

## 저장에 따른 생태형별 현미의 발아율과 지질 성분의 변화

†곽지은 · 이점식 · 윤미라 · 김인환\* · 이정희 · 김미정 · 이춘기 · 김보경\*\* · 김욱한  
농촌진흥청 국립식량과학원 중부작물부, \*고려대학교 식품영양학과, \*\*농촌진흥청 국립식량과학원

### Changes of Seed Germination Rate and Lipid Components in Different Brown Rices during Ageing

†Jieun Kwak, Jeom-Sig Lee, Mi-Ra Yoon, In-Hwan Kim\*, Jeong-Heui Lee, Mi-Jung Kim, Choon-Ki Lee,  
Bo-Kyeong Kim\*\* and Wook-Han Kim

Dept. of Central Area, NICS, RDA, Suwon 16429, Korea

\*Dept. of Food and Nutrition, Korea University, Seoul 02841, Korea

\*\*National Institute of Crop Science, RDA, Wanju 55365, Korea

#### Abstract

The objective of this study was to determine quality changes in seed germination rates and lipid components in *Japonica* and *Tongil* (*indica/japonica*) type brown rices with different tocol composition during storage. Moisture content, seed germination rate, crude lipid content, fat acidity, tocol content, free fatty acid composition of brown rice and pH of milled rice were measured to evaluate their quality after storage. Seed germination rates of stored *Japonica* and *Tongil* type brown rices were decreased by 22.4% and 59.7%, respectively, after 8 weeks of storage. The fat acidity of *Japonica* rice was significantly ( $p<0.05$ ) higher than that of *Tongil* type brown rices after storage. The major tocol homologue of *Tongil* type was  $\gamma$ -tocotrienol, whereas, major tocol homologues of *Japonica* brown rices were  $\alpha$ -tocopherol and  $\alpha$ -tocotrienol throughout the entire storage period.

Key words: *Japonica*, *Tongil* type, brown rice, storage, germination rate, fat acidity

#### 서 론

현미의 미강층에는 항산화 물질로 잘 알려진 비타민 E가 함유되어 있으며, 비타민 E에는 측쇄가 포화기인 토코페롤(T)과 불포화기인 토코트리엔놀(T3) 두 종류의 화합물이 존재하고, 각각은  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -동족체를 가지고 있어, 모두 8 종류의 이성질체가 존재한다. 많은 곡물들의 경우 토코페롤만을 함유하고 있지만, 쌀의 미강에는 토코페롤과 토코트리엔놀이 함께 함유되어 있는 것이 특징이다. 토코페롤류의 항산화 활성은 방향족 고리(aromatic ring)에 붙어있는 OH-기에 의해 생체 내의 활성산소 및 유리가 제거되어, 산화의 진행을 억제하는 것으로 알려져 있다(Ricciarelli 등 2001). 쌀의 미강에 포함된 토코페롤과 토코트리엔놀의 함량은 품종 및 생태

형에 따라 차이가 있는 것으로 보고되어 있으며(Park 등 2003), 국내산 현미의 지질 성분을 연구하였던 Yoon 등(2014)의 결과에서도 밥쌀용 자포니카 품종들에서는  $\alpha$ -토코페롤이 41.2~57.1%,  $\gamma$ -토코트리엔놀이 11.2~20.8% 함유된 데 비해, 통일형 품종들에서는  $\alpha$ -토코페롤이 10~16%,  $\gamma$ -토코트리엔놀 함량은 61.8~71.3% 함유되어 있다고 하여 자포니카 품종에는 토코페롤, 통일형 품종들에는 토코트리엔놀이 많이 함유되어 있다고 하였다.

토코페롤류의 항산화 활성 연구는 지금까지  $\alpha$ -토코페롤 위주로 진행되어 왔으나, 최근의 연구결과에 따르면, 생체 지질막에서의 지질 과산화로 인한 산화적 스트레스를 억제하는 측면에서는 토코트리엔놀이 토코페롤보다 더 우수한 활성을 가지며(Therault 등 1999), 특히 철이온/아스코르브산(ferrous

† Corresponding author: Jieun Kwak, Dept. of Central Area, NICS, RDA, Suwon 16429, Korea. Tel: +82-31-695-0608, Fax: +82-31-695-4085, E-mail: jieun74@korea.kr

ion/ascorbate)과 철이온(NADPH(ferrous ion/NADPH) 유도지질의 과산화 억제에 있어서는  $\alpha$ -토코트리에놀이  $\alpha$ -토코페롤보다 40~60배 높은 항산화 효과를 나타낸다는 결과(Servinova 등 1991)가 보고되어 있다.

쌀은 수확 후 일정 기간 저장을 거친 후 소비되며, 저장 중에는 물리 화학적 변화가 발생하여 품질이 저하되고, 가공적성이 감소한다. 특히, 쌀의 저장기간 중 가장 먼저 변하는 성분은 지방이며, 쌀의 호흡에 의해 지방이 분해되면 유리지방산이 증가하여 지방산가를 낮추고, 쌀에 포함된 불포화 지방산은 자동 산화를 일으켜 지질 산화물을 형성할 뿐 아니라(Zhou 등 2002), 헥사날(hexanal) 등의 카르보닐 화합물을 형성하여 이취(off flavor)를 내며(Tran 등 2005), 쌀의 산패가 진행되는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 벼의 저장 중 지질 성분의 산화에 의해 쌀의 품질이 저하되는 과정과 관련하여 톨콜즈(토코페롤+토코트리에놀)의 조성이 서로 다른 자포니카와 통일형 품종들을 대상으로 저장에 따른 지질 관련 성분 변화를 밝혀 톨콜즈(tocols)의 조성 차이가 쌀 저장 특성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

## 재료 및 방법

본 실험에 사용된 시험재료는 2013년도에 국립식량과학원 남양 시험포장지에서 생산된 자포니카 세 품종(하이아미, 일품, 대청)과 통일형 두 품종(중원, 다산1호)의 벼를 이용하였으며, 제현기(SY88-TH, Ssangyong Ltd., Incheon, Korea)로 왕겨를 제거하여 현미를 제조하였다. 저장실험은 쌀의 산패를 빠르게 진행시켜 저장 기간에 따른 지질 관련 품질 변화를 관찰하고자 현미 형태로 수행하였으며, 현미를 망사자루에 넣어 온도 35°C, 상대습도 80%의 항온습습기에 8주간 저장하며 2주 간격으로 꺼내어 분석에 사용하였다.

