

## 현미와 흑미의 항산화 성분 및 항산화 활성

고미림 · 최혁준<sup>1</sup> · 한복경<sup>1</sup> · 유승석<sup>2</sup> · 김현석<sup>3</sup> · 최성원<sup>4</sup> · 허남윤<sup>4</sup> · 김창남<sup>5</sup> · 김병용 · 백무열\*

경희대학교 생명자원과학연구원 생명과학대학 식품공학과, <sup>1</sup>(주)비케이바이오 연구소  
<sup>2</sup>세종대학교 호텔관광대학 외식경영학과, <sup>3</sup>안동대학교 식품공학과, <sup>4</sup>오산대학교 호텔조리계열  
<sup>5</sup>혜전대학교 호텔제과제빵과

### Antioxidative Components and Antioxidative Capacity of Brown and Black Rices

Mi-Rim Ko, Hyuk-Joon Choi<sup>1</sup>, Bok-Kyung Han<sup>1</sup>, Seung-Seok Yoo<sup>2</sup>, Hyun-Seok Kim<sup>3</sup>,  
Sung-Won Choi<sup>4</sup>, Nam-Yoon Hur<sup>4</sup>, Chang-Nam Kim<sup>5</sup>, Byung-Yong Kim, and Moo-Yeol Baik\*

Department of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science Resources, KyungHee University

<sup>1</sup>Research & Development Department, BKbio Co. LTD.,

<sup>2</sup>Department of Culinary and Food Service Management, Sejong University,

<sup>3</sup>Department of Food Science & Technology, Andong National University

<sup>4</sup>Department of Food and Culinary Arts, Osan University

<sup>5</sup>Department of Hotel Baking Technology, Hyejeon University

#### Abstract

Physiological characteristics of brown rice and black rice were investigated to provide the fundamental information of physiological property of rice and to show the potential of rice as a functional ingredient. Bioactive compounds were extracted from brown and black rices with aqueous solvents like 80% ethanol. Total phenolics, flavonoids and antioxidative capacity of brown and black rices' extracts were determined. Brown rice showed much higher amount of total phenolics and flavonoid contents as well as antioxidative capacity than those of milled rice indicating that most of bioactive compounds are located in the bran layer. Black rice showed higher total phenolics and flavonoid contents and antioxidative capacity than those of brown rices. The highest antioxidative capacity was obtained from Heugjinju followed by Heugseol, Sinnongheug-chal, Hopum and Samkwang. This result indicated that antioxidative capacity is affected by total phenolics and flavonoid contents. Both brown and black rices contained higher amount of ferulic acid than that of *p*-coumaric acid.

**Key words:** brown rice, black rice, antioxidative components, antioxidative capacity

#### 서 론

쌀은 세계적으로 주요한 당질 급원으로 특히 아시아와 같이 쌀을 주식으로 하는 나라에서 쌀에 의존하는 영양분 비중 측면에서 중요한 주곡작물이다. 쌀의 일반 영양성분은 쌀의 품종, 재배지역 등에 따라 다소 차이는 있으나 백미 경우 가식부의 대부분이 전분으로서 약 75-80% 정도를 차지하고 있고, 단백질이 6-8%, 지방, 섬유질, 회분이 각각 1-3% 정도 함유되어 있으며 무기질로서는 인과 칼륨, 칼

슘, 마그네슘, 나트륨, 철분이 함유되어 있다. 쌀 단백질은 다른 곡류에 비하여 단백질 함량은 높지 않지만 단백질을 이루고 있는 아미노산의 조성에 있어서 필수 아미노산인 라이신(lysine) 함량이 옥수수, 조, 밀가루보다 더 높다. 또한 쌀의 지방은 대부분 산화되기 쉬운 불포화지방산으로 구성되어 있으나 현미 중에 포함된 ferulic acid 같은 강한 항산화제가 다량 함유되어 있어 쉽게 산화하지 않는 것으로 알려져 있다(Na et al., 2007). 최근 들어 쌀의 1차 기능인 에너지 공급원으로서 뿐만 아니라 특유의 색과 향을 갖는 흑미, 적미, 녹미, 고아미 및 거대배아미 등 다양한 특수미가 개발되고 이에 대한 생리적 기능에 대한 연구가 진행되고 있다(Kong et al., 2008; Anderson et al., 2003).

쌀에는 polyphenolics, flavonoids, vitamins,  $\gamma$ -oryzanol, phytic acid 등 기능성 성분들을 함유하고 있어 체내에서 항산화 기능을 나타낸다. 또한 지용성 성분으로서 강한 향

\*Corresponding author: Moo-Yeol Baik, Department of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin, Korea

Tel: +82-31-201-2625; Fax: +82-31-204-8116

E-mail: mooyeol@khu.ac.kr

Received May 1, 2011; revised June 24, 2011; accepted June 24, 2011

산화력을 나타내는 tocopherol과 tocotrienol 등의 tocol류와 체내 콜레스테롤 대사 조절에 도움을 주는 것으로 알려져 있는 beta sitosterol, stigmasterol 등과 같은 식물성 스테롤과 스쿠알렌 등도 함유되어 있으며, 이러한 성분들은 대부분 pericarp과 aleurone layer을 포함한 bran layer와 배아에 분포하고 있다(Ha et al., 2006).

