

페놀성 화합물과 폴리페놀 산화효소가 보리식품의 변색에 미치는 영향과 개선 방향

Implication of Phenolic Compounds and Polyphenol Oxidase to Barley Food Discoloration

백병기*, 박은영¹

Byung-Kee Baik, Eun-Young Park¹

미국 워싱턴주립대학교 작물학과

¹미국 워싱턴주립대학교 식품과학과

Department of Crop & Soil Sciences, Washington State University

¹School of Food Science, Washington State University

1. 서론

보리(*Hordeum vulgare* L.)는 인류 문명의 농업 생산활동과 더불어 재배되어 오고 있는 작물 중의 하나로서 약 10,000년 전에 중동 지역의 Fertile Crescent라는 지역에서 기원되었다고 보고 있다(1). 보리는 다른 곡류 작물보다 다양한 환경에 대한 적응력이 뛰어나며, 특히 건조하거나 염분이나 염기도가 높은 토양에서도 비교적 생육력이 강하다. 전 세계적으로 보리는 옥수수, 밀, 벼, 콩 다음으로 많이 생산되며, 연간 생산량은 2002-2005년 평균 129 백만 톤에 이른다(2). 보리는 다른 곡류처럼 주로 인간의 식량이나 가축 사료로 이용되어 왔지만, 밀이나 벼의 생산 및 섭취 증가와 더불어 보리의 식량 작물로서의 위상은 지속적으로 감소하여 왔다. 현재 생산 되는 보리의 2/3 가량이 사료로, 1/3 가량이 맥주용 맥아생산에, 그리고 2% 이하 만이 식용으로 이용되고 있다.

보편적으로 보리는 식품으로서 많이 이용되지는 않지만, 비교적 수용성 식이섬유인 β -glucans과 tocopherols를 많이 함유하고 있기 때문에 건강식품으로서 높은 소비 잠재력을 가지고 있다. 다양한 임상학적인 연구 결과에 따르면 보리의 β -glucans은 혈중 콜레스테롤(3-5)과 혈당지수(Glycemic Index)(6-8)를 감소시킨다. 또한 보리는 혈중 low density lipoprotein (LDL) 농도를 감소시키며, 산화적 분해과정을 억제하는데 도움이 되는 것으로 알려져 있는 항산화제인 tocopherols과 tocotrienols을 비교적 많이 함유하고 있다(9, 10). 보리는 혈중 콜레스테롤 농도를 낮춤으로써 심혈관계 질환에 대한 효능을 보이며, 혈당지수를 낮추어 당뇨병 환자에게 적합함이 입증되었다. 이와 더불어, 보리 섭취로 얻을 수 있는 건강 기능성 장점은 전체 칼로리의 감소와 증가된 포만감으로 인한 체중 조절 효과이다. 미국 FDA는 최근 혈중 콜레스테롤 농도를 낮추는 보리 β -glucans의 건강기능성 효과를 공식적

*Corresponding author: Byung-Kee Baik
Department of Crop & Soil Sciences, Washington State University
Pullman, WA 99164, USA
Tel: +1-509-335-8230
Fax: +1-509-335-8674
e-mail: bbaik@wsu.edu

으로 인정하였다. 이는 보리를 섭취하는 것에 대한 대중의 관심을 증가시키고, 또한 보리 함유 식품의 개발에 대한 식품 업계의 관심을 불러일으키고 있다.

