pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 31, No. 5, pp. 335~341 (2016)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2016.31.5.335

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

옥수수 색소 2호 품종의 일반성분, 유리당, 지방산 및 안토시아닌 색소의 함량

이기연[1] · 김태희[1] · 임상현[1] · 박종열[2] · 김경희[2] · 안문섭[1] · 김희연[1]*
[1]강원도농업기술원 농식품연구소, [2]강원도농업기술원 옥수수연구소

Proximate, Free Sugar, Fatty acids Composition and Anthocyanins of Saekso 2 Corn Kernels

Ki Yeon Lee[1], Tae hee Kim[1], Sang Hyun Lim[1], Jong yeol Park[2], Kyung Hee Kim[2], Mun Seob Ahn[1], and Hee Yeon Kim[1]*
[1]*Agriproduct Processing Experiment Station, Gangwon-do Agicultural Research and Experiment Services, Chuncheon 24203, Korea*
[2]*Hongcheon Maize Experiment, Gangwon-do Agicultural Research and Experiment Services, Hongcheon 25160, Korea*
(Received September 1, 2016/Revised September 14, 2016/Accepted September 20, 2016)

ABSTRACT - This study was performed to provide basic data of Saekso 2 corn kernels. Proximate composition, free sugars, fatty acids and anthocyanin content of Saekso 2 corn kernels were analyzed. Proximate composition of dried Saekso 2 corn kernels were represented 8.84% moisture, 1.44% crude ash, 5.46% crude lipid, 10.31% crude protein. Free sugars composition by HPLC/ELSD showed that sucrose (1.00%), glucose (0.63%), maltose (0.52%), fructose (0.44%) were present. The composition of fatty acids in Saekso 2 corn kernels was analyzed by GC/FID. 11 species of fatty acids were analyzed in Saekso 2 corn kernels. The ratio of saturated fatty acids and unsaturated fatty acids 16.09 : 83.91. Content of linoleic acid was the highest in fatty acids. The total anthocyanin content in Saekso 2 corn kernels was 0.24% by UV/Vis. Anthocyanin components separated and quantified using HPLC/MS/MS. Cyanidin 3-O-glucoside chloride (C-3-G), pelargonidin 3-O-glucoside chloride (Pg-3-G) and peonidin 3-O-glucoside chloride (Pn-3-G) of anthocyanin were analyzed in Saekso 2 corn kernels.

Key words : purple corn, anthocyanin, fatty acids, free sugar, proximate composition

옥수수(Corn, *Zea may* L.)는 세계 3대 작물 중 하나로, 사료용, 전분 및 식용유, 팝콘 등 다양한 식품원료로 폭넓게 사용되고 있다. 옥수수의 72%는 전분이고, 나머지는 단백질, 지방, 섬유소 등으로 구성되어 있으며, 필수지방산인 리놀렌산이 많이 함유되어 있다[1].

세계적으로 옥수수는 종류가 다양하며 알곡의 색차이로 흰색, 노란색, 적색, 자색, 흑색 등으로 구분되고[2], 자색 및 검정색 과피를 가진 옥수수 알곡은 안토시아닌(anthocyanin) 색소가 주로 관여하는 것으로 보고되어 있다[3]. 안토시아닌 색소는 C6-C3-C6의 기본 골격에 연결된 수산기의 수, 위치 및 메틸화 정도, aglycone인 안토시아니딘에 결합된 당의 종류 및 수에 따라 달라진다[4].

검정색 과피 옥수수의 안토시아닌 합성을 조절하는 인자로 특정 구조유전자와 조절유전자가 관여하고[5], 특히 *P, R, Cl* 유전자가 작용하는 것으로 알려져있다[6,7]. 국내에서 옥수수 육종은 찰옥수수를 중심으로 유색찰 품종개발에 집중하여 미흑찰, 흑점2호(강원도농업기술원 옥수수연구소), 흑진주찰(농촌진흥청) 등이 개발되었다. 본 연구의 재료인 색소 2호는 강원도농업기술원 옥수수연구소에서 2015년 품종 출원되었는데, 색소 2호의 알곡은 흑자색이고 속대와 포엽은 자색으로 가공용 일반 옥수수이다. 옥수수의 부위별로 자색이 발현되므로, 알곡 색소 이용 시 최고의 색소 함량을 위해 적기 수확해야하는 특성이 있다.

