

흑미 수확시기에 따른 이화학적 특성 및 항산화 활성 변화

박지영^{1,3} · 한상익² · 허연재² · 이유영¹ · 이병원¹ · 심은영¹ · 함현미¹
김병주¹ · 이춘우¹ · 이성준³ · 오성환²

¹농촌진흥청 국립식량과학원 수확후이용과

²농촌진흥청 국립식량과학원 논이용작물과

³고려대학교 생명과학대학 생명공학과

Changes in Physicochemical Properties and Antioxidant Activities according to Different Harvest Times in Black Rice (*Oryza sativa* L.)

Ji-Young Park^{1,3}, Sang-Ik Han², Yeon-jae Hur¹, Yu-Young Lee¹, Byung-Won Lee¹, Eun-Yeong Sim¹, Hyeonmi Ham¹, Byeong-Ju Kim¹, Chun-Woo Lee¹, Sung-Joon Lee³, and Sung-Hwan Oh²

¹Crop Post-harvest Technology Research Div. NICS and ²Paddy Crop Research Div. NICS, RDA

³Department of Biotechnology, College of Life Sciences and Biotechnology, Korea University

ABSTRACT This study compared physicochemical properties and antioxidant activities according to different harvest times in five varieties of black rice (BR). Five cultivars of BR, Nunkeunheukchal (NKHC), Sinnongheugchal (SNHC), Sintoheugmi (STHM), Josaengheugchal (JSHC), and Heugjinju (HJJ), were selected for the study. Cultivars were transplanted on June 20th and cultivated by the Department of Southern Area Crop Science, NICS in Miryang, Korea. Heading dates of NKHC, SNHC, STHM, JSHC, and HJJ were Aug. 17th, Aug. 30th, Sep. 1st, Aug. 20th, and Aug. 12th, respectively. The five different harvest times were as follows; 35, 40, 45, 50, and 55 days after heading date. The highest level of anthocyanin was 35 days after heading date in all varieties. Levels of anthocyanin in NKHC, SNHC, STHM, JSHC, and HJJ were 164, 203, 251, 67, and 210 mg/100 g, respectively. Content of anthocyanin significantly decreased 35 days after heading in four varieties, excluding JSHC. Highest DPPH IC₅₀ values were 57, 29, 10, and 27 µg/mL in NKHC, SNHC, STHM, and JSHC extracts, respectively. Highest ABTS IC₅₀ values were 24, 13, 9, and 11 µg/mL in NKHC, SNHC, STHM, and JSHC extracts, respectively. The antioxidant activities were highest 35 days after the heading date and significantly decreased in four varieties, excluding HJJ. The antioxidant activity of HJJ showed no significant difference, according to harvest time. This study suggests that the content of anthocyanin and antioxidant activity could be considered as factors affecting optimal harvest period to produce highly qualified black rice.

Key words: black rice, harvest times, anthocyanin, antioxidant activity, polyphenol

서 론

최근 웰빙(well-being) 및 기능성 식품에 대한 국민의 관심이 높아짐에 따라 기존의 백미를 현미로 대체하여 섭취하는 경향이 나타났으며, 현미 중에서도 미강에 검붉은 색소가 침착되어 있는 흑미의 다양한 효능이 밝혀져 그 수요가 많이 증가하였고 대표적 black food로 많은 관심을 받고 있다(1).

특수미의 일종인 흑미(*Oryza sativa* L. cv. *japonica*)는 중국의 광둥 운남 지방에 야생되었던 것으로(2), 우리나라에서는 진도군 지산면에서 처음 재배가 되어 점차 재배지역이 확대되고 있다(3). 또한 영양성분인 단백질, 섬유소, 식물성

지방, 무기질, 비타민 등이 백미에 비해 풍부하고(4), 다른 곡류에 비해 flavonoid 및 anthocyanin 함량이 풍부하다. 흑미에 알려진 anthocyanin류는 cyanidin, peonidin 등 이들의 배당체가 주된 성분이라고 알려졌고, 특히 cyanidin 3-O-glucoside(C3G)의 함량이 가장 높은 것으로 구명되었으며(5), 이들은 α-tocopherol과 유사한 항산화능을 지니고 있다고 보고되고 있다. 또한 흑미의 색소 성분은 다양한 폴리페놀 화합물을 함유하고 있으며, 이를 함유한 흑미는 노화방지 및 항산화, 혈전용해방지, 항균성, 항암성 등의 다양한 생리활성이 있는 것으로 보고되었다(6-10). 이러한 기능 성분 및 항산화 활성은 작물의 생육환경 및 수확시기에 차이가 있는 것으로 알려져 있는데 쌀의 수확시기, 부추 등 여러 작물들에 관한 연구가 진행되었다(11-13). 벼의 수확시기도 쌀의 수량 및 품질에 영향을 미치는데 벼는 현미 발달이 완료된 출수 후 35~40일이면 수확이 가능하다. 일

Received 14 July 2015; Accepted 9 September 2015

Corresponding author: Sung-Hwan Oh, Paddy Crop Research Div. NICS, RDA, Miryang, Gyeongnam 50424, Korea