또한 항산화 성분들은 singlet oxygen, superoxide anion radical, hydrogen peroxide, hydroxyl radicals 를 포함한 활성산소종(reactive oxygen species)을 효과적으로 제거한다고 보고되어 있다(Choi et al., 2007). 특히 폴리페놀 화합물은 저분자 항산화 물질로 caffeic, ferulic, p-coumaric, sinapic acid 등이 대표적이다. 이러한 phenolic acid는 분자 내 활성 수소를 가지고 있어 체내 유리 라디칼 제거에 효과적인 것으로 잘 알려져 있다(Baublis et al., 2000). 이중 최근 주목을 받고 있는 ferulic acid, p-coumaric acid 등 hydrocinnamic acid류의 페놀산들은 일부가 유리형으로 존재하고 대부분은 세포벽 다당체와 리그난에 ester 혹은 ether 결합상태이며 항산화 활성을 통하여 여러 가지 생리 기능을 발휘한다고 보고되었다(Andreason et al., 1999; Kikuzaki et al., 2002). 특히 쌀과 미강의 주요 페놀산으로 보고된 ferulic acid는 LDL 산화 억제(Andreasen et al., 2001), radicals에 의한 세포손상 보호(Ogiwara et al., 2002) 등 항산화 효과가 우수할 뿐만 아니라 항돌연변이 활성(Chun et al., 1999), UV 조사에 대한 피부 보호활성(Antella et al., 1999), 당뇨 유도 쥐의 혈중 지질 개선효과(Balashubashini et al., 2003) 등 여러 생리활성이 보고되었다. 최근에는 유리형의 ferulic acid와 ferulic acid의 dimer, 결합형의 ferulic acid 간의 bioavailability를 비교하는 연구가 보고되고 있다(Rondini et al., 2004). Phenolic acid의 분석에는 HPLC가 가장 많이 사용되고 있으며 Adom과 Rui(Adom & Rui, 2002)가 쌀, 밀, 옥수수, 귀리에 함유되어 있는 ferulic acid의 함량을 정량한 것을 비롯하여 wheat bran(Zhou et al., 2004), 보리(Batolome & Gomez-Cordoves, 1999), wild rice(Bunzel et al., 2002), 쌀과 발아현미(Tian et al., 2004) 등에 존재하는 phenolic acid의 조성 및 함량이 보고되었다. 쌀에 존재하는 유효성분은 도정률에 따라 구성성분이 달라진다. 벼로부터 나락의 왕겨층을 제거한 현미(brown rice)에는 전분 외에도 단백질, 지질, 비타민, 무기질, 효소 등 영양소가 많이 분포되어 있으나 전분 외의 성분들을 주로 쌀겨층에 함유되어 있으므로 도정률에 따라 쌀로부터 전분 외의 영양소 섭취가 달라진다. Zhou et al.(2004)은 백미보다 현미에 함유된 ferulic acid와 p-coumaric acid가 높고 현미 중 총 폴리페놀의 80-90%가 결합형 페놀산인 반면 백미에서는 53-74% 였다고 보고하였다. 국내에서는 제분 분획별 쌀의 페놀산 조성을 TLC로 분석하고 TLC scanner로 비교하여 페놀산의 구성성분을

보고한 바 있다(Kim & Chun, 1996). 한편 bound 형태로 존재하는 phenolic acid를 유리시켜 분석하기 위하여 알칼리 가수분해 또는 효소처리가 이용되고 있다(Andreason et al., 1999; Batolome & Gomez-Cordoves, 1999).

최근 들어 쌀의 기능적 우수성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 사회 전반에 걸쳐 일어나고 있는 well-being 붐을 타고 건강에 대한 관심이 높아지면서 천연 유래의 건강 기능성식품에 대한 소비자의 기호성의 증대로 보다 영양성과 기능성이 강화된 새로운 쌀 품종의 개발이 요구되고 있다. 본 연구에서는 영양면이나 기능면에서 중요성을 인식하지 못하고 간과하게 되는 쌀의 성분 특히 total phenolics, flavonoids, phenolic acids 등의 항산화 성분의 함량과 항산화 활성을 측정하여 다양한 품종의 쌀을 비교, 분석하였다. 또한 이를 토대로 쌀의 소비 촉진을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 실험 재료 및 시약

본 연구에 사용한 삼광벼(Samkwangbyeo), 호품벼(Hopum)와 신농흑찰(Sinnongheuhchal), 흑진주(Heugjinju), 흑설(Heugseol)은 농촌진흥청 국립식량과학원(Suwon, Korea)에서 재배, 수확된 것을 사용하였으며, 백미는 전북 부안에서 재배한 것을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 5 가지 품종의 단백질 함량은 흑진주 7.7%, 호품 6.5%, 흑설 5.8%, 신농흑찰 5.77%, 삼광 5.7% 로 흑미에서는 흑진주가 가장 높은 함량을 보였으며 현미에서는 호품이 삼광보다 높은 단백질 함량을 나타냈다.

본 연구에서 항산화 성분 분석과 항산화 활성 측정에 사용된 시약으로 Folin-Ciocalteu's phenol reagent, DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl), gallic acid, catechin, ascorbic acid, p-coumaric, ferulic acids 등은 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA) 제품을 사용하였으며, 그 밖에 사용된 추출용매 및 시약은 analytical 및 HPLC 등급을 사용하였다.

### Ethanol 추출물의 제조

쌀을 분쇄하여 시료 5 g에 80% ethanol 100 mL을 가한 뒤 2 분간 균질화시킨 후 ultrasonic bath(ESW-2825B, e-Science Inc., Seoul, Korea)를 사용하여 20 분 동안 추출하였다. 추출 후 Kimble-filtering flask에 funnel을 장착하고 여과지(Whatman No.2 Kent, UK)를 사용하여 고형분을 분리하였고 상정액은 감압농축기(BÜCHI Rotavapor R-124, BÜCHI water bath B-481, Flawil Switzerland)를 사용하여 45°C에서 감압 농축하였다. 추출물은 50% ethanol로 재용해하여 -18°C 냉동고에 보관하면서 실험에 사용하였다. 추출이 끝난 후 1 mL의 추출물을 105°C에서 건조 하향한 뒤

무게를 측정하여 원시료에 대한 백분율로 추출 수율을 계산하였다.

$$\text{추출수율(\%)} = \frac{W_1}{W_2} \times 100$$

$W_1$ : 추출물을 건조한 후의 무게(g)

$W_2$ : 초기 쌀의 무게(g)

#### 알칼리 추출물 제조

분쇄한 시료 5 g에 1 M NaOH 100 mL을 첨가하여 상온에서 16 시간 처리하였다. 이 추출물을 3,000 rpm에서 20 분간 원심분리한 후 상등액을 취하였고 6 M HCl을 첨가하여 pH 1-3으로 산성화 시켰다. 이 시료를 동량의 ethyl acetate로 3번 반복 추출한 다음 추출물들을 모아 감압농축기로 건조시키고 50% methanol 5 mL에 녹여 HPLC 분석을 위해 Millipore filter(pore size 0.45  $\mu$ m)로 여과한 후 -18°C 냉동고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

#### 미네랄 함량 측정

칼륨(K), 칼슘(Ca), 철(Fe), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na) 등 무기질과 수은(Hg), 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb) 등 중금속 분석은 시료 0.1 g에 65%(w/v) HNO<sub>3</sub> 10 mL을 Teflon tube에 담아 마이크로파 처리를 하여 ICP-OES(Optima 3000 XL, Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA)로는 나트륨, 마그네슘, 칼륨, 칼슘을 분석하였으며, ICP/MS(ICP 7500 series, Agilent Technology, Palo Alto, CA, USA)로 나머지 성분을 분석하였다.

