

분쇄방법에 따른 조, 기장, 수수의 항산화성분 및 항산화활성

서명철¹ · 고지연¹ · 송석보¹ · 이재생¹ · 강종래¹ · 곽도연¹ · 오병근¹ · 윤영남¹ · 남민희¹ · 정현상² · 우관식^{1*}

¹농촌진흥청 국립식량과학원 기능성작물부

²충북대학교 식품공학과

Antioxidant Compounds and Activities of Foxtail Millet, Proso Millet and Sorghum with Different Pulverizing Methods

Myung Chul Seo¹, Jee Yeon Ko¹, Seuk Bo Song¹, Jae Saeng Lee¹, Jong Rae Kang¹, Do Yeon Kwak¹,
Byeong Geun Oh¹, Young Nam Yoon¹, Min Hee Nam¹, Heon Sang Jeong², and Koan Sik Woo^{1*}

¹Dept. of Functional Crop, National Institute of Crop Science, Rural Development Administration,
Gyeongnam 627-803, Korea

²Dept. of Food Science and Technology, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

Abstract

We evaluated the antioxidant compounds and activity of the methanolic extracts of foxtail millet (FM), proso millet (PM), and sorghum (SG) using different pulverizing methods (pin mill and ultra fine). The particle size of the FM, PM, and SG were 102.12, 89.52, and 102.25 μm , respectively, using the pin mill pulverizer. The sizes were 9.43, 9.52, and 10.18 μm , respectively, using the ultra fine pulverizer. There was no difference in moisture, crude fat, ash, or protein content between the two different pulverizing methods. The total γ -oryzanol content of the FM using the pin mill and ultra fine pulverizers was 116.07 and 145.30 $\mu\text{g/g}$, respectively. The total polyphenol content of the SG using the pin mill and ultra fine pulverizers was 14.58 and 15.03 mg/g extract residue, respectively. There was no difference in total flavonoid or tannin content of the methanol extracts between the two different pulverizing methods. The major phenolic compounds in FM were pyrogallol, gallic acid, (+)-catechin, salicylic acid, ferulic acid, and rutin; in PM, they were pyrogallol, rutin, gallic acid, kaempferol, and salicylic acid; in SG, they were (+)-catechin, salicylic acid, pyrogallol, myricetin, hesperidin and chlorogenic acid. SG had a higher radical scavenging activity than FM or PM extracts. The DPPH and ABTS radical scavenging activities of the SG extracts using the ultra fine pulverizer were 178.10 and 251.56 mg TE/g extract residue, respectively. We noted a significant correlation between free radical scavenging activity and polyphenolic compound.

Key words: antioxidant activity, pulverizing methods, foxtail millet, proso millet, sorghum

서 론

조(foxtail millet, *Setaria italica* Beauv.)의 아밀로스 함량은 메조가 28.0%, 차조가 8.0%로 알려져 있으며, 수분 및 섬유소 함량은 메조와 차조에서 유사하게 함유되어 있어서 입안에서의 촉감이나 맛은 우수한 편은 아니지만 배변을 쉽게 하여 변비를 예방하고 대장암을 예방하는 효과가 있다(1). 기장(proso millet, *Panicum miliaceum* L.)의 주성분은 당질이고 쌀에 비해 소화율은 떨어지나, 단백질, 지방질, 비타민 A 등이 풍부하고 떡을 만들면 소화율이 향상된다(1). 수수(sorghum, *Sorghum bicolor* L. Moench)는 아시아, 아프리카 및 중미 지역에서 재배되고 있는 주요 식량자원(2)으로 쌀, 보리, 밀, 옥수수에 이어 중요한 잡곡으로 식이섬유, phenolic compounds 등의 유효성분이 다량 함유되어 있

며(3), phenolic compounds의 대부분은 flavonoid로 알려져 있다(4). 울무(adlay, *Coix lacryma-jobi* L.)는 오래전부터 죽, 과자, 생식 등의 식용과 자양강장제, 건위제, 이뇨제, 진통제, 소염제, 폐결핵 등에 약용으로 이용되어 왔으며, 수분 8.5%, 회분 2.3%, 조지방 7.2%, 조단백질 17.6%, 전분 51.9%로 다른 곡류에 비해 단백질과 지방 함량이 비교적 많은 작물이다(5).

분쇄를 하는 공정에서는 보통 동력의 98% 이상이 분쇄장치 운전과 분쇄조업에서 마찰열과 소음으로 소모되고 불과 2% 미만이 분쇄물의 표면적 증가에 기여한다(6,7). 이때 발생하는 마찰열에 의하여 품온이 상승하고 열에 불안정한 성분의 파괴가 일어날 수 있으며 열에 민감한 성분의 연화 또는 용해가 일어날 수 있다(8,9). 따라서 분쇄기를 선정하는 경우에는 원료의 크기와 특성, 분쇄 후 입자크기, 입도분포,

*Corresponding author. E-mail: wooks@korea.kr
Phone: 82-55-350-1269, Fax: 82-55-352-3059

분쇄온도 등과 같은 품질요소와 소음, 분진, 제조원가 등과 같은 부가적인 요소 등도 함께 고려해야 한다(6,7). 일반 식품의 분말화에 대한 연구는 Kim 등(10)의 모형 식품분말의 흡습특성 등 국내외에서 활발하게 진행되었으며(11,12), 분쇄가공기술에 대한 연구는 분쇄기의 종류를 달리하여 쌀가루를 제조하고 이에 대한 이화학적 특성을 보고(13)하였고 Lee 등(14) 또한 분쇄기 종류에 따른 보리가루의 이화학적 특성에 관한 연구와 Kum 등(15)의 분쇄기 종류를 달리한 쌀가루 및 제품의 특성에 미치는 영향을 보고하였다. 본 연구에서는 대표적인 잡곡인 조, 기장, 수수에 대하여 편밀을 이용한 분쇄와 저온초미분쇄기를 이용한 방법으로 분쇄하여 이들의 메탄올 추출물에 대한 항산화성분 및 항산화활성을 검토하였다.

