 2. Regression analysis between oxidation time and tocopherol retention (%) during photooxidation of oil from wheat bran and germ at 5°C under 1700 lux for 12 days

Wheat	Tocopherol	Regression ¹⁾		
		a	b	r ²
<i>Keumkang</i> wheat	α-Tocopherol	-0.87	100.28	0.9798
	β-Tocopherol	-0.40 ^{b2)}	101.30	0.7190
	γ-Tocopherol	-0.69 ^b	101.71	0.8329
	δ-Tocopherol	-0.52 ^b	101.29	0.8077
	α-Tocotrienol	-1.24	98.57	0.9384
	Total	-0.66 ^b	100.93	0.9188
DNS wheat	α-Tocopherol	-0.94	99.79	0.9728
	β-Tocopherol	-0.80 ^a	98.20	0.8502
	γ-Tocopherol	-0.95 ^a	99.93	0.9968
	δ-Tocopherol	-1.06 ^a	99.97	0.9964
	α-Tocotrienol	-1.23	99.00	0.9165
	Total	-1.01 ^a	99.79	0.9978

¹⁾Tocopherol retention (%)=a×photooxidation period (d)+b, r=correlation coefficient

²⁾Different superscript means significant differences between *Keumkang* wheat and DNS wheat by regression analysis using dummy variables at 5%.

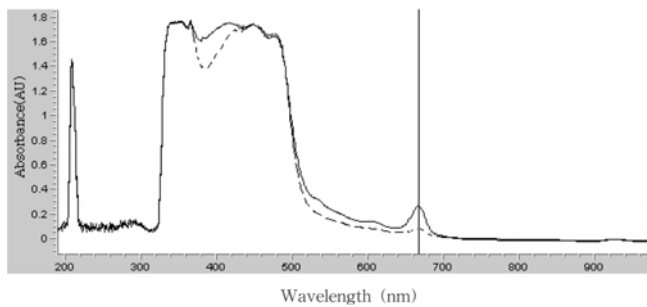


Fig. 2. Absorption spectrum of oil from wheat bran and germ from *Keumkang* (-) and DNS (---) wheats.

색을 잃는다(23). 빛을 차단하고 5°C에서 저장한 시료에서의 카로티노이드는 12일 동안 유의한 변화를 보이지 않아 카로티노이드의 분해에는 빛은 물론, 빛과 클로로필 존재로 인한 일중항산소 관련 유지 산화와 부분적으로 관련이 있을 것으로 생각된다. β-카로텐, 라이코펜, 잔토피, 루테인은 빛에 의해 분해되어 퇴색을 야기한다(24,25).

인지질

금강밀과 DNS밀 WBG oil에는 PC, PE 등 인지질이 각각 45.5±0.3, 51.1±1.8 g/kg 함유되어 있었으며 PC(>69%)가 PE에 비해 많이 함유되어 있었다. 그러나 Table 4에서 보는 바와 같이 WBG oil을 5°C에서 1700 lux로 12일 동안 광산화시켰을 때 금강밀 WBG oil의 인지질은 32.3 g/kg으로, DNS밀 WBG oil의 경우엔 36.9 g/kg으로 유의하게 감소하였다(p<0.05). 이것은 인지질이 WBG oil의 광산화 조건에서 분해되었음을 보여준다. 그러나 빛이 차단된 시료에서는 WBG oil의 광산화에 따른 인지질의 유의한 감소를 찾아볼 수 없었다. 따라서 WBG oil에 존재하는 인지질의 분해에는 빛이 관여하고 있음을 알 수 있었다.

Table 5는 WBG oil의 PC, PE, 총인지질 잔존량과 WBG oil의 광산화기간과의 상관관계를 보여준다. 금강밀과 DNS밀 WBG oil의 PC 및 PE 잔존량은 광산화기간과 높은 상관관계(r>0.92) 나타내었다. 금강밀과 DNS밀 WBG oil에서의 PC 분해속도는 각각

2.54 , 2.17%/day이었고 PE의 분해속도는 각각 3.21, 2.11%/day, 총인지질 분해 속도는 2.75, 2.15%/day로, 빛의 존재 하에서 금강밀 WBG oil이 산화될 때가 DNS밀 WBG oil이 산화될 때보다 인지질의 분해가 빠른 경향을 보였다. 인지질은 유지가 산화되는 중 과산화물이 분해되어 생성된 자유라디칼에 의해 산화되는 것으로 알려져 있다(26).

