

보리 도정부산물로부터 분리한 폴리페놀 추출물의 특성

석호문 · 서미숙 · 김성란 · 박용곤 · 이영택^{1,*}

한국식품개발연구원, ¹경원대학교 식품생물공학과

Characteristics of Barley Polyphenol Extract (BPE) Separated from Pearling By-products

Ho-Moon Seog, Mi-Sook Seo, Sung-Ran Kim, Yong-Kon Park and Young-Tack Lee^{1,*}

Korea Food Research Institute

¹Department of Food and Bioengineering, Kyungwon University

Barley brans, divided into fractions I (pearlers 1~4), II (pearlers 5~20), and III (pearlers 21~24), germ, and broken kernels were collected as pearling by-products produced by an industrial process consisting of 24 consecutive barley pearlers. The pearling by-products were extracted with 75% ethanol, and polyphenol extracts were separated using Sephadex SP-850 resin. Total polyphenol content was the highest (43.68%) in the polyphenol extract separated from fraction I. Polyphenol compounds analyzed by HPLC were tentatively identified as proanthocyanins and prodelphinidin polymers, which were known to have antioxidative and antimutagenic activities. Antioxidative abilities were estimated to be in the following order: fraction I > germ > fraction II > fraction III. At 0.01% polyphenol extract, angiotensin I-converting enzyme inhibitory activity was the highest in the germ fraction (40.04%). Nitrite-scavenging activity was over 70% in all fractions. Superoxide dismutase-like activity was in the range of 64~78% in fractions I and II.

Key words: barley pearling by-products, polyphenol, antioxidative ability

서 론

보리를 알곡형태의 식용으로 하기 위해 도정하여, 할맥 또는 압맥 등으로 가공 처리를 할 때 대맥강(大麥糠) 등 가공부산물인 약 30% 정도 발생되고 있으나 식품으로서의 활용방안이 마련되어 있지 않아 전량이 부가가치가 낮은 사료로 이용되는데 불과한 실정이다. 이와 같은 보리 도정부산물에는 외피, 호분층을 포함한 도정겨, 배아 및 기타 파쇄립 등이 함유되어 있는데 여기에는 β -glucan, tocopherols, tocotrienols 등 생리활성 물질들이 풍부히 함유되어 있어 이들을 적절히 분리, 추출, 정제 할 경우 부가가치가 높은 기능성 소재를 얻을 수 있다⁽¹⁻⁵⁾. 또한 보리 도정부산물로 발생하는 배아와 강층 부분에는 폴리페놀 화합물이 다량 함유되어 있는 것으로 알려져 있으며 이 폴리페놀 화합물의 일부는 proanthocyanidin류로 동정된 바 있고^(6,9), 보리추출물의 항보체 및 면역증강효과에 관한 연구⁽¹⁰⁾ 및 보리 폴리페놀 추출물의 새로운 기능성으로서 항알레르기 작용⁽¹¹⁾ 등이 최근 보고되고 있다.

국내의 경우 그동안 밀, 쌀 및 옥수수 등의 가공시 발생하는 부산물로서 배아를 비롯하여 미강을 활용하고자 하는 연구^(12,13)는 많이 이루어져 왔으나 보리 도정부산물의 기능성 탐색 및 유효성분으로서의 폴리페놀 화합물의 특성규명, 생리활성물질로서의 이용에 대한 연구보고는 아직까지 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 보리 도정부산물의 효율적 활용을 위한 방안으로서 보리 도정부산물로부터 폴리페놀 화합물을 분리하고 이들의 이화학적 특성을 규명하여 보리 폴리페놀 추출물의 기능성식품 소재로서의 활용 가능성을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

본 실험에 사용한 보리 도정부산물은 2000년 전남 보성에서 수확한 쌀보리를 사용하여 정원산업(전남 보성)에서 제조하였다. 즉 연마기의 대수를 기준으로 깎여지는 순서에 따라 연마기 1~4로부터 얻은 확분을 bran I, 연마기 5~20로부터 얻은 것을 bran II, 연마기 21~24로부터 얻은 것을 bran III으로 구분하여 실험에 사용하였다. 한편 파쇄립은 풍력을 이용한 비중선별에 의해 분리하였고, 배아는 16 mesh로 체질하여 분리하였다.

