

— 연구노트 — 밥의 종류에 따른 토코페롤 및 토코트리에놀 함량 분석

김양수<sup>1</sup> · 박순량<sup>2</sup> · 이영상<sup>3</sup> · 정 환<sup>1</sup> · 고광오<sup>1</sup> · 김희선<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>순천향대학교 응용과학부

<sup>2</sup>경기도농업기술원

<sup>3</sup>순천향대학교 생명과학부

Determination of Tocopherol and Tocotrienol Contents in Rice Cooked with Various Cereals

Yangsoo Kim<sup>1</sup>, Soonriang Park<sup>2</sup>, Young Sang Lee<sup>3</sup>, Hwan Jung<sup>1</sup>, Kwangoh Koh<sup>1</sup> and Hee-Seon Kim<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Division of Applied Sciences, Soonchunhyang University, Chungnam 336-745, Korea

<sup>2</sup>Gyeonggi-do Agricultural Research and Extension Services, Gyeonggi 445-972, Korea

<sup>3</sup>Division of Life Sciences, Soonchunhyang University, Chungnam 336-745, Korea

Abstract

The objective of this study was to characterize and determine contents of vitamin E isomers (alpha-, beta-, gamma-, delta-tocopherols and tocotrienols) in different steamed rice dishes, with or without other grains. Five different rice dishes were evaluated for the vitamin E nutritional value as major Korean staple foods. They were plain steamed rice (SR) and steamed rice mixed with barley (SRBa), red bean (SRRB), black bean (SRBB), or multi-grains (SRMG) containing a mixture of black rice, barley, red beans, and black beans. Vitamin E isomers were extracted from five grams of freeze-dried samples with hexane after saponification. An analytical method, using a normal-phase HPLC with a UV detector, was developed and used to determine the amount of each vitamin E component. The results showed that SR contained three vitamin E isomers (alpha-tocopherol, alpha-tocotrienol, and gamma-tocotrienol). Alpha-tocopherol and gamma-tocotrienol were detected from all samples while only SRBB contained beta-tocopherol and beta-tocotrienol. SRMG showed the highest (3.9 µg/g dry wt) and SRRB showed the lowest alpha-tocopherol (1.3 µg/g dry wt) contents. SRBB contained about 5 to 16 times more gamma-tocopherol (19.7 µg/g dry wt) than others. These results suggested that adding black bean or multi-grains can dramatically improve the vitamin E nutritional values compared to the plain steamed rice (SR). Information obtained from this study can be directly related to the amount of vitamin E intake and can be used to balance the diet for Koreans.

**Key words:** tocopherol, tocotrienol, tocopherol isomers, staple foods

서 론

최근 건강에 대한 관심이 높아지면서, 일상적으로 섭취하는 식품에 함유되어있는 영양소 등의 기능성 물질의 질병 예방 효과에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현대인의 건강을 위협하는 성인병은 질병 유발의 여러 가지 요인 중에서 특히 식품섭취와 밀접하게 관련되며, 올바른 식품섭취에 인해서 성인병을 예방할 수도 있음이 밝혀지고 있다. 특히 노인들의 경우 여러 가지 노인성질환의 예방을 위해서 토코페롤을 포함한 비타민 E의 섭취가 중요함은 이미 입증된 사실이다. 식품중의 비타민 E는 alpha, beta, gamma, delta, 네 종류의 토코페롤과 측쇄가 불포화기인 토코트리에놀의 형

태가 있으며, 현재까지 alpha-토코페롤이 가장 생체활성이 큰 것으로 나타나 비타민 E의 대명사처럼 여겨지고 있다(1). 토코페롤과 토코트리에놀 유도체들은 구조적으로 여러 가지 stereoisomer의 모양을 갖으며 토코페롤과 토코트리에놀 두 종류의 화합물에 각각 네 종류의 동족체가 있어 모두 8종류의 이성체가 있다(2). 최근의 연구에서는 이들 이성체가 함께 존재하고 있을 때 비타민 E의 질병예방을 위한 활성도가 가장 큰 것으로 나타나고 있다(3).