WBG oil의 광산화

금강밀 또는 DNS밀에서 추출한 WBG oil을 5°C에서 1700 lux로 12일 동안 광산화시켰을 때 과산화물값 변화는 Fig. 3과 같다. 금강밀과 DNS밀에서 추출한 WBG oil의 과산화물값은 저장 전 각각 1.41, 1.14 meq/kg이었으나 12일 저장 후 각각 7.10, 4.02 meq/kg으로 유의하게(p<0.05) 증가하였다. 그러나 빛을 차단하여 저장한 금강밀 WBG oil과 DNS밀 WBG oil의 과산화물값은 1.32, 1.26 meq/kg로 12일 동안 유의한 변화를 보이지 않았다. 이것은 WBG oil의 산화에 빛이 매우 중요하게 기여했으며, 이것은 WBG oil에 함유되어 있던 클로로필이 빛에너지를 이용하여 만든 일중항산소에 의한 산화가 발생하였음을 암시한다. 즉, 빛이 차단된 상태에서 발생하는 유지 산화는 대부분 자유라디칼 연쇄 반응인 자동산화가 주된 기전이지만 라디칼 형태인 대기 중의 삼중항산소와 반응하기 위해 유지는 라디칼 형태가 되어야 하는데 이때 필요한 에너지를 5°C와 같이 낮은 온도에서 충분히 공급하는 것은 어렵다. 따라서 5°C, 빛의 존재하에서 유의하게 발생한 WBG oil의 산화는 삼중항산소에 의한 자동산화보다는 빛과 클로로필이 관련된 또 다른 산화 기전, 즉 일중항산소가 중요한 역할을 하였음을 간접적으로 나타낸다. 즉, WBG oil에 함유되어 있던 클로로필이 빛 존재하에서 일중항산소를 생성하여 WBG oil의 산화를 가속화시켰을 것으로 생각된다.

Table 6은 광산화기간과 금강밀 또는 DNS밀 WBG oil의 과산화물값간의 상관관계를 보여준다. 금강밀 또는 DNS밀 WBG oil의 과산화물값은 광산화기간과 높은 상관관계(r>0.98) 보였으며 금강밀 WBG oil과 DNS밀 WBG oil의 과산화물값 증가속도는 각각 0.43, 0.22 meq/kg/day로 금강밀 WBG oil의 과산화물값 증가 속도가 유의하게(p<0.05) 높았다.

WBG oil을 5°C에서 12일 동안 1700 lux로 광산화시켰을 때 공

Table 3. Changes of carotenoid contents (mg/kg) of oil from wheat bran and germ during oxidation at 5°C for 12 days

Carotenoid	days	Under 1700 lux light		In the dark	
		<i>Keumkang</i> wheat	DNS wheat	<i>Keumkang</i> wheat	DNS wheat
β -carotene	0	71.2±0.8 ^{a1} (100) ²⁾	59.8±1.5 ^{bcd} (100)	71.2±0.8 ^a (100)	59.8±1.5 ^{bcd} (100)
	3	62.5±3.9 ^{abc} (88)	55.2±1.2 ^{cd} (92)		
	6	63.4±0.3 ^{abc} (89)	56.0±5.1 ^{cd} (94)	68.1±3.1 ^{ab} (96)	58.8±0.7 ^{bcd} (98)
	9	51.0±14.5 ^d (72)	58.5±1.4 ^{bcd} (98)		
	12	55.1±1.1 ^{cd} (77)	53.7±0.4 ^{cd} (90)	67.8±0.5 ^{ab} (95)	60.3±5.6 ^{bcd} (101)
lutein	0	35.4±2.4 ^{ab} (100)	39.9±1.8 ^{ab} (100)	35.4±2.4 ^{ab} (100)	39.9±1.8 ^{ab} (100)
	3	35.8±3.2 ^{ab} (101)	41.3±0.4 ^a (103)		
	6	36.6±0.4 ^{ab} (104)	38.3±1.3 ^{ab} (96)	35.4±2.4 ^{ab} (100)	37.9±3.0 ^{ab} (95)
	9	32.7±2.4 ^b (92)	34.9±7.0 ^{ab} (87)		
	12	32.1±1.4 ^b (91)	33.5±7.4 ^{ab} (84)	36.2±0.2 ^{ab} (102)	36.4±3.1 ^{ab} (91)
zeaxanthin	0	33.1±0.9 ^{ab} (100)	39.9±2.4 ^a (100)	33.1±0.9 ^{ab} (100)	39.9±2.4 ^a (100)
	3	32.1±3.5 ^{ab} (97)	39.6±1.4 ^a (99)		
	6	30.1±0.6 ^b (91)	36.3±1.8 ^{ab} (91)	34.8±1.4 ^{ab} (105)	39.1±1.1 ^{ab} (98)
	9	33.4±5.1 ^{ab} (101)	35.0±7.2 ^{ab} (88)		
	12	29.3±0.1 ^b (88)	33.8±7.9 ^{ab} (85)	34.6±1.3 ^{ab} (104)	34.8±3.1 ^{ab} (87)
Total	0	139.7±4.1 ^a (100)	139.6±2.7 ^a (100)	139.7±4.1 ^a (100)	139.6±2.7 ^a (100)
	3	130.4±2.9 ^{abc} (93)	136.1±3.0 ^{abc} (97)		
	6	130.2±1.4 ^{abc} (93)	130.7±4.6 ^{abc} (94)	138.3±6.9 ^{ab} (99)	135.8±4.9 ^{abc} (97)
	9	117.1±22.0 ^{bc} (84)	128.4±15.6 ^{abc} (92)		
	12	116.5±2.4 ^c (83)	120.9±15.7 ^{abc} (87)	138.5±1.9 ^{ab} (99)	131.5±11.9 ^{abc} (94)

