국내 유색미 품종의 항산화 성분 및 활성 비교

오유근¹·강주원²·이정희¹·이점Ч¹·곽지은¹·박현진¹·최유찬¹ ¹국립식량과학원 중부작물부 수확후이용과 ²국립식량과학원 남부작물부 논이용작물과

Comparison of Antioxidant Components and Activities of Korean Colored Rice (*Oryza sativa* L.) Cultivars

You-Geun Oh¹, Ju-Won Kang², Jeong-Heui Lee¹, Jeom-Sig Lee¹, Ji-Eun Kwak¹, Hyun-Jin Park¹, and Yu-Chan Choi¹

¹Crop Post-harvest Technology Research Division, Department of Central Area Crop Science and ²Paddy Crop Research Division, Department of Southern Area Crop Science, National Institute of Crop Science, Rural Development Administration

ABSTRACT This study compared the antioxidant components and activities of eight Korean colored rice cultivars (five black, two red, and one green rice cultivar) to enhance their usability by analyzing their total phenolics, flavonoids, anthocyanins and proanthocyanidin contents, and the antioxidant activities using ABTS and DPPH radical. Among them, the black rice cultivar "Heugjinmi" contained the highest levels of three antioxidant components and two antioxidant activities. Generally, red rice is known to have a higher proanthocyanidin content than black rice, but Heugjinmi showed the highest content (2.29 mg/g). Cyanidin-3-glucoside and peonidin-3-glucoside were observed in black rice, and the highest anthocyanin content was observed in the Josaengheugchal cultivar (2.24 mg/g). On the other hand, anthocyanin was not detected in the red and green rice cultivars. The three antioxidant components (polyphenol, flavonoid, and proanthocyanidin) showed significant correlations with the two antioxidant activities, but no significant correlation was observed between the proanthocyanidin and antioxidant activities. These results provide valuable information for using Korean colored rice cultivar as a functional food materials.

Key words: colored rice, antioxidant, functional rice, anthocyanin, polyphenol

서 론

우리나라에서 쌀(*Oriza sativa* L.)은 주요한 에너지 공급 원으로 주곡작물이다. 쌀은 용도에 따라 밥쌀용과 밥쌀용 이외의 쌀을 특수미로 구분하고 있고, 특수미에 포함된 대표 적인 쌀이 유색미이다. 그동안 쌀은 주로 밥쌀용으로 이용되 어 왔기 때문에 수량 및 품질향상을 위한 품종 육성, 생산기 술 개발 등에 관한 연구가 주로 수행되었다(Cho 등, 2020; Oh, 2016).

한편 건강 기능성에 대한 국민의 관심이 높아지고, 건강한 식품에 대한 선호도가 증대되는 추세다. 특히 최근 COVID-19의 전 세계적 유행으로 인해 건강식품에 관한 관심이 크게 높아지면서(Lee와 Kim, 2021), 영양성과 기능성이 강화

된 새로운 특수미 품종의 개발 및 기존 품종의 이용성에 대한 수요자의 요구가 증가하고 있다.

현미는 벼의 왕겨를 제거한 것으로 과피(pericarp), 종피 (seed coat) 및 호분층(aleurone layer)을 포함하는 미강과 배(embryo), 배유(endosperm)로 이루어져 있고 식이섬유, 아미노산, 무기질 등의 성분을 많이 함유하고 있다(Champagne 등, 2004; Choe 등, 2002). 특수미 중 유색미는 품종에 따라 과피의 색이 적색, 흑색, 녹색 등으로 다양한 천연색소를 함유하고 있다(Kang 등, 2005). 일반적으로 흑미에는 안토시아닌이 풍부하고, 적미에는 프로안토시아니던이 풍부한 것으로 알려져 있다. 국내산 흑미의 안토시아닌은 cyanidin, peonidin의 배당체가 주성분이고, 그중 cyanidin-3-O-glucoside의 함량이 제일 높다고 보고되었다(Seo 등,

Received 2 March 2023; Revised 10 May 2023; Accepted 27 May 2023

Corresponding author: Yu-Chan Choi, Crop Post-harvest Technology Research Division, Department of Central Area Crop Science, National Institute of Crop Science, Rural Development Administration, 126, Suin-ro, Gwonseon-gu, Suwon, Gyeonggi 16429, Korea, E-mail: oksusul@korea.kr

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

^{© 2023} The Korean Society of Food Science and Nutrition.

2011). 적미의 주요 색소 성분은 프로안토시아니던으로 condensed tannin으로 알려져 있으며, 안토시아닌과 다르게 무색으로 존재하며 산화된 뒤 다른 물질과 복합체가 되었을 때 적색을 나타내는 것으로 알려져 있다(Bae 등, 2017; Finocchiaro 등, 2007). 프로안토시아니던은 플라보노이드생합성 과정에서 flavan-3-ol의 polymer이며, catechin 및 epicatechin 등으로 이루어져 있다고 알려져 있다(Goufo와 Trindade, 2014; Rauf 등, 2019).

유색미의 항산화 성분들은 활성산소를 효과적으로 제거한다고 알려져 있으며(Hu 등, 2003; Jeon 등, 2019), 특히페놀화합물은 자유라디칼을 안정화할 수 있는 phenolic ring이 존재하기 때문에 우수한 항산화력을 가진다고 알려져 있다(Min 등, 2010; Rice-Evans 등, 1997). 이처럼 유색미는 항산화능이 높을 뿐만 아니라 적색, 흑색, 녹색의 독특한 특징을 식품에 부여할 수 있으므로 기능성 식품소재로 활용할가치가 있다.