#### Total flavonoid 함량 측정

총 flavonoid의 함량은 Zhishen et al.(1999)의 방법을 변형하여 측정하였다. 각 추출액 500  $\mu$ L에 증류수 3.2 mL를 가하고 5% NaNO<sub>2</sub> 용액 150  $\mu$ L를 가하였다. 5 분 방치 후 10% AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 용액을 150  $\mu$ L 가하고 1 분 방치하였다. 위의 반응액에 1 M의 NaOH 1 mL를 가한 후 흡광도 값을 510 nm에서 측정하였다. 표준물질로는 (+)-catechin을 사용하여 표준 검량선을 작성 후 추출물의 total flavonoid 함량은 시료 100 g 중의 mg (+)-catechin으로 나타내었다.

#### Total polyphenol 함량 측정

총 polyphenol 함량은 Kim et al.(2003)등의 방법에 따라 Folin-Ciocalteu's phenol reagent가 추출물의 폴리페놀성 화합물에 의해 환원된 결과 몰리브덴 청색으로 발색하는 것을 원리로 분석하였다. 200  $\mu$ L 추출액에 Folin-Ciocalteu's phenol reagent 를 200  $\mu$ L를 가하고 6 분 방치한 후 7% NaCO<sub>3</sub> 2 mL를 가하였다. 90 분 후 750 nm에서 반응액의 흡광도 값을 측정하였고 표준물질로 gallic acid를 사용하여 표준 검량선을 작성한 후 추출물의 total polyphenol 함량은

mg gallic acid equivalent per 100 g sample로 나타내었다.

#### DPPH radical을 이용한 총 항산화력의 측정

추출액 50  $\mu$ L에 0.1 mM DPPH 용액(80% methanol에 용해) 2.95 mL를 가한 후, vortex mixer로 5 초간 진탕하고 30 분 후에 분과광도계를 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 흡광도를 측정할 때 셀에 분주되는 각 시료에 의한 흡광도 차이는 methanol만의 흡광도를 측정하여 보정해 주었고, 표준물질로서 ascorbic acid를 동량 첨가하였다. DPPH radical 제거능은 ascorbic acid를 이용하여 표준곡선을 작성한 후 시료의 항산화력(AEAC, mg ascorbic acid equivalents antioxidant capacity / 100 g dry weight)을 계산하였다.

#### Phenolic acids 함량 분석

Phenolic acids의 함량은 역상 HPLC(LC-20A, Shimadzu Corp., Kyoto, Japan)로 분석하였다. 이때 분석 column은 Capcell Pak C18(4.6 mm I.D.×250 mm, 5  $\mu$ m, Shiseido Fine Chemicals, Japan)을 사용하였다. 이동상은 0.1% formic acid를 첨가한 3차 증류수(solvent A)와 acetonitrile (solvent B)의 gradient elution system을 사용하였으며, 다음의 gradient로 조절하였다. 0-5 분, 5%-9% solvent B; 5-15 분, 9% solvent B; 15-22 분, 9%-11% solvent B; 22-38 분, 11%-18% solvent B; 38-43 분, 18%-23% solvent B; 43-44 분, 23%-90% solvent B; 44-45 분, 90%-80% solvent B; 45-55 분, 80% solvent B; 55-60 분, 80%-5% solvent B로 조절하였으며 5% solvent B로 5 분간 안정화시켜 주었다. 전개온도는 40°C로 하였고 flow rate은 0.8 mL/min 이었으며, injection volume은 20  $\mu$ L, detector는 UV detector (320 nm)를 사용하였다.

#### 통계분석

모든 실험은 3회 반복 측정된 다음, 통계처리 프로그램인 SAS(Statistical analysis program)을 이용하여 5% 유의수준에서 평균값과 표준편차 그리고 Duncan's multiple range test로 평균간의 다중비교를 실시하였다.

## 결과 및 고찰

#### 추출 수율

각 품종 별 도정미 및 흑미의 80% ethanol 추출 수율을 측정된 결과는 Table 1에 나타내었다. 현미의 도정도별 추출 수율은 도정도가 증가할수록 감소하였으며, 기존의 연구에서도 현미가 백미보다 높은 추출 수율을 보였다. Kim et al.(2010)의 보고에 의하면 삼광벼 현미와 백미의 추출 수율은 각각 2.05와 0.44%로 보고하였으며 이는 본 연구의 삼광벼 현미 1.4와 백미 1.0%와는 차이를 보였다. 또한

**Table 1. Extraction yields of rice cultivars with different milling fraction and black rices.**

Sample	Yield (%)
Samkwang brown	1.4±0.2 <sup>cd</sup>
Samkwang rice 5	1.3±0.5 <sup>cd</sup>
Samkwang rice 10	1.0±0.2 <sup>d</sup>
Hopum brown	1.6±0.1 <sup>bc</sup>
Hopum rice 5	1.3±0.0 <sup>cd</sup>
Hopum rice 10	1.0±0.2 <sup>d</sup>
Sinnongheugchal	2.1±0.0 <sup>ab</sup>
Heuginju	2.3±0.2 <sup>a</sup>
Heugseol	2.0±0.1 <sup>ab</sup>

<sup>1)</sup> Values are mean ± SD (n=3).

<sup>2)</sup> Means with the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ ).

