

도정 유무에 따른 제주산 보리의 항산화 활성 비교

강유리¹ · 김현정^{1,*}

¹제주대학교 식품생명공학과

Comparison of antioxidant activities of pearled and wholegrain barley harvested in Jeju

Yuri Kang¹ and Hyun Jung Kim^{1,*}

¹Department of Food Bioengineering, Jeju National University

Abstract Barley contains health-beneficial compounds, such as phenolic acids, flavonoids, lignans, and tocopherols. The antioxidant activities of pearled and wholegrain hull-less, premature, and black barley harvested in Jeju were investigated by measuring total phenolic content (TPC), total flavonoid content (TFC), phenolic compounds, tocopherols (T), and tocotrienols (T3), along with their *in vitro* antioxidant activities. Consequently, TPC and TFC in wholegrain barley groups were higher than those in pearled barley. Gallic acid (1.55-2.98 µg/g) and protocatechuic acid (0.67-2.84 µg/g) were the predominant phenolic compounds in barley. Total T and T3 concentrations of wholegrain barley groups were significantly higher than those of pearled barley ($p < 0.05$). Except for the metal chelating effect and reducing power, the *in vitro* antioxidant activities of wholegrain barley were significantly higher than those of pearled barley. These results indicate that wholegrain Jeju barley can be used as a natural antioxidant source in the food industry.

Keywords: Jeju barley, wholegrain barley, pearled barley, phenolics, antioxidant activity

서 론

경제성장에 따른 소득 향상으로 생활 수준 및 식생활이 서구화되어 비만, 암, 심혈관질환 등 다양한 질병 발생이 증가하고 있다(Lee 등, 2016). 이러한 질환은 산화적 스트레스를 유발시키는 활성산소종(reactive oxygen species, ROS) 생성에 의해 야기되므로 생체 내에서 과도하게 생성되는 ROS를 억제하기 위한 항산화 물질의 연구가 활발하게 진행되고 있다(Eo 등, 2020; Lee 등, 2016). 뿐만 아니라, 현재 식품에서 주로 사용하고 있는 합성 항산화제는 독성, 발암성 등 안전성 문제로 인해 사용이 꺼려지고 있어 천연 소재로부터 안전한 항산화 물질을 추출·탐색하는 연구가 활발하다(Jeong 등, 2020). 현미, 유색미, 보리 등의 잡곡에는 비타민, 무기질, 식이섬유가 백미에 비해 2-3배 가량 많아, 영양학적으로 우수할 뿐 아니라, 다양한 생리활성 물질을 가지고 있어 우수한 항산화 활성을 나타낸다(Kang과 Cho, 2016). 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(Kang과 Song, 2016). 특히 보리를 이용한 기능성 보리밥 또는 보리 가공품 등의 수요가 꾸준히 증가하고 있어(Kim 등, 2020), 양곡별 1인당 연간 소비량이 1969년 47.3 kg에서 1978년 18.1 kg

으로 급격하게 줄어들었던 보리의 소비량이 2014년부터 다시 증가하는 것으로 보고되었다(KOSTAT, 2020). 또한, 2018년과 비교하여 1인당 연간 쌀 소비량은 2019년 3.0% 감소된 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 소비되는 세계 4대 곡물 중 하나로(Gong, 2019) 전분 65-68%, 단백질 10-17%, β -glucan 4-9% 등의 영양성분을 함유하고 있으며(Baik 등, 2008), 쌀보다 식이섬유 함량이 10배 높고 단백질과 비타민 B₁과 B₂ 함량이 더 많은 것으로 보고되었다(Kang과 Song, 2016). 또한, 보리에는 수용성 식이섬유와 불용성 식이섬유의 비율이 균형적이고(Kang과 Song, 2016), 생리활성 물질인 phenolic acids, flavonoids, lignans, tocopherols, tocotrienols 등을 많이 함유하고 있는 것으로 알려져 있다(Do 등, 2015; Gong, 2019). 보리는 성숙 후 껍질이 알곡과 분리되지 않는 겉보리(hulled barley)와 껍질이 알곡과 잘 분리되는 쌀보리(hull-less barley)로 나눌 수 있는데 겉보리는 주로 양조산업과 맥아용으로, 쌀보리는 식품용으로 사용된다(Kim 등, 2013). 청보리는 보리 수확 15일 전에 수확한 것으로 일반 보리에 비해 chlorophyll 함량이 높고(Kim과 Kim, 2015), 유색보리는 anthocyanin 색소와 phenolic acids 및 flavonoids 함량이 높은 것으로 알려져 있다(Park 등, 2011). 보리 등 잡곡의 과피, 종피 및 호분층에 해당하는 겨에는 기능성 성분으로 알려진 phenolic acids 및 anthocyanins와 같은 다양한 flavonoids가 분포하고 있으며(Choi 등, 2018), 도정률이 높아짐에 따라 잡곡에 함유된 phenolic acids 및 flavonoids 등의 기능성 성분 함량 및 항산화 활성이 감소된다(Kim 등, 2016; Kong 등, 2008; Lee 등, 2017). 도정하지 않은 곡류는 항산화제의 좋은 공

*Corresponding author: Hyun Jung Kim, Department of Food Bioengineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea
Tel: +82-64-754-3614
Fax: +82-64-755-3601
E-mail: hyunjkim@jejunu.ac.kr
Received March 22, 2021; revised May 3, 2021;
accepted May 12, 2021