수분 함량은 단립분석기(PQ-510, Kett)를 이용하여 측정하였으며, 저장실험에 사용한 자포니카와 통일형 품종들의 초기 수분 함량은 13.9~14.1% 수준이었다.

발아율은 채취한 시료 중의 현미 100립을 무작위로 선택하여 여과지(Whatman, No. 2, 90 mm)를 깐 페트리디쉬에 넣고, 증류수를 약 25 mL 넣은 후, 온도 25°C, 상대습도 60%의 항온습습기에 7일간 배양시켜 3반복 조사하였으며 총발아립수와 초기 벼립수의 비율로 나타내었다.

현미의 지방산가 측정은 A.O.A.C 방법(1970)에 준하였으며, 40 mesh로 분쇄한 현미분말 10 g에 benzene 50 mL를 넣고 30분간 진탕하여 유리지방산을 추출하였으며, 30분간 정치시킨 후 얻은 상등액 25 mL를 알콜-페놀프탈레인(alcohol-phenolphthalein) 용액 25 mL와 혼합한 후 KOH 표준용액

(0.0178N)으로 미홍색이 될 때까지 적정하여 현미 100 g 중의 유리지방산을 중화하는데 필요한 KOH의 양(mg)으로 나타내었다.

저장 중 시료의 조지방 함량은 Soxtherm automatic system (Gerhardt, Hoffmannstre, Germany)을 이용하여 3회 반복하여 측정하였고, pH 측정을 위한 시료는 현미를 백미로 도정하여 사용하였으며, 신선도 측정기(Kett, N-820, Japan)를 이용하여 pH 지시약에 대한 발색변화를 측정하였다.

저장기간에 따른 현미의 지방산 조성을 비교하기 위해 Rafael & Mancha(1993)의 방법에 따라 GC-FID(Gas chromatography-Flame Ionization Detector)를 이용하였는데, 곱게 분쇄한 현미 가루 0.5 g에 잘 혼합된 methanol : heptane : benzene : 2,2-dimethoxypropane : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 37 : 36 : 20 : 5 : 2 비율의 혼합시약 2 mL를 넣고 약 80°C에서 20분간 가열하여 methylation 시킨 후 상온에서 냉각하여 상층의 fatty acid methyl ester (FAME)을 얻어 가스크로마토그래피(Agilent 6890 system, HP Co., USA)로 분석하였다. 가스크로마토그래피 분석은 silica capillary 컬럼(HP-Innowax, 300 mm × 0.25 mm × 0.25 μm)을 이용하였으며, 주입부의 온도는 250°C, FID 검출기는 300°C로 유지하였고, oven 온도는 150°C에서 4°C/min의 비율로 상승시켜 최종 280°C에서 분석하였으며, 각각의 머무름 시간을 확인하여 각 peak 면적을 전체 면적에 대한 백분율로 나타내었다.

톨콜즈(tocols) 이성질체의 분석을 위한 전처리에는 현미 유지를 추출하여 전보(Kwak 등 2013)와 동일한 방법으로 검화를 진행한 후 비검화물을 분석에 사용하였다. 톨콜즈(tocols)의 분석은 UPLC(H-Class system, Waters, USA)를 사용하였으며, 분석 조건은 다음과 같이 실시하였다. Column은 Lichrospher Si-60 column(250 mm × 4.6 mm, Merck Co., Darmstadt, Germany)을 사용하였고, column의 온도는 25°C로 유지하였으며, 이동상으로는 n-hexane : 2-propanol의 혼합용액(99 : 1, v/v)을 사용하였고, 유속은 0.7 mL/min이었다. 각각의 피크는 형광 검출기(ACQUITY, Waters, USA)를 사용하여 excitation 파장 298 nm, emission 파장 325 nm에서 측정하였다.

각 항목의 측정값은 3회씩 반복하여 얻었으며, 분석값의 통계분석은 SPSS(Statistical Package Social Science, Version 18.0, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 분산분석(ANOVA)을 통한 Duncan's multiple range test와 Student's *t*-test를 실시하여 유의성을 검정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 저장기간에 따른 발아율 변화

벼는 저장 중에도 지속적인 대사활동을 통하여 양분을 소모하고, 대사산물이 증가하므로 저장기간이 길수록 종자 자

**Table 1. Changes of rice seed germination rate (%) in different brown rices following storage for 8 weeks at 35°C, 80%**

Ecotype	Cultivar	Storage period (week)				
		0	2	4	6	8
<i>Japonica</i> (A)	Haiami	100±0.0	99.3±1.2	95.3±2.3	87.3±4.6	22.0±0.0
	Daecheong	96.0±4.0	95.3±2.3	88.0±2.0	76.0±5.3	22.0±2.0
	Ilpum	98.0±2.0	98.7±2.3	87.3±5.0	71.3±4.2	23.2±1.2
	Mean (A)	98.0±2.0 <sup>a1)</sup>	97.8±1.9 <sup>a</sup>	90.2±3.1 <sup>a</sup>	78.2±4.7 <sup>b</sup>	22.4±3.2 <sup>c</sup>
<i>Tongil</i> (B)	Jungwon	91.0±4.0	95.3±1.2	94.7±4.2	90.7±1.2	64.7±9.0
	Dasan 1	99.3±1.2	97.3±3.1	92.7±4.2	86.0±5.3	54.7±9.5
	Mean (B)	93.3±4.1 <sup>a</sup>	96.3±2.1 <sup>a</sup>	93.7±4.2 <sup>a</sup>	88.3±3.2 <sup>ab</sup>	59.7±9.2 <sup>b</sup>
(B - A)		4.7	1.5	-6.4	-10.1 <sup>*2)</sup>	-37.3 <sup>**</sup>

<sup>1)</sup> Means within rows followed by the same letter are not significantly different at the 5% level by Duncan.