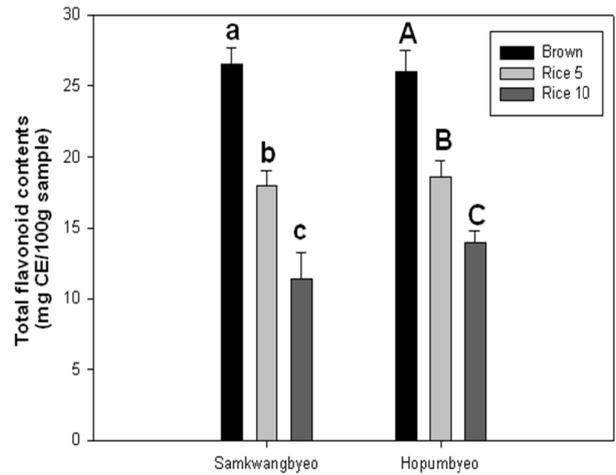
흑미의 경우 품종 별 유의적 차이를 보이지 않았으며, Kong et al.(2008)은 흑진주의 도정분획에 따른 연구에서 rice bran(15.3%), whole grain(3.1%), endosperm(0.9%)의 순으로 rice bran에서 높은 값의 수율을 보였다. 본 연구의 흑진주 whole grain의 추출수율 2.3%와 비교하였을 때 약간의 차이를 보였다. 이는 재배 시기 중 같은 품종이라 할지라도 비료나 농약 사용, 생육하는 동안의 기후 변화에 따른 재배 기간 등 벼의 성숙도 차이, 수확 후 관리 상태와 현미 도정 시 겉껍질을 깎는 정도(도정도) 등에 따라서 시험물질 내 유용성분의 추출수율 차이를 보인 것으로 생각된다.

**미네랄 함량**

품종별 현미와 흑미의 미네랄 성분을 분석한 결과는 Table 2와 같이 마그네슘과 칼륨이 주성분을 이루었으며, 칼슘과 규소도 소량 함유하고 있는 것으로 나타났다. 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 철 등은 인체에 중요한 필수 미네랄 성분으로 영양적인 측면에서도 매우 중요하며, 특히 순환기계 질환의 발병과 진행과정에 밀접하게 관련된 중성지방과 콜레스테롤의 혈중 지질수준 개선에 유익한 효과를 가지며, 혈압 강하, 인슐린 분비 및 작용에 필수적인 역할을 하여 당뇨병을 개선하는 등 생활습관병에도 유익한 작용을 하는

**Table 2. Mineral compounds of rice cultivars with different milling fraction.**

	Na	Mg	K	Ca	Si	Al	Fe
Samkwang brown	-	15	32	1.3	1.3	-	-
Samkwang rice 5	-	6	16	1.1	-	-	-
Samkwang rice 10	-	2.6	7.4	-	-	-	-
Hopum brown	-	7.5	17	1.3	1.2	-	-
Hopum rice 5	-	5.8	15	1.1	-	-	-
Hopum rice 10	-	2.5	7.8	-	-	-	-
Sinnongheugchal	-	8.2	20	2	1.8	-	-
Heuginju	-	7	18	1.5	1.3	-	-
Heugseol	-	14	28	2	1.4	-	-



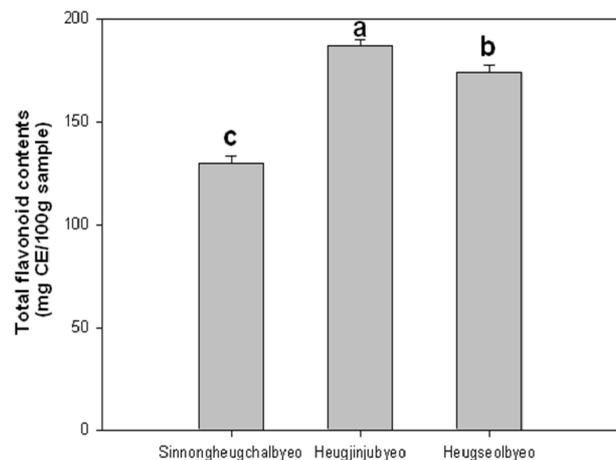
**Fig. 1. Total flavonoid contents of rice cultivars with different milling fraction.**

\*Means with the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ ).

필수 영양성분으로 인식되고 있다(Luthringer et al., 1988). 따라서 쌀의 섭취량을 생각한다면 쌀은 우수한 무기질 공급원으로서 그 효용가치가 높을 것으로 생각된다.

**Total flavonoid 함량**

페놀계 화합물의 일종으로 식품에 널리 분포하는 노란색 계통의 색소인 total flavonoid 함량은 (+)-catechin을 표준 물질로 사용하여 mg/100 g sample로 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 도정도별 flavonoid 함량을 비교해 보면 두 가지 품종 모두에서 현미, 5분 도미, 10분 도미의 순으로 높게 나타났다. 이것은 도정과정으로 인해 대부분의 flavonoid가 존재하는 배아와 왕겨층 및 미강의 손실 때문인 것으로 보인다. 주 추출용매로 70% ethanol을 사용한 Kim et al. (2010)의 연구에서 측정된 삼광벼 현미(14.7 mg/100 g), 백미



**Fig. 2. Total flavonoid contents of different black rices.**

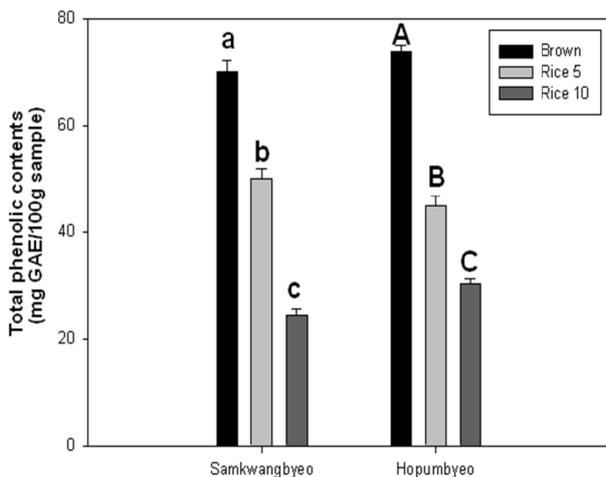
\*Means with the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ ).