*Corresponding author : Young-Tack Lee, Department of Food and Bioengineering, Kyungwon University, Seongnam-si 461-701, Korea
Tel: 82-31-750-5565
Fax: 82-31-750-5273
E-mail: ytleee@mail.kyungwon.ac.kr

총 폴리페놀 함량 측정

보리 도정부산물물의 총 폴리페놀 함량 측정은 Folin-Denis 방법⁽¹⁴⁾을 변형하여 실시하였다. n-Hexane으로 탈지한 시료 15 g에 70% 메탄올 150 mL를 넣고 균질화시킨 다음 90°C에서 30분간 환류냉각한 후 여과하고 남은 잔사에 150 mL의 메탄올을 넣고 다시 균질화, 환류냉각 및 여과의 과정을 3회 반복하여 얻은 여과액 300 mL를 감압농축시켜 150 mL로 한 다음 11,000 rpm에서 15분간(5°C) 원심분리시켜 얻은 상정액을 총 폴리페놀 함량 측정용 시료로 사용하였다. 얻어진 시료 5 mL에 Folin시약(1/3 희석액) 5 mL를 가하고 3분 후 10% sodium carbonate 5 mL를 넣어 30°C에서 1시간 발색시킨 다음 700 nm에서의 흡광도를 측정하였다. 대조구로서는 검액 대신 물을 사용하였고 미리 (+)-catechin을 사용하여 구한 검량곡선으로부터 시료 중의 폴리페놀 함량을 측정하였다.

폴리페놀 추출물(BPE)의 조제

보리 도정부산물로부터 폴리페놀 추출물은 Tamagawa 등⁽¹⁵⁾의 방법에 따라 다음과 같이 실시하였다. 즉 n-Hexane으로 탈지한 시료 1 kg에 75%(v/v) 에탄올 10 L를 가하여 Polytron Homogenizer로 분쇄(8,000 rpm, 10분), 추출 후 흡인여과 하였다. 얻어진 추출액을 30°C 이하에서 감압농축시켜 에탄올을 완전히 제거한 다음 불용성 물질은 원심분리(5°C, 10,000 rpm, 5분)하고 상정액은 Sepabeads SP-850 수지를 탈이온수로 평형화시킨 칼럼(210×30 mm)에 유량 10 mL/min의 속도로 흡착시켰다. 흡착된 칼럼은 당류, 아미노산을 Molisch 반응 및 ninhydrin 반응이 음성이 될 때까지 탈이온수로 유량 10 mL/min의 속도로 세정하였다. 이어서 흡착물(폴리페놀획분)을 2 L의 75% 에탄올로 용출시켜 30°C 이하에서 감압농축 후 동결건조하여 담갈색 분말인 BPE를 얻었다.

HPLC에 의한 BPE의 분리

BPE를 일정량의 탈이온수에 용해시킨 다음 원심분리(10,000 rpm, 15분)하고 0.2 µm membrane filter를 통과시킨 액을 HPLC(JASCO, Japan)에 주입하여 Vallés 등⁽¹⁶⁾의 방법에 따라 폴리페놀 화합물의 분리양상을 조사하였다.

전자공여능 측정

BPE의 전자공여능(Electron Donating Ability, EDA)은 Williams 등⁽¹⁷⁾의 방법을 변형하여 측정하였다. 즉, 각 시료 1 mL에 1×10^{-4} M DPPH(α, α -diphenyl- β -picryl hydrazyl) 용액(메탄올에 용해) 2 mL를 넣고 10초간 진탕 후 30분 동안 방치한 다음 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. EDA(%)는 $[1 - (\text{시료 첨가구의 흡광도} / \text{무첨가구의 흡광도})] \times 100$ 으로 나타내었다. EDA(%)로 나타낸 결과와 각시료의 농도에 따른 DPPH의 잔존률로부터 초기 DPPH의 농도가 50% 감소될 때 까지의 농도 EC₅₀을 구하여 비교하였다.

