

벼 품종별 미강의 Tocopherol과 Tocotrienol 함량 평가

박경열^{*†} · 강창성^{*} · 조영철^{*} · 이용선^{*} · 이영현^{*} · 이영상^{**}

*경기도농업기술원, **순천향대학교 생명과학부

Genotypic Difference in Tocopherol and Tocotrienol Contents of Rice Bran

Kyeong Yeol Park^{*†}, Chang Sung Kang*, Young Cheol Cho*, Yong Sun Lee*,
Young Hyun Lee* and Young Sang Lee^{**}

*Gyeonggi-do Agricultural Research and Extension Services, Hwasung 445-972, Korea

**Division of Life Sci., Soonchunhyang Univ., Asan 336-745, Korea

ABSTRACT : The rice bran has been known to contain tocopherols and tocotrienols carrying antioxidant and cholesterol-lowering activities. The content of 8 isomers of vitamin E : α-, β-, γ-, δ-tocopherols (T) and tocotrienols (T₃) were extracted from 18 major rice varieties and quantified with an HPLC. Tested varieties exhibited T, T₃, and total vitamin E (TT₃) contents ranging 9.1~14.8, 22.4~37.1, 34.9~46.5 mg/100g with averages of 11.1, 28.0, 39.2 mg/100g, respectively. Among tested varieties, Seojinbyeo and Hwasungbyeo showed high T contents and Andabyeo, Damakum were high in T₃, and Andabyeo and Seojinbyeo were high in total TT₃ contents. Regardless of varieties, the average 8 isomer contents (in mg/100 g) were in descending order of γ-T₃ (17.9) > α-T₃ (8.8) > α-T (7.8) > γ-T (2.6) > δ-T₃ (0.9) > β-T (0.7) > β-T₃ (0.4) > δ-T (0.1). In most varieties, γ-T₃, a strong antioxidant and anticancer compound, consisted 64% of total tocotrienol and 46% of total vitamin E in rice bran.

Keywords : rice bran, vitamin E, tocopherol, tocotrienol

미강(쌀겨)의 주성분은 탄수화물 35~40%, 조단백질 15%, 조지방 20%정도이다. 미강의 지방은 반건성유로써 palmitic acid 20%, linoleic acid 30%, oleic acid 45% 내외로 구성되어 있으며, thiamin, riboflavin, niacin 등의 vitamin B군과 tocopherol과 tocotrienol의 vitamin E, 그리고 octacosanol, γ-oryzanol 등의 생리활성물질이 들어있다. 특히 vitamin E는 단일 화합물이 아니고 측쇄가 포화기인 tocopherol(T)과 불포화기인 tocotrienol(T₃) 두 종류의 화합물에 각각 α, β, γ, δ 4 가지의 동족체가 있어 모두 8종류의 이성체가 있다. tocopherol은 대부분의 곡물에 함유되어 있으나 tocotrienol은 미강이나 palm oil, 보리와 밀의 배아 등 일부 곡물에서만 존

[†]Corresponding author: (Phone) +82-31-229-5820 (E-mail) park8285@gyeonggi.go.kr

<Received August 20, 2003>

재하는데 1990년 이후에 주요한 기능성물질로 밝혀져 연구가 계속되고 있다.

tocotrienol의 생리활성효과는 Serbinova & Packer(1994)에 의하면 Fe²⁺/ascorbate와 Fe²⁺/NADPH 유도지질 과산화 방지에 있어 tocotrienol 이 α-tocopherol 보다 40~60배 효과가 있다고 하였으며, Nesaretnam *et al.*(1995)은 tocopherol 단독으로 1000 μg/ml까지 영향을 미치지 못하였던 유방암세포 MDA-MB-435의 생장을 tocotrienol과 함께 투여시 180 μg/ml 수준에서 50%까지 억제하였는데 이는 거의 tamoxifen이라는 합성된 항암약품 정도의 높은 효과가 있었고, 또한 Nesaretnam *et al.*(2000)은 유방암세포 ZR-75-1의 성장도 억제하였다고 하였으며, Mo(2002)는 genistein과 gamma-tocotrienol 혼합물이 전립선암 세포증식을 상승적으로 억제한다고 하였다. Fraser(1994)는 심장 및 혈관계 질병의 개선효과, Qureshi *et al.*(1996)은 cholesterol의 생산속도를 결정하는 HMG-CoA reductase의 활성을 억제하여 혈중 cholesterol을 저하시킨다고 하였으며, Thiele *et al.*(1997)은 자외선 노출에 의한 피부방지 효과, Newaz & Awai(1999)는 γ-tocotrienol의 혈압강하 효과 등을 보고하였다.