유색미의 가공 이용에 관한 선행 연구로는 설기떡(You 등, 2021), 인절미(Cho와 Cho, 2000), 국수(Lee와 Jung, 2002), 식빵(Im과 Lee, 2010), 쿠키(Lee와 Oh, 2006), 죽 (Kim 등, 2019) 등의 다양한 연구가 진행되었음에도, 여전히 유색미는 백미와 섞어 먹는 혼반용으로 주로 활용되고 있어 이용도가 낮다(Lee 등, 2012). 이상으로 본 연구는 유색미의 천연 기능성 식품 소재로의 이용성 확대를 위한 기초자료 제공을 위해, 국내산 유색미 품종(흑미 5, 적미 2, 녹미 1)의 항산화 성분인 폴리페놀, 플라보노이드, 프로안토시아니딘, 안토시아닌 함량과 항산화 활성인 ABTS, DPPH 라디칼 소거능을 분석하여 품종 간 특성을 비교하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 유색미는 총 8종으로 눈큰흑찰(Nunkeunheugchal; NKHC), 눈큰흑찰1호(Nunkeunheugchal 1ho; NKHC1), 진흑찰(Jinheugchal; JHC), 조생흑찰(Josaengheugchal; JSHC), 흑진미(Heugjinmi; HGM)로 흑미 5품종, 적진주2호(Jeogjinju2ho; JJJ2), 건강홍미(Geongganghongmi; GGHM)로 적미 2품종, 중모1020(Joongmo 1020; JM1020)으로 녹미 1품종을 사용하였다. 본 실험에 사용된 흑미 중 조생종인 조생흑찰은 안토시아닌 고함유 흑 미 찰벼이며 눈큰흑찰과 눈큰흑찰1호는 y-aminobutyric acid 고함유 거대배 찰벼이다(Park 등, 2015; Song 등, 2010). 진흑찰은 진도군 맞춤형 안토시아닌 고함유 중생종 찰벼이며 2020년도에 출원되었다. 흑진미는 흑미의 안토시 아닌 합성 유전자와 적미의 프로안토시아니딘 합성 유전자 가 집적되어 흑미이면서 적미의 기능성 성분을 가진 품종으 로 2016년도에 출원되었다(Oh 등, 2016). 적미인 적진주2 호와 건강홍미는 모두 메벼이며 각각 2018, 2011년도에 등 록되었다. 녹미인 중모1020은 성숙기에 이삭과 외영의 색 상이 청색으로 나타나는 특성을 보이나 종자에서는 청색이나 자색이 관찰되지 않고 녹색의 엽록소 축적을 보이는 녹미 찰벼 품종으로 2012년 등록되었다(Ra 등, 2014).

분석에 사용된 재료는 농촌진흥청 국립식량과학원 남부 작물부 밀양 시험포장에서 2019년 재배 수확된 시료를 사용하였다. 현미는 제현기(SY88-TH, Ssanyong Ltd.)를 이용해 왕겨를 제거하여 준비하였고, 성분 분석을 위해 분쇄기(UDY cyclone mill, UDY Corp.)를 이용해 0.5 mm의 screen을 통과한 분말을 시료로 활용하였다.

일반성분

일반성분은 AOAC법(2000)에 준하여 각각 분석하였다. 수분 함량은 105°C에서 상압가열건조법(44-15A), 조단백 질 함량은 Kjeltec auto sampler system 1035 analyzer (Tecator Co.)를 사용하여 micro-Kjeldahl법(46-13)으 로, 조회분 함량은 직접회화법(08-01)으로, 조지방 함량은 Soxtherm automatic system(Soxtherm® sox416, C. Gerhardt GmbH & Co. KG)을 이용한 Soxhlet 방법(30-25)으 로 측정하였다.

80% 메탄올 추출물 제조

시료에 중량 대비 20배량의 80% 메탄올을 가한 후 상은에서 24시간 동안 진탕추출하였다. 추출 후 10분간 원심분 리 $(4,000 \times g)$ 하여 상층액을 분석용 시료로 사용하였다.

항산화 성분 분석

총 폴리페놀 함량은 Dewanto 등(2002)의 방법에 따라 분석하였다. 80% 메탄올 추출물 $100~\mu$ L에 $2\%~Na_2CO_3~8$ 액 2~mL를 가한 후 3분간 방치시키고, $50\%~Folin-Ciocalteu~reagent~100~\mu$ L를 가하여 실온에서 30분간 방치한 후 750~nm에서 흡광도 값을 측정하였으며, 표준물질로 gallic acid(Sigma Aldrich Co.)를 사용해 표준 검량선을 작성하였다. 유색미의 총 폴리페놀 함량은 시료 1~g당 mg gallic acid equivalent(GAE)/g(dry basis)으로 나타내었다.

총 플라보노이드 함량은 Zhishen 등(1999)의 방법을 변형하여 분석하였다. 80% 메탄올 추출물 $250~\mu$ L에 증류수 1~mL와 $5\%~NaNO_2$ $75~\mu$ L를 가한 다음, $5분~후~10\%~AlCl_3 \cdot 6H_2O$ $150~\mu$ L를 가하여 6분간~방치하고 $1~M~NaOH~500~\mu$ L를 가하여 11분간~방치한 후 반응액의 흡광도를 510~nm에서 측정하였다. 표준물질로 (+)-catechin hydrate(Sigma Aldrich Co.)를 사용해 표준 검량선을 작성하였다. 유색미의 총 플라보노이드 함량은 시료 1~g당 mg catechin equivalent(CE)/g(dry~basis)으로 나타내었다.

