

국내산 유채 종자의 품종별 지방 조성 및 페놀 추출물의 항산화 활성

이아영¹ · 홍순택² · 장영석³ · 이정희¹

¹대구대학교 식품영양학과

²충남대학교 식품공학과

³농촌진흥청 국립식량과학원

Lipid Composition of Korean Rapeseed (*Brassica napus* L.) Cultivar and Antioxidant Capacity of Phenolic Extract

A-Young Lee¹, Soon-Taek Hong², Young-Seok Jang³, and Jeung-Hee Lee¹

¹Department of Food and Nutrition, Daegu University

²Department of Food Science and Technology, Chungnam National University

³National Institute of Crop Science, Rural Development Administration

ABSTRACT This study investigated lipid profiles and antioxidant capacities of seven Korean rapeseed cultivars (Naehan, Tamla, Mokpo111, Yeongsan, Tammi, Hanla, and Mokpo68). The rapeseeds contained 29.3~33.2% of extracted lipid and major fatty acids were oleic, linoleic, and linolenic acids. The ratio of omega-6/omega-3 fatty acids was 2.20~3.68 with the highest in Hanla and lowest in Naehan. Glycolipid ranged from 0.21 g/100 g to 0.47 g/100 g. Phospholipid content was 0.55~1.15 g/100 g with the highest in Tammi and the lowest in Mokpo68, and the most common phospholipid was phosphatidylcholine. Tocopherol content was 9.45~15.11 mg/100 g in the order of $\gamma > \alpha > \beta > \delta$ -tocopherol, and Naehan contained the highest amount of tocopherols ($P < 0.05$). Total phenol content (TPC) of rapeseed was 314.64~577.08 mg SAE/100 g, Tamla contained the highest TPC, and showed the highest antioxidant activity determined by 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl free radical scavenging capacity and ferric reducing antioxidant power.

Key words: antioxidant capacity, phenol, phospholipid, rapeseed, tocopherol

서 론

유채유는 palm oil과 soybean oil에 이어 세계에서 3번째로 많이 생산되는 식용유이다. 2012년 유채 종자의 전 세계 생산량은 56 million metric ton(MMT)이고, 이 중 캐나다와 중국에서 각각 15.41과 14.0 MMT를 생산하여 28%와 25%를 차지하고 있으며, 인도(6.8 MMT), 프랑스(5.5 MMT), 독일(4.8 MMT) 등에서 생산되고 있다(1). 국내의 경우 유채씨 생산량은 2000년 3,358톤으로 높았지만 2009년과 2012년에는 각각 1,604톤과 549톤을 생산하여 감소되는 추세에 있으며, 이는 국내산 참깨와 들깨 생산량에 비해 아주 낮아(참깨 생산량의 1.8%) 현재 시판되는 유채유는 대부분 수입에 의존됨을 알 수 있다(2).

재래종 유채 종자에는 쓴맛을 내는 glucosinolate가 존재하여 다량으로 섭취할 경우 갑상선종을 유발할 수 있으며(3), 심장병과 심근병변의 원인이 되는 erucic acid(C22:1)

가 전체 지방산의 약 58% 함유되어 있다(4). 이러한 단점을 보완하기 위하여 1979년 캐나다는 품종개량을 통해 gluco-sinolate와 erucic acid의 함량을 각각 2%와 30 $\mu\text{mol/g}$ 이하로 낮춘 canola(캐놀라)를 개발하였고, US FDA는 1895년 canola oil(캐놀라유)을 “generally recognized as safe (GRAS)”로 인정하였다(5). 현재 erucic acid 함량이 낮은 유채유는 캐나다, 미국, 유럽에서 재배되어 canola oil 또는 low-erucic acid rapeseed(LEAR) oil로 시판되고 있다(5).

유채 종자의 지질은 saturated fatty acid(5~10%)의 함량이 낮고 monounsaturated fatty acids(44~75%)와 polyunsaturated fatty acid(22~35%)의 함량이 높으며, 이 중 omega-6 지방산인 linoleic acid(18~22%)와 omega-3 지방산인 α -linolenic acid(9~13%)의 ratio는 2:1로서 현대인의 건강 유지에 이상적인 비율이라고 할 수 있다. 특히 western diet는 omega-3 지방 섭취량이 낮아 omega-6/omega-3 비율이 15/1~16.7/1에 달하여, 이런 불균형이 암 또는 심혈관계 질환 등의 만성질환의 원인인 것으로 보고되고 있다(6).

유채 종자에 함유된 인지질은 세포막의 구성 물질로서 phosphatidylcholine, phosphatidylethanolamine, phos-

Received 5 September 2014; Accepted 3 November 2014

Corresponding author: Jeung-Hee Lee, Department of Food and Nutrition, Daegu University, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-714, Korea
E-mail: jeunghlee@daegu.ac.kr, Phone: +82-53-850-6836

phatidylinositol과 phosphatidylserine 등이 있으며, 이 중 phosphatidylcholine은 영양소의 흡수 및 기초대사에 관여하고 신경전달물질인 아세틸콜린을 제공하며, 혈중콜레스테롤 농도를 감소시켜 심혈관계 질환 예방 효과를 가진다(7). 당지질(glycolipid)은 glyceroglycolipid의 종류인 monogalactosyl diacylglycerol(MGDG)과 digalactosyl diacylglycerol(DGDG) 등이 함유되어 있으며, 이들은 식물의 엽록체 세포막의 구성성분으로 항암(8), 항산화 및 항염증 효과(9)가 있다고 보고되고 있다.

유채씨에는 bio-active compound인 polyphenols, 인체 내 콜레스테롤 흡수를 저해하는 phytosterol(3.6~4.8 g/kg), 천연항산화제인 tocopherols(184~281 µg/g)과 이외의 다른 항산화 물질들을 함유하고 있어 관상동맥 질환, 암, 당뇨병, 고혈압, 치매 등의 질환의 예방과 치료에 중요한 역할을 하고 있다(10,11). 유채씨의 중요한 phenolic compound는 sinapic acid derivatives이다. Sinapic acid의 choline ester의 형태인 sinapine은 total phenolics의 80~90%를 차지하고, sinapic acid는 free phenolic acids의 73%를 이루고 있으며, 1-O-β-D-glucopyranosyl sinapate(sinapoyl glucose)와 vinylsyringol도 함유되어 있다(12).

유채씨는 친환경 대체에너지인 바이오디젤 생산용 원료 작물로 이용이 가능하며, 특히 oleic acid 함량이 높은 유채 품종이 관심을 끌고 있다. 국내에서는 한국 고유의 품종을 이용하여 제초제 저항성을 가진 유채를 개발하고(13), oleic acid 함량을 68%로 증가시킨 조숙 유채 신품종을 육성하는 등 바이오디젤 및 식용으로 적합한 유채 품종 개선에 관한 연구가 진행 중이다(14). 이와 같이 육성된 국내산 유채 종자의 재배지역에 따른 품종별 지방산과 tocopherol 조성에 대한 연구 결과는 보고되고 있지만(11), 인지질과 당지질 등의 지방 조성 및 phenolic compound에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 국내산 유채 종자 7개의 품종별 지방산 조성, 인지질, 당지질 및 tocopherol의 함량을 조사하고, 항산화 물질인 phenol compounds의 함량과 항산화 능력을 분석하며, 용매를 달리한 분획물의 항산화 능력을 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에 사용된 유채 종자 7종 시료인 내한(Naehan), 탐라(Tamla), 목포111호(Mokpo111), 영산(Yeongsan), 탐미(Tammi), 한라(Hanla)와 목포68호(Mokpo68)는 농촌진흥청(전주, 한국)에서 제공받아 사용하였으며, 모든 샘플은 -20°C에서 냉동 보관하였다.

