



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

제주산 쌀보리 추출물의 항산화
활성 및 성분 분석

濟州大學校 大學院

食品工學科

姜侑利

2021年 2月



제주산 쌀보리 추출물의 항산화 활성 및 성분분석

指導教授 金 賢 貞

姜 侑 利

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2020年 12月

姜侑利의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 高 榮 煥 

委 員 千 智 連 

委 員 金 賢 貞 

濟州大學校 大學院

2020年 12月

Antioxidative activity and compounds analysis of Jeju barley extract

Yuri Kang

(Supervised by Professor Hyun Jung Kim)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of
Master of Engineering

2020. 12.

This thesis has been examined and approved.

Young-Hwan Ko, Thesis director, Prof. of Food Science and Engineering

Ji-Yeon Chun, Prof. of Food Science and Engineering

Hyun Jung Kim, Prof. of Food Science and Engineering

Dec. 2020

Department of Food Science and Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

Contents

Abstract	1
1. 서론	4
2. 재료 및 방법	
2.1. 재료	7
2.2. 제주산 쌀보리 추출물의 제조	7
2.3. 총 폴리페놀 함량	8
2.4. 총 플라보노이드 함량	8
2.5. HPLC를 이용한 제주산 쌀보리 페놀화합물 분석.....	9
2.6. HPLC를 이용한 제주산 쌀보리 tocols 분석	10
2.7. DPPH free radical 소거 활성	11
2.8. ABTS ⁺ radical 소거 활성	11
2.9. Superoxide dismutase 활성	12
2.10. Hydrogen peroxide 소거 활성	12
2.11. 금속이온 제거능 (Metal chelating)	13
2.12. 환원력 (Reducing power)	13
2.13. Tyrosinase 저해 활성 평가	14
2.14. 통계처리	14

3. 결과 및 고찰

3.1. 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량	15
3.2. 제주산 쌀보리의 페놀화합물	18
3.3. 제주산 쌀보리의 tocols	21
3.4. <i>In vitro</i> 항산화 활성	24
3.5. Tyrosinase 저해 활성	28
3.6. 제주산 쌀보리의 항산화 물질과 항산화 활성의 상관관계	30

4. 결론

34

References

36

Abstract

Barley (*Hordeum vulgare* L) contains health beneficial phytochemicals such as phenolic acids, flavonoids, lignans, and tocols. This study was conducted to investigate antioxidant activity of hulless, premature, and black Jeju barley that were compared with unpolished and polished milling. In order to identify and quantify antioxidant compounds, total phenolic contents (TPC), total flavonoid contents (TFC), phenolic compounds, and tocols (tocopherols and tocotrienols) were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). In addition, *in vitro* antioxidant and whitening activities of Jeju barley were investigated by measuring 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging, 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid (ABTS) radical scavenging, superoxide dismutase activity (SOD), hydrogen peroxide scavenging (H_2O_2), metal chelating effect (Fe^{2+}), reducing power and tyrosinase inhibition. Consequently, total phenolic and flavonoid contents in unpolished barley groups (139.99–149.90 μg GAE/g and 0.89–1.01 μg QE/g), were higher than that in polished barley 89.14–125.45 μg GAE/g, 0.50–0.54 μg QE/g. Gallic acid (1.55–2.98 $\mu\text{g/g}$) and protocatechuic acid (0.67–2.84 $\mu\text{g/g}$) were the predominant phenolic compounds in Jeju barley. The total tocols and α -tocotrienol concentration of unpolished barley groups were significantly higher than those of polished barley ($p < 0.05$). Excepting metal chelating effect and reducing power, the *in vitro* antioxidant activities of unpolished barley group were significantly higher than those of polished barley. Tyrosinase inhibition activity of unpolished and polished were in the range of 82.75–86.48 and 81.26–84.41%, respectively, similar to kojic acid (82.83%), a positive control. The unpolished Jeju barley showed greater antioxidative compounds and activities than polished Jeju barley. These results indicated that Jeju barley, is expected to be used as a natural antioxidant at food and cosmetic industry.

LIST OF FIGURES

- Fig. 1. HPLC chromatograms of phenolic compounds standard analytes (A)
and unpolished premature Jeju barley (B)..... 19

LIST OF TABLES

Table 1.	Total phenolic contents and total flavonoid contents of Jeju barley ethanol extracts	17
Table 2.	Phenolic compounds ($\mu\text{g/g}$) of Jeju barley ethanol extracts analyzed by HPLC	20
Table 3.	Tocopherols and tocotrienols ($\mu\text{g/g}$) of Jeju barley ethanol extracts analyzed by HPLC	23
Table 4.	<i>In vitro</i> antioxidant activities of Jeju barley ethanol extracts	27
Table 5.	Tyrosinase inhibition activity of Jeju barley ethanol extracts	29
Table 6.	Correlation analysis of total phenolic, total flavonoids contents, and <i>in vitro</i> antioxidative activities.....	32
Table 7.	Correlation analysis of tocols and <i>in vitro</i> antioxidative activities.....	33

1. 서론

경제성장에 따른 소득 향상으로 생활 수준의 변화 및 식습관이 서구화되면서 빵, 국수, 라면 등 밀가루 음식의 소비 및 인스턴트 식품 등의 섭취가 비만, 심혈관질환 등 성인병 발생을 증가시키고 있다(Seo 등, 2008a; Lee 등, 2016). 심혈관질환 및 성인병 등 각종 질환의 주된 원인이 되는 활성산소종(reactive oxygen species, ROS)이 생체 내에서 과도하게 생성되는 것을 억제하기 위해 항산화 활성을 증진시키는 천연 항산화 물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다(Shahidi & Ambigaipalan, 2015; Eo 등, 2020). 뿐만 아니라, 현재 식품에서 주로 사용되고 있는 항산화제는 butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT)와 같은 합성 항산화제로 이들은 독성, 발암성 등 안전성으로 인해 식품에 사용이 어려워지고 있다(Liu & Yao, 2007; Jeong 등, 2020). 현미, 유색미, 보리 등의 잡곡에는 비타민, 무기질, 식이섬유가 백미에 비해 2-3배가량 많아, 영양학적으로 우수할 뿐 아니라, 다양한 생리활성 물질을 가지고 있어 높은 항산화 활성을 나타낸다 (Kang & Cho, 2016; Kim, 2017). 이에 따라 건강에 이로운 혼합 잡곡을 찾는 소비자들이 늘어나고 있는 추세이며, 기업에서도 소비자의 수요에 맞춰 여러 가지 곡류를 혼합한 혼합곡과 기능성이 함유된 다양한 잡곡 제품을 개발하고 있다(Kang & Song, 2016). 특히 보리를 이용한 기능성 보리밥 또는 보리 가공품 등의 수요가 꾸준히 증가하고 있어(Kim 등, 2020), 2019년 양곡별 1인당 연간 소비량 통계에 따르면 1969년 47.3 kg 에서 1978년 18.1 kg 으로 급격하게 줄어들었던 보리쌀의 소비량이 2014년부터 다시 증가하는 것으로 보고되었다(Kostat, 2020). 또한, 2018년과 비교하여 1인당 연간 쌀 소비량은 2019년 3.0% 감소 된 것에 비해, 쌀을 제외한 기타 양곡 소비량이 차지하는 비중은 증가하였고, 그 중 보리의 소비량은 다른 양곡에 비하여 1.6% 증가하였다(Kostat, 2020).

보리(barley, *Hordeum vulgare* L.)는 쌀, 밀, 옥수수 다음으로 세계 4대 곡물 중 하나로(Shewry 등, 2014) 전분 65-68%, 단백질 10-17%, β -glucan 4-9% (Baik 등, 2008) 등을 함유하고 있으며 쌀보다 식이섬유 함량이 10배 높고,

단백질과 비타민 B₁과 B₂가 더 많은 것으로 보고되었다(Kang & Song, 2016). 또한, 보리에는 수용성 식이섬유와 불용성 식이섬유의 비율이 균형적이고(Kang & Song, 2016), 생리활성 물질인 phenolic acids, flavonoids, lignans, tocopherols, tocotrienols 등을 많이 함유하고 있는 것으로 알려져 있다(Gong, 2019). 보리는 알곡이 배열되어있는 구조에 따라 2조 보리(two-row barley)와 6조 보리(six-row barley)로 분류할 수 있으며, 성숙 후 껍질이 알곡과 분리되지 않는 겉보리(hulled barley)와 껍질이 알곡과 잘 분리되는 쌀보리(hull-less barley)로 나눌 수 있다. 겉보리는 주로 양조산업과 맥아용으로 사용되며, 쌀보리는 식품용으로 사용된다(Kim & Kang, 2002; Kim 등, 2013; Jeong & Yoo, 2014). 쌀보리 중 찰쌀보리(hull-less waxy barley)는 수분 흡수율이 높아 취반성이 좋으며 호화시킨 쌀과 유사한 조직감을 가져 우리나라와 일본 등에서 주로 선호하는 보리 품종으로 알려져 있다(Jeong 등, 2013). 청보리는 보리 수확 15일 전에 수확한 것으로 일반 보리에 비해 많은 chlorophyll과 항산화 능력을 가지고 있는 것으로 보고되었으며(Kim & Kim, 2015), 쌀보리에 β -glucan과 anthocyanins 등 기능성을 나타내는 성분 함량을 증가시켜 2000년대 ‘조아찰’, ‘보석찰’, ‘자수정찰’, ‘강호청’을, 2010년대에는 ‘베타원’, ‘흑누리’, ‘흑보찰’ 등을 육성하였다(Kim 등, 2020). 이들 중 흑보리는 일반 보리에 비해 anthocyanin 색소와 phenolic acids 및 flavonoids 함량이 높아 항산화 효과가 높은 것으로 알려져 있다(Jeong & Yoo, 2014). 맥강에 해당하는 과피, 종피 및 호분층에는 불용성 식이섬유와 인돌 및 페놀화합물이 많이 분포하고 있으며(Kim 등, 2007), 맥강에 존재하는 주요 페놀화합물 중 phenolic acids, flavonoids 및 anthocyanins 이 강한 항산화력을 나타내는 것으로 알려져 있다(Choi 등 2018). 이러한 이유로 도정하지 않은 곡류는 항산화제의 좋은 공급원이나, 일반적으로 보리는 도정하여 섭취하므로 이 과정에서 연간 6만 2천톤의 맥강 부산물이 생성되고 있다(Lee 등, 2018). 그러나 맥강은 일부 사료 또는 퇴비용으로 사용되며 식품으로 활용할 수 있는 방법이 고안되지 않아 대부분 폐기물로 처리되고 있다(Bledzki 등, 2010; Beak 등, 2017; Lee 등, 2018). 이외에도 보리에는 비타민 E가 많이 함유되어 있다고 보고되어 있으며, α -, β -, γ -, δ -tocopherol (T)와 tocotrienol (T3)의 8가지 isomer (유도체)로 구성된 비타민 E는 산화적 스트레스로 발생하는 노화,

암 등과 같은 만성질환을 예방할 수 있는 항산화제로 알려져 있다(DO 등, 2015; Ahn 등, 2017). 또한, 피부의 노화는 산화적 스트레스로 인해 다량의 ROS가 생성, 축적되면서, 피부의 색을 결정하는 멜라닌세포 안의 멜라노솜(melanosome) 소기관에서 tyrosine이 tyrosinase에 의해 DOPA (dihydroxyphenylalanine)와 DOPA quinone으로 전환되는 연속 산화 반응으로 인하여 흑갈색 멜라닌을 생성하게 된다(Ko 등, 2012; Lim 등, 2020). 멜라닌 색소 형성의 원인인 ROS를 제거하기 위해 항산화 효과가 있는 물질을 이용함으로써 미백 효과 화장품에 kojic acid, arbutin과 같은 tyrosinase 활성 억제 물질을 사용해왔으나, 안전성 문제로 인하여 사용량을 규제하고 있는 실정이므로(Ko 등, 2012) 천연 자원으로부터 이러한 역할을 하는 물질 발견이 필요하다.