이란, 모로코, 에티오피아, 핀란드, 잉글랜드, 덴마크, 러시아, 폴란드, 일본, 인도, 티베트, 한국을 포함하는 중앙아시아, 북아프리카, 남, 동부 유럽, 아시아 국가들에서, 역사적으로 보리는 주 식단에 중요한 부분을 차지하여 왔다(11-13). 상대적으로 맛이 좋은 쌀과 밀의 섭취 증가로 인해 보리의 소비가 현저하게 줄어들었음에도 불구하고, 보리는 여전히 모로코와 에티오피아를 포함한 북아프리카와 티베트에서 주요 식용 곡물로서의 역할을 하고 있다(2). 보리를 식품으로서 섭취하기 위해서는 연마기계를 이용하여 겉보리의 외피와 겨층, 쌀보리의 겨층을 제거하는 도정과정을 거치게 된다. 도정된 보리는 야채, 콩, 고기와 함께 보리 수프로 요리되기도 하며, 혹은 쌀과 혼합되어 밥으로 조리되거나, 또는 건조한 상태로 볶거나, 캐서롤(Casseroles)을 만들기 위해서 기름에서 살짝 튀겨진 다음 이용되기도 한다. 도정된 보리는 그대로 또는 볶은 다음 조쇄곡류나 플레이크, 혹은 분말로 일차 가공되고 카샤(Kasha, 동유럽의 전통음식), 아침식사용 시리얼, 포리지(porridges), 짬파(Tsampa, 티베트의 전통 음식), 그리고 다양한 종류의 무발효 빵과 팬케이크와 같은 제품들을 제조하는 데 사용될 수 있다. 도정된 보리는 일반적으로 해머 제분기, 맷돌형 제분기 또는 롤러 제분기를 이용하여 분쇄하여 분말로 만들어진다. 보리 분말은 식품의 품질이나 기호도에 크게 악영향을 미치지 않고 약 20~30%의 비율로 식빵, 토띠라, 쿠키, 국수, 압출성형 스낵 등의 다양한 제품들을 만드는 데 밀가루와 혼합되어 사용될 수 있다.

보리는 식품으로서 이용하기에 적합한 장점을 가지고 있다. 보리의 건강 기능성뿐만 아니라, 전 세계적으로 풍부한 생산량, 유효성, 저렴한 가격, 식품으로써 이용된 긴 역사, 다양한 밀가루 식품들과의 혼용성 등 식품 소재로서 다양한 장점을 지니고 있다. 그럼에도 불구하고, 현재 선진국에서 보리의 식품으로의 사용량은 다른 곡물에 비해서 현저하게 낮다. 보리 식품의 친숙하지 않은 풍미와 기호도를 낮추는 색 뿐 아니라, 밀과 쌀 식품을 선호하는 문화적 식습관 때문에, 보리가 많이 소비되지 않는 것으로 알려져 있다. 색은 식품의 안전성과 품질을 나타내는 척도로 인식되며, 식품에 대한 소비자의 초기 선호도에 상당한 영향을 미친다. 식품이 아무리 좋은 영양성분, 질감,

향을 가졌다고 해도, 바람직하지 못한 색을 보이면 소비자의 관심 받지 못하게 된다. 소비자들은 일반적으로 회색이나 어두운 색 보다는 흰색이나 밝은 색의 곡류식품을 선호한다. 따라서 식품 저장 및 처리 공정 중에 식품의 색이 어두워지거나 갈변화가 일어나는 것은 식품 생산자들에게 큰 걱정거리이다. 식품의 변색은 소비자가 식품의 품질을 의심하게 만들며 구매와 소비를 꺼리게 하는 원인이 되기 때문이다.

곡류식품의 변색은 효소반응이나, 비효소반응을 통해서 일어난다. 효소에 의한 변색은 폴리페놀 산화효소(PPO)에 의해 촉매되는 페놀성 화합물의 산화 및 다른 페놀성 화합물이나 아미노산과의 연속반응에 의해서 일어난다고 알려져 있다. 페놀성 화합물의 중합, 산화를 촉매하는 금속 이온과 Maillard 반응은 비효소적 반응을 통해 변색을 유도한다. PPO 반응성은 아시아 국가들에서 보편되게 소비되는 국수의 변색의 주 원인으로 알려져 있다(14-16). 토띠라뿐 아니라 여러 종류의 무발효 빵의 생산에 있어서도 어두운 색으로의 변색은 심각한 문제가 되고 있다. 듀럼 밀(Durum wheat)은 일반적으로 PPO를 거의 함유하고 있지 않아서 변색이나 검은 점들이 없거나 아주 적은 파스타와 스파게티면의 제조가 가능하게 된다. 다른 곡물에 비해서 보리 낱알은 외피, 종피, 호분층에 많은 페놀성 화합물(phenolic acids, proanthocyanidins, catechins)을 함유하고 있다(17, 18). PPO를 포함한 산화효소들은 보리의 맥아 제조과정이나 양조과정에서 나타나는 갈색화 반응에 관여한다고 보고되었다(17, 19). 폴리페놀과 단백질의 결합 및 침전으로 발생하는 맥주의 혼탁함과 저온 보관 중에 침화되는 이들 침전을 막기 위해서 과학자들은 proanthocyanidin(PA)-free 보리를 개발하였다. PA-free 보리는 주요 페놀릭 화합물인 proanthocyanidins을 함유하지 않으므로 종실 전체 페놀릭 함량이 PA 함유 보리 중에도 비해 훨씬 낮다(20). PA-free 유전자형 보리는 철분이 강화된 보리식품에서도 회색으로의 변색이 거의 일어나지 않았으며(21), 이는 PA-free 보리가 변색이 최소화 되는 보리 식품 생산에 이용될 수 있다는 잠재력을 보여준다.