재료 및 방법

시료 분쇄 및 이화학적 특성 분석

본 연구에 사용된 조, 기장, 수수는 국립식량과학원 기능성작물부에서 2009년 생산된 미음조, 노란찰기장, 황금찰수수를 사용하였다. 시료를 시험용 도정기(Ssang Yong Machine Ind., Incheon, Korea)를 이용하여 1분간 도정하여 겨층을 일부 제거하여 현미상태의 시료를 사용하였으며, 시료의 분쇄는 편밀분쇄와 저온초미분쇄 방법을 이용하였다. 편밀분쇄는 Pin-type Mill(DK201, Sejung Tech, Daegu, Korea)을 이용하여 4,600 rpm으로 분쇄하였으며, 저온초미분쇄는 실험실용 저온초미분쇄기(HKP-02, Korea Energy Technology, Seoul, Korea)를 이용하여 분쇄기의 온도는 -20°C 로 설정하여 시료의 온도상승을 억제하였고 10,000 rpm의 속도로 고속회전 시켜 120 mesh의 필터를 장착하여 분쇄하였다. 제조된 시료의 입도분석은 Particle Size Analyzer(13320, Beckman Coulter, Brea, CA, USA)를 이용하여 입자의 직경, 평균입자 직경 등을 분석하였고 수분함량은 105°C 상압 가열건조법으로 측정하였으며, 조지방 함량은 soxhlet 방법으로 분석하였고 회분함량은 550°C 직접회화법으로 측정하였으며, 식이섬유 함량은 megazyme total dietary fiber kit (Megazyme, Wicklow, Ireland)를 이용하여 측정하였다. 조단백질함량은 Kjeldahl 분석기(2300 Kjeltac Analyzer Unit, Foss Tecator, Eden Prairie, MN, USA)를 이용하여 정량하였다. 분쇄방법에 따른 조, 기장, 수수의 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscope, Hitachi, Tokyo, Japan)을 이용하여 gold-palladium으로 진공상태에서 120 초간 코팅시킨 후 5 kV에서 500배로 미세구조를 관찰하였다.

메탄올 추출물 제조

각각의 분쇄 시료 일정량을 취하여 100% 메탄올로 50°C 에서 24시간 동안 3회 진탕추출(WiseCube WIS-RL010, Daihan Scientific Co., Ltd., Seoul, Korea)한 다음 여과하여 감압농축(Eyela N-1000, Eyela, Tokyo, Japan) 및 동결건조

(FDT-8612, OPERON, Kimpo, Korea)하여 추출수율을 측정하였으며, -20°C 냉동고에 보관하면서 시료로 사용하였다. 분석 전에 시료를 추출용매로 재용해하여 분석시료로 사용하였으며, 성분은 시료중의 표준물질에 대한 상당량으로 표현하였으며, 항산화활성은 Trolox(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 표준물질로 하여 당량으로 산출하였다.

총 폴리페놀 및 플라보노이드 함량 측정

추출물에 대한 총 폴리페놀 함량은 Folin-Ciocalteu phenol reagent가 추출물의 폴리페놀성 화합물에 의해 환원된 결과 몰리브덴 청색으로 발색하는 것을 원리로 분석하였다(16). 각 추출물 50 μL 에 2% Na_2CO_3 용액 1 mL를 가한 후 3분간 방치하여 50% Folin-Ciocalteu reagent(Sigma-Aldrich) 50 μL 를 가하였다. 30분 후 반응액의 흡광도 값을 750 nm에서 측정하였고, 표준물질인 gallic acid(Sigma-Aldrich)를 사용하여 검량선을 작성하였고, 회귀식은 $y = 0.0039x - 0.0063$ ($R^2 = 0.9965$)로 나타났으며, 시료 g 중의 mg gallic acid(dry basis)로 나타내었다. 총 플라보노이드 함량은 Dewanto 등(16)의 방법에 따라 추출물 250 μL 에 증류수 1 mL와 5% NaNO_2 75 μL 를 가한 다음, 5분 후 10% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 150 μL 를 가하여 6분 방치하고 1 N NaOH 500 μL 를 가하였다. 11분 후 반응액의 흡광도 값을 510 nm에서 측정하였다. 표준물질인 (+)-catechin(Sigma-Aldrich)를 사용하여 검량선을 작성하였고, 회귀식은 $y = 0.0022x - 0.0235$ ($R^2 = 0.9985$)로 나타났으며, 시료 g 중의 mg catechin(dry basis)로 나타내었다. 총 tannin 함량은 Duval과 Shetty(17)의 방법에 따라 측정하였다. 즉, 시료 용액 1 mL에 95% ethanol 1 mL과 증류수 1 mL를 가하여 잘 흔들어 주고 5% Na_2CO_3 용액 1 mL과 1 N Folin-Ciocalteu reagent 0.5 mL를 가한 후 실온에서 60분간 발색시킨 다음 725 nm에서 흡광도를 측정하였으며, tannic acid(Sigma-Aldrich)로 표준물질로 검량선($y = 0.0107x - 0.3227$, $R^2 = 0.9996$)을 작성하여 시료 g 중의 mg tannic acid(dry basis)로 나타내었다.

총 γ -oryzanol 함량 측정

시료의 총 γ -oryzanol 함량은 Rogers 등(18)의 방법을 변형하여 측정하였다. 시료 10 g을 80°C 이상의 증류수 8 mL를 첨가하고 isopropanol 20 mL를 첨가하여 무수 MgSO_4 을 첨가하여 탈수시켰다. 0.01% BHT를 첨가한 추출용매(hexane : ethylacetate, 85:15, v/v) 50 mL를 넣어 13,000 rpm에서 homogenizer(Brinkmann, Westbury, NY, USA)로 1분간 균질화시킨 후 여과하고 추출막에 다시 용매를 가하여 3회 반복 추출하였다. 추출물을 농축하여 HPLC(Agilent 1200, Agilent Technologies, Waldbronn, Germany)로 분석하였다. 칼럼은 C_{18} (250 \times 3.9 mm, Agilent Technologies)을 사용하였으며, 이동상은 9:1(v/v)의 acetonitrile 및 methanol을 1.5 mL/min으로 흘려주었다. 주입량은 20 μL 로 하였고 검출기는 UV(325 nm) 검출기를 사용하였다. 표준물질은 Wako

Pure Chemical Ind.(Osaka, Japan)의 γ -oryzanol을 이용하여 검량선을 작성한 후 정량하였다.