<sup>2)</sup> \* $p < 0.05$ , \*\* $p < 0.01$ : Student's *t*-test in *Japonica* and *Tongil* groups

체의 활력을 잃게 되어 취반 후의 윤기 감소, 찰기와 질감 저하, 고미취 생성 등 쌀 품질의 저하를 가져온다. 따라서 생리학적으로 종자의 수명 및 품질을 평가하는 방법 중 하나가 발아율의 측정이다(Kim 등 2007a). 일반적으로 발아율에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 저장온도와 습도라고 알려져 있으며, 특히 습도에 대한 영향이 더 큰 것으로 보고되어 있다(Ellis 등 1992). 본 연구에 사용된 벼 품종들의 저장 전 수분 함량은 14.0±0.54%로 유사한 수준임을 확인하였다. 가속화 저장기간에 따른 자포니카와 통일형 벼 품종들의 발아율을 측정된 결과(Table 1), 모든 품종의 발아율은 저장 기간이 증가할수록 낮아지는 경향을 보였으며, 자포니카는 초기 발아율에 비해 저장 6주째에 79.8%, 저장 8주째에는 22.9%까지 감소한 데 비해, 통일형의 경우 저장 6주째까지는 초기 발아율의 94.6% 수준으로 유지되다가 저장 8주째에 64%로 감소하여 비교적 발아율 감소폭이 적었다. 자포니카와 통일형 품종들의 발아율은 저장 초기부터 저장 4주까지는 차이를 보이지 않았으나, 6주째부터 두 생태형 간의 발아율 차이가 나타나기 시작하였으며, 저장 8주째에는 약 2.7배의 차이를 보였

다. Kim 등(2007a)도 벼 품종들을 창고에 40개월 간 저장하였을 때 생태형에 따라 발아율 감소폭이 달랐다는 유사한 결과를 보고하였는데, 자포니카의 경우 4개월 저장 시 발아율 96.0%에서 16개월 저장 시 66.7%, 28개월에는 2.5%로 감소하다가 40개월 저장 후에는 전혀 발아가 되지 않은 반면, 통일형 품종들은 저장 28개월 후 91.3%의 높은 발아율을 유지하였고, 저장 40개월 후에도 54.0%의 발아율을 보여 동일 조건으로 저장을 하더라도 통일형 품종이 자포니카에 비해 높은 발아율을 유지한다는 사실을 확인할 수 있었다.

## 2. 저장 기간에 따른 조지방 함량의 변화

현미 저장기간 동안의 지방 함량 변화를 알아보기 위해 자포니카와 통일형 품종들의 조지방 함량을 분석하였다. 저장 초기의 평균 조지방 함량은 자포니카 품종이 2.3±0.28%, 통일형 품종이 2.2±0.01%였으며, 조지방 함량은 자포니카와 통일형 모두 8주간의 저장 기간 내내 의미 있는 변화를 보이지 않았으며(Table 2), 이와 같은 결과는 Zhou 등(2003)이 4°C와 37°C에서 현미를 4개월 간 저장하는 동안 조지방의 함량이

**Table 2. Changes of lipid contents (%) in different brown rices following storage for 8 weeks at 35°C, 80%**

Ecotype	Cultivar	Storage period (week)				
		0	2	4	6	8
<i>Japonica</i> (A)	Haiami	2.6±0.07	2.5±0.03	2.5±0.02	2.5±0.06	2.7±0.02
	Daecheong	2.0±0.08	2.0±0.02	2.0±0.05	2.0±0.12	2.1±0.03
	Ilpum	2.3±0.01	2.3±0.04	2.4±0.03	2.3±0.03	2.4±0.02
	Mean (A)	2.3±0.28	2.2±0.25	2.3±0.29	2.3±0.29	2.4±0.26
<i>Tongil</i> (B)	Jungwon	2.1±0.07	2.1±0.02	2.2±0.01	2.1±0.04	2.3±0.01
	Dasan 1	2.2±0.06	2.1±0.05	2.1±0.02	2.1±0.02	2.1±0.02
	Mean (B)	2.2±0.01	2.1±0.01	2.2±0.07	2.1±0.03	2.2±0.13
(B - A)		-0.1	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2

안정적으로 유지되었다고 보고한 결과와 일치하였다.

### 3. 저장 기간에 따른 지방산가의 변화

쌀의 저장이나 가공 중 가장 먼저 변화가 일어나는 성분은 지방인데, 지방은 산소와의 접촉에 의해 산화하거나, 쌀 중성 지방의 가수분해에 의해 유리지방산을 생성하여 산가를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 지방산가는 지방산화 및 저장 중 쌀의 품질 지표로 사용되고 있으며, Kim & Kim(2004)도 지방산가(mg KOH/100 g dry matter) 20의 기준을 적용하여 벼의 안전 저장기간 연구를 수행한 바 있다. Table 3은 8주간 저장기간에 따른 현미 시료의 지방산가의 변화를 나타낸 것인데, 저장기간이 경과함에 따라 자포니카와 통일형 모두 지방산가는 유의적으로 증가하였으며, 자포니카 품종들이 통일형 품종들에 비해 지방산가의 증가 폭이 더 큰 것으로 나타났다. 자포니카 품종들의 평균 지방산가(mg KOH/100 g dry matter)는 저장 초기 12.9에서 저장 2주 후 28.9로 2배 이상 증가하였으며, 저장 8주 후에는 73.6으로 저장 초기에 비해 5.7배나 증가하였다. 통일형 품종에서는 저장 초기 지방산가(mg KOH/100 g dry matter)가 16.6이었으며, 2주 후에는 26.9로 약 1.6배 증가하였고, 8주 후에는 60.9로 약 3.7배 증가하여 저장 기간이 경과할수록 지방산가의 증가폭은 컸으나, 자포니카 품종들에 비해서는 증가 폭이 적었다. 또한 저장 초기의 지방산가는 통일형이 더 높았으나, 저장 8주 후에는 자포니카 품종들의 지방산가가 유의적으로 높았는데, 이런 결과는 통일형 품종의 지질 산화가 자포니카 품종에 비해 더디 일어나기 때문으로 추측할 수 있으며, 이것은 통일형 품종이 자포니카에 비해 더 높은 저장성을 가지는 것으로도 보여진다. 일반적으로 미곡에서의 지방산가(mg KOH/100 g dry matter)는 20 이상이면 고미화의 우려가 있는 것으로 간주하고 있어