ACE 저해작용

시료별 BPE 용액 50 µL에 ACE 조효소액 50 µL, 10 mM sodium borate buffer(pH 8.3) 100 µL를 가한 후 37°C shaking incubator에서 5분간 반응시켰다. 이 반응액에 기질인 Hippuryl-His-Leu 용액 50 µL를 가하여 37°C에서 30분간 반

응시킨 후 1 N HCl 250 µL를 가하여 반응을 종료시켰다. 여기에 ethyl acetate 1.5 mL를 가한 다음 vortex mixer로 15초간 혼합한 후 3,000 rpm에서 5분간 원심분리하고 상정액 1 mL를 취하였다. 이 상정액을 Temp-Block heater로 120°C에서 15분간 건조시켜 ethyl acetate를 제거한 후 증류수 3 mL를 가하여 용해시킨 다음 228 nm에서 흡광도를 측정하였다. ACE 저해율(%)은 $[1 - (\text{시료 첨가구의 흡광도} / \text{무첨가구의 흡광도})] \times 100$ 으로 나타내었다.

아질산염 소거작용 측정

BPE의 아질산염 소거작용은 Kato 등⁽¹⁸⁾의 방법에 준하여 측정하였다. 즉, 1 mM NaNO₂ 용액 2 mL에 BPE 용액 1 mL를 가하고 1 N HCl로 pH를 1.2로 조정된 다음 증류수를 사용하여 반응액을 10 mL로 하였다. 이 액을 37°C에서 1시간 반응시킨 후 각 반응액 1 mL를 취하여 2% 초산용액 5 mL, Griess시약 0.4 mL를 가한 후 진탕하여 실온에서 15분간 방치 후 520 nm에서 흡광도를 측정하여 잔존하는 아질산염을 산출하였다. 대조구는 Griess시약 대신 증류수를 가하여 측정하였다.

$$\text{아질산염 소거율(\%)} = \left(1 - \frac{A-C}{B}\right) \times 100$$

A: 1 mM NaNO₂ 용액에 시료를 첨가하여 1시간 방치시킨 후의 흡광도

B: 1 mM NaNO₂ 용액의 흡광도

C: 시료자체의 흡광도

Superoxide dismutase(SOD) 유사활성 측정

SOD 유사활성 측정은 Kim 등⁽¹⁹⁾의 방법에 따라 BPE 시료 2 g에 tris-cacodylic acid buffer(TCB, pH 8.2) 30 mL를 가하여 2분간 혼합한 다음 4°C에서 12,000×g로 30분간 원심분리한 후 상정액을 0.1 N NaOH와 HCl로 pH 8.2로 조절하였다. 이 용액 0.9 mL에 기질로서 3 mM의 pyrogallol 0.1 mL를 혼합한 후 25°C를 유지시키면서 420 nm에서 2분간 흡광도 변화를 측정하여 pyrogallol의 산화속도를 계산하였다. SOD 유사활성(%)은 $[1 - (\text{시료첨가구의 흡광도 증가율} / \text{무첨가구의 흡광도 증가율})] \times 100$ 으로 나타내었다.

결과 및 고찰

보리 도정부산물물의 총 폴리페놀 함량

보리 도정부산물물의 획분별 총 폴리페놀 함량을 측정한 결과는 Table 1과 같다. 즉 보리의 최외층 부위인 껍질의 혼입량이 가장 많은 bran I의 경우 5.82%로서 가장 높은 값을 나타낸 반면 도정율이 높아져 외층부의 혼입비율이 점차 줄어들게 된 bran II와 III에 있어서는 총 폴리페놀의 함량이 점차 감소하는 것으로 나타났다. 한편 보리 외층부의 혼입이 없는 파쇄립의 경우 총 폴리페놀 함량은 1.26%로서 시료 중 가장 낮은 값을 나타내었는데 이는 보리에 존재하는 폴리페놀성 물질이 보리의 외층부인 껍질과 호분층 등에 다량 집적되어 있고 보리의 내부 배유 부위에는 그 함량이 상대적으로 낮게 함유되어 있기 때문인 것으로 사료된다. 배이획분

Table 1. Total polyphenol contents in barley pearling by-products and barley polyphenol extract (BPE)

	Bran I	Bran II	Bran III	Germ	Broken kernel
Polyphenol(%) in pearling by-products	5.82	1.80	1.34	3.23	1.26
Polyphenol(%) in BPE	43.68	27.72	19.64	11.92	17.56