메탄올 추출물의 phenolic compound 정량

분쇄방법별 조, 기장, 수수의 phenolic compound의 정량은 추출물을 HPLC용 메탄올에 용해한 다음 0.45 μ m syringe filter(Millipore, Billerica, MA, USA)로 여과하여 HPLC(Agilent 1200)로 분석하였다. 이동상은 0.1% acetic acid가 포함된 증류수(A)와 0.1% acetic acid가 포함된 아세토니트릴(B)을 gradient 조건으로 흘려주었고 gradient 조건은 A:B를 초기 92:8(% v/v)에서 2분에 90:10, 27분에 70:30, 50분에 10:90, 51분에 0:100, 60분에 0:100, 62분에 92:8로 설정하였으며, 유속은 1 mL/min으로 하였고 주입량은 20 μ L로 설정하였다. 검출기는 UV 280 nm에서 검출하였으며, 칼럼은 ODS column(5 μ m, 4.6 \times 250 mm, Agilent Technologies)을 사용하였다. 표준물질로는 gallic acid, pyrogallol, chlorogenic acid, (+)-catechin, *p*-hydroxybenzoic acid, caffeic acid, vanillin, *p*-coumaric acid, rutin, ferulic acid, salicylic acid, naringin, hesperidin, myricetin, quercetin, *trans*-cinnamic acid, naringenin 및 kaempferol 등을 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 사용하였다.

항산화활성 측정

추출물에 대한 항산화활성은 ABTS(2,2'-azino-bis-3-ethylbenzo-thiazoline-6-sulfonic acid, Sigma-Aldrich) 및 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, Sigma-Aldrich) radical의 소거활성을 측정하였다(19). ABTS radical의 소거활성은 ABTS 7.4 mM과 potassium persulphate 2.6 mM을 하루 동안 암소에 방치하여 ABTS 양이온을 형성시킨 후 이용액을 735 nm에서 흡광도 값이 1.4~1.5가 되도록 물 흡광계수($\epsilon=3.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)를 이용하여 메탄올로 희석하였다. 희석된 ABTS용액 1 mL에 추출액 50 μ L를 가하여 흡광도의 변화를 정확히 30분 후에 측정하였다. DPPH radical의 소거활성은 0.2 mM DPPH용액(99.9% ethanol에 용해) 0.8 mL에 시료 0.2 mL를 첨가한 후 520 nm에서 정확히 30분

후에 흡광도 감소치를 측정하다. ABTS 및 DPPH radical의 소거활성은 mg TE(Trolox equivalent antioxidant capacity)/g extract residue(ER)로 표현하였다.

통계분석

모든 데이터는 3회 반복 측정하였으며, mean \pm SD로 표현하였다. 또한 얻어진 결과를 통계프로그램(Statistical Analysis System; version 9.1, SAS Institute, Cary, NC, USA)을 이용하여 각각의 변수에 대한 영향을 분석하였다.

결과 및 고찰

분쇄방법별 조, 기장, 수수의 이화학적 특성

핀밀과 저온초미분쇄기를 이용한 분쇄방법에 따른 조, 기장, 수수의 입도를 가루의 입도분포, 평균입자직경 및 중간값을 측정된 결과 Table 1과 같이 나타났다. 분쇄방법에 따른 조의 입도분포는 10, 25, 50, 75 및 90% 이하에서 핀밀은 각각 13.10, 30.41, 90.11, 160.82 및 212.34 μ m로 나타났고 저온초미분쇄는 각각 1.57, 4.08, 7.47, 12.73 및 20.70 μ m로 나타났으며, 이와 같은 양상은 기장 및 수수의 상태분포에서도 비슷한 양상을 나타내었다. 핀밀로 분쇄한 경우 조, 기장, 수수의 평균 입자직경은 각각 102.12, 89.52 및 102.25 μ m로 나타났으며, 저온초미분쇄는 각각 9.43, 9.52 및 10.18 μ m로 핀밀에 비해 10배 이상 작은 입자크기를 보이는 것으로 나타났다. 분쇄방법에 따른 잡곡류의 중간 값은 핀밀의 경우 83.23, 78.43 및 92.96 μ m로 나타났고 저온초미분쇄는 7.47, 6.74 및 9.04 μ m로 나타나 중간 값 역시 10배 이상 작은 것으로 나타났다. 조에서 핀밀분쇄의 최소 및 최대 입자크기는 각각 2.92 및 356.29 μ m, 기장은 각각 2.66 및 339.92 μ m, 수수는 3.37 및 373.15 μ m로 나타났으며, 저온초미분쇄의 경우 조는 각각 0.38 및 43.67 μ m, 기장은 0.38 및 76.87 μ m, 수수는 0.38 및 39.78 μ m로 나타났다. Han 등(20)은 감자전분의 분쇄 전의 입자크기는 51.22 μ m이고 초미세분쇄 후 입자크기는 13.78 μ m로 작아지는 것으로 보고하였으며, 옥수수 전분의 입자직경은 14.27 μ m에서 초미세분쇄 할 경우

Table 1. Particle diameter of the foxtail millet, proso millet and sorghum with different pulverizing methods

%<	Particle diameter (μ m)					
	FM (pin) ¹⁾	FM (ultra)	PM (pin)	PM (ultra)	SG (pin)	SG (ultra)
10	13.10 \pm 0.10	1.57 \pm 0.04	13.02 \pm 0.02	1.55 \pm 0.01	15.55 \pm 0.01	2.06 \pm 0.01
25	30.41 \pm 0.80	4.08 \pm 0.04	33.77 \pm 0.15	3.77 \pm 0.01	31.13 \pm 0.25	5.11 \pm 0.02
50	90.11 \pm 0.74	7.47 \pm 0.03	78.43 \pm 0.39	6.74 \pm 0.01	92.96 \pm 0.60	9.04 \pm 0.01
75	160.82 \pm 0.20	12.73 \pm 0.05	130.56 \pm 1.14	11.88 \pm 0.07	157.37 \pm 0.03	14.18 \pm 0.00
90	212.34 \pm 1.53	20.70 \pm 0.21	187.35 \pm 2.14	22.18 \pm 0.41	209.04 \pm 0.31	19.81 \pm 0.04
Mean	102.12 \pm 0.80	9.43 \pm 0.02	89.52 \pm 0.73	9.52 \pm 0.36	102.25 \pm 0.11	10.18 \pm 0.01
S.D.	83.27 \pm 8.93	7.41 \pm 0.07	65.56 \pm 0.75	9.01 \pm 1.35	74.39 \pm 0.33	6.73 \pm 0.04
Median	83.23 \pm 10.46	7.47 \pm 0.03	78.43 \pm 0.39	6.74 \pm 0.01	92.96 \pm 0.60	9.04 \pm 0.01
Minimum value	2.92	0.38	2.66	0.38	3.37	0.38
Maximum value	356.29	43.67	339.92	76.87	373.15	39.78

¹⁾FM (pin): foxtail millet (*Setaria italica* (L.) Beauvois) with pin mill, FM (ultra): foxtail millet with ultra fine pulverizer, PM (pin): proso millet (*Panicum miliaceum* L.) with pin mill, PM (ultra): proso millet with ultra fine pulverizer, SG (pin): sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) with pin mill, SG (ultra): sorghum with ultra fine pulverizer.