제주도에서는 원료용으로 사용하는 맥주보리 재배를 시작으로, 1984년부터 제주도, 전남, 경남 농촌진흥원과 맥류연구소, 두산농산(주), 조선맥주(주)가 함께 새로운 맥아보리 육종 사업을 실시하여 1992년 “제주보리”를 출시하였다. 또한, 2000년대에는 ‘호품’이라는 품종을 육성하고 2011년 제주도에 전용실시하여 제주맥주를 생산하는데 큰 영향을 주었다(Kim 등, 2020). 이처럼 제주산 맥주보리 개발에 대한 연구는 오래전부터 이어져 왔으나, 제주산 쌀보리에 대한 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 제주산 쌀보리인 일반보리, 청보리, 흑보리의 도정 유무에 따른 항산화 활성 및 성분을 측정하여 비교 분석하고 식품 및 화장품에 사용 가능한 천연 항산화제로써의 활용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 실험에 사용한 제주산 쌀보리는 일반보리(hulless barley), 청보리(premature barley), 흑보리(black barley)로 제주특별자치도에서 재배된 것을 구입하였고, 도정한 것(polished barley)과 도정하지 않은 것(unpolished barley)으로 각각 구입하였다. 구입한 보리를 실험용분쇄기(MF10, Ika-Werke GMBH & Co., Staufen, Germany)를 사용하여 60 mesh 이하로 분쇄한 후 시료로 사용하였다. 실험에 사용한 Folin-Ciocalteu 시약, gallic acid, quercetin, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH), 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS), iron (II) chloride (FeCl_2), 3-2(pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-p,p'-disulfonic acid monosodium salt hydrate (ferrozine), potassium ferric cyanide (III), iron (III) chloride는 Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였고, L-ascorbic acid는 Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd. (Siheung, Korea), SOD kit-WST는 Dojindo (Munich, Germany)에서 구입하였다. 이 외에 사용된 추출용매 및 시약은 분석용 및 HPLC 등급을 사용하였다.

2.2. 제주산 쌀보리 추출물의 제조

본 실험에서 사용된 분쇄 시료 3 g에 80% ethanol 100 mL를 가한 후, 80°C 수욕조에서 3시간 추출하였다. 추출 후에 filter paper (Whatman, NO 2, GEHealthcare Life Science, Buckinghamshire, UK)를 이용하여 여과하였으며, 원심분리기(416, LABOGENE, Seoul, Korea)를 이용하여 2,700×g에서 15분간 원심분리를 진행하고 상층액만을 -18°C 냉동고(IBK-500F, Infobiotech, Daejeon, Korea)에 저장하며 실험에 사용하였다.

2.3. 총 폴리페놀 함량

보리 추출물의 총 폴리페놀 함량 측정은 Lee 등(2020)의 방법을 응용하여 Folin-Ciocalteu 방법으로 측정하였다. 각 추출물 100 μ L에 증류수 1.5 mL와 2N Folin-Ciocalteu's (Sigma-Aldrich) 100 μ L를 혼합한 뒤, 30초간 반응시킨 후 20% sodium carbonate (OCI, Incheon, Korea) 300 μ L를 가하여 암소에서 1시간 반응시켰다. 반응시킨 샘플을 분광광도계(Optizen 2120UV, Mecasys Co., Daejeon, Korea)를 이용하여 765 nm에서 흡광도를 측정하였다. Gallic acid를 표준물질로 사용하여 동일한 방법으로 작성한 표준곡선으로부터 총 폴리페놀 함량을 μ g GAE/g으로 나타내었다.

2.4. 총 플라보노이드 함량

각 보리 추출물의 총 플라보노이드 함량 측정은 Yi 등(2014)의 방법을 응용하여 측정하였다. 보리 추출물 200 μ L에 ethanol 800 μ L와 5% NaNO₂ 60 μ L를 가한 후 혼합하여 실온에서 5분간 반응시켰다. 반응시킨 시료에 10% AlCl₃ 60 μ L 첨가하여 혼합하고 다시 실온에서 5분간 반응시킨 후, 1 M NaOH 400 μ L를 첨가하여 1분간 상온에서 반응시켰다. 그 후 증류수 500 μ L 첨가하여 균질 시키고 분광광도계(Mecasys Co.)를 이용하여 415 nm에서 흡광도를 측정하였다. Quercetin을 표준물질로 이용하여 표준곡선을 작성하였고 총 플라보노이드 함량을 μ g QE/g으로 나타내었다.

2.5. HPLC를 이용한 제주산 쌀보리 페놀화합물 분석

제주산 쌀보리의 페놀 화합물 분석은 제주산 쌀보리 80% ethanol 추출물 5 mL를 질소가스를 이용하여 농축하고, methanol 1 mL에 녹여 5배 농축한 시료를 제조하여 분석에 사용하였다. HPLC 주입 전 샘플을 0.45 μm syringe filter (PTFE, Whatman International Ltd., Piscataway, NJ, USA)를 통해 여과하였다. HPLC 장치로는 Agilent 1260 series (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany)와 diode array detector (DAD)를 사용하였으며, 분석 컬럼은 Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA)로부터 역상 Pursuit XRs C18 Column (250 \times 4.6 mm, 5 μm)을 구입하여 사용하였다. 분석 조건으로는 컬럼 온도 27°C, 유속은 1.0 mL/min이고 시료 주입량은 20 μL 이었다. 이동상은 용매 A (0.1% formic acid in water)와 용매 B (acetonitrile)를 사용하였으며, 용매구배는 0분 (A:B=100:0), 1분(80:20), 1-8분(40:60), 8-12분(80:20)로 하여 분석하였다. 검출기의 파장은 270, 324 및 373 nm를 이용하였고, 페놀 화합물의 표준물질은 1.5625, 3.125, 6.25, 12.5, 25, 50 $\mu\text{g/mL}$ 농도로 만들어 검량선을 작성하여 정량하였고, 표준 스펙트럼과 overlay 및 머무름 시간을 확인하여 식별하였다.

2.6. HPLC를 이용한 제주산 쌀보리 tocots 분석

Vitamin E를 구성하는 8종의 tocots 분석은 HPLC를 이용하여 측정하였다. 제주산 쌀보리 ethanol 추출물 2 mL를 취하여 질소가스로 2배 농축하고 1 mL의 n-hexane을 이용하여 재용해시킨 다음 0.45 μm 의 PTFE syringe filter (Whatman)로 여과하여 HPLC를 이용하여 분석하였다. HPLC 장치로는 Infinity 1260 II (Agilent Technologies)와 fluorescence detector (FLD)를 사용하였으며, 분석 컬럼은 Lichrosphere[®] Diol 100 column (250 \times 4.6 mm, i.d. 5 mm)을 Merck Millipore (Nottingham, UK)에서 구입하여 사용하였다. 이동상은 n-hexane에 1.3% isopropanol을 혼합하여 0.2 μm membrane filter (Sartorius, Goettingen, Germany)로 여과 후 사용하였다. 분석 조건으로는 유속은 1.0 mL/min 이고 시료 주입량은 20 μL 이었다. 검출기의 파장은 흡수 파장 290 nm, 방출 파장 300 nm를 이용하였다. 비타민 E 활성의 단위인 α -TE (tocopherol equivalent)를 구하는 식은 다음과 같으며 γ -tocotrienol과 δ -tocotrienol 은 생리활성이 아직 밝혀지지 않아 포함하지 않았다(Choi 등, 2018).

$$\mu\text{g } \alpha\text{-TE/g} = (\alpha\text{-T 함량} \times 1.0) + (\beta\text{-T 함량} \times 0.5) + (\gamma\text{-T 함량} \times 0.1) + (\delta\text{-T 함량} \times 0.01) + (\alpha\text{-T3 함량} \times 0.3) + (\beta\text{-T3 함량} \times 0.05)$$

T: tocophenol ($\mu\text{g/g}$)

T3: tocotrienol ($\mu\text{g/g}$)

2.7. DPPH free radical 소거 활성

제주산 쌀보리의 DPPH radical 소거 활성은 Lee 등(2020)의 방법을 이용하여 측정하였다. 1 mM DPPH 시약 140 μ L 에 80% ethanol 쌀보리 추출물을 70 μ L 를 가하여 암소에서 30분간 반응시킨 후 microplate reader (Epoch™, BioTek Instruments, INC., Winooski, VT, USA)를 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. Blank는 시료를 대신하여 추출 용매인 80% ethanol을 사용하였다. 양성 대조군으로는 L-ascorbic acid 를 사용하였고 DPPH radical 소거 활성은 아래의 식으로 계산하였다.

$$\text{DPPH free radical scavenging (\%)} = \{1 - (A_{\text{sample}}/A_{\text{blank}})\} \times 100$$

2.8. ABTS⁺ radical 소거 활성

ABTS⁺ radical 소거 활성은 Sung 등(2018)의 방법을 응용하여 측정하였다. 7 mM ABTS와 2.45 mM potassium persulfate (Sigma-Aldrich)를 실온의 암소에서 16시간 동안 반응시켜 ABTS 양이온을 형성시킨 후 이 용액을 734 nm에서 흡광도가 1.0이 되도록 조정하였다. 희석시킨 ABTS 용액 180 μ L에 제주산 쌀보리 80% ethanol 추출물 20 μ L를 혼합하여 실온에서 6분 동안 반응시키고 microplate reader (BioTek Instruments)를 이용하여 734 nm에서 흡광도를 측정하였다. 양성대조군으로 L-ascorbic acid를 사용하였고, 시료의 ABTS⁺ radical 소거 활성은 아래의 식으로 계산하여 백분율로 나타내었다.