급원이나 일반적으로 관능적 이유로 보리는 도정하여 섭취하고 있다(Lee 등, 2018). 보리는 논 토양이 부족한 제주지역에서 밭농사의 주요 농작물로 재배되고 있지만 제주산 쌀보리의 도정 유무에 따른 항산화 성분 및 활성에 대한 연구가 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 제주산 쌀보리인 일반보리, 청보리, 흑보리의 도정 유무에 따른 항산화 성분 및 활성을 측정하여 비교하고 식품 산업에 사용 가능한 천연 항산화제로서의 활용 가능성을 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 보리는 일반보리(hull-less barley), 청보리(premature barley), 흑보리(black barley)로 제주특별자치도에서 재배된 쌀보리를 도정하지 않은 것(wholegrain)과 도정한 것(pearled barley)으로 각각 구입하였다(Jeju, Korea). 구입한 보리는 실험용 분쇄기(MF10, Ika-Werke GMBH & Co., Staufen, Germany)를 사용하여 60 mesh 이하로 분쇄한 후 시료로 사용하였다. 실험에 사용한 Folin-Ciocalteu's 시약, gallic acid, quercetin, phenolic acid 표준물질, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH), 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS), iron (II) chloride (FeCl₂), 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 Co. (St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였고, L-ascorbic acid는 Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd. (Siheung, Korea), superoxide dismutase (SOD) kit-WST는 Dojindo (Munich, Germany)에서 구입하였다. 이 외에 사용된 추출용매 및 시약은 분석용 및 HPLC 등급을 사용하였다.

쌀보리 추출물의 제조

제주산 쌀보리의 항산화 활성 및 페놀성 화합물 분석을 위해 추출물을 제조하여 실험에 사용하였다. 분쇄된 보리에 80% 에탄올을 가하여(3% w/w) 80°C에서 3시간 동안 추출한 후에 filter paper (No. 2, Whatman, GE Healthcare Life Science, Buckinghamshire, UK)를 이용하여 여과하였다. 여과액을 원심분리기(416, Labogene, Seoul, Korea)를 이용하여 2,700×g에서 15분간 원심분리를 진행한 후 상층액을 -18°C 냉동고(IBK-500F, Infobiotech, Daejeon, Korea)에 저장하며 실험에 사용하였다.

총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량

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

총 플라보노이드 함량 측정은 Yi 등(2014)의 방법을 응용하여 측정하였다. 보리 추출물 200 µL에 에탄올 800 µL와 5% NaNO₂ 60 µL를 가한 후 혼합하여 실온에서 5분간 반응시켰다. 반응시킨 시료에 10% AlCl₃ 60 µL 첨가하여 혼합하고 다시 실온에서 5분

간 반응시킨 후, 1 M NaOH 400 µL를 첨가하여 1분간 상온에서 반응시켰다. 그 후 증류수 500 µL 첨가하여 균질화하고 분광광도계(Mecasys Co.)를 이용하여 415 nm에서 흡광도를 측정하였다. Quercetin을 표준물질로 하여 검량곡선을 작성한 후 총 플라보노이드 함량을 µg quercetin equivalents (QE)/g으로 나타내었다.

HPLC를 이용한 페놀성 화합물 분석

제주산 쌀보리 80% 에탄올 추출물의 페놀성 화합물 분석을 위해 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 역상 Pursuit XR C18 column (250×4.6 mm, i.d. 5 µm; Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)을 사용하였다. 분석 조건으로는 컬럼 온도는 27°C, 유속은 1.0 mL/min이고 시료 주입량은 20 µL이었다. 이동상은 용매 A (0.1% formic acid in water)와 용매 B (acetonitrile)를 사용하였으며, 용매 구배는 0분(A/B=100:0, v/v), 1분(80:20, v/v), 1-8분(40:60, v/v), 8-12분(80:20, v/v)으로 하여 분석하였다. DAD의 파장은 270, 324 및 373 nm를 이용하였고, 페놀 화합물의 표준물질(gallic acid, protocatechuic acid, catechin, vanillic acid, chlorogenic acid, caffeic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, quercetin; Sigma-Aldrich Co.)은 1.5625, 3.125, 6.25, 12.5, 25, 50 µg/mL 농도로 만들어 검량선을 작성하여 정량하였고, 표준 스펙트럼과 overlay 및 머무름 시간을 확인하여 식별하였다.

HPLC를 이용한 tocopherols 및 tocotrienols 분석

쌀보리에 함유되어 있는 항산화 성분인 tocopherols과 tocotrienols은 HPLC를 이용하여 분석하였다. 제주산 쌀보리 80% 에탄올 추출물 2 mL를 취하여 질소가스로 2배 농축하고 1 mL의 *n*-hexane을 이용하여 재용해시킨 다음 0.45 µm의 PTFE syringe filter (Whatman)로 여과하여 HPLC로 분석하였다. HPLC 장치로는 Infinity 1260 II (Agilent Technologies)와 fluorescence detector (FLD)를 사용하였으며, 분석 컬럼은 Lichrosphere® Diol 100 column (250×4.0 mm, i.d. 5 µm)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/min이고 시료 주입량은 20 µL이었다. 검출기의 파장은 흡수 파장 290 nm, 방출 파장 320 nm를 이용하였다. 비타민 E 활성의 단위인 α-TE (tocopherol equivalent)를 구하는 식은 다음과 같으며 γ-tocotrienol과 δ-tocotrienol은 생리활성이 밝혀지지 않아 포함하지 않았다(Choi 등, 2018).