토코페롤은 생체 내에서는 활성산소를 소거시켜 유리기와 과산화지질의 생성을 억제하는 항산화 작용을 한다(4). 토코트리에놀은 암세포의 확산을 방지하거나 사멸시키는 작용을 하며, 산화로 인하여 일어나는 자유라디칼과 과산화

†Corresponding author. E-mail: hskim1@sch.ac.kr  
Phone: 82-41-530-1263, Fax: 82-41-530-1264

지방질의 생성으로 세포막과 세포내 생체막의 생리활성 상실, 세포기능의 약화 및 피사 등을 억제하여 노화를 저지시키는 항산화작용을 한다(5). 토코페롤에 비하여 토코트리에놀에 대한 연구는 현재까지 그 영양학적, 식품학적 연구에 있어서 미진하였다. 초기 연구에는 비타민 E 가운데서 alpha-토코페롤이 가장 활성이 강한 것으로 알려졌으나 최근 연구에 의하면 토코트리에놀의 토코페롤보다 항산화작용이 40~60배나 더 강한 것으로 밝혀졌다(6). 토코트리에놀에 관한 연구와 관심은 최근에 들어 고조되기 시작하여, 아직까지는 토코페롤과 토코트리에놀의 함량을 함께 분석한 연구는 매우 드문 편이다. 토코트리에놀은 천연물들 가운데선 특히 쌀겨(미강)기름과 아자기름에 많이 포함되어 있다(7). 한국인의 주요 주식인 쌀에는 주로 쌀겨에 해당하는 미강 부분에 토코페롤과 토코트리에놀의 함량이 포함되어 있으며(8,9), 미강 중의 토코페롤과 토코트리에놀 함량은 벼품종에 따라 약간 차이가 나는 것으로 보고되고 있다(10). 특히 최근 연구결과 alpha-토코페롤만 섭취한 경우에 비하여 토코트리에놀을 함께 섭취한 경우에 생체 활성이 훨씬 큰 효과가 나타난 결과(3)를 바탕으로 식품 중에 포함되어 있는 토코페롤과 토코트리에놀의 이성체가 함께 작용하며 시너지효과를 나타내므로 여러 가지 식품을 재료로 조리한 음식을 통하여 섭취하는 각종 토코페롤과 토코트리에놀의 조합이 질병 예방과 노화방지를 위하여 중요한 것으로 사료되어진다.

그러나, 노인성 질환 예방에 효과가 있는 것으로 알려져 있고 그 효과가 토코페롤만 섭취한 경우보다 이성체를 함께 섭취한 경우에 더 높았음에도 불구하고 노인을 위한 식사 중에 포함된 토코페롤과 그 이성체인 토코트리에놀에 대한 분석은 이루어지지 않고 있는 실정이다. 특히 토코페롤과 토코트리에놀은 노인성 질환의 예방에 우수한 효과가 있음이 밝혀지고 있으므로, 노인을 위한 급식에 포함된 토코페롤과 토코트리에놀의 양을 분석하는 것은 노인의 건강증진을 위해 매우 중요한 과제이다. 분석결과는 향후 노인복지 향상과 건강증진을 위한 프로그램의 개발에 활용될 수 있을 것이다. 비타민 E는 지용성이므로 주로 유지류를 통해 섭취되지만, 곡류에 함유된 토코트리에놀의 양이 많을 뿐 아니라, 밥은 끼니마다 가장 많은 양을 섭취하는 주식이므로, 장기적으로 비타민 E 이성체의 섭취량은 다른 급원식품에 못지않게 많을 것이다. 따라서 밥을 통한 토코페롤과 토코트리에놀의 섭취는 노인성 질환의 예방에 의미가 있을 것으로 사료된다.