$$\text{ABTS}^+ \text{ radical scavenging (\%)} = \{1 - (A_{\text{sample}}/A_{\text{blank}})\} \times 100$$

2.9. Superoxide dismutase 활성

Superoxide dismutase (SOD) 활성은 SOD Assay kit-WST (Dojindo)를 사용하였다. 시료 well과 blank2 well에 각 시료 20 μ L, blank1과 blank3 well에는 시료를 대신하여 증류수 20 μ L을 넣고 모든 well에 WST working solution 200 μ L씩 넣어 혼합하였다. Blank2와 blank3 well에는 각각 dilution buffer 20 μ L씩 넣어 혼합하였고 시료 well과 blank1 well에 enzyme working solution 20 μ L 넣어 완전히 혼합하여 37°C에서 20분 반응시킨 후 microplate reader (BioTek Instruments)를 이용하여 450nm 에서 흡광도를 측정하였으며, L-ascorbic acid를 양성대조군으로 사용하였다. SOD 활성은 아래의 식으로 계산하여 백분율로 나타내었다.

$$\text{SOD activity (\%)} = [(A_{\text{blank1}} - A_{\text{blank3}}) - (A_{\text{sample}} - A_{\text{blank2}})] / (A_{\text{blank1}} - A_{\text{blank3}}) \times 100$$

A_{blank1} : 450 nm에서 측정한 색에 대한 대조구의 흡광도

A_{blank2} : 450 nm에서 측정한 시료에 대한 대조구의 흡광도

A_{blank3} : 450 nm에서 측정한 시약에 대한 대조구의 흡광도

A_{sample} : 450 nm에서 측정한 시료에 대한 대조구의 흡광도

2.10. Hydrogen peroxide 소거 활성

Hydrogen peroxide 소거 활성은 Heo 등(2005)의 방법을 변형하여 측정하였다. 실험에 사용한 제주산 쌀보리 ethanol 추출물 시료는 증류수에 10배 희석하여 시료로 사용하였다. 증류수에 희석한 시료 100 μ L에 10 mM H_2O_2 20 μ L와 0.1 M phosphate buffer (pH 7.4) 100 μ L를 넣은 후 혼합하고 37°C에서 5분 반응시켰다. 반응시킨 96-well plate에 1.25 mM ABTS 30 μ L와 148 U/1 mg peroxidase 40 μ L를 넣고 혼합하여 37°C에서 다시 반응시키고 microplate reader (BioTek Instruments)를 이용하여 405 nm에서 흡광도를 측정하였다. 양성대조군은 L-ascorbic acid를 사용하였다.

$$\text{Hydrogen peroxide scavenging(\%)} = \{1 - (A_{\text{sample}}/A_{\text{blank}})\} \times 100$$

2.11. 금속이온 제거능 (Metal chelating) 측정

금속이온 제거능은 Lee (2010)와 Wang(2009)의 방법을 이용하여 측정하였다. 96-well plate에 시료 100 μ L를 넣고 0.1 mM FeCl₂ 100 μ L를 혼합하였다. 혼합액에 100 μ L의 0.25 mM ferrozine을 첨가하고 암소에서 10분 반응시켜준 후 반응액을 562 nm에서 microplate reader를 사용하여 흡광도를 측정하였으며, control은 시료를, blank에는 0.25 mM ferrozine을 대신하여 각각 증류수 100 μ L를 사용하였다. 금속이온 제거능의 양성대조군은 ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)를 사용하였다.

$$\text{Metal chelating effect (\%)} = \{1 - ((A_{\text{sample}}/A_{\text{blank}})/A_{\text{control}})\} \times 100$$

2.12. 환원력 (Reducing power) 측정

제주산 쌀보리 추출물의 환원력 측정은 Farvin (2013)의 방법을 사용하여 측정하였다. 시료 500 μ L와 0.2 M phosphate buffer (pH 6.6), 1% potassium ferricyanide 각각 500 μ L를 첨가한 후 혼합하여 50°C에서 20분간 반응시켰다. 반응시킨 시료에 10% trichloroacetic acid (TCA) 0.5 mL를 첨가하여 균질시키고, 혼합액의 상층액 1 mL를 분리하여 증류수 1 mL와 0.1 % ferric chloride 200 μ L를 첨가하여 혼합하고 다시 암소에서 10분간 반응시켰다. 반응시킨 시료를 분광광도계(Mecasys Co.)를 이용하여 700 nm에서 반응액의 흡광도를 측정하였으며, 양성대조군으로 L-ascorbic acid 사용하였다.

2.13. Tyrosinase 저해 활성 평가

Tyrosinase 저해 활성 평가는 Park 등(2012)의 방법을 응용하여 측정하였다. 96-well plate에 시료 well과 시료 blank well에 각 시료 100 μ L, control과 control blank에 시료 대신 50 mM potassium phosphate buffer (pH 6.8) 100 μ L를 넣고 모든 well에 buffer 140 μ L를 가하여 혼합하였다. 모든 well에 기질인 10 mM L-DOPA 40 μ L를 가하고 시료 well과 시료 blank well에 mushroom tyrosinase (1923.26 unit/mL), control과 control blank에는 50 mM potassium phosphate buffer 20 μ L를 각각 첨가한 후 혼합하였다. 혼합한 96-well plate는 35°C에서 10분간 반응시키고 494 nm에서 microplate reader (BioTek Instruments)를 이용하여 측정하였다. 양성대조군으로 kojic acid를 사용하였고, 시료의 tyrosinase 저해 활성 평가는 아래의 식으로 계산하여 백분율로 나타냈다.

$$\text{Tyrosinase inhibition activity (\%)} = (A_{\text{sample}} - A_{\text{sampleblank}}) / (A_{\text{control}} - A_{\text{controlblank}}) \times 100$$

A_{sample} : Tyrosinase를 처리하여 반응한 시료 처리군의 흡광도

$A_{\text{sample blank}}$: Tyrosinase를 처리하지 않은 시료 처리군의 흡광도

A_{control} : Tyrosinase를 처리하여 반응한 시료 무처리군의 흡광도

$A_{\text{control blank}}$: Tyrosinase를 처리하지 않은 시료 무처리군의 흡광도

2.15. 통계처리

제주산 쌀보리 80% ethanol 추출물의 실험 결과 통계처리는 SPSS 23.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 분석하였다. 시료의 항산화 활성의 유의성 분석을 위해 ANOVA 검정을 실시하였으며, Duncan의 다중범위검정법(Duncan's multiple range test)으로 유의성 검정하였다. 각 실험값 사이의 유의적인 차이는 $p < 0.05$ 수준에서 검증하였다. 항산화 성분 및 활성과 tyrosinase 저해 활성 간의 상관관계를 조사하기 위해 SPSS 23.0을 이용하여 Pearson's correlation을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량

제주산 쌀보리의 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량 분석 결과는 Table 1과 같다. 도정하지 않은 쌀보리에서의 총 폴리페놀 함량은 일반보리, 흑보리, 청보리(149.90, 147.10, 139.99 $\mu\text{g GAE/g}$) 순이었으며, 도정한 보리에서는 흑보리, 일반보리, 청보리(125.45, 116.41, 91.14 $\mu\text{g GAE/g}$)로 나타났다. 도정한 보리에서 총 폴리페놀 함량 감소가 나타났으며($p < 0.05$), 청보리가 일반보리와 흑보리에 비하여 총 폴리페놀 함량이 낮은 것으로 확인되었다($p < 0.05$).

도정하지 않은 쌀보리에서의 총 플라보노이드 함량은 일반보리와 청보리가 1.01 $\mu\text{g QE/g}$ 으로 유의적인 차이가 없었으며($p > 0.05$), 흑보리가 0.89 $\mu\text{g QE/g}$ 으로 나타났다. 도정한 쌀보리의 총 플라보노이드 함량은 0.50-0.54 $\mu\text{g QE/g}$ 의 범위로 나타났다. 제주산 쌀보리의 총 플라보노이드 함량 또한 모든 보리에서 도정 후 감소하는 경향을 보였다.

Kim 등(2016)은 보리의 도정 여부에 따른 총 폴리페놀과 총 플라보노이드 함량을 측정하였으며, 보리 도정 후 총 폴리페놀 함량은 약 47-66%, 총 플라보노이드 함량은 약 30-41%로 감소하였다고 보고하여 본 연구결과와 유사한 경향을 나타내었다. 일반적으로 곡류의 폴리페놀은 외부층인 과피, 종피 및 호분층에 많이 분포하고 있기 때문에(Choi 등, 2018) 본 연구에서도 도정하지 않은 제주산 쌀보리의 총 폴리페놀과 총 플라보노이드 함량이 도정한 쌀보리보다 높게 나타난 것으로 판단된다. 본 연구에서 도정하지 않은 제주산 흑보리는 높은 총 폴리페놀 함량을 나타냈지만, 총 플라보노이드 함량은 낮게 나타났다. 플라보노이드는 폴리페놀에 속하는 물질로 시료에 비플라보노이드계 폴리페놀의 함량이 높은 경우 플라보노이드 함량이 적게 나온다는 연구 결과(Kim 등, 2012)와 같이 도정하지 않은 제주산 흑보리에는 비플라보노이드계 폴리페놀이 많이 함유되어 있는 것으로 판단된다. 또한, 흑보리의 경우 도정 전 다른 보리에 비해 가장 낮은 총 플라보노이드 함량을 나타내었으나, 도정 후에는 가장 높은 함량을 보였다. 이는

흑보리의 색소 성분인 안토시아닌이 다른 보리보다 높게 함유되어 이러한 결과를 나타낸 것으로 생각된다(Park 등, 2011).

