

도정율에 따른 미강의 Tocotrienol과 Tocopherol 함량

박경열*[†] · 강창성* · 조영철* · 이용선* · 이영현* · 이영상**

*경기도농업기술원, **순천향대학교 생명과학부

Tocotrienol and Tocopherol Contents of Rice Bran by Milling Recovery

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 Sciences, Soonchunhyang Univ, Asan 336-745, Korea

ABSTRACT: Tocotrienol (T₃) and tocopherol (T) are well-known antioxidant vitamin E isomers that are enriched in rice bran, most of which is removed during polishing process. To verify the polishing-dependent fractional content of tocotrienol and tocopherol, harvested brown rice of 4 cultivars were polished by 4.0, 6.4, 8.0, 9.6, and 12% (w/w) and resultant bran powder and rice were used for T₃ and T analysis. Polishing degree affected bran T₃ content in that bran polished by 6.4% exhibited highest T₃ content compared to other polishing degrees except in cv. Chuchongbyeol which showed similar T₃ content from 4.0 to 8.0% polishing. In case of tocopherol, bran polished by 8.0% exhibited highest T content in all tested cultivars. In general, T₃ distributed in higher quantity in exterior i.e., in less polished bran, while T showed relatively less decrease with enhanced polishing degree. Consequently, total vitamin E content in bran as calculated by the summation of T₃ and T became less dependent on polishing degree in that bran polished between 6.4 to 9.6% exhibited no statistical differences. The rice of cv. Chuchongbyeol, remained after polishing, exhibited similar vitamin E content up to 6.4% polishing, above which significant vit E loss could be observed. These results suggest that polishing less than 6.4% is desirable to minimize the loss of tocotrienols and tocopherols during polishing.

Keyword: vitamin E, tocotrienol, tocopherol, rice bran, milling recovery.

Tocotrienol은 tocopherol과 함께 vitamin E로 분류되는 물질로 지방산 세포 억제(Nesaretnam *et al.*, 2000), Fe²⁺/ascorbate와 Fe²⁺/NADPH 유도지질과산화 방지(Serbinova & Packer, 1994) 등 항산화와 항암작용의 효능이 검증되어

의학계와 기능성 물질 개발 분야에서 활발히 연구가 진행되고 있다.

이러한 tocotrienol은 Park *et al* (2004)에 의하면 우리나라에서 재배되고 있는 차조기 25.06, 보리 4.50, 옥수수 3.54, 타래꽃 3.04, 울무 2.58, 홍화 0.12 mg/100g이 각각 종실에 함유되어 있고, 콩이나 강낭콩, 들깨, 해바라기 등의 종실에서는 tocopherol은 함유하고 있으나 tocotrienol은 검출되지 않았다고 하였다. 한편 우리나라에서 재배되는 주요 벼 품종별 미강 함유 tocotrienol 및 tocopherol에 관하여 Park *et al.* (2003)은 tocotrienol의 경우 품종에 따라 차이는 있으나 22.39~37.07 mg/100 g 함유된 것으로 보고하였다.

일반적으로 미강은 현미의 바깥층인 배유의 호분층을 일컫는데 복면은 1~2층, 측면은 1층, 배면은 3~5층 정도 발달한다. 성숙한 쌀의 호분층 두께는 전호분층 43.2~48.5 μm, 외층 10.8~13.3 μm, 내층 29.0~36.3 μm로 쌀의 성숙도 즉, 미숙기에 두껍고 성숙할수록 얇아지며 또한 품종에 따라서도 다소 차이가 있다(지 등, 1973). 호분층을 깎아낸 미강은 현미끼리의 마찰 또는 연삭기를 이용하여 바깥 부분부터 깎아내는 도정에 의해 생성되는데, 도정의 정도에 따라 미강의 양이 차이가 나고 쌀 품질과 밥맛도 차이가 난다. 도정율이 낮으면 바깥부분의 호분층이 상대적으로 많이 깎여지고 도정율이 높아질수록 바깥과 속의 호분층 뿐만 아니라 배유도 함께 깎여지게 된다. tocotrienol은 배유보다 호분층에 주로 분포하므로(Ko *et al.*, 2003), 도정 정도에 따른 미강 중 tocotrienol 함량 관계를 구명하여 tocotrienol 자원 확보의 기초 자료를 얻고자 본 연구를 수행하였다