옥수수의 안토시아닌 성분으로는 cyanidin 3-glucoside, cyanidin galactoside와 pelargonidin glucoside 등의 10종의 물질이 분리되어 보고되었고[3], Kim 등[4,8]은 검정찰옥수수 종실에서 cyanidin 3-glucoside을 포함하는 5종의 안토시아닌 색소를 분리하여 보고하였다. Lee 등[9]은 등숙기에 따른 검정찰옥수수 자식계통 및 교잡계의 안토시아닌 함량과 그에 따른 항산화 활성은 기상환경에 따라 변화가 있음을 보고하였다. 자색 옥수수의 특성에 관한 연구에 의

*Correspondence to: Hee Yeon Kim, Agriproduct Processing Experiment Station, Gangwon-do Agricultural Research and Experiment Services, Chuncheon 24203, Korea
Tel: 82-33-248-6526, Fax: 82-33-248-6555
E-mail: heeya80@korea.kr

하면, 옥수수의 안토시아닌은 항산화, 항균, 항돌연변이, 항암활성 등을 나타낸다고 보고되었다[9,10].

본 연구는 흑자색 알곡 품종으로 등록된 색소2호 옥수수 알곡의 일반성분 및 색소 함량을 분석하여 향후 기능성 식품에 활용할 기초자료로 제공하고자 한다.

Materials and Methods

실험재료

본 연구에 사용된 색소 2호 옥수수는 2015년도에 강원도농업기술원 옥수수연구소 에서 표준재배법에 준하여 재배되었다. 재배된 색소 2호를 수확하여 수염과 외피를 제거하고 건조하여 알곡을 분리한 다음 분쇄하여 분석시료로 사용하였다.

일반성분 분석

옥수수 알곡의 일반성분 분석은 식품공전[11]에 따라 분석하였다. 수분 함량은 수분 건조기(MA 40, Sartorius, Gottingen, Germany)를 사용하여 측정하였으며 조회분은 600ºC 회화로에서 직접 회화시켜 회화되기 전 시료의 무게와 회화된 후의 시료의 무게의 차이로 함량을 산출하였다. 조단백질은 Kjeldahl 법에 의해 분석시료에 분해촉매제와 황산 10 mL를 첨가하여 420ºC에서 50분간 가열하여 분해시키고 Kjeltec 장치(Kjeltec auto sampler system 1035 Analyzer, FOSS Tecator, FOSS, Hoganas, Sweden)를 이용하여 조단백질의 함량을 측정하였다. 조지방 함량은 산분해법[12]을 이용하여 분석하였다. 건조시료 2 g을 마조니어관에 넣고 ethanol과 염산을 10 mL씩 첨가하여 혼합한 후 85ºC의 항온수조에서 1시간 동안 10분 간격으로 흔들어주며 분해시켰다. 분해 후 30분 정도 상온에 식히고 petroleum ether와 diethyl ether = 1:1(v/v) 50 mL을 마조니어관에 넣고 혼합한 다음 층분리가 일어날 때까지 실온에서 방치하였다. 분리된 상층액을 magnesium sulfate anhydrous에 통과시켜 수분을 제거하고 감압 농축하였다. 농축 플라스크는 실험 전 100ºC에서 2시간 건조 후 데시케이터에 30분간 방냉시킨 다음 무게를 측정하였다. 상등액의 용매를 완전 제거하고 플라스크를 105ºC에서 2시간 건조 후 데시케이터에서 30분간 방냉시켜 플라스크 무게를 측정하였다. 농축되기 전과 후의 플라스크 무게의 차이로 시료 내 조지방 함량을 측정하였다.

유리당 분석

옥수수 알곡의 유리당 함량은 HPLC (Waters 2690, Milford, MA, USA)와 ELSD (Waters, Milford, MA, USA)를 이용하여 분석하였다(Table 1). 당 분석 전용 컬럼인 Prevail carbohydrate ES (4.6*250 mm, 5 μm, Alltech, USA)를 사용하여 이동상 acetonitrile : d-water = 75:25(v/v), 유속 1 mL/min으로 20분 동안 분석하였으며 시료 주입량은 20 μL, 컬럼 온도는 35ºC였다. ELSD (Evaporative Light Scattering Detector) 분석 조건은 gain 100, drift 70ºC, gas pressure 50 psi였고, nebulizer cooling 상태로 분석하였다[13].

Table 1. HPLC analytical condition of free sugars

Classification	Condition
Instrument	HPLC (Waters 2690, USA)
Mobile phase	ACN : d-water = 75 : 25
column	Prevail carbohydrate ES, 250*4.6 mm, 5 μm
Column Temp (ºC)	30
Flow rate (mL/min)	1
Injection volume (μL)	20
Detector	ELSD (Waters 2424, USA)
Gain	100
Drift Temp (ºC)	70
Gas pressure (psi)	50
Nebulizer	cooling

유리당 분석에 사용된 시료는 색소 2호 알곡 건조분말 시료 2 g에 10 mL의 증류수를 첨가하여 1시간 동안 초음파 추출한 다음 10,000 rpm에서 30분간 원심분리 하였다. 상등액을 0.45 μm membrane filter에 통과 시킨 다음 분석 시료로 사용하였다. Fructose, glucose, maltose, sucrose (Sigma Chemical Co., St, Louis, MO, USA)를 표준물질로 하여 정량곡선을 작성하고 시료에 함유된 유리당 함량을 정량하였다.