조지방 추출 및 지방산 조성 분석

건조된 유채 종자를 막자사발을 이용하여 분쇄한 2 g에

n-hexane 10 mL를 첨가하여 50°C의 초음파분쇄기(sonicator, 고도기연, 수원, 한국)에서 1시간 동안 추출하고 원심분리(3,000 rpm, 15분) 한 후 상층액을 분리하였다. 위의 추출 과정을 2번 반복하여 실시하여 상층액을 모은 후 anhydrous sodium sulfate column으로 수분을 제거하고 질소(N₂)로 농축한 후 조지방 함량(%)을 구하였다. 추출한 조지방의 지방산 분석을 위하여 test tube에 시료 25 mg과 0.5 N NaOH in methanol 용액 1.5 mL를 넣고 vortex 한 후 100°C의 끓는 물에서 5분 동안 반응하여 냉각시킨 다음 1.5 M BF₃-methanol 용액 1.5 mL를 넣고 다시 2분간 반응한 후에 찬물에서 냉각하였다. Iso-octane 2 mL와 포화 NaCl 용액 1 mL를 넣고 vortex 한 후 원심분리(2,000 rpm, 5분) 하여 분리된 상층액은 sodium sulfate anhydrous column을 통과시켜 탈수한 후 1 µL를 flame ionization detector(FID)가 장착된 gas chromatography(GC, Hewlett-packard 6890 series, Avondale, PA, USA)를 이용하여 지방산 분석을 하였다. 사용된 column은 SPTM-2560(100 m×0.25 mm×0.20 µm film, Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA)이고, 오븐의 온도는 150°C에서 5분간 유지한 후 220°C까지 분당 4°C씩 증가시킨 후 30분 동안 유지하였다. Carrier gas는 nitrogen으로 0.7 mL/min, 주입기와 검출기의 온도는 각각 250°C와 260°C, split ratio는 50:1의 비율로 분석되었다. 각 지방산의 동정 및 정량은 표준지방산(Nu-Check Prep Inc., Elysian, MN, USA)의 머무름 시간과 피크면적을 통해 구하였고, 2회 반복하여 측정된 값들의 평균값과 표준편차로 나타내었다.

Phospholipid와 glycolipid 추출

유채 종자 powder 3 g을 vial에 담고 chloroform:methanol(1:2, v/v) 15 mL를 첨가한 뒤 1분 동안 vortex 하고 20분간 sonication 한 후, shaking water bath에서 25°C에서 30분 동안 지질을 추출하였다. 다시 chloroform 5 mL를 첨가하여 1분간 vortex, 20분간 sonication 하고 원심분리(3,000 rpm, 3분) 하였다. 여과하여 얻은 상층액에 증류수 5 mL를 가하고 30초간 vortex, 원심분리(3,000 rpm, 3분) 한 후 하층액을 anhydrous sodium sulfate column을 통과시켜 수분을 제거하였다. 위의 과정을 3번 반복하여 모은 추출 용액을 round bottom flask에 모아 감압 농축하여 yield(%)를 얻은 후 400 mg/mL chloroform의 농도로 만들어 시료로 사용하였다.

추출한 지질의 당지질과 인지질을 분리하기 위해 solid phase extraction(SPE) column(Supelclean LC-Si, 6 mL, Supelco Inc.)과 visiprep vacuum manifold(Supelco Inc.)를 이용하였다. SPE column에 n-hexane 5 mL를 통과시켜 충전물인 silica gel을 활성화시킨 후 추출한 지질 0.5 mL를 loading 하였다. SPE column에 chloroform(20 mL)을 통과시켜 neutral lipid fraction을 분리한 후 elution 용매인 acetone(15 mL)으로 glycolipid fraction을, methanol(15

mL)로 phospholipid fraction을 얻었다. 이때 추출 용매의 용리속도는 vacuum manifold를 이용하여 1 mL/min을 유지하였다. Glycolipid fraction과 phospholipid fraction은 N₂를 이용하여 용매를 제거한 후 인지질과 당지질의 함량을 계산하였다.

HPLC-ELSD를 이용한 phospholipid와 glycolipid 분석

분리한 phospholipid를 chloroform(0.2 mg/mL)에 용해시켜 PTFE syringe filter로 여과한 후 20 µL를 silica column(250×4.6 mm I.d, Waters, Milford, MA, USA)과 evaporative light scattering detector(Sedex 75 ELSD, Sedere, Alfortville, France)가 장착된 normal-phase high performance liquid chromatography(HPLC, YoungLin, Anyang, Korea)에 주입하여 phospholipids를 분리 동정하였다. 기울기 용리에 사용된 이동상은 용매(A); CHCl₃:MeOH:NH₄OH=80:19.5:0.5(v/v/v)와 용매(B); MeOH:H₂O:NH₄OH=80:19.5:0.5(v/v/v)이며, 용매(A)를 100%로 시작한 뒤 (A):(B)를 80:20(v/v)의 비율로 변화시켜 10분 동안 유지하며, 20분 동안 (A):(B)를 70:30(v/v)의 비율로 바꾼 후 마지막으로 용매(A)를 100%로 5분 동안 흘려주어 총 35분 동안 분석하였다. 표준물질인 phosphatidylcholine(PC)과 phosphatidylethanolamine(PE)은 Sigma-Aldrich Co.(St Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다.

당지질 분석을 위하여 glycolipid를 chloroform(0.2 mg/mL)에 용해시켜 20 µL를 normal-phase HPLC에 주입하여 분석하였다. 인지질 분석과 동일한 HPLC와 column을 사용하였으며, 이동상은 기울기 용리로서 용매(A): chloroform과 용매(B): methanol:water(95:5, v/v)를 99:1(v/v)의 비율로 15분 동안 흘려준 후 75:25(v/v)의 비율로 5분 동안, 10:90(v/v)의 비율로 5분 동안, 99:1(v/v) 비율로 마지막 10분을 흘려주어 분석하였다. 표준물질인 digalactosyl diacylglycerol은 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다.

Tocopherol 분석

추출지방 0.25 g을 50 mL vial에 취하여 6% pyrogallol in ethanol 용액 10 mL를 첨가하고 질소 충전한 후 10분간 sonication 하였다. 8 mL의 60% KOH 용액을 첨가하고 75°C, 100 rpm에서 1시간 동안 검화한 후 2% NaCl 용액 20 mL를 첨가하고 hexane:ethyl acetate(85:15, v/v, 0.01% BHT) 용액 15 mL씩 세 번 첨가하여 상층액을 분리하여 50 mL로 정용하였다. 추출액 5 mL를 취하여 용매를 완전히 제거하고 2.5 mL hexane에 다시 용해한 후 membrane filter로 여과한 20 µL를 HPLC에 주입하여 tocopherol(α, β, γ, δ)을 분리 동정하고 정량하였다. SP930D dual pump(Younglin, Anyang, Korea)와 형광 검출기(Exλ=290 nm, Emλ=330 nm)가 장착된 HPLC를 사용하였다.

Column은 LiChrospher[®]Diol(5 µm, 250×4 mm, Merck, Darmstadt, Germany)을 사용하고 등용매 용리에 사용된 이동상 용매는 hexane:isopropanol=99.4:0.6(v/v)이었으며, 유속은 1 mL/min을 설정하였다.