재료 및 방법

시험재료

본 시험에 사용된 벼는 경기도농업기술원 화성 시험포에서

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

<Received August 2, 2004>

시비량 N-P₂O₅-K₂O=11-4.5-5.7 kg/10a, 재식거리 30×14 cm 로 2003년 5월20일에 이앙하여 재배한 벼로 경기도에서 양질 미로 재배되고 있는 추청벼, 일품벼 및 고시히카리와 Park *et al.*(2003)의 결과에서 tocotrienol 함량이 가장 높았던 초다수성 인 안다벼 등 4품종을 수확 정선하여 정밀소형 체현기(FC2K, Otake, Japan)를 이용하여 현미로 조제 후 4.0, 6.4, 8.0, 9.6, 12.0%(w/w) 5수준으로 시험용 소형 도정기(MC-90A, Toyo, Japan)를 이용하여 각 도정율 별로 도정하여 생산된 미강과 쌀 (추청벼)을 진공 포장용 PE필름에 넣고 질소 가스로 충전 후 -80°C 냉동고에 보관하면서 분석 시료로 사용하였다.

Tocotrienol과 Tocopherol 분석

미강 0.5 g을 50 ml 원심분리관에 취하여 ascorbic acid 0.1 g과 ethanol 5 ml를 가하고 80°C의 항온수조에서 10분간 진탕 후 80% KOH용액 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 추출을 반복하여 분액여두에 합하였다 이 hexane 층에 증류수 5 ml를 가하여 3회 세척하였고 hexane층을 Na₂SO₄로 탈수시킨 후 질소가스로 농축하였다. 이 농축물을 1 ml isooctane으로 용해하여 0.2 µm PTFE syringe filter로 여과한 것을 HPLC 분석시료로 8종의 이성체별로 분석하였고, 각 이성체별 함량과 tocotrienol 및 tocopherol의 합 및 총 vitamin E 함량으로 하였다.

HPLC(Sykam, S1101, Germany) 분석 조건은 Table 1과 같으며, tocotrienol과 tocopherol의 표준시약은 Merck사 (Germany) 제품을 사용하였고, 각 시료는 3반복으로 측정하여

Table 1. HPLC conditions for the analysis of tocotrienol and tocopherol

| Item | Conditions |
|------------------|--|
| Column | Zorbax Silica, 4.6×250 mm |
| Detector | Fluorescence detector (excitation 290 nm, emission 330 nm) |
| Mobile phase | Isooctane · ethyl acetate : acetic acid : 2,2-dimethoxypropane = 98.15 : 0.7 : 0.1 (v/v) |
| Flow rate | 1.6 ml/min |
| Injection volume | 20 µl |

그 결과를 SAS program으로 통계 처리하였다.

결과 및 고찰

Tocotrienol 함량

벼 품종별 도정율에 따른 미강의 tocotrienol 함량 차이는 Table 2와 같다 tocotrienol 함량은 추청벼에서 도정율 4.0~8.0%는 208.0~224.1 mg kg⁻¹으로 차이가 없었으나 그 이상의 도정율에서는 유의하게 감소하였고, 일품벼는 도정율 6.4%에서 283.7 mg·kg⁻¹으로 가장 높았으나 도정율이 높거나 낮으면 함량이 유의하게 감소되었다 고시히카리는 도정율 4.0~6.4%에서 271.7~278.9 mg·kg⁻¹으로 높았고 그 이상에서는 함량이 감소하였다 안다벼는 6.4~9.6%의 도정율에서 313.4~315.9 mg kg⁻¹으로 높았으며 그 이상 또는 이하에서는 감소하였다. 도정율에 따른 tocotrienol 함량변이는 4품종 각각 다른 반응을 보였으나 공통으로 가장 높았던 도정율은 6.4%이었고 추청벼와 안다벼는 도정율 8.0%에서도 높은 함량을 보였다