¹⁾Different superscript means significant differences among samples in each carotenoid during oxidation by Duncan's multiple range test at 5%

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

Table 4. Changes of phospholipid contents (g/kg) of oil from wheat bran and germ during oxidation at 5°C for 12 days

Phospholipids	Oxidation time (d)	Under 1700 lux light		In the dark	
		<i>Keumkang</i> wheat	DNS wheat	<i>Keumkang</i> wheat	DNS wheat
Phosphatidylcholine	0	31.5±0.3 ^{bc1} (100) ²⁾	38.3±1.1 ^a (100)	31.5±0.3 ^{bc} (100)	38.3±1.1 ^a (100)
	3	31.5±2.0 ^{bc} (100)	34.9±1.9 ^{ab} (91)		
	6	25.9±5.6 ^d (82)	35.3±1.7 ^{ab} (92)	32.4±2.2 ^b (103)	39.1±1.2 ^a (102)
	9	24.4±2.0 ^d (77)	32.1±0.3 ^b (84)		
	12	23.0±0.3 ^d (73)	27.2±2.9 ^{cd} (71)	33.4±0.4 ^b (106)	38.9±0.8 ^a (102)
Phosphatidylethanolamine	0	14.0±0.5 ^{abc} (100)	12.8±0.7 ^{bcd} (100)	14.0±0.5 ^{abc} (100)	12.8±0.7 ^{bcd} (100)
	3	14.1±1.0 ^{abc} (101)	12.2±0.4 ^{cd} (96)		
	6	10.4±0.0 ^e (74)	11.1±1.1 ^{de} (87)	14.9±1.7 ^a (106)	14.1±0.9 ^{abc} (111)
	9	10.1±0.2 ^e (72)	10.3±0.5 ^e (81)		
	12	9.2±0.4 ^e (66)	9.7±1.2 ^e (76)	14.6±0.4 ^{ab} (104)	13.2±0.2 ^{abc} (104)
Total	0	45.5±0.3 ^{cd} (100)	51.1±1.8 ^{abc} (100)	45.5±0.3 ^{cd} (100)	51.1±1.8 ^{abc} (100)
	3	45.7±3.0 ^{cd} (100)	47.1±2.3 ^{bcd} (92)		
	6	36.3±5.7 ^c (80)	46.3±2.9 ^{bcd} (91)	47.3±4.0 ^{bcd} (104)	53.3±0.3 ^a (104)
	9	34.5±1.9 ^c (76)	42.4±0.8 ^d (83)		
	12	32.3±0.7 ^c (71)	36.9±4.1 ^c (72)	48.0±0.8 ^{abcd} (106)	52.2±0.9 ^{ab} (102)

¹⁾Different superscript means significant differences among samples in each phospholipid during oxidation by Duncan's multiple range test at 5%