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

where, T: tocopherol (µg/g) and T3: tocotrienol (µg/g)

In vitro 항산화 활성 측정

도정 유무에 따른 제주산 쌀보리 추출물의 *in vitro* 항산화 활성은 DPPH free radical 소거 활성, ABTS⁺ radical 소거 활성, superoxide dismutase 활성, hydrogen peroxide 소거 활성, 금속 킬레이팅 활성 및 환원력을 다음과 같이 측정하였다. 금속이온 제

거능을 제외한 항산화 활성 결과의 양성 대조군으로는 예비실험 결과에 따라 L-ascorbic acid를 0.5 mg/mL 농도로 측정하여 값을 비교하였다.

DPPH radical 소거 활성은 Lee 등(2020)의 방법을 이용하여 측정하였다. 1 mM DPPH 시약 140 μ L에 제주산 쌀보리 80% 에탄올 추출물 70 μ L를 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. DPPH radical 소거 활성은 blank 흡광도와 시료 흡광도를 이용하여 백분율로 계산하였다.

ABTS⁺ radical 소거 활성은 Sung 등(2018)의 방법을 응용하여 다음과 같이 측정하였다. 7 mM ABTS와 2.45 mM potassium persulfate (Sigma-Aldrich Co.)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% 에탄올 추출물 20 μ L를 혼합하여 실온에서 6분 동안 반응시키고 microplate reader (BioTek Instruments)를 이용하여 734 nm에서 흡광도를 측정하였다. 시료의 ABTS⁺ radical 소거 활성은 Blank와 시료의 흡광도를 이용하여 백분율로 계산하여 나타내었다.

Superoxide dismutase (SOD) 활성은 SOD Assay kit-WST (Dojindo)를 사용하여 측정하였다. 시료 well과 blank2 well에 각각 시료 20 μ L를, blank1 well과 blank3 well에는 시료를 대신하여 증류수 20 μ L를 넣고 모든 well에 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 L를 넣어 완전히 혼합하여 37°C에서 20분 반응시킨 후 microplate reader (BioTek Instruments)를 이용하여 450 nm에서 흡광도를 측정하였다.

Hydrogen peroxide 소거 활성은 Heo 등(2005)의 방법을 변형하여 측정하였다. 실험에 사용한 제주산 쌀보리 80% 에탄올 추출물 시료는 증류수에 10배 희석하여 시료로 사용하였다. 증류수에 희석한 시료 100 μ L에 10 mM H₂O₂ 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/mg peroxidase 40 μ L를 넣고 혼합하여 37°C에서 다시 반응시키고 microplate reader (BioTek Instruments)를 이용하여 405 nm에서 흡광도를 측정하였다.

금속이온 제거능(metal chelating)은 Lee 등(2010)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 ferrozine

을 첨가하고 암소에서 10분 반응시켜준 후 반응액을 562 nm에서 microplate reader (BioTek instruments)를 사용하여 흡광도를 측정하였으며, control은 시료를, blank에는 0.25 mM ferrozine을 대신하여 각각 증류수 100 μ L를 사용하였다. 금속이온 제거능의 양성 대조군은 ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)를 사용하였다.

환원력(reducing power) 측정은 Farvin 과 Jacobsen (2013)의 방법을 응용하여 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 균질화 시키고, 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 측정하였다.

통계분석

통계처리는 SPSS 23.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 시료 간 유의성 분석을 위해 ANOVA를 실시하였으며, Duncan's multiple range test로 유의성이 있는 경우 사후 검정하였다 ($p < 0.05$). 항산화 성분 및 활성 간의 상관관계를 조사하기 위해 SPSS 23.0을 이용하여 Pearson's correlation을 실시하였다.

결과 및 고찰

총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량

제주산 쌀보리 추출물의 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량 분석 결과는 Table 1과 같다. 도정하지 않은 쌀보리(wholegrain)에서의 총 폴리페놀 함량은 일반보리(hull-less), 흑보리(black), 청보리(premature; 149.90, 147.10, 139.99 μ g GAE/g) 순이었고, 도정한 보리(pearled)에서는 흑보리, 일반보리, 청보리(125.45, 116.41, 91.14 μ g GAE/g) 순으로 나타났다. 도정한 보리가 도정하지 않은 보리에 비해 총 폴리페놀 함량이 낮았으며($p < 0.05$), 도정에 관계없이 청보리가 일반보리와 흑보리 보다 총 폴리페놀 함량이 낮은 것으로 확인되었다($p < 0.05$). 도정하지 않은 쌀보리에서의 총 플라보노이드 함량은 일반보리와 청보리가 1.01 μ g QE/g으로, 흑보리(0.89 μ g QE/g)에 비해 높게 나타났고, 도정한 쌀보리의 총 플라보노이드 함량은 0.50-0.54 μ g QE/g의 범위로 나타났다. 전반적으로 제주산 쌀보리의 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량은 도정 후 감소하였다. Kim 등(2016)은 보리 도정 후 총 폴리페놀 함량이 약 47-66%, 총 플라보노이드 함량은 약 30-41%로 감소하였다고 보고하여 본 연구결과와 유사한 경향을 나타내었다. 일반적으로 곡류의 폴리페놀은 외부층인 과피, 종피 및 호분