본 연구는 아산시 노인복지관에서 중식으로 제공되고 있는 급식의 주식 중에서 여러 종류의 곡류가 혼합된 경우와 그렇지 않은 일반 쌀밥에서의 토코페롤과 토코트리에놀의 함량을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 재료의 수집

아산시 노인복지관에서 제공되는 점심급식 중 다섯 종류의 각각 다른 주식을 2004년 10월에서 11월 사이에 제공된 급식에서 1인분의 분량을 3번씩 수집하였다. 다섯 종류의 주식은 쌀밥(Steamed rice: SR), 보리밥(Steamed rice mixed with barley: SRBa), 팥밥(Steamed rice mixed with red bean: SRRB), 검은콩밥(Steamed rice mixed with black bean: SRBB)과 검은쌀, 보리, 팥, 검은콩 등이 혼합된 잡곡밥(Steamed rice mixed with multi-grains: SRMG)이었다.

### 토코페롤과 토코트리에놀의 분석

토코페롤과 토코트리에놀의 함량분석은 순상 HPLC를 이용하여 Park 등(10)의 방법을 응용하여 측정하였다. 수집한 각 종류의 밥을 무게를 측정하고 동결건조한 후 가루를 내어 0.5 g의 시료를 취했다. 시료의 전처리과정에서 토코페롤이 산화되는 것을 방지하기 위하여 아스코빈산 0.1 g을 가하고 에탄올 5 mL로 80°C 항온수조에서 10분간 진탕하며 추출하였다. 진탕 후 44% KOH용액 0.15 mL을 가하여 80°C에서 10분간 saponification를 실시한 후 ice bath에 옮겨 신속히 냉각하여 비누화 반응을 멈추게 하고, 그 후 증류수와 헥산을 각각 5 mL씩 가하여 잘 혼합한 후 원심분리하여 헥산층을 100 mL 분액여두에 취하고, 헥산 5 mL씩 2회 더 추출작업을 반복해서 분액여두에 합하였다. 이 헥산층에 증류수 5 mL을 가하여 3회 세척한 후 무수황산나트륨을 이용하여 헥산층을 탈수한 다음 질소가스를 이용하여 농축하였다. 농축 잔사물은 1 mL isooctane에 용해시켜 0.2 µm nylon syringe filter로 여과한 후 HPLC 분석시료로 사용하여 8 종류의 이성체별로 분석하였다. 분석결과는 8가지 이성체 중 토코페롤의 합(T)과 토코트리에놀의 합(T3)으로 나타내었다.

HPLC(Skykam, S1101, Germany) 분석 조건은 Table 1과 같으며, 토코페롤, 토코트리에놀의 표준시약은 Merck사(Germany) 제품을 사용하였다. 각 시료는 3반복으로 측정하였으며 그 결과는 SPSS program으로 통계처리하였다.

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

Parameters	Conditions
Instrument	Skykam, S1101, Germany
Column	Zorbax Silica, 4.6×250 mm
Detector	UV detector, 290 nm
Mobile phase	Isooctane/ethyl acetate/acetic acid/2,2-dimethoxypropane=98.5:0.7:0.7:0.1 (v/v)
Flow rate	1.6 mL/min
Injection volume	20 µL

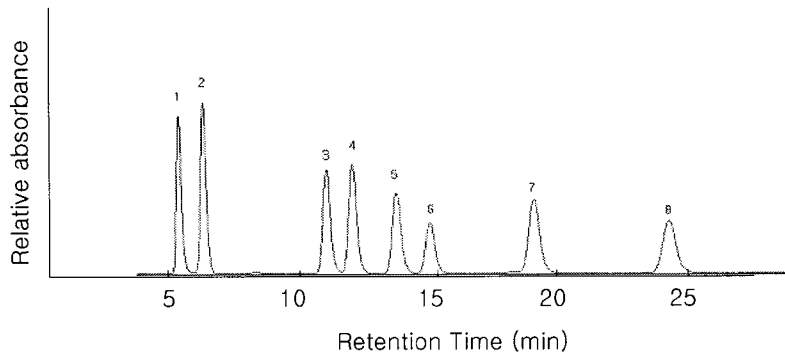


Fig. 1. Typical HPLC chromatogram of tocopherol (T) and tocotrienol (T3) standards.

1:  $\alpha$ -tocopherol, 2:  $\alpha$ -tocotrienol, 3:  $\beta$ -tocopherol, 4:  $\gamma$ -tocopherol, 5:  $\beta$ -tocotrienol, 6:  $\gamma$ -tocotrienol, 7:  $\delta$ -tocopherol, 8:  $\delta$ -tocotrienol.