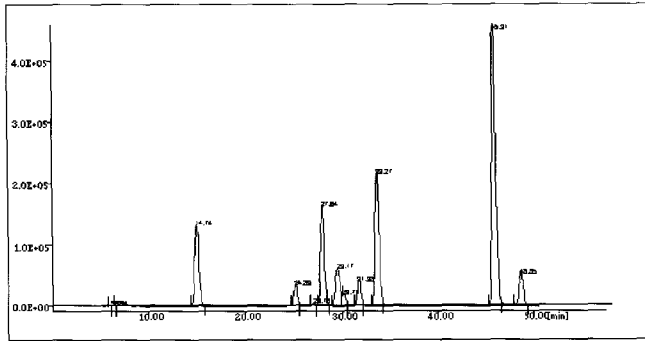


Fig. 1. HPLC chromatogram of authentic phenolic compounds. 1, protocatechuic acid; 2, caffeic acid; 3, catechin; 4, p-coumaric acid; 5, epicatechin; 6, chlorogenic acid; 7, phloridzin; 8, rutin.

인 배아의 경우에는 보리 외층부의 혼입이 거의 없음에도 불구하고 총 폴리페놀 함량이 3.23%로서 bran I 다음으로 높은 수준을 나타내었다. 한편 보리 도정부산물로부터 조제한 BPE의 수율은 1~10 g/kg 정도이었고 도정부산물의 희분별 BPE에 함유된 총 폴리페놀함량은 Table 1에 나타나 있다.

HPLC에 의한 BPE의 분리

폴리페놀계 표준물질을 HPLC로 분리한 결과는 Fig. 1과 같다. 즉 phenol 류(protocatechuic acid, caffeic acid, chlorogenic acid 등)와 flavanol 류(catechin, epicatechin)는 전반부에서 용리되었고 dihydrocalcone 류(phloridzin 등)와 flavonol glucoside 류(rutin 등)은 RT 40분 이후의 후반부에서 분리되었다. 이는 Oleszek 등⁽²⁰⁾ 및 Vallés 등⁽¹⁶⁾의 결과와 유사한 양상이었으므로 proanthocyanin 류는 flavanol 류 전후에서 용리될 것으로 추정되었다.

보리 도정부산물로부터 얻은 BPE의 페놀성 화합물의 분리양상을 동일 분리조건에서 비교한 결과는 Fig. 2와 같다. Bran I은 분리피크의 수가 가장 많았을 뿐만 아니라 분리 전반부에 다수의 피크들이 나타난 반면 bran II와 배아 희분의 경우에는 33분대에 주된 피크가 검출되었다. 이 피크는 bran II에서 가장 높았으며 추출액 10배 희석액을 기준으로 bran II의 피크면적이 bran I의 10배에 해당하였다. 한편 procyanidin을 표품으로 사용하지는 않았으나 Vallés 등⁽¹⁶⁾이 보고한 proanthocyanin B1은 RT 31.14로 catechin(RT 35.79) 앞에, proanthocyanin B2는 RT 38.84에서, 그리고 proanthocyanin C1 trimer와 tetramer는 각각 RT 43.23과 43.70으로 epicatechin(RT 45.33) 앞에서 분리된다는 결과와 비교하였다. Jaworski 등⁽²¹⁾도 procyanidin B3(RT 9.4), catechin(RT 13.0), procyanidin B2(RT 20.2), epicatechin(RT 20.2) 순으로 분리

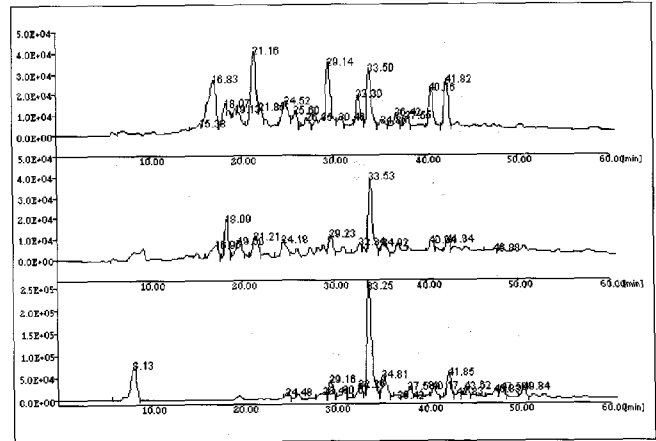


Fig. 2. HPLC chromatograms of phenolic compounds in barley polyphenol extracts separated from pearling by-products. A, Bran I; B, Bran II; C, Germ.