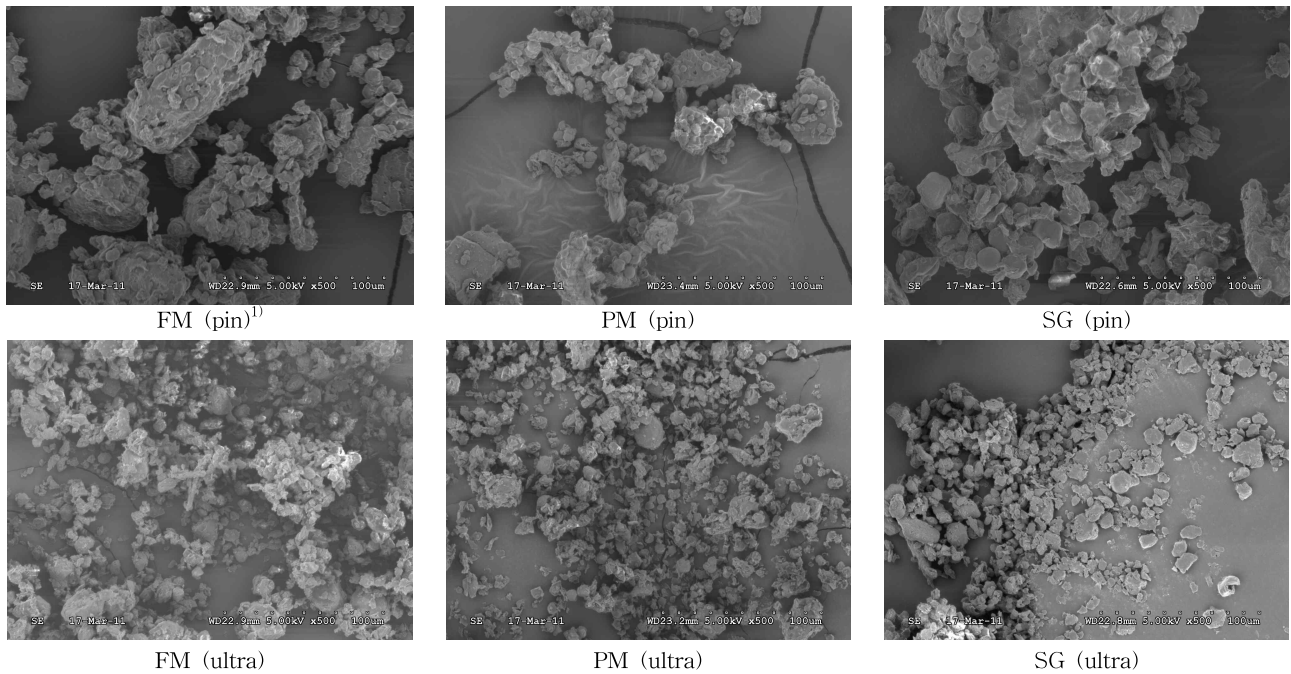


Fig. 1. The microstructure of the foxtail millet, proso millet and sorghum with different pulverizing methods. ¹⁾See the Table 1.

입자직경은 7.19 μm 로 작아지는 것으로 보고하였고(21) 또한 쌀 전분의 경우는 7.59 μm 에서 6.06 μm 로 작아지는 것으로 보고하였다(22). 편밀 및 초미분쇄 잡곡의 미세구조를 SEM으로 500배로 관찰한 결과 Fig. 1과 같이 조, 기장, 수수 모두 입자의 크기가 편밀분쇄 시료에 비해 초미분쇄 시료가 입자가 작은 것을 확인할 수 있었으며, 입자의 모양이 다각형의 모양을 가지는 것으로 나타났다. 분쇄방법에 따른 조, 기장, 수수의 수분, 조지방, 조회분, 조단백질 및 총 식이섬유 함량을 측정된 결과 Table 2와 같이 나타났다. 수분함량의 경우 분쇄방법에 따라 조, 기장, 수수가 큰 차이를 보이지 않았으나 저온초미분쇄의 경우가 약간 낮은 수치를 나타내었으며, 조지방 함량은 저온초미분쇄가 높은 함량을 보이는 것으로 나타났고 조회분 함량은 작목 및 분쇄방법 간에 유의적인 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 조단백질 함량은 분쇄방법 간에 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났으며, 식이섬유 함량은 저온초미분쇄보다 편밀분쇄 시료에서 높

은 함량을 보이는 것으로 나타났다.

분쇄방법별 조, 기장, 수수의 γ -oryzanol 함량

분쇄방법에 따른 조, 기장, 수수의 총 γ -oryzanol 함량을 측정된 결과 Table 3과 같이 대체적으로 편밀분쇄 시료보다 저온초미분쇄 시료에서 높은 함량을 보이는 것으로 나타났으며, 특히 조에서 유의적으로 높은 함량을 보였다. 조의 경우 편밀 및 저온초미분쇄 시료에서 각각 116.07 및 145.30 $\mu\text{g/g}$ 으로 저온초미분쇄가 높은 함량을 나타내었고 기장은 각각 16.27 및 16.25 $\mu\text{g/g}$, 수수는 17.22 및 17.29 $\mu\text{g/g}$ 의 함량을 나타내었다. 분쇄방법에 따른 시료의 총 γ -oryzanol 함량을 검정한 결과 조의 경우 저온초미분쇄를 할 경우 추출이 효율적으로 이루어져 함량이 높게 나타난 것으로 생각된다. γ -Oryzanol은 10개 이상의 phytosteryl ferulate의 혼합물로 약 80% 정도는 cycloartenyl ferulate, 24-methylenecycloartenyl ferulate 및 campesteryl ferulate 등이 차지하는

