옥수수 부산물의 항산화 활성 및 잎과 줄기의 생육시기별 Phytosterol 함량 변화

 † 이미자 · 김현영 $^{^{*}}$ · 송승엽 $^{^{*}}$ · 서우덕

농촌진흥청 국립식량과학원 작물기초기반과 농업연구관 *농촌진흥청 국립식량과학원 작물기초기반과 농업연구사

Antioxidant Activity of Corn (*Zea mays* L.) By-Products and Changes in Phytosterol Content according to the Growth Period of Leaves and Stems

[†]Mi Ja Lee, Hyun Young Kim^{*}, Seung-Yeob Song^{*} and Woo Duck Seo

Senior Researcher, Division of Crop Foundation, National Institute of Crop Science, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea *Researcher, Division of Crop Foundation, National Institute of Crop Science, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea

Abstract

As the consumption of corn increases, the production of by-products is also increasing. In this study, functional substances and antioxidant activities of corn by-products were investigated to determine their applicability as functional materials. Total polyphenol, flavonoid contents, and ABTS antioxidant activity were the highest in leaves. The total phenolic acid content was the highest in cobs; p-coumaric and ferulic acid were the main components. Phytosterol content in leaves and stems was high at 64 and 50 days after sowing, 261.4 and 274.7 mg/100 g, respectively. β -sitosterol of the leaves and stems was the highest, 149.2 and 138.7 mg/100 g. The total phytosterol content of grains and by-products harvested 106 days after sowing was in the order of: corn silk, husk, grain, leaf, stem, and cob. Among the phytosterols, β -sitosterol was the highest, followed by stigmasterol and campesterol, and the composition was different depending on part. The total phytosterol content was the highest in husk and corn silk, but the stems and leaves, which account for 50% of the total corn biomass, also contained high phytosterol content. Therefore, corn leaves and stems are expected to be used as functional raw materials for the development of functional materials in the future.

Key words: corn, antioxidant, phytosterol, by-product, phenolic acid

서 론

옥수수(Zea mays L.)는 외떡잎식물 벼목 화본과에 속하는 한해살이 식물로 밀, 벼와 함께 세계 3대 식량작물 중의 하나로 수량성이 매우 높은 곡물이다. 옥수수의 주요 성분은 단백질, 당질과 섬유질 등으로 중요한 식량자원 중의 하나이며, 국내에서는 육류 섭취의 증가와 함께 중요한 가축 사료로의 사용이 증가하여 전체 옥수수 수요량이 증가하고 있으며(Lee 등 2004), 시럽, 녹말, 조미료, 시약, 화장품, 주류, 과자류, 도료, 인쇄 및 제지업 등 의약품 및 각종 화학제품의

원료로 사용되는 등(Kwag 등 1999; Lim 등 2014) 가공용 옥수수 소비도 증가하고 있다. 옥수수는 7월에서 9월까지가 수확 시기로 생육기간이 짧고 단위면적당 건물생산성이 높을뿐만 아니라 기호도가 높아 식용 및 사료용 등 다양한 특성을 가진 옥수수가 재배되고 있다. 옥수수는 수확 시 줄기와 잎이 부산물로 남겨지고 이삭에서 종실을 탈립 후 포엽, 수염과 속대가 가공부산물로 남겨진다. 이중 수염과 속대를 제외하고는 대부분이 동물사료 및 땔감 등으로 쓰여지고 있으며전처리와 당화 과정을 거쳐 바이오플라스틱과 바이오연료로써의 활용이 보고되고 있다(Seo 등 1999; Plate & Gallaher

^{*}Corresponding author: Mi Ja Lee, Senior Researcher, Division of Crop Foundation, National Institute of Crop Science, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea. Tel: +82-63-238-5332, Fax: +82-63-238-5305, E-mail: esilvia@korea.kr

2005). 이 중 옥수수 포엽 분말은 혈중 HDL-cholesterol 농도 를 높이고 중성지방 농도와 leptin의 분비를 낮추며(Shin 등 2015), 자색옥수수의 포엽과 속대 추출물의 지방분화 억제 효과 등이 보고되었다(Lee 등 2018), 또한 예로부터 옥수수 속대 끓인 물이 잇몸 염증 완화에 도움이 된다고 하여 민간 요법으로 이용하여 왔으며, 옥수수 속대에 포함된 phytosterol 이 잇몸질환 예방과 치료에 효과가 있다고 보고되었다(Kim 등 2018). Phytosterol은 콜레스테롤과 유사한 식물 세포막에 서 발견되는 steroid alcohol류의 화합물이며(Verleyen 등 2002; Rouf Shah 등 2016) 생체막의 구성성분으로 막의 견고 성 유지 및 물질의 투과성 조절 등의 생체기능에 관여하며 전립선건강, 항암, 면역증강, 혈당조절, 심혈관질환 및 항염증 등의 효과가 보고되어 있다(Ostlund 등 2002; Ostlund 등 2003; St-Onge 등 2003; Jiang & Wang 2005). 이러한 phytosterol은 옥 수수의 주요 기능성 물질로 보고되어 있으며(Kim 등 2018) 이 외에 비타민, phenolic acids, carotenoids, flavonoids, antocyanins, maysin 등의 기능성 물질과 활성에 대한 연구들이 이루어지 고 있으며(Lee 등 2016; Lao 등 2017; Sheng 등 2018) 옥수수 잎은 섬유소 원료로서의 재활용(Singha 등 2022)에 대한 연구 가 보고되었다. 그러나 옥수수를 활용한 기능성 연구의 대부 분이 옥수수 종실과 옥수수 이삭 가공시 발생하는 부산물인 속대, 수염, 포엽에 대해서 이루어져 왔다. 따라서 본 연구에 서는 국내 옥수수의 부가가치 향상 및 옥수수 biomass의 50% 를 차지하는 수확 후 부산물인 잎과 줄기의 기능성 소재로서 의 활용 가능성을 알아보고자 주로 사용되어온 옥수수 이삭 부산물인 속대, 수염, 포엽과 비교 분석하였다. 또한 기능성 소재로서 사용시 옥수수 잎과 줄기의 적합한 채취시기를 알 아보고자 파종 후 일정한 생육기간별 옥수수 잎과 줄기의 기 능성 물질인 phytosterol 함량 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재료 및 시약