프로안토시아니딘 분석은 Beart 등(1985)의 방법을 변형 하여 분석하였다. 추출 시료 30 μ L에 1.2% vanillin 용액 75 μ L와 20% H_2SO_4 75 μ L를 가하여 실온에서 20분 방치한 다음 500 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로 (+)-catechin hydrate를 사용해 표준 검량선을 작성하였다. 유

색미의 프로안토시아니딘 함량은 시료 1 g당 mg catechin equivalent(CE)/g(dry basis)으로 나타내었다.

안토시아닌 함량은 HPLC로 분석하였다(Choung, 2008). 일정량의 시료에 20배수의 0.3% HCl을 포함한 80% 메탄올을 가한 후 24시간 동안 진탕 추출하였다. 이후 추출물을 10분 동안 원심분리(4,000×g)한 후 상층액을 0.45 μm Syringe filter(Millipore)로 여과하여 HPLC로 분석(Waters e2695)하였다. 칼럼은 YMC-Pack ODS-AM(5 μm particle size, 250 mm×4.6 mm, YMC Co., Ltd.)을 사용하였다. 검출기는 520 nm에서 측정하였으며. 이동상은 5% formic acid가 포함된 acetonitrile(A)과 5% formic acid가 포함된 중류수(B)를 gradient 조건으로 흘려주었고 이동상 gradient 조건은 0 min A: 10%, 35 min A: 40%, 36 min A: 10%로 분석하였다. 표준물질로는 cyanidin-3-O-glucoside, peonidin-3-O-glucoside(Extrasynthese)를 사용하였다.

항산화 활성 분석

ABTS 라디칼 소거능은 Choi 등(2006)의 방법으로 측정하였다. 7.4 mM ABTS와 2.6 mM potassium persulphate 용액을 24시간 반응하여 ABTS 양이온을 형성시킨 후 735 nm에서 흡광도 값이 1.4가 되도록 증류수로 희석한다. 희석된 ABTS 용액 1 mL에 80% 메탄올 추출액 50 µL를 가하여 60분 반응 후에 측정하며 표준물질로 Trolox(Sigma Aldrich Co.)를 사용해 검량선을 작성하였다. 유색미의 ABTS라디칼 소거능 값을 mg Trolox equivalent(TE)/g(dry basis)으로 표현하였다.

DPPH 라디칼 소거능은 Hwang 등(2006)의 방법을 변형하여 측정하였다. 80% 메탄올 추출물 200 μL에 0.2 mM DPPH(Sigma-Aldrich Co.) 용액 0.8 mL를 가하여 실온에서 60분간 방치한 후 520 nm에서 흡광도를 측정하였다. DPPH 라디칼 소거능은 시료첨가구와 비첨가구의 흡광도차이를 표준물질로 Trolox를 사용해 검량선을 작성하여 구

하며 mg Trolox equivalent(TE)/g(dry basis)으로 표현하였다.

통계분석

모든 분석은 추출 및 분석에서 3 반복으로 진행하였으며 결괏값을 평균±표준편차(mean±SD)로 나타내었다. 본 연구에 사용한 통계적 분석방법은 단순 분산분석(one-way ANOVA), Duncan's multiple range test, 스피어만 상관계수(Spearman's rank correlation coefficient) 분석이며, 이들 모두 SPSS 통계 프로그램(Statistical Package for the Social Science, Ver. 25.0, SPSS Inc.)을 이용해 수행하였다. Duncan 사후검정의 경우 단순분산분석 결과 유의한 결과에 대해 수행하였으며 5% 유의수준에서 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

일반성분 분석

유색미 8품종에 대한 일반성분 함량을 Table 1에 나타내었다. 품종들의 수분함량은 10.24~11.85%이며 유색미 단백질 함량은 7.11~8.49%로, 이는 건강홍미에서 높고 눈큰흑찰1호에서 제일 낮은 단백질 함량을 보였다. Park 등(2016b)은 남부지방에서 재배된 유색미 14종의 조단백질 함량이 6.79~8.58% 범위로 분포한다고 보고하였고, Kim 등(2019)은 7.72~8.69%로 보고하여 본 연구의 단백질 함량 분포와 유사하다. 일반적으로 단백질 함량이 높을수록영양적으로는 우수하나 쌀의 경도가 높아 취반 후 밥맛에좋지 않은 영향을 끼치는 것으로 알려져 있으며(Fitzgerald와 Reinke, 2006; Juliano, 1985), 이는 유색미 품종별 물리적 특성과 가공적성에 영향을 줄 것으로 판단된다. 유색미품종들의 지방 함량은 1.94~2.45%로 중모1020에서 제일높았고 진흑찰에서 제일 낮은 함량을 보였다. Park 등(2016b)은 조지방 함량 분포가 1.52~2.88%로 적진주찰,

Table 1. Proximate composition of eight Korean colored rice cultivars

(%)

Cultivar	Moisture	Crude protein	Crude lipid	Crude ash
Black rice				
NKHC ¹⁾	10.24 ± 0.05^{f2}	7.97 ± 0.01^{c}	2.32 ± 0.01^{b}	1.61 ± 0.01^{b}
NKHC1	10.77 ± 0.02^{d}	7.11 ± 0.02^{h}	2.26 ± 0.06^{bc}	1.63 ± 0.00^{b}
JHC	$10.41\pm0.04^{\rm e}$	7.74 ± 0.06^{d}	1.94 ± 0.02^{e}	1.37 ± 0.03^{d}
JSHC	11.41 ± 0.03^{c}	$7.34\pm0.08^{\mathrm{f}}$	2.05 ± 0.02^{d}	1.34 ± 0.01^{e}
HGM	11.80 ± 0.04^{a}	7.68 ± 0.06^{e}	1.96 ± 0.01^{de}	1.53 ± 0.05^{c}
Red rice				
JJJ2	10.69 ± 0.03^{d}	7.21 ± 0.02^{g}	$2.23\pm0.01^{\circ}$	$1.20\pm0.03^{\rm f}$
GGHM	11.56 ± 0.06^{b}	8.49 ± 0.09^{a}	2.27 ± 0.02^{b}	1.41 ± 0.02^{d}
Green rice				
JM1020	11.85 ± 0.05^{a}	8.17 ± 0.07^{b}	2.45 ± 0.03^{a}	1.69 ± 0.02^{a}

¹⁾NKHC, Nunkeunheugchal; NKHC1, Nunkeunheugchal1ho; JHC, Jinheugchal; JSHC, Josaengheugchal; HGM, Heugjinmi; JJJ2, Jeogjinju2ho; GGHM, Geongganghongmi; JM1020, Joongmo1020.