지방산 분석

본 실험에서 추출 및 전처리 과정에 사용한 유기용매와 기타시약들은 모두 GR등급을 사용하였다. 표준품은 Supelco 37 Component FAME Mix (Sigma-Aldrich Co. st Louis, MO, USA), 내부표준물질은 Triundecanoin (Nu-Chek-prep, INC Elysian. MN, USA)을 사용하였다. 옥수수 알곡의 지방산 조성 및 함량은 시료 내 지방을 산분해하여 ether로 추출하고 BF_3-Methanol 용액으로 methyl-ether화하여 gas chromatography (Trace 1310, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA ,USA)로 분석하였다. 분석 시료 1 g을 마조니어관에 넣고 내부 표준물질 2 mL과 8.3 M 염산용액 10 mL를 첨가하고 산화방지를 위하여 pyrogallol (50 mg/mL in ethanol) 용액 2 mL을 첨가하여 혼합 후 밀봉하였다. 밀봉된 마조니어관의 용액을 70~80ºC 항온수조에서 40분간 분해시킨 후 실온 냉각하여 에탄올을 첨가하고 petroleum ether와 diethyl ether를 각각 25 mL씩 첨가하여 5분간 진탕 추출 하였다. 분해된 용액을 1시간 이상 실온 방치한 후 분리된 상층액을 filter paper로 여과하여 40ºC에서 감압 농축하였다. 용매가 제거된 농축물에 chloroform

2 mL과 diethyl ether 3 mL를 첨가하여 재용해하고 질소로 농축 한 다음 7% BF_3-Methanol 2 mL과 toluene 1 mL 첨가 후 밀봉 하여 100ºC 건조기에서 45분간 반응시켰다. 반응이 끝난 용액을 실온에서 완전히 냉각 시키고 증류수 5 mL과 n-heaxane 1 mL을 첨가하여 충분히 혼합한 뒤 정치시켰다. 수층으로부터 분리된 상등액에 sodium sulfate anhydrous를 첨가하여 탈수하고 0.45 μm membrane filter에 통과시켜 분석시료로 사용하였다[14].

지방산 분석을 위한 column은 SP-2560 (100 m × 0.25 mm, 0.2 μm, Supelco, USA)을 사용하였다. 시료주입기와 검출기(Flame Ionization Detecter, FID) 온도는 각각 225ºC, 285ºC, split ratio는 100:1이었다. Carrier gas는 질소를 사용하였으며, flow rate 0.75 mL/min으로 컬럼 온도는 100ºC에서 4분간 유지 후, 240ºC까지 1분당 3ºC씩 승온시켜 20분간 유지하였다.

총 안토시아닌 함량 측정

옥수수 알곡 건조분말시료 0.1 g에 1% citric acid가 함유된 60% 에탄올을 10 mL씩 첨가하고 12시간동안 상온 교반하여 2회 반복 추출하였다. 추출액을 0.45 μm membrane filter에 통과시켜 분광광도계(Evolution 201, Thermo, Waltham, MA, USA)를 사용하여 535 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로 cyanidin 3-O-glucoside chloride (Sigma Chemical Co.,St, Louis, MO, USA)를 사용하여 정량곡선을 작성하고 색소 2호 알곡의 총 안토시아닌 함량을 정량하였다.

안토시아닌 색소 3종 함량 정량 분석

옥수수 알곡 건조분말시료 0.1 g에 1% citric acid가 함유된 60% 에탄올을 10 mL씩 첨가하고 12시간 동안 상온 교반하여 2회 반복 추출하였다. 추출액을 여과하여 50 mL로 정용한 다음 0.45 μm membrane filter에 통과시켜 HPLC-MS/MS를 사용하여 분석하였다. 질량분석기(Mass Spectrometry, MS)는 HPLC (Nano Space SI-2, Shiseido, Japan)가 연결된 TSQ Quantum ULTRA (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA)를 사용하였으며 capillary 온도 350ºC, spray voltage 3500 V의 조건에서 positive 모드로 분석하였다. 컬럼은 Unison US-C_{18} (100 × 2 mm, 3 μm, Imtakt, Kyoto, Japan)을 사용하였고, 0.1% trifluoroacetic acid가 함유된 증류수와 acetonitrile을 이동상으로 사용하여 유속 250 μL/min으로 15분 동안 분석하였으며 시료 주입량은 5 μL, 컬럼 온도는 35ºC였다(Table 2). 표준물질로 cyanidin 3-O-glucoside chloride (C-3-G), pelargonidin 3-O-glucoside chloride (Pg-3-G), peonidin 3-O-glucoside chloride (Pn-3-G) (Sigma Chemical Co., St, Louis, MO, USA)를 사용하여 정량곡선을 작성하고 색소 2호 알곡의 안토시아닌 색소 함량을 정량하였다.