E-mail: osh0721@korea.kr, Phone: +82-55-350-1168

반변의 경우 수량, 도정특성, 품위 등을 고려하여 수확적기를 중만생종은 출수 후 50일, 조·중생종은 이보다 다소 빠르게 설정하고 있다(14). 유색미인 흑미는 색깔이 짙으며 균일한 것을 소비자가 선호하기 때문에 색도가 흑미 가격 결정의 주요한 판단 기준이 된다. 이러한 흑미 색깔은 수확시기에 따라 차이가 있으며, 이에 따른 기능 성분 및 항산화 활성의 변화 또한 일반미와는 다르게 연구되어야 할 부분이다. 따라서 본 논문에서는 수확시기에 따른 총 폴리페놀 및 안토시아닌 함량과 항산화 활성 등을 분석하여 흑미 품질의 지표로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 재료는 눈큰흑찰(NKHC), 신농흑찰(SNHC), 신토흑미(STHM), 조생흑찰(JSHC), 흑진주(HJJ) 등 5품종을 사용하였는데, 농촌진흥청 국립식량과학원 남부작물부인 밀양에서 2014년에 생산되었다. 흑진주벼는 메벼로 안토시아닌 고함유 조생종 품종이며, 조생흑찰은 조생종 흑자색 찰벼, 눈큰흑찰은 조생 흑색 찰벼이며 거대배 품종이다(15-17). 중만생종인 신농흑찰과 신토흑미는 각각 안토시아닌 고함유 흑색 찰벼와 메벼품종이다. 따라서 이 실험에 사용한 품종은 생태형이 다른 품종으로 출수기가 달랐으며, 흑진주, 눈큰흑찰, 조생흑찰, 신농흑찰, 신토흑미의 출수기는 각각 8월 12일, 8월 17일, 8월 2일, 8월 30일, 9월 1일이었다. 각 흑미 품종별 출수 후 35, 40, 45, 50, 55일경에 수확한 것을 분석시료로 이용하였다. 시료는 출수 후 일수별로 수확한 각 품종들을 40°C 건조기에서 72시간 건조시킨 후, 정조를 도정하여 현미상태에서 분쇄하여 분석에 사용하였다.

무기성분 분석

무기성분 중 칼슘, 철, 마그네슘의 함량을 분석하기 위하여 시료 1 g을 각각 ICP 분석용 튜브에 일정량 취한 후 질산을 5 mL 넣고 150°C에서 습식분해법을 이용하여 전처리하였다. 유도결합플라즈마 분석기기(ICP; ELAN DRC II, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA)를 사용하여 칼슘, 철, 마그네슘의 표준시약을 제조한 후 검량곡선을 작성하여 분석시료의 양이온 함량을 정량 분석하였다.

총 폴리페놀 함량 측정

총 폴리페놀 함량은 Kim 등(18)의 방법에 따라 Folin-Ciocalteu's phenol reagent가 추출물의 폴리페놀성 화합물에 의해 환원된 결과 몰리브덴 청색으로 발색하는 것을 원리로 분석하였다. 200 μ L 추출액에 Folin-Ciocalteu's phenol reagent(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)를 200 μ L 가하고 6분 방치한 후 7% NaCO₃ 2 mL를 가하였다. 90분 후 microplate reader(Molecular Device Co.,

Sunnyvale, CA, USA)로 750 nm에서 반응액의 흡광도 값을 측정하였고 표준물질로 gallic acid(Sigma-Aldrich Co.)를 사용하여 표준 검량선을 작성한 후 추출물의 total polyphenol 함량은 mg gallic acid equivalent per 1 g sample로 나타내었다.

총 플라보노이드 함량 측정

총 플라보노이드의 함량은 Zhishen 등(19)의 방법을 변형하여 측정하였다. 각 추출액 500 μ L에 증류수 3.2 mL를 가하고 5% NaNO₂ 용액 150 μ L를 가하였다. 5분 방치 후 10% AlCl₃·6H₂O 용액을 150 μ L 가하고 1분 방치하였다. 위의 반응액에 1 M의 NaOH 1 mL를 가한 후 흡광도 값을 microplate reader(Molecular Devices)를 이용하여 510 nm에서 측정하였다. 표준물질로는 (+)-catechin(Sigma-Aldrich Co.)을 사용하여 표준 검량선을 작성 후 추출물의 총 플라보노이드 함량은 시료 1 g 중의 mg (+)-catechin으로 나타내었다.

안토시아닌 정량 분석

Kim 등(20)의 분석을 수정한 것으로 안토시아닌 분석에 사용한 표준시약으로 cyanidin-3-glucoside, peonidin-3-glucoside(Extrasynthese, Genay, France)를 이용하였다. 표준용액은 0.1% HCl을 포함하는 80% MeOH 수용액으로 1,000 ppm stock solution을 만들어 갈색병에 저장하여 사용하였다. 안토시아닌 추출은 시료 1 g을 80% MeOH 수용액(0.1% HCl 포함) 20 mL로 실온에서 24시간 추출하였다. 추출용액은 10분간 원심분리(1,000×g) 하고 상등액을 0.2 μ m membrane filter(Millipore, Billerica, MA, USA)로 여과하여 UPLC(UltiMate 3000 UHPLC, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA)로 분석하였다. 검출기는 PDA detector(Thermo Fisher Scientific Inc.)를 이용하여 530 nm, 칼럼은 Endeavorsil C18 1.8 μ 100×2.1 mm(Dikma Technologies Inc., Lake Forest, CA, USA), injection volume은 2 μ L를 주입하여 측정하였다. 이동상은 A: 0.1% TFA를 포함한 water, B: 0.1% TFA를 포함한 MeOH를 사용하였으며, flow rate는 0.35 mL/min이었다. 이동상 gradient 조건은 0 min, B 20%; 0.4 min, B 25%; 6.5 min, B 35%; 9 min, B 20%; 10 min, B 20%로 분석하였다.