(Kim & Kim 2004), 본 실험의 자포니카와 통일형 품종 현미의 경우, 저장 2주만 경과하더라도 고미화가 상당히 진행된 것으로 보인다. Kim 등(2007b)과 Han 등(1996)의 연구에서도 현미 저장 중의 지방산가는 온도가 높을수록, 저장기간이 길수록 증가한다고 보고되었고, 특히 함수율이 높을 경우 지방산가는 더욱 빠르게 증가한다고 하였다. 한편, So 등(1999)은 정조 상태의 벼를 상온의 창고에서 보관하며 쌀의 성분 변화를 관찰하였는데, 초기 지방산가(mg KOH/100 g dry matter)가 4.5에서 저장 2년 후 21.5, 4년 후에는 24.5로 증가했다고 보고한 데 반해, 본 연구의 가속화 저장 실험에서는 저장 후 2주만 되더라도 상온에 4년 저장한 시료보다 높은 지방산가를 나타내어 지질성분의 변화 시기가 상당히 앞당겨진 것을 알 수 있었다. 그 이유는 본 실험에 사용된 쌀의 형태가 현미이므로 정조 상태로 저장하는 것보다 미강층의 지질성분이 공기와 직접적으로 접촉하기 때문이며, 35℃, 상대습도 80%의 고온다습한 저장조건에서 지질의 산화가 더 빠르게 진행되었기 때문으로 생각된다.

### 4. 저장 기간에 따른 pH의 변화

저장기간에 따른 자포니카와 통일형 벼 품종들의 pH의 변화를 측정된 결과는 Table 4와 같으며, pH 지시용액을 이용하여 착색된 정도를 스캐너로 읽어 측정하였다. 자포니카와 통일형 품종 모두 저장 초기에는 pH가 7.3~7.5 정도였으나, 저장기간이 증가할수록 pH가 감소하는 경향을 보였고, 저장 8주 후에는 pH가 7.0 아래로 떨어지는 것을 알 수 있었으나, 자포니카와 통일형 품종간의 차이는 발견되지 않았다. 고온다습한 조건에서의 저장기간 동안에도 쌀의 pH 변화가 심하게 일어나지 않은 이유는 미강층을 제거한 백미를 이용하여 발색 정도를 측정하였기 때문이며, 저장기간 내내 현미 미강층

**Table 3. Changes of fat acidity in different brown rices following storage for 8 weeks at 35℃, 80%**  
(mg KOH/100 g dry matter)

Ecotype	Cultivar	Storage period (week)				
		0	2	4	6	8
<i>Japonica</i> (A)	Haiami	14.2±0.0	29.3±0.6	58.9±1.4	50.7±0.9	69.5±0.9
	Daecheong	13.9±0.3	27.5±1.3	43.2±0.6	58.7±0.4	72.9±1.2
	Ilpum	10.6±0.4	29.8±1.4	46.3±0.8	61.2±0.8	78.3±2.0
	Mean (A)	12.9±0.3 <sup>d1)</sup>	28.9±1.3 <sup>c</sup>	49.4±1.2 <sup>b</sup>	56.9±0.9 <sup>b</sup>	73.6±1.6 <sup>a</sup>
<i>Tongil</i> (B)	Jungwon	15.4±0.6	24.7±0.1	34.6±0.5	49.8±0.3	54.2±0.4
	Dasan 1	17.8±0.8	29.1±0.8	37.8±16.2	55.4±0.8	67.5±3.2
	Mean (B)	16.6±0.8 <sup>c</sup>	26.9±0.5 <sup>bc</sup>	36.2±8.5 <sup>b</sup>	52.6±0.6 <sup>a</sup>	60.9±1.9 <sup>a</sup>
(B - A)	3.7 <sup>*2)</sup>	-2.0	-13.2 <sup>*</sup>	-4.3	-12.7 <sup>*</sup>	

<sup>1)</sup> Means within rows followed by the same letter are not significantly different at the 5% level by Duncan.

<sup>2)</sup> \* $p < 0.05$ , \*\* $p < 0.01$ : Student's *t*-test in *Japonica* and *Tongil* groups

**Table 4. Changes of pH in different milled rices following storage for 8 weeks at 35°C, 80%**

Ecotype	Cultivar	Storage period (week)				
		0	2	4	6	8
<i>Japonica</i> (A)	Haiami	7.5±0.1	7.3±0.1	7.3±0.0	7.2±0.1	7.0±0.0
	Daecheong	7.4±0.0	7.2±0.2	7.2±0.0	7.0±0.0	6.8±0.0
	Ilpum	7.4±0.1	7.2±0.1	7.1±0.1	7.0±0.1	6.8±0.1
	Mean (A)	7.4	7.2	7.2	7.1	6.9
<i>Tongil</i> (B)	Jungwon	7.4±0.0	7.3±0.1	7.3±0.1	7.3±0.0	7.0±0.0
	Dasan 1	7.3±0.1	7.0±0.1	7.1±0.1	6.9±0.1	6.8±0.1
	Mean (B)	7.4	7.2	7.2	7.1	6.9
(B - A)		0.0	0.0	0.1	0.0	0.0

에서 지방 성분의 산패가 진행되었더라도 지방 산패로 인한 과산화물이 쌀 내부의 전분으로까지 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 일본 곡물검정협회의 곡물 평가기준에 따르면 pH 7.3 이상의 값은 쌀의 지방 산패가 거의 진행되지 않은 수준이며, pH 값이 떨어질수록 쌀의 산패 진행이 심한 것으로 판정되고 있다.