결과 및 고찰

토코페롤과 토코트리에놀의 분석

순상 HPLC 분석결과 8종의 비타민 E 이성체 표준품의 chromatogram은 Fig. 1과 같았다. 각종 밥에 함유된 8가지 토코페롤과 토코트리에놀의 함량 분석 결과는 Table 2와 3에 각각 나타내었다. 쌀밥은 alpha-토코페롤과 alpha-, gamma-토코트리에놀, 보리밥은 alpha-, gamma-토코페롤과 gamma-토코트리에놀의 세 가지 이성체가 검출되었으며, 팥밥은 alpha-, gamma-, delta-토코페롤과 alpha-, gamma-토코트리에놀의 5가지 이성체, 콩밥의 경우 delta-토코트리

에놀을 제외한 7가지 이성체, 쌀, 검은쌀, 보리, 검은콩, 팥의 5가지 곡류가 혼합된 잡곡밥의 경우 beta-토코페롤과 토코트리에놀의 2가지 이성체를 제외한 6가지 이성체가 검출되었다. Alpha-토코페롤의 함량은 잡곡밥, 콩밥, 쌀밥, 보리밥, 팥밥의 순으로 많이 함유되어 있었으며, beta-토코페롤은 콩밥에서만, gamma-토코페롤은 쌀밥을 제외한 모든 잡곡밥에서, delta-토코페롤은 쌀밥과 보리밥을 제외한 잡곡밥에서 검출되었다. 토코트리에놀의 경우 gamma-토코트리에놀이 모든 시료에서 분석되었고 그 함량의 순서는 잡곡밥, 쌀밥, 팥밥, 보리밥, 콩밥의 순이었으며, alpha-토코트리에놀은 보리밥을 제외한 모든 시료에서, beta-토코트리에놀은 콩밥에서만, delta-토코트리에놀은 잡곡밥에서만 검출되었다.

Table 2. Contents of tocopherols in rice cooked with various cereals<sup>1)</sup> (Unit:  $\mu\text{g/g}$ )

	alpha	beta	gamma	delta	T <sup>2)</sup>
SR	2.2±0.5	-	-	-	2.2
SRBa	1.9±0.7	-	1.2±0.3	-	3.1
SRRB	1.3±0.2	-	3.6±1.2	7.0±0.9	11.9
SRBB	3.2±0.5	0.5±0.1	19.7±0.2	15.2±0.6	38.6
SRMG	3.9±0.9	-	2.1±0.2	2.2±0.3	8.2

<sup>1)</sup>Abbreviations of rice dishes are SR for steamed rice, SRBa for steamed rice with barley, SRRB for steamed rice with red bean, SRBB for steamed rice with black bean and SRMG for steamed rice with mixed grains (black rice, barley, red bean and black bean).

<sup>2)</sup>T stands for tocopherol.

Table 3. Contents of tocotrienols in rice cooked with various cereals<sup>1)</sup> (Unit:  $\mu\text{g/g}$ )

	alpha	beta	gamma	delta	T3 <sup>2)</sup>
SR	1.1±0.2	-	4.6±0.3	-	5.7
SRBa	-	-	1.4±0.2	-	1.4
SRRB	0.7±0.2	-	2.9±1.3	-	3.6
SRBB	0.8±0.3	1.5±0.3	0.9±0.3	-	3.2
SRMG	2.1±0.5	-	6.3±0.9	1.7±0.2	10.1

<sup>1)</sup>Abbreviations of rice dishes are SR for steamed rice, SRBa for steamed rice with barley, SRRB for steamed rice with red bean, SRBB for steamed rice with black bean and SRMG for steamed rice with mixed grains (black rice, barley, red bean and black bean).

<sup>2)</sup>T3 stands for tocotrienol.