항산화 활성 측정

흑미의 항산화 활성 분석은 2가지 방법으로 측정하였는데, 첫 번째 방법은 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH)에 의한 전자공여능(electron donating ability, EDA)으로 측정하였다. EDA는 항산화 측정에 가장 많이 쓰이는 방법 중에 하나로 DPPH는 phenol, flavonoid와 같은 페놀성 물질에 대한 항산화 작용의 지표로 알려져 있다. 실험방법은 Kim 등(21)의 방법을 변형하여 시료 50 μ L에 ethanol 200

μL 및 DPPH 용액 200 μL를 첨가한 것을 30분 동안 반응시킨 후 microplate reader(Molecular Devices)를 사용하여 517 nm에서 흡광도의 값을 측정하였다. 시료첨가구와 비첨가구의 흡광도 차이를 백분율로 구하였으며, 추출물의 EDA (%) 값을 50% 감소시키는 IC₅₀(inhibitory concentration)을 구하였다. 두 번째 항산화 활성 측정법인 ABTS 측정방법은 ABTS(2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) cation decolorization assay 방법(22)을 변형하여 7 mM ABTS 용액과 2.45 mM potassium persulfate 용액을 빛을 차단한 상태로 4시간 동안 4°C에 보관하여 ABTS 양이온을 형성시킨 후 흡광도 값이 0.70~0.80이 되도록 무수에탄올을 사용하여 조절한 다음 시료 25 μL에 첨가하고 1분 동안 반응시켜 microplate reader(Molecular Devices)를 사용하여 734 nm에서 흡광도의 값을 측정하였다.

통계분석

모든 실험은 3회 반복 측정한 다음 통계처리 프로그램인 SAS(Statistical Analysis Program, SAS 9.2, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 이용하여 5% 유의수준에서 평균값과 표준편차 그리고 Duncan's multiple range test로 평균 간의 다중비교를 실시하였다.

결과 및 고찰

수확시기에 따른 흑미 품종의 현미 색택 변화

눈큰흑찰, 신농흑찰, 신토흑미, 조생흑찰, 흑진주 5품종의 수확시기별 현미 색택 변화는 Fig. 1과 같다. 흑진주를 제외

한 품종들은 출수 후 35일이 지나면서 색택이 떨어지는 경향이었다. 특히 눈큰흑찰의 경우 35일 이후로 갈수록 착색되지 않은 종자가 많아지고 명도가 높게 관찰되었다. Joo 등(23)에 따르면 콩에서의 안토시아닌은 립비대성기(R6)에서 성숙기(R8)로 갈수록 명도가 낮아진다고 하였는데, 이는 종실비대가 시작된 이후인 성숙기에 색소가 착색되기 때문이라고 하였다. 흑미의 경우에 색소 착색은 출수 후 30일 전에 완료되고 전분 축적에 의한 종실의 비대는 출수 후 40~45일까지 지속되기 때문에 품종별 수확시기에 따라 색택의 차이가 발생한 것으로 보인다.

무기성분 함량

수확시기에 따른 흑미 5개 품종의 무기성분을 분석한 결과는 Table 1과 같았다. 각 흑미 품종별 칼륨이 가장 높은 함유량을 보였고, 마그네슘, 칼슘 순이었다. 각 품종별 무기성분 함량은 조생흑찰과 흑진주에서는 유의적인 차이를 보이지 않았고, 수확시기별 무기성분 함량 중 칼륨만이 눈큰흑찰, 신농흑찰, 신토흑미 3품종에서 출수 후 수확일수가 늦어질수록 함량이 유의적으로 감소하는 것으로 나타났다. Hwang 등(24)은 이앙시기가 늦어질수록 조생흑찰의 무기질 함량은 증가하였지만 수확시기에 따라서는 흑진주, 조생흑찰 모두 유의적 차이가 없었다는 결과와 같은 경향을 나타내었다.

총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량

수확시기에 따른 흑미 5개 품종의 총 폴리페놀과 총 플라보노이드 함량을 분석한 결과는 Table 2와 같다. 플라보노이드를 포함하는 총 폴리페놀의 경우 흑진주를 제외한 4개 품종에서 출수 후 35일경 각각 5.53±0.09, 7.93±0.19,