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

액이중산값 변화는 Fig. 4와 같다. 금강밀과 DNS밀 WBG oil을 빛을 차단하고 12일 저장하는 동안 공액이중산값은 각각 0.77에서 0.79%로, 0.86에서 0.86%로 유의한 증가를 나타내지 않아 ($p>0.05$), 산화가 거의 발생하지 않았음을 다시 확인할 수 있었다. 빛의 존재하에서 금강밀 WBG oil의 공액이중산값은 12일 광산화 후 0.77%에서 0.80%로 유의하게 ($p<0.05$) 증가하였으나, DNS

밀 WBG oil에서는 12일 광산화동안 유의한($p>0.05$) 변화를 보이지 않았다. 이 결과는 과산화물값과 비교하여 그 증가 폭이 매우 적은데, 이것은 삼중항산소에 의한 자동산화와는 다르게 친전자성인 일중항산소가 WBG oil의 이중결합에 직접 반응하여 공액 이중결합 산화생성물은 물론 비공액 이중결합 산화생성물을 생성하므로(1) 공액이중산값의 증가가 완만했던 것으로 생각된다.

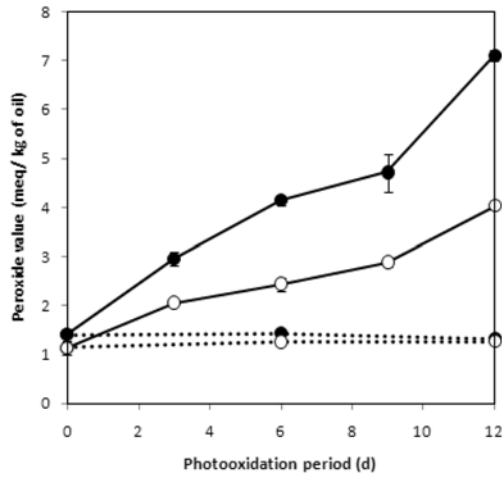


Fig. 3. Peroxide values of oil from wheat bran and germ during oxidation at 5°C for 12 days. Under 1700 lux light: -●-, Keumkang wheat; -○-, DNS wheat. In the dark: ---●---, Keumkang wheat; ---○---, DNS wheat.

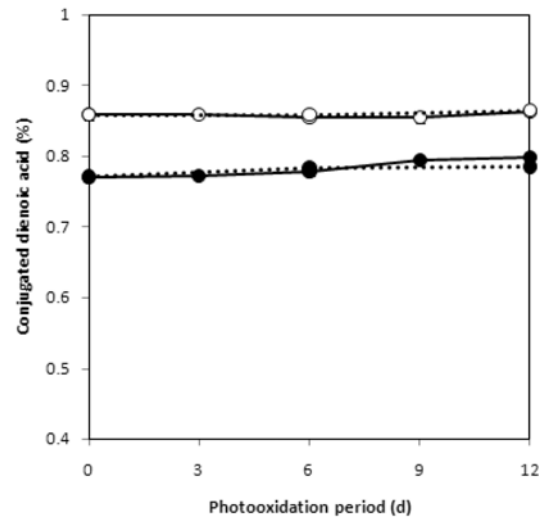


Fig. 4. Conjugated dienoic acid contents of oil from wheat bran and germ during oxidation at 5°C for 12 days. Under 1700 lux light: -●-, Keumkang wheat; -○-, DNS wheat. In the dark: ---●---, Keumkang wheat; ---○---, DNS wheat.

WBG oil의 산화방지성분과 과산화물값과의 상관관계

Table 7은 WBG oil의 5°C, 1700 lux로 광산화 중 과산화물값과 산화방지성분 잔존량의 상관관계를 나타낸다. WBG oil의 저장 중 토클, 카로티노이드, 인지질 잔존량은 과산화물값과 높은 상관관계를 보여주었다($r > 0.97$). 이것은 토클, 카로티노이드, 인지질 모두 WBG oil의 광산화에 중요한 영향을 미치는 것을 의미한다. 특히 DNS밀 WBG oil보다는 금강밀 WBG oil에서 회귀곡선의 기울기 값이 컸는데, 이것은 산화방지성분이 DNS밀 WBG oil에 비해서 금강밀 WBG oil의 광산화에 영향을 크게 미치고 있음을 나타내는 것이라 할 수 있다. 또한 산화 방지 성분 중 회귀곡선의 기울기 값이 컸던 인지질이 WBG oil의 광산화에 가장 큰 영향을 주었으며, 토클의 영향은 비교적 적었다. 따라서 DNS밀 WBG oil에 비해 토클 함량이 높았던 금강밀 WBG oil이 광산화안정성이 낮았던 것은 금강밀 WBG oil의 리놀레산 함량이 높고 올레산 함량이 낮았던 이유 외에도 인지질 함량이 적었던 데서 일부 기인했을 것으로 생각된다. 그 외에도 인지질의 분해 속도가 금강밀 WBG oil에서 더 높았던 것도 금강밀 WBG oil의 광산화안정성을 낮추었을 가능성이 있다. 일중항산소에 의해 산화, 생성된 WBG oil의 과산화물이 분해되어 생성된 자유라디칼과 인지질이 반응하여 자신이 산화됨으로써 유리라디칼의 생성을 억제하여 결과적으로 WBG oil의 산화를 감소시켰을(26) 것으로 생각된다.