²⁾Values are mean±SD of three replicates. Different letters within the same column represent a significant difference by Duncan's multiple range test (P<0.05).

조생흑찰, 눈큰흑찰 등의 찰벼 품종이 메벼 품종에 비해 상 대적으로 지방 함량이 높다고 보고하여, 본 연구에서도 이와 비슷한 경향을 나타내었다. Lee 등(2006)은 흑자색과 적갈색의 현미가 녹색과 흰색에 비해 지방 함량이 상대적으로 높다고 보고하였으나, 본 연구에서는 종피의 색에 따른 지방함량 차이가 없었다. 유색미 품종들의 회분 함량은 1.20~1.69%로, 중모1020에서 제일 높았고 적진주에서 제일 낮았다. 선행연구에서 유색미 품종의 회분 함량은 1%대의 함량을 나타낸다는 보고와 유사한 경향을 나타내었다(Kim 등, 2019; Park 등, 2016b).

항산화 성분 함량

유색미 8품종의 메탄올 추출물로 추출한 총 폴리페놀, 총 플라보노이드 및 프로안토시아니딘 함량은 Table 2와 같다. 총 폴리페놀은 흑미 메벼인 흑진미 품종에서 13.65 mg GAE/g으로 가장 높은 함량을 나타내었고, 조생흑찰, 눈큰흑찰1호, 진흑찰 순으로 높았다. 종피색이 적색인 적진주2호, 건강홍미 품종이 각각 7.19 mg GAE/g, 6.83 mg GAE/g으로 흑미보다 총 폴리페놀 함량이 낮은 경향을 보였다. 더불어 녹미인 중모1020은 1.11 mg GAE/g으로 공시한 8개품종 중에서 가장 낮았다. 본 실험 결과 종피 색깔별로 총폴리페놀 함량은 흑미가 가장 높고, 다음이 적미, 녹미 순이었다. 선행연구는 흑미가 적미보다 총 폴리페놀 함량이 높았다고 보고하여 본 실험 결과와 유사하였다(Kim 등, 2020; Park 등, 2016a).

총 플라보노이드 함량은 흑미인 흑진미 품종에서 가장 높은 4.62 mg CE/g의 함량을 보였으며, 다음은 조생흑찰, 진 흑찰 순으로 높고 중모1020 품종에서 0.18 mg CE/g으로 가장 낮은 함량을 보였다. 눈큰흑찰을 제외한 흑미 품종이적미, 녹미 품종보다 높은 함량을 보였으며, 이는 흑미의 플라보노이드 함량이 적미에 비해 높았다고 보고된 선행연구

(Goufo와 Trindade, 2014; Shen 등, 2009)와 유사한 경향이었다.

프로안토시아니딘 함량은 흑진미를 제외한 흑미 품종과 녹미 품종에서는 검출되지 않았으며, 흑진미, 건강홍미, 적 진주2호 순으로 높은 함량을 보였다. 선행연구에 의하면 프 로안토시아니딘 함량은 적미에서 0.05~2.02 mg/g으로 품 종에 따라 함량의 변이가 크고 흑미에서는 미량이거나 거의 없으며(Goufo와 Trindade, 2014; Hosoda 등, 2018), 주요 집적 부위인 미강을 대상으로 한 결과 또한 적미 0.08~2.26 mg/g, 흑미 0.009~0.218 mg/g으로(Goufo와 Trindade, 2014) 프로안토시아니딘은 주로 적미에 함유된 것으로 알 려져 있다. 그러나 흑진미는 흑미 품종임에도 불구하고 프로 안토시아니딘이 제일 많았는데, 흑진미 품종은 흑미인 보석 흑찰을 모본, 적미인 홍진주를 부본으로 교잡 육성하여 흑미 의 종피색에 관여하는 유전자(Ra)와 적미의 종피색에 관여 하는 유전자(Rc) 및 종피색을 강화하는 유전자(Rd)를 집적 하여 2016년도에 출원한 품종이다(Furukawa 등, 2007; Oh, 2016). 본 연구에서 프로안토시아닌 함량이 높게 나온 것은 이러한 원인에 의한 것으로 사료되며, 향후 이에 관한 추가 적인 연구가 필요해 보인다. 프로안토시아니딘은 적미의 주 요 성분이며 항산화, 항염증, 항박테리아 등의 활성을 지닌 것으로 알려져 있다(Ricardo da Silva 등, 1991a, 1991b; Saito 등, 1998). 국내 프로안토시아니딘 연구는 과일 및 쌀을 제외한 유색 작물에 대한 프로안토시아닌 함량 및 생리 활성에 관한 연구로 꾸준히 진행되고 있지만(Hwang 등, 2008; Ji 등, 2015; Lee 등, 2010), 유색미는 페놀 성분 및 흑미의 안토시아닌 색소와 이의 기능성 중심으로 수행되었 고, 적미의 프로안토시아닌 함량 및 활성에 관한 연구는 다 소 미흡한 실정으로 국내산 유색미 프로안토시아니딘의 추 가적인 연구가 필요해 보인다.