Table 2. Proximate composition of the foxtail millet, proso millet and sorghum with different pulverizing methods

Sample ¹⁾	Proximate composition (g/100 g)				
	Moisture	Crude fat	Crude ash	Crude protein	Dietary fiber
FM (pin)	9.23±0.39 ^{2)(d3)}	6.84±0.07 ^f	3.02±0.08 ^a	7.40±1.40 ^d	4.01±0.15 ^c
FM (ultra)	9.12±0.05 ^d	10.21±0.09 ^b	3.36±0.38 ^a	8.69±0.49 ^{cd}	3.83±0.09 ^e
PM (pin)	12.16±0.01 ^{ab}	8.36±0.13 ^d	3.23±0.46 ^a	11.19±0.00 ^{ab}	6.73±0.12 ^b
PM (ultra)	10.50±0.25 ^c	9.08±0.09 ^c	3.52±0.65 ^a	12.16±1.10 ^a	5.05±0.05 ^d
SG (pin)	12.70±0.54 ^a	7.96±0.15 ^c	3.24±0.00 ^a	10.09±0.31 ^{bc}	7.26±0.40 ^a
SG (ultra)	11.63±0.19 ^b	10.83±0.10 ^a	3.21±0.30 ^a	10.00±0.27 ^{bc}	6.22±0.03 ^c

¹⁾See the Table 1.

²⁾Each value is mean±SD (n=3).

³⁾Any means in the same column followed by the same letter are not significantly ($p < 0.05$) different by Duncan's multiple range test.

Table 3. The γ -oryzanol content, extraction yield, and antioxidant compounds contents of the foxtail millet, proso millet and sorghum with different pulverizing methods

Sample ¹⁾	γ -Oryzanol ($\mu\text{g/g}$ sample)	Yield (%)	Contents of antioxidant compounds ²⁾		
			Polyphenol	Flavonoid	Tannin
FM (pin)	116.07 \pm 1.86 ³⁾⁴⁾	5.98 \pm 0.07 ^c	1.45 \pm 0.15 ^c	0.97 \pm 0.06 ^{bc}	1.41 \pm 0.06 ^b
FM (ultra)	145.30 \pm 0.20 ^a	7.08 \pm 0.06 ^a	1.41 \pm 0.19 ^c	1.27 \pm 0.36 ^b	1.34 \pm 0.06 ^b
PM (pin)	16.27 \pm 0.01 ^c	4.83 \pm 0.04 ^e	1.38 \pm 0.27 ^c	0.69 \pm 0.03 ^c	1.23 \pm 0.10 ^b
PM (ultra)	16.25 \pm 0.03 ^c	5.12 \pm 0.06 ^d	1.33 \pm 0.10 ^c	0.80 \pm 0.04 ^c	1.88 \pm 0.23 ^b
SG (pin)	17.22 \pm 0.05 ^c	6.53 \pm 0.07 ^b	14.58 \pm 0.17 ^b	8.01 \pm 0.17 ^a	9.41 \pm 0.99 ^a
SG (ultra)	17.29 \pm 0.02 ^c	7.14 \pm 0.04 ^a	15.03 \pm 0.17 ^a	7.96 \pm 0.22 ^a	9.40 \pm 0.49 ^a

¹⁾See the Table 1.

²⁾mg/g extract residue.

³⁾Each value is mean \pm SD (n=3).

⁴⁾Any means in the same column followed by the same letter are not significantly ($p < 0.05$) different by Duncan's multiple range test.

것으로 알려져 있으며(23), plasma lipid 패턴의 개선, plasma-cholesterol 감소, HDL-cholesterol의 증가 및 혈소판 응집 억제 등과 같은 인체에 유익한 영향을 주는 것으로 보고하였다(24).

분쇄방법별 메탄올 추출물의 항산화성분 함량

분쇄방법에 따른 잡곡류의 메탄올 추출물에 대한 추출율은 저온초미분쇄 시료가 핀밀분쇄 시료에 비해 유의적으로 높은 것으로 나타났고 이는 추출 시료 입자가 작아 추출 효율이 높아진 것으로 생각된다. 메탄올 추출물에 대한 총 폴리페놀, 플라보노이드 및 탄닌 함량을 측정된 결과 Table 3과 같이 분쇄방법에 따라 대체적으로 유의적인 차이를 보이지 않는 것으로 나타났고 수수의 경우 폴리페놀 함량은 유의적인 차이를 보이는 것으로 나타났으며, 항산화성분은 조와 기장보다는 수수에서 높은 함량을 보이는 것으로 나타났다. 수수 핀밀분쇄 시료의 경우 각각 14.58, 8.01 및 9.41 mg/g ER로 나타났고 저온초미분쇄 시료는 각각 15.03, 7.96

및 9.40 mg/g ER로 나타났다.

분쇄방법에 따른 조, 기장, 수수의 phenolic compound 18종에 대해 정량 분석한 결과 Table 4와 같이 나타났으며, 표준물질 18종 및 수수 핀밀시료 추출물에 대한 크로마토그램이 Fig. 2와 같이 나타났다. 핀밀 및 저온초미분쇄 시료의 phenolic compound 18종의 총 함량은 조에서 각각 130.84 및 153.92 $\mu\text{g/g}$ ER, 기장은 각각 47.75 및 72.49 $\mu\text{g/g}$ ER, 수수는 1,251.05 및 1,191.98 $\mu\text{g/g}$ ER로 나타나 수수에서 높은 함량을 보이는 것으로 나타났으며, 분쇄방법에 따라 조 및 기장은 큰 차이를 보였으나 수수는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 조의 경우 pyrogallol, gallic acid, (+)-catechin, salicylic acid, ferulic acid, rutin의 함량이 핀밀분쇄 시료보다 저온초미분쇄 시료가 높은 것으로 나타났으며, 저온초미분쇄 시료에서 71.22, 22.72, 12.92, 13.97, 10.08 및 7.03 $\mu\text{g/g}$ ER의 함량을 나타내었다. 기장은 pyrogallol, rutin, gallic acid, kaempferol, salicylic acid가 저온초미분쇄 시료에서 34.36, 7.73, 5.93, 6.71 및 4.74 $\mu\text{g/g}$ ER로 핀밀분쇄