이렇게 중요하고 귀한 기능성 물질인 tocotrienol이 미강에 다량 함유되어 있으므로 본 연구는 우리나라에서 재배되고 있는 벼 품종별 미강의 tocopherol과 tocotrienol 함량을 분석하여 평가함으로써 tocotrienol 자원 수급의 기초자료로 제공하기 위하여 수행하였던 바 그 결과를 보고한다

재료 및 방법

본 연구에 사용된 벼는 2002년에 경기도 농업기술원 화성시험포에서 재식거리 30×15cm, 시비량 N-P₂O₅-K₂O = 11-4.5-5.7 kg/10a, 5월 20일에 이앙하여 난괴법 3반복으로 재배한 벼 18품종을 수확 정선하여 현미 조제 후 현미의 8%를 도정하여 생산된 미강을 진공 PE 필름에 넣어 N₂가스를 충전한

Table 1. Conditions for operating HPLC in the analysis of tocopherol and tocotrienol.

Item	Conditions
Column	Zorbax Silica, 4.6×250 nm
Detector	Fluorescence detector (excitation 290 nm, emission 330 nm)
Mobile phase	Isooctane/ethyl acetate/acetic acid/2,2-di-methoxypropane = 98.15:0.7:0.7:0.1
Flow rate	1.6 ml/min
Injection volume	20 µl
Standard(tocopherol, tocotrienol)	Merck

후 -80°C 냉동고에 보관한 분석 시료를 사용하였다.

미강 0.5 g을 50 ml 원심분리관에 취하여 ascorbic acid 0.1 g과 ethanol 5 ml를 가하고 80°C의 항온수조에서 10분간 진탕 후 80% KOH-용액 0.15 ml를 가하여 80°C에서 10분간 saponification을 실시한 후 ice bath에 옮겨 신속히 냉각하였다. 증류수 5 ml와 hexane 5 ml를 가하여 잘 혼합 후 원심 분리하고 hexane층을 100 ml 분액여두에 취하였으며 hexane 5 ml씩 2회 더 추출작업을 반복하여 분액여두에 합하였다. 이 hexane 층에 증류수 5 ml를 가하여 3회 세척하였고 hexane 층을 Na₂SO₄로 털수시킨 후 질소 가스로 농축하였다. 이 농축 잔사물을 1 ml Isooctane으로 용해하여 0.2 µm PTFE syringe filter로 여과한 것을 HPLC 분석시료로 하였으며, HPLC(Sykam, S1101) 분석 조건은 Table 1과 같다. 각 시료의 측정 결과는 SAS program으로 통계 처리하였다.

결과 및 고찰

벼 품종별 미강의 tocopherol, tocotrienol, vitamin E 함량은 Table 2와 같다. 총 tocopherol 함량은 평균 11.14 mg/100 g으로 대진벼 대립벼 1호 다마금 오대벼 안다벼 진풀벼 광안벼 대안벼 등이 9.12~10.11 mg/100 g으로 적은 품종군이었으며 그중 대진벼가 가장 적었고, 서진벼 화성벼 추청벼 중안벼 흑진주벼 등은 12.47~14.76 mg/100 g으로 많은 품종군이었고 그중 서진벼가 가장 많았다.

총 tocotrienol 함량은 평균 28.03 mg/100 g이었고, 흑진주벼 추청벼 등이 22.39~23.13 mg/100 g으로 함량이 적은 품종군이었으며 그중 흑진주벼가 가장 적었고, 안다벼는 37.07 mg/100 g으로 가장 많았으며 다마금은 33.33 mg/100 g 대립벼 1호 진풀벼 중안벼 서진벼 고시히카리 대안벼 봉광벼 히토메보레 등은 27.35~29.81 mg/100 g으로 함량이 많은 품종군이었으며 모든 품종에서 tocopherol 보다 tocotrienol이 많은 특성을 나타내었다.

vitamin E 함량은 범위 34.86~46.50 평균 39.17 mg/100 g이었다. 안다벼가 46.50 mg/100 g으로 가장 많았으며 서진벼

Table 2. Concentrations (mg/100 g) of tocopherol, tocotrienol and vitamine E in rice bran of tested varieties.