Table 1. Total phenolic content and total flavonoid content of wholegrain and pearled Jeju barley ethanol extracts

Jeju barley		Total phenolic content (μ g GAE/g)	Total flavonoid content (μ g QE/g)
Wholegrain	Hull-less	149.90±6.52 ^a	1.01±0.01 ^a
	Premature	139.99±3.66 ^b	1.01±0.02 ^b
	Black	147.10±6.41 ^{ab}	0.89±0.01 ^b
Pearled	Hull-less	116.41±3.86 ^c	0.50±0.01 ^d
	Premature	91.14±5.40 ^d	0.52±0.01 ^{cd}
	Black	125.45±5.28 ^c	0.54±0.02 ^c

¹Each value is expressed as mean±standard deviation.

²Means with different letters (a-d) in the same column are significantly different ($p < 0.05$).

Table 2. Phenolic compounds (µg/g) of wholegrain and pearled Jeju barely ethanol extracts

Jeju barley		Phenolic compounds (µg/g)								
		Gallic acid	Protocatechuic acid	Catechin	Vanillic acid	Chlorogenic acid	Caffeic acid	<i>p</i> -Coumaric acid	Ferulic acid	Quercetin
Whole grain	Hull-less	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	-
	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	-
Pearled	Hull-less	1.55±0.11 ^d	1.79±0.10 ^c	-	0.16±0.01 ^c	-	-	-	0.15±0.01 ^b	-
	Premature	2.05±0.08 ^c	0.67±0.02 ^c	-	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 expressed as mean±standard deviation.

²⁾Means with different letters (a-d) in the same column are significantly different (*p*<0.05).

³⁾ -: Not detected.

Table 3. Tocopherols and tocotrienols of wholegrain and pearled Jeju barely ethanol extracts

Jeju barley		Tocopherols and tocotrienols (T and T3, µg/g)								
		α-T ¹⁾	β-T	δ-T	α-T3	β-T3	γ-T3	δ-T3	Total	α-TE ¹⁾
Whole grain	Hull-less	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
	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
Pearled	Hull-less	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
	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⁾α-TE means α-tocopherol equivalent.

²⁾Each value is expressed as mean±standard deviation.

³⁾Means with different letters (a-f) in the same column are significantly different (*p*<0.05).

층에 많이 분포하고 있기 때문에(Choi 등, 2018) 본 연구에서도 도정하지 않은 제주산 쌀보리의 총 폴리페놀과 총 플라보노이드 함량이 도정한 것보다 높게 나타난 것으로 판단된다.

페놀성 화합물

HPLC로 분석한 제주산 쌀보리 추출물 중 개별 페놀성 화합물의 함량은 Table 2와 같다. 제주산 쌀보리 추출물에서 검출된 페놀성 화합물은 gallic acid, protocatechuic acid, vanillic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid로 나타났으며, 도정하지 않은 흑보리와 도정한 일반보리에서는 *p*-coumaric acid는 검출되지 않았다. 검출된 5종의 화합물 중 제주산 쌀보리 추출물의 주요 페놀성 화합물은 gallic acid와 protocatechuic acid였으며, *p*-coumaric acid (0.01-0.02 µg/g)와 ferulic acid (0.15-0.23 µg/g)는 미량 검출되었다. 제주산 쌀보리 추출물에서 gallic acid는 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 쌀보리에서도 0.16, 0.14, 0.11 µg/g으로 검출되었다(*p*<0.05). 검출된 페놀성 화합물의 총 함량은 전반적으로 도정하지 않은 쌀보리에서 높게 검출되었으나, 흑보리의 경우에는 도정한 흑보리에서 총 페놀성 화합물의 함량이 높게 나타남을 확인하였다. 이전 연구들에 의하면, 보리의 겨와 배유에 주로 ferulic, *p*-coumaric, gallic, vanillic,

caffeic, protocatechuic, chlorogenic 및 *p*-hydroxybenzoic acid와 같은 페놀성 화합물이 함유되어 있는 것으로 보고된(Abdel-Aal 등, 2012) 반면에 López-Perea 등(2019)의 연구에서는 보리 겨를 80% ethanol로 추출하여 페놀성 화합물을 분석하였을 때 quercetin과 gallic acid가 주로 검출되었다고 보고하였다. 따라서 품종이나 재배 환경에 따라 보리의 개별 페놀성 화합물 조성 및 함량이 달라지는 것으로 판단된다.