Table 4. The phenolic compounds contents of the foxtail millet, proso millet and sorghum with different pulverizing methods

No.	Compounds	Contents of phenolic compounds ¹⁾					
		FM (pin) ²⁾	FM (ultra)	PM (pin)	PM (ultra)	SG (pin)	SG (ultra)
1	Gallic acid	19.36	22.72	4.90	5.93	22.43	21.16
2	Pyrogallol	69.20	71.22	31.87	34.36	206.53	185.36
3	Chlorogenic acid	0.07	—	—	—	41.79	40.71
4	(+)-Catechin	9.08	12.92	—	1.24	314.27	305.16
5	<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	—	1.34	—	0.29	23.44	24.97
6	Caffeic acid	0.64	1.18	0.27	0.99	17.60	17.07
7	Vanillin	2.95	2.87	—	0.99	15.14	14.21
8	<i>p</i> -Coumaric acid	1.33	1.52	1.14	1.38	10.55	10.07
9	Rutin	6.62	7.03	3.31	7.73	83.59	85.78
10	Ferulic acid	9.85	10.08	0.04	0.20	10.49	9.74
11	Salicylic acid	3.97	13.97	0.71	4.74	309.89	298.52
12	Naringin	1.52	2.40	0.29	1.60	36.74	27.18
13	Hesperidin	1.14	1.62	—	—	50.47	48.33
14	Myricetin	—	—	0.35	0.74	70.20	68.37
15	Quercetin	2.95	—	1.74	1.61	17.51	17.40
16	<i>trans</i> -Cinnamic acid	1.00	2.33	0.67	1.58	3.49	3.02
17	Naringenin	0.53	1.10	1.72	2.39	12.07	9.63
18	Kaempferol	0.61	1.64	0.75	6.71	4.86	5.29
	Total	130.84	153.92	47.75	72.49	1,251.05	1,191.98

¹⁾ $\mu\text{g/g}$ extract residue. ²⁾See the Table 1.

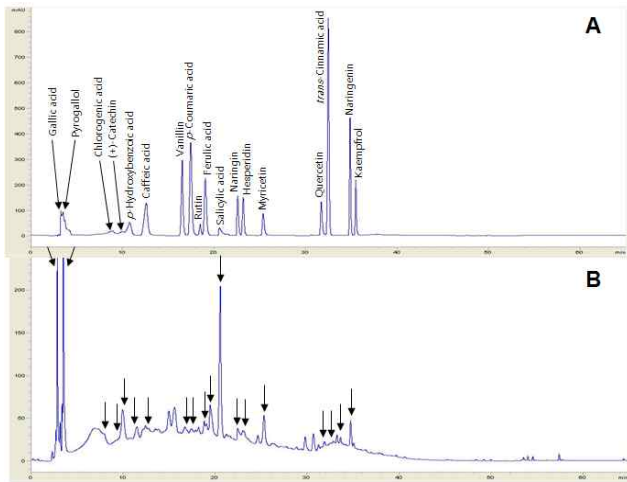


Fig. 2. The chromatograms of phenolic compounds found in standard mixture (A) and sorghum with pin mill (B).

시료보다 높은 함량을 나타내었다. 수수의 경우 (+)-catechin, salicylic acid, pyrogallol이 핀밀분쇄 시료에서 각각 314.27, 309.89 및 206.53 µg/g ER로 저온초미분쇄 시료(각각 305.16, 298.52 및 185.36 µg/g ER)보다 높은 함량을 나타내었다. 특히 myricetin, hesperidin 및 chlorogenic acid는 조나 기장은 거의 검출이 되지 않았으나 수수는 핀밀분쇄 시료에서 각각 70.20, 50.47 및 41.79 µg/g ER, 저온초미분쇄 시료에서 각각 68.37, 48.33 및 40.71 µg/g ER로 비교적 높은 함량을 보이는 것으로 나타났다. 분쇄방법에 따른 시료의 메탄올 추출물의 항산화성분을 검정한 결과 대체적으로 핀밀분쇄 시료에 비해 저온초미분쇄 시료에서 약간 높은 함량으로 보였으나 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 페놀성 화합물은 식물계에 널리 분포되어 있는 물질로 다양한 구조와 분자량을 가지며 페놀성 화합물의 phenolic hydroxyl기가 단백질과 같은 거대분자와의 결합을 통해 항산화, 항암 및 항균 등의 생리기능을 가지는 것으로 알려져 있으며(25), 곡류에 함유되어 있는 polyphenolic 화합물들은 우수한 항산화력을 가지는 것으로 알려져 있다(26).

분쇄방법별 메탄올 추출물의 항산화활성

Ascorbic acid, tocopherol, polyhydroxy 방향족화합물, 방향족 아민 등에 의해서 환원되어 짙은 자색이 탈색됨으로써 항산화 물질의 전자공여능을 측정할 때 사용되고 있는 DPPH radical 소거활성법(27)과 혈장에서 ABTS radical의 흡광도가 항산화제에 의해 억제되는 것에 기초하여 개발된 ABTS radical 소거활성법(28)을 표준물질인 Trolox와 비교하여 mg TE/g ER로 나타낸 결과 Table 5와 같이 나타났다. 천연물의 항산화활성은 활성 radical에 전자를 공여하고 식품 중의 지방산화를 억제하는 특성을 가지고 있고 인체 내에서는 활성 radical에 의한 노화를 억제시키는 역할을 하고 있으며, radical 소거작용은 인체의 질병과 노화를 방지하는데 대단히 중요한 역할을 한다(29). 분쇄방법에 따른 조, 기

Table 5. The DPPH and ABTS radical scavenging activity of the foxtail millet, proso millet and sorghum with different pulverizing methods

Sample ¹⁾	Radical scavenging activity ²⁾	
	DPPH	ABTS
FM (pin)	2.94 ± 0.35 ^{3)c4)}	26.72 ± 0.67 ^c
FM (ultra)	3.12 ± 0.77 ^c	28.17 ± 0.74 ^c
PM (pin)	3.67 ± 1.31 ^c	13.27 ± 1.28 ^e
PM (ultra)	5.42 ± 2.84 ^c	20.06 ± 0.80 ^d
SG (pin)	172.27 ± 4.00 ^b	246.18 ± 5.72 ^b
SG (ultra)	178.10 ± 2.07 ^a	251.56 ± 1.43 ^a

¹⁾See the Table 1.