본 실험에서는 사료용 품종인 광평옥(Kwangpyeongok)을 사용하였으며, 이 품종은 2000년 농촌진흥청 국립식량과학원에서 개발된 품종으로 수확기 늦게까지 푸른 잎이 유지되는 후기녹체성이 우수하여 옥수수 잎 등의 부산물 활용 목적에 적합한 품종이다. 옥수수 재배는 2021년 4월 27일에 파종하여 파종 후 41일부터일반 옥수수 수확기인 106일까지일정 기간별로 옥수수 잎을 채취하여건조하였다. 옥수수 잎과줄기 구분이 가능한 파종 후 43일부터 106일까지는 옥수수잎과 줄기를 분리하여 채취하였다. 또한 최종 수확한 파종후 106일에는 옥수수종실이외에 옥수수이삭의 가공부산물인수염,속대,포엽등도 채취하여충분히건조한후

Retsch cutting mill(SM300, Verder Scientific Inc. Newtown, PA, USA)을 이용하여 분쇄하였고 4℃ 냉장고에 보관하여 옥수수 부위별 부산물의 기능성분 분석에 사용하였다.

2. 총폴리페놀 함량 측정

충폴리페놀 함량은 Folin-Ciocalteu 용액(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 이용하여 측정하였다(Bu 등 2002). 각 시료 0.5 g에 80% MeOH 용액 10 mL로 24시간 추출하고, 10 μL에 2% sodium carbonate 용액 200 μL를 가한 후 3분간 방치하였다. 여기에 50% Folin-Ciocalteu 용액 10 μL를 가하고, 30분 정치한 다음 반응액의 흡광도 값을 760 nm 파장에서 측정하였다. 이때 표준물질은 gallic acid(Sigma-Aldrich)를 사용하여 검량선을 작성하였다.

3. 총플라보노이드 함량 측정

총플라보노이드 함량은 80% MeOH 추출물 250 μ L에 증류수 1 μ L와 5% NaNO₂ 75 μ L를 가한 다음, 5분간 정치하고 10% AlCl₃ · 6H₂O 150 μ L를 가하여 6분 방치한 다음 1 N sodium hydroxide 용액 500 μ L를 첨가하여, 11분 정치한 다음 510 μ M에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질인 catechin hydrate(Sigma-Aldrich)를 사용하여 검량선을 작성하였으며, 함량은 시료 μ g 중의 μ Mg catechin equivalents(CE, dry basis)로 나타내었다.

4. DPPH 라디칼 소거활성 측정

DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, Sigma Chemical Co.) 라디칼 소거활성 측정은 Sánchez-Moreno 등(1998)의 방법에 준하여 측정하였다. 시료 0.5 g에 70% ethanol 용액 10 mL를 가하여 추출하고 10배 희석하여 분석 시료로 사용하였다. 0.2 mM DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, Sigma-Aldrich) 용액 (99.9% ethanol에 용해) 200 μL에 시료(추출물 농도 0.1 g/mL) 10 μL를 첨가한 후 실온의 암실에서 30분 방치한 후, 520 mm 파장에서 흡광도를 측정하였다. DPPH radical 소거활성은 시료첨가구와 비첨가구의 흡광도 차이를 백분율(%)로 산출하였다.

5. ABTS 라디칼 소거활성 측정

ABTS(2,2'-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) 라 디칼 소거활성 측정은 Re 등(1999)의 방법을 변형하여 실험 하였다. ABTS 용액은 7 mM ABTS 저장용액과 2.45 mM potassium persulfate($K_2S_2O_8$)을 포함하는 ABTS 용액에 시료를 혼합하여 실온에서 6분간 반응시킨 후, 735 nm 파장에서 흡 광도를 측정하였다. 항산화능은 추출용매인 1% HCl이 포함된 60% methanol을 대조군으로 하여 대조군에 대한 라디칼

소거능을 백분율로 나타내었다. Trolox를 표준물질로 Trolox equivalents antioxidant capacity(TEAC)값을 구하였다.