Tocopherols 및 tocotrienols 함량

제주산 쌀보리 추출물에 함유된 tocopherols (T) 및 tocotrienols (T3)를 분석하여 Table 3에 나타내었다. 제주산 쌀보리에서는 T보다 T3함량이 높게 나타났고, 도정하지 않은 쌀보리는 γ-T을 제외한 7종의 T 및 T3 isomer가 검출되었다. γ-T은 곡류에서 소량 발견된다고 보고되었으나(Cho, 2010), 제주산 쌀보리에서는 검출되지 않았다. 도정하지 않은 제주산 쌀보리에는 α-T3, γ-T3, δ-T 및 α-T가 주요하게 검출되었으며, 도정하지 않은 흑보리는 일반보리와 청보리에 비하여 γ-T3 함량이 낮게 검출되었다. 도정한 제주산 쌀보리에서는 α-T3, δ-T3 및 γ-T3가 주로 검출되었고, T 중 β-T 함량이 높게 나타났다. 제주산 쌀보리에서는 특히 α-T3 함량이 높은 것으로 나타났고, 그 중 도정하지 않은 쌀보리에서 α-T3 함량은 20.68-33.09 µg/g으로 도정한 쌀보리의 8.93-14.98 µg/g보다 유의적으로 높은 함량이 검출되었다(*p*<0.05). 총 함량을 비교하였을 때 도정하지 않은 쌀보리가 도정한 보리에 비해 높게 나타났다(52.77-73.17, 35.12-41.93 µg/g). Ko 등(2003)의 연구에서도 도정한 보리에서 α-T3의 함량은 5.2 mg/kg으로 미미한 반면,

Table 4. *In vitro* antioxidant activities of wholegrain and pearled Jeju barley ethanol extracts

Jeju barley		<i>In vitro</i> antioxidant activities (%)					
		DPPH radical scavenging activity	ABTS ⁺ radical scavenging activity	Superoxide dismutase activity	H ₂ O ₂ scavenging activity	Fe ²⁺ chelating	Reducing power (Abs. at 700 nm)
Wholegrain	Hull-less	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
	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
Pearled	Hull-less	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
	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
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 expressed as mean±standard deviation.

²⁾Means with different letters (a-e) in the same column are significantly different ($p < 0.05$).

³⁾Ascorbic acid at 0.5 mg/mL was used as a positive control for DPPH, ABTS⁺, SOD, and H₂O₂ scavenging activities and reducing power. EDTA was used as a positive control for Fe²⁺ chelating effect.

도정 부산물인 보리 겨와 외피에서는 각각 57.5, 13.5 mg/kg으로 검출되었다고 보고하여 도정하지 않은 보리에서 높은 T 및 T3 함량을 나타낸 것으로 보인다. Do 등(2015)의 연구 결과에서 도정하지 않은 흰색보리에서 가장 높은 total tocols 함량을 나타내었고, 상대적으로 유색보리에서 함량이 낮게 나타났다고 보고한 바와 같이 본 연구에서 측정된 결과와 같은 경향을 나타내었다. 체내의 비타민 E 생리 활성 정도를 나타내는 α -TE는 도정하지 않은 쌀보리에서 13.26-17.54 μ g α -TE/g의 범위로 도정한 쌀보리의 5.46-8.34 μ g α -TE/g보다 높은 값을 나타내었다. 제주산 쌀보리의 α -TE값의 경향은 총 T 및 T3함량의 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/100 g)은 도정한 보리(0.65-0.87 α -TE/100 g)보다 상대적으로 높게 나타났다고 보고하여 본 연구와 유사한 경향을 나타내었다. 제주산 쌀보리의 T 및 T3는 주로 도정 부산물인 겨 층에 주로 분포하고 있으며, T 및 T3의 기능인 체내 free radical을 소거하고 지질 과산화를 감소시키는 항산화 활성(Sim 등, 2018)과 밀접한 관련이 있을 것으로 생각된다.

In vitro 항산화 활성

제주산 쌀보리의 *in vitro* 항산화 활성 비교를 위해 DPPH free radical 소거능, ABTS⁺ radical 소거능, SOD 활성, 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)의 연구에서도 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 도정하지 않은 다른 쌀보리에 비해 낮은 소거활성을 보였다. 도정한 쌀보리의 ABTS⁺ radical 소거 활성은 일반보리, 청보리, 흑보리에서 47.43, 51.13, 57.19%로 나타났으며, ABTS⁺ radical 소거 활성도 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 쌀보리에서는 ABTS⁺ radical 소거 활성이 DPPH free radical 소거 활성보다 낮게 나타났다. 같은 보리임에도 항산화 활성 측정법에 따라 항산화 활성이 다르게 나타났는데, 이는 DPPH는 음이온 radical, ABTS는 양이온 radical을 생성하는 차이가 있어 기질과 반응 물질의 결합 정도가 다르며, DPPH는 소수성 물질, ABTS는 친수성, 소수성 물질 모두에 적용 가능하다는 점에서 DPPH와 ABTS⁺ radical 소거 활성이 다르게 나타날 수도 있다(Lee 등, 2012). 따라서 제주산 쌀보리에 함유된 다양한 페놀성 화합물이 radical과의 반응이 달라 소거 활성이 다르게 나타나는 것으로 판단되나, 도정하지 않은 제주산 쌀보리가 도정한 쌀보리보다 DPPH와 ABTS⁺ radical 소거 활성이 모두 높게 나타난 것으로 보아 쌀보리 겨에 항산화 성분이 많이 함유되어 있음을 확인할 수 있다.

SOD 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% 활성보다는 다소 낮게 나타났다. 도정한 쌀보리의 경우, 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 주요 공급원으로 작용하며(Zhao 등, 2008), 제주산 쌀보리 추출물의 높은 SOD 활성은 추후 제주산 쌀보리 추출물을 항산화제로 이용할 수 있는 가능성을 보여주었다.