²⁾mg TE/g extract residue.

³⁾Each value is mean ± SD (n=3).

⁴⁾Any means in the same column followed by the same letter are not significantly (p<0.05) different by Duncan's multiple range test.

장 및 수수 메탄올 추출물의 DPPH 및 ABTS radical 소거활성을 측정된 결과 Table 5와 같이 나타났다. 전체적으로 수수 메탄올 추출물의 radical 소거활성이 높은 것으로 나타났으며, 저온초미분쇄 시료 추출물이 각각 178.10 및 251.56 mg TE/g ER로 핀밀분쇄 시료 추출물(172.27 및 246.18 mg TE/g ER)보다 유의적으로 높은 활성을 보이는 것으로 나타났다. 조 추출물은 저온초미분쇄 시료 추출물이 핀밀분쇄 시료 추출물보다 약간 높은 활성을 보였으나 유의적인 차이를 보이지 않았으며, 기장 추출물의 경우 ABTS radical 소거활성이 핀밀 및 저온초미분쇄 시료 추출물이 각각 13.27 및 20.06 mg TE/g ER로 유의적으로 저온초미분쇄 시료 추출물이 높은 소거활성을 보이는 것으로 나타났다. 분쇄방법에 따른 시료의 메탄올 추출물의 항산화활성을 검정한 결과 수수와 기장에서 저온초미분쇄 시료 추출물이 핀밀분쇄 시료에 비해 유의적으로 높은 활성을 나타내었다. ABTS 및 DPPH radical 등의 소거활성은 페놀류나 플라보노이드 물질에 기인하여 항산화 활성을 나타내는 것으로 볼 때(30), 수수가 항산화활성이 높은 것도 이에 함유된 총 폴리페놀, 플라보노이드 등의 항산화성분 함량에 기인된 것으로 판단된다.

분쇄방법별 조, 기장, 수수의 추출수율, 항산화성분 및 항산화활성과의 상관관계

항산화성분과 활성과의 상관관계를 SAS program으로 분석한 결과 Table 6과 같이 유의성을 보이는 것으로 나타났다. 추출수율과 성분 및 활성과의 상관관계를 분석한 결과 양의 상관관계를 보였으나 유의성이 없는 것으로 나타났으며, 총 γ-oryzanol 함량 또한 전체적으로 음의 상관관계를 보였으나 유의성이 없는 것으로 나타났다. 항산화성분과 항산화활성의 상관관계에서는 매우 높은 양의 상관성이 있는 것으로 나타났다. 총 폴리페놀 함량과 플라보노이드, 탄닌, DPPH 및 ABTS radical 소거활성과의 "r" 값은 각각 0.9984 (p<0.001), 0.9981(p<0.001), 0.9999(p<0.001) 및 0.9991(p<0.001)로 매우 높은 상관성이 있는 것으로 나타났다. 또한

Table 6. Correlation coefficients among extraction yield, γ -oryzanol, total polyphenol, flavonoid, tannin contents, DPPH and ABTS radical scavenging activities of methanolic extract from foxtail millet, proso millet and sorghum with different milling methods

Factor	γ -Oryzanol	Polyphenol	Flavonoid	Tannin	DPPH	ABTS
Yield	0.3864	0.5762	0.6108	0.5576	0.5691	0.6042
γ -Oryzanol	—	-0.4835	-0.4432	-0.5044	-0.4938	-0.4510
Polyphenol	—	—	0.9984***	0.9981***	0.9999***	0.9991***
Flavonoid	—	—	—	0.9965***	0.9979***	0.9995***
Tannin	—	—	—	—	0.9987***	0.9975***
DPPH	—	—	—	—	—	0.9987***

***p<0.001.

총 플라보노이드 함량과 탄닌, DPPH 및 ABTS radical 소거 활성과의 “r” 값은 각각 0.9965(p<0.001), 0.9979(p<0.001) 및 0.9995(p<0.001)로, 총 탄닌 함량과 DPPH 및 ABTS radical 소거활성과는 각각 0.9987(p<0.001) 및 0.9975(p<0.001)로 매우 높은 상관관계를 보이는 것으로 나타났다.

요 약

대표적인 잡곡인 조, 기장, 수수에 대하여 편밀을 이용한 분쇄와 저온초미분쇄기를 이용한 방법으로 제분하여 이들 에 대한 항산화성분 및 항산화활성을 분석한 결과 편밀로 분쇄한 경우 평균 입자직경은 각각 102.12, 89.52 및 102.25 μm 로 나타났으며, 저온초미분쇄는 각각 9.43, 9.52 및 10.18 μm 로 편밀에 비해 10배 이상 작은 것으로 나타났다. 수분함량은 분쇄방법에 따라 큰 차이를 보이지 않았고 조지방 함량은 저온초미분쇄가 높은 함량을 보였으며, 식이섬유 함량은 저온초미분쇄보다 편밀분쇄 시료에서 높은 함량을 보이는 것으로 나타났다. 총 γ -oryzanol 함량은 조에서 편밀 및 저온초미분쇄 시료에서 각각 116.07 및 145.30 $\mu\text{g/g}$ 으로 나타났으며, 추출수율은 저온초미분쇄 시료가 편밀 분쇄시료에 비해 유의적으로 높은 것으로 나타났다. 메탄올 추출물에 대한 총 폴리페놀, 플라보노이드 및 탄닌 함량은 대체적으로 분쇄방법에 따라 유의적인 차이를 보이지 않았으나 수수 총 폴리페놀 함량은 각각 14.58 및 15.03 mg/g ER로 유의적인 차이를 보였다. Phenolic compound를 정량 분석한 결과 조는 pyrogallol, gallic acid, (+)-catechin, salicylic acid, ferulic acid, rutin 등이, 기장은 pyrogallol, rutin, gallic acid, kaempferol, salicylic acid 등이, 수수는 (+)-catechin, salicylic acid, pyrogallol, myricetin, hesperidin, chlorogenic acid 등이 높은 함량을 나타내었다. 수수 메탄올 추출물의 radical 소거활성이 높은 것으로 나타났으며, 저온초미분쇄 시료 추출물이 각각 178.10 및 251.56 mg TE/g ER로 편밀분쇄 시료 추출물보다 유의적으로 높은 활성을 보이는 것으로 나타났다. 분쇄방법에 따른 시료의 메탄올 추출물의 항산화 성분 및 활성을 검정한 결과 항산화성분은 대체적으로 편밀 분쇄 시료에 비해 저온초미분쇄 시료에서 약간 높은 함량으로 보였으나 큰 차이를 보이지 않았고 항산화활성은 수수와 기장에서 저온초미분쇄 시료 추출물이 편밀분쇄 시료에 비

해 유의적으로 높은 활성을 나타내었다.