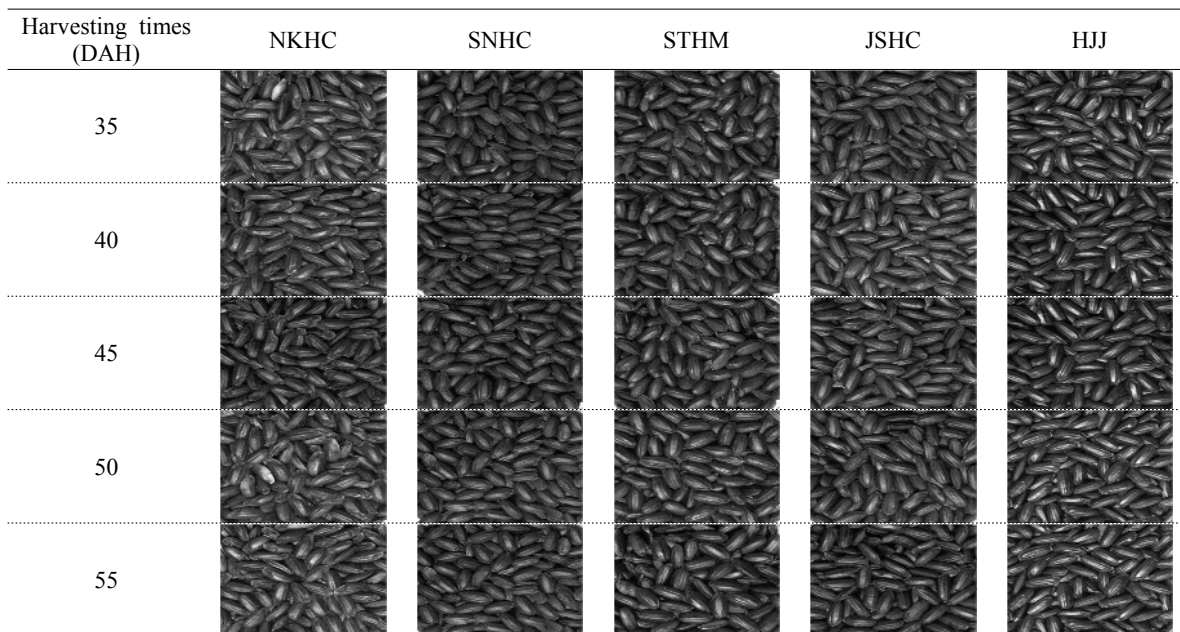


Fig. 1. Variation of brown rice color according to the different harvest times in 5 black rice varieties. DAH: days after heading date, NKHC: Nunkeunheukchal, SNHC: Sinnongheugchal, STHM: Sintoheugmi, JSHC: Josaengheugchal, and HJJ: Heuginju.

Table 1. Mineral elements contents of the 5 black rice varieties on different harvest times (mg/100 g)

HF (days)	NKHC			SNHC			STHM			JSHC			HJJ		
	K	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K	Ca	Mg
35	55.37± 1.14 ^a	8.68± 0.12 ^{ns}	13.24± 0.10 ^{ab}	38.1± 0.51 ^a	7.80± 0.12 ^{ab}	12.3± 0.20 ^b	35.38± 0.84 ^a	8.31± 0.71 ^{ns}	12.40± 0.16 ^{ab}	30.93± 0.60 ^{ns}	7.91± 0.21 ^{ns}	11.18± 0.17 ^b	27.07± 1.65 ^{ns}	7.35± 0.05 ^{ab}	11.68± 0.20 ^{ns}
40	42.13± 1.60 ^b	8.32± 0.24	12.45± 0.40 ^b	38.93± 0.31 ^a	8.22± 0.17 ^a	13.01± 0.02 ^a	33.78± 0.76 ^{ab}	9.12± 0.97	12.54± 0.45 ^{ab}	28.45± 0.96	7.72± 0.06	11.33± 0.13 ^{ab}	28.63± 1.17	7.01± 0.23 ^b	11.35± 0.48
45	40.72± 0.33 ^b	8.34± 0.07	12.96± 0.09 ^{ab}	34.82± 0.66 ^b	7.87± 0.17 ^{ab}	12.35± 0.17 ^b	32.99± 0.67 ^b	7.36± 0.19	12.10± 0.24 ^{ab}	31.14± 0.42	7.87± 0.09	11.93± 0.11 ^{ab}	31.07± 1.09	7.68± 0.07 ^a	12.33± 0.26
50	41.99± 1.77 ^b	8.86± 0.41	13.82± 0.35 ^a	31.14± 0.38 ^b	7.78± 0.17 ^b	11.93± 0.09 ^b	32.11± 0.27 ^{bc}	8.10± 0.23	12.94± 0.07 ^a	30.53± 0.83	7.82± 0.32	12.00± 0.34 ^{ab}	29.71± 0.87	7.45± 0.10 ^a	11.76± 0.31
55	38.52± 0.26 ^b	9.16± 0.12	13.74± 0.06 ^a	33.64± 0.81 ^b	7.60± 0.11 ^b	12.10± 0.17 ^b	30.04± 0.33 ^c	8.14± 0.14	11.65± 0.17 ^b	29.91± 0.73	7.67± 0.10	11.11± 0.08 ^b	28.85± 0.45	7.53± 0.05 ^a	11.85± 0.11

All values are mean±SD (n=3).

Means with different letters (a-c) within a column are significantly different ($P<0.05$) by Duncan's multiple range test.

HF: harvesting times. ns: not significantly.

NKHC: Nunkeunheukchal, SNHC: Sinnongheugchal, STHM: Sintoheugmi, JSHC: Josaengheugchal, and HJJ: Heugjinju.