II. 보리의 페놀성 화합물 함량과 PPO activity의 유전적 다양성 및 보리 식품 변색과의 관계

보리 낱알은 0.2~0.4% 페놀성 화합물을 함유하고 있는

데(22), 보리에서 발견되는 주된 페놀성 화합물은 phenolic acids, proanthocyanidins, catechins이며, 이는 대부분 외피, 종피, 호분층에 존재한다. 페놀성 화합물의 함량과 PPO의 활성도는 유전자형에 따라서 다양하다(Table 1). 찰쌀보리 유전자형은 일반 쌀보리나 걸보리 유전자형보다 더 많은 페놀성 화합물을 함유하고 있는 경향이 있다. 또한 PA-free 유전자형은, PA가 없기 때문에 PA를 함유하는 다른 일반적인 보리 유전자형에 비해, 페놀성 화합물을 적게 함유하고 있다. PA-free 보리의 페놀성 화합물량은 다른 보리 유전자형에서 발견된 페놀성 화합물의 양의 1/4 보다 작다. 또한 PPO의 활성도는 보리 유전자형에 따라 비교적 크게 다양하다(Table 1). 그러나 보리 종 사이에 평균적 PPO의 활성도에는 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다.

다양한 유전자형에 따른 보리의 페놀성 화합물의 양과 PPO의 활성도에 대한 자료를 바탕으로, 다양한 유전자형의 보리를 사용한 모델 식품의 색 변화를 관찰하여, 보리 식품의 변색을 최소화 할 방안을 찾을 수 있다. 회색빛의

변화 정도를 밝기가 얼마나 감소 되었는지로 표현할 경우, 다양한 보리의 유전자형에 따라, 도정 후 조리된 보리 낱알, 젤, 반죽 등에서 확인한 밝기 차이가 있었다(Table 1). PA-free 유전자형의 조리된 보리 낱알은 가장 밝은 색을 나타내었다. 찰쌀보리 유전자형은 가장 어두운 색의 젤과 반죽을 보인 반면, PA-free 유전자형로부터 만들어진 젤과 반죽은 다른 보리 유전자형에 비해서 훨씬 밝은 색을 보였다. 보리의 전체 폴리페놀양은 조리된 보리 낱알($r=-0.506$, $P<0.05$), 젤($r=-0.669$, $P<0.01$), 반죽($r=-0.910$, $P<0.001$)의 밝기(L^*)와 확인한 음의 상관관계를 보였으며, 이는 보리 식품의 변색이 페놀성 화합물과 관련 있음을 입증한다. 반면 PPO의 활성도는 보리 식품의 변색과 어떠한 상관관계도 보이지 않았다. 그러나 야채, 과일, 다양한 곡류 식품 및 국수의 변색에 직접적으로 관련된 것으로 알려진 PPO의 영향을 고려할 경우, PPO를 보리식품의 변색 유발에 관여하는 요소에서 배제할 수는 없다. 보리식품의 변색에 있어서의 PPO의 역할은 보리의 종류에 따라 상대적으로 다양한 함량 차이를 보이는 페놀성

Table 1. Total Phenolic Content and PPO Activity of Grain, and Brightness of Cooked Kernels, Flour Gels and Dough of Different Classes of Barley Genotypes^a