Table 2. HPLC-MS/MS analytical condition of anthocyanins

Classification	Condition
Instrument	Nano Space SI-2 (Shiseido, Japan) TSQ Quantum ULTRA (Thermo Scientific, USA)
Column	Unison US-C_{18} (100 × 2 mm, 3 μm)
Column temp ºC	35
Mobile phase	Eluent A: d-water (0.1% trifluoroacetic acid) Eluent B: acetoniltrile
Injection volume	5 μl
Detector	TSQ Quantum triple quadrupole mass
MS Run time	15 min
Experiment Type	SRM
Mode	Positive
Capillary temp (ºC)	350
Vaporizer temp (ºC)	100
Sheath gas pressure (Arb)	45
Aux gas pressure (Arb)	10
Collision gas pressure (m Torr)	1.5
Spray voltage (V)	3500

Gradient table

Time (min)	Flow rate (μL)	%A	%B
initial	250	90	10
2	250	90	10
3	250	85	15
4	250	85	15
6	250	80	20
8	250	10	90
9	250	10	90
10	250	90	10
15	250	90	10

SRM table

Anthocyanin	Parents ion	Product ion	Tube lens
C-3-G	449.350	287.291	138
Pg-3-G	433.330	271.175	116
Pn-3-G	463.350	301.239	109

Results and Discussion

일반성분 분석

색소 2호 알곡의 일반성분 분석 결과는 Table 3과 같다. 색소 2호 알곡 건조시료의 수분함량은 8.84%, 조회분은 1.44%인 것으로 나타났다. Song 등[15]의 연구에서 품종별 재배방법간 옥수수의 조회분은 1.51~1.69% 인 것으로 나

Table 3. General components in kernel 'Saekso 2'

General components (%)	Moisture	Ash	Crude fat	Crude protein
Saekso 2	8.84 ± 0.03[1)]	1.44 ± 0.21	5.46 ± 0.35	10.31 ± 0.14

[1)]Mean ± S.D. (n = 3).

Table 4. Free sugar contents in kernel of 'Seakso 2'

Free sugar (%)	Fructose	Glucose	Sucrose	Maltose
Saekso 2	0.44 ± 0.01[1)]	0.63 ± 0.03	1.00 ± 0.01	0.52 ± 0.01

[1)]Mean ± S.D. (n = 3).

타났으며 Kim 등[16]은 단옥수수의 조회분 함량은 출사 일수가 경과할수록 감소하는 경향이 있다고 보고하였다. 옥수수의 품종 및 재배방법, 수확시기에 따라 조회분의 함량에 다소 차이가 있다고 판단된다. 색소 2호 알곡의 조지방과 조단백 함량은 각각 5.46%, 10.31%인 것으로 나타났다. Jung 등[17]의 연구에서 찰옥수수 교잡종 6종 중 흑점찰의 조지방, 조단백 함량이 각각 5.4%, 11.05%였고, Song 등[15]의 연구에서 관행재배 흑진주찰의 조지방, 조단백 함량이 각각 5.74%, 9.93%로 확인되어 본 연구 결과와 유사한 경향을 보였다.

유리당 분석

색소 2호 알곡의 유리당 함량 측정 결과는 Table 4와 같다. 색소 2호 건조 알곡에 함유되어있는 유리당은 fructose, glucose, maltose 및 sucrose로 확인되었으며 sucrose (1.00%) > glucose (0.63%) > maltose (0.52%) > fructose (0.44%) 순으로 sucrose 함량이 가장 높은 것으로 나타났다. Song 등[15]의 연구에서 재배방법별 흑진주, 일미 및 연농1호 품종의 유리당 성분으로 fructose, glucose, maltose 및 sucrose가 확인되었으며 품종별로 재배방법 간의 유리당 함량에 차이가 있었으나 대체적으로 glucose가 3.47~4.50%로 가장 높았고 sucrose가 0.05~0.33%로 가장 낮은 것으로 보고되었다. Jung 등[17]의 연구에서 찰옥수수 교잡종 6종의 유리당 함량 분석 결과, 찰옥수수 교잡종 6종의 sucrose 함량이 1.1~1.3%로 색소 2호 알곡의 sucrose 함량과 유사하였으나 fructose, glucose 및 maltose 함량은 색소 2호 알곡보다 높은 것으로 나타났다. 이와 같은 유리당 함량의 차이는 옥수수의 품종과 재배환경, 파종 및 수확시기 등의 차이에 따른 결과라 판단된다[16,18].