Table 2. Total polyphenol and total flavonoid content of 5 black rice varieties on the different harvest times (mg/g)

HF (days)	NKHC		SNHC		STHM		JSHC		HJJ	
	TP	TF	TP	TF	TP	TF	TP	TF	TP	TF
35	5.53±0.09 ^a	0.81±0.03 ^a	7.93±0.19 ^a	0.76±0.02 ^{ab}	8.75±0.16 ^a	0.89±0.01 ^b	7.64±0.10 ^a	0.77±0.03 ^c	8.38±0.15 ^b	0.94±0.04 ^b
40	5.03±0.01 ^b	0.84±0.03 ^a	7.44±0.08 ^b	0.79±0.03 ^a	7.74±0.06 ^b	0.96±0.04 ^a	7.07±0.06 ^c	0.95±0.05 ^a	8.34±0.06 ^b	0.96±0.01 ^b
45	4.19±0.06 ^c	0.59±0.01 ^c	6.55±0.10 ^c	0.70±0.01 ^c	6.83±0.07 ^c	0.94±0.04 ^a	7.33±0.06 ^b	0.92±0.02 ^a	7.77±0.13 ^c	0.97±0.01 ^b
50	3.66±0.02 ^d	0.73±0.01 ^b	6.60±0.10 ^c	0.75±0.03 ^b	6.34±0.18 ^d	0.87±0.02 ^b	6.40±0.18 ^d	0.84±0.03 ^b	8.85±0.20 ^a	1.13±0.05 ^a
55	3.40±0.09 ^e	0.62±0.03 ^c	5.33±0.05 ^d	0.67±0.01 ^c	4.81±0.19 ^e	0.61±0.02 ^c	5.52±0.09 ^e	0.76±0.04 ^c	7.65±0.12 ^c	1.11±0.02 ^a

All values are mean±SD (n=3).

Means with different letters (a-e) within a column are significantly different ($P<0.05$) by Duncan's multiple range test.

HF: harvesting times, TP: total polyphenol, TF: total flavonoid.

NKHC: Nunkeunheukchal, SNHC: Sinnongheugchal, STHM: Sintoheugmi, JSHC: Josaengheugchal, and HJJ: Heugjinju.

8.75±0.16, 7.64±0.10 mg/g으로 가장 높았고, 출수 후 수확시기가 늦어질수록 폴리페놀 함량은 유의적으로 감소하였다. 총 플라보노이드 함량의 경우 눈큰흑찰, 신농흑찰은 출수 후 35~40일, 신토흑미, 조생흑찰은 40~45일, 흑진주는 50~55일에 가장 높은 경향을 나타냈다. 총 플라보노이드 함량은 출수 후 수확시기가 늦어질수록 감소하였던 폴리페놀 함량과는 다른 경향을 보였으며, 품종별로 적정 수확시기가 차이가 있었다.

안토시아닌 함량 변화

흑미 각 품종별 수확시기에 따른 안토시아닌 함량 변화는 Fig. 2와 같다. 5개 품종 모두 수확시기가 늦어질수록 안토시아닌 함량이 감소하는 경향이었으며, 흑진주를 제외한 4개 품종 모두 고도의 부의 상관관계가 성립되었다. Chae 등(25)에 의하면 흑진주의 경우 쌀의 주요 안토시아닌인 C3G가 등숙온도 평균 24°C까지는 증가하였고, 27°C 이상이면 감소한다고 하였다. 즉 등숙온도에 따라 영향이 있다는 결과(25)를 고려하여 다른 품종과 다른 양상을 보이는 흑진주의 경우 연차별 안토시아닌 변화에 대한 추가 연구가 필요하다고 판단된다. 수확시기별 안토시아닌 함량은 출수 후 35일경이 가장 높았는데 눈큰흑찰, 신농흑찰, 신토흑미, 조

생흑찰, 흑진주 품종의 출수 후 35일 안토시아닌 함량은 각각 67.32±3.11, 203.55±3.66, 251.13±8.11, 164.24±1.95, 210.49±5.02 mg/100 g이었다. 신토흑미의 경우 수확시기에 따른 안토시아닌 함량과의 관계에서 R^2 값이 0.96으로 고도로 유의하였고, 안토시아닌 함량은 출수 35일부터 각각 251.13±8.11, 180.02±3.47, 139.34±2.80, 111.09±1.45, 76.29±1.47로 감소하였다. Chung(26)은 조생흑찰과 흑진주벼가 출수 후 안토시아닌 함량이 계속적으로 감소하였다고 하였는데, 이는 안토시아닌이 열과 빛에 대해 안정성이 낮다(27,28)는 결과를 인용하여 수확시기가 늦어짐에 따라 온도와 빛에 불안정한 안토시아닌이 지속적으로 감소한 것으로 추정된다고 하여 이에 대해서는 좀 더 세밀한 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

ABTS, DPPH 라디칼 소거능

흑미 수확시기에 따른 항산화 활성 측정 결과인 ABTS, DPPH 라디칼 소거능을 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. ABTS 라디칼 소거능은 흑진주를 제외한 4개 품종에서 유의성이 인정되었다. 눈큰흑찰은 출수 후 수확시기가 늦어질수록 각각 23.94, 30.64, 37.40, 38.12, 54.01 µg/mL로 EDA(%)의 IC₅₀ 값이 높아져서 항산화 활성이 낮아졌다. 신토