Class	Total Phenolic (gallic acid %)	PPO Activity (units/g)	Brightness (L^*)		
			Cooked Kernels	Gels	Dough
HULLED					
PA-containing (n=10)					
Range	0.35-0.47	85-215	55.3-59.4	54.1-57.1	65.3-69.6
Average ^b	0.41b	120.ab	57.4b	55.8b	63.8
PA-free (n=4)					
Range	0.08-0.13	137.5-171.4	58.2-60.8	60.2-61.6	72.2-78.1
Average	0.10c	153.3a	59.4a	60.9a	75.5
HULLESS					
Regular (n=5)					
Range	0.36-0.51	69.5-185.7	56.9-58.8	53.9-58.0	59.7-63.9
Average	0.43ab	108.6ab	57.3b	55.1b	62.0
Waxy (n=3)					
Range	0.44-0.60	81.4-113.8	57.9-58.2	50.4-52.2	59.0-61.1
Average	0.50a	96.7b	58.2ab	51.2c	60.2

^aSource: Quinde et al. (2004).

^bAverage of each class. Averages in the same column with different letters are significantly different ($P<0.05$).

화합물에 의해서 가려져 나타나고 있지 않을 가능성이 있기 때문이다. 보리 식품의 변색에 PPO의 관련은 이 논문의 후반에 다시 다루게 될 것이다.

III. 보리식품의 변색에 미치는 보리의 페놀성 화합물의 영향

보리에서 발견된 폴리페놀은 anthocyanins, flavonols, phenolic acids, catechins 그리고 PAs를 포함한다. 파란 호분 보리는 174-291 $\mu\text{g/g}$ 의 anthocyanin을 함유하고 있는 반면(23), 가장 많이 생산되는 보리인 흰노란 호분 보리는 파란 호분 보리의 5분의 1가량의 anthocyanins을 함유하고 있다. 보리는 10.9-66 μg rutin equivalent/g의 flavonol을 함유하고 있다(24). 보리가 보유한 phenolic acid의 80%는 caffeic, p-coumaric, ferulic acid, ferulic acid로 구성되어 있다. 다양한 유전자형 보리들이 보유하는 총 phenolic acid의 양은 전체 보리 낱알에서는 356-610 $\mu\text{g/g}$, 도정된 보리에서는 147-282 $\mu\text{g/g}$ 을 차지하고 있다(25). 그러나 phenolic acid의 양과 보리의 변색 사이에는 어떠한 연관성이 발견되지 않았다. PA를 함유하는 유전자형에 비하여 PA-free 유전자형은 매우 작은 보리식품의 변색 가능성을 보였으나(Table 1), PA-free보리와 PA함유 보리의 phenolic acids 함량이 유사한 점은 phenolic acids가 보리의 변색에 끼치는 영향이 미미하다는 것을 나타낸다.

PA 함유 유전자형 보리에서 Dimeric prodelphinidin B3와 procyanidin B3는 전체 PA 중 50%를 차지하고 있으며, Trimeric PA의 양은 전체 PA의 39-49%에 해당한다.

다. Monomeric catechins은 전체 PA의 10%이하를 차지한다. 반면에 PA-free 유전자형 보리에서는 PA는 검출되지 않지만 2-9 $\mu\text{g/g}$ 의 catechins이 존재한다. PA를 함유하는 겉보리와 쌀보리의 유전자형 사이에 dimeric과 trimeric PA의 양적 차이는 발견되지 않았지만, 쌀보리 유전자형은 겉보리보다 더 높은 catechins함량을 보이는 경향이 있다.

보리 식품의 변색에 있어서의 PA의 역할은 추출된 PA를 첨가한 보리식품에서 회색빛이 강하게 발달함을 관찰함으로써 증명되었다. PA-free 보리에 PA를 함유한 보리에서 추출한 PA를 첨가할 경우 반죽의 밝기(L*)가 상당히 감소한다(Figure 1). 더 구체적으로 살펴보면, PA를 첨가한 반죽에서 나타나는 밝기의 감소는 catechins을 첨가하였을 경우 가장 높았으며 dimeric, trimeric 순으로 낮았다(Figure 1). 따라서 이는 catechins이 dimeric이나 trimeric PA보다 더 적합한 PPO의 기질이며 더욱 쉽게 산화된다는 것을 뒷받침한다. Catechins첨가에 의해 야기되는 반죽의 변색은 주로 페놀성 화합물의 효소적 산화에 의해서 발생했다(26).