유색미 8품종에 대한 안토시아닌 함량을 분석한 결과는

Table 2. Total polyphenol, flavonoid, and proanthocyanidin contents of eight Korean colored rice cultivars

	Antioxidant component (dry basis)				
Cultivar	Total polyphenol content	Total flavonoid content	Total proanthocyanidin		
	(mg GAE/g)	(mg CE/g)	content (mg ČE/g)		
Black rice					
NKHC	2.92 ± 0.01^{f2}	1.02 ± 0.08^{d}	$\mathrm{ND}^{3)}$		
NKHC1	10.27 ± 0.14^{c}	2.59 ± 0.22^{b}	ND		
JHC	7.23 ± 0.02^{d}	2.82 ± 0.24^{b}	ND		
JSHC	11.05 ± 0.07^{b}	2.94 ± 0.16^{b}	ND		
HGM	13.65 ± 0.02^{a}	4.62 ± 0.16^{a}	2.29 ± 0.13^{a}		
Red rice					
JJJ2	7.19 ± 0.03^{d}	$2.09\pm0.56^{\circ}$	0.56 ± 0.02^{c}		
GGHM	$6.83\pm0.00^{\rm e}$	$1.99\pm0.20^{\circ}$	0.86 ± 0.04^{b}		
Green rice					
JM1020	1.11 ± 0.02^{g}	$0.18\pm0.02^{\rm e}$	ND		

¹⁾NKHC, Nunkeunheugchal; NKHC1, Nunkeunheugchal1ho; JHC, Jinheugchal; JSHC, Josaengheugchal; HGM, Heugjinmi; JJJ2, Jeogjinju2ho; GGHM, Geongganghongmi; JM1020, Joongmo1020.

3)Not detected.

²⁾Values are mean±SD of three replicates. Different letters within the same column represent a significant difference (*P*<0.05) by Duncan's multiple range test.

Table 3. Anthocyanin content of eight Korean colored rice cultivars

	Anthocyanin	content (mg/g,	dry basis)
Cultivar	Cyanidin-3-O-glucoside (A)	Peonidin-3-O-glucoside (B)	Total anthocyanin (A+B)
Black rice			
NKHC ¹⁾	0.19 ± 0.01^{d2}	0.04 ± 0.00^{d}	0.23 ± 0.01^{d}
NKHC1	1.48 ± 0.07^{b}	0.35 ± 0.03^{b}	1.83 ± 0.09^{b}
JHC	0.99 ± 0.02^{c}	0.25 ± 0.02^{c}	1.24 ± 0.00^{c}
JSHC	1.81 ± 0.03^{a}	0.44 ± 0.02^{a}	2.24 ± 0.05^{a}
HGM	1.55 ± 0.09^{b}	0.32 ± 0.02^{b}	1.87 ± 0.10^{b}
Red rice			
JJJ2	$ND^{3)}$	ND	ND
GGHM	ND	ND	ND
Green rice			
JM1020	ND	ND	ND

¹⁾NKHC, Nunkeunheugchal; NKHC1, Nunkeunheugchal1ho; JHC, Jinheugchal; JSHC, Josaengheugchal; HGM, Heugjinmi; JJJ2, Jeogjinju2ho; GGHM, Geongganghongmi; JM1020, Joongmo1020.

³⁾Not detected.

Table 3에 나타내었다. 적미 품종인 적진주2호와 건강홍미 그리고 녹미 품종인 중모1020에서는 안토시아닌 색소가 검 출되지 않았다. 흑미 품종에서는 cyanidin-3-O-glucoside (C3G)와 peonidin-3-O-glucoside(P3G)가 검출되었으며, 조생흑찰 품종에서 2.24 mg/g으로 가장 높은 함량을 나타 내었다. 다음으로 흑진미, 눈큰흑찰1호, 진흑찰, 눈큰흑찰 순으로 높았다. 흑미의 안토시아닌 색소의 경우 C3G, P3G, malvidin-3-O-glucoside, pelagonidin-3-O-glucoside 와 delphinidin 3-O-glucoside 등이 있다고 알려져 있으나, Seo 등(2011)의 연구 결과에 따르면 한국에서 자생하는 흑 미의 경우 자색을 나타내는 C3G 함량이 70~90% 정도, P3G 함량이 약 10% 정도를 차지하고 있다고 하였다. Park 등(2016a)의 연구 결과에 의하면 흑미 14품종의 안토시아 닌 함량을 0.14~1.94 mg/g으로 보고하여, 본 실험의 결과 와 유사한 함량이었다. 녹미 품종인 중모1020은 성숙기의 이삭과 외영이 청색을 나타내는 특징을 보이지만 종자에서 는 청색과 자색이 관찰되지 않고 엽록소 축적이 관찰되는 품종이다. Ra 등(2014)의 연구 결과에 따르면 녹미인 중모 1020 왕겨의 총 안토시아닌 함량은 2.58 mg/g으로 다른 유색미 왕겨의 0~0.056 mg/g에 비해 많은 함량을 보였고, 안토시아닌 색소 비율은 C3G가 29.6%, petunidin-3-Oglucoside가 68.3%의 비율로 기존의 유색미 품종과는 다른 안토시아닌 함량을 보인다고 보고하였다. 하지만 Park 등 (2016a)의 연구 결과에 따르면 중모1020의 현미에서는 안 토시아닌 색소가 검출되지 않았으며, 본 연구 결과에서 또한 안토시아닌이 검출되지 않았다. 이는 본 실험에 이용된 중모 1020 품종의 안토시아닌 축적부위는 왕겨이며, 겨층에는

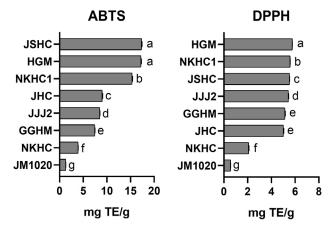


Fig. 1. ABTS and DPPH radical scavenging of eight Korean Colored rice cultivars. NKHC, Nunkeunheugchal; NKHC1, Nunkeunheugchal1ho; JHC, Jinheugchal; JSHC, Josaengheugchal; HGM, Heugjinmi; JJJ2, Jeogjinju2ho; GGHM, Geongganghongmi; JM1020, Joongmo1020. The different letters indicate statistically significant differences (*P*<0.05).