됨을 보고한 바 있다. 따라서 본 시험에서와 같은 분석조건에서는 proanthocyanin C1(trimer)와 tetramer는 epicatechin 바로 앞에서, proanthocyanin B1과 B3는 catechin 앞에서, B2는 catechin과 epicatechin 중간에서 검출되므로 bran I은 proanthocyanin C trimer 혹은 tetramer 및 B3가 존재할 것으로 추정되었다. McMurrrough 등⁽⁷⁾은 보리로부터 procyanin B3, prodelphinidin B3, trimers를 분리한 바 있다. 이와 같은 결과로 미루어 볼 때 bran II와 배아 BPE에서 나타나는 33분대 주요 피크는 RT 순으로 볼 때 포도⁽²²⁾나 사과⁽¹⁶⁾의 proanthocyanin에서는 존재하지 않는 종류인 것으로 보아 보리에 존재한다고 보고된 prodelphinidin 다량체 일 것으로 추정되었다.

보리에는 procyanidin 류 외에도 골격의 B환이 pyrogallol 형으로 되어 있는 prodelphinidins도 함유되어 있는 것으로 알려져 있으며 이같은 형의 페놀성 화합물은 B환이 catechol 형인 procyanidin 보다 항산화 및 항변이원성이 큰 것으로 보고⁽⁸⁾되어 있다. 따라서 보리 배아희분의 강한 항산화 효과는 33분대 주요 피크의 함량이 높은 것과 관련이 있을 것으로 추정되었다.

BPE의 산화안정성

일반적으로 식물체의 총 폴리페놀 함량과 전자공여작용 사이에는 밀접한 양의 상관관계가 있다는 것이 알려져 있는데 본 실험에서도 보리의 경우 폴리페놀 성분은 보리 배유부위 보다 외층부위 또는 배아 희분에 더 많이 함유되어 있는 것으로 나타났다(Table 1).

따라서 보리 도정부산물로부터 얻은 희분별 BPE의 산화안정성을 전자공여작용, ACE 저해작용, 아질산염 소거작용 및 SOD 유사활성 등을 통하여 검토하였다. Figure 3은 산화안정성을 DPPH와의 반응양상으로 측정된 결과이다. 즉 시료 첨가구와 시료 무첨가구의 흡광도를 이용하여 백분율로 나타낸 EDA(%)를 구하고 DPPH의 환원반응이 더 이상 일어나지 않는 steady state 상태에 이르는 시간을 약 30분으로 설정하여 전자공여능을 측정하고 초기 DPPH 농도가 50% 감소될 때까지 필요한 항산화물질의 농도 EC₅₀을 비교해 본

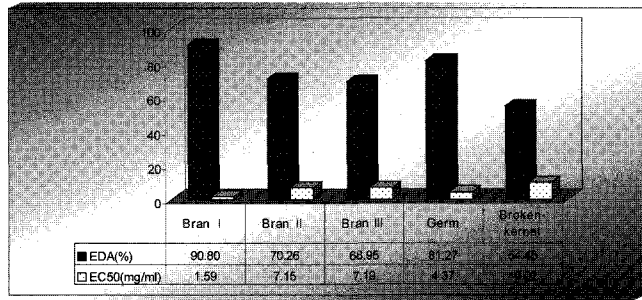


Fig. 3. Antiradical activities of barley polyphenol extracts separated from pearling by-products.