IV. 보리식품의 변색에서 PPO의 역할

페놀성 화합물의 효소 촉매작용으로 인한 산화와 함께 일어나는 보리 식품의 변색에서의 PPO의 역할은 PPO를 변성시키기 위해 먼저 열처리를 한 것과 하지 않은 PA-free 유전자형의 보리 가루에 페놀성 물질의 추출물을 첨가하였을 때, 보리 가루 반죽의 밝기가 명확한 차이를 보임을 관찰함으로써 증명되었다. 열처리 하지 않은 보리 가

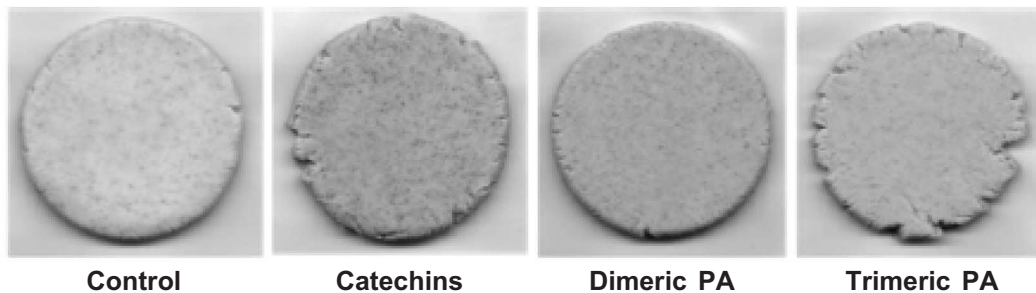


Figure 1. Barley flour dough prepared from proanthocyanidin (PA)-free barley with addition of catechins, dimeric PA or trimeric PA extracts of PA-containing barley.

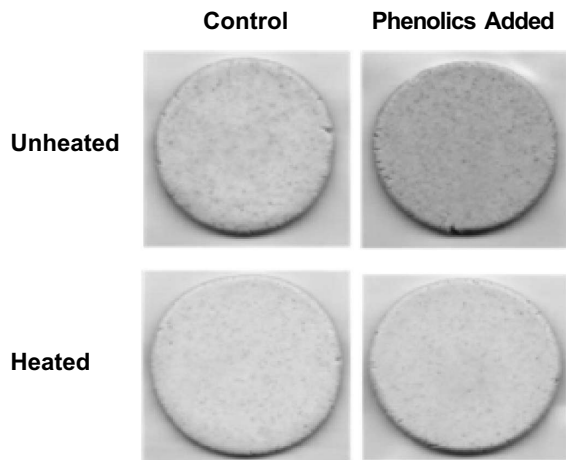


Figure 2. Barley flour dough prepared from proanthocyanidin (PA)-free barley with addition of barley phenolic extracts with or without prior heat treatment.

루로 만들어진 반죽은 열처리된 보리 가루 반죽 보다 훨씬 더 밝기가 감소하였다(Figure 2). 페놀성 화합물을 첨가한 열처리 하지 않은 보리 가루가 확실히 밝기가 감소한 것에 반하여, 가열 처리된 가루로 만들어진 반죽은 밝기에 큰 변화를 보이지 않았다. PPO는 페놀성 화합물의 산화와 뒤이어 일어나는 보리 가루 반죽의 밝기 감소에

필수적인 요소이다. 따라서 보리 가루에 열처리를 하는 것은 PPO를 비활성화시키며 페놀성 화합물의 효소촉매 산화를 막아서, 반죽의 변색을 최소화한다.

V. 보리식품의 변색방지 또는 지연

보리 식품의 변색은 산소에 의한 폴리페놀의 자발적산화, PPO, 또는 금속이온에 의해 촉매되는 페놀성 화합물의 산화에 의해서 주로 일어난다. 페놀성 화합물은 quinones로 산화되며 갈색 색소와 멜라닌을 형성한다. Quinones은 또한 다른 페놀성 화합물과 공유 결합하여 유색 물질을 만들기도 한다(27). 보리 식품에 어두운 회색의 발생을 최소화하기 위한 효과적인 방법은 아래와 같다.