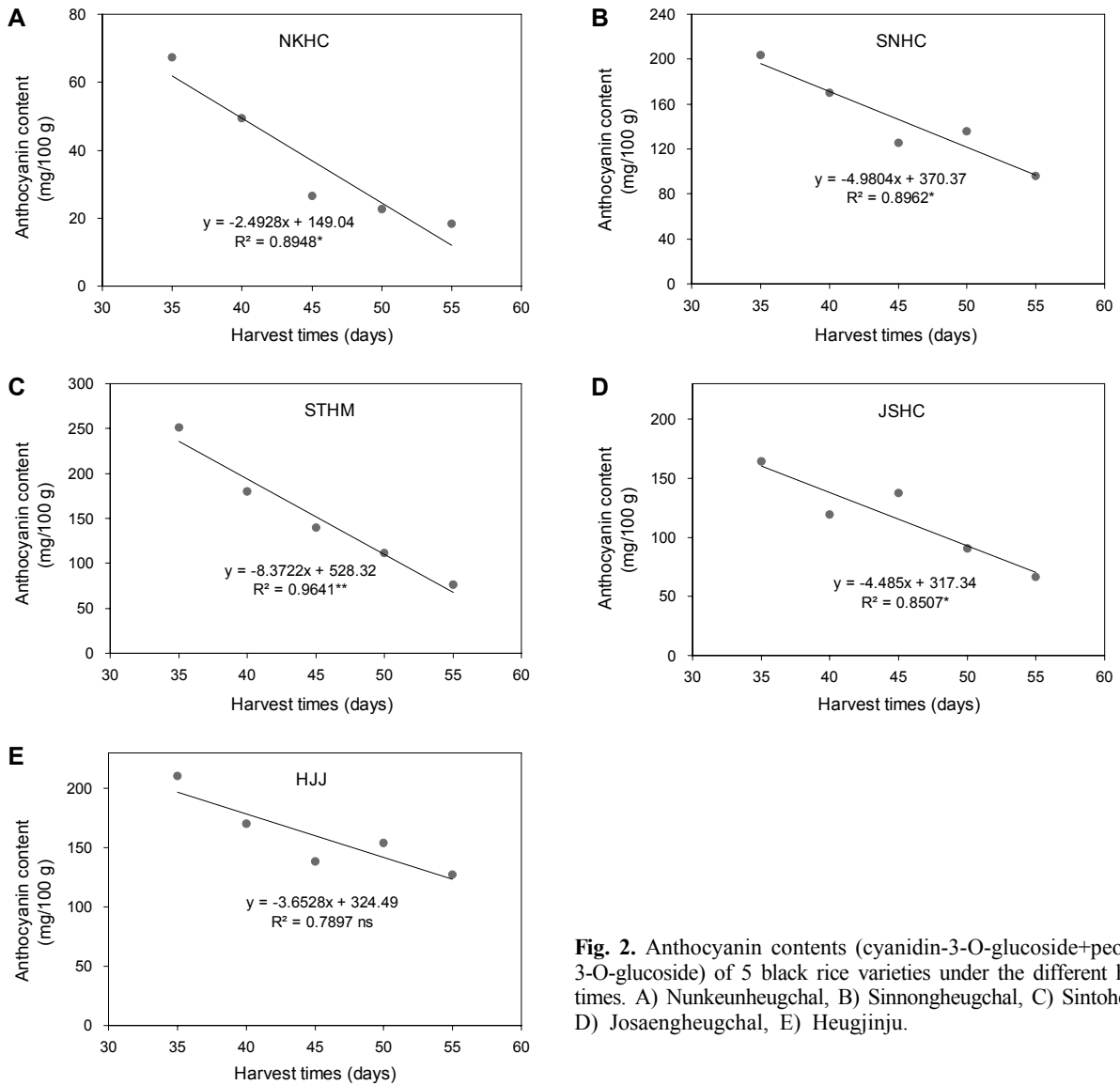


Fig. 2. Anthocyanin contents (cyanidin-3-O-glucoside+peonidin-3-O-glucoside) of 5 black rice varieties under the different harvest times. A) Nunkeunheugchal, B) Sinnongheugchal, C) Sintoheugmi, D) Josaengheugchal, E) Heugjinju.

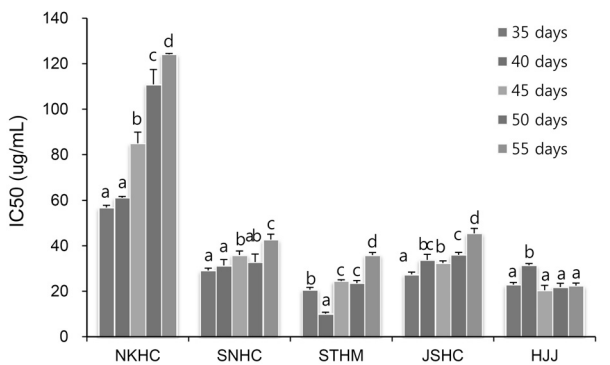


Fig. 3. ABTS radical scavenging activity of black rice varieties on the different harvest times. IC₅₀ is concentration in µg/mL required to scavenge DPPH radical by 50% ($P < 0.05$). Means with different letters (a-d) above bars are significantly different ($P < 0.05$) by Duncan's multiple range test. NKHC: Nunkeunheukchal, SNHC: Sinnongheugchal, STHM: Sintoheugmi, JSHC: Josaengheugchal, and HJJ: Heugjinju.