(1.7 mg/100 g)의 total flavonoid 함량과 비교하였을 때 본 실험에서는 높은 함량이 측정되었다. 이는 곡류에서의 항산화 성분들의 추출은 이들 항산화 성분들의 추출용매의 최적 농도에 대한 용해도 차이로 인해 발생 될 수 있으며 본 실험의 추출용매인 80% ethanol과의 차이로 인하여 높은 수치를 나타내는 것으로 생각된다. 흑미의 경우 현미의 flavonoid 함량과 비교하였을 때 그 함량은 매우 우수하였으며 품종에 있어서 흑진주벼(186.8 mg/100 g)가 흑설벼(174.1 mg/100 g)와 신농흑찰벼(130.2 mg/100 g)보다 높은 flavonoid 함량을 나타내었다. 이전 연구에 의하면 flavonoid는 활성산소와 nitric oxide 제거력에 있어 복합적인 특성(Jovanovic et al., 1998)이 있는 것으로 보고되었는데 흑미의 rice bran층에 존재하는 높은 flavonoid 함량 또한 이와 같은 작용을 할 것으로 예상된다. 최근 연구에 의하면 흑미는 다량의 anthocyanin계 색소를 함유하고 있으며 그 중 cyaniding-3-glucoside와 peonidin-3-glucoside는 주된 구성 성분으로 peroxy radical과 hydroxyl radical에 의해 발생하는 DNA 손상을 저해하고 low-density lipoprotein의 산화를 억제하는 것으로 알려져 있다(Hu et al., 2003).

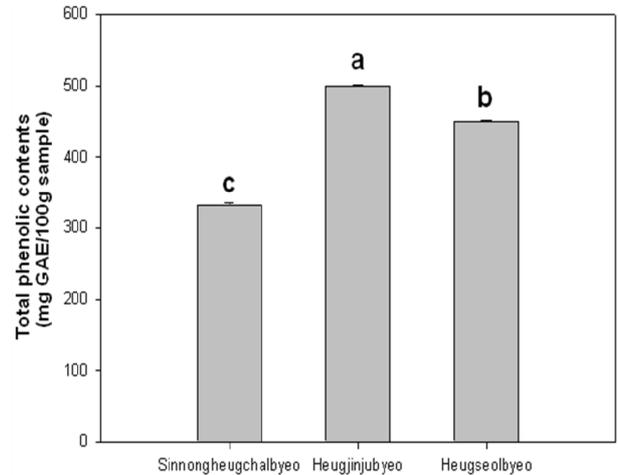
**Total polyphenol 함량**

시료의 total polyphenol 함량은 Folin-Ciocalteu reagent가 추출물의 polyphenolic compound에 의해 환원된 결과 몰리브덴 청색으로 발색하는 것을 원리로 분석한 결과로 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

일반미의 polyphenol 함량은 호품현미가 73.9 mg/100 g sample로서 삼광현미(70.1 mg/100 g)보다 높았다. 도정도가 증가할수록 백미 중의 total polyphenol 함량은 감소되어 호품과 삼광 각각 5 분 도미는 44.9 mg/100 g, 50.1 mg/100 g, 10 분 도미는 30.2 mg/100 g, 24.5 mg/100 g을 나타내었으며, 도정도가 증가함에 따라 백미 중에 함유된 polyphenol 함



**Fig. 3. Total phenolic contents of rice cultivars with different milling fraction.**  
\*Means with the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ ).



**Fig. 4. Total phenolic contents of different black rices.**  
\*Means with the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ ).

량은 유의적으로 감소되었고 10 분 도미의 경우 현미에 함유된 polyphenol의 절반 이하인 것으로 나타났다. Chun et al.(1999)은 쌀의 도정 분획별 메탄올 추출물을 제조하고 total polyphenol 함량을 비교한 결과 미강 추출물 중의 polyphenol 함량이 백미보다 3-4배 높고 도정도가 증가할수록 추출 수율과 추출물 중 polyphenol 함량이 감소함을 보고하였다. 이전의 연구에서 다양한 구조와 분자량을 가지며 거대분자와의 결합을 통하여 다양한 생리활성을 나타내는 페놀성 성분은 왕겨층과 미강층에 존재하는 것으로 보고되었다(Lee et al., 2007). 흑진주, 신농흑찰, 흑설의 경우 각각 498.5 mg/100 g, 331.4 mg/100 g, 449.5 mg/100 g로 현미에 비해 높은 total polyphenol 함량을 나타내었으며 이는 세가지 흑미에 함유된 상당량의 anthocyanin에서 기인되는 것으로 생각한다. Choi et al.(2007)은 다량의 anthocyanin을 함유하는 흑미가 백미에 비해 매우 높은 polyphenol을 함유하고 있는 것으로 보고하였다. 이전의 연구에서 쌀에는 insoluble polyphenol이 total polyphenol의 약 25-47%를 차지하는 것으로 보고하였다(Seo et al., 2007). 이처럼 polyphenol의 ester형은 곡류를 섭취하였을 경우 위장의 pH 변화 및 장내 미생물이 생산하는 esterase에 의하여 유리형으로 전환되어 증가된 항산화 효과를 나타내는 것으로 생각한다. 따라서 흑미뿐 아니라 일반백미 및 현미를 섭취함으로써 상당량의 생리활성을 나타내는 polyphenol을 얻을 수 있어 암, 심혈관질환, 동맥경화증 등과 같은 만성질환의 예방에 도움이 될 것으로 생각한다.

**Phenolic acids 함량**

곡류에 존재하는 polyphenol에는 저분자 항산화 물질인 ferulic, *p*-coumaric, gallic, vanillic acid 등이 있으며 이 중 현미에는 ferulic acid가 가장 높게 존재하는 것으로 보고되

**Table 3. Concentrations of phenolic acids in rice cultivars with different milling fraction.**

Sample	Samkwang			Hopum		
	<i>p</i> -Coumaric acid	Ferullic acid	Total	<i>p</i> -Coumaric acid	Ferullic acid	Total
Brown rice	62.7±5.4 <sup>a</sup>	165.0±6.3 <sup>A</sup>	227.7	73.9±5.2 <sup>a</sup>	187.5±5.5 <sup>A</sup>	261.4
Rice 5	31.5±0.5 <sup>b</sup>	106.2±10.1 <sup>B</sup>	137.7	27.3±2.1 <sup>b</sup>	98.8±1.7 <sup>B</sup>	126.1
Rice 10	6.8±0.6 <sup>c</sup>	33.9±2.3 <sup>C</sup>	40.7	11.4±0.5 <sup>c</sup>	52.1±0.2 <sup>C</sup>	63.5

<sup>1)</sup> Values ( $\mu\text{g/g}$  flour) are mean  $\pm$  SD (n=3).