6. Phenolic acid 함량 측정

광평옥 옥수수의 종실과 잎 등의 부산물에 함유된 페놀산 함량을 분석하기 위하여 시료 0.5 g에 2N NaOH 15 mL 첨가 하여 2시간 교반하고 HCI을 이용하여 pH 2를 맞추었다. 여기 에 15 mL의 diethyl ether:ethyl acetate=1:1 용액을 첨가하고 10 분간 교반한 후 원심분리(7,800 rpm, 5분)하여 상층액을 농축 한 다음 95% ethanol용액 500 µL에 재용해하고 HPLC분석하 기 전에 0.2 um RC syringe filter로 여과하였다. 시료의 phenolic acid의 조성 및 함량 분석은 PDA(Waters, Milford, MA, USA) 검출기가 장착된 Waters UPLC 시스템(Waters, Milford, MA, USA)을 이용하였다. 이때 컬럼은 HALO C18 (2.1×100 mm, 2.7 µm, Advanced Materials Technology, Wilmington, DE, USA)이었으며, 분석시 컬럼 온도는 35℃, 이동상 A는 0.1% trifluoroacetic acid(TFA) 수용액이었고, 이동상 B는 acrylonitrile (ACN) 용액으로 기울기 용리하였다(Table 1). 분 석시 유속은 0.3 mL/min이었고, 280 nm의 UV파장에서 정량 하였으며, 시료주입량은 1 此로 3반복으로 분석하였다. 크로마 토그램 데이터는 Empower personal software(waters, Milford, MA)를 사용하여 분석하였다. Phenolic acid 분석을 위한 galic acid, vanilic acid, caffeic acid, coumaric acid, ferulic acid, quercetin 표준물질은Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA)에 서 구입하여 분석에 사용하였다.

7. Phytosterol 함량 측정

옥수수 생육시기별 채취한 잎과 줄기, 포엽, 종실, 속대, 수

Table 1. Gradient program used for chromatographic analysis of phenolic acid contents

Time	$A^{1)}$	В	Flow rate
(min)	(%)	(%)	(mL/min)
Initial	95.0	5.0	0.3
0	95.0	5.0	0.3
4.0	95.0	5.0	0.3
23.0	80.0	20.0	0.3
25.0	0.0	100.0	0.3
27.0	0.0	100.0	0.3
28.0	95.0	5.0	0.3
40.0		Stop run	

¹⁾ Two eluents were used: A (0.1% TFA in water) and B (100% ACN).

염 등에 함유된 phytosterol 함량을 검화(saponification) 반응 후 gas chromatography(GC, Agilent 7890A, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 분석하였다. 검화는 시료 0.2 g에 2 N(KOH/EtOH) 용액 2 mL를 가하고 90℃에서 15분 간 처리 후 냉각시켰다. 이후 동일 비율의 증류수 및 hexane 을 가하여 강하게 교반한 후 원심분리기(Beckmancoulter, Blvd. Brea, CA, USA)를 이용하여 15,000×g으로 5분간 원심 분리하여 상등액을 취하고 감압 농축 후 CHCl₃에 재용해하 고 0.2 μm RC syringe filter로 여과하여 분석 시료로 준비 하 였다. 분석용 컬럼은 HP-5MS UI, capillary column(30 m×0.25 mm, 0.25 µm, Agilent 19091S-433UI, Wilmington, DE, USA)를 사용하였고, 검출기는 FID(Agilent 7890A, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA), carrier gas로는 헬륨가스를 이용하였다. 이때, 주입 온도와 검출기 온도는 각각 250℃, 310℃로 설정 하고, chamber의 온도를 220℃에서 290℃까지 분당 25℃씩 상승시키면서 불검화물에 함유된 phytosterol의 조성과 함량 을 3반복으로 분석하였다(Jung 등 2012). Phytosterol의 성분 확 인을 위해 사용된 표준시약 중 campesterol, stigmasterol, βsitosterol은 Wako(Tokyo, Japan) 제품을 구입하여 사용하였다.

8. 통계분석

모든 실험결과는 3회 이상 반복 실시하여 결과는 평균치와 표준편차로 표시하였다. 통계처리는 SAS Enterprise Guide 7.13(SAS Institute Inc., Cray, NC, USA) 프로그램을 이용하여일원배치 분산분석(one-way ANOVA)을 실시한 후 시료의 유의적인 차이는 Duncan's multiple range test로 유의수준 5% (p<0.05)에서 검증하였으며 기능성분들과 항산화활성간의 상관성을 확인하기 위해 피어슨의 상관관계분석을 실시하였다.