Table 2. Contents (mg g⁻¹ DW) of tocotrienol in rice bran of tested varieties according to polishing degree

| polishing degree (%) | Chucheongbyeo | | | | | Ilpumbyeo | | | | |
|----------------------|-----------------------------|---------|-------|----------|--------|----------------|---------|--------|---------|---------|
| | T ₃ [†] | α | β | γ | δ | T ₃ | α | β | γ | δ |
| 4.0 | 224.1 a | 82.9 a | 1.0 a | 131.3 a | 8.9 a | 253.6 b | 86.5 b | 1.4 a | 152.2 b | 13.5 a |
| 6.4 | 221.5 a | 81.6 b | 1.0 a | 130.4 a | 8.4 ab | 283.7 a | 98.7 a | 1.5 a | 168.9 a | 14.7 a |
| 8.0 | 208.0 ab | 78.2 ab | 1.0 a | 121.2 ab | 7.6 bc | 252.1 b | 86.2 bc | 1.3 ab | 151.3 b | 13.3 a |
| 9.6 | 189.5 bc | 71.2 bc | 1.0 a | 110.5 bc | 6.9 cd | 238.5 bc | 81.2 bc | 1.3 ab | 143.3 b | 12.7 ab |
| 12.0 | 174.2 c | 64.4 c | 0.9 a | 102.2 c | 6.7 d | 217.2 c | 77.5 c | 1.1 b | 127.6 c | 11.0 b |

| polishing degree (%) | Koshihikari | | | | | Andabyeo | | | | |
|----------------------|----------------|--------|-------------------|---------|-------|----------------|--------|------|---------|--------|
| | T ₃ | α | β | γ | δ | T ₃ | α | β | γ | δ |
| 4.0 | 271.7 a | 88.3 a | 0.6 ab | 175.8 a | 7.1 a | 283.3 b | 20.7 a | nd a | 254.8 b | 7.8 ab |
| 6.4 | 278.9 a | 90.0 a | 0.9 a | 180.8 a | 7.2 a | 315.9 a | 21.3 a | nd a | 286.0 a | 8.6 a |
| 8.0 | 233.5 b | 78.9 b | nd [‡] b | 149.4 b | 5.2 b | 313.9 a | 20.4 a | nd a | 285.4 a | 8.1 ab |
| 9.6 | 232.9 b | 77.1 b | 0.3 b | 150.1 b | 5.4 b | 313.4 a | 19.8 a | nd a | 284.9 a | 8.7 a |
| 12.0 | 209.6 c | 69.7 c | nd b | 135.0 c | 4.9 b | 267.4 b | 17.1 b | nd a | 242.6 b | 7.7 b |

[†]T₃ Total tocotrienol, [‡]nd Not detectable

*Means within columns followed by the same letter are not significantly different at the 5% level by DMRT

이와 같이 도정율에 따른 tocotrienol 함량 차이를 동족체별로 구분하여 볼 때 4품종 모두 γ -tocotrienol이 영향을 가장 많이 받았고 α -tocotrienol이 그 다음이었다. tocotrienol과 그 4개 동족체별 함량은 Park *et al.* (2003)의 결과보다 절대치는 다소 낮았으나 품종 간 차이의 경향은 같았으며, 미강에서 γ -tocotrienol 함량이 가장 많고 α -tocotrienol 함량이 두 번째로 많았던 점도 같았다. 본 실험의 결과는 국내산 쌀의 도정 분획별 tocotrienol 함량에 관한 Ko *et al.* (2003)이 제시한 미강 중 tocotrienol 함량과는 다소 차이가 있는데 이는 사용된 품종 도정율, 추출과정 및 미강 중 배(germ)의 혼입 등에 기인한 것으로 생각된다.