<sup>2)</sup> Means with the same letter in the same column are not significantly different ( $p < 0.05$ ).

**Table 4. Concentrations of phenolic acids in different black rices.**

Sample	Phenolic acid		
	<i>p</i> -Coumaric acid	Ferullic acid	Total
Sinnongheugchal	55.6±3.0 <sup>ab</sup>	146.9±1.3 <sup>C</sup>	202.5
Heugjinju	43.0±0.2 <sup>b</sup>	185.8±2.2 <sup>B</sup>	228.8
Heugseol	60.8±2.7 <sup>a</sup>	254.2±3.1 <sup>A</sup>	315.0

<sup>1)</sup> Values ( $\mu\text{g/g}$  flour) are mean  $\pm$ SD (n=3).

<sup>2)</sup> Means with the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ ).

었다(Zhou et al., 2004).

도정도를 달리하여 현미, 백미의 phenolic acid 함량을 분석한 결과는 Table 3에 나타내었다. 현미의 total phenolic acid 함량은 호품이 삼광보다 더 높게 나타났다. 도정도가 증가할수록 백미 중의 total phenolic acid 함량은 감소되었으며, 호품에서 도정으로 인한 phenolic acid 함량 감소가 크게 나타났다. 또한 10 분 도미로 도정율이 증가되면 phenolic acid 조성 중 ferulic acid 차지 비율이 증가하는 것으로 나타났다. Zhou et al.(2004)은 저장기간이 다른 쌀 품종을 대상으로 phenolic acid를 분석한 결과 현미에서 ferulic acid(255-363  $\mu\text{g/g}$ )와 *p*-coumaric acid(61-84  $\mu\text{g/g}$ )가 함유되어 있다고 보고하여 본 결과와 유사함을 볼 수 있었다. 또한 현미에서 total polyphenol의 80-90%가 bound phenolic acid 인 반면 백미에서는 53-74%였으며 저장된 현미와 백미에서는 total phenolic acid와 bound phenolic acid 이 점차 감소되었고 이때 4°C보다는 37°C에서 감소폭이 크다고 보고하였다.

흑미의 경우 흑설이 가장 높은 phenolic acid 함량을 나타내었으며 흑진주, 신농흑찰 순으로 그 함량이 높게 나타났다(Table 4). 또한 현미와 마찬가지로 *p*-coumaric acid 함량이 ferulic acid 함량보다 더 높게 나타났다(Table 3). 이는 실험에 사용된 현미, 백미, 흑미는 쌀 껍질을 제거한 형태이므로 쌀 껍질에 풍부한 *p*-coumaric acid 함량이 낮게 나타난 반면 쌀이 완전히 여문 상태이므로 낱알에 풍부한 ferulic acid의 함량은 더 높게 나타났다고 생각된다.

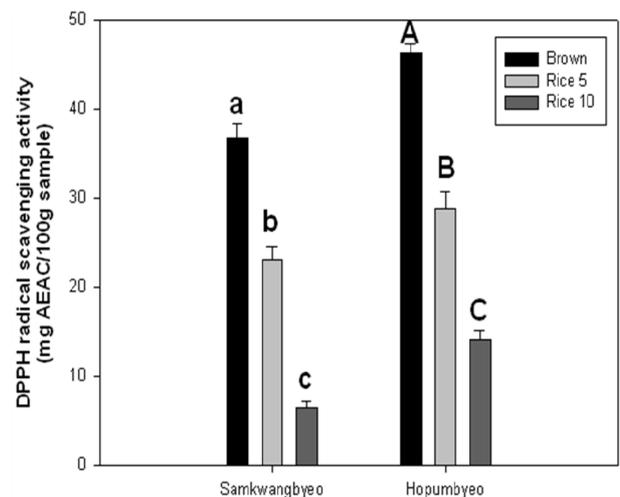
이전 연구와 비교하면 쌀의 phenolic acid로 ferulic acid의 함량이 가장 높다는 결과는 일치하였으나, *p*-coumaric acid의 함량이 ferulic acid와 유사하였다는 점과는 다소 차이를 나타내었다(Yoshizawa et al., 1970). 이는 대상 시료

의 품종 및 분석방법의 차이에 기인한 것으로 생각된다.

쌀의 주요 phenolic acid으로 나타난 ferulic acid는 항산화 효과와 항돌연변이 활성, 당뇨 유도쥐의 혈중 지질 개선효과 등 여러 생리활성이 보고됨에 따라 주목을 받고 있다. 쌀에는 이들 phenolic acid 및 total polyphenol이 상당량 함유되어 있으며 그 대부분은 pericarp 과 aleurone layer을 포함한 미강층에 분포하고 phenolic acid은 주로 식물세포벽의 arabinoxylan에 ester 결합으로 존재하거나 lignin에 ester 혹은 ether 결합한 상태로 존재하므로 이들 성분의 효율적인 이용을 위한 쌀의 섭취방안이 필요하다고 생각된다.