Kim 등[14]은 파종시기에 따른 단옥수수의 유리당 조성을 비교한 결과, 출사 후 등숙 과정이 진행됨에 따라 유리당의 함량이 감소하는 경향을 보였으며 이 중 sucrose 함량은 전체 유리당의 50% 이상을 차지한다고 보고하였다. 또한, Lee 등[19]의 연구에서 등숙 과정에 따라 fructose 및 glucose의 함량은 감소하고 수확기 이후 옥수수의 주된 유리당 성분은 sucrose인 것으로 확인되었으며, Park 등[20]은 수확 후 옥수수의 저장 온도 및 기간에 따라 유리당 함량의 변화가 있다고 보고하였다. 본 연구에서 색소 2호 알곡의 sucrose함량이 fructose, glucose 및 maltose의 함량보다 높게 나타났는데 이는 수확기 이후 수행된 색소 2호의 건조 및 저장과정 등으로 인하여 시료 내 유리당 함량이 변화되었을 가능성이 있음을 시사하며 추후 수확시기 및 저장과정 등에 따른 색소 2호의 유리당 함량 변화에 관한 연구가 필요하다고 판단된다.

Table 5. Fatty acid compositon of fats in kernel of 'Saekso 2'

Fatty acids		%
saturated	**Palmitic acid (C16:0)**	**13.34 ± 0.90[1)]**
	Margaric acid (C17:0)	0.09 ± 0.01
	Stearic acid (C18:0)	1.94 ± 0.20
	Arachidic acid (C20:0)	0.37 ± 0.10
	Behenic acid (C22:0)	0.15 ± 0.04
	Lignoceric acid (C24:0)	0.20 ± 0.05
unsaturated	Palmitoleic acid (C16:1)	0.16 ± 0.02
	Oleic acid (C18:1)	**31.65 ± 2.02**
	cis-11,14-Eicosadienoic acid (C20:1)	0.17 ± 0.01
Poly-unsaturated	**Linoleic acid (C18:2n-6)**	**50.86 ± 1.50**
	Linolenic acid (C18:3n-3)	1.07 ± 0.05

[1)]Mean ± S.D. (n = 3).

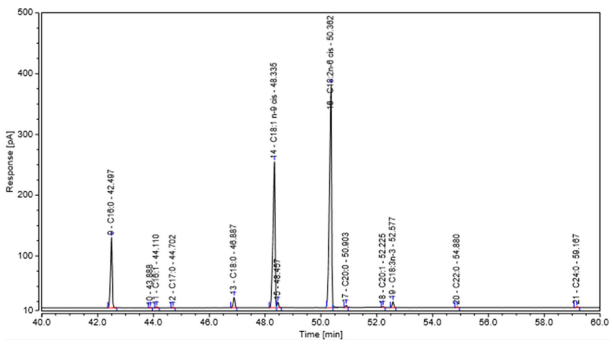

Fig. 1. GC chromatogram of fatty acid methyl-ester extracted from kernel of 'Saekso 2'.

지방산 분석

색소 2호에 함유된 지방산 조성을 분석한 결과는 Table 5와 Fig. 1과 같다. 주요 지방산은 palmitic acid (C16:0), oleic acid (C18:1), linoleic acid (C18:2n-6)이었으며 포화지방산과 불포화 지방산의 비율은 16.09 : 83.91로 linoleic acid가 50.86%로 가장 높게 나타났다. Song 등[15]의 연구에서 재배방법 별 흑진주찰의 포화 지방산과 불포화 지방산은 비율은 약 18 : 82이었고 oleic acid와 linoleic acid 함량이 각각 34.64~34.89%, 45.91~46.05%로 나타났으며 오

메가-3 지방산인 linolenic acid (C18:3n-3)의 함량이 1.05~0.16%로 색소 2호의 지방산 조성과 유사한 경향을 보였다. Lee 등[18]의 연구에서 대학찰 옥수수의 수확시기에 따른 포화 지방산과 불포화 지방산의 비율의 25 : 75이었고 oleic acid가 48.58%로 가장 높게 나타났으며 linoleic acid의 함량은 1.59~2.36%로 색소 2호의 linoleic acid의 함량보다는 현저히 낮은 수치였다. Jellum 등[21]은 옥수수의 지방산 조성은 유전적 영향이 크다고 보고하였는데 색소 2호의 지방산 조성 및 함량의 차이는 옥수수의 유전적 품종에 따른 결과라 판단된다.

식물성 유지는 지방산의 조성 및 함량에 따라 품질이 결정된다[22]. 옥수수유는 oleic acid, linoleic acid와 같은 불포화 지방산의 함량이 높고 토코페롤과 식물성스테롤의 함량이 많다고 알려져 있으며[23], Syväoja 등[24]은 불포화 지방산의 산화를 방지해주는 α-tocopherol의 함량이 34.09 mg/100 g으로 대두유의 2배 가까이 된다고 보고하였다. Seo 등[25]의 연구에서 검정찰옥수수 품종들의 항산화 활성이 우수한 것으로 나타났으며 이는 검정찰옥수수에 함유되어있는 안토시아닌계 색소에 의한 것이라 보고하였다. 검정찰옥수수의 페놀성 화합물 함량 및 총 tocophenol의 함량이 다른 찰옥수수보다 높은 것으로 나타나 옥수수 종실의 색의 유무에 따라 차이가 난다는 것을 알 수 있었다. 본 실험에 사용된 색소 2호도 안토시아닌 색소를 함유한 유색옥수수로 앞서 연구에서와 같이 높은 항산화활성을 가졌을 것이라 추론되며, 본 연구에서 색소 2호의 지방산 조성은 oleic acid, linoleic acid를 포함한 불포화 지방산의 함량이 80% 이상인 것으로 나타나 천연 항산화제를 함유한 식용 유지로서의 활용 가치도 높을 것이라 판단된다.