Tocopherol 함량

도정율에 따른 벼 품종별 미강의 tocopherol 함량 차이는 Table 3과 같다. 추청벼는 도정율 8.0%에서 tocopherol 함량이 117.0 mg·kg⁻¹으로 가장 높았으며, 도정율이 높거나 낮을수록 함량은 감소되었고 그 정도는 도정율이 낮을수록 더 컸다. 추청벼는 도정율 8.0%에서 α -tocopherol 함량이 88.1 mg·kg⁻¹으로 총 tocopherol 함량의 대부분을 차지하고 있으며 γ -tocopherol은 22.2 mg·kg⁻¹으로 타 도정율보다 유의하게 높았다. 일품벼는 도정율 8.0~12.0%에서 tocopherol 87.5~90.6 mg·kg⁻¹으로 높았고 도정율이 낮을수록 함량은 감소되었다. 동족체에서도 도정율 8.0~12.0%에서 α -tocopherol 함량이 62.5~66.8, γ -tocopherol은 16.3~17.1 mg·kg⁻¹으로 타 도정율보다 높았다. 고시히카리는 도정율 8.0~9.6%에서 tocopherol 118.1~121.5 mg·kg⁻¹으로 가장 높았으며 도정율이 높거나 낮을수록 감소하였다. 고시히카리도 tocopherol이 높았던 도정율에서 α -tocopherol이 84.7~86.6, γ -tocopherol 26.1~26.9

mg·kg⁻¹으로 높았다. 안다벼는 도정율 6.4~9.6%에서 tocopherol 82.9~90.9 mg·kg⁻¹으로 높았으며 도정율이 높거나 낮을수록 감소하였다. 안다벼는 추청벼, 일품벼, 고시히카리와는 달리 α -tocopherol 보다 γ -tocopherol이 많았으며 그 함량은 63.2 mg·kg⁻¹이었다.

따라서 시험한 4품종 모두 도정율 8.0%에서 tocopherol 함량이 가장 높게 나타났으며, 추청벼를 제외한 3품종은 8.0~9.6%에서도 높은 함량을 보였다.

Vitamin E 함량

벼 도정율에 따른 품종별 vitamin E 함량은 Table 4와 같다. vitamin E 함량은 추청벼는 도정율 4.0~9.6%에서 295.0~320.5 mg·kg⁻¹으로 높았으나 도정율 12.0%에서는 감소되었고, 일품벼는 도정율 6.4~12.0%에서 307.8~339.6 mg·kg⁻¹으로 4.0%만이 낮았다 또한 고시히카리는 추청벼와 같이 도정율 4.0~9.6%에서 347.4~369.6 mg·kg⁻¹ 이었고 안다벼는 도정율 6.4~9.6%에서 398.8~404.8 mg·kg⁻¹으로 높았으나 그보다 도정

Table 4. Contents (mg kg⁻¹ DW) of total vitamin E in rice bran of tested varieties according to polishing degree.

| polishing degree (%) | Chucheongbyeo | Ilpumbyeo | Koshihikari | Andabyeo |
|----------------------|---------------|-----------|-------------|----------|
| 4.0 | 296.4 ab | 292.3 b | 347.4 a | 354.9 b |
| 6.4 | 307.0 a | 337.6 a | 369.6 a | 398.8 a |
| 8.0 | 325.0 a | 339.6 a | 355.0 a | 404.8 a |
| 9.6 | 295.0 ab | 325.5 a | 351.0 a | 403.3 a |
| 12.0 | 270.3 b | 307.8 ab | 317.6 b | 347.4 b |

*Means within columns followed by the same letter are not significantly different at the 5% level by DMRT.

Table 3. Contents (mg g⁻¹ DW) of tocopherol in rice bran of tested varieties according to polishing degree

| polishing degree (%) | Chucheongbyeo | | | | | Ilpumbyeo | | | | |
|----------------------|----------------|----------|---------|----------|-------------------|-----------|----------|---------|----------|----------|
| | T [†] | α | β | γ | δ | T | α | β | γ | δ |
| 4.0 | 72.3 d | 53.4 d | 4.9 a | 14.0 d | nd [‡] c | 38.7 c | 26.7 c | 3.9 b | 8.1 c | nd b |
| 6.4 | 85.5 c | 62.4 c | 6.0 a | 16.5 c | 0.6 b | 53.9 b | 38.1 b | 4.6 b | 11.0 b | 0.2 b |
| 8.0 | 117.0 a | 88.1 a | 5.9 a | 22.2 a | 0.8 a | 87.5 a | 62.5 a | 7.1 a | 17.2 a | 0.7 a |
| 9.6 | 105.5 b | 79.3 b | 5.8 a | 19.7 b | 0.7 b | 87.0 a | 63.4 a | 6.3 a | 16.7 a | 0.6 a |
| 12.0 | 96.1 bc | 71.0 bc | 6.0 a | 18.4 bc | 0.7 b | 90.6 a | 66.8 a | 6.5 a | 16.7 a | 0.6 a |