Table 1. Total phenolic contents and total flavonoid contents of Jeju barley ethanol extracts

Jeju barley		Total phenolic contents ($\mu\text{g GAE/g}$)	Total flavonoid contents ($\mu\text{g QE/g}$)
	Hulless	149.90 \pm 6.52 ^a	1.01 \pm 0.01 ^a
Unpolished	Premature	139.99 \pm 3.66 ^b	1.01 \pm 0.02 ^a
	Black	147.10 \pm 6.41 ^{ab}	0.89 \pm 0.01 ^b
	Hulless	116.41 \pm 3.86 ^c	0.50 \pm 0.01 ^d
Polished	Premature	91.14 \pm 5.40 ^d	0.52 \pm 0.01 ^{cd}
	Black	125.45 \pm 5.28 ^c	0.54 \pm 0.02 ^c

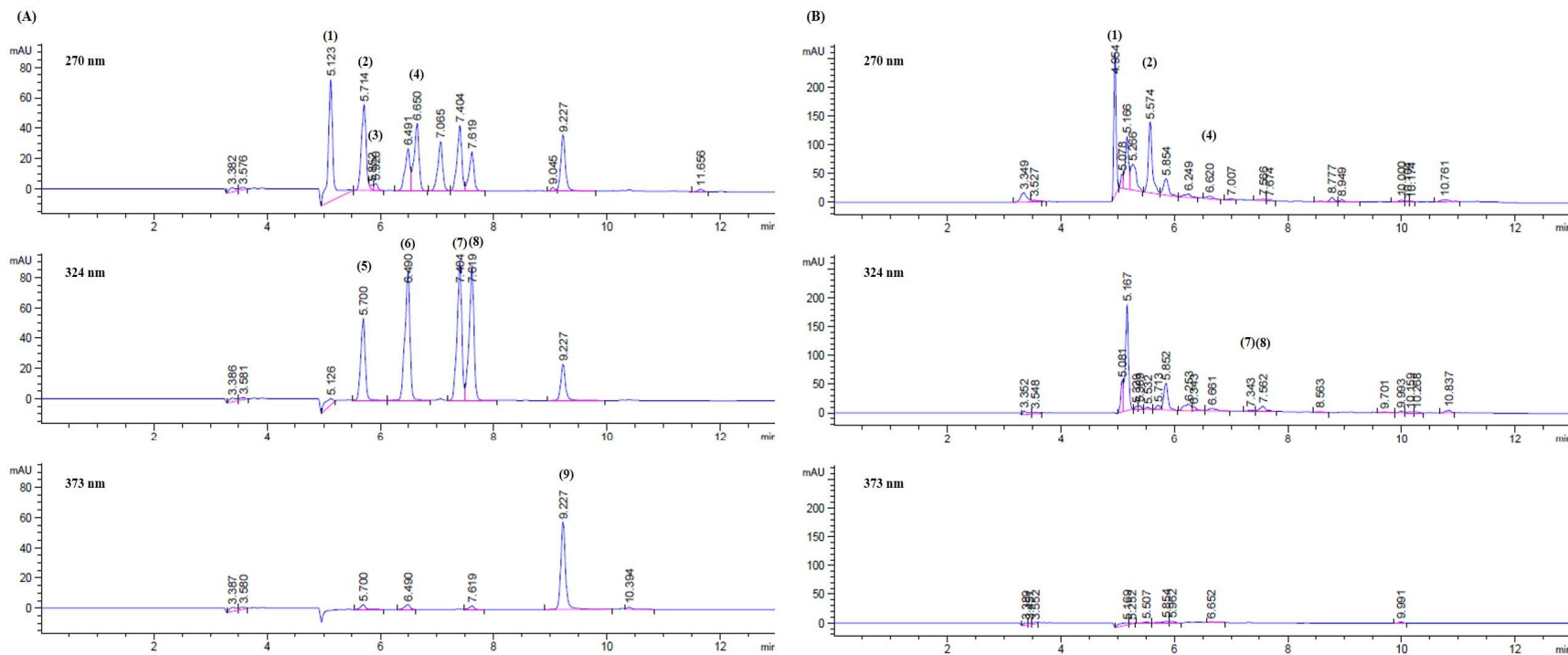
¹⁾ Each value is mean \pm standard deviation.

²⁾ Means with different letters (a-d) in the same column are significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

3.2. 제주산 쌀보리의 페놀화합물

Fig. 1은 주요 페놀화합물 10종 표준품과 제주산 쌀보리 추출물의 HPLC 크로마토그램을 나타내었으며, HPLC로 분석한 제주산 쌀보리 추출물 중 개별 페놀화합물의 함량은 Table 2와 같다. 제주산 쌀보리 추출물에서 검출된 페놀화합물은 gallic acid, protocatechuic acid, vanillic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid로 나타났으며, 도정하지 않은 흑보리와 도정한 일반보리에서는 *p*-coumaric acid는 검출되지 않았다. 검출된 5종의 페놀화합물 중 제주산 쌀보리 추출물의 주요 페놀화합물은 gallic acid와 protocatechuic acid였으며, *p*-coumaric acid (0.01-0.02 µg/g)와 ferulic acid (0.15-0.23 µg/g)는 제주산 쌀보리 3가지 종류 간 유의적인 차이는 보이지 않았다. 제주산 쌀보리 추출물에서 gallic acid는 도정의 유무와 관계없이 도정한 흑보리에서 2.98 µg/g으로 가장 많은 함량을 나타냈고, 도정한 일반보리에서 1.55 µg/g의 함량으로 가장 낮게 나타났다. 도정하지 않은 청보리에서는 protocatechuic acid가 2.84 µg/g으로 중 가장 높은 함량을 나타냈으나 도정한 청보리는 0.67 µg/g으로 가장 낮은 함량이 검출되었다. Vanillic acid의 경우 도정하지 않은 일반보리, 청보리, 흑보리에서 0.18, 0.17, 0.22 µg/g로 나타났고, 도정한 쌀보리에서 일반보리, 청보리, 흑보리 순으로 0.16, 0.14, 0.11 µg/g으로 3가지 종류 쌀보리 간 유의적인 차이를 나타내었다($p < 0.05$). 이전 연구들에 의하면, 보리의 겨와 배유에 주로 ferulic, *p*-coumaric, gallic, vanillic, caffeic, protocatechuic, chlorogenic, *p*-hydroxy-benzoic acid가 함유되어 있는 것으로 보고되었다(Andersson 등, 2008; Abdel-Aal 등, 2012). 반면, Gamel & Abdel-Aal (2012)의 연구에서 ferulic acid와 *p*-coumaric acid가 보리에서 가장 많이 함유되어 있는 phenolic acid로 보고하였다. López-Perea 등(2019)의 연구에서도 보리겨를 80% ethanol로 추출하여 페놀화합물을 분석하였고, quercetin과 gallic acid가 검출되었다고 보고하여 본 연구와는 다른 경향을 보였다. 이는 보리의 재배환경과 품종의 차이에 의한 결과라고 생각되며, 재배환경과 품종이 보리의 개별 페놀화합물 조성 및 함량에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

Fig. 1. HPLC chromatograms of phenolic compounds standard analytes (A) and unpolished premature Jeju barley (B)



(1) gallic acid, (2) protocatechuic acid, (3) catechin, (4) vanillic acid, (5) chlorogenic acid, (6) caffeic acid, (7) *p*-coumaric acid, (8) ferulic acid, (9) quercetin

Table 2. Phenolic compounds ($\mu\text{g/g}$) of Jeju barley ethanol extracts analyzed by HPLC

Jeju barley		Phenolic compounds ($\mu\text{g/g}$)								
		Gallic acid	Protocatechuic acid	Catechin	Vanillic acid	Chlorogenic acid	Caffeic acid	<i>p</i> -coumaric acid	Ferulic acid	Quercetin
	Hulless	1.90±0.00 ^c	2.59±0.01 ^b	- ³⁾	0.18±0.01 ^b	-	-	0.02±0.00 ^{ab}	0.21±0.00 ^a	-
Unpolished	Premature	2.50±0.11 ^b	2.84±0.09 ^a	-	0.17±0.01 ^{bc}	-	-	0.02±0.01 ^a	0.17±0.01 ^b	-
	Black	2.08±0.03 ^c	1.33±0.00 ^d	-	0.22±0.00 ^a	-	-	-	0.23±0.00 ^a	-
	Hulless	1.55±0.11 ^d	1.79±0.10 ^c	-	0.16±0.01 ^c	-	-	-	0.15±0.01 ^b	-
Polished	Premature	2.05±0.08 ^c	0.67±0.02 ^e	-	0.14±0.00 ^d	-	-	0.01±0.00 ^{bc}	0.17±0.01 ^b	-
	Black	2.98±0.04 ^a	1.26±0.01 ^d	-	0.11±0.00 ^e	-	-	0.01±0.00 ^{bc}	0.23±0.02 ^a	-

¹⁾ Each value is mean±standard deviation.

²⁾ Means with different letters (a-e) in the same column are significantly different by Duncan's multiple range test ($p<0.05$).

³⁾ -: Not detected.

3.3. 제주산 쌀보리의 tocots

제주산 쌀보리 추출물에 함유된 tocots를 HPLC로 검정하여 분리 및 정량한 분석 결과는 Table 3과 같다. 도정하지 않은 제주산 쌀보리는 7가지 tocopherol (T)과 tocotrienol (T3)이 검출되었으며, β -tocopherol은 곡류에서 소량 발견된다고 보고되었으나(Cho, 2010), 제주산 쌀보리에서는 검출되지 않았다. 도정 하지 않은 제주산 쌀보리에는 α -T와 α -T3, δ -T3가 주요하게 검출되었으며 흑보리는 일반보리와 청보리에 비하여 γ -T3의 함량이 적게 검출되었다. 도정한 제주산 쌀보리에서는 γ -T와 α -T3, δ -T3가 주로 검출되었으나, 도정 유무와 상관없이 δ -T는 유의적으로 큰 차이가 나타나지 않았다. 제주산 쌀보리에서는 특히 α -T3 함량이 높은 것으로 나타났고, 그 중 도정하지 않은 쌀보리에서 α -T3 함량은 20.68-33.09 $\mu\text{g/g}$ 으로 도정한 쌀보리의 8.93-14.98 $\mu\text{g/g}$ 보다 유의적으로 높은 함량이 검출되었다.

Total tocots를 비교하였을 때 도정하지 않은 일반보리는 73.17 $\mu\text{g/g}$ 으로, 가장 높은 함량을 나타냈고 청보리, 흑보리 순서로 69.14, 52.77 $\mu\text{g/g}$ 함량을 나타내었다. 도정한 쌀보리에서도 일반보리에서 41.93 $\mu\text{g/g}$, 청보리와 흑보리에서는 각각 35.12, 36.90 $\mu\text{g/g}$ 로 청보리와 흑보리에 비하여 일반보리가 유의적으로 높은 total tocots를 나타냈으며, 청보리와 흑보리는 유의적으로 차이가 없었다. Ko 등(2003)의 연구에서도 도정한 보리에서 α -T3의 함량은 5.2 mg/kg으로 미미한 반면, 도정 부산물인 보리 겨와 외피에서는 각각 57.5, 13.5 mg/kg으로 검출되었다고 보고하였다. DO 등(2015)의 연구 결과에서 도정하지 않은 흰색 보리에서 가장 높은 total tocots 함량을 나타내었고, 상대적으로 유색보리에서 함량이 낮게 나타났다고 보고한 바와 같이 본 연구에서 측정된 total tocots와 같은 경향을 나타내었다.