안토시아닌 축적이 이루어지지 않는다고 판단된다.

항산화 활성

유색미 8품종에 대한 메탄을 추출물의 ABTS 및 DPPH 라디칼 소거능 활성을 Fig. 1에 나타내었다. ABTS 라디칼 소거법은 총 항산화력을 측정하는 방법으로 ABTS·+ 라디칼이 시료의 항산화 성분에 의해 소거되어 탈색되는 원리를 이용한 방법으로(Kim 등, 2009), 흑미 품종인 조생흑찰과 흑진미가 가장 높은 활성을 보였다. 반면 녹미 품종인 중모 1020이 1.31 mg TE/g으로 가장 낮은 활성을 보였다. 흑미의 항산화력이 현미, 적색미, 거대배아미에 비해 높았다는 Seo 등(2008)의 결과와 유사한 결과이다.

DPPH 라디칼 소거법 또한 DPPH· 라디칼이 시료의 항산화 성분에 의해 전자가 쌍이 되어 색이 변하는 특성을 이용한 분석법이다. 품종 간의 차이가 흑미 메벼 품종의 총 항산화 활력이 적미와 흑미 찰벼 품종에 비해 확연히 높았다는 결과(Seo 등, 2011)와 상반되게 본 연구에서는 활성이 확연히 낮게 나온 눈큰흑찰과 중모1020 품종을 제외한 품종 간의 차이가 크지 않았으며, 적미와 흑미의 라디칼 소거능은 유색미 품종 간의 차이가 크다는 Kim 등(2013a)의 결과와유사하였다.

항산화 성분과 항산화 활성의 상관분석

유색미 8품종의 항산화 성분인 폴리페놀 함량, 총 플라보노이드 함량, 안토시아닌 함량, 프로안토시아니딘 함량 및 항산화 활성으로 ABTS 및 DPPH 라디칼 소거능의 Spearman 상관계수를 이용하여 상관계수를 구하였으며 이를 Table 4에 나타내었다. Shapiro-wilk 정규성 결과, 프로안토시아니딘, 안토시아닌 함량 및 DPPH 라디칼 소거능의 세항목에서 정규성을 따르지 않았다(자료 미제시). Spearman

²⁾Values are mean \pm SD of three replicates. Different letters within the same column represent a significant difference (P<0.05) by Duncan's multiple range test.

Table 4. Spearman's rank correlation coefficients among polyphenol, flavonoid, anthocyanin, proanthocyanidin contents and ABTS, DPPH radical scavenging activity of eight Korean colored rice cultivars

Factor	Polyphenol	Flavonoid	Anthocyanin	Proanthocyanidin	ABTS	DPPH
Polyphenol	1.000	0.976^{**}	0.854^{**}	0.273^{ns1}	0.976**	0.905^{**}
Flavonoid		1.000	0.830^{*}	0.273 ^{ns}	0.952**	0.810^{*}
Anthocyanin			1.000	-0.140^{ns}	0.878^{**}	0.659^{ns}
Proanthocyanidin				1.000	0.136^{ns}	0.464^{ns}
ABTS					1.000	0.857^{**}
DPPH						1.000

Significant at **P < 0.01 and *P < 0.05.

상관분석 결과 프로안토시아니딘을 제외한 항산화 물질과 활성 간에는 유의한 양의 상관관계를 보였다. 안토시아닌 함 량은 ABTS와 유의한 양의 상관을 보였으나(0.878) DPPH 와는 상관의 유의성이 없었다(0.659). DPPH와 ABTS 라디 칼 소거능은 페놀이나 플라보노이드 함량과 관련이 있는 것 으로 알려져 있으며(Kang 등, 1996), Villaño 등(2007)에 의하면 폴리페놀 화합물 중 플라보노이드 계열 화합물의 DPPH 라디칼 측정에서 우수한 항산화력이 있다고 보고되 는 등 항산화 물질과 항산화 활성의 관계에 관한 다양한 연 구가 보고되었다(Kim 등, 2013b; Park 등, 2016a). 하지만 국내산 유색미 항산화 연구는 주로 흑미의 페놀 성분 및 안 토시아닌 색소의 기능성 중심으로 수행되었고 적미의 프로 안토시아니딘, 녹미의 엽록소와 같은 다른 색의 주요 성분과 페놀류 및 플라보노이드류에서 항산화 활성에 영향을 주는 구체적인 항산화 성분에 대한 물질 구명에 관한 연구는 미흡 하며, 추가적인 구명이 필요하다고 생각된다.