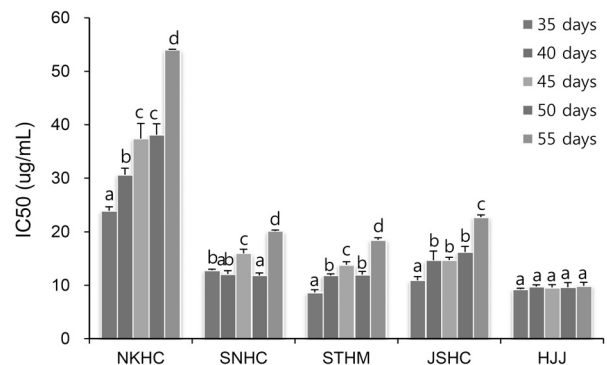


Fig. 4. DPPH radical scavenging activity of black rice varieties on the different harvest times. IC₅₀ is concentration in µg/mL required to scavenge DPPH radical by 50% ($P < 0.05$). Means with different letters (a-d) above bars are significantly different ($P < 0.05$) by Duncan's multiple range test. NKHC: Nunkeunheukchal, SNHC: Sinnongheugchal, STHM: Sintoheugmi, JSHC: Josaengheugchal, and HJJ: Heugjinju.

농흑찰, 신토흑미, 조생흑찰의 경우 출수 후 55일경에는 다른 수확시기에 비해 항산화 활성이 크게 떨어지는 경향이있다.

DPPH 라디칼 소거능의 결과는 ABTS 측정법과 비슷한 경향이었는데, 수확시기가 늦어질수록 항산화 활성이 낮아졌으며 흑진주는 수확시기에 따른 항산화 활성 변화가 유의성이 없었다. 안토시아닌 함량이 비교적 높았던 신토흑미와 흑진주가 항산화 활성이 다른 품종에 비해 높은 경향이었고, 안토시아닌 함량이 비교적 낮았던 눈큰흑찰은 높은 IC₅₀ 값을 나타내 라디칼 소거능이 다소 떨어지는 결과를 보였다. Kim 등(29)에 의하면 흑미 복합발효물의 페놀, 플라보노이드, proanthocyanin이 증가함에 따른 ABTS, DPPH 관제는 각각 R²=0.9, R²=0.8로 높은 부의 상관관계를 보인다고 하였다. 본 연구 결과에서도 흑미의 수확시기가 늦어질수록 폴리페놀, 안토시아닌 함량이 감소하였고 이에 따른 항산화 활성도 함께 감소하여 Kim 등(29)의 결과와 같은 경향을 보였다. 따라서 다른 품종과 달리 수확시기에 따라 유의하지 않은 결과를 나타내는 흑진주의 경우 연차별 안토시아닌 변화 및 등숙률에 대한 추가 연구가 필요하며 이에 따른 항산화 활성 또한 함께 비교되어야 할 부분이라고 사료된다.

요 약

본 연구는 흑미 수확시기에 따른 종실의 이화학적 특성 및 항산화 활성 변화를 검토하였는데, 실험에 이용된 흑미 5개 품종(눈큰흑찰, 신평흑찰, 신토흑미, 조생흑찰, 흑진주)의 출수일로부터 각각 35, 40, 45, 50, 55일에 수확을 하여 출수 후 수확일수에 따른 특성을 비교한 결과, 무기성분(칼륨, 칼슘, 마그네슘)은 수확시기에 따른 유의성이 인정되지 않았다. 기능성 성분인 폴리페놀의 경우 흑진주를 제외하고 4개 품종에서 출수 후 35일 이후 시간이 지날수록 감소하는 경향이었고, 플라보노이드도 조생흑찰 및 흑진주를 제외하고 수확시기에 따라 함량이 감소하는 경향이였다. 수확시기와 안토시아닌 함량과의 관계를 분석한 결과 모든 품종이 부의 상관관계를 보였고, 흑진주벼를 제외하고는 R² 값이 0.8~0.9 정도로 유의성이 인정되었다. 항산화 활성 또한 흑진주 벼를 제외하고는 출수 후 35일경이 항산화 활성이 가장 높았고, 이후 점점 감소하는 경향이였다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립식량과학원 농업과학기술사업(과제번호: PJ01124101)의 지원에 의해 이루어진 것임.