#### 5. 저장 기간에 따른 토클콜(tocols)의 함량 변화

현미 저장 기간에 따른 토클콜(tocols)의 함량 변화는 Table

5에 나타내었으며, 자포니카와 통일형, 두 가지 생태형 모두에서 β-토코트리엔올을 제외한 7가지의 토클콜(tocols) 이성질체(α, β, γ 및 δ-토코페롤과 α, γ 및 δ-토코트리엔올)가 검출되었다. 본 연구의 분석 결과, 자포니카와 통일형 품종의 총 토클콜(tocols)의 함량은 저장 전에 각 113.62와 113.79 mg/oil 100 g으로 유사하였으나, 토클콜(tocols)의 조성은 Yoon 등(2014)과 Kim 등(2015)의 보고와 같이 생태형에 따라 큰 차이를 보였는데, 자포니카 품종들은 토클콜(tocols) 이성체 중 α-토코페롤이 차지하는 비율이 약 40%로 가장 높았고, α-토코

**Table 5. Changes of tocals contents in different brown rices following storage for 8 weeks at 35°C, 80%**

Storage period (week)	Ecotype	Tocopherol (mg/oil 100 g)				Tocotrienol (mg/oil 100 g)				Total	
		α-T	β-T	γ-T	δ-T	(T)	α-T3	γ-T3	δ-T		(T3)
0	<i>Japonica</i> (A)	45.19	2.07	2.79	0.00	50.05	30.78	30.16 <sup>A</sup>	2.63	63.57	113.62 <sup>A</sup>
	<i>Tongil</i> (B)	10.20 <sup>ab1)</sup>	0.03	13.71	0.02	23.96	5.23 <sup>ab</sup>	80.80	3.80	89.83	113.79 <sup>a</sup>
	(B - A)	34.99 <sup>**2)</sup>	-2.04 <sup>**</sup>	10.92 <sup>**</sup>	0.02	-26.09	-25.55 <sup>**</sup>	50.64 <sup>*</sup>	1.17	26.26	0.17
2	<i>Japonica</i> (A)	42.61	1.94	2.91	0.00	47.46	27.57	30.97 <sup>A</sup>	2.40	60.94	108.40 <sup>AB</sup>
	<i>Tongil</i> (B)	13.08 <sup>a</sup>	0.01	13.77	0.01	26.87	6.09 <sup>a</sup>	72.63	3.70	82.42	109.29 <sup>ab</sup>
	(B - A)	-29.53 <sup>*</sup>	-1.93 <sup>*</sup>	10.86 <sup>**</sup>	0.01	-20.59	-21.48 <sup>**</sup>	44.66 <sup>**</sup>	1.30	24.81	0.89
4	<i>Japonica</i> (A)	42.10	1.88	2.78	0.00	46.76	28.41	27.41 <sup>B</sup>	2.49	58.31	105.07 <sup>AB</sup>
	<i>Tongil</i> (B)	10.68 <sup>ab</sup>	0.01	13.83	0.02	24.54	4.79 <sup>ab</sup>	74.93	3.63	83.35	107.89 <sup>ab</sup>
	(B - A)	-31.42 <sup>**</sup>	-1.87 <sup>**</sup>	11.05 <sup>**</sup>	0.02	-22.22	-23.62 <sup>**</sup>	47.52 <sup>*</sup>	1.14	25.04	2.82
6	<i>Japonica</i> (A)	42.00	1.88	2.78	0.00	46.66	28.41	27.41 <sup>B</sup>	2.49	58.31	104.97 <sup>AB</sup>
	<i>Tongil</i> (B)	7.96 <sup>b</sup>	0.00	10.90	0.00	18.86	3.61 <sup>b</sup>	55.68	3.08	62.37	81.23 <sup>b</sup>
	(B - A)	-34.04 <sup>**</sup>	-1.88 <sup>**</sup>	8.12 <sup>*</sup>	0.00	-27.80	-24.80 <sup>**</sup>	28.27 <sup>**</sup>	0.59	4.06	-23.74
8	<i>Japonica</i> (A)	38.00	1.69	2.42	0.00	42.11	25.39	24.51 <sup>C</sup>	2.18	52.08	94.19 <sup>B</sup>
	<i>Tongil</i> (B)	9.57 <sup>ab</sup>	0.41	12.00	0.00	21.98	3.51 <sup>b</sup>	56.75	3.20	63.46	85.44 <sup>b</sup>
	(B - A)	-28.43 <sup>**</sup>	-1.28	9.58 <sup>*</sup>	0.00	-20.13	-21.88 <sup>**</sup>	32.24 <sup>*</sup>	1.02	11.38	-8.75

<sup>1)</sup> Means within rows followed by the same letter are not significantly different at the 5% level by Duncan.

<sup>2)</sup> \* $p < 0.05$ , \*\* $p < 0.01$ : Student's *t*-test in *Japonica* and *Tongil* groups

트리엔놀과  $\gamma$ -토코트리엔놀의 함량이 각 27, 26.5%였던 반면, 통일형 품종에서는  $\gamma$ -토코트리엔놀이 전체 토클즈(tocols) 함량의 약 71%를 차지하였고  $\alpha$ -토코페롤 함량은 자포니카 품종에서의 함량 대비 약 25% 수준에 불과하였다. 이러한 토클즈(tocols)의 조성 차이에 따라 토코트리엔놀(T3)/토코페롤(T) 비율 또한 자포니카와 통일형 품종들에서 각 1.27과 3.75로 큰 차이를 나타내었다. 한편, 자포니카와 통일형 품종에서의 총 토클즈(tocols) 함량은 자포니카 품종에서는 저장 8주 후, 통일형 품종에서는 저장 6주 후에 저장 전과 비교하여 각 17.1, 28.6% 수준으로 감소하였고, 자포니카 품종에서의  $\gamma$ -토코트리엔놀 함량은 저장 4주 후 유의적인 감소를 나타내었다. 그러나 그 밖의 토클즈(tocols) 이성체 함량은 자포니카와 통일형 품종 모두에서 저장 기간에 따라 의미 있는 변화를 보이지 않았다.