Table 2. ACE inhibiting ability, nitrite-scavenging effect and SOD-like activity of barley polyphenol extracts separated from pearling by-products

	ACE inhibiting ability (%)	Nitrite-scavenging effect (%)	SOD-like activity (%)
Bran I	25.25	74.64	63.94
Bran II	18.84	73.25	78.16
Bran III	16.35	72.59	59.57
Germ	40.04	73.04	45.91
Broken kernel	6.09	64.08	6.38

결과 bran I이 1.59 mg/mL로 가장 효과적이었으며, 다음이 배아 획분의 4.37 mg/mL이었고 bran III에서는 7.19 mg/mL로 효과가 낮았다. Tamagawa 등⁽³⁾은 맥강 폴리페놀 추출물의 수퍼옥사이드에 대한 소거활성을 측정된 결과 그 소거능이 아스코르브산 보다 적었으나 토크페롤, BHA, BHT보다 큰 소거능을 나타내었는데 이는 맥강 중의 proanthocyanin 소량체에 의한 강한 항산화능이라고 보고하였다.

한편 획분별 BPE의 ACE 저해작용을 측정된 결과(Table 2), 배아 획분이 40.04%로 가장 높았고 다음이 bran I의 25.25%이었으며 보리 외부 겨층의 혼입이 적은 bran III은 16.35%로 낮은 값을 나타내었다. 이와 같이 맥강 및 배아획분으로부터 얻은 BPE의 ACE 저해작용은 맥강 획분에 비해 배아 획분에서 더 높게 나타나 총 폴리페놀함량 측정결과와 양의 상관관계를 나타내지 않았는데 이에 대한 이유는 현재로서는 설명이 어려워 향후 이에 대한 보다 면밀한 조사가 이루어져야 할 것으로 생각된다. 반면 BPE의 아질산염 소거작용을 측정된 결과에서는 bran III의 72.59%에서 bran I의 74.64% 사이로서 획분간에 큰 차이가 없었으며, SOD 유사활성의 경우에는 Fig. 3의 산화안정성 측정 결과와는 달리 bran II의 것이 78.16%로 SOD 유사활성이 가장 높고 배아 획분의 것이 45.91%로 낮은 값을 보였다.

이상의 결과와 같이 획분별 BPE의 ACE저해작용은 배아 획분이 40.04%로 가장 높았고, 아질산염 소거작용은 모든 획분에서 70% 이상의 소거능을 나타내었으며 SOD 유사활성은 bran I과 II에서 64~78% 내외로 높은 활성을 보이는 점 등을 고려하여 볼 때 보리 도정부산물로부터 얻은 폴리페놀 추출물은 향후 라디칼 소거활성이나 항변이원성을 강조할 수 있는 건강식품 소재로서의 활용가능성을 말해주는 것이라 사료된다.

요 약

보리를 식용으로 하기 위해 도정, 할맥 또는 압맥 등으로 가공처리시 연마정도에 따라 도정부산물로 발생하는 bran I~III 뿐 만 아니라, 배아, 파쇄립으로부터 폴리페놀 추출물을 얻은 다음 몇 가지 식품학적 특성을 조사하였다. *n*-Hexane으로 탈지시킨 bran 및 배아 시료를 75% 에탄올로 추출 여과 후 Sepabead-SP850 수지를 사용하여 얻어진 폴리페놀 획분의 총 폴리페놀 함량은 bran I이 43.68%로 가장 높게 측정되었다. 획분별 폴리페놀 화합물의 유형을 HPLC로 살펴본 결과 항산화 및 항변이원성효과가 매우 높은 것으로 알려진 proanthocyanins와 prodelphinidin 다량체로 추정하였다. 획분별 추출물의 항산화 효과를 DPPH radical 소거활성으로 조사한 결과 bran I의 EC₅₀이 1.59 mg/mL로 가장 높았으며 다음은 배아 > bran II > bran III의 순이었다. 시료농도 0.01% 수준의 농도에서 ACE 저해작용은 배아가 40.04%로 가장 높았고, 아질산염 소거작용은 모든 획분에서 70% 이상의 소거능을 나타내었으며 SOD 유사활성은 bran I과 II에서 64~78% 내외의 활성을 보여 보리 폴리페놀 추출물의 기능성 식품소재로서의 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구비 지원으로 수행된 연구결과의 일부로 이에 감사드립니다.