Phenol compounds 추출

건조시켜 분쇄한 유채 종자 8 g을 250 mL 삼각플라스크에 넣고 50 mL의 n-hexane을 첨가한 후 55°C, 135 rpm이 설정된 shaking water bath에서 30분 동안 탈지과정을 3회 반복하였다. Crude phenolic compounds 추출을 위해 탈지된 유채박에 80% ethanol 50 mL를 첨가하여 shaking water bath에서 55°C, 135 rpm으로 30분간 추출하는 과정을 3회 반복하였다. 이후 추출액을 원심분리 하여 여과하고 anhydrous sodium sulfate column으로 탈수한 후 감압 농축하고 N₂로 ethanol을 완전히 제거한 후 분석에 사용하였다. Phenol compounds의 용매별 분획을 얻기 위하여 HP-20 resin(diaion) 1.5 g을 ethanol로 washing 하고 증류수로 ethanol을 제거한 후 column에 충전하였다. 획득한 추출물을 다시 80% ethanol 4 mL에 용해시킨 0.7 mL를 column에 loading 하여 흡착시키고 적당량의 sea sand를 column 위에 올린 후, H₂O(fraction I), 30% ethanol(II), 50% ethanol(III), 70% ethanol(IV)와 100% ethanol(V) 순으로 각 용매 6 mL를 첨가하여 분획을 수행하였다.

HPLC를 이용한 유채 종자 추출물의 sinapine과 sinapic acid 동정

유채 종자의 80% ethanol 추출물(crude phenolic compound)을 3 mg/mL methanol 농도로 희석한 후 reversed-phase HPLC(Surveyor MSQ plus, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA)에 20 µL 주입하여 sinapine과 sinapic acid를 분리 및 동정하였다. 검출기는 UV 검출기(325 nm)를, column은 Thermo Scientific C18(5 µm, 4.6×150 mm, Thermo Scientific)을 이용하였다. 이동상으로는 기울기 용리로서 0.02 M phosphate buffer와 methanol을 75:25(v/v)의 비율 만든 용매(A)와 methanol(B)을 95:5(v/v) 비율로 15분, 65:35(v/v)의 비율로 35분까지, 95:5(v/v) 비율로 50분까지 흘려주고, 이때 유속은 0.6 mL/min으로 설정하였다.

Total phenol content 함량

유채 종자의 crude phenolic compounds(1 g 유채 종자)을 80% ethanol 10 mL에 녹인 후 0.5 mL를 test tube에 취하고 증류수 4.5 mL와 Folin-Ciocalteu 시약 0.5 mL를 혼합하여 3분 동안 방치하였다. 1 N Na₂CO₃ 용액 1 mL를 혼합한 후 1시간 동안 암소에서 방치한 뒤 725 nm에서 흡광도를 측정하였다. Sinapic acid(Sigma-Aldrich Co.)를 표준물질로 사용하였으며, 농도별로 표준곡선을 작성하여 유채 종자에 함유된 total phenol content(TPC, mg sinapic

acid equivalent/100 g rapeseed)를 측정하였다.

DPPH free radical scavenging capacity 측정

유채 종자의 crude phenolic compounds(1 g 유채 종자)를 80% ethanol 10 mL에 녹인 후 0.2 mL를 취하고, ethanol 1.85 mL와 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH) radical(1.5×10^{-4} M) 용액 2.5 mL를 혼합하여 암소에서 30 분 동안 반응시킨 후 분광광도계를 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 유채 종자의 phenol 추출물의 free radical scavenging capacity(%)는 다음의 계산식에 의해 구하였다.

$$\text{DPPH free radical scavenging capacity (\%)} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100$$

A₀: blank의 흡광도, A₁: sample의 흡광도

Ferric reducing antioxidant power(FRAP) 측정

300 mM acetate buffer(pH 3.6), 10 mM 2,4,6-tripyrindyl-s-triazine(TPTZ) in 40 mM HCl과 20 mM FeCl₃·6H₂O를 10:1:1(v/v/v)의 비율로 혼합한 FRAP reagent 4.5 mL를 test tube에 넣고 crude phenolic compound 150 μL를 첨가하고 vortex 하여 37°C의 water bath(SB-1200, EYELA, Tokyo, Japan)에서 4분간 반응시킨 후 분광광도계를 이용하여 593 nm에서 Abs 값을 측정하였다. Ascorbic acid(Sigma-Aldrich Co.)를 표준물질로 사용하여 농도별 표준곡선을 작성하여 유채 종자에 함유된 FRAP value (mg ascorbic acid equivalent/g rapeseed)를 구하였다.

통계분석

실험 결과는 SAS 9.2(SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 이용하여 분산분석을 실시하고 Duncan's multiple range test에 의해 각 시료 간의 유의적인 차이를 P<0.05 수준에서 검정하였다.

결과 및 고찰

유채 종자의 품종별 지방산 조성

유채 종자 7종의 조지방 함량은 29.3~33.2%였고, 이들 중 지방 함량이 가장 높은 품종은 탐라종, 가장 낮은 품종은 한라종이었으며 품종들 간의 유의적인 차이는 없는 것으로 나타났다(P>0.05)(Table 1). 7종의 모든 유채 종자는 90% 이상의 불포화 지방산을 함유하였으며, 지방산 함량 수준은 oleic(C18:1, n-9)> linoleic(C18:2, n-6)> linolenic(C18:3, n-3)> cis-vaccenic(C18:1, n-7)> palmitic(C16:0)> stearic acid(C18:0)이고, 주요 지방산인 oleic, linoleic, linolenic acid는 지방산 조성에서 각각 50.4~59.7%, 16.8~25.4%, 6.4~10.6%를 차지하였다(Table 1). 특히 n-6/n-3 지방산의 비율은 모든 품종에서 2.20~3.68이었으며 이 중 내한품종이 가장 낮고 한라품종이 가장 높았다. 유채

(unit: %)

Cultivar	Extracted lipids (%)	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:1n7	C18:2	C20:0	C20:1	C18:3	C22:1	n6/n3	ΣUSFA
Naehan	33.1±0.6 ^a	5.2±0.1 ^a	-	2.2±0.1 ^{ab}	50.4±1.6 ^b	6.6±2.6 ^a	23.4±0.0 ^b	0.7±0.2 ^a	0.8±0.2 ^{bc}	10.6±0.2 ^a	-	2.20	91.8
Tamla	33.2±0.4 ^a	4.7±0.0 ^{ab}	0.2±0 ^a	2.1±0.2 ^{ab}	59.7±2.3 ^a	6.8±3.3 ^a	16.8±0.1 ^c	0.6±0.2 ^a	1.1±0.2 ^{bc}	7.5±0.2 ^{bc}	-	2.23	91.9
Mokpo111	32.5±0.3 ^a	4.6±0.2 ^{ab}	-	1.8±0.1 ^b	52.1±3.1 ^b	6.5±2.5 ^a	25.4±0.4 ^a	0.5±0.0 ^a	0.9±0.1 ^{bc}	8.2±0.5 ^{abc}	-	3.10	93.1
Yeongsan	30.2±4.2 ^a	4.6±0.7 ^b	-	2.0±0.4 ^{ab}	53.4±0.6 ^b	6.2±2.3 ^a	22.4±0.3 ^b	0.5±0.3 ^a	1.3±0.2 ^{ab}	8.2±0.8 ^{abc}	0.4±0.1 ^a	2.72	91.5
Tammi	33.0±2.8 ^a	4.1±0.6 ^b	-	1.8±0.3 ^{ab}	53.3±1.0 ^b	6.4±2.8 ^a	22.4±1.0 ^b	0.4±0.1 ^a	1.7±0.3 ^a	6.7±0.2 ^c	2.5±1.0 ^a	3.32	90.5
Hanla	29.3±1.0 ^a	4.8±0.2 ^{ab}	0.3±0.1 ^b	2.5±0.2 ^a	54.8±2.4 ^{ab}	6.5±2.8 ^a	23.4±0.2 ^b	0.7±0.0 ^a	0.8±0.2 ^c	6.3±0.1 ^c	-	3.68	91.8
Mokpo68	30.2±0.2 ^a	4.5±0.4 ^{ab}	-	1.8±0.0 ^b	51.2±4.3 ^b	6.6±2.7 ^a	24.9±0.3 ^a	0.5±0.0 ^a	0.8±0.1 ^c	9.5±2.4 ^{ab}	-	2.71	93.0

^{a-c}Means with different letters within the same column are significantly different at P<0.05 by Duncan's multiple range test.