결과 및 고찰

1. 옥수수 부위별 총폴리페놀, 총플라보노이드 함량 및 항산화 활성

국내 개발 옥수수 품종인 광평옥의 파종 후 106일에 수확한 잎, 줄기, 포엽, 수염, 속대 및 종실에서의 총폴리페놀 함량, 총플라보노이드 함량과 항산화활성을 분석한 결과를 Table 2에 제시하였다. 총폴리페놀함량은 옥수수 잎, 줄기, 수염, 포엽, 속대 순으로 함량이 많았으며, 옥수수 잎의 총폴리페놀함량이 종실보다 약 6.7배 높았다. 총플라보노이드 함량은 잎, 수염, 속대, 포엽, 줄기, 종실순으로 옥수수 잎이 가장높았으며 종실보다 4.7배 높았다. DPPH 라디칼 소거 활성은수염, 줄기, 속대, 포엽, 잎, 종실 순으로 수염이 가장 높았으며, 수염의 DPPH 라디칼 소거 활성은 종실보다는 4.2배 높았고, 잎은 종실보다 1.7배 높았다. ABTS 라디칼 소거 활성은

Table 2. Total polyphenol and total flavonoid content by part of corn harvested at 106 days after sowing of Kwangpyeongok

Part	Total polyphenol (mg GAE/g)	Total flavonoid (mg CE/g)	DPPH (%)	ABTS (umol TE/g)
Leaves	6.77±0.059 ^a	2.70±0.065 ^a	34.75±0.290 ^e	2.94±0.210 ^a
Stems	4.97 ± 0.026^{b}	1.11 ± 0.080^{e}	53.74 ± 0.364^{b}	2.47 ± 0.236^{b}
Corn Husk	3.49 ± 0.012^{d}	1.35 ± 0.082^d	$38.86 {\pm} 0.700^{\rm d}$	1.10±0.176 ^e
Corn silk	4.12 ± 0.056^{c}	2.47 ± 0.132^{b}	82.06 ± 0.438^a	$2.23\pm0.430^{\circ}$
Cob	3.33 ± 0.014^{e}	1.59±0.037°	52.23±0.616°	1.68 ± 0.163^{d}
Grain	$0.92 \pm 0.014^{\mathrm{f}}$	$0.57 \pm 0.069^{\mathrm{f}}$	19.53±0.217 ^f	1.05±0.300 ^f

The values indicate the mean±S.D. of triplicate.

인, 줄기, 수염, 속대, 포엽, 종실 순으로 잎이 종실보다 2.8배 높았다. 총폴리페놀과 총플라보노이드 함량은 옥수수 잎이 가장 높았으며 옥수수 수염의 경우 총폴리페놀 및 총플라보노이드 함량이 높진 않았지만 가장 높은 DPPH 항산화활성을 나타내었다. 이는 옥수수 수염에 특이적으로 존재하는 2차 대사물질인 maysin 등 flavone glycoside들이 높은 항산화효과 및 자유 라디칼 소거 효과 등을 보여(Lee 등 1998; Kim 등 2003) 높은 DPPH 항산화활성을 나타낸 것으로 생각된다.

2. 옥수수 부위별 페놀산 함량

파종 후 106일에 수확한 옥수수 잎 등 부산물과 종실에서 의 페놀산 함량을 분석하였다(Table 3). 옥수수 부위별 총페놀산 함량은 속대에서 가장 높았으며 다음으로 줄기, 포엽, 잎, 수염, 종자 순으로 높았다. 페놀산 구성 성분 중 옥수수 잎, 줄기, 포엽과 속대에서 *p*-coumaric acid가 각각 125.62, 652.55, 350.01, 810.78 mg/100 g으로 가장 많았으며, 수염과

종실에서는 ferulic acid 함량이 193.85, 113.78 mg/100 g으로 가장 많았다. 옥수수 포엽은 p-coumaric acid와 ferulic acid가 각각 350.01, 354.39 mg/100 g으로 비슷한 함량으로 포함되어 있었으며, 옥수수 부위별로 각 페놀산의 구성성분 비율은 달 랐지만 주요 페놀산성분은 p-coumaric acid와 ferulic acid이었 다. 페놀산은 펜토스 인산대사 경로(pentose phosphate pathway), 시킨산 경로(shikimate pathway), 페닐프로파조이드 경로 (phenylpropanoid pathway)에 의해 생성되는 이차대사산물로 현재 다양한 생리활성으로 주목받고 있다. 본 연구에서 분석 결과 포함되어 있는 페놀산의 종류는 gallic acid, vanilic acid, caffeic acid, p-coumaric acid, ferulic acid, quercetin 등이 존재 하는 것으로 조사되었다(Chiremba 등 2012). Acosta-Estrada 등(2014)은 옥수수 종실의 페놀산은 대부분이 ferulic acid 형 태로 존재하며, 그 다음으로 p-coumaric acid, vanillic acid 순 으로 높다고 하였는데 본 연구결과에서도 종실의 ferulic acid 가 가장 높았고 다음으로 p-coumaric acid, vanillic acid 등 같 은 결과를 보였다.