Table 6. Regression analysis between photooxidation period and peroxide value (POV) of oil from wheat bran and germ at 5°C under 1700 lux for 12 days

Wheat	Regression parameters ¹⁾		
	a	b	r ²
Keumkang wheat	0.43 ^{a2)}	1.43	0.9631
DNS wheat	0.22 ^b	1.18	0.9632

¹⁾POV (meq/kg of oil)=a×photooxidation period (d)+b, r=correlation coefficient

²⁾Different superscript means significant differences between Keumkang wheat and DNS wheat by regression analysis using dummy variables at 5%.

요 약

금강밀과 Dark Northern Spring(DNS)밀의 제분 중 발생하는 기울과 배아로부터 추출한 기름(WBG oil)을 5°C, 1700 Lux로 12일 동안 광산화시킬때 토클, 카로티노이드, 인지질 함량 변화를 측정하고 이들과 WBG oil의 광산화 관련성을 평가하였다. 토클, 카로티노이드, 인지질은 WBG oil의 광산화 중 분해되었으며 DNS밀 WBG oil이 금강밀 WBG oil에서보다 토클의 분해가 빨랐으나, 카로티노이드와 인지질 분해 속도는 느렸다. WBG

Table 5. Regression analysis between oxidation period and phospholipid retention (%) during oxidation of oil from wheat bran and germ at 5°C under 1700 lux light for 12 days

Sample	Phospholipids	Regression ¹⁾		
		a	b	r ²
Keumkang wheat	Phosphatidylcholine	-2.54	101.89	0.9015
	Phosphatidylethanolamine	-3.21	101.83	0.8560
	Total	-2.75	101.87	0.8870
DNS wheat	Phosphatidylcholine	-2.17	100.63	0.8966
	Phosphatidylethanolamine	-2.11	100.58	0.9873
	Total	-2.15	100.62	0.9480

¹⁾Phospholipid retention (%)=a×oxidation period (d)+b, r=correlation coefficient

Table 7. Regression analysis between antioxidant contents and peroxide value (POV) of oil from wheat bran and germ during oxidation of oil from wheat bran and germ at 5°C under 1700 lux for 12 days

Antioxidants	<i>Keumkang</i> wheat			DNS wheat		
	a ¹⁾	b ¹⁾	r ² ¹⁾	a	b	r ²
Tocols	-0.0112	64.1027	0.9417	-0.0041	22.6944	0.9521
Carotenoids	-0.1930	28.5299	0.8150	-0.1459	21.6366	0.9758
Phospholipids	-0.3021	15.7932	0.8111	-0.1962	11.2933	0.9815

¹⁾POV (meq/kg of oil)=a×antioxidant contents+b, r=correlation coefficient

oil의 광산화 정도와 산화방지성분의 상관관계는 매우 높았으며 인지질이 WBG oil의 광산화에 가장 큰 영향을 나타내었다. 금강밀 WBG oil에 비해 리놀레산 함량이 낮고 올레산 함량이 높았던 DNS밀 WBG oil은 지방산 조성은 물론 인지질의 높은 함량과 낮은 분해 속도에 기인하여 높은 광산화안정성을 나타내었다. 본 결과는 빛의 존재하에서 DNS밀 WBG oil보다는 금강밀 WBG oil이 토코페롤 source로 사용될 수 있는 가능성을 보여주었다.