종자에 가장 많이 함유된 oleic acid는 탐라품종에서 유의적으로 가장 높고 내한품종에서 가장 낮은 함량을 나타내었다 ($P<0.05$). 오메가 3 지방산인 α -linolenic acid(C18:3, n-3)는 내한종에 가장 많이 함유되어 있지만 목포111호, 영산, 목포68호와의 유의적인 차이가 없었으며 ($P>0.05$) 탐미와 한라종에 가장 적게 함유되었다. *cis*-Vaccenic acid(C18:1, n-7)는 7개 모든 품종의 유채 종자에서 6.2~6.8% 함유된 것으로 분석되었다. *Brassica* 종자(oilseeds)에 존재하는 *cis*-vaccenic acid는 Δ^9 -탈포화효소(desaturase)에 의해 palmitic acid(C16:0)가 palmitoleic acid(C16:1, n-7)로 탈포화(desaturation)된 후 elongase에 의해 연장(elongation)되어 생성되는 것으로 알려져 있다(15). 또한 *cis*-vaccenic acid(C18:1, n-7)는 C20:1(n-7), C22:1(n-7)과 C24:1(n-7)로 elongation 되어 *Brassica* 종자에 함유되어 있다(16). 영산품종과 탐미품종에서 심장질환 발생과 관련 있는 erucic acid(C22:1)가 각각 0.4%, 2.5% 검출되었으나 다른 품종에서는 검출되지 않았다.

유채 종자의 품종별 인지질과 당지질 함량

유채 종자 7개 품종에서 triglyceride, diglyceride, monoglyceride, free fatty acids와 sterol 등을 포함하는 neutral lipids는 20.57~30.18 g/100 g 함유되어 있으며, 총 지질의 94~98%를 차지하고 있다. Neutral lipids 함량은 내한종(27.27 g/100 g)과 탐라종(30.18 g/100 g)에서 유의적으로 가장 높고($P<0.05$), 목포68호(19.18 g/100 g)에서 가장 낮은 것으로 분석되었다($P<0.05$)(Table 2). Polar lipids 중 인지질은 0.55~1.15 g/100 g 함유되었으며, 그중 탐미종(1.15 g/100 g)에서 그 함량이 가장 높았으나 내한, 탐라, 영산, 한라품종 간의 유의적인 차이는 없었으며 ($P>0.05$), 목포68호(0.55 g/100 g)에서 유의적으로 가장 낮게 나타났다($P<0.05$). 당지질은 유채 종자에 소량(0.21~0.47 g/100 g)으로 존재하고, 내한, 탐라, 한라와 목포68호 간 함량 차이가 없었으며 ($P>0.05$), 목포111호(0.21 g/100 g)에서 가장 낮게 함유된 것으로 확인되었다($P<0.05$). 유채 종자 7품종의 인지질과 당지질은 각각 총 지질의 2.60~4.91%와 0.96~2.23%의 비율로 함유되었으며, 그중 인지질은 탐미종(4.91%), 당지질은 목포68호(2.23%)에서 가장 높은 비율로 함유됨이 확인되었다. Zadernowski와 Sosul-

ski(17)는 low erucic acid cultivar rapeseed(LEAR)에서 추출된 인지질과 당지질은 각각 총 지질의 3.6%와 0.9%로 보고하였는데, 이는 본 연구 결과와 유사하였다. 반면 Przybylski와 Eskin(18)에서 조사한 유채씨유의 인지질 함량은 총 지질의 1.35%였으며 이와 비교하여 본 연구의 국내산 유채 종자의 인지질이 1.9~3.6배 높게 분석되었는데, 이는 유채 종자로부터 지질을 추출하는 방법 등의 차이에 의한 것으로 사료된다.

Przybylski와 Eskin(18)는 유채유의 인지질의 종류는 phosphatidylcholine(PC, 31.2%), phosphatidylethanolamine(PE, 18.8%), phosphatidic acid(PA, 21.6%), phosphatidylinositol(PI, 19.7%)과 phosphatidylserine(PS, 3.1%)이며, 이 중 PC의 함량이 가장 높지만 유채씨로부터 지질을 추출하는 방법에 따라 이들 인지질의 조성이 달라진다고 보고하고 있다. Sosulski 등(19)은 LEAR 유채유의 인지질 조성비율은 PC, PI, PS 각각 48.1%, 19.5%, 8.9%로 보고하고 있다. 본 연구에서 국내산 유채 종자 지방 추출물의 methanolic fraction을 HPLC로 분석한 결과, 모든 품종에서 PC(93.8~97.9 area%)와 PE(2.1~6.2 area%)의 2개 peak가 확인되어 대부분의 인지질은 PC이고 PE는 소량 함유된 것으로 확인되었다(Fig. 1).

식물조직의 엽록체 membrane 구성성분으로 존재하는 당지질은 glycerol에 지방산과 당질이 결합된 glyceroglycolipid의 형태이며, 당류는 주로 galactose가 이용되어 MGDG와 DGDG가 많다. 유채 종자유에는 MGDG와 DGDG가 많이 함유되어 있으며, DGDG의 함량이 MGDG보다 3~4배 높은 것으로 알려져 있다(18). 최근 연구 결과에 따르면 시금치 등에서 분획된 MGDG와 DGDG를 포함하는 당지질은 항암, 항산화 및 항염증 효과가 있는 것으로 보고되고 있다(8,9). 본 연구에서는 국내산 유채 종자 지방 추출물의 acetone fraction을 HPLC 분석한 결과 모든 종에서 DGDG의 당지질이 함유된 것을 확인하였다(Fig. 2).

유채 종자의 품종별 tocopherol 함량

국내산 유채 종자 품종별 tocopherol 종류와 함량을 Table 3에 나타내었다. Tocopherol isomers의 함량 수준은 γ -tocopherol(4.16~7.25 mg/100 g) > α -tocopherol(2.48~5.54 mg/100 g) > β -tocopherol(1.33~2.18 mg/

Table 2. The content of phospholipids and glycolipids in seven Korean rapeseed cultivar

	Naehan	Tamla	Mokpo111	Yeongsan	Tammi	Hanla	Mokpo68
Neutral lipids (g/100 g)	27.27±1.44 ^a (94.72%) ¹⁾	30.18±2.18 ^a (95.00%)	21.40±1.63 ^{bc} (97.63%)	20.57±1.02 ^{bc} (95.01%)	22.00±1.63 ^b (93.86%)	22.73±0.85 ^b (94.47%)	19.18±1.19 ^c (95.10%)
Polar Lipids							
Glycolipids (g/100 g)	0.44±0.01 ^a (1.53%)	0.47±0.01 ^a (1.48%)	0.21±0.16 ^b (0.96%)	0.26±0.02 ^b (1.20%)	0.28±0.13 ^b (1.19%)	0.47±0.12 ^a (1.95%)	0.45±0.21 ^a (2.23%)
Phospholipids (g/100 g)	1.07±0.21 ^{abc} (3.72%)	1.12±0.36 ^{ab} (3.53%)	0.57±0.20 ^{bc} (2.60%)	0.82±0.01 ^{abc} (3.79%)	1.15±0.33 ^a (4.91%)	0.86±0.05 ^{abc} (3.57%)	0.55±0.09 ^c (2.73%)

^{a-c}Means with different letters within the same row are significantly different at $P<0.05$ by Duncan's multiple range test.

¹⁾Weight percentage composition in total lipids.