요 약

본 연구는 유색미의 기능성 식품소재로의 이용성 증진을 위 해, 국내에서 육성된 유색미 8품종(흑미 5개, 적미 2개, 녹미 1개)의 항산화 성분(총 폴리페놀, 총 플라보노이드, 안토시 아닌, 프로안토시아니딘) 및 항산화 활성(ABTS 및 DPPH 라디칼 소거능)을 분석하여 품종 간 특성을 비교하였다. 이 중에서 흑미인 흑진미 품종이 항산화 3개 성분(총 폴리페놀, 총 플라보노이드, 프로안토시아니딘) 및 2개 활성 모두 가장 높았다. 일반적으로 프로안토시아니딘 함량은 적미가 흑미 보다 높다고 알려져 있으나, 본 연구에서는 흑미인 흑진미 품종이 가장 높았다. 안토시아닌 함량은 조생흑찰 품종이 가장 높았고(2.24 mg/g), 적미와 녹미에서는 검출되지 않았 다. 항산화 3개 성분(총 폴리페놀, 총 플라보노이드, 안토시 아닌 함량)과 항산화 2개 활성 간에 모두 유의한 상관을 보 였으나, 프로안토시아니딘 함량과는 상관의 유의성이 없었 다. 이러한 결과는 국내 육성 유색미의 천연 기능성 식품 소재로의 이용성 확대를 위한 고부가가치의 기능성 식품소 재의 기초자료로써 활용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 농촌진흥청 연구사업(과제번호: PJ016030)의 지원으로 이루어진 것이며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

AOAC. Official method of analysis. 17th ed. Association of Official Analytical Chemists. 2000.

Bae HK, Oh SH, Hwang JD, et al. Polyphenol content and yield variation of red-colored cultivars depends on transplanting date in southern plain region of Korea. Korean J Crop Sci. 2017. 62:166-171.

Beart JE, Lilley TH, Haslam E. Polyphenol interactions. Part 2. Covalent binding of procyanidins to proteins during acid-catalysed decomposition; observations on some polymeric proanthocyanidins. J Chem Soc Perkin Trans. 1985. 9:1439-1443.

Champagne ET, Wood DF, Juliano BO, et al. The rice grain and its gross composition. In: Champagne ET, editor. Rice Chemistry and Technology. 3rd ed. American Association of Cereal Chemists. 2004. p 93-96.

Cho JA, Cho HJ. Quality properties of *Injulmi* made with black rice. Korean J Soc Food Sci. 2000. 16:226-231.

Cho YC, Baek MK, Park HS, et al. History and results of rice breeding in Korea. Korean J Breed Sci. 2020. 52(S):58-72.

Choe JS, Ahn HH, Nam HJ. Comparison of nutritional composition in Korean rices. J Korean Soc Food Sci Nutr. 2002. 31: 885-892.

Choi Y, Lee SM, Chun J, et al. Influence of heat treatment on the antioxidant activities and polyphenolic compounds of Shiitake (*Lentinus edodes*) mushroom. Food Chem. 2006. 99: 381-387.

Choung MG. Optimal HPLC condition for simultaneous determination of anthocyanins in black soybean seed coats. Korean J Crop Sci. 2008. 53:359-368.

Dewanto V, Wu X, Liu RH. Processed sweet corn has higher antioxidant activity. J Agric Food Chem. 2002. 50:4959-4964.

Finocchiaro F, Ferrari B, Gianinetti A, et al. Characterization of antioxidant compounds of red and white rice and changes in total antioxidant capacity during processing. Mol Nutr Food Res. 2007. 51:1006-1019.

Fitzgerald MA, Reinke RF. Effect of protein and nitrogen nutrition on cooking quality. In: Rice Grain Quality III. Publication No. 06/056. Rural Industries Research and Development Corporation. 2006. p 9-24.

Furukawa T, Maekawa M, Oki T, et al. The *Rc* and *Rd* genes are involved in proanthocyanidin synthesis in rice pericarp. Plant J. 2007. 49:91-102.

¹⁾Not significant.

- Goufo P, Trindade H. Rice antioxidants: phenolic acids, flavonoids, anthocyanins, proanthocyanidins, tocopherols, tocotrienols, γ-oryzanol, and phytic acid. Food Sci Nutr. 2014. 2:75-104.
- Hosoda K, Sasahara H, Matsushita K, et al. Anthocyanin and proanthocyanidin contents, antioxidant activity, and in situ degradability of black and red rice grains. Asian-Australas J Anim Sci. 2018. 31:1213-1220.
- Hu C, Zawistowski J, Ling W, et al. Black rice (*Oryza sativa* L. *indica*) pigmented fraction suppresses both reactive oxygen species and nitric oxide in chemical and biological model systems. J Agric Food Chem. 2003. 51:5271-5277.
- Hwang IG, Woo KS, Kim TM, et al. Change of physicochemical characteristics of Korean pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai) juice with heat treatment conditions. Korean J Food Sci Technol. 2006. 38:342-347.
- Hwang IW, Lee HR, Kim SK, et al. Proanthocyanidin content and antioxidant characteristics of grape seeds. Korean J Food Preserv. 2008. 15:859-863.
- Im JS, Lee YT. Quality characteristics of rice bread substituted with black rice flour. J East Asian Soc Diet Life. 2010. 20: 903-908.
- Jeon HI, Song GS, Kim YS. Antioxidant activity of fractions and subfractions of red rice bran. J Korean Soc Food Sci Nutr. 2019. 48:49-55.
- Ji YM, Kim MY, Lee SH, et al. Effects of acidic treatments for anthocyanin and proanthocyanidin extraction on black bean (*Glycine max* Merrill.). J Korean Soc Food Sci Nutr. 2015. 44:1594-1598.
- Juliano BO. Polysacccharides, proteins, and lipids of rice. In: Rice Chemistry and Technology. 2nd ed. American Association of Cereal Chemists. 1985. p 59-174.
- Kang MY, Nam YJ, Nam SH. Screening of antioxidation-related functional components in brans of the pigmented rices. J Appl Biol Chem. 2005. 48:233-239.
- Kang YH, Park YK, Lee GD. The nitrite scavenging and electron donating ability of phenolic compounds. Korean J Food Sci Technol. 1996. 28:232-239.
- Kim HW, Oh SK, Lee JH, et al. Evaluation of antioxidant and cancer cell growth inhibition activities of red rice and black rice. Korean J Food Preserv. 2013a. 20:834-839.
- Kim JE, Joo SI, Seo JH, et al. Antioxidant and α-glucosidase inhibitory effect of tartary buckwheat extract obtained by the treatment of different solvents and enzymes. J Korean Soc Food Sci Nutr. 2009. 38:989-995.
- Kim MY, Park HY, Lee BW, et al. Evaluation of quality characteristics of colored rice depending on cultivars for functional porridge. Korean J Food Nutr. 2019. 32:355-363.
- Kim MY, Park HY, Lee YY, et al. Antioxidant and anti-adipogenic effects of colored and brown rice extracts depending on cultivars. Korean J Food Nutr. 2020. 33:149-158.
- Kim YH, Lee YJ, Park SO, et al. Antioxidant compounds and antioxidant activities of fermented black rice and its fractions. Korean J Food Sci Technol. 2013b. 45:262-266.
- Lee HH, Kim HY, Koh HJ, et al. Varietal difference of chemical composition in pigmented rice varieties. Korean J Crop Sci. 2006. 51(S):113-118.
- Lee HR, Hwang IW, Zheng HZ, et al. Antioxidant properties of proanthocyanidin fraction isolated from wild grape (*Vitis amurensis*) peel. Korean J Food Sci Technol. 2010. 42:420-423
- Lee HS, Kim JH. Analysis of food consumption behavior due to COVID-19: Focusing on MZ generation. Journal of Digital Convergence. 2021. 19(3):47-54.