Ko 등(2003)은 쌀눈의 저장 과정에서 토클즈(tocols) 이성체들의 함량 변화를 연구하였는데, 쌀눈을 60°C에서 9일간 저장하였을 때 토클즈(tocols) 이성체들의 함량이 변화하지 않았던 반면, 쌀눈을 170~190°C의 온도에서 볶음 처리 후 저장했을 때에는 토클즈(tocols)의 함량이 과산화물의 증가율과 반비례하여 감소하였다고 했다. 이와 같은 결과는 쌀 또는 쌀눈에 포함된 토클즈(tocols)가 식품 내에 비교적 안정한 형태로 결합되어 존재하다가 볶음 등 고온 처리에 의해 불안정하게 변화하는 것으로 생각되며, 본 연구의 실험 조건과 같이 습도가 높은 환경에서 현미를 보관하는 조건 또한 토클즈 성분의 안정성을 떨어뜨리는 것으로 생각된다.

$\alpha$ -토코페롤은 비타민 E의 대명사로 여겨질 만큼 대표적인 항산화 물질로 알려져 왔으나, 토코트리엔놀이 토코페롤보다 항산화 작용이 더 우수하다는 연구 결과가 알려짐에 따라 (Servinova 등 1991; Theriault 등 1999) 토코트리엔놀의 연구도 활발히 이루어졌으며, 토코페롤과 토코트리엔놀은 서로의 이성질체가 함께 존재할 때 시너지 효과를 발휘한다는 사실이 새롭게 밝혀지기도 했다(Lin 등 2003). 또한 토클즈(tocols) 이성질체들의 항산화 활성을 비교한 연구 결과들도 다수 발표되었는데, Kim HJ(2014)이  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  및  $\delta$ -토코트리엔놀이 동물성 유지의 산화 안정성에 미치는 영향을 연구한 결과에서는  $\delta > \gamma > \beta > \alpha$ -토코트리엔놀의 순으로 항산화력과 산화에 대한 안정성이 크다고 하였고, 볶음 쌀눈을 이용하여 토클즈(tocols) 이성질체들의 안정성을 비교한 Ko 등(2003)도  $\alpha$ -토코페롤의 감소 속도가 가장 빠른 반면,  $\beta$ ,  $\gamma$ -토코페롤의 감소는 서서히 일어난다고 하였으며,  $\delta$ -토코페롤의 산화 안정성이 가장 높다고 하였다. 한편, 고온 조건에서의 conjugated linoleic acid(CLA)의 자동산화에 대한 토클즈(tocols) 이성질체들의 안정성 및 영향을 연구한 Ko 등(2010)의 연구에서는  $\gamma$ -토코페롤 >  $\delta$ -토코페롤 =  $\delta$ -토코트리엔놀  $\geq$   $\gamma$ -토코트리엔놀 >

$\beta$ -토코페롤 =  $\beta$ -토코트리엔놀 >  $\alpha$ -토코페롤 =  $\alpha$ -토코트리엔놀의 순서로 CLA의 산화를 억제하는 활성이 강하다고 하였고, Yashida 등(2003)은  $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ 의 순서로 항산화력이 소실된다고 하여 토클즈(tocols) 이성체들의 항산화력 및 산화 안정성이 항상 동일하게 작용하는 것은 아닌 것으로 보여진다. 그러나 기존의 연구 결과들을 종합해 보면,  $\alpha$ 형보다  $\gamma$ 형 토클즈(tocols)의 산화 억제력이 강하고  $\alpha$ ,  $\beta$ 형보다  $\gamma$ ,  $\delta$ 형의 이성체들의 활성이 높은 것을 알 수 있다. 이런 관점에서 볼 때,  $\gamma$ -토코페롤,  $\gamma$ -토코트리엔놀의 함량이 자포니카에 비해 약 4.9, 2.7배 높으며,  $\delta$ -토코트리엔놀 함량도 1.4배 이상 높은 통일형 벼의 토클즈(tocols) 조성은 쌀의 저장 중 지질 산화와 관련된 품질 저하 속도를 늦추는데 유리하게 작용할 것으로 생각되며, 이러한 이유가 통일형 벼의 저장 중 발아율과 지방산가의 변화 속도에도 영향을 주었을 가능성을 생각해 볼 수 있다. 그러나 이들 이성체들의 항산화력 및 산화 안정성은 반응온도, 사용된 기질, 토클즈(tocols) 이성체들의 농도 등에 의해 영향을 받는 것으로 판단되어, 서로 다른 토클즈(tocols) 조성이 직접적으로 저장 중 지질의 산패에 영향을 미쳤는지에 대한 결론을 내기 위해서는 자포니카와 통일형의 토클즈(tocols) 조성 혼합물을 이용한 저장 중 토클즈(tocols) 이성체들의 함량 및 산화 생성물을 확인하는 연구가 뒷받침되어야 할 것으로 생각된다.

## 6. 저장 기간에 따른 유리지방산 조성의 변화

자포니카와 통일형 품종 현미의 저장기간에 따른 유리지방산 조성은 Table 6과 같다. 자포니카와 통일형 품종 모두에서 팔미트산(palmitic acid), 올레산(oleic acid), 리놀레산(linoleic acid)이 주요 성분으로 전체 유리지방산의 90% 이상을 차지하였으나, 전체 저장기간 동안 자포니카 품종은 올레산(oleic acid), 리놀레산(linoleic acid), 팔미트산(palmitic acid) 순으로 함량이 높았고, 통일형 품종들은 올레산(oleic acid)과 리놀레산(linoleic acid)의 함량이 팔미트산(palmitic acid)에 비해 유사하게 높았다. 특히 미리스트산(myristic acid), 팔미트산(palmitic acid) 등의 포화 지방산은 통일형 품종에서 높았고, 불포화 지방산인 올레산(oleic acid)은 자포니카에서 유의적으로 높은 차이를 보였으나, 저장기간 동안의 전체적인 유리지방산의 조성은 자포니카와 통일형 모두에서 의미 있는 변화를 나타내지 않았다. Zhou 등(2003)에 의하면 현미 저장에 따른 유리지방산 조성은 품종간의 차이가 큰 반면, 저장 온도 및 저장 기간에 따른 조성은 거의 관찰되지 않아, 본 연구 결과와 유사하였다. 그러나 Kim 등(2014)의 결과에서는 현미의 저장기간에 따라 미리스트산(myristic acid), 올레산(oleic acid), 리놀레산(linoleic acid)의 조성에서 소폭의 변화를 보였으나, 그 변화가 특정 품종에서만 관찰되어 저장기간 동안의 성분 변