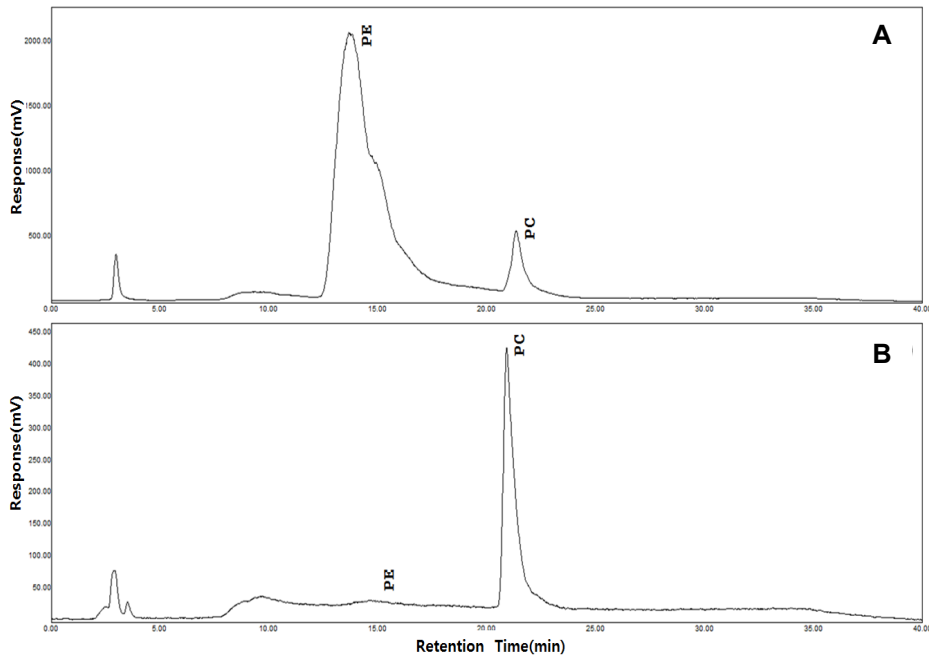


Fig. 1. The normal-phase HPLC chromatogram of (A) standard phosphatidylethanolamine (PE) and phosphatidylcholine (PC), and (B) phospholipids acquired from methanol fraction of lipid extract from Mokpo111 rapeseed.

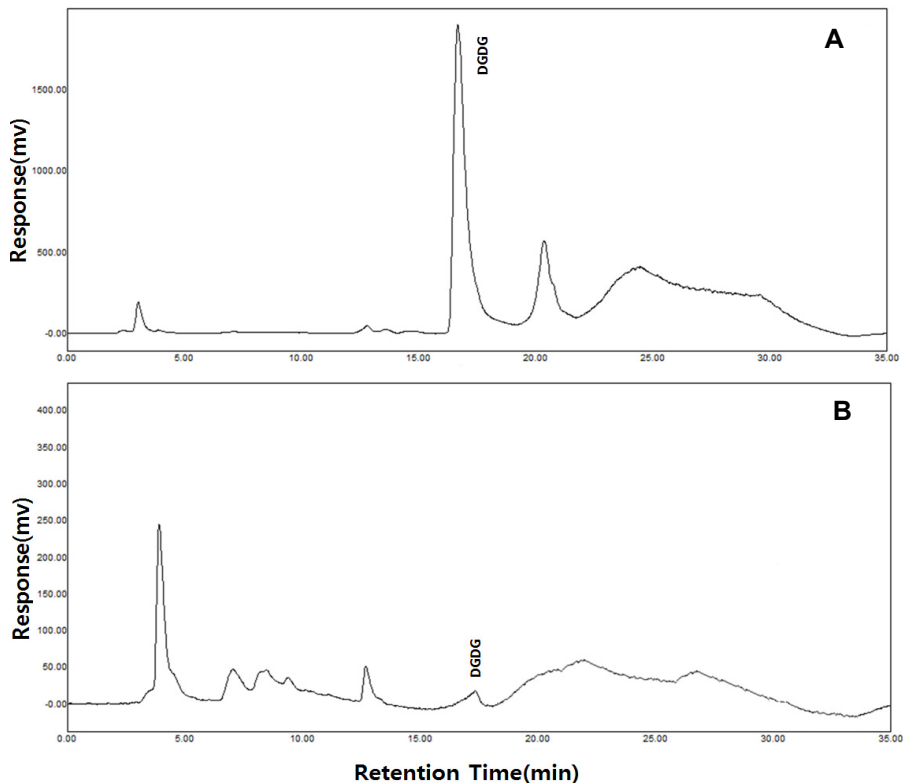


Fig. 2. The normal-phase HPLC chromatogram of (A) standard digalactosyl diacylglycerol (DGDG) and (B) glycolipids acquired from acetone fraction of lipid extract of Mokpo68 rapeseed.

100 g) > δ -tocopherol(0.04~0.16 mg/100 g)이고, 총 tocopherol 함량은 9.45~15.11 mg/100 g의 범위를 나타내었다. Tocopherols는 고등식물에서 합성되는 천연 항산화제로서 α -, β -, γ -, δ -tocopherol 4개의 isomer는 분자구

조와 생물학적 효과가 다르다. 국내산 유채 종자는 품종과 상관없이 모든 7종에서 γ -tocopherol이 가장 많이 함유되어 있으며, 이는 독일산 19개의 rapeseed 품종 모두 γ -tocopherol의 함량이 가장 높았다는 분석 결과와 유사하다

Table 3. The tocopherol contents of seven Korean rapeseed cultivar (Unit: mg/100 g)

	Naehan	Tamla	Mokpo111	Yeongsan	Tammi	Hanla	Mokpo68
α-Tocopherol	5.51±0.30 ^a	5.54±0.22 ^a	4.25±0.66 ^b	2.48±0.24 ^c	3.85±0.25 ^b	2.48±0.08 ^c	2.62±0.02 ^c
β-Tocopherol	2.18±0.59 ^a	1.48±0.52 ^a	1.86±0.39 ^a	1.64±0.39 ^a	1.44±0.64 ^a	1.33±0.57 ^a	1.49±0.30 ^a
γ-Tocopherol	7.25±0.38 ^a	5.56±0.36 ^{bc}	5.03±0.39 ^c	5.25±0.01 ^{bc}	4.16±0.19 ^d	5.83±0.08 ^b	5.22±0.36 ^{bc}
δ-Tocopherol	0.16±0.00 ^a	0.10±0.03 ^{abc}	0.04±0.05 ^c	0.08±0.03 ^{bc}	0.09±0.02 ^{abc}	0.08±0.00 ^{bc}	0.14±0.00 ^{ab}
Total tocopherol	15.11±0.69 ^a	12.68±0.68 ^b	11.17±0.72 ^c	9.45±0.18 ^d	9.52±0.61 ^d	9.73±0.57 ^d	9.48±0.04 ^d

^{a-d}Means with different letters within the same row are significantly different at $P<0.05$ by Duncan's multiple range test.

(20). 다른 식물성 유지와 비교하면 corn oil과 soybean oil은 rapeseed oil과 유사하게 γ-tocopherol을 가장 많이 함유하지만, olive oil과 sunflower oil에서는 α-tocopherol의 함량이 높다(20,21). Tocopherol isomers의 항산화력은 $\delta > \gamma > \beta > \alpha$ -tocopherol 순으로 알려져 있으며, 본 연구에서 조사된 국내산 모든 품종에서 항산화력이 가장 높은 δ-tocopherol이 가장 낮게 함유되었고, 7품종 중 내한품종이 δ-tocopherol(0.16 mg/100 g)을 가장 많이 함유하지만 탐라, 탐미, 목포68호와의 유의적인 차이는 보이지 않았다 ($P>0.05$). 두 번째로 항산화력이 높은 γ-tocopherol 함량은 내한품종에서 유의적으로 가장 높았다($P<0.05$). 본 연구에서 분석된 국내산 유채 종자 7품종 중 내한 품종의 total tocopherol 함량이 유의적으로 가장 높았으며, 탐라> 목포111호> 영산, 탐미, 한라와 목포68호의 순으로 확인되었다 ($P<0.05$).