| polishing degree (%) | Koshihikari | | | | | Andabyeo | | | | |
|----------------------|-------------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|
| | T | α | β | γ | δ | T | α | β | γ | δ |
| 4.0 | 75.7 d | 51.9 d | 6.0 b | 17.9 d | nd a | 71.6 c | 21.5 a | 4.2 a | 44.0 c | 1.9 a |
| 6.4 | 90.7 c | 62.8 c | 6.8 ab | 20.8 c | 0.3 a | 82.9 ab | 21.7 a | 3.7 ab | 55.5 b | 2.0 a |
| 8.0 | 121.5 a | 86.6 a | 7.7 a | 26.9 a | 0.4 a | 90.9 a | 21.7 a | 3.9 ab | 63.2 a | 2.1 a |
| 9.6 | 118.1 ab | 84.7 ab | 6.9 ab | 26.1 a | 0.4 a | 89.9 a | 21.7 a | 3.1 b | 63.2 a | 1.9 a |
| 12.0 | 108.0 b | 77.2 b | 6.5 ab | 23.8 b | 0.6 a | 80.0 bc | 18.8 b | 2.9 b | 56.6 b | 1.7 a |

[†]T : Total tocopherol, [‡]nd : Not detectable

*Means within columns followed by the same letter are not significantly different at the 5% level by DMRT

Table 5. Contents (mg·g⁻¹ DW) of tocotrienol, tocopherol and total vitamin E in rice of Chucheongbyeon according to polishing degree.

| polishing degree (%) | Tocotrienol | | | | | Tocopherol | | | | | Vit E |
|----------------------|-----------------------------|-------|-----------------|--------|-----------------|----------------|-------|----|--------|----|--------|
| | T ₃ [†] | α | β | γ | δ | T [‡] | α | β | γ | δ | |
| 4.0 | 14.8 a | 4.8 a | nd [§] | 10.0 a | nd [§] | 10.6 a | 9.2 a | nd | 1.4 a | nd | 25.4 a |
| 6.4 | 13.5 a | 4.4 a | nd | 9.1 ab | nd | 10.5 a | 9.2 a | nd | 1.3 ab | nd | 24.0 a |
| 8.0 | 11.0 b | 3.2 b | nd | 7.8 bc | nd | 8.2 b | 7.1 b | nd | 1.1 bc | nd | 19.2 b |
| 9.6 | 8.3 c | 2.2 c | nd | 6.1 c | nd | 5.7 c | 4.8 c | nd | 0.9 c | nd | 14.0 c |
| 12.0 | 5.3 d | 1.1 d | nd | 4.2 d | nd | 1.9 d | 1.9 d | nd | nd d | nd | 7.2 d |

[†]T₃ : Total tocotrienol, [‡]T : Total tocopherol, [§]nd : Not detectable

*Means within columns followed by the same letter are not significantly different at the 5% level by DMRT.

율이 높거나 낮으면 감소하였다. 이와같이 vitamin E 함량의 최대치에 대한 도정율의 폭이 크게 나타난 이유는 각 품종별로 도정율에 대한 tocotrienol과 tocopherol의 함량 분포가 상이하였을 뿐만 아니라 tocotrienol과 tocopherol 함량이 합하여 vitamin E 함량이 되므로 서로 상계되었던 것이 주요인으로 생각된다. 따라서 vitamin E 함량을 중심으로 볼 때 함량이 높은 점에서 공통되는 도정율은 6.4~9.6%이었다