- 1) PPO와 페놀성 화합물 함유량이 낮은 보리의 선택,
- 2) 마모를 통한 보리 낱알 외층의 물리적 제거,
- 3) 열을 통한 PPO의 비활성화,
- 4) 환원제나 PPO 억제제의 사용

겉보리 유전자형은 폴리페놀의 함량이 적으며, 쌀보리 유전자형보다 밝은 색의 반죽을 만들어 낸다(Table 1). 특히, PA 함유 보리 유전자형보다 75% 적은 페놀성 화합물

Table 2. Effect of Abrasion on Phenolic Content and Polyphenol oxidase (PPO) Activity of Barley Grains and Brightness of Barley Flour Dough at 24 hr Storage^a

	Abrasion %	Total Phenolic (gallic acid %)	PPO Activity (unit/g)	Brightness of Dough (L*)
Regular				
(cv. Bear)	0	0.42a ^b	96.1a	nd ^c
	5	0.34b	89.2b	56.6c
	15	0.22c	78.4c	62.8b
	25	0.13d	70.5d	69.9a
Waxy				
(cv. CDC Candle)	0	0.44a	113.8a	nd
	5	0.31b	94.3b	54.0c
	15	0.19c	79.9c	60.6b
	25	0.11d	77.1c	67.7a

^aSource:Quinde-Axtell et al. (2006).

^bMeans followed by the same letter within each cultivar are not significantly different ($P<0.05$).

^cNot determined.

을 함유하고 있는 PA-free 보리 유전자형은 조리된 보리 낱알, 젤, 반죽에서 훨씬 밝은 색을 보였다. 따라서 PA가 없는 겉보리 유전자형의 선택은 보리 식품의 변색을 조절하는데 있어서 가장 효과적이고 중요시 되는 점이다. 페놀성 화합물과 PPO는 모두 낱알의 외피에 주로 존재한다. 낱알의 도정은 외피를 제거하고 보리 낱알의 페놀성 화합물과 PPO의 함량을 감소시키므로, 보리 식품의 변색을 효과적으로 지연시킨다. 25% 외피를 제거함으로써, 보리 낱알의 전체 폴리페놀 양의 70%가 감소되었으며, PPO activity가 30% 감소하는 것이 관찰되었다(Table 2). 이러한 페놀성 화합물 양과 PPO activity의 감소는 보리 반죽 밝기의 증가를 가져온다. 보리 낱알과 가루의 열처리 는 PPO를 비활성화 시키고, 이어서 변색을 지연시켜 보리가 루 반죽의 밝기를 개선한다(Figure 2). 증기에 의한 가열은 보리 낱알의 PPO의 활성도를 53-83% 감소시켰으며, 젤의 밝기를 현저하게 개선하였다(25). 페놀성 화합물과 산소는 모두 PPO의 기질이므로, 페놀성 화합물의 제거뿐 아니라 산소의 배제도 보리 반죽의 밝기 감소를 지연시키는 데 효과적이다. 혐기적 조건에서 보리 반죽의 변색은 현저히 감소하였는데, 이는 페놀성 화합물의 산화 감소에 의한 것으로 보여진다(25). 또한 4-hexylresorcinol(50ppm), sodium bisulfate(100ppm), EDTA(50ppm), benzoyl peroxide(40ppm)가 보리 가루 반죽의 변색을 지연시키는데 거의 효과를 보이지 않았던 데 비하여, 1500ppm의 Ascorbic acid는 보리 가루 반죽의 변색을 지연시키는 데 효과적이다(25).

VI. 맺음말

보리는 수용성 식이섬유인 β -glucans, 항산화 활성을 갖는 tocopherols 및 페놀성 화합물이 풍부하며, 매우 낮은 혈당지수(GI)를 갖는 식품 소재이다. 혈중 콜레스테롤 농도를 낮춤으로써 심혈관계 질환의 위험성을 낮추는 β -glucans의 효과는 많은 임상의학적 연구로 증명되었으며, 많이 알려져 왔다. 또한 보리의 섭취는 낮은 GI로 인해서 당뇨병자들에게 유익하며, tocopherols과 tocotrienols의 항산화적 활성은 혈중 LDL 콜레스테롤을 낮추는 것으로 알려져 있다.