도정하지 않은 쌀보리 추출물의 H₂O₂ (hydrogen peroxide) 소거 활성은 일반보리, 청보리, 흑보리 순으로 나타났으며, 도정한 쌀보리에 비해 높았다. 양성대조군인 ascorbic acid 0.5 mg/mL 농도에서는 91.37%의 높은 H₂O₂ 소거 활성을 보였는데, 제주산 쌀보리 추출물의 경우 10배 희석한 시료를 사용하였으므로 25-34%의 활성은 250-340%로 나타나게 되어 H₂O₂ 소거 활성 또한 SOD 소거 활성과 마찬가지로 활성이 매우 높게 나타난 것으로 판단된다. SOD 반응에 의해 생성된 hydrogen peroxide는 Fenton 반응에 의해서 반응성이 큰 hydroxyl radical로 전환될 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). 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 및 10 µg/mL에서 유의적인 효과가 있음을 보고하였다. 이는 보리 추출물이 hydrogen peroxide에 적은 양으로도 세포 손상에 효과적인 방어를 할 수 있다는 것을 보여준다.

제주산 쌀보리의 금속이온 제거능은 쌀보리 종류에 따른 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 항산화 성분과 자유 radical 제거에 반응하는 성분 간의 반응 기작 차이에서 비롯된 것으로 생각되며(Seo 등, 2008), 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 나타

내었다. 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 할매과 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 제외한 결과에서 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 분포된 항산화 성분으로 인한 결과임을 확인할 수 있다.

제주산 쌀보리의 항산화 물질과 항산화 활성의 상관관계

제주산 쌀보리의 항산화 물질과 항산화 활성 간의 상관관계를 분석한 결과는 Table 5와 Table 6에 나타내었다. 총 폴리페놀(TPC)과 총 플라보노이드(TFC) 함량은 금속이온 제거능을 제외하고 모든 항산화 활성과의 상관관계에서 유의적인 양(+)의 상관관계를 나타내었다. 즉, TPC는 항산화 활성 중 ABTS⁺ 라디칼 소거($r=0.794$)와 SOD ($r=0.758$) 활성과 유의적으로 높은 양의 상관관

Table 5. Pearson correlation coefficient of total phenolic content, total flavonoid content, and *in vitro* antioxidant activities

Factor	TPC	TFC	DPPH	ABTS ⁺	SOD	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	RP
TPC	1	0.749**	0.709**	0.794**	0.758**	0.409**	-0.375**	0.562**
TFC		1	0.899**	0.963**	0.876**	0.583**	-0.097	0.781**
DPPH			1	0.910**	0.806**	0.425**	-0.267	0.662**
ABTS ⁺				1	0.880**	0.588**	-0.281*	0.721**
SOD					1	0.439**	-0.247	0.617**
H ² O ²						1	-0.140	0.468**
Fe ²⁺							1	0.256
RP								1

¹⁾TPC: total phenolic content, TFC: total flavonoid content, DPPH: DPPH free radical scavenging activity, ABTS⁺: ABTS⁺ radical scavenging activity, SOD: superoxide dismutase activity, H₂O₂: hydrogen peroxide scavenging activity, Fe²⁺: metal chelating effect, RP: reducing power
²⁾Significance was determined by Pearson's correlation coefficient and * and ** indicated the significance at $p<0.05$ and $p<0.01$.

Table 6. Pearson correlation coefficient of tocopherols and tocotrienols concentrations and *in vitro* antioxidant activities

Factor	T	T3	DPPH	ABTS ⁺	SOD	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	RP
T	1	0.821**	0.892**	0.951**	0.807**	0.742**	-0.244	0.704**
T3		1	0.734**	0.877**	0.704**	0.849**	0.125	0.960**
DPPH			1	0.910**	0.806**	0.425**	-0.267	0.662**
ABTS ⁺				1	0.880**	0.588**	-0.281*	0.721**
SOD					1	0.439**	-0.247	0.617**
H ² O ²						1	-0.014	0.468**
Fe ²⁺							1	0.256
RP								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, RP: reducing power
²⁾Significance was determined by Pearson's correlation coefficient and * and ** indicated the significance at $p<0.05$ and $p<0.01$.

계를 나타내었으며($p < 0.01$), TFC는 DPPH ($r = 0.899$), ABTS⁺ ($r = 0.963$), SOD ($r = 0.876$)와 유의적으로 높은 양의 상관관계를 나타내었다. 반면 금속이온 제거능은 TPC와 $r = -0.375$ 로 유의적인 상관관계를 나타내었으나($p < 0.01$), TFC는 $r = -0.097$ 로 유의적인 상관관계가 없는 것으로 확인되었다. 따라서 TPC와 TFC는 *in vitro* 항산화 활성이 유의적으로 높은 양의 상관관계를 나타냈다는 이전의 연구 결과와 일치하였다(Beak 등, 2017; Lee 등, 2017).