Table 3. Phenolic acid content by part of corn harvested at 106 days after sowing of Kwangpyeongok

Phenolic acid -	Content (mg/100 g)					
Thenone acid	Leaves	Stems	Corn Husk	Corn silk	Cob	Grain
Gallic acid	6.92±0.25 ^a	2.71 ± 0.03^{b}	2.30±0.06°	2.25 ± 0.00^{c}	2.20±0.00°	n.d
Vanilie acid	13.65 ± 0.14^d	45.36 ± 2.62^a	20.50 ± 0.34^{c}	8.13 ± 0.44^{e}	40.46 ± 1.11^{b}	$2.68\pm0.02^{\mathrm{f}}$
Caffeic acid	2.96 ± 0.02^{b}	n.d	2.75 ± 0.05^{d}	2.88 ± 0.04^{c}	3.15 ± 0.02^a	n.d
p-Coumaric acid	125.62±2.22°	652.55 ± 67.59^a	$350.01{\pm}12.89^{b}$	14.29 ± 1.23^d	810.78 ± 21.67^a	9.71 ± 0.64^{d}
Ferulic acid	114.43±3.44 ^e	157.29 ± 17.15^d	354.39 ± 12.49^{b}	193.85 ± 20.47^{c}	680.51 ± 21.98^a	113.78±9.31°
Quercetin	4.71 ± 0.04^{a}	3.48 ± 0.39^{b}	2.92±0.13°	2.66 ± 0.04^{c}	3.50 ± 0.36^{b}	n.d
Total	268.30±0.54°	861.38 ± 80.63^{b}	732.87 ± 9.55^{b}	224.05±14.81°	$1,540.59\pm65.09^a$	126.18 ± 9.98^d

The values indicate the mean±S.D. of triplicate.

a-f Means with the same letter in column are not significantly different by duncan's multiple range test (p<0.05).

a-f Means with the same letter in column are not significantly different by duncan's multiple range test (p<0.05). n.d. not detected.

3. 옥수수 부위별 phytosterol 함량

종실과 옥수수 부산물인 속대, 포엽, 수염의 phytosterol 함량 을 분석한 결과는 Table 4와 같다. 수확 시기별 총 phytosterol 함량은 종실과 속대에서 78일부터 85일까지 감소하였고 이 후 106일까지 다시 증가하여 함량은 각각 229.33과 129.17 mg/100 g이었으며, 포엽과 수염의 phytosterol 함량은 시기가 증가함에 따라 지속적으로 증가하여 함량은 351.97, 1,005.76 mg/100 g이었다. 파종 후 106일에 수확한 옥수수 부위별 총 phytosterol 함량은 수염, 포엽, 종실, 속대 순으로 높았다. Phytosterol 중 β-sitosterol 함량은 48.77~484.75 mg/100 g 범위 로 가장 많은 성분이었으며, 다음으로 stigmasterol 함량이 30.00~343.97 mg/100 g 범위로 높았으며, Campesterol 함량은 38.19~177.04 mg/100 g 범위였고 3가지 성분 모두 옥수수 부위 중에서는 수염에서 가장 높은 함량을 보였다. Kim 등(2018)은 옥수수 종실과 속대에서 phytosterol 중 campesterol, β-sitosterol, stigmasterol이 주요 성분이라고 보고하였으며, 옥수수 종실과 속대에 함유되어 있는 phytosterol 중 주요 성분별 구성비율은 β-sitosterol, campesterol, stigmasterol^o] ²¹² 80.05%, 10.5%, 9.46%이었고, 속대보다 종실의 phytosterol 함량이 약 2.4배 높 았다고 보고하였다. 본 실험결과에서도 옥수수 종실의 phytosterol은 주로 β-sitosterol, campesterol, stigmasterol로 이루어져 있었으며 주요 성분별 구성비율은 β-sitosterol, campesterol, stigmasterol이 각각 68.20%, 18.72%, 13.08%이었고 phytosterol 함량은 속대보다 종실이 약 1.78배 높았다.

4. 옥수수 생육시기별 잎과 줄기의 phytosterol 함량

옥수수 부산물 중 가장 생산량이 많은 잎과 줄기는 현재 대부분이 값싼 사료용으로 사용되고 있으므로 이를 다양한 생리활성(Ostlund 등 2002; Ostlund 등 2003; St-Onge 등 2003; Jiang & Wang 2005)을 가지는 phytosteol 소재로서의 사용가 능성을 알아보기 위하여 옥수수 잎과 줄기의 phytosterol 함량 을 분석하였다. 파종 후 생육시기에 따른 광평옥 옥수수 잎, 줄기 전체와 잎과 줄기 각각에서의 phytosterol의 조성과 함량 변화를 분석한 결과는 Fig. 1과 같다. 옥수수 잎과 줄기 전체 에서의 생육시기에 따른 총 phytosterol 함량은 파종 후 17일 부터 증가하여 24일에서 358.5 mg/100 g으로 최대 함량을 보 였고 이후 급격히 감소하여 29일에는 149.0 mg/100 g이었다. 이후 서서히 증가하여 64일에는 246.6 g/100 g이었다. 옥수수 잎과 줄기 각각에 함유된 phytosterol도 모든 생육시기에서 campesterol, β-sitosterol, stigmasterol이 주요 성분이었다. 옥수 수 잎의 총 phytosterol 함량은 파종 후 43일에 176.9 mg/ 100 g이었고 약간 감소하였다가 증가하여 64일에 261.4 mg/ 100 g으로 최대 함량을 보였고 이후 다시 감소하였다가 서서히 증가하여 106일에 218.3 mg/100 g이었다. 생육기간 중 β-