쌀의 tocotrienol, tocopherol 및 vitamin E 함량

도정으로 미강이 제거된 추청쌀의 tocotrienol 함량은 Table 5와 같이 도정율 4%일 때 14.8 mg kg⁻¹으로 가장 높았고, 도정율이 높아질수록 낮아지는 경향이였다. 양질미는 도정율은 8.0~9.6%로 하므로 이때 쌀의 tocotrienol 함량은 8.3~11.0 mg·kg⁻¹으로 앞에서 설명한 미강 tocotrienol 함량의 4.9% 정도였으며, 동족체는 α-tocotrienol은 2.2~3.2 γ-tocotrienol은 6.1~7.8 mg kg⁻¹ 함유되어 있으나 β-와 δ-tocotrienol은 검출되지 않았다. 이는 미강에서 β-tocotrienol 1.0, δ-tocotrienol 7.6~6.9 mg·kg⁻¹이 검출되었던 것과는 차이가 있었다.

Tocopherol 함량도 tocotrienol과 같이 도정율이 4.0%일 때 10.6 mg·kg⁻¹으로 가장 높았으며 도정율 8.0~9.6%일 때는 5.7~8.2 mg·kg⁻¹으로 낮았다. 동족체도 α-와 γ-tocopherol이 검출되었고, 도정율 8.0~9.6%일 때 α-와 γ-tocopherol 함량은 각각 7.4, 0.9 mg·kg⁻¹으로 미강 함량의 6.3%이었다.

Vitamin E 함량은 도정율 4.0%일 때 25.4 mg·kg⁻¹으로 가장 높았고 도정율 8.0~9.6%일 때는 14.0~19.2 mg·kg⁻¹으로 미강 함량의 5.4% 정도로 낮았다.

적 요

추청벼 등 4품종의 현미를 4.0, 6.4, 8.0, 9.6, 12.0%로 도정하여 벼의 도정율과 미강 중의 tocotrienol 및 tocopherol 그리고 vitamin E 함량과의 관계를 구명하고자 본 시험을 수행한 결과는 다음과 같다.

1. 미강의 tocotrienol 함량이 최대가 되는 도정율은 4품종

각각 다른 반응을 보였으나 공통으로 가장 높았던 도정율은 6.4%이었고 추청벼와 안다벼는 도정율 8.0%에서도 유의차가 없었다.

2. 미강의 tocopherol 함량은 4품종 모두 도정율 8.0%에서 가장 높게 나타났으며, 일품벼 고시히카리 안다벼 3품종은 9.6%에서도 유의차가 없었다

3. 미강의 vitamin E 함량이 가장 높은 도정율은 8.0%이나 실험 품종들 간에 다소 차이는 있으나 대체로 6.4~9.6%의 도정율에서는 유의차가 없었다.

4. 쌀의 tocotrienol, tocopherol 그리고 vitamin E 함량은 도정율이 높아질수록 감소되는 경향으로 도정율 8%일 때 각각의 함량은 11.0, 8.2, 19.2 mg kg⁻¹ 이었고, 쌀에는 tocotrienol과 tocopherol 동족체 중 α-와 γ가 검출 되었다.

사 사

이 논문은 2004년도 농림기술관리센터 연구비 지원에 의하여 연구되었음

인용문헌

지영인, 최범열, 김희태, 최현옥, 조재영, 이정행, 박찬호, 이은웅 1973 신고 수도작 향문사 pp 377-382
 Ko, S N, C J. Kim, H R Kim, C T Kim, S H. Chung, B S Tae, and I H Kim 2003 Tocol levels in milling fraction of some cereal grains and soybean JAOCS 80(6) 585-589
 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 Nutr. 51(supplement) . 95-103.
 Park, K Y., C. S Kang, Y C Cho, Y S Lee, Y H Lee, and Y S Lee 2003. Genotypic difference in tocopherol and tocotrienol contents of rice bran Korean J Crop Sci 48(6) 469-472
 Park, K Y, C S Kang, Y S. Lee, Y. H. Lee, and Y. S. Lee 2003. Tocotrienol and tocopherol contents in various plant seeds Korean J. Crop Sci 49(3) . 207-210
 Serbinova E. A. and L. Packer. 1994 Antioxidant properties of α-tocopherol and α-tocotrienol Methods Enzymol 234 · 354-366.