유채 종자의 품종별 총 페놀 함량과 항산화 활성

국내산 유채 종자 7종을 탈지한 후 80% ethanol로 추출하여 분석한 총 페놀 함량(TPC)은 314.64~577.08 mg SAE/100 g seed이고, 품종별 TPC는 탐라> 영산> 탐미, 한라, 내한> 목포68, 목포111호의 순으로 유의적인 차이를 나타내었다($P<0.05$)(Table 4). Kozłowska 등(22)이 보고한 유채 종자의 TPC는 6.4~12.8 g/kg으로 본 연구에서 조사된 국내산 유채 종자의 TPC보다 높았는데, 이는 유채 종자의 품종 및 추출 용매와 시간 등의 추출방법의 차이때문에 결과로 사료된다. 유채 종자 품종별 phenol 추출물의 항산화 능력을 DPPH radical 소거능과 FRAP로 측정하여 Table 4에 나타내었다. DPPH radical 소거능은 탐라종에 88.42%로 유의적으로 가장 높았으며, 목포111호와 목포68호에서 각각 70.21과 70.58%로 유의적으로 가장 낮게 나타났다($P<0.05$). 이와 유사하게 FRAP 분석에서도 탐라종이

38.86 mg AAE/g으로 가장 높은 항산화 활성을, 목포68호에서 가장 낮은 활성도(20.89 mg AAE/g)를 보였다($P<0.05$). 따라서 TPC와 항산화 활성은 양의 비례관계를 보이며 총 페놀 함량이 높은 탐라종이 DPPH free radical scavenging capacity와 FRAP($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ 로 환원시키는 능력)가 큰 것으로 확인되었다. 반면 내한, 탐미, 한라종의 TPC는 서로 유의적인 차이가 없고($P>0.05$), DPPH radical 소거능력과 FRAP 결과에서도 유의적인 차이를 보이지 않아 ($P>0.05$), 이들 품종들은 유사한 항산화 활성을 가지는 것으로 확인되었다.

Khatab 등(12)은 70%의 ethanol, propanol과 methanol로 추출한 유채 종자의 phenolic compounds 중 sinapic acid derivatives인 sinapine은 7.06~10.28 SAE mg/g(TPC의 86~91%), sinapoyl glucose는 0.92~1.19 mg/g(10~12%), free phenolic acid인 sinapic acid는 0.12~0.13 mg/g(1.0~1.6%)이 함유되었으며, sinapine이 sinapic acid보다 59~85배 많은 것으로 보고하고 있다 (12). 반면 Vuorela 등(23)은 유채박 추출물의 sinapine과 sinapic acid의 함량이 각각 5.05 mg SAE/g과 0.45 mg SAE/g이며 sinapine 함량이 sinapic acid보다 약 11배 정도 많다고 보고하였다(23). 이와 같이 sinapine을 비롯한 phenolic compounds의 함량과 그 비율의 차이는 유채 종자의 품종, 성숙 단계와 성장 조건 등의 생물학적 인자와 용매 추출방법에 의해 일어날 수 있다. 본 연구에서는 국내산 유채 종자의 crude phenol 추출물을 HPLC로 분석하여 sinapine과 sinapic acid를 동정하였으며(Fig. 3), Vuorela 등(23)의 연구 결과와 유사하게 sinapine이 sinapic acid보다 9~15배(area ratio) 많이 함유되었으며, sinapic acid 함량은 품종별 다양하게 조사되었다. 그중 한라, 내한, 탐라, 목포111호는 각각 0.42 mg/g, 0.32 mg/g, 0.25 mg/g, 0.22 mg/g으로 목포68호(0.10 mg/g), 탐미(0.01 mg/g), 영산

Table 4. The content of total phenols and antioxidative activities in seven Korean rapeseed cultivar

	Naehan	Tamla	Mokpo111	Yeongsan	Tammi	Hanla	Mokpo68
TPC (mg SAE ¹ /100 g seed)	400.94±15.30 ^c	577.08±32.75 ^a	314.64±18.85 ^d	462.36±25.75 ^b	412.95±13.54 ^c	410.86±8.55 ^c	399.00±17.35 ^d
DPPH RSC ² (%)	76.03±1.40 ^{bc}	88.42±0.39 ^a	70.21±1.30 ^d	79.83±1.00 ^b	74.96±2.45 ^{bcd}	74.19±4.24 ^{cd}	70.58±5.27 ^d
FRAP (mg AAE ³ /g seed)	24.76±0.09 ^{cd}	38.86±0.74 ^a	23.47±0.26 ^d	29.51±2.68 ^b	24.08±0.18 ^{cd}	26.89±0.23 ^c	20.89±1.21 ^e

^{a-e}Means with different letters within the same row are significantly different at $P<0.05$ by Duncan's multiple range test.

¹SAE: sinapic acid equivalent. ²RSC: radical scavenging capacity. ³AAE: ascorbic acid equivalent.

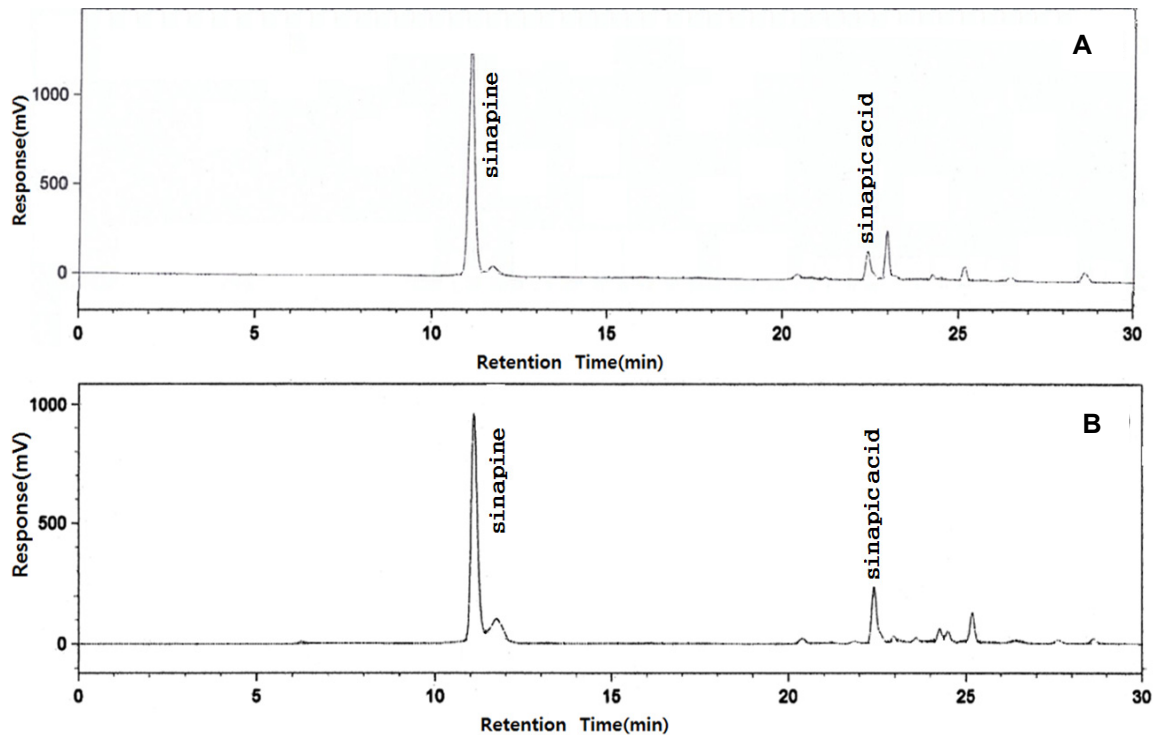


Fig. 3. The reversed-phase HPLC chromatogram of crude phenolic extract from Tamla (A) and Hanla (B).