체내의 비타민 E 생리 활성 정도를 나타내는 α -TE는 도정하지 않은 쌀보리에서 13.26-17.54 $\mu\text{g } \alpha\text{-TE/g}$ 의 범위로 도정한 쌀보리의 5.46-8.34 $\mu\text{g } \alpha\text{-TE/g}$ 보다 높은 값을 나타내었다. 제주산 쌀보리의 α -TE값의 경향은 total tocots 함량의 경향과 유사하게 나타났으며 도정하지 않은 일반보리에서 가장 높은 α -TE값을 나타내었다. Park 등(2016)의 연구에서도 도정하지 않은 보리의 α -TE값

(0.74-1.40 α -TE/100g)은 도정한 보리(0.65-0.87 α -TE/100g)보다 상대적으로 높게 나타났다고 보고하여 본 연구와 유사한 경향을 나타내었다. 제주산 쌀보리의 tocols는 주로 도정 부산물인 겨층에 주로 분포하고 있으며, tocols의 기능인 체내의 radical을 소거하고 지질 과산화를 감소시키는 항산화 활성(Sim 등, 2018)과 밀접한 관련이 있을 것으로 생각된다.

Table 3. Tocopherols and tocotrienols ($\mu\text{g/g}$) of Jeju barley ethanol extracts analyzed by HPLC

Jeju barley		Tocopherols and tocotrienols ($\mu\text{g/g}$)								
		α -T ¹⁾	γ -T	δ -T	α -T3	β -T3	γ -T3	δ -T3	Total tocols	α -TE ²⁾
	Hulless	6.97±0.01 ^a	5.28±0.02 ^{bc}	1.81±0.01 ^{ab}	33.09±0.01 ^a	1.93±0.02 ^a	12.18±0.26 ^a	11.91±0.03 ^a	73.17±0.36 ^a	17.54
Unpolished	Premature	6.21±0.02 ^c	5.54±0.00 ^b	1.72±0.01 ^{ab}	29.95±0.07 ^b	1.74±0.01 ^b	12.51±0.38 ^a	11.46±0.06 ^b	69.14±1.95 ^b	15.85
	Black	6.36±0.01 ^b	6.18±0.22 ^a	1.80±0.04 ^{ab}	20.68±0.03 ^c	1.26±0.01 ^c	5.83±0.04 ^b	10.66±0.10 ^{ab}	52.77±1.42 ^c	13.26
	Hulless	3.34±0.01 ^d	4.29±0.02 ^d	1.60±0.06 ^{ab}	14.98±0.02 ^d	1.09±0.00 ^d	6.14±0.23 ^b	10.49±0.06 ^{ab}	41.93±1.73 ^d	8.34
Polished	Premature	2.19±0.02 ^f	5.12±0.01 ^c	1.95±0.01 ^a	8.93±0.01 ^f	1.11±0.00 ^d	4.01±0.01 ^c	11.81±0.02 ^b	35.12±1.82 ^e	5.46
	Black	2.95±0.01 ^e	4.58±0.01 ^d	1.45±0.10 ^b	13.36±0.00 ^e	1.03±0.00 ^e	4.04±0.03 ^c	9.49±0.03 ^b	36.90±0.63 ^e	7.48

¹⁾ T and T3 means corresponding tocopherol and tocotrienol.

²⁾ α -TE means α -tocopherol equivalent.

³⁾ Each value is mean±standard deviation.

⁴⁾ Means with different letters (a-e) in the same column are significantly different by Duncan's multiple range test ($p<0.05$).

3.4. *In vitro* 항산화 활성

제주산 쌀보리의 *in vitro* 항산화 활성 비교를 위해 DPPH free radical 소거능, ABTS⁺ radical 소거능, superoxide dismutase 활성(SOD), H₂O₂ 소거능, 금속이온 제거능(Fe²⁺ chelating), 환원력(reducing power)을 Table 4에 나타내었다. DPPH free radical 소거활성은 도정하지 않은 제주산 쌀보리에서 78.04-78.70% 범위로 활성이 나타났으며, 도정한 쌀보리에서는 청보리, 일반보리, 흑보리 69.94, 60.67, 55.90% 순서로 소거 활성을 나타내었다. 3가지 종류의 쌀보리, 모두 도정이 진행됨에 따라 DPPH free radical 소거 활성이 감소하였다. Lee 등(2017) 또한 보리의 도정률이 증가함에 따라 DPPH 소거활성이 감소하였다고 보고하였다.

도정하지 않은 쌀보리의 ABTS⁺ radical 소거 활성은 일반보리와 청보리가 각각 83.31, 81.18%로 유의적인 차이가 나타나지 않았으나, 흑보리는 76.68%로 다른 쌀보리에 비해 낮은 ABTS⁺ radical 소거활성을 보였다. 도정한 쌀보리의 ABTS⁺ radical 소거 활성은 일반보리, 청보리, 흑보리에서 47.43, 51.13, 57.19%로 나타났으며, ABTS⁺ radical 소거 활성 또한 도정한 쌀보리가 도정하지 않은 쌀보리 보다 낮은 활성을 나타내었다 또한, DPPH free radical 소거 활성과 비교하였을 때 도정하지 않은 일반보리와 청보리의 경우 DPPH free radical 소거 활성보다 ABTS⁺ radical 소거 활성이 더 높게 나타났고, 도정하지 않은 흑보리의 경우 비슷한 수준의 활성이 나타났다. 도정한 쌀보리에서 ABTS⁺ radical 소거 활성이 낮게 나타났다. 같은 보리임에도 항산화 활성 측정법에 따라 항산화 활성 결과 값이 다르게 나타나는 이유는 DPPH와 ABTS의 서로 다른 radical 반응 때문이라고 볼 수 있으며, 보리에 함유된 다양한 페놀 화합물이 서로 다른 라디칼 반응 정도의 차이가 나타나기 때문에 소거 활성이 달라지는 것으로 판단된다 (Zhao 등, 2008).

SOD (superoxide dismutase) 활성은 도정하지 않은 쌀보리 중 청보리, 일반보리, 흑보리에서 95.80, 95.49, 92.35% 순으로 SOD 활성을 보였고 양성대조군인 ascorbic acid (0.5 mg/mL)의 99.08%와 비슷한 활성을 나타냈다. 도정한 쌀보리 중 일반보리에서 73.76%로 가장 낮은 SOD 활성을 나타냈으며 청보리와 흑보리는 각각 85.98, 85.90%의 활성으로 두 시료간의 유의적인 차이는 보이지 않았다.

Superoxide anion radical은 hydrogen peroxide, hydroxyl radical 등의 많은 자유 radical의 전구체로써 작용하며(Zhao 등, 2008; Chung, 2014), 제주산 쌀보리 추출물의 높은 SOD 활성은 추후 제주산 쌀보리 추출물이 항산화제로 쓰일 수 있는 가능성을 보여주었다. 제주산 쌀보리의 총 플라보노이드와 SOD 활성 간의 경향은 비슷하게 나타났으며, Yen & Duh(1994)와 Chandrasekara 등(2012)은 플라보노이드 항산화 특성이 주로 SOD 활성을 통해 영향을 받는다고 보고한 바가 있다.

도정하지 않은 쌀보리 추출물의 H₂O₂ (hydrogen peroxide) 소거 활성은 일반보리, 청보리, 흑보리 순으로 34.92, 33.36, 29.28%의 소거 활성 값을 나타내었고 도정한 쌀보리에서는 일반보리, 청보리, 흑보리 순으로 25.84, 26.76, 26.80%의 H₂O₂ 소거 활성을 나타내었으나 유의적인 차이는 없었다($p>0.05$). 양성대조군인 ascorbic acid 0.5 mg/mL 농도에서는 91.37%의 높은 H₂O₂ 소거 활성이 나타났으며, 제주산 쌀보리인 경우 10배 희석하여 사용하였음에도 불구하고 25-34%의 활성이 나타나 H₂O₂ 소거 활성 또한 SOD 소거활성과 마찬가지로 활성이 매우 높아 유용한 항산화 물질을 함유하고 있다고 생각된다. SOD 반응에 의해 생성된 hydrogen peroxide는 Fenton 반응에 의해서 반응성이 큰 hydroxyl radical로 전환 될 수 있으며, hydrogen peroxide는 과산화지질의 생성을 촉진하는 것으로 알려져 있다. 과산화지질은 동맥경화, 뇌졸중 등과 같은 성인병의 원인이 되고, 간장의 세포막에 과산화지질이 증가하면 세포의 기능이 저하되어 염증이 유발되며, 항산화 활성이 높을수록 hydrogen peroxide 분해가 많이 일어난다(Lee 등, 1999; Kim & Kim, 2001). 본 연구에서 hydrogen peroxide는 *in vitro* 실험을 통한 결과였으나, Lee 등(2003)의 연구에 따르면 신경세포의 일종인 PC12 (rat, pheochromocytoma) 세포에 hydrogen peroxide를 처리하여 PC12 세포 손상을 유도한 후 보리 추출물을 처리하였을 때 낮은 농도인 1, 10 µg/mL에서 유의적인 효과가 있음을 보고하였다. 이는 보리 추출물이 hydrogen peroxide에 적은 양으로도 세포 손상에 효과적인 방어를 할 수 있다는 것을 알 수 있다.