Variety	Tocopherol (T)	Tocotrienol (T ₃)	Vitamine E
Chucheongbyeo	13.1 bc	23.1 g	36.2 fg
Ilpumbyeo	11.7 def	27.1 def	38.8 def
Daeanbyeo	10.1 gh	28.3 cdef	38.4 defg
Hwasungbyeo	13.6 ab	25.8 f	39.5 cdef
Daejinbyeo	9.1 h	25.9 f	35.0 g
Odaebyeo	9.4 h	26.6 ef	35.9 fg
Joonganbyeo	12.9 bcd	29.3 cde	42.1 bcd
Seojinbyeo	14.8 a	28.9 cde	43.7 ab
Jinpumbyeo	9.5 gh	29.3 cd	38.8 def
Bongkwangbyeo	10.7 fg	27.8 cdef	38.5 defg
Ansungbyeo	11.5 ef	27.0 def	38.5 defg
Kwanganbyeo	10.0 gh	27.0 def	37.0 efg
Daeripbyeo 1	9.1 h	29.8 c	39.0 def
Heukjimjoobyeo	12.5 bcde	22.4 g	34.9 g
Andabyeo	9.4 h	37.1 a	46.5 a
Koshihikari	12.0 cde	28.5 cdef	40.5 bcde
Hitomebore	11.8 cdef	27.4 cdef	39.2 cdef
Damakeum	9.3 h	33.3 b	42.6 ab
Mean	11.1	28.0	39.2

The same letters within column means no significant different at 5% probability level by DMRT.

는 43.67 mg/100 g 다마금 중안벼 고시히카리 등은 40.53~42.64 mg/100 g으로 많은 품종군이었다.

벼의 각 품종별 tocopherol과 tocotrienol 이성체의 함량은 Table 3과 같다.

Tocopherol(T) 이성체의 함량은 α-T는 2.36~10.59으로 평균 7.77, β-T는 0.24~0.97로 평균 0.68, γ-T는 1.26~6.67로 평균 2.63, δ-T는 0.03~0.17로 평균 0.07 mg/100 g로서 δ-T<β-T<γ-T<α-T 순으로 많았는데 총 tocopherol 중 α-T는 69.7% γ-T는 23.6%를 차지하였다.

Tocotrienol(T₃) 이성체 함량은 α-T₃는 2.32~10.26으로 평균 8.78, β-T₃ 0.10~0.56으로 평균 0.44, γ-T₃는 14.11~33.44로 17.92, δ-T₃는 0.59~1.34로 평균 0.88 mg/100 g으로 β-T₃<δ-T₃<α-T₃<γ-T₃ 순으로 많았으며 총 tocotrienol 중 γ-T₃는 63.9% α-T₃는 31.3%로 함량 비율이 tocopherol과 양상이 달랐다.

따라서 미강의 tocopherol과 tocotrienol 이성체함량은 δ-T<β-T₃<β-T<δ-T₃<γ-T<α-T<α-T₃<γ-T₃ 순으로 많았다. 특히 γ-T₃의 함량은 α-, β-, γ-, δ-T의 합 보다도 많았고 이러한 현상은 각각의 모든 품종에서도 같은 경향이었다.

Tocopherol과 tocotrienol의 각 이성체별 항산화력은 α-T<α-T₃<γ-T<β-T<γ-T₃<δ-T<δ-T₃, 순으로 높다고 하였고(Lee, 1993) Nesaretnam *et al.*(1995)은 유방암 항암에 γ-T₃와 δ-T₃가 특히 뛰어난 효과가 있다고 하였는데 미강에는 γ-T₃와 δ-

Table 3. Concentrations (mg/100 g) of α -, β -, γ - and δ - tocopherol and tocotrienol in rice bran of tested varieties.