문헌

- Choe E, Min DB. Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. *J. Food Sci.* 70: R142-R159 (2005)
- Min DB, Choe E. Effects of singlet oxygen oxidation on the flavor of foods and stability of vitamins. *Food Sci. Biotechnol.* 11: 582-586 (2002)
- Stratton SP, Schaefer WH, Liebler DC. Isolation and identification of singlet oxygen oxidation products of β -carotene. *Chem. Res. Toxicol.* 6: 542-547 (1993)
- Beutner S, Bloedom B, Frixel S, Blanco IH, Hoffmann T, Martin H-D, Mayer B, Noack P, Ruck C, Schmidt M, Schulke I, Sell S, Ernst H, Harenza S, Seybold G, Sies H, Stahl W, Walsh R. Quantitative assessment of antioxidant properties of natural colorants and phytochemicals: Carotenoids, flavonoids, phenols, and indigoids. The role of β -carotene in antioxidant functions. *J. Sci. Food Agr.* 81: 559-568 (2001)
- Decker EA. Antioxidant mechanisms. pp. 517-542. In: *Food Lipids*. 2nd ed. Akoh CC, Min DB (eds). Marcel Dekker, Inc., New York, NY, USA (2002)
- Kim HJ, Min DB. Chemistry of lipid oxidation. pp. 299-310. In: *Food Lipids*. 3rd ed. Akoh CC, Min DB (eds). CRC Press, Boca Raton, FL, USA (2008)
- Carl HR. Structure of cereals. pp. 1-10. In: *Principles of Cereal Science and Technology*. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, USA (1990)
- Piras A, Rosa A, Falconieri D, Porcedda S, Dessi MA, Marongiu B. Extraction of oil from wheat germ by supercritical CO₂. *Molecules* 14: 2573-2581 (2009)
- 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. Technol.* 224: 365-372 (2007)
- Pyo YH. Oxidative stability of crude wheat germ oil. *J. Korean Home Econ. Assoc.* 29: 37-43 (1991)
- AOAC. Official method of Analysis of AOAC Intl. 17th ed. Method 970.64. Association of Official Analytical Communities, Arlington, VA, USA (2000)
- 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)
- 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)
- Nzai JM, Proctor A. Phospholipids determination in vegetable oil by thin-layer chromatography and imaging densitometry. *Food Chem.* 63: 571-576 (1998)
- AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 4th ed., Method Cd 8-53, Ti 1a-64. AOCS Press, Champaign, IL, USA (1998)
- Mezouari S, Eichner K. Comparative study on the stability of crude and refined rice bran oil during long-term storage at room temperature. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* 109: 198-205 (2007)
- Kim HJ, Lee MY, Min DB. Singlet oxygen oxidation rates of α -, γ -, and δ -tocopherols. *J. Food Sci.* 71: 465-468 (2006)
- Mukai K, Daifuku K, Okabe K, Tanigaki T, Inoue K. Structure-activity relationship in the quenching reaction of singlet oxygen by tocopherol (vitamin E) derivatives and related phenols. Finding of linear correlation between the rates of quenching of singlet oxygen and scavenging of peroxy and phenoxy radicals in solution. *J. Org. Chem.* 56: 4188-4192 (1991)
- Moharekar ST, Lokhande SD, Hara T, Tanaka R, Tanaka A, Chavan PD. Effect of salicylic acid on chlorophyll and carotenoid contents of wheat and moong seedlings. *Photosynthetica* 41: 315-317 (2003)
- Bjorn LO, Ghiradella H. Spectral tuning in biology. pp. 155-196. In: *Photobiology: The Science of Life and Light*. 2nd ed., Bjorn LO (ed). Springer, Netherlands (2008)
- Devasagayam TPA, Werner T, Ippendorf H, Martin HD, Sies H. Synthetic carotenoids, novel polyene polyketones, and new cap-sorubin isomers as efficient quenchers of singlet molecular oxygen. *Photochem. Photobiol.* 55: 511-514 (1992)
- Anguelova T, Warthesen J. Degradation of lycopene, α -carotene, and β -carotene during lipid peroxidation. *J. Food Sci.* 65: 71-75 (2000)
- Ferreira JEM, Rodriguez-Amaya DB. Degradation of lycopene and β -carotene in model systems and in lyophilized guava during ambient storage: Kinetics, structure, and matrix effect. *J. Food Sci.* 73: C589-C594 (2008)
- Onsekizolu P, Gökmen V, Acar J. Degradation of β -carotene with the effects of light and sulfur dioxide may be responsible for the formation of white spot in dried apricots. *Eur. Food Res. Technol.* 221: 357-360 (2005)
- Kawakatsu M, Terao J, Matsushita S. Phospholipid oxidation catalyzed by ferrous ion and ascorbic acid. *Agric. Biol. Chem.* 48: 1275-1279 (1984)