제주산 쌀보리의 금속이온 제거능은 도정하지 않은 일반보리, 청보리, 흑보리에서 각각 14.26, 17.83, 10.20%로 나타났으며, 도정한 쌀보리 중 일반보리, 청보리, 흑보리 순으로 19.20, 16.39, 11.15%를 나타내었다. 제주산 쌀보리 종류에 따

른 금속이온 제거능은 유의적인 차이가 있었으나, 일반보리를 제외한 청보리와 흑보리에서는 도정 유무에 따라 유의적인 차이가 없었다($p>0.05$). 제주산 쌀보리는 양성대조군인 EDTA (0.5 mg/mL)의 99.84%보다 낮은 금속이온 제거능을 나타내었으며, 본 연구에서 측정된 다른 *in vitro* 항산화 활성의 결과와 다른 경향을 보였다. 이는 금속이온 제거능에 반응하는 성분과 자유 radical 제거에 반응하는 성분 간의 반응 기작 차이에서 비롯된 것으로 생각되며(Seo 등, 2008b), 보다 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

제주산 쌀보리 추출물의 환원력은 도정하지 않은 제주산 쌀보리 중 일반보리와 청보리에서 0.60과 0.61로 양성대조군인 ascorbic acid 0.5 mg/mL의 농도에서 나타난 0.66과 유사한 환원력을 나타내었다. 반면, 도정하지 않은 흑보리는 도정한 일반보리와 0.56으로 같은 환원력을 나타내었고 도정한 흑보리와 청보리의 환원력은 0.54-0.55를 나타내어 도정하지 않은 흑보리의 환원력과 유의적으로 큰 차이는 나타나지 않았다. Park 등(2011)의 연구에서는 할맥과 정맥의 보리보다 현맥 상태의 보리에서 더 높은 환원력을 나타내었다고 보고하였으나, 본 연구에서 제주산 흑보리의 환원력은 도정 유무에 따른 추가적 연구가 필요하다고 판단된다. 그러나, 종합적인 제주산 쌀보리의 환원력 측정 결과에 따르면 제주산 쌀보리 추출물에는 수소 또는 전자를 공여함으로써 자유 radical을 안정화시켜 산화 반응을 종결시킬 수 있는 항산화 물질이 함유되어 있음을 나타낸다(Ham 등, 2015).

본 연구에서 측정된 *in vitro* 항산화 활성 실험에서 금속이온 제거능과 환원력을 제외하고 도정하지 않은 제주산 쌀보리가 도정한 쌀보리에 비해 유의적($p<0.05$)으로 높은 항산화 활성을 나타내었다. 이는 총 폴리페놀 및 플라보노이드 함량과 마찬가지로 보리 겨층에 항산화 성분이 많이 함유되어 있다는 결과를 확인 할 수 있다.

Table 4. *In vitro* antioxidant activities of the Jeju barley ethanol extracts

Jeju barley		DPPH radical scavenging activity (%)	ABTS ⁺ radical scavenging activity (%)	Superoxide dismutase activity (%)	H ₂ O ₂ scavenging activity (%)	Fe ²⁺ chelating effect (%)	Reducing power (Absorbance at 700 nm)
	Hulless	78.37±0.37 ^a	83.31±2.02 ^a	95.49±0.13 ^a	34.92±3.61 ^a	14.26±3.09 ^c	0.60±0.01 ^a
Unpolished	Premature	78.70±0.32 ^a	81.18±0.81 ^a	95.80±0.32 ^a	33.36±4.87 ^{ab}	17.83±2.69 ^{ab}	0.61±0.01 ^a
	Black	78.04±0.57 ^a	76.68±2.38 ^b	92.35±0.61 ^b	29.28±7.07 ^{bc}	10.20±1.71 ^d	0.56±0.01 ^b
	Hulless	60.67±1.15 ^c	47.43±0.38 ^e	73.76±1.19 ^d	25.84±4.04 ^c	19.20±2.33 ^a	0.56±0.01 ^b
Polished	Premature	69.94±2.67 ^b	51.13±1.07 ^d	85.98±1.39 ^c	26.76±3.85 ^c	16.39±1.56 ^b	0.55±0.01 ^{bc}
	Black	55.90±0.85 ^d	57.19±1.21 ^c	85.90±0.25 ^c	26.80±4.91 ^c	11.15±1.60 ^d	0.54±0.01 ^c
Positive control (0.5 mg/mL) ³⁾		93.15±0.09	94.21±0.08	99.08±2.64	91.37±0.29	99.84±0.09	0.66±0.02

¹⁾ Each value is mean±standard deviation.

²⁾ Means with different letters (a-e) in the same column are significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

³⁾ Ascorbic acid was used a positive control for DPPH, ABTS⁺, SOD, H₂O₂ scavenging activity and reducing power. EDTA was used as a positive control for Fe²⁺ chelating effect.

3.5. Tyrosinase 저해 활성

제주산 쌀보리의 tyrosinase 저해 활성의 결과는 Table 5와 같다. Tyrosinase 저해 활성은 도정하지 않은 쌀보리의 경우, 흑보리에서 86.48%로 가장 높은 저해 활성을 나타내었고 청보리, 일반보리 86.06, 82.75% 순으로 나타났다. 도정한 쌀보리 또한 흑보리, 청보리, 일반보리 84.41, 83.95, 81.26% 순으로 측정되었으나, 도정하지 않은 쌀보리보다 낮은 tyrosinase 저해 활성을 나타내었다. 제주산 쌀보리의 tyrosinase 저해 활성은 도정 유무와 관계없이 양성대조군인 kojic acid 0.5 mg/mL (82.83%)와 유사하거나 높은 tyrosinase 저해 활성을 나타내었다. Lee 등(2017)의 연구에서도 *in vitro* 항산화 활성 결과와 같이 쌀보리의 도정률이 증가함에 따라 추출물의 tyrosinase 저해 활성이 감소하였다고 보고하였다. Lee 등(2010)은 보리 도정 부산물(33.60%)이 도정한 보리(16.30%)보다 높은 tyrosinase 저해 활성이 나타났다고 보고하여, 본 연구와 유사한 경향을 나타내었다. 본 연구에서 나온 결과를 통해 제주산 쌀보리는 양성대조군인 kojic acid보다 안전성을 가진 미백 기능성 화장품 원료로서의 이용 가능성이 있을 것으로 기대한다.

Table 5. Tyrosinase inhibition activity of Jeju barley ethanol extracts

Jeju barley		Tyrosinase inhibition activity (%)
Unpolished	Hulless	82.75±0.94 ^{cd}
	Premature	86.06±1.25 ^{ab}
	Black	86.48±2.76 ^a
Polished	Hulless	81.26±1.14 ^d
	Premature	83.95±2.64 ^c
	Black	84.41±1.59 ^{bc}
Positive control (0.5 mg/mL) ³⁾		82.83±1.13

¹⁾ Each value is mean±standard deviation.

²⁾ Means with different letters (a-d) in the same column are significantly different by Duncan's multiple range test ($p<0.05$).

³⁾ Kojic acid was used as a positive control for tyrosinase inhibition activity.

3.6. 제주산 쌀보리의 항산화 물질과 항산화 활성의 상관관계

제주산 쌀보리의 항산화 물질과 항산화 활성간의 상관관계를 분석한 결과는 Table 6과 Table 7에 나타내었다.

총 폴리페놀과 플라보노이드 함량은 금속이온 제거능을 제외하고 모든 항산화 활성과의 상관관계에서 유의적인 양(+)의 상관관계를 나타내었다. 즉 총 폴리페놀 함량은 항산화 활성 중 ABTS⁺ 라디칼 소거 ($r=0.794$)와 SOD ($r=0.758$) 활성과 유의적으로 높은 양의 상관관계를 나타내었으며($p<0.01$), 총 플라보노이드 함량 또한, DPPH ($r=0.899$), ABTS⁺ ($r=0.794$), SOD ($r=0.758$)와 유의적인 높은 양의 상관관계를 나타내었다. 반면 금속이온 제거능은 총 폴리페놀 함량과 $r=-0.375$ 로 유의적인 음의 상관관계를 나타내었으나($p<0.01$), 총 플라보노이드는 $r=-0.097$ 로 유의적인 상관관계가 없는 것으로 확인되었다. Tyrosinase 저해 활성은 총 폴리페놀 함량($r=0.257$)과는 유의적인 상관관계는 없었으나, 총 플라보노이드 함량($r=0.316$)과 유의적인 양의 상관관계를 나타내었다($p<0.05$). 총 폴리페놀 및 플라보노이드의 함량과 항산화 활성이 유의적으로 높은 양의 상관관계를 나타냈다는 이전의 연구 결과와 일치하였으나(Beak 등, 2017; Lee 등, 2017), tyrosinase 저해 활성의 결과와는 다르게 나타났다(Lee 등, 2017).

제주산 쌀보리의 T (tocopherols)와 T3 (tocotrienols) 및 항산화 활성과의 상관관계를 분석한 결과(Table 7), T는 DPPH ($r=0.892$), ABTS⁺ ($r=0.951$), SOD ($r=0.807$)는 유의적으로 높은 양의 상관관계를 보여주었고, T3는 ABTS⁺ ($r=0.877$), H₂O₂ ($r=0.849$), 환원력($r=0.960$)에서 높은 양의 상관관계를 보였다($p<0.01$). 항산화 활성 중 금속이온 제거능에서 T ($r=-0.244$)와 T3 ($r=0.125$)로 유의적인 상관관계는 없었으며, tyrosinase 저해 활성 또한 T ($r=0.433$)와 T3 ($r=0.122$) 사이의 유의적인 상관관계는 나타나지 않았다. Seo 등(2008b)의 연구에서는 tocols와 항산화 활성 중 ABTS⁺ ($r=0.1278$), 환원력($r=0.1458$)는 낮은 양의 상관관계를 나타내었고, 금속이온 제거능($r=0.6551$)은 양의 상관관계를 나타내어 본 연구결과와 다르게 나타났다. 상관관계를 분석한 결과 tocols 함량과 항산화 활성과의 상관성이 총 폴리페놀 및 플라보노이드 함량보다 높은 상관성이 있음을 확인하였다. 따라서 제주산 쌀보리의 항산화 활성에 영향을 주는 항산화 성분

은 총 폴리페놀 및 플라보노이드 함량보다 tocals가 영향을 주는 것으로 생각된다.

Table 6. Correlation analysis of TPC, TFC, and *in vitro* antioxidative activities

Factor	TPC ($\mu\text{g GAE/g}$)	TFC ($\mu\text{g QE/g}$)	DPPH (%)	ABTS ⁺ (%)	SOD (%)	H ₂ O ₂ (%)	Fe ²⁺ (%)	Reducing power	Tyrosinase inhibition (%)
TPC	1	.749**	.709**	.794**	.758**	.409**	-.375**	.562**	.257
TFC		1	.899**	.963**	.876**	.583**	-.097	.781**	.316*
DPPH			1	.910**	.806**	.425**	-.267	.662**	.318*
ABTS ⁺				1	.880**	.588**	-.281*	.721**	.337*
SOD					1	.439**	-.247	.617**	.332*
H ₂ O ₂						1	-.014	.468**	.097
Fe ²⁺							1	.256	-.302*
Reducing power								1	.052
Tyrosinase inhibition									1

1) TPC: Total phenolic contents, TFC: Total flavonoid contents, DPPH: DPPH free radical scavenging activity, ABTS⁺: ABTS⁺ radical scavenging activity, SOD: Superoxide dismutase activity, H₂O₂: Hydrogen peroxide scavenging activity, Fe²⁺: Metal chelating effect and Tyrosinase inhibition: Tyrosinase inhibition activity.