총 안토시아닌 및 안토시아닌 색소 분석

주로 안토시아닌 색소의 추출용매로는 메탄올이나 에탄올을 사용하고, 추출효과와 안토시아닌의 안전성을 높이기 위해 HCl이나 유기산을 사용하는데, 본 연구에서는 향후 식품으로의 활용도를 높이기 위해 추출용매는 에탄올을 사용하였고, 색소 안정성을 높이기 위하여 citric acid를 선택하였다. 에탄올의 비율은 Li 등[3], Rhee[31], Fuleki과 Francis[32], Lee 등[33]의 연구결과를 참고하여 총 안토시아닌의 함량이 높은 에탄올 함량 구간인 60~80%에서 추출용매 비용 및 농축에 소요되는 경비 등 경제성을 고려하여 에탄올 60%로 결정하였다. 안토시아닌 색소의 추출 시 강산인 HCl을 사용할 경우, 안토시아닌 색소와 금속이온 또는 co-pigment 등과의 결합을 파괴시켜 안정성을 저하시키는 효과가 있다는 보고와 Lee 등[33]의 연구결과인 자색고구마의 안토시아닌 색소 추출 시 citric acid의 비율별 총 안토시아닌 함량 변화 및 Rhee[31]의 연구결과인 자색 옥수수의 안토시아닌 색소 추출 및 분석결과를 참고하여 citric acid를 선택하였고, 최종 1% citric acid를 포함한 60% 에탄올을 추출용매로 사용하였다.

Table 6. Anthocyanin contents in kernel of 'Saekso 2'

	Anthocyanin contents (mg/100 g)			
Saekso 2	Total anthocyanin	C-3-G	Pg-3-G	Pn-3-G
	242.69 ± 0.16[1)]	29.96 ± 0.18	2.35 ± 1.05	0.50 ± 2.01

[1)]Mean ± S.D. (n = 3).

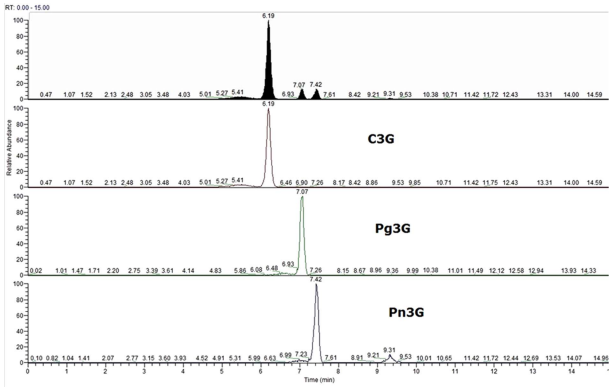

Fig. 2. LC/MS/MS chromatogram of anthocyanin contents extracted from kernel of 'Saekso 2'.

색소 2호 알곡을 1% citric acid 가 포함된 60% 에탄올로 추출 후 총 안토시아닌 및 색소 함량을 분석한 결과는 Table 6과 같다. 본 연구에서 C-3-G를 표준물질로 하여 정량한 색소 2호 알곡의 총 안토시아닌 함량은 약 2.43 mg/g이었다. 색소 2호 알곡 추출물의 안토시아닌 색소의 구성 및 함량을 확인하기 위하여 HPLC-MS/MS로 동시분석하고 표준물질과 비교한 결과, 색소 2호 알곡에 함유된 주요 안토시아닌 색소는 C-3_G, Pg-3-G, Pn-3-g인 것으로 확인되었다(Fig. 2). HPLC-MS/MS에서 확인된 C-3-G의 molecular ion은 m/z 449이었고 Pg-3-G 및 Pn-3-G의 molecular ion은 각각 m/z 433, 463이었다. 각 색소화합물의 MS/MS spectra에서 확인된 fragment ion은 C-3-G가 m/z 287이었고, Pg-3-G 및 Pn-3-G는 m/z 271, 301인 것으로 나타났다.