(0.003 mg/g)보다 높게 함유된 것으로 확인되었다.

유채 종자에서 추출된 유채유는 식용유, 마가린, 샐러드 드레싱 등의 생산에 이용되고, 탈지 후의 고단백질 부산물(유채박)은 가축의 사료로 사용된다(24). 유채박이 사료로 공급될 때 함유된 phenolic compounds는 산화 안정성을 부여하는 아주 중요한 요소이지만, 그중 sinapine은 유채박의 색을 어둡게 하고 쓴맛, 신맛 및 수렴성을 제공하여 가축들의 기호성을 감소시킨다(25). 또한 sinapine은 섭취된 후 장내세균에 의해 sinapic acid와 choline으로 가수분해되고 이어 choline은 trimethylamine(TMA)으로 변형되므로 암탉이 유채박을 섭취하였을 경우 이 TMA가 달걀 생성 시 축적되어 fishy taint를 유발하므로 sinapine이 anti-nutritional effect를 가진다고 보고되고 있다(25). 또한 sinapic acid와 그 산화물은 필수아미노산 또는 단백질과 복합체를 이루어 단백질 공급원으로서의 유채박의 영양학적 가치를 저하시킬 수 있다(26).

유채 종자 품종별 용매 분획의 총 페놀 함량 및 항산화 활성

유채 종자를 탈지한 후의 80% ethanol 추출물을 HP-20 resin에 흡착시켜 H₂O(fraction I), 30% ethanol(II), 50% ethanol(III), 70% ethanol(IV), 100% ethanol(V) 순으로 극성에 따라 용매별로 분획하고 TPC와 DPPH radical 소거능을 측정하여 용매 분획별 항산화 활성을 조사하였다(Table 5). 분획별 DPPH radical 소거능은 유채 종자 모든 품종에서 30% ethanol(fraction II)이 유의적으로 가장 높고, 그 다음 fraction III > I > IV > V 순으로 소거능이 나타

났다($P < 0.05$). 용매 분획별 TPC 함량은 fraction II > III > I > IV > V 순으로 나타났는데, fraction에 phenolic hydroxyl group을 가진 phenolic compounds의 함량이 높을수록 항산화 활성이 증가되므로 TPC 함량 높은 fraction이 DPPH radical 소거 능력도 높게 나타난 것으로 판단된다. 용매 분획별 유채 종자 품종의 항산화 활성을 살펴보면 항산화 능력이 가장 우수한 30% ethanol fraction의 경우 탐라종이 유의적으로 가장 높고 목포68호 품종이 가장 낮게 나타났다($P < 0.05$).

추출된 phenolic compounds는 H₂O(I), 30% ethanol(II)과 50% ethanol(III) fraction에 82~89% 용해되어 분획되었으며, 100% ethanol(V)이 유의적으로 가장 낮은 phenolic compounds를 함유하고 있는 것으로 확인되었다($P < 0.05$)(Table 5). 유채박은 free phenolic acid, esterified phenolic acid와 condensed tannin을 함유하며, free phenolic acid에는 다량의 sinapic acid(75~85%)와 소량의 *p*-hydroxybenzoic, vanillic, gentistic, *p*-coumaric, caffeic, chlorogenic acid가 포함된다(26). Esterified phenolic acid의 경우 sinapic acid의 choline ester의 형태인 sinapine이 total phenolics의 80~90%를 차지한다(12). 본 연구에서의 유채박 추출물의 sinapine 함량이 sinapic acid보다 11배 정도 높게 분석되었고(Fig. 3), sinapic acid는 insoluble phenolic acid로서 sinapine과 비교하여 polarity가 낮아 용매의 H₂O 함유 비율이 감소할수록 추출량이 증가되며, fraction I(H₂O)보다는 fraction V(100% ethanol)에서의 sinapine/sinapic acid 함량 비율이

Table 5. The total phenol content and DPPH radical scavenging capacities of different fractions from seven Korean rapeseed cultivar

Fraction	Naehan	Tamla	Mokpo111	Yeongsan	Tammi	Hanla	Mokpo68
TPC (mg/mL/g)							
H ₂ O (I)	0.122±0.0002 ^{Dc}	0.138±0.0003 ^{Bc}	0.093±0.0017 ^{Ec}	0.145±0.0003 ^{Ac}	0.128±0.0009 ^{Cc}	0.121±0.0017 ^{Cc}	0.121±0.0002 ^{Dc}
30% ethanol (II)	0.168±0.0002 ^{Da}	0.207±0.0009 ^{Aa}	0.145±0.0015 ^{Fa}	0.189±0.0005 ^{Ba}	0.190±0.0005 ^{Ba}	0.177±0.0003 ^{Ca}	0.163±0.0014 ^{Ea}
50% ethanol (III)	0.147±0.0006 ^{Cb}	0.187±0.0043 ^{Ab}	0.122±0.0011 ^{Db}	0.164±0.0005 ^{Bb}	0.165±0.0009 ^{Bb}	0.166±0.0009 ^{Bb}	0.150±0.0027 ^{Cb}
70% ethanol (IV)	0.063±0.0008 ^{Bd}	0.066±0.0005 ^{Ad}	0.042±0.0008 ^{Cd}	0.066±0.0005 ^{Ad}	0.064±0.0011 ^{Bd}	0.065±0.0005 ^{Bd}	0.041±0.0005 ^{Cd}
100% ethanol (V)	0.034±0.0009 ^{Ce}	0.023±0.0014 ^{De}	0.021±0.0003 ^{De}	0.047±0.0005 ^{Ae}	0.041±0.0009 ^{Be}	0.035±0.0005 ^{Ce}	0.012±0.0005 ^{Ee}
DPPH (RSC%)							
H ₂ O (I)	69.58±0.40 ^{Cc}	74.71±0.61 ^{Ac}	62.83±1.35 ^{Ebc}	71.42±0.36 ^{Bc}	68.95±0.63 ^{Cc}	66.37±0.56 ^{Dc}	58.26±0.93 ^{Fc}
30% ethanol (II)	80.64±0.29 ^{Ca}	86.25±0.13 ^{Aa}	65.97±0.67 ^{Ga}	82.56±0.71 ^{Ba}	77.06±0.67 ^{Da}	74.85±0.67 ^{Ea}	68.36±0.11 ^{Fa}
50% ethanol (III)	73.64±0.28 ^{Bb}	76.33±0.40 ^{Ab}	63.90±1.11 ^{Db}	74.15±0.57 ^{Bb}	74.15±0.28 ^{Bb}	70.46±0.62 ^{Cb}	61.73±0.11 ^{Eb}
70% ethanol (IV)	64.97±0.13 ^{Cd}	67.26±0.33 ^{Bd}	61.10±0.78 ^{Dcd}	70.17±0.86 ^{Ad}	66.78±0.55 ^{Bd}	65.30±0.65 ^{Ccd}	53.17±0.13 ^{Ed}
100% ethanol (V)	52.73±0.56 ^{Dc}	63.27±0.73 ^{Be}	60.55±0.84 ^{Cd}	64.49±0.40 ^{Ae}	64.56±0.56 ^{Ae}	64.56±0.56 ^{Ad}	50.52±0.61 ^{Ee}

^{A-G}Means with different capital letters within the same row are significantly different at $P<0.05$ by Duncan's multiple range test.
^{a-c}Means with different small letters within the same column are significantly different at $P<0.05$ by Duncan's multiple range test.