2) Significance was determined using SPSS by Pearson's correlation coefficient, * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$.

Table 7. Correlation analysis of tocopherols and *in vitro* antioxidative activities

Factor	T ($\mu\text{g/g}$)	T3 ($\mu\text{g/g}$)	DPPH (%)	ABTS ⁺ (%)	SOD (%)	H ₂ O ₂ (%)	Fe ²⁺ (%)	Reducing power	Tyrosinase inhibition (%)
T	1	.821**	.892**	.951**	.807**	.742**	-.244	.704**	.433
T3		1	.734**	.877**	.704**	.849**	.125	.960**	.122
DPPH			1	.910**	.806**	.425**	-.267	.662**	.318*
ABTS ⁺				1	.880**	.588**	-.281*	.721**	.337*
SOD					1	.439**	-.247	.617**	.332*
H ₂ O ₂						1	-.014	.468**	.097
Fe ²⁺							1	.256	-.302*
Reducing power								1	.052
Tyrosinase inhibition									1

¹⁾ T: Tocopherols, T3: Tocotrienols, DPPH: DPPH free radical scavenging activity, ABTS⁺: ABTS⁺ radical scavenging activity, SOD: Superoxide dismutase activity, H₂O₂: Hydrogen peroxide scavenging activity, Fe²⁺: Metal chelating effect and Tyrosinase inhibition: Tyrosinase inhibition activity.

²⁾ Significance was determined using SPSS by Pearson's correlation coefficient, * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$.

4. 결 론

본 연구에서는 제주산 쌀보리인 일반보리, 청보리, 흑보리를 이용하여 도정 유무에 따른 항산화 활성과 성분을 비교, 분석하였다. 제주산 쌀보리의 항산화 성분인 총 폴리페놀 함량은 도정하지 않은 쌀보리에서 139.99-149.90 $\mu\text{g GAE/g}$, 도정한 쌀보리는 91.14-125.45 $\mu\text{g GAE/g}$ 범위로 검출되어 도정하지 않은 쌀보리에서보다 높은 총 폴리페놀 함량을 보였다. 총 플라보노이드 함량 또한 도정 유무에 따라 도정하지 않은 쌀보리가 0.89-1.01 $\mu\text{g QE/g}$ 으로 도정한 쌀보리 0.50-0.54 $\mu\text{g QE/g}$ 보다 더 높은 총 플라보노이드 함량을 나타내었다. HPLC를 이용한 제주산 쌀보리의 페놀 화합물은 gallic, protocatechuic, vanillic, *p*-coumaric, ferulic acid가 검출되었으며, 도정하지 않은 흑보리와 도정한 일반보리에서는 *p*-coumaric acid는 검출되지 않았다. 제주산 쌀보리의 주요 페놀 화합물 함량은 도정 유무와 관계없이 gallic acid, 1.55-2.98 $\mu\text{g/g}$, protocatechuic acid, 1.26-2.84 $\mu\text{g/g}$ 으로 나타났다. 제주산 쌀보리의 tocols를 HPLC로 검정한 결과 8가지 이성체 중 α -T3가 주된 tocols를 이루었다. 도정 유무에 따라 도정하지 않은 쌀보리의 α -T3는 20.68-33.09 $\mu\text{g/g}$ 의 함량으로 도정한 쌀보리 8.93-14.98 $\mu\text{g/g}$ 보다 유의적으로 높은 함량이 검출되었다. 제주산 쌀보리의 *in vitro* 항산화 활성(DPPH free radical 소거 활성, ABTS⁺ radical 소거 활성, superoxide dismutase 활성(SOD), H₂O₂ 소거 활성, 금속이온 제거능(Fe²⁺ chelating), 환원력(reducing power))을 측정된 결과 금속이온 제거능을 제외하고 모든 실험에서 도정하지 않은 쌀보리가 높은 항산화활성을 나타내었다. 제주산 쌀보리 항산화 활성 중 SOD 소거 활성에서 도정하지 않은 쌀보리가 92.35-95.80%로 높은 항산화 활성을 나타내었으며, 양성대조군인 ascorbic acid (0.5 mg/mL)의 99.08%와 비슷한 소거 활성을 나타내었다. 이는 superoxide anion radical이 많은 자유 radical의 전구체로써 작용하기 때문에 SOD 소거 활성의 결과가 나타내는 의미는 중요하다고 생각된다. 제주산 쌀보리의 tyrosinase 저해 활성은 도정 유무와 관계없이 81.26-86.48%로 양성대조군으로 사용한 kojic acid (0.5 mg/g) 82.83%와 비교하여 높은 활성을 나타내었다. 본 연구의 결과,

제주산 쌀보리의 도정 유무에 따라 항산화 성분 및 활성 등에 영향이 있는 것으로 확인하였다. 본 연구를 통하여 제주산 쌀보리의 항산화 활성 및 성분 연구에 있어 기초자료로 활용되며, 제주산 쌀보리를 이용한 천연 항산화제로의 기능성 식품 및 화장품 원료에 활용 가능성이 높을 것이라 생각된다.

References

- Abdel Aal, E. S. M., Choo, T. M., Dhillon, S., Rabalski, I. (2012). Free and bound phenolic acids and total phenolics in black, blue, and yellow barley and their contribution to free radical scavenging capacity. *Cereal Chemistry*, 89(4), 198-204.
- Ahn SE, Jun SY, Kim SA, Ha KH, Joung HJ. (2017). Current status and trends in estimated intakes and major food groups of vitamin E among Korean adults: using the 1-6th Korea national health and nutrition examination survey. *Journal of Nutrition and Health*, 50(5), 483-493.
- Andersson, A. A., Lampi, A. M., Nyström, L., Piironen, V., Li, L., Ward, J. L., Gebruers, K., Courtin, H. M., Delcour, J. A., Boros, D., Fraš. A., Dynkowska. W., Rakszegi. M., Bedő. Z., Shewry. P. R., Áman. P. (2008). Phytochemical and dietary fiber components in barley varieties in the HEALTHGRAIN diversity screen. *Journal of Agricultural And Food Chemistry*, 56(21), 9767-9776.
- Baik, B. K. and Ullrich, S. E. (2008). Barley for food: characteristics, improvement, and renewed interest. *Journal of Cereal Science*, 48(2), 233-242.
- Beak SY, Lee YJ, Jang GY, Kim MY, Oh NS, Lee MJ, Kim HY, Lee JS, Jeong HS. (2017). Functional components of barley bran with different particle sizes and cultivars. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, 46(10) 1171-1177.
- Bledzki, A. K., Mamun, A. A., Volk, J. (2010). Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: the effect of fibre physical, chemical and surface properties. *Composites Science and Technology*, 70(5), 840-846.
- Chandrasekara, A., Naczk, M., Shahidi, F. (2012). Effect of processing on the antioxidant activity of millet grains. *Food Chemistry*, 133(1), 1-9.

- Cho SH. (2010). Vitamin E: α -Tocopherol and the other forms of Vitamin E. *Journal of Nutrition and Health*, 43(3), 304-314.
- Choi ID, Woo KS, Choi HS, Lee SK, Park JY, Chun A, Han SI, Choi DS, Chun JY. (2018). Antioxidant properties, β -Carotene and vitamin E of different varieties of brown and white rice. *Journal of The Korean Society of Food Science and Nutrition*, 41(12), 1259-1267.
- Chung HJ. (2014). Comparison of total polyphenols, total flavonoids, and biological activities of black chokeberry and blueberry cultivated in Korea. *Journal of The Korean Society of Food Science and Nutrition*, 43(9), 1349-1356.
- Do, T. D. T., Cozzolino, D., Muhlhausler, B., Box, A., Able, A. J. (2015). Antioxidant capacity and vitamin E in barley: Effect of genotype and storage. *Food Chemistry*, 187, 65-74.
- Eo HJ, Kim DS, Kang YG, Kim KO, Park YK, Park GH. (2020). Antioxidant and immunoregulatory effects of Korean Rhamnaceae. *Journal of Plant Biotechnology*, 47(3), 254-259.
- Gamel, T. and Abdel-Aal, E. S. M. (2012). Phenolic acids and antioxidant properties of barley wholegrain and pearling fractions. *Agricultural and Food Science*, 21(2), 118-131.
- Gong, L. (2019). Barley. In *Bioactive Factors and Processing Technology for Cereal Foods*. Springer, pp. 55-64.
- Ham HM, Woo KS, Lee BW, Park JY, Sim EY, Kim BJ, Lee CW, Kim SJ, Kim WH, Lee JS, Lee YY. (2015). Antioxidant compounds and activities of methanolic extracts from Oat cultivars. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, 44(11), 1660-1665.
- Heo SJ, Cha SH, Lee KW, Cho SK, Jeon YJ. (2005). Antioxidant activities of chlorophyta and phaeophyta from Jeju Island. *Algae*, 20(3), 251-260.
- Jeong GH, Jeong YH, Nam JH, Kim TH. (2020). Characterization of antioxidant constituents from perilla cake. *Journal of the Korean Society of*

- Food Science and Nutrition, 48(8), 900-906.
- Jeong HC and Yoo SS. (2014). Quality characteristics of pan bread added with color barley powder. *Culinary science and hospitality research*, 20(4), 127-143.
- Jeong YS, Kim JW, Lee ES, Han YY, Gil NY, Lee MJ, Lee GH, Hong ST. (2013). Studies on physico-chemical characterization of starch extracted from domestic barley cultivars. *Food Engineering Progress*, 17(3), 203-211.
- Kang DS and Cho MG. (2016). Antioxidant activities of mixed grains. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, 29(5), 635-642.
- Kang SM and Song SH. (2016). Major components and health functionalities of brown rice, germinated brown rice, barley, and buckwheat. *Food Engineering Progress*, 20(3), 175-182.
- Kim AK and Kim JH. (2001). Alterations of antioxidant enzymes in response to oxidative stress and antioxidants. *Journal of Applied Pharmacology*, 9(4), 249-257.
- Kim EH, Lee YJ, Jang GY, Kim MY, Yoon NR, Ji YM, Lee MJ, Lee JS, Jeong HS. (2016). Functional components of different varieties of barley powder with varying degrees of milling. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 48(3), 256-261.
- Kim EJ, Choi JY, Yu MR, Kim MY, Lee SH, Lee BH. (2012). Total polyphenols, total flavonoid contents, and antioxidant activity of Korean natural and medicinal plants. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 44(3), 337-342.
- Kim HJ and Kim HJ. (2015). Physicochemical characteristics of Jeju barley and extracted β -glucan. *Food Engineering Progress*, 19(2), 132-138.
- Kim JH, Kim JH, Lee SJ, Hong KW, Kwon YA, Park JC, Kim WJ. (2013). Characterization of fermentation kinetics of beer made of Korean 6 row-barley. *Food Engineering Progress*, 17(3), 1-9.
- Kim KB and Kang KH. (2002). Effect of high-protein korean malting barley