- Lee JS, Oh MS. Quality characteristics of cookies with black rice flour. Korean J Food Cook Sci. 2006. 22:193-203.
- Lee MK, Kim YM, Park JS, et al. Nutritional characteristics of pigmented rice. Korean J Food Preserv. 2012, 19:235-242.
- Lee WJ, Jung JK. Quality characteristics and preparation of noodles from brown rice flour and colored rice flour. Korean J Culinary Res. 2002. 8(3):267-278.
- Min SW, Ryu SN, Kim DH. Anti-inflammatory effects of black rice, cyanidin-3-O-β-_D-glycoside, and its metabolites, cyanidin and protocatechuic acid. Int Immunopharmacol. 2010. 10:959-966
- Oh SK. Development of rice varieties for processing and trend of food industry. Food Industry and Nutrition. 2016. 21(2):8-14.
- Park DS, Hwang UH, Park SK, et al. A waxy black giant embryo earley maturing rice variety 'Nunkeunheugchal'. Korean J Breed Sci. 2015. 47:68-74.
- Park JY, Ham H, Han SI, et al. Comparison of antioxidant components and antioxidant activities of colored rice varieties (*Oryza sativa* L.) cultivated in southern plain. J Korean Soc Food Sci Nutr. 2016a. 45:1214-1220.
- Park JY, Oh SH, Han SI, et al. Starch structure and physicochemical properties of colored rice varieties. Korean J Crop Sci. 2016b. 61:153-162.
- Ra JE, Park JY, Seo WD, et al. Isolation and identification of anthocyanins and determination of antioxidative activity in rice-hull of a new cultivar, 'Jungmo1020'. Korean J Crop Sci. 2014. 59:391-397.
- Rauf A, Imran M, Abu-Izneid T, et al. Proanthocyanidins: A comprehensive review. Biomed Pharmacother. 2019. 116:108 999. https://doi.org/10.1016/j.biopha.2019.108999
- Ricardo da Silva JM, Darmon N, Fenandez Y. Oxygen free radical scavenger capacity in aqueous models of different procyanidins from grape seeds. J Agric Food Chem. 1991a. 39: 1549-1552.
- Ricardo da Silva JM, Rigaud J, Cheynier VF, et al. Procyanidin dimers and trimers from grape seeds. Phytochemistry. 1991b. 30:1259-1264.
- Rice-Evans C, Miller N, Paganga G. Antioxidant properties of phenolic compounds. Trends Plant Sci. 1997. 2:152-159.
- Saito M, Hosoyama H, Ariga T, et al. Antiulcer activity of grape seed extract and procyanidins. J Agric Food Chem. 1998. 46: 1460-1464.
- Seo SJ, Choi Y, Lee SM, et al. Antioxidant activities and antioxidant compounds of some specialty rices. J Korean Soc Food Sci Nutr. 2008. 37:129-135.
- Seo WD, Kim JY, Han SI, et al. Relationship of radical scavenging activities and anthocyanin contents in the 12 colored rice varieties in Korea. J Korean Soc Appl Biol Chem. 2011. 54:693-699.
- Shen Y, Jin L, Xiao P, et al. Total phenolics, flavonoids, anti-oxidant capacity in rice grain and their relations to grain color, size and weight. J Cereal Sci. 2009. 49:106-111.
- Song YC, Lee JS, Ha WG, et al. A new early maturing blackish purple pigmented glutinous rice variety, 'Josaengheugchal'. Korean J Breed Sci. 2010. 42:262-266.
- Villaño D, Fernández-Pachón MS, Moyá ML, et al. Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical. Talanta. 2007. 71:230-235.
- You TY, Seo JH, Hong CY, et al. Comparison of quality characteristics on sulgidduk made from white and pigmented rice. J Korean Soc Food Sci Nutr. 2021. 50:725-731.
- Zhishen J, Mengcheng T, Jianming W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. Food Chem. 1999. 64:555-559.