밥의 종류에 따른 특성

총 비타민 E의 함량은 콩밥, 잡곡밥, 팥밥, 쌀밥, 보리밥 순서로 높아 콩밥에서 비타민 E의 영양적 가치가 가장 높고 쌀밥과 보리밥은 비슷한 수준인 것으로 분석되었다. 검은콩의 경우 토코페롤의 함량은 높으나 토코트리에놀은 검출되지 않았으므로(2), 검은콩의 높은 vitamin E 함량은 주로 토코페롤에서 기인한 것으로 보여진다. 콩에 많이 함유된 토코페롤은 gamma-토코페롤로써 alpha-, beta-, delta-토코페롤의 함량이 15, 6, 83  $\mu\text{g/g}$ 인데 비해 237  $\mu\text{g/g}$ 의 gamma-토코페롤을 함유하고 있는 것으로 발표되었다(2). 최근 연구 결과에 의하면 허혈성 질환, 특히 뇌경색이나 뇌혈관 질환 등 뇌에서 발생하는 허혈성 경색을 효과적으로 예방하는 항산화능력은 8가지 토코페롤 이성체 중에서 gamma-토코페롤이 가장 우수한 것으로 알려져(11), 유일하게 gamma-토코페롤이 검출되지 않았던 쌀밥에 콩을 혼합함으로써 밥의 영양적 가치를 증진시킬 수 있으며, 특히 뇌혈관질환의 위험기인 노년기에는 쌀밥보다 콩밥의 섭취가 더욱 중요할 것으로 보여진다. 잡곡밥은 다양한 곡류가 혼합된 밥으로 beta-토코페롤과 토코트리에놀을 제외한 3가지 토코페롤과 3가지 토코트리에놀이 분석되어 다양한 종류의 비타민 E 이성체를 함유하고 있는 것으로 나타났다. 식품에 존재하는 영양소와 기능성 물질들의 효과는 단순히 더해지는 효과가 아닌

그 이상의 상승작용이 있어 여러 종류의 식품을 섭취하거나, 여러 종류의 전곡류를 혼합하여 섭취하는 것이 질병예방과 건강증진을 위해 효과적임이 밝혀지고 있다(12). 따라서, 서로 다른 종류의 곡류가 혼합된 잡곡밥을 섭취할 경우 각 이성체는 단순합의 효과의 정도를 넘어서 보다 효율적으로 건강증진 효과를 나타낼 것으로 기대된다. 특히 토코트리엔올의 경우 혈청 콜레스테롤 저하 효과가 이성체의 혼합을 통하여 보다 증진된 synergistic 효과가 있음이 증명된 바 있다(13).

Kim 등(14)에 의하면 쌀은 기름에 토코페롤의 4가지 이성체가 모두, 토코트리엔올 중에는 beta-토코트리엔올을 제외하고 모두 검출된 것으로 발표되었으나, 본 연구에서는 쌀밥에서 alpha-토코페롤과 토코트리엔올, 그리고 gamma-트리엔올의 3가지 이성체만 검출되었다. 이는 쌀에서는 주로 미강부분에 토코페롤과 토코트리엔올이 분포되어 있고 쌀알 부분에도 소량은 존재할 것으로 추정되나, 현재 쌀밥으로 섭취하는 백미는 여러 번 도정되는 과정에서 많은 양의 토코페롤 이성체가 손실되어 본 실험의 조건에서는 비교적 양이 많은 3가지 이성체만 검출된 것으로 추정된다. 본 실험조건에서 검출되지 않을 정도의 양은 설사 존재한다하더라도 영양적 가치는 매우 낮아 건강증진 효과를 기대하기는 어려울 듯하다. 따라서 쌀밥의 영양은 콩을 비롯한 각종 잡곡과의 혼합을 통해 증가시키는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