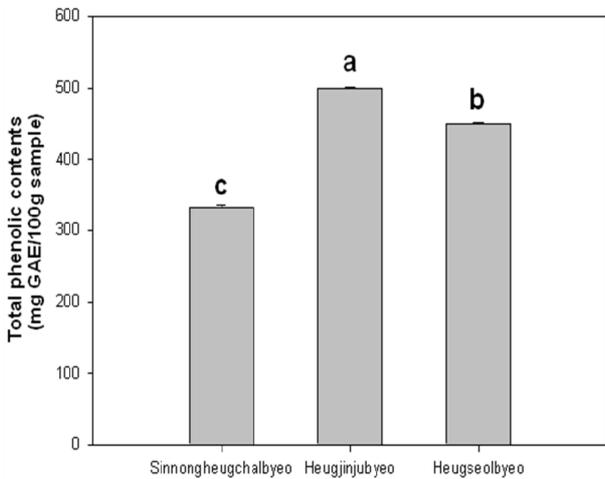
#### 항산화 활성

생체 내의 free radical은 반응성이 강하고 여러 생체물질과 쉽게 화학반응을 일으켜 노화나 DNA 변성을 일으킨다. 본 연구에서는 주요 품종 별 현미, 백미, 흑미의 80% ethanol 추출물에 대한 항산화 활성으로 DPPH radical 소거능을 측정하였다. 현미의 항산화 활성은 호품(46.4 mg/100 g)이 삼광(36.8 mg/100 g)에 비해 더 높게 나타났으며, 도정도가 증가할수록 항산화 활성이 감소되어 5 분 도미는 호품과 삼광이 각각 28.8 mg/100 g, 23.1 mg/100 g, 10 분 도미는 14.2 mg/100 g, 6.5 mg/100 g로 나타났다(Fig. 5). 현



**Fig. 5. DPPH radical scavenging activities of rice cultivars with different milling fraction.**

\*Means with the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ ).



**Fig. 6. DPPH radical scavenging activities of different black rices.**

\*Means with the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ ).

미의 항산화 성분과 항산화 활성 간의 상관관계에 대하여 보고한 Choi et al.(2007)의 연구에서와 같이 본 실험결과 측정된 백미보다 우수한 현미의 DPPH radical을 이용한 전자공여능은 미강층에 다량 존재하는 항산화 물질들과 연관이 있을 것으로 생각된다. 흑미 세 품종의 항산화 활성은 현미에 비해 매우 높게 측정되었으며 흑진주가 439.1 mg/100 g로 가장 높은 활성을 나타내었고 다음으로 흑설(413.5 mg/100 g), 신농흑찰(281.0 mg/100 g)의 순으로 측정되었다(Fig. 6). 이전의 연구에서 Kong et al.(2008)은 흑미의 메탄올 추출물이 백미의 메탄올 추출물보다 DPPH radical을 이용한 측정에서 높은 활성을 나타내었다고 보고하였으며, Villano et al.(2007)은 polyphenolic compound 중 flavonoid 계열 화합물의 DPPH radical을 이용한 측정에서 우수한 항산화력이 있음을 보고하였다. 본 실험에서는 측정되지 않았지만 흑미가 다른 품종의 쌀과 비교하여 높은 항산화 활성을 나타내는 것은 유색미로서 미강층에 anthocyanin 을 포함하여 다량의 항산화 활성 물질이 함유되어 있는 것과 상관성이 있는 것으로 생각된다.

쌀의 미강층에는  $\gamma$ -oryzanol, phytic acid, carotenoid, polyphenol 등과 같은 항산화 활성을 나타내는 성분이 존재하며 유색미에 다량 함유되어 있는 것으로 보고되었다(Lee et al., 2007; Kim et al., 2008). 본 실험결과 백미에 항산화 물질은 존재하지만 함량은 미량인 것으로 판단되었으며 도정조건을 조정하여 함량을 증가시킬 경우 영양생리학적 활용도를 높일 수 있다고 생각한다.

## 결 론

본 연구에서는 삼광, 호품 2 가지 품종으로부터 각각 현미와 5 분도, 10 분도의 백미를 제조하고 품종과 도정도에

따른 특성을 비교하였으며, 신농흑찰, 흑진주, 흑설 3 가지 품종으로부터 흑미의 항산화 성분과 항산화 활성을 비교, 분석하여 다양한 쌀의 기능적 가치를 평가함으로써 이용 가능성을 살펴보고자 하였다.

현미와 흑미의 미네랄 성분은 마그네슘, 칼륨, 칼슘이 주요 미네랄 성분으로 측정되었으며 그 중 칼륨의 함량이 가장 높게 나타났다. Total flavonoid와 total polyphenol 함량은 도정도가 증가할수록 그 함량이 감소하였으며, 이러한 결과로 항산화 성분은 쌀의 미강에 다량 함유되어 있으며 도정과정을 통해 제거가 된다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 오래전부터 우리 민족의 주식이었던 쌀은 건강적인 면에서 백미보다는 현미를 섭취함으로써 항산화력의 효과를 가져 올 것으로 생각된다. 삼광과 호품의 항산화 성분은 흑미(신농흑찰, 흑진주, 흑설)보다 낮게 측정되었고 DPPH radical 소거능으로 알아본 항산화 활성에서도 삼광과 호품이 흑미보다 그 활성이 낮게 측정되었다. 이는 항산화 성분의 함량이 높을수록 항산화 활성이 높다는 것을 알 수 있는 토대가 되었다. 쌀에 주요 phenolic acid는 ferulic acid와 *p*-coumaric acid이며 현미와 흑미에는 ferulic acid가 *p*-coumaric acid 보다 더 많이 함유되어 있었으며 도정도가 증가할수록 그 함량 또한 감소하는 것을 볼 수 있었다. 본 연구 결과는 쌀의 항산화 성분과 항산화 활성 연구에 있어 기초 자료로서 활용될 것으로 예상되며, 건강 증진 식품으로서 쌀의 효능을 소비자들에게 인식시켜 나아가 쌀의 소비 촉진에 상당한 영향을 미칠 것을 기대한다.

## 감사의 글

본 연구는 2009년도 경희대학교 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다. 또한 본 연구에 사용된 삼광벼(Samkwangbyeo), 호품벼(Hopum)와 신농흑찰(Sinnongheugchal), 흑진주(Heuginju), 흑설(Heugseol)를 지원해 주신 농촌진흥청 국립식량과학원에 감사드립니다.