칼로리와 영양적인 면뿐만 아니라 건강을 증진시키는 식이섬유와 생리 활성 phytochemical이 풍부한 건강 식

품을 섭취하는데 대한 우리의 관심이 증가하는 것과 더불어, 보리는 주된 식품 원료로서 다양한 기능성과 잠재력을 가지고 있다. 보리 식품의 소비를 증가시키고 그것의 건강적 유익성을 활용하기 위해서는, 보리의 건강 기능성과 함께 보리에 대한 소비자의 관심과 기호도를 증가시키는 것이 중요하다. 보리식품에 대한 소비자의 기호도를 증진시키는 것에 관하여, 극복해야 할 문제점 중 하나는 소비자가 선호하지 않는 보리식품의 어두운색이다. 페놀성 화합물과 PPO는 보리 식품 변색의 주 원인임이 밝혀졌으며, 다른 어떤 페놀성 화합물보다도 Catechins은 보리 반죽의 밝기 감소를 야기하는 PPO의 가장 활성이 큰 기질인 것으로 사료된다.

보리 식품의 변색 정도뿐 아니라 페놀성 화합물의 양과 PPO의 활성도는 보리의 유전자형에 따라서 매우 다양하다. PA-free 유전자형 보리는 페놀성 화합물을 훨씬 적게 함유하며, PA 함유 보리보다 더 밝은 색의 젤과 반죽을 만든다. 찰쌀보리 유전자형은 겉보리와 일반쌀보리 유전자형보다 더 높은 페놀성 화합물량을 보이며, 이는 보리 식품에 더 어두운 색을 부여한다. 따라서 보리식품의 변색을 최소화하기 위해서는 우선적으로 페놀성 화합물을 거의 함유하지 않는 보리 유전자형이 선택되어야 한다. 그러나 페놀성 화합물은 또한 잠재적 항산화제이므로, 특히 보리의 변색에 관여하는 페놀성 화합물을 확인하여, 육종을 통해 보리 낱알로부터 선택적으로 제거하는 것이 변색을 조절하는 가장 적절한 방법이 될 것이다. 대부분의 페놀성 화합물과 PPO가 존재 하는 외피의 제거, 열을 통한 PPO의 비활성화, ascorbic acid의 사용과 산소의 배제는 보리 식품의 변색을 지연시키는 다른 방법이 될 것이다.

참고문헌

1. Smith, B.D., 1998. The Emergence of Agriculture. Scientific American Library, HPHLP, New York, N.Y., 231 pp.
2. Baik, B.-K., and Ullrich, S. E. 2008. Barley for Food: Characteristics, improvement, and renewed interest. J. Cereal Sci. 48:233-242.
3. Behall, K.M., Scholfield, D.J., and Hallfrisch, J. 2004. Diets containing barley significantly reduce lipids in mildly hypercholesterolemic men and women. Am. J. Clinical Nutri. 80:1185-1193.
4. Fadel, J.G., Newman, R.K., Newman, C.W., and Barnes, A.E. 1987. Hypocholesterolemic effects of β -glucans in different barley diets fed to broiler chicks. Nutri. Reports Int. 35:1049-1058.
5. Newman, R.K., Lewis, S.E., Newman, C.W., Boik, R.J., and Ramage, R. T. 1989. Hypocholesterolemic effect of barley foods on