문 헌

- Ha YD, Lee SP. 2001. Characteristics of proteins in Italian millet, sorghum and common millet. *Korean J Postharvest Sci Technol* 8: 187-192.
- Chang HG, Park YS. 2005. Effects of waxy and normal sorghum flours on sponge cake properties. *Food Eng Prog* 9: 199-207.
- Chae KY, Hong JS. 2006. Quality characteristics of Sulgidduk with different amounts of waxy sorghum flour. *Korean J Food Cookery Sci* 22: 363-369.
- Kim KO, Kim HS, Ryu HS. 2006. Effect of *Sorghum bicolor* L. Moench (sorghum, su-su) water extracts on mouse immune cell activation. *J Korean Diet Assoc* 12: 82-88.
- Cha YJ, Lee SY. 2005. Cytotoxicity and multidrug-resistance reversing activity of extracts from gamma-irradiated *Coix lacryma-jobi* L. var. *ma-yuen* stapf seed. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34: 613-618.
- Lee JW, Seo CH, Chang KS. 2003. Physico-chemical characteristics of Korean red ginseng powder on pulverizing methods. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 363-369.
- Seo CH, Lee JW, Kim NM, Do JH, Yang JW, Chang KS. 2003. Quality characteristics of Korean red ginseng powder with different milling methods. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 370-374.
- Song JC, Park HJ. 1997. *New food processing*. Yulin Publishing, Seoul, Korea. p 105-120.
- Kang SH. 1995. *Powder technology*. Sci Tech Media, Seoul, Korea. p 160-167.
- Kim DW, Chang KS, Lee UH, Kim SS. 1996. Moisture sorption characteristics of model food powders. *Korean J Food Sci Technol* 28: 1146-1150.
- Park DJ, Ku KH, Kim SH. 1996. Characteristics and application of defatted soybean meal fraction obtained by micro-particulation/air-classification. *Korean J Food Sci Technol* 28: 497-505.
- Ko JW, Lee WY, Lee JH, Ha YS, Choi YH. 1999. Absorption characteristics of dried shiitake mushroom powder using different drying methods. *Korean J Food Sci Technol* 31: 128-137.
- Park YK, Seog HM, Nam YJ, Shin DH. 1988. Physicochemical properties of various milled rice flours. *Korean J Food Sci Technol* 20: 504-510.
- Lee YT, Seog HM, Cho MK, Kim SS. 1996. Physicochemical properties of hull-less barley flours prepared with different grinding mills. *Korean J Food Sci Technol* 28: 1078-1083.
- Kum JS, Lee SH, Lee HY, Kim KH, Kim YI. 1993. Effects of different milling methods on physico-chemical properties and products. *Korean J Food Sci Technol* 25: 546-551.

16. Dewanto V, Xianzhong W, Liu RH. 2002. Processed sweet corn has higher antioxidant activity. *J Agric Food Chem* 50: 4959-4964.
17. Duval B, Shetty K. 2001. The stimulation of phenolics and antioxidant activity in pea (*Pisum sativum*) elicited by genetically transformed anise root extract. *J Food Biochem* 25: 361-377.
18. Rogers EJ, Rice SM, Nicolosi RJ, Carpenter DR, McClelland CA, Romanczyk LJ. 1993. Identification and quantitation of γ -oryzanol components and simultaneous assessment of tocopherols in rice bran oil. *J Am Oil Chem Soc* 70: 301-307.
19. Choi Y, Lee SM, Chun J, Lee HB, Lee J. 2006. Influence of heat treatment on the antioxidant activities and polyphenolic compounds of shiitake (*Lentinus edodes*) mushroom. *Food Chem* 99: 381-387.
20. Han MR, Kim AJ, Lee SJ, Kim MH. 2008. Investigation of physicochemical property change in modified potato starch by ultra fine pulverization. *Food Eng Prog* 12: 44-48.
21. Han MR, Kim AJ, Chang MJ, Lee SJ, Kim HS, Kim MH. 2009. Investigation of physical property change in modified corn starch by ultra fine pulverization. *Food Eng Prog* 13: 335-340.
22. Han MR, Chang MJ, Kim MH. 2007. Investigation of physical property change in modified rice starch by ultra fine pulverization. *J Korean Soc Appl Biol Chem* 50: 160-166.
23. Xu Z, Hua N, Godber JS. 2001. Antioxidant activity of tocopherols, tocotrienols, and γ -oryzanol components from rice bran against cholesterol oxidation accelerated by 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride. *J Agric Food Chem* 49: 2077-2081.
24. Wennermark B, Ahlmen H, Jagerstad M. 1994. Improved vitamin E retention by using freshly milled whole-meal wheat flour during drying. *J Agric Food Chem* 43: 1348-1351.
25. Rice-Evans CA, Miller NJ, Paganga G. 1997. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Sci* 2: 152-159.
26. Middleton E, Kandaswami C. 1994. Potential health-promoting properties of citrus flavonoids. *Food Technol* 48: 115-119.
27. Nieva MM, Sampietro AR, Vattuone MA. 2000. Comparison of the free radical-scavenging activity of propolis from several regions of Argentina. *J Ethnopharmacol* 71: 109-114.
28. Kim JE, Joo SI, Seo JH, Lee SP. 2009. Antioxidant and α -glucosidase inhibitory effect of tartary buckwheat extract obtained by the treatment of different solvents and enzymes. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 38: 989-995.
29. Kim SM, Cho YS, Sung SK. 2001. The antioxidant ability and nitrite scavenging ability of plant extracts. *Korean J Food Sci Technol* 33: 626-632.
30. Kang YH, Park YK, Lee GD. 1996. The nitrite scavenging and electron donating ability of phenolic compounds. *Korean J Food Sci Technol* 28: 624-630.

(2011년 3월 23일 접수; 2011년 5월 3일 채택)