Li 등[3]의 자색옥수수의 부위별 안토시아닌 함량분석에 관한 연구에서 자색옥수수의 포엽(husk), 속대(cob), 잎(leaf)에서 C-3-G를 포함한 10종의 안토시아닌 색소가 확인되었으며, Yang 등[29]의 연구에서 온도 및 시간, 추출용매 비율의 조건에 따른 자색옥수수 추출물에서 C-3-G, Pg-3-G, Pn-3-G가 분리 및 동정되었다. 또한 자색옥수수 속대의 1% citric acid를 포함한 60% 에탄올 추출물에서 C-3-G, Pg-3-G, Pn-3-G 등을 포함한 9개의 안토시아닌 색소가 확인되었다[30]. 국내의 연구에 따르면 자색옥수수 포엽 추출물의 안토시아닌 색소 중 C-3-G의 상대적 함량이 40%이상을 차지하며, 자색옥수수로부터 추출된 색소는 우수한 항산화, 항당뇨 및 항비만 활성을 나타낸다고 보고되었다[31]. 색소 2호는 알곡뿐만 아니라 포엽 및 속대도 자색을 띄는 품종으로 색소 2호는 알곡이외의 다른 부위에도 다량의

안토시아닌 색소가 집적되었을 것이라 추론되며 천연색소를 함유한 기능성 식품소재로의 활용가치가 높을 것이라 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 농촌진흥청에서 시행한 어젠다 과제인 지역 농산물의 지질, 콜레스테롤 지방산 DB 구축(과제번호: PJ01085003)의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

국문요약

본 연구는 흑자색 알곡 품종으로 등록된 색소 2호 옥수수 알곡의 일반성분 및 색소 함량을 분석하여 기초자료로 제공하고자 수행되었다. 색소 2호 알곡의 일반성분 분석 결과, 수분, 조회분, 조지방, 조단백질은 각각 8.84%, 1.44%, 5.46%, 10.31%이었다. 색소 2호 알곡의 유리당 성분으로 fructose, glucose, maltose 및 sucrose가 검출되었으며, 함량은 sucrose (1.00%) > glucose (0.63%) > maltose (0.52%) > fructose (0.44%) 순이었다. 색소 2호 알곡의 지방산 분석 결과 총 11종의 지방산이 검출되었으며 포화 지방산과 불포화 지방산의 비율은 16.09 : 83.91로 linoleic acid가 50.86%로 가장 높게 나타났다. 색소 2호 알곡 추출물의 총 안토시아닌 함량은 0.24%였고, 알곡 추출물을 HPLC-MS/MS로 분석한 결과 색소 2호 알곡에 함유된 안토시아닌 색소는 C-3-G, Pg-3-G, Pn-3-G인 것으로 확인되었다.