Table 4. Phytosterol content by part of corn harvested at 78 days, 85 days, 106 days after sowing of Kwangpyeongok

Part	Dl441	Content (mg/ 100 g)			
Part	Phytosterol	DAS 78d	DAS 85d	DAS 106d	
Grain	Campesterol	27.37±0.598	14.15±0.175	42.93±11.18	
	Stigmasterol	42.56±1.168	10.58 ± 0.043	30.00±0.49	
	β-Sitosterol	107.02 ± 1.663	55.97±0.336	156.40±5.73	
	Total	176.95±3.408	80.70±0.395	229.33 ± 16.06	
Cob	Campesterol	14.18±2.560	5.12±0.940	38.19±3.93	
	Stigmasterol	25.60±5.357	8.24±1.333	42.21±1.64	
	β-Sitosterol	54.99±9.217	23.43±2.057	48.77±11.21	
	Total	94.76±17.093	36.79±4.194	129.17 ± 14.32	
	Campesterol	16.23±0.249	23.36±1.224	80.43±5.11	
Corn husk	Stigmasterol	38.78 ± 0.170	47.53±3.427	128.85±2.51	
Corn nusk	β-Sitosterol	59.28±0.547	75.34±4.759	142.69±4.89	
	Total	114.29±0.849	146.22±9.309	351.97 ± 11.86	
	Campesterol	59.36±0.175	76.03±7.863	177.04±7.36	
Corn silk	Stigmasterol	175.04±0.043	250.24±5.190	343.97±20.4	
	β-Sitosterol	313.56±0.336	325.22±12.566	484.75±28.87	
	Total	547.96±0.395	651.50±18.636	1,005.76±56.63	

The values indicate the mean±S.D. of triplicate.

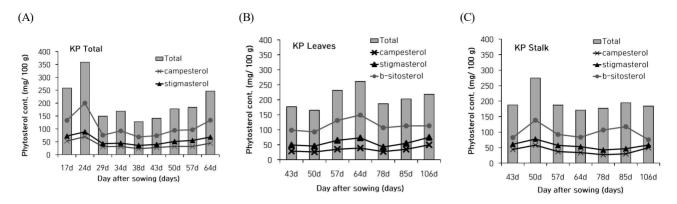


Fig. 1. Changes of phytosterol content in (A) leaves+stems (B) leaves and (C) stems according to growth period after sowing of Kwangpyeongok.

sitosterol은 총 phytosterol 함량 대비 약 44.2~49.2%로 가장 많은 phytosterol 성분이었다. 줄기의 phytosterol 함량은 43일에 187.7 mg/100 g이었고 이후 50일에 274.7 mg/100 g으로 최대 함량을 보였고 106일에 184.1 mg/100 g이었다. 줄기에서도 β-sitosterol이 주요 성분이었으며, 잎과 줄기의 총 phytosterol 함량은 큰 차이를 보이지 않았다. 옥수수는 일반적으로 70일이후에는 잎과 줄기의 성장이 멈추고 종실 성장이 시작된다. 그러므로 phytosterol 함량이 64일에 가장 높았고 이후 감소하였다가 서서히 증가하였으나 80일 이후에는 잎의 황화현상이 발생하였으므로 일반적인 옥수수 잎 생장 시기인 70일 전후가 적합한 수확시기로 생각되지만 생육시기별 phytosterol 함량 변화에 대한 고찰은 품종별, 재배지역별, 파종시기별등 향후 조사가 필요할 것으로 생각된다.

Phytosterol은 각종 식물에 널리 함유되어 있는 steroid alcohol류의 물질로서 식물 종류 및 이로부터 추출된 기름의 종류에 따라 함량이 큰 차이를 나타내었다(Jung 등 2012). 들기름의 phytosterol 총 함량은 265.14 mg/100 g이며, β-sitosterol은 227.61 mg/100 g, campesterol은 23.67 mg/100 g, stigmasterol은 13.85 mg/100 g이었다(Lee 등 2014). 미강유에서

도 β-sitosterol 함량이 가장 높았으며, campesterol, stigmasterol 의 함량 순으로 함유되어 있다고 보고되었다(Reshma 등 2008; Kim & Lee, 2009; Derakhshan-Honarparvar 등 2010). 옥수수 잎과 줄기에서 phytosterol 함량은 옥수수 포엽과 수염보다는 적었지만 옥수수 종실과 속대보다는 높았으며 생산량도 높아 향후 옥수수 잎과 줄기를 이용한 기능성 소재화가가능할 것으로 생각된다.