Variety	Tocopherol (T)				Tocotrienol (T_3)			
	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ
Chucheongbyeo	8.96 bc	0.77 bc	3.28 c	0.05 def	7.61 fg	0.38 bc	14.11 g	1.04 bcde
Ilpumbyeo	7.62 cdefg	0.97 a	3.02 d	0.09 bcd	8.76 bcede	0.56 a	16.50 de	1.23 ab
Daeanbyeo	7.79 cdefg	0.74 bcd	1.56 j	0.03 f	8.53 def	0.36 c	18.35 c	1.10 bc
Hwasungbyeo	8.53 bcde	0.77 bc	4.23 b	0.11 b	8.02 efg	0.53 abc	16.48 de	0.79 fgh
Daejinbyeo	6.69 g	0.69 bcd	1.71 ij	0.03 ef	9.21 abcd	0.55 ab	15.33 efg	0.81 efgh
Odaebyeo	6.76 g	0.57 cd	2.00 gh	0.04 ef	9.19 abcd	0.48 abc	15.97 ef	0.91 cdef
Joonganbyeo	9.58 ab	0.66 cd	2.56 e	0.07 de	9.45 abcd	0.49 abc	18.37 c	0.95 cdef
Seojinbyeo	10.59 a	0.87 ab	3.20 cd	0.10 bc	9.36 abcd	0.43 abc	18.28 c	0.83 defg
Jinpumbyeo	7.50 defg	0.69 bcd	1.26 k	0.04 ef	10.26 a	0.46 abc	17.52 cd	1.06 bcd
Bongkwangbyeo	8.50 bcde	0.54 d	1.66 j	0.03 ef	10.08 a	0.44 abc	16.62 de	0.63 gh
Ansungbyeo	8.91 bc	0.64 cd	1.91 hi	0.04 ef	9.70 abc	0.44 abc	16.28 de	0.59 h
Kwanganbyeo	7.19 efg	0.60 cd	2.19 fg	0.06 def	9.90 a	0.46 abc	15.69 ef	0.94 cdef
Daeripbyeo1	6.75 g	0.56 cd	1.77 ij	0.06 def	9.97 a	0.39 abc	18.84 c	0.60 gh
Heukjinjoobyeo	8.47 bcde	0.77 bc	3.14 cd	0.09 bcd	7.06 g	0.10 d	14.61 fg	0.62 gh
Andabyeo	2.36 h	0.24 e	6.67 a	0.17 a	2.32 h	0.37 bc	33.44 a	0.94 cdef
Koshihikari	8.13 cdef	0.76 bc	3.09 cd	0.06 def	8.65 cdef	0.45 abc	18.62 c	0.78 fgh
Hitomebore	8.72 bcd	0.65 cd	2.37 f	0.06 def	10.25 a	0.47 abc	15.88 ef	0.74 fgh
Damakeum	6.84 fg	0.70 bcd	1.70 j	0.07 de	9.78 ab	0.50 abc	21.70 b	1.34 a
Mean	7.77	0.68	2.63	0.07	8.78	0.44	17.92	0.88

The same letters in each column are not significantly different at the 5% level by DMRT.

T_3 의 합이 평균 18.8 mg/100 g 함유되어 있었다. 품종별 γ - T_3 함량은 안다벼가 33.44 mg/100 g으로 가장 많았으며 다마금 21.70 대립벼 1호 18.84 고시히카리 18.62 중안벼 18.37 대안벼 18.35 서진벼 18.28 진풀벼 17.52 mg/100 g이었으며, δ - T_3 가 많은 품종은 다마금 1.34 일풀벼 1.23 대안벼 1.10 진풀벼 1.06 추청벼 1.04 mg/100 g이었다.

Table 4. Percentage of α -, β -, γ - and δ -tocotrienol relative to total-tocotrienol contents in rice bran of tested varieties.

Variety	α	β	γ	δ
Chucheongbyeo	32.9	1.6	61.0	4.5
Ilpumbyeo	32.4	2.1	61.0	4.5
Daeanbyeo	30.0	1.3	64.8	3.9
Hwasungbyeo	31.1	2.0	63.8	3.1
Daejinbyeo	35.6	2.1	59.2	3.1
Odaebyeo	34.6	1.8	60.2	3.4
Joonganbyeo	32.3	1.7	62.8	3.2
Seojinbyeo	32.4	1.5	63.2	2.9
Jinpumbyeo	35.0	1.6	59.8	3.6
Bongkwangbyeo	36.3	1.6	59.8	2.3
Ansungbyeo	35.9	1.6	60.3	2.2
Kwanganbyeo	36.7	1.7	58.1	3.5
Daeripbyeo1	33.5	1.3	63.2	2.0
Heukjinjoobyeo	31.5	0.5	65.2	2.8
Andabyeo	6.3	1.0	90.2	2.5
Koshihikari	30.3	1.6	65.3	2.8
Hitomebore	37.5	1.7	58.1	2.7
Damakeum	29.4	1.5	65.1	4.0
Mean	31.3	1.6	63.9	3.2

Tocotrienol 총 함량 중 각 이성체의 분포비율은 Table 4에 서와 같이 γ - T_3 는 63.9%, γ - T_3 는 31.3%, δ - T_3 는 3.2%, β - T_3 는 1.6%이었다. 품종별로는 tocotrienol 함량이 가장 높았던 안다벼가 항산화성이 가장 높은 γ - T_3 비율도 90.2%로 대단히 높고 δ - T_3 도 2.5% 함유하는 매우 특이한 품종이었고 그밖의 품종들은 γ - T_3 비율이 고시히카리 65.3 다마금 65.1 대안벼 64.7% 대립벼 1호와 서진벼 63.2%로 비슷한 분포를 하였다.