문 헌

- Nakabayashi, T. Studies on tannin of fruits and vegetables. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 15: 73-78 (1968)
- Marlett, J.A. Dietary fiber content and effect of processing on two barley varieties. *Cereal Foods World* 36: 576 (1991)
- Tamagawa, K., Iizuka, S., Fukushima, S., Endo, Y. and Komiyama, Y. Antioxidative activity of polyphenol extracts from barley bran. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 44: 512-515 (1997)
- Kajimoto, G., Onitake, N., Okuda, H. and Murakami, C. Antioxidant activity of barley tea and their composition. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 46: 67-74 (1999)
- Tamagawa, K., Iizuka, S., Ikeda, A., Koike, H., Naganuma, K. and Komiyama, Y. Antioxidative activity of proanthocyanidins isolated from barley bran. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 46: 106-110 (1999)
- Mulkay, P., Touillaux, R. and Jerumanis, J. Proanthocyanidins of barley: separation and identification. *J. Chromatogr.* 208: 419-423 (1981)
- MaMurrough, I.M., Loughrey, M.J. and Hennigan, G.P. Content of (+)-catechin and proanthocyanidins in barley and malt grain. *J. Sci. Food Agric.* 34: 62-72 (1983)
- Tamagawa, K., Iizuka, T., Kobori, M., Shinmoto, H. and Tshuida, T. Radical scavenging activity and antimutagenicity of proanthocyanidins from barley bran. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 45: 420-425 (1998)
- Ariga, T., Koshiyama, I. and Fukushima, D. Antioxidative properties of procyanidins B-1 and B-3 from azuki beans in aqueous systems. *Agric. Biol. Chem.* 52: 2717-2722 (1988)
- Kim, Y.Y. and Koo, S.J. Anticomplementary activity and immuno-stimulating effect of the extracts from barley. *Korean J. Soc. Food Sci.* 13: 661-668 (1997)

11. Tamagawa, T., Iizuka, S., Ikeda, A., Koike, H., Naganuma, K. and Komiyama, Y. Inhibitory effects of proanthocyanidins isolated from barley bran on hyaluronidase activity. Soybean lipoxygenase activity and complementary activity. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 46: 521-527 (1999)
12. Pyo, Y.H. Oxidative stability of crude wheat germ oil. *J. Korean Home Economics Assoc.* 29: 37-43 (1991)
13. Jung, S.O. A study on the extraction of antioxidative materials from defatted rice bran. M.S. thesis, Korea Univ., Seoul (1990)
14. AOAC. Official Methods of Analysis. 8th ed. p.144. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., U.S.A. (1955)
15. Tamagawa, K., Fukushima, S., Kobori, M., Shinmoto, H. and Tsushida, T. Proanthocyanidins from barley bran potentiate retinoic acid-induced granulocytic and sodium butyrate-induced monocytic differentiation of HL60 cells. *Biosci. Biotech. Biochem.* 1483-1487 (1998)
16. Vall'es, B.S., Victorero, S., Alonso, J.J.M. and Gomis, D.B. High-performance liquid chromatography of neutral phenolic compounds of low molecular weight in apple juice. *J. Agric. Food Chem.* 42: 2732-2736 (1994)
17. Williams, B.W., Cuvelier, M.E. and Berset, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant. *Lebensm.-Wiss.-u.-Technol.* 28: 25-30 (1995)
18. Kato, H., Lee, I.E., Chuyen, N.V., Kim, S.B. and Hayase, F. Inhibition of nitrosamine formation by nondialyzable melanoidins. *Agric. Biol. Chem.* 51: 1333-1338 (1987)
19. Kim, S.J., Han, D.S., Moon, K.D. and Rhee, J.S. Measurement of superoxide dismutase-like activity of natural antioxidants. *Biosci. Biotech. Biochem.* 59: 822-826 (1995)
20. Oleszek, W., Lee, C.Y., Jaworski, A.W. and Price, K.R. Identification of some phenolic compounds in apples. *J. Agric. Food Chem.* 36: 430-432 (1988)
21. Jaworski, A.W. and Lee, C.Y. Fractionation and HPLC determination of grape phenolics. *J. Agric. Food Chem.* 35: 257-259 (1987)
22. Souquet, J.M., Cheynier, V., Brossaud, F. and Moutounet, M. Polymeric proanthocyanidins from grape skins. *Phytochemistry* 43: 509-512 (1996)

(2002년 7월 4일 접수; 2002년 9월 23일 채택)