- healthy men. *Nutri. Reports Int.* 39:749-760.
6. Braaten, J.T., Wood, P.J., Scott, F.W., Riedel, K.D., Poste, L.M., and Collins, M.W. 1991. Oat gum lowers glucose and insulin after an oral glucose dose. *Am. J. clinical nutria.*53:1425-1430.
 7. Cavallero, A., Empilli, S., Brighenti, f., and Stanco, A.M. 2002. High (1 β 3, 1 β 4)- β -glucan barley fractions in bread making and their effects on human glucemic response. *J. Cereal Sci.* 36:59-66.
 8. Wood, P.J., Braaten, J.T., Scott, F.W., Riedel, D., and Poste, L.M. 1990. Comparisons of viscous properties of oat and guar gum and the effects of these and oat bran on glycemic index. *J. Agri. Food Chem.* 38: 753-757.
 9. Qureshi, A.A., Burger, W.C., Peterson, D.M., and Elson, C.E. 1986. The structure of an inhibitor of cholesterol biosynthesis isolated from barley. *J. Biol. Chem.* 261:10544-10550.
 10. Qureshi, A.A., Qureshi, N., Wright, J.J.K., Shen, Z., Kramer, G., Gapor, A., Chong, Y.H., Dewitt, G., Ong, A.S.H., Peterson, D.M., and Bradlow, B.A. 1991. Lowering serum cholesterol in hypercholesterolemic humans by tocotrienols (palmvitee). *Am. J. Clinical Nutri.*53:1021-1026.
 11. Chatterjee, S.R., and Abrol, Y.P. 1977. Protein quality evaluation of popped barley grains (Sattu). *J. Food Sc. & Tech.* 14: 247-250.
 12. Newman, C.W., and Newman, R.K. 2006. A brief history of barley foods. *Cereal Foods World* 51:4-7.
 13. Ryu, S. 1979. Grain quality of barley for human diet. In: *Proceeding of Joint Barley Utilization Seminar*, Korean Science and Engineering Foundation, Suweon, Korea, pp. 94-108.
 14. Baik, B.-K., Czuchajowska, Z., and Pomeranz, Y. 1995. Discolouration of dough for oriental noodles. *Cereal Chem.* 72: 198-205.
 15. Kruger, J.E., Hatcher, D.W., and DePauw, R. 1994. A whole seed assay for polyphenol oxidase in Canadian prairie spring wheats and its usefulness as a measure of noodle darkening. *Cereal Chem.* 71:324-326.
 16. Zhao, L.F., and Seib, P.A. 2005. Alkaline-carbonate noodles from hard winter wheat flours varying in protein, swelling power, and polyphenol oxidase activity. *Cereal Chem.* 81:504-516.
 17. Jerumanis, J., Van Huynh, N., and Devreux, A. 1976. Determination and properties of barley and malt polyphenoloxidase. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 34: 38-43.
 18. Nordkvist, E., Salomonsson, A.-C., and Åman, P. 1984. Distribution of insoluble bound phenolic acids in barley grain. *J. Sci. Food Agric.* 35:657-661.
 19. Clarkson, S. P., Large P. J., and Bamforth, C. W. 1992. Oxygen-scavenging enzymes in barley and malt and their effects during mashing. *J. Inst. Brew.* 98:111-115.
 20. Wettstein, D. von, Jende-Strid, B., Ahrenst-Larsen, B., and Erdal, K. 1980. Proanthocyanidin-free barley prevents the formation of beer haze. *Master Brew. Assoc. Am. Tech. Quart.* 17:16-23.
 21. Theuer, R. 2002. Effect of iron on the color of barley and other cereal porridges. *J. Food Sci.* 67:1208-1211.
 22. Bendelow, V. M., and LaBerge, D. E. 1979. Relationship among barley, malt, and beer phenolics. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 37:89-90.
 23. Abdel-Aal, E.-S. M., and Hucl, P. 1999. A rapid method for quantifying total anthocyanins in blue aleurone and purple pericarps wheats. *Cereal Chem.* 76:350-354.
 24. Goupy, P., Hugues, M., Boivin, P., and Amoit, M. J. 1999. Antioxidant composition and activity of barley (*Hordeumvulgare*) and malt extracts and of isolated phenolic compounds. *J.Sci.FoodAgric.*79:1625-1634.
 25. Quinde-Axtell, Z., and Baik, B.-K. 2006. Phenolic compounds of barley grain and their implication in food products discolouration. *J. Agric. Food Chem.* 54: 9978-9984.
 26. Guyot, S., Cheynier, V., Souquet, J.-M., and Moutounet, M. 1995. Influence of pH on the enzymatic oxidation of (+)-catechin in model systems. *J. Agric. Food Chem.* 43: 2458-2462.
 27. Whitaker, J. R., and Lee, C. Y. 1995. Recent advances in chemistry of enzymatic browning. Pages 3-7 in *Enzymatic Browning and Its Prevention*. ACS Symposium Series: Washington, DC.