5. 옥수수 부산물의 기능 성분과 항산화활성간의 상관관계

본 연구에서 분석한 옥수수 부산물의 기능성분인 총폴리 페놀, 총플라보노이드, 총페놀산, 총 phytosterol 합량과 DPPH, ABTS 항산화활성과의 상관관계를 알아보았다(Table 5). Ku 등(2009)은 옥수수 수염의 플라보노이드 및 페놀성 물질과 항산화활성의 상관관계를 분석한 결과 DPPH보다는 ABTS가 종합적인 항산화능을 평가하는데 적합한 측정 방법이라고 보고하였다. 본 연구에서도 옥수수 부산물의 ABTS 항산화활성이 총 폴리페놀 함량(r=0.897, p<0.05)과 정(+)상관을 보였으나 이외에 phytosterol, 총폴리페놀과 총페놀산 등은 항산화활성과 높은 상관관계를 보이지 않았다. 옥수수잎과 수염의

Table 5. Correlation coefficient between the contents of functional substances and antioxidant effects by ABTS, DPPH assay

Parameters	Total polyphenol	Total flavonoid	Total phytosterol	Total phenolic acid	DPPH	ABTS
Total polyphenol	1.000					
Total flavonoid	0.758	1.000				
Total phytosterol	0.040	0.491	1.000			
Total phenolic acid	0.012	-0.172	-0.461	1.000		
DPPH	0.299	0.508	0.729	0.166	1.000	
ABTS	0.897^{*}	0.717	0.126	-0.114	0.386	1.000

^{*}p<0.05.

총폴리페놀과 총플라보노이드 함량과 항산화활성의 상관성은 Ku의 결과와 같이 DPPH보다 ABTS와 일치하였다(Table 2).

요약 및 결론

본 연구에서는 옥수수 부산물의 기능성소재로서의 이용 가능성을 알아보기 위한 기초자료로 활용하고자 옥수수 종 실과 수확 후 부산물인 옥수수 잎, 줄기, 수염, 포엽 등의 기 능성 물질과 항산화활성을 조사하였다. 기능성 물질로는 옥 수수의 생리활성 물질 중의 하나인 phytosterol의 함량 변이를 옥수수 잎과 줄기에서 생육기간별로 분석하였으며, 최종 수 확한 종실과 부산물 부위별 phytosterol, 총폴리폐놀, 총플라 보노이드, 페놀산 함량 및 항산화활성을 분석하였다. 총폴리 페놀, 총플라보노이드 함량 및 항산화활성은 종실보다는 수 염, 잎과 옥수수 줄기가 높았으며, ABTS 항산화활성은 옥수 수 잎이 가장 높았다. 옥수수 생육시기에 따른 옥수수 잎과 줄기에서의 phytosterol 함량은 파종 후 64일과 50일에 각각 261.4, 274.7 mg/100 g으로 가장 높았으며 β-sitosterol이 149.2 와 138.7 mg/100 g으로 가장 많은 phytosterol 성분이었다. 총 페놀산 함량은 속대에서 가장 높았으며 p-coumaric acid와 ferulic acid가 주성분이었다. 잎과 줄기 이외의 옥수수 부위 별 phytosterol 함량은 파종 후 생육시기가 경과할수록 증가하 였으며 파종 후 106일에 수확한 옥수수 부위별 phytosterol 함 량은 수염, 포엽, 종실, 잎, 줄기, 속대 순으로 높았으며, phytosterol 구성 성분 중 β-sitosterol이 가장 많았고 다음으로 stigmasterol, campesterol이 주요 성분이었다. 본 연구결과 기 능성물질 함량과 항산화활성이 종실보다 옥수수 수확 후 부 산물에서 높았으며, 구성 비율은 부위에 따라 달랐다. 옥수 수 잎과 줄기는 생산량이 높고 phytosterol 함량은 옥수수 수 염이나 껍질보다 낮지만 옥수수 잎과 줄기에도 상당량 함유 되어 있으므로 향후 옥수수 부산물인 잎과 줄기는 기능성 소 재 개발을 위한 기능성 원료로 활용 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 논문은 농촌진흥청 연구사업(ATIS 과제번호: PJ0160 88022023)의 지원에 의해서 이루어진 것임.

References

- Acosta-Estrada BA, Gutiérrez-Uribe JA, Serna-Saldívar SO. 2014. Bound phenolics in foods, a review. *Food Chem* 152: 46-55
- Bu SY, Jeon WB, Kim DS, Heo HY, Seo YW. 2002.