## 참고문헌

Adom KK, Rui HL. 2002. Antioxidant activity of grains. *J. Agric. Food Chem.* 50: 6182-6187.  
 Anderson JW. 2003. Whole grains protect against atherosclerotic cardiovascular disease. *Proc. Nutr. Soc.* 62: 135-142.  
 Andreason MF, Christensen LP, Meyer AS, Hansen A. 1999. Release of hydrocinnamic and hydrobenzoic acids in rye by commercial plant cell degrading enzyme preparation. *J. Sci. Food Agric.* 79: 411-413.  
 Andreasen MF, Landbo AK, Christensen LP, Hansen A, Mayer AS. 2001. Antioxidant effects of phenolic rye (*Secale cereale* L.) extracts, monomeric hydroxycinnamates, and ferulic acid dehydroxydimers on human low-density lipoproteins. *J. Agric. Food Chem.* 49: 4090-4096.

- Antella S, Antonio T, Rosella LC, Domenico T, Anna P, Anna DP, Nicola U, Francesco B. 1999. Ferulic and caffeic acids as potential protective agents against photooxidative skin damage. *J. Sci. Food Agric.* 79: 476-480.
- Balashubashini MS, Rukkumani R, Menon VP. 2003. Protective effects of ferulic acid on hyperlipidemic diabetic rats. *Acta Diabetol.* 40: 118-122.
- Batolome B, Gomez-Cordoves C. 1999. Barley spent grain: release of hydroxycinnamic acid (ferulic and p-coumaric acids) by commercial enzyme preparation. *J. Sci. Food Agric.* 79: 435-439.
- Baublis AJ, Lu C, Clydesdale FM, Decker EA. 2000. Potential of wheat-based breakfast cereals as a source of dietary antioxidants. *J. Am. Col. Nutr.* 19: 308S-311S.
- Bunzel M, Allerdings E, Sinwell V, Ralph J, Steinhart H. 2002. Cell wall hydroxycinnamates in wild rice (*Zizania aquatica* L.) insoluble dietary fiber. *Eur. Food Res. Technol.* 214: 482-488.
- Choi YM, Jeong HS, Lee J. 2007. Antioxidant activity of methanolic extracts from some grains consumed in Korea. *Food Chem.* 103: 130-138.
- Chun HS, You JE, Kim IH, Cho JS. 1999. Comparative antimutagenic and antioxidative activities of rice with different milling fractions. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 1371-1377.
- Ha TY, Ko SN, Lee SM, Kim HY, Jung SH, Kim SR, Kim IH. 2006. Changes in nutraceutical lipid components of rice at different degree of milling. *Eur J. Lipid Sci. Technol.* 108: 175.
- Hu C, Zawistowski J, Ling W, Kitts DD. 2003. Black rice (*Oryza sativa* L. indica) pigmented fraction suppresses both reactive oxygen species and nitric oxide in chemical and biological model system. *J. Agric. Food Chem.* 51: 5271-5277.
- Jovanovic S, Steenken S, Simic M, Hara Y. 1998. Antioxidant properties of flavonoids: Reduction potentials and electron-transfer reactions of flavonoid radicals. In: *Flavonoids on Health and Disease*. Rice-Evans C, Packer L, eds. Dekker, NY, USA. pp. 137-161.
- Kikuzaki H, Hisamoto M, Hirose K, Akiyama K, Taniguchi H. 2002. Antioxidant properties of ferulic acid and its related compounds. *J. Agric. Food Chem.* 50: 2161-2168.
- Kim DJ, Oh SK, Yoon MR, Chun AR, Hong HC, Lee JS, Kim YK. 2010. Antioxidant compounds and antioxidant activities of the 70% ethanol extracts from brown and milled rice by cultivar. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 39: 467-473.
- 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.
- Kim EO, Oh JH, Lee KT, Im JG, Kim SS, Suh HS, Choi SW. 2008. Chemical compositions and antioxidant activity of the colored rice cultivars. *Korean J. Food Preserv.* 15: 118-124.
- Kim IH, Chun HS. 1996. Composition of fatty acid and phenolic acid in rice with different milling fractions. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 25: 721-726.
- Kong SH, Choi YM, Lee S, Lee JS. 2008. Antioxidant compounds and antioxidant activities of the methanolic extracts from milling fractions of black rice. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 37: 815-819.
- Lee YR, Woo KS, Kim KJ, Son JR, Jeong HS. 2007. Antioxidant activities of ethanol extracts from germinated specialty rough rice. *Food Sci. Biotechnol.* 16: 765-770.
- Luthringer, Rayssiguier CY, Gueux E, Berthelot A. 1988. Effect of moderate magnesium deficiency on serum lipids, blood pressure and cardiovascular reactivity in normotensive rats. *Br. J. Nutr.* 59: 243-250.
- Na GS, Lee SK, Kim SY. 2007. Antioxidative effects and quality characteristics of the rice cultivated by organic farming and ordinary farming. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 50: 36-41.
- Ogiwara T, Satoh K, Murakami Y, Unten S, Atsu T, Sakagami H, Fujisawa S. 2002. Radical scavenging activity and cytotoxicity of ferulic acid. *Anticancer Res.* 22: 2711-2717.
- Rondini L, Maillard MNP, Baglieri AM, Fromentin G, Durand P, Tome D, Prost M, Berset C. 2004. Bound ferulic acid from bran is more available than the free compound in rat. *J. Agric. Food Chem.* 52: 4338-4343.
- Seo SJ, Choi Y, Lee SM, Kim KJ, Son JR, Lee J. 2007. Determination of selected antioxidant compounds in specialty rice. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 36: 499-502.
- Tian S, Nakamura K, Kayahara H. 2004. Analysis of phenolic compounds in white rice, brown rice, and germinated brown rice. *J. Agric. Food Chem.* 52: 4808-4813.
- Villano D, Fernandez-Pachon MS, Moya ML, Troncoso AM, Garcia-Parrilla MC. 2007. Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical. *Talanta* 71: 230-235.
- Yoshizawa K, Komatsu S, Takahashi I, Otsuka K. 1970. Phenolic compounds in the fermented products I. Origin of ferulic acid in Sake. *Agric. Biol. Chem.* 34: 170-180.
- 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.
- Zhou K, Su Lan, Yu L. 2004. Phytochemicals and antioxidant properties in wheat bran. *J. Agric. Food Chem.* 52: 6108-6114.
- Zhou Z, Robards K, Helliwell S, Blanchard C. 2004. The distribution of phenolic acids in rice. *Food Chem.* 87: 401-406.