References

1. Yu M. H., Kim E. O., Choi S. W.: Quantitative change of hydroxycinnamic acid derivatives and anthocyanin in corn (*Zea may* L.) according to cultivars and heat processes. *J. Korean Soc. Food. Sci. Nutr.,* **39**, 843-852 (2010).
2. Li C. Y.: Antioxidant effect of anthocyanins from purple corn and its application to food. MS thesis, Kangwon National University, Korea (2008).
3. Li C. Y., Kim H. W., Won S. R., Min H. K., Park K. J., Park J. Y., Ahn M. S., Rhee H. I.: Corn husk as a potential source of anthocyanins. *J. Agric. Food Chem*., **56**, 11413-11416 (2008).
4. Kim S. L., Kim E. H., Son Y. K., Song J. C., Hwang J. J., Hur H. S.: Identification of anthocyanin pigments in black waxy corn kernels. *Korean J. Breed.*, **31**, 408-415 (1999).
5. Mazza g., Miniati E.: Introduction. in anthocyanin in fruits, vegetables and grains. Boca Raton, FL: CRC Press (Chapter 1). pp. 1-28 (1993).
6. Coe Jr E. H., Neuffer M. G., Hoisington D. A.: The genetics of corn. Spague GF and Dudley JW (eds). Corn and corn improvement (3rd ed). pp. 83-258 (1988).
7. Wienand U.: Anthocyanin biosynthesis in maize: a model system to study gene regulation. Proceedings of the 2nd Korea-Germany Joint Symposium in Plant Biotechnology. pp. 57-65 (1994).
8. Kim S. L., Hwang J. J., Song J., Song J. C., Jung K. H.: Extraction, purification and quantification of anthocyanins in colored rice, black soy bean and black xaxy corn. *Korean J. Breed,* **32**, 146-152 (2000).
9. Kim J. T., Son Y. B., Lee J. S., Baek S. B., Woo K. S., Jung G. H., Kim M. J., Jeong K. H., Kwon. Y. U.: Effects of particle size on antioxidant activity and cytotoxicity in purple corn seed powder. *Korean J. Crop. Sci*., **57**, 353-358 (2012).
10. Lee J. S., Son B. M., Kim J. T., Ku J. H., Han O. K., Baek S. B., Moon J. K., Hwang J. J., Kwon Y. U.: Change of total anthocyanin contents and antioxidant activities of purple waxy corn inbred lines and hybrids during grain filling. *Korean J. Breed Sci.*, **44**, 290-300 (2012).
11. Korea Foods Industry Association.: Food Code, Seoul, Korea, pp. 301-316 (2008).
12. Korea Foods Industry Association.: Food Code, Seoul, Korea, pp. 34 (2012).
13. Oh H. J., Jeon S. B., Kang H. Y., Yang Y. J., Kim S. C., Lim S. B.: Chemical composition and antioxidative activity of Kiwifruit in different cultivars and maturity. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*., **40**, 343-349 (2011).
14. Korea Foods Industry Association.: Food Code(II), Seoul, Korea, pp. 40-49 (2012).
15. Song E. M., Kim H. Y., Lee S. H., Woo S. H., Kim H. S., Kyung K. S., Lee J. S., Jeong H. S.: Chemical components and quality characteristics of waxy corns cultured by conventional and environmentally-friendly methods. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **40**, 962-968 (2011).
16. Kim M. J., Park H. J., Kim S. L., Jung G. H., Kim J. T., Shin S. H., Kwon Y. U., Chung I. M.: Changes in the physicochemical characteristics of sweet corn kernels during grain filling stage with different sowing date. *Korean J. Crop Sci*., **59**, 445-456 (2014).
17. Jung T. W., Kim S. L., Moon H. G., Son B. Y., Kim S. J., Kim S. K.: Major characteristics related to eating quality in waxy corn hybrid. *Korean J. Crop Sci*., **50**, 152-160 (2005).
18. Lee S. H., Hwang I. G., Kim H. Y., Lee H. K., Lee S. H., Woo S. H., Lee J. S., Jeong H. S.: Physicochemical property and antioxidant activity of *Daehak* waxy corns with different harvest times. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*., **39**, 719-724 (2010).
19. Lee S. S., Kim T. J., Park J. S.: Sugars, soluble solids and flavor as influenced by maturity of sweet corn. *Korean J. Crop Sci*., **32**, 86-91 (1987).
20. Park S. U., Cha S. W., Son Y. H., Son Y. K.: Change of sugar content by different storage durations in sweet corn and super sweet corn. *Korean J. Crop Sci*., **39**, 79-84 (1992).
21. Jellum M. D., Marion I. J.: Factors affecting oil content and oil composition of corn grain. *Crop Sci*., **6**, 41-42 (1966).
22. Seo Y. H., Kim I. J., Yie A. S., Rhee H. I., Min H. K.: Genetic analysis of fatty acid composition in waxy corn. *Korean J. Breed*, **31**, 63-69 (1999).
23. Son J. Y.: Edible fats and oils. Jinro publeshing Co., Seoul, Korea, pp. 44 (2011).

24. Syväoja E. L., Piiroren V., Varo P., Koivistoinen P., Salminen K.: Tocopherols and tocotrienols in finish foods: oils and fats. *J. Am. Oil Chem. Soc*., **63**, 328-329 (1986).
25. Seo Y. H., Kim I. J., Yio A. S., Min H. K.: 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 (1999).
26. Kim S. Y., Ko K. O., Lee Y. S., Kim H. S., Kim Y. H.: Extraction efficiency and stabillity of anthocyanin pigment in blac soybean seed coat. *Korean J. Crop Sci.,* **53**, 84-88 (2008).
27. Choung M. G., Hwang Y. S., Lee H. J., Choi S. S. N., Lim J. D., Kang S. T., Han W. Y., Baek I. Y., Kim H. K.: Optimal extraction condition of anthocyanins in soybean (*Glycine max*) with black seed coats. *Korean J. Crop Sci*., **53**, 110-117 (2008).
28. Lee H. J., Jang J. S., Chio E. Y., Kim Y. H.: Anthocyanin contents and color stability in black rice according to different extract conditions and selected stabilizers. *Korean J. Food & Nurt.,* **21**, 127-134 (2008).
29. Yang Z., Chen Z., Yuan S., Zhai W., Piao X., Piao X.: Extraction and identification of anthocyanin from purple corn(*Zea mays* L.). I*nternational Journal of Food Science and Technology*, **44**, 2485-2492 (2009).
30. Pascual-Teresa S., Santos-Buelga C., Rivas-Gonzalo J. C.: LC-MS analysis of anthocyanins from purple corn cob. *J. Sci. Food Agric*., **82**, 1003-1006 (2002).
31. Rhee H. I.: Development of high anthocyanin corn cultivar. Rural Development Administraton Report, pp. 20-49 (2008).
32. Fuleki, T., Francis F. J.: Quantitative methods for anthocyanins. 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. *J. Food Sci*., **33**, 72-77 (1968).
33. Lee J. W., Lee H. H., Rhim J. W., Jo J. S.: Determination of the conditions for anthocyanin extraction from purple-fleshed sweet potato. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*., **29**, 790-795 (2000).