- Antioxidant activity and total phenolic compounds in grain extracts of wheat, barley, and oat. *Korean J Crop Sci* 47: 102-107
- Chiremba C, Taylor JRN, Rooney LW, Beta T. 2012. Phenolic acid content of sorghum and maize cultivars varying in hardness. *Food Chem* 134:81-88
- Derakhshan-Honarparvar M, Hamedi MM, Pirouzifard MK. 2010. Rice bran phytosterols of three widespread Iranian cultivars. *J Agric Sci Technol* 12:167-172
- Jiang Y, Wang T. 2005. Phytosterols in cereal by-products. J Am Oil Chem Soc 82:439-444
- Jung DM, Yoon SH, Jung MY. 2012. Chemical properties and oxidative stability of perilla oils obtained from roasted perilla seeds as affected by extraction methods. *J Food Sci* 77:C1249-C1255
- Kim JY, Lee KT. 2009. Enzymatic synthesis of low trans fats using rice bran oil, palm stearin and high oleic sunflower seed oil. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 38:470-478
- Kim SL, Snook ME, Lee JO. 2003. Radical scavenging activity and cytotoxicity of maysin (C-glycosylflavone) isolated from silks of *Zea mays* L. *Korean J Crop Sci* 48:392-396
- Kim SL, Kim MJ, Jung GH, Lee YY, Son BY, Kim JT, Lee JS, Bae HH, Go YS, Kim SG, Baek SB. 2018. Identification and quantification of phytosterols in maize kernel and cob. *Korean J Crop Sci* 63:131-139
- Ku KM, Kim SK, Kang YH. 2009. Antioxidant activity and functional components of corn corn silk (*Zea mays L.*). *Korean J Plant Resour* 22:323-329
- Kwag JJ, Lee JG, Jang HJ, Kim OC. 1999. Volatile components of corn silk (*Zea mays* L.). *Korean J Food Nutr* 12:375-379
- Lao F, Sigurdson GT, Mónica Giusti M. 2017. Health benefits of purple corn (*Zea mays L.*) phenolic compounds. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 16:234-246
- Lee EA, Byrne PF, McMullen MD, Snook ME, Wiseman BR, Widstrom NW, Coe EH. 1998. Genetic mechanisms underlying apimaysin and maysin synthesis and corn earworm antibiosis in maize (*Zea mays* L.). *Genetics* 149:1997-2006
- Lee EY, Kim SL, Kang HJ, Kim MH, Ha AW, Kim WK. 2016. High maysin corn silk extract reduces body weight and fat deposition in C57BL/6J mice fed high-fat diets. *Nutr Res Pract* 10:575-582
- Lee JK, Park JY, Park KJ, Ryu SH, Shin JH, Lee MS, Min HK, Kim NS. 2004. Genetic studies of major agronomic traits in

- hybrid populations of maize inbred lines. *Korean J Plant Res* 17:304-313
- Lee KY, Hong SY, Kim TH, Kim JE, Park AR, Noh HS, Kim SC, Park JY, Ahn MS, Jeong WJ, Kim HY. 2018. Inhibition of pancreatic lipase activity and adipocyte differentiation in ${}_3T_3$ -L $_1$ cells treated with purple corn husk and cob extracts. *J Food Hyg Saf* 33:131-139
- Lee MJ, Cho MK, Oh SH, Oh CH, Choi DS, Woo JW, Park KH, Jung MY. 2014. Fatty acid composition, contents of tocopherols and phytosterols, and oxidative stability of mixed edible oil of perilla seed and rice bran oil. *Korean* J Food Nutr 27:59-65
- Lim JT, Chang JH, Rho YJ, Ryu JH, Chung DY, Cho JW. 2014.
 The effect of nitrogen rates on the growth and yield of maize in agricultural fields with the stream. Korean J Crop Sci. 59:101-108
- Ostlund RE Jr, Racette SB, Okeke A, Stenson WF. 2002. Phytosterols that are naturally present in commercial corn oil significantly reduce cholesterol absorption in humans. *Am J Clin Nutr* 75:1000-1004
- Ostlund RE Jr., Racette SB, Stenson WF. 2003. Inhibition of cholesterol absorption by phytosterol-replete wheat germ compared with phytosterol-depleted wheat germ. *Am J Clin Nutr* 77:1385-1389
- Plate AYA, Gallaher DD. 2005. The potential health benefits of corn components and products. *Cereal Foods World* 50:305-314
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radical Biol Med 26:1231-1237
- Reshma MV, Saritha SS, Balachandran C, Arumughan C. 2008.

- Lipase catalyzed interesterification of palm stearin and rice bran oil blends for preparation of zero trans shortening with bioactive phytochemicals. *Bioresour Technol* 99:5011-5019
- Rouf Shah T, Prasad K, Kumar P. 2016. Maize—A potential source of human nutrition and health: A review. *Cogent Food Agric* 2:1166995
- Sánchez-Moreno C, Larrauri JA, Saura-Calixto F. 1998. A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *J Sci Food Agric* 76:270-276
- Seo YH, Kim IJ, Yie AS, Min HK. 1999. Electron donating ability and contents of phenolic compounds, tocopherols and carotenoids in waxy corn (*Zea mays L.*). Korean J Food Sci Technol 31:581-585
- Shin KO, Kim YH, Lee KW, Choi KS. 2015. Effect of *in vitro* antioxidant properties and extract of corn husk on serum lipids in mice. *J East Asian Soc Diet Life* 25:261-269
- Sheng S, Li T, Liu R. 2018. Corn phytochemicals and their health benefits. *Food Sci Hum Wellness* 7:185-195
- Singh G, Jose S, Kaur D, Soun B. 2022. Extraction and characterization of corn leaf fiber. *J Nat Fibers* 19:1581-1591
- St-Onge MP, Lamarche B, Mauger JF, Peter JH, Marie-Pierre. 2003. Consumption of a functional oil rich in phytosterols and medium-chain triglyceride oil improves plasma lipid profiles in men. J Nutr 133:1815-1820
- Verleyen T, Forcades M, Verhe R, Dewettinck K, Huyghebaert A, De Greyt W. 2002. Analysis of free and esterified sterols in vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc* 79:117-122

Received 15 March, 2023 Revised 25 September, 2023 Accepted 04 October, 2023