**Table 6. Changes free fatty acid composition in different brown rices following storage for 8 weeks at 35°C, 80%.**

Storage period (week)	Ecotype	Free fatty acid composition (%)								SFA <sup>1)</sup>	USFA <sup>2)</sup>
		14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0		
0	<i>Japonica</i> (A)	0.73	20.25 <sup>A3)</sup>	2.23	39.15	34.96	1.50	0.79	0.40 <sup>B</sup>	24.40 <sup>A</sup>	75.60 <sup>B</sup>
	<i>Tongil</i> (B)	0.87	25.11	2.23	33.83	35.22	1.52	0.78	0.44 <sup>ab</sup>	29.43	70.57
	(B - A)	0.14 <sup>**4)</sup>	4.86 <sup>**</sup>	0.00	-5.32 <sup>**</sup>	0.26	0.02	-0.01	0.04	5.03 <sup>**</sup>	-5.03 <sup>**</sup>
2	<i>Japonica</i> (A)	0.72	19.54 <sup>B</sup>	2.22	39.88	35.01	1.44	0.78	0.41 <sup>AB</sup>	23.67 <sup>B</sup>	76.33 <sup>A</sup>
	<i>Tongil</i> (B)	0.82	24.16	2.18	35.16	34.98	1.48	0.80	0.43 <sup>ab</sup>	28.39	71.62
	(B - A)	0.10	4.62 <sup>*</sup>	-0.04	-4.72 <sup>**</sup>	-0.03	0.04	0.02	0.02	4.71 <sup>**</sup>	-4.71 <sup>**</sup>
4	<i>Japonica</i> (A)	0.70	19.95 <sup>B</sup>	2.17	40.01	35.02	1.43	0.78	0.42 <sup>AB</sup>	24.02 <sup>AB</sup>	76.46 <sup>A</sup>
	<i>Tongil</i> (B)	0.85	24.05	2.08	34.72	35.66	1.53	0.73	0.39 <sup>b</sup>	28.09	71.91
	(B - A)	0.15 <sup>**</sup>	4.10 <sup>*</sup>	-0.09	-5.29 <sup>**</sup>	-0.64	0.10	-0.05	0.02	4.55 <sup>**</sup>	-4.55 <sup>**</sup>
6	<i>Japonica</i> (A)	0.76	19.95 <sup>AB</sup>	2.18	39.36	35.19	1.42	0.74	0.40 <sup>B</sup>	24.03 <sup>AB</sup>	75.97 <sup>AB</sup>
	<i>Tongil</i> (B)	0.89	24.85	2.12	34.38	35.47	1.51	0.75	0.46 <sup>ab</sup>	29.06	71.08
	(B - A)	0.13 <sup>**</sup>	4.90 <sup>**</sup>	-0.06	-4.98 <sup>**</sup>	0.28	0.09	0.01	0.06	5.03 <sup>**</sup>	-4.89 <sup>**</sup>
8	<i>Japonica</i> (A)	0.73	19.64 <sup>B</sup>	2.20	39.73	35.05	1.40	0.77	0.49 <sup>A</sup>	23.83 <sup>AB</sup>	76.18 <sup>AB</sup>
	<i>Tongil</i> (B)	0.82	23.54	2.16	35.32	35.41	1.47	0.77	0.49 <sup>a</sup>	27.78	72.20
	(B - A)	0.09	3.90 <sup>*</sup>	-0.04	-4.41 <sup>**</sup>	0.36	0.07	0.00	0.00	3.95 <sup>*</sup>	-3.98 <sup>*</sup>

<sup>1)</sup> SFA: Sum of saturated fatty acid, <sup>2)</sup> USFA: Sum of unsaturated fatty acid, <sup>3)</sup> Means within rows followed by the same letter are not significantly different at the 5% level by Duncan, <sup>4)</sup> \* $p < 0.05$ , \*\* $p < 0.01$ : Student's *t*-test in *Japonica* and *Tongil* groups

화로 해석하기에는 무리가 있는 것으로 생각된다. 유리지방산은 저장 중인 쌀에서의 좋지 않은 이취를 발생시키는 원인이 되며 lipoygenase(LOX)가 리놀레산(linoleic acid), 리놀렌산(linolenic acid) 등 불포화 지방산의 산화를 촉진함으로써 그 함량이 증가된다. 따라서 불포화지방산의 함량이 높은 경우 산화효소에 의한 산화가 쉽게 일어나고, 유리지방산 생성 속도 또한 빨라질 것으로 생각할 수 있으며, 본 실험에 사용된 통일형 품종들의 불포화 지방산 함량이 자포니카 품종들에 비해 유의적으로 낮은 결과를 통해 통일형 품종들이 자포니카 품종들에 비해 저장 중의 지질 산화에 더 유리한 지방산 조성을 가진 것으로 여겨진다.