## 요 약

본 연구에서는 한국인의 주식인 쌀밥과 각종 잡곡밥에 함유된 토코페롤의 8가지 이성질체의 함량을 HPLC를 이용하여 분석하였다. 쌀밥에서는 8가지 이성체중 3개의 이성체가 검출되었고, 보리밥에서는 2개, 팥밥에서는 5개, 콩밥은 7개 그리고 여러 가지 곡류의 혼합인 잡곡밥에서는 6개의 이성체가 검출되었다. 본 연구결과 쌀밥에는 alpha-토코페롤 외에도 alpha-, gamma-토코트리엔올이 검출되었고 그 값을 합한 토코트리엔올 함량은 alpha-토코페롤보다 더 높은 것으로 나타나 쌀밥의 비타민 E 영양가치는 일반적으로 알려진 것보다 더 높을 것으로 추정된다. 분석된 토코페롤 이성체의 총합인 비타민 E의 함량은 콩밥>잡곡밥>팥밥>쌀밥>보리밥의 순서로 나타나 콩밥과 잡곡밥의 영양적 우수성을 증명하였다. 따라서 매일 섭취하는 주식인 밥을 쌀밥에서 콩밥이나 잡곡밥으로 대체할 경우, 각종 성인병의 예방효과가 뛰어난 것으로 알려진 토코페롤과 토코트리엔올의 이성체를 골고루 꾸준히 섭취할 수 있으므로 쌀밥에 콩 등의 잡곡을 혼합하는 것이 건강증진을 위해 매우 중요한 사안으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 2004년도 순천향대학교 학술조성연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 문 헌

1. Lee DJ, Lee J. 2003. Tocopherols and tocotrienols in cereal grains. *Korean J Crop Sci* 48(S): 1-12.
2. Park KY, Kang CS, Lee YS, Lee YH, Lee YS. 2004. Tocotrienol and tocopherol content in various plant seeds. *Korean J Crop Sci* 49: 207-210.
3. Lin M, Wallmon A, Olsson-Mortlock C, Wallin R, Saldeen T. 2003. Mixed tocopherols inhibit platelet aggregation in humans: Potential mechanisms. *Am J Clin Nutr* 77: 700-706.
4. Ricciarelli R, Zingg JM, Azzi A. 2001. Vitamin E: protective role of a Janus molecule. *FASEB J* 15: 2314-2325.
5. Schaffer S, Muller WE, Eckert GP. 2005. Tocotrienols: constitutional effects in aging and disease. *J Nutr* 135: 151-154.
6. Lee HO. 1993. Antioxidant effect of tocopherols and tocotrienols and cis/trans-, trans/trans-hydroperoxide isomer from linolenic acid methylester. *Korean J Food Sci Technol* 25: 307-312.
7. Qureshi AA, Salser W, Winston W, Parmar R. 2001. Novel tocotrienols of bran inhibit atherosclerotic lesions in C57BL/6 apo E-deficient mice. *J Nutr* 131: 2606-2118.
8. Lloyd BJ, Siebenmorgen TJ, Beers KW. 2000. Effects of commercial processing on antioxidants in rice bran. *Cereal Chem* 77: 551-555.
9. Park KY, Kang CS, Cho YC, Lee YS, Lee YH, Lee YS. 2004. Tocopherol and tocotrienol contents in rice bran by milling recovery. *Korean J Crop Sci* 49: 468-471.
10. Park KY, Kang CS, Cho YC, Lee YS, Lee YH, Lee YS. 2003. Genotype differences in tocopherol and tocotrienol content in rice bran. *Korean J Crop Sci* 48: 469-472.
11. Mishima K, Tanaka T, Pu F, Egashira N, Iwasaki K, Kidaka R, Matsunaga K, Takata J, Karue Y, Fujiwara M. 2003. Vitamin E isoforms alpha-tocopherol and gamma-tocopherol prevent cerebral infarction in mice. *Neurosci Letters* 337: 56-60.
12. Jacobs DR, Steffen LM. 2003. Nutrients, foods and dietary patterns as exposures in research: a framework for food synergy. *Am J Clin Nutr* 78: 508S-513S.
13. Qureshi AA, Sami SA, Salser WA, Khan FA. 2001. Synergistic effect of tocotrienol-rich fraction (TRF25) of rice bran and lovastatin on lipid parameters in hypercholesterolemic humans. *J Nutr Biochem* 12: 318-329.
14. Kim IH, Kim CJ, You JM, Lee KW, Kim CT, Chung SH, Tae BS. 2002. Effect of roasting temperature and time on the chemical composition of rice germ oil. *J Am Oil Chem Soc* 79: 413-418.

(2005년 6월 1일 접수; 2005년 8월 11일 채택)