REFERENCES

- Choi SW, Kang WW, Osawa T. 1994. Isolation and identification of anthocyanin pigments in black rice. *Foods and Biotechnology* 3: 131-136.
- Oh GS, Kim K, Na HS, Choi GC. 2002. Comparison of physicochemical properties on waxy black rice and glutinous rice. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31: 12-16.
- Cho EH, Choi MJ, Shin SH, Kim HY. 2012. Antioxidant activity of black rice and grains. *CNU Journal of Agricultural Science* 39: 511-514.
- Defa G, Meiyu X. 1992. A study on special nutrient of purple glutinous rice. *Scientia Agricultura Sinica* 25: 36-41.
- Ryu SN, Han SJ, Park SZ, Kim HR. 2006. Antioxidant activity of blackish purple rice. *Korean J Crop Sci* 51: 173-178.
- Velioglu YS, Mazza G, Gao L, Oomah BD. 1998. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *J Agric Food Chem* 46: 4113-4117.
- Ling WH, Wang LL, Ma J. 2002. Supplementation of the black rice outer layer fraction to rabbits decreases atherosclerotic plaque formation and increases antioxidant status. *J Nutr* 132: 20-26.
- Chung YA, Lee JK. 2003. Antioxidative properties of phenolic compounds extracted from black rice. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 948-951.
- Chen PN, Kuo WH, Chiang CL, Chiou HL, Hsieh YS, Chu SC. 2006. Black rice anthocyanins inhibit cancer cells invasion via repressions of MMPs and u-PA expression. *Chem Biol Interact* 163: 218-229.
- Chiang AN, Wu HL, Yeh HI, Chu CS, Lin HC, Lee WC. 2006. Antioxidant effects of black rice extract through the induction of superoxide dismutase and catalase activities. *Lipids* 41: 797-803.
- Lee SH, Hwang IG, Kim HY, Lee HK, Lee SH, Woo SH, Lee J, Jeong HS. 2010. Physicochemical property and antioxidant activity of *Daehak* waxy corns with different harvest times. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 39: 719-724.
- Choi SR, Kim CS, Kim JY, You DH, Kim JM, Kim YS, Song EJ, Kim YG, Ahn YS, Choi DG. 2011. Changes of antioxidant activity and lignan contents in *Schisandra chinensis* by harvesting times. *Korean J Medicinal Crop Sci* 19: 414-420.
- Moon GS, Ryu BM, Lee MJ. 2003. Components and antioxidative activities of *buchu* (Chinese chives) harvested at different times. *Korean J Food Sci Technol* 35: 493-498.
- Chae JC, Jun DK. 2002. Effect of harvest time on yield and quality of rice. *Korean J Crop Sci* 47: 254-258.
- Song YC, Lee JS, Ha WG, Hwang HG, Lim SJ, Yeo US, Park NB, Kwak DY, Jang JK, Lee JH, Park DS, Jung KH, Jeong EK, Nam MH, Kim YD, Kim MK, Kwon OK, Oh BG. 2010. A new early maturing blackish purple pigmented glutinous rice variety, 'Josaengheugchal'. *Korean J Breed Sci* 42: 262-266.
- Park DS, Hwang UH, Park SK, Lee JH, Han SI, Cho JH, Lee JY, Oh SH, Jang KC, Seo WD, Shin DJ, Kim SY, Song YC, Yeo US, Park NB, Nam MH, Lee JK. 2015. A waxy black giant embryo early maturing rice variety 'Nunkeunheugchal'. *Korean J Breed Sci* 47: 68-74.
- Moon HP, Choi YG, Lee JH, Jung KH, Cho SY, Hwang HG, Kang KH, Kim MK, Hwang KH, Choi HC, Kim YS. 1998. A new early maturing, anthocyanin pigmented rice variety "Heugjinjubyeo". *Korean J Breed Sci* 30: 383-383.
- Kim DO, Chun OK, Kim YJ, Moon HY, Lee CY. 2003. Quantification of polyphenolics and their antioxidant activity in fresh plums. *J Agric Food Chem* 51: 6509-6515.
- Zhishen J, Mengcheng T, Jianming W. 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chem* 64: 555-559.

20. Kim YD, Ha KY, Lee KB, Shin HT, Cho SY. 1998. Varietal variation of anthocyanin content and physicochemical properties in color rice. *Korean J Breed* 30: 305-308.
21. Kim JH, Park JH, Park SD, Choi SY, Seong JH, Moon KD. 2002. Preparation and antioxidant activity of health drink with extract powders from safflower (*Carthamus tinctorius* L.) seed. *Korean J Food Sci Technol* 34: 617-624.
22. Dewanto V, Wu X, Liu RH. 2002. Processed sweet corn has higher antioxidant activity. *J Agric Food Chem* 50: 4959-4964.
23. Joo YH, Park JH, Kim YH, Chung MG, Chung KW. 2004. Change in anthocyanin contents by cultivation and harvest time in black-seeded soybean. *Korean J Crop Sci* 49: 512-515.
24. Hwang HR, Kim KH, Lee J, Chung CT, Lee JC, Choi JJ, Chun JP, Yook HS. 2009. Comparison of mineral contents of three rice varieties under different cultural practices. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 38: 721-726.
25. Chae JC, Lee DJ, Jun DK, Ryu SN. 2003. Effect of ripening temperature on anthocyanin cyanidin-3-glucoside contents of pigmented rice variety Heugjinjubyeo. Abstract No PD25 presented at Spring Meeting of The Korean Society of Breeding Science. Jeju, Korea.
26. Chung CT. 2008. Variation of grain shape of brown rice and its physicochemical characteristics of colored rice (*Oryza sativa* L.) as affected by cultural conditions. *PhD Dissertation*. Chungnam National University, Daejeon, Korea.
27. Cho MH, Yoon HH, Hahn TR. 1996. Thermal stability of the major color component, cyanidin 3-glucoside, from a Korean pigmented rice variety in aqueous solution. *Agric Chem Biotechnol* 39: 245-248.
28. Yoon JM, Cho MH, Hahn TR, Paik YS, Yoon HH. 1997. Physicochemical stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety as natural food colorants. *Korean J Food Sci Technol* 29: 211-217.
29. Kim YH, Lee YJ, Park SO, Lee SJ, Lee OH. 2013. Antioxidant compounds and antioxidant activities of fermented black rice and its fractions. *Korean J Food Sci Technol* 45: 262-266.