낮을 것으로 사료된다.

요 약

본 연구는 국내산 유채 종자 내한, 탐라, 목포111호, 영산, 탐미, 한라와 목포68호의 품종별 지방산 조성, 인지질, 당지질, 토코페롤 함량을 조사하고, 유채 종자를 탈지한 후 crude phenolic compound를 추출하여 총 페놀 함량과 항산화 활성을 분석하였다. 유채 종자의 조지방 함량은 29.3~33.2%였고, 품종들 간의 유의적인 차이는 없는 것으로 나타났다. 주요 지방산은 oleic(n-9), linoleic(n-6)과 α-linolenic acid(n-3)였으며, n-6/n-3 지방산의 비율은 2.20~3.68이고 이 중 내한종이 가장 낮고 한라종이 가장 높았다. Neutral lipids 함량은 내한종과 탐라종, 인지질 함량은 탐미종에서 가장 높고, 소량 함유된 당지질은 내한, 탐라, 한라와 목포68호 간 함량 차이가 없었으며 목포111호에 가장 낮게 함유되었다. 토코페롤 함량 수준은 $\gamma > \alpha > \beta > \delta$ -tocopherol이며, 내한종의 총 tocopherol 함량이 가장 높고 다음으로 탐라, 목포111의 순이었으며 영산, 탐미, 한라 목포68호는 유의적인 함량 차이를 보이지 않았다. 품종별 총 페놀 함량은 탐라 > 영산 > 탐미, 한라, 내한 > 목포68호, 목포111호의 순으로 나타났으며, 탐라종의 DPPH 라디칼 소거능과 FRAP value가 가장 높아 7개의 품종 중 항산화 활성이 가장 높은 것으로 확인되었다. 탈지 후의 유채박에 함유된 phenol compounds의 용매별 분획할 결과 30% ethanol fraction에 가장 많이 추출되며 이 fraction의 항산화 활성이 가장 높게 나타났다.

감사의 글

본 논문은 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ009164)의 지원에 의한 연구 결과로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Statistics. Leading producing countries in rapeseed in 2012. Available at: <http://www.statista.com/statistics/263937/vegetable-oils-global-consumption/> (accessed Sep 2014).
2. Korea Rural Economic Institute. 2012. *Food balance sheet*. Seoul, Korea.
3. Bell JM. 1984. Nutrients and toxicants in rapeseed meal: a review. *J Anim Sci* 58: 996-1010.
4. Lajolo FM, Lanfer Marquez UM, Filisetti-Cozzi TMCC, Ian McGregor D. 1981. Chemical composition and toxic compounds in rapeseed (*Brassica napus*, L.) cultivars grown in Brazil. *J Agric Food Chem* 39: 1933-1937.
5. Lin L, Allemekinders H, Dansby A, Campbell L, Durance-Tod S, Berger A, Jones PJ. 2013. Evidence of health benefits of canola oil. *Nutr Rev* 71: 370-385.
6. Simopoulos AP. 2002. The importance of the ratio of omega-6/omega-3 essential fatty acids. *Biomed Pharmacother* 56: 365-379.
7. Lee HJ, Jang HD, Lee KW, Lee HJ, Kang NJ. 2011. *Functional food*. Soohaksa, Seoul, Korea. p 104-107.
8. Maeda N, Matsubara K, Yoshida H, Mizushima Y. 2011. Anti-cancer effect of spinach glycolipids as angiogenesis inhibitors based on the selective inhibition of DNA polymerase activity. *Mini Rev Med Chem* 11: 32-38.
9. Shiota A, Hada T, Baba T, Sato M, Yamanaka-Okumura H, Yamamoto H, Taketani Y, Takeda E. 2010. Protective effects of glycolipids extracted from spinach on 5-fluorouracil induced intestinal mucosal injury. *J Med Invest* 57: 314-320.
10. Amar S, Becker HC, Möllers C. 2009. Genetic variation in phytosterol content of winter rapeseed (*Brassica napus* L.) and development of NIRS calibration equations. *Plant Breed* 128: 78-83.
11. Piao X, Choi SY, Kin YH, Lee YH, Kim KS, Jang YS, So YS, Kim HS. 2013. Variety × location interaction on oil, fatty acids, tocopherols and phytosterols in Korean rapeseed (*Brassica napus* L.). *Plant Breed Biotech* 1: 91-101.
12. Khattab R, Eskin M, Aliani M, Thiyam U. 2010. Determination of sinapic acid derivatives in canola extracts using high-performance liquid chromatography. *J Am Oil Chem Soc* 87: 147-155.
13. Kim H, Lee H, Go YS, Roh KH, Lee YH, Jang YS, Suh MC. 2010. Development of herbicide-tolerant Korean rape-

- seed (*Brassica napus* L.) cultivars. *J Plant Biotechnol* 37: 319-326.
14. Lee YH, Kim KS, Jang YS, Cho HJ, Choi HG, Jang YG, Kang DS, Kang HY, Suh SJ. 2011. A new F1 hybrid variety of rapeseed, 'Suan' with early maturing and high oleic acid. *Kor J Breed Sci* 43: 172-176.
 15. Barthelet VJ. 2008. (n-7) and (n-9) *cis*-monounsaturated fatty acid contents of 12 *Brassica* species. *Phytochemistry* 69: 411-417.
 16. Mukherjee KD, Kiewitt I. 1980. Formation of (n-9) and (n-7) *cis*-monounsaturated fatty acids in seeds of higher plants. *Planta* 149: 461-463.
 17. Zadernowski R, Sosulski F. 1978. Composition of total lipids in rapeseed. *J Am Oil Chem Soc* 55: 870-872.
 18. Przybylski R, Eskin NAM. 1991. Phospholipid composition of canola oils during the early stages of processing as measured by TLC with flame ionization detector. *J Am Oil Chem Soc* 68: 241-245.
 19. Sosulski F, Zadernowski R, Babuchowski K. 1981. Composition of polar lipids in rapeseed. *J Am Oil Chem Soc* 58: 561-564.
 20. Seker M, Gül MK, Ipek M, Toplu C, Kaleci N. 2008. Screening and comparing tocopherols in the rapeseed (*Brassica napus* L.) and olive (*Olea europaea* L.) varieties using high-performance liquid chromatography. *Int J Food Sci Nutr* 59: 483-490.
 21. Gliszczynska-Świgło A, Sikorska E, Khmelinskii I, Sikorski M. 2007. Tocopherol content in edible plant oils. *Pol J Food Nutr Sci* 57: 157-161.
 22. Kozłowska H, Naczek M, Shahidi F, Zadernowski R. 1991. Phenolic acids and tannins in rapeseed and canola. In *Canola and Rapeseed: Production, Chemistry, Nutrition and Processing Technology*. Shahidi F, ed. AVI Book, New York, NY, USA. p 193-210.
 23. Vuorela S, Meyer AS, Heinonen M. 2003. Quantitative analysis of the main phenolics in rapeseed meal and oils processed differently using enzymatic hydrolysis and HPLC. *Eur Food Res Technol* 217: 517-523.
 24. Malgorzata NK, Aleksander S. 2010. Changes of phenolic content in rapeseed during preliminary drying. *J Oilseed Brassica* 1: 33-38.
 25. Quio H, Classen HL. 2003. Nutritional and physiological effects of rapeseed meal sinapine in broiler chickens and its metabolism in the digestive tract. *J Sci Food Agric* 83: 1430-1438.
 26. Naczek M, Amarowicz R, Sullivan A, Shahidi F. 1998. Current research development on polyphenolics of rapeseed/canola: a review. *Food Chem* 62: 489-502.