적 요

우리나라에서 생산된 벼 18품종의 미강을 품종별로 tocopherol, tocotrienol, vitamin E 함량을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 미강 중 tocopherol 함량은 9.12~14.76 범위에 평균은 11.14 mg/100 g이었고 tocotrienol은 22.39~37.07 평균 28.03 mg/100 g이었으며, vitamin E함량은 34.86~46.50으로 평균 39.17 mg/100 g이었다.

2. tocopherol 함량이 높은 품종은 서진벼 화성벼 추청벼 중 안다벼 등이고, tocotrienol 함량이 높은 품종은 안다벼 다마금

대립벼1호 진품벼 중안벼 서진벼 고시히카리 대안벼 봉광벼 등이며, vitamin E 함량이 높은 품종은 안다벼 서진벼 다마금 중안벼 고시히카리 등이었다.

3. 미강의 tocopherol(T) 및 tocotrienol(T_3) 동족체함량은 $\delta\text{-T} < \beta\text{-T}_3 < \beta\text{-T} < \delta\text{-T}_3 < \gamma\text{-T} < \alpha\text{-T} < \alpha\text{-T}_3 < \gamma\text{-T}_3$ 순으로 높았다. 특히 $\gamma\text{-T}_3$ 의 함량은 α -, β -, γ -, δ -T의 합 보다 높았고 이러한 현상은 각각의 모든 품종에서도 같은 경향이었다.

4. 항산화력이 높고 유방암 항암에 효과가 뛰어난 $\gamma\text{-T}_3$ 는 평균 17.92 mg/100 g으로 총 tocotrienol 중 63.9%, $\delta\text{-T}_3$ 는 0.88 mg/100 g으로 3.1%이었고, $\gamma\text{-T}_3$ 함량은 안다벼가 33.44 mg/100 g으로 가장 높았으며 다마금 대립벼1호 고시히카리 중안벼 대안벼 서진벼 진품벼 등의 품종에서 높았다.

사 사

이 논문은 2002년도 농림기술관리센터 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

인용문헌

Fraser, G. E. 1994. Diet and coronary heart disease : beyond dietary fats and low-density-lipoprotein cholesterol. *Am J Clin Nutr* 59 : 1117s-123s

- Lee, H. O. 1993. Antioxidant effect of tocopherols and tocotrienols and cis/trans-, trans/trans-hydroperoxide isomer from linoleic acid methylester. *Korean J. Food Sci. Technol.* 25(4) : 307-312.
- Mo, H. 2002. Blends of genistein and gamma-tocotrienol synergistically suppress the proliferation of DU145, PC-3, and LNCap human prostate cancer cells. *Annual Meeting of Professional Research Scientists on Experimental Biology*, April 20-24.
- Nesaretnam, k., N. Guthrie, A .F. Chamber, and K. K. Carroll. 1995. Effect of tocotrienols on the growth of a human breast cancer cell in culture. *Lipids* 30(12) : 1139-1143.
- Nesaretnam, K., S. Dorasamy, and P. D. Darbre. 2000. Tocotrienols inhibit growth of ZR-75-1 breast cancer cells. *International J. of Food Sci. and Nutri.* 51(supplement) : s95-s103.
- Newaz, M. A., and N. N. A. Nawal. 1999. Effect of gamma-tocotrienol on blood pressure, lipid peroxidation and total antioxidant status in spontaneously hypertensive rats(SHR). *Clinical and Experimental Hypertension* 21(8) : 1297-1313.
- Serbinova E. A., and L. Packer. 1994. Antioxidant properties of α -tocopherol and α -tocotrienol. *Methods Enzymol* 234 : 354-366.
- Thiele J. J., M. G. Traber, M. Podda, K. Tsang, C. E. Cross, and L. Paker 1997. Ozone depletes tocopherols and tocotrienols topically applied to murine skin. *FEBS Lett* 401(2~3) : 167-170
- Qureshi A. A., B. C. Pearce, M. Nor Rosam, A. Gapor, D. M. Peterson, and C. E. Elson. 1996. Dietary α - tocopherol attenuates the impact of δ -tocotrenol on hepatic 3-hydroxy-3-methylglutaryl coenzyme A reductase activity in chickens. American Institute of Nutrition. *Biochemical Roles and Molecular Roles of Nutrients* : 389-394.