- on malt quality. Korean Journal of Food Science and Technology, 34(3), 407-412.
- Kim KM, Kang CS, Kim YK, Kim KH, Park JH, Yoon YM, Park HH, Jeong HY, Choi CH, Park JH, Kim YJ, Chenog YK. (2020). Past and current status, and prospect of winter cereal crops research for food and forage in Korea. Korean Society of Breeding Science, 52 73-92.
- Kim MJ, Ko JY, Lee KH, Kim HJ, Lee SK, Park HY, Sim EY, Oh SK, Woo KS. (2017). Quality and antioxidant characteristics of commercially available mixed grains in Korea. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 30(1), 31-40.
- Kim MJ, Hyun JN, Kim JA, Park JC, Kim MY, Kim JG, Lee SJ, Chun SC, Chung IM. (2007). Relationship between phenolic compounds, anthocyanins content and antioxidant activity in colored barely germplasm. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55(12), 4802-4809.
- Ko MS, Lee HJ, Kang MJ. (2012). Antioxidant activities and whitening effects of extracts from *Hippophae rhamnoides* L. Journal of the East Asian Society of Dietary Life, 22(6), 812-817.
- Ko SN, Kim CJ, Kim H, Kim CT, Chung SH, Tae BS, Kim IH. (2003). Tocol levels in milling fractions of some cereal grains and soybean. Journal of the American Oil Chemists' Society, 80(6), 585-589.
- Kostat. (2020). 2019 Food grain consumption survey report.
- Lee JH, Kim HJ, Jee YH, Jeon YJ, Kim HJ. (2020). Antioxidant potential of Sargassum horneri extract against urban particulate matter-induced oxidation. Food Science and Biotechnology, 29(6), 855-865.
- Lee JW, DO JH, Shim KH. (1999). Antioxidant activity of the water soluble browning Reaction products isolated from Korean red ginseng 1. DPPH radical and hydrogen peroxide scavenging. Journal of Ginseng Research, 23(3), 176-181.
- Lee KH, Senevirathne M, Ahn CB, Je JY. (2010). Biological compounds

- extracted from *Codium fragile* by enzymatic hydrolysis and their biological activities. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, 39(7), 953-959.
- Lee MJ, Kim SH, Kim HS, Kim HY, Seo WD, Choi SW, Lee KS, Jang KC. (2018). Production of γ -aminobutyric acid using the Korean hull-less barley bran with glutamate. *Korean Journal of Crop Science/Hanguk Jukmul Hakhoe Chi*, 63(1), 35-40.
- Lee MJ, Kim YK, Lee YY, Kim HS, Choi SK, Lee KS, Seo WD, Kang HJ, Park KD. (2016). Physicochemical properties and antioxidant activity of cooked rice added with Korean Naked Oat (*Avena Sativa* L.). *Food Engineering Progress*, 20(4), 328-333.
- Lee NY, Kim YK, Choi ID, Cho SK, Hyun JN, Choi JS, Park KH, Kim KJ, Lee MJ. (2010). Biological activity of barley (*Hordeum vulgare* L.) and barley by-product extracts. *Food Science and Biotechnology*, 19(3), 785-791.
- Lee SK, Woo KS, Lee HL, Lee JH, Lee BW, Lee YY, Lee BK, Kim SL, Kim HJ. (2017). Evaluation of antioxidant and tyrosinase inhibitory activities of barley by cultivars and milling recovery. *Journal of The Korean Society of Food Science and Nutrition*, 46(12), 1556-1560.
- Lee TH, Kim HJ, Kim YB. (2003). Depigmentation activity of Barley, Unpolished Rice, Job's-tear. *The Journal of Oriental Medical Ophthalmology & Otolaryngology & Dermatology*, 16(2), 57-78.
- Lim JM, Lee JS, Lee JH. (2020). Evaluation of physiological activity of soybean extract for cosmetic material development. *Journal of Investigative Cosmetology*, 16(1), 11-22.
- Liu, Q., and Yao, H. (2007). Antioxidant activities of barley seeds extracts. *Food Chemistry*, 102(3), 732-737.
- López-Perea P., Guzmán-Ortiz FA, Román-Gutiérrez AD, Castro-Rosas J, Gómez-Aldapa C A, Rodríguez-Marín M L, Torruco-Uco, JG. (2019). Bioactive compounds and antioxidant activity of wheat bran and barley

- husk in the extracts with different polarity. *International Journal of Food Properties*, 22(1), 646-658.
- Park JW, Yuk HG, Lee SC. (2012). Antioxidant and tyrosinase inhibitory activities of different parts of oriental cherry (*Prunus serrulata* var. *spontanea*). *Food Science and Biotechnology*, 21(2), 339-343.
- Park SM, Choi YM, Kim YH, Ham HM, Jeong HS, Lee JS. (2011). Antioxidant content and activity in methanolic extracts from colored barley. *Journal of The Korean Society of Food Science and Nutrition*, 40(7), 1043-1047.
- Park YJ, Sung JH, Choi YM, Kim YH, Kim MH, Jeong HS, Lee JS. (2016). Analysis of vitamin E in agricultural processed foods in Korea. *Journal of The Korean Society of Food Science and Nutrition*, 45(5), 771-777.
- Farvin, K. s. and Jacobsen C. (2013). Phenolic compounds and antioxidant activities of selected species of seaweeds from Danish coast. *Food Chemistry*, 138(2-3), 1670-1681.
- Seo SH, Lee EJ, Kim JW. (2008a). Nutrition transition in korea and other countries. *The Journal of Koera Elementary Education*, 19(1), 31-55.
- Seo SJ, Choi YM, Lee SM, Kong SH, Lee JS. (2008b). Antioxidant activities and antioxidant compounds of some specialty rices. *Journal of The Korean Society of Food Science and Nutrition*, 37(2), 129-135.
- Shahidi, F. and Ambigaipalan, P. (2015). Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects - A review. *Journal of Functional Foods*, 18, 820-897.
- Shewry PR, Ullrich SE, Shewry PR, Ullrich SE (2014) *Barley: chemistry and technology*. Elsevier.
- Sim U, Lee SE, Lee SH, Choi YM, Lee JS. (2018). Change in vitamin E and K contents and true retention of cereal and legume by cooking. *Journal of The Korean Society of Food Science and Nutrition*, 47(6), 675-681.
- Sung HM, Seo YS, Yang EJ. (2018). Anti-oxidant and anti-inflammatory

- activities of hot water extract obtained from *Geranium thunbergii* using different extraction temperatures and times. Journal of The Korean Society of Food Science and Nutrition, 47(10), 1006-1013.
- Wang T, Jonsdottir R, Ólafsdóttir G. (2009). Total phenolic compounds, radical scavenging and metal chelation of extracts from Icelandic seaweeds. Food Chemistry, 116(1), 240-248.
- Yen, G. C. and Duh, P. D. (1994). Scavenging effect of methanolic extracts of peanut hulls on free-radical and active-oxygen species. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42(3), 629-632.
- Yi MR, Hwang JH, Oh YS, Oh HJ, Lim SB. (2014). Quality characteristic and antioxidant activity of Immature *Citrus unshiu* vinegar. Journal of The Korean Society of Food Science and Nutrition, 43(2), 250-257.
- Zhao, H., Fan, W., Dong, J., Lu, J., Chen, J., Shan, L., Lin, Y., Kong, W. (2008). Evaluation of antioxidant activities and total phenolic contents of typical malting barley varieties. Food Chemistry, 107(1), 296-304.

감사의 글

학부 졸업 후 남들보다 조금 늦게 시작하였던 석사과정을 마치며 감사의 글을 올리게 되었습니다. 일과 대학원을 병행하며 연구에 온전히 시간을 할애하지 못하여 부족함이 많았지만, 항상 배려해주시고 응원해주신 많은 분들이 계셨기에 졸업까지 무사히 올 수 있었습니다.

먼저 부족함이 많은 저에게 많은 배려와 관심을 주시고, 어려운 일에도 함께 고민해주시며 아낌없이 지도해주신 김현정 교수님께 진심으로 감사드립니다. 바쁘신 와중에도 논문 지도와 심사를 함께 해주시며 많은 관심을 가져주신 고영환 교수님과 천지연 교수님께도 진심으로 감사드립니다. 또한, 학부생 시절부터 저에게 많은 관심과 가르침을 주신 강영주 교수님, 하진환 교수님, 임상빈 교수님, 박은진 교수님, 조교로 일하면서 연을 맺어 항상 응원해주셨던 송대진 교수님께도 진심으로 감사드립니다.

실험실 생활과 대학원 생활에 많은 도움을 준 내 친구이자 자랑스러운 친구 효진이, 한참 동생이지만 언니처럼 챙겨준 서경이, 많은 시간을 함께하진 못하였지만 실험실 생활을 함께했던 윤형이, 현수, 주희, 그리고 학부와 대학원 동기로 함께 실험하며 함께 동고동락한 화영이 너무 고맙고 감사합니다. 또한, 대학원 생활에 큰 도움을 준 동신오빠와 하영이, 한별 선생님에게 감사드리며, 선배님이자 선생님으로써 많은 조언과 도움을 주신 진우 선생님과 호정 선생님께도 감사의 마음을 전합니다.

더불어 항상 응원해주고 힘들 때 함께해주었던 은별언니, 정원이, 규현이, 미옥이, 승미, 민수오빠, 정연이, 애라, 지윤이, 어린 시절부터 항상 내 편에서 응원해준 은경, 소연, 정민, 혜경이와 여고팸 친구들, 언니, 오빠, 대학 동기들, 멀리있지만 정신적 지주로 언제나 아낌없는 조언을 해주신 주희 선생님에게도 감사의 말씀을 전합니다.

마지막으로 항상 저의 뜻을 지지해주시고 걱정해주시는 엄마, 묵묵히 저의 길을 응원해주는 아빠, 어린 시절 많이 싸웠지만 이젠 아낌없이 응원해주는 언니와 친동생처럼 챙겨주시는 형부, 조만간 만나게 될 우리 조카 꿈돌이에게 진심으로 사랑한다는 말과 감사의 말을 전합니다.

짧은 글솜씨에 다 적지 못하였지만, 저에게 많은 힘을 주신 모든 분들의 도움이 없었다면 논문을 완성할 수 없었을 것입니다. 다시 한번 모든 분들께 감사의 마음을 전하며 이 논문을 바칩니다. 감사합니다.