제주산 쌀보리의 tocopherols (T)와 tocotrienols (T3) 및 *in vitro* 항산화 활성과의 상관관계를 분석한 결과(Table 6), T는 DPPH ($r = 0.892$), ABTS⁺ ($r = 0.951$), SOD ($r = 0.807$)와 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 ($r = 0.125$)도 이전의 TPC와 TFC 결과와 같이 유의적인 상관관계는 나타나지 않았다. 상관관계를 분석한 결과 T 및 T3 함량과 *in vitro* 항산화 활성과의 상관성이 TPC 및 TFC보다 높은 것을 확인하였다. 따라서 제주산 쌀보리의 항산화 활성에 영향을 주는 항산화 성분은 TPC 및 TFC보다 tocopherols가 영향을 주는 것으로 생각된다.

요 약

본 연구에서는 제주산 쌀보리인 일반보리, 청보리, 흑보리를 이용하여 도정 유무에 따른 항산화 성분과 활성을 비교하였다. 제주산 쌀보리의 항산화 성분인 총 폴리페놀 함량은 도정하지 않은 쌀보리에서 139.99-149.90 µg GAE/g, 도정한 쌀보리는 91.14-125.45 µg GAE/g 범위로 나타나 도정하지 않은 쌀보리에서 보다 높은 총 폴리페놀 함량을 보였다. 또한 총 플라보노이드 함량도 도정하지 않은 쌀보리(0.89-1.01 µg QE/g)가 도정한 쌀보리(0.50-0.54 µg QE/g)보다 높은 함량을 나타내었다. HPLC로 분석한 제주산 쌀보리의 페놀성 화합물로 gallic, protocatechuic, vanillic, *p*-coumaric 및 ferulic acid가 주로 검출되었으며, 도정하지 않은 흑보리와 도정한 일반보리에서는 *p*-coumaric acid는 검출되지 않았다. Tocopherols 및 tocotrienols 분석 결과에서는 8가지 이성체 중 α-T3 함량이 높았고, 도정하지 않은 쌀보리의 α-T3는 20.68-33.09 µg/g으로 도정한 쌀보리 8.93-14.98 µg/g보다 유의적으로 높게 검출되었다. 제주산 쌀보리의 *in vitro* 항산화 활성 결과에서 금속이온 제거능을 제외하고 도정하지 않은 쌀보리가 높은 항산화 활성을 나타내었고, 항산화 활성 중 SOD 소거 활성이 높게 나타내었다. *In vitro* 항산화 활성은 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량에 비해 총 tocopherols 및 tocotrienols 함량에 더 높은 상관관계를 보였다. 따라서 도정하지 않은 제주산 쌀보리에서 높은 항산화 성분 및 활성이 나타나 이를 천연 항산화제로 활용 가능할 것이라 생각된다.

감사의 글

본 논문은 2020학년도 제주대학교 교원성과지원사업에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

Abdel-Aal ESM, Choo TM, Dhillon S, Rabalski I. Free and bound phenolic acids and total phenolics in black, blue, and yellow barley and their contribution to free radical scavenging capacity. *Cereal Chem.* 89: 198-204 (2012)

Baik BK, Ullrich SE. Barley for food: characteristics, improvement,

and renewed interest. *J. Cereal Sci.* 48: 233-242 (2008)

Beak SY, Lee YJ, Jang GY, Kim MY, Oh NS, Lee MJ, Kim HY, Lee JS, Jeong HS. Functional components of barley bran with different particle sizes and cultivars. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 46: 1171-1177 (2017)

Cho SH. Vitamin E: α-tocopherol and the other forms of vitamin E. *J. Nutr. Health.* 43: 304-314 (2010)

Choi ID, Woo KS, Choi HS, Lee SK, Park JY, Chun A, Han SI, Choi DS, Chun JY. Antioxidant properties, β-carotene and vitamin E of different varieties of brown and white rice. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 41: 1259-1267 (2018)

Do TDT, Cozzolino D, Muhlhausler B, Box A, Able AJ. Antioxidant capacity and vitamin E in barley: Effect of genotype and storage. *Food Chem.* 187: 65-74 (2015)

Eo HJ, Kim DS, Kang YG, Kim KO, Park YK, Park GH. Antioxidant and immunoregulatory effects of Korean Rhamnaceae. *J. Plant Biotechnol.* 47: 254-259 (2020)

Farvin KS, Jacobsen C. Phenolic compounds and antioxidant activities of selected species of seaweeds from Danish coast. *Food Chem.* 138: 1670-1681 (2013)

Gong L. Barley. In: Bioactive factors and processing technology for cereal foods. Wang J, Sun B, Tsao R (Eds). Springer, Berlin, Germany, pp. 55-64 (2019)

Ham HM, Woo KS, Lee BW, Park JY, Sim EY, Kim BJ, Lee CW, Kim SJ, Kim WH, Lee JS, Lee YY. Antioxidant compounds and activities of methanolic extracts from oat cultivars. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 44: 1660-1665 (2015)

Heo SJ, Cha SH, Lee KW, Cho SK, Jeon YJ. Antioxidant activities of chlorophyta and phaeophyta from Jeju Island. *Algae* 20: 251-260 (2005)

Jeong GH, Jeong YH, Nam JH, Kim TH. Characterization of antioxidant constituents from perilla cake. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 48: 900-906 (2020)

Kang DS, Cho MG. Antioxidant activities of mixed grains. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 29: 635-642 (2016)

Kang SM, Song SH. Major components and health functionalities of brown rice, germinated brown rice, barley, and buckwheat. *Food Eng. Prog.* 20: 175-182 (2016)