## 요 약

토콜즈(tocols) 이성질체 조성이 서로 다른 자포니카와 통일형 품종을 이용하여 저장기간에 따른 지질 관련 품질의 변화를 살펴보았다. 자포니카와 통일형 품종의 현미를 35°C, 습도 80%에서 8주간 저장하며, 2주 간격으로 품질 변화를 분석한 결과, 자포니카 품종들의 발아율은 저장 초기 98.0%에서 저장 8주 후 22.4%까지 감소한 데 반해, 통일형 품종들은 저장 초기 93.3%에서 8주 후 59.7%로 감소해 통일형 품종의 발아율 감소율이 2배 이상 낮았고, 쌀의 저장 중의 산패 정도를

나타내는 지방산가 또한 통일형 품종에서 유의적으로 낮았다. 발아율 및 지방산가는 쌀의 저장 중 품질 저하를 판단하는 주요 기준이며, 본 실험을 통해 통일형 벼 품종이 자포니카 품종에 비해 저장에 따른 품질 저하 속도가 늦다는 사실을 확인하였다. 통일형 벼는 토코페롤 대비 토코트리엔올 함량이 높고, 특히 지질 안정성 및 지질의 산화 억제 효과가 뛰어난  $\gamma$ -토코트리엔올의 함량이 높은 지질 특징을 지니고 있어, 벼 저장 중의 지질 산패 지연에 관여하였을 것으로 추측된다. 그러나 벼의 저장성과 관련된 명확한 성분 구명을 위해서는 자포니카와 통일형의 토콜즈(tocols) 조성 혼합물을 이용한 저장 실험이 추가로 수행되어야 할 것으로 생각된다.

## 감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 연구사업(과제번호: PJ01024102)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

- AOAC. 1970. Official Methods of Analysis. 11th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington DC, USA  
Ellis RH, Hong TD, Roberts EH. 1992. The low-moisture content

- limit to the negative logarithmic relation between seed longevity and moisture content in three subspecies. *Annals of Botany* 69:53-58
- Han JG, Kim K, Kang KJ, Kim KK. 1996. Shelf-life prediction of brown rice in laminated pouch by n-hexanal and fatty acids during storage. *Korean J Food Sci Technol* 25:643-648
- Kim HJ. 2014. Effect of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ , and  $\delta$ -tocotrienol on the oxidative stability of lard. *J Am Oil Chem Soc* 91:777-782
- Kim HY, Yang CI, Choi YH, Won YJ, Lee YT. 2007a. Changes of seed viability and physico-chemical properties of milled rice with different ecotypes and storage duration. *J Crop Sci* 52:375-379
- Kim JJ, Baek MK, Kim KS, Yoon MR, Kim GY, Lee JH. 2014. Changes of physicochemical properties and fatty acid compositions of rough rice stored at different storage temperatures and periods. *Korean J Crop Sci* 59:413-426
- Kim KY, Lee GM, Noh KI, Ha KY, Son JY, Kim BK. 2007b. Varietal difference of germination, fat acidity, and lipoxygenase activity of rice grain stored at high temperature. *Korean J Crop Sci* 52:29-35
- Kim NH, Kwak J, Baik JY, Yoon MR, Lee JS, Yoon SW, Kim IH. 2015. Changes in lipid substances in rice during grain development. *Phytochemistry* 116:170-179
- Kim OW, Kim DC. 2004. Safe storage period of paddy under different temperature and moisture content conditions. *Korean J Food Preserv* 11:257-262
- Ko SN, Kim CJ, Kim CT, Kim Y, Kim IH. 2010. Effects of tocopherols and tocotrienols on the inhibition of autoxidation of conjugated linoleic acid. *Eur J Lipid Sci Technol* 112:496-501
- Ko SN, Kim CJ, Kim IH. 2003. Effects of roasting condition on the quality characteristics and oxidative stabilities of rice germ. *Korea J Food Sci Technol* 35:347-352
- Kwak J, Yoon SW, Kim DJ, Yoon MR, Lee JH, Oh SK, Kim IH, Lee JS, LEE JS, Chnag JK. 2013. Changes in nutraceutical lipid constituents of pre- and post-germinated brown rice oil. *Korean J Food & Nutr* 26:591-600
- 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
- Park KY, Kang CS, Cho YC, Lee YS, Lee YH, Lee YS. 2003. Genotypic difference in tocopherol and tocotrienol contents of rice bran. *J Crop Sci* 48:469-472
- Rafael G, Mancha M. 1993. One-step lipid extraction and fatty acid methyl ester preparation from fresh plant tissues. *Analytical Biochemistry* 211:139-143
- Ricciarelli R, Zingg JM, Azzi A. 2001. Vitamin E: protective role of a Janus molecule. *FASEB J* 15:2314-2325
- Servinova E, Kagan V, Han D, Packer L. 1991. Free radical recycling and intramembrane mobility in the antioxidant properties of  $\alpha$ -tocopherol and  $\alpha$ -tocotrienol. *Free Rad Biol Med* 10:263-275
- So KH, Kim YS, Hong JS, Jeong JY, Cho JM. 1999. Studies on the change of components with long-term storage of paddy. *Korean J Food & Nutr* 12:409-414
- Therriault A, Chao JT, Wang Q, Gapor A, Adeli K. 1999. Tocotrienol: A review of its therapeutic potential. *Clinical Biochemistry* 32:309-319
- Tran TU, Suzuki K, Okadome H, Ikezaki H, Homma S, Ohtsubo K. 2005. Detection of changes in taste of japonica and indica brown and milled rice (*Oryza sativa* L.) during storage using physicochemical analysis and a taste sensing system. *J Agric Food Chem* 53:1108-1118
- Yashida Y, Niki E, Noguchi N. 2003. Comparative study on the action of tocopherols and tocotrienols as antioxidant: Chemical and physical effects. *Chem Phys Lipids* 123:63-75
- Yoon SW, Lee JS, Pyo YG, Ph SK, Lee JS, Kim IH. 2014. Nutraceutical lipid substances in Korean rice cultivars. *J Food and Nutrition Research* 2:40-46
- Zhou Z, Blanchard C, Helliwell S, Robards K. 2003. Fatty acid composition of three rice varieties following storage. *Journal of Cereal Science* 37:327-335
- Zhou Z, Robards K, Helliwell S, Blanchard C. 2002. Ageing of stored rice: Changes in chemical and physical attributes. *Journal of Cereal Science* 35:65-78

---

Received 22 September, 2015

Revised 23 October, 2015

Accepted 26 October, 2015