Kim HJ, Kim HJ. Physicochemical characteristics of Jeju barley and extracted β-glucan. *Food Eng. Prog.* 19: 132-138 (2015)

Kim JH, Kim JH, Lee SJ, Hong KW, Kwon YA, Park JC, Kim WJ. Characterization of fermentation kinetics of beer made of Korean 6 row-barley. *Food Eng. Prog.* 17: 1-9 (2013)

Kim KM, Kang CS, Kim YK, Kim KH, Park JH, Yoon YM, Park HH, Jeong HY, Choi CH, Park JH, Kim YJ, Chenog YK. Past and current status, and prospect of winter cereal crops research for food and forage in Korea. *Korean J. Breed. Sci.* 52: 73-92 (2020)

Kim EH, Lee YJ, Jang GY, Kim MY, Yoon NR, Ji YM, Lee MJ, Lee JS, Jeong HS. Functional components of different varieties of barley powder with varying degrees of milling. *Korean J. Food Sci. Technol.* 48: 256-261 (2016)

Ko SN, Kim CJ, Kim H, Kim CT, Chung SH, Tae BS, Kim IH. Tocol levels in milling fractions of some cereal grains and soybean. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80: 585-589 (2003)

Kong SH, Choi YM, Lee SM, Lee JS. Antioxidant compounds and antioxidant activities of the methanolic extracts from milling fractions of black rice. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 37: 815-819 (2008)

KOSTAT. Food grain consumption survey report. Statistics Korea (KOSTAT). Daejeon, Korea. pp. 26-27 (2020)

Lee JW, DO JH, Shim KH. Antioxidant activity of the water soluble browning reaction products isolated from Korean red ginseng. DPPH radical and hydrogen peroxide scavenging. *J. Ginseng Res.* 23: 176-181 (1999)

Lee JH, Kim HJ, Jee YH, Jeon YJ, Kim HJ. Antioxidant potential of *Sargassum horneri* extract against urban particulate matter-induced oxidation. *Food Sci. Biotechnol.* 29: 855-865 (2020)

Lee TH, Kim HJ, Kim YB. Depigmentation activity of barley, unpolished rice, Job's-tear. *J. Korean Med. Ophthalmol. Otolaryngol. Dermatol.* 16: 57-78 (2003)

Lee MJ, Kim SH, Kim HS, Kim HY, Seo WD, Choi SW, Lee KS,

- Jang KC. Production of γ -aminobutyric acid using the Korean hull-less barley bran with glutamate. *Korean J. Crop. Sci.* 63: 35-40 (2018)
- Lee MJ, Kim YK, Lee YY, Kim HS, Choi SK, Lee KS, Seo WD, Kang HJ, Park KD. Physicochemical properties and antioxidant activity of cooked rice added with Korean naked oat (*Avena Sativa* L.). *Food Eng. Prog.* 20: 328-333 (2016)
- Lee KH, Senevirathne M, Ahn CB, Je JY. Biological compounds extracted from codium fragile by enzymatic hydrolysis and their biological activities. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 39: 953-959 (2010)
- Lee SK, Woo KS, Lee HL, Lee JH, Lee BW, Lee YY, Lee BK, Kim SL, Kim HJ. Evaluation of antioxidant and tyrosinase inhibitory activities of barley by cultivars and milling recovery. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 46: 1556-1560 (2017)
- Lee SM, You YH, Kim KM, Park JJ, Jeong CS, Jhon DY, Jun WJ. Antioxidant activities of native Gwangyang *Rubus coreanus* Miq. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 41:327-332 (2012)
- López-Perea P, Guzmán-Ortiz FA, Román-Gutiérrez AD, Castro-Rosas J, Gómez-Aldapa C A, Rodríguez-Marín ML, Torruco-Uco JG. Bioactive compounds and antioxidant activity of wheat bran and barley husk in the extracts with different polarity. *Int. J. Food Prop.* 22: 646-658 (2019)
- Park SM, Choi YM, Kim YH, Ham HM, Jeong HS, Lee JS. Antioxidant content and activity in methanolic extracts from colored barley. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 40: 1043-1047 (2011)
- Park YJ, Sung JH, Choi YM, Kim YH, Kim MH, Jeong HS, Lee JS. Analysis of vitamin E in agricultural processed foods in Korea. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 45: 771-777 (2016)
- Seo SJ, Choi YM, Lee SM, Kong SH, Lee JS. Antioxidant activities and antioxidant compounds of some specialty rices. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 37: 129-135 (2008)
- Sim U, Lee SE, Lee SH, Choi YM, Lee JS. Change in vitamin E and K contents and true retention of cereal and legume by cooking. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 47: 675-681 (2018)
- Sung HM, Seo YS, Yang EJ. Anti-oxidant and anti-inflammatory activities of hot water extract obtained from *Geranium thunbergii* using different extraction temperatures and times. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 47: 1006-1013 (2018)
- Yi MR, Hwang JH, Oh YS, Oh HJ, Lim SB. Quality characteristic and antioxidant activity of Immature *Citrus unshiu* vinegar. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 43: 250-257 (2014)
- Zhao H, Fan W, Dong J, Lu J, Chen J, Shan L, Lin Y, Kong W. Evaluation of antioxidant activities and total phenolic contents of typical malting barley varieties. *Food Chem.* 107: 296-304 (2008)