

현미배식초의 품질 특성 및 항산화 활성

박은미¹ · 이현주² · 정윤경^{2*}

¹조선대학교 식품의약학과, ²한경대학교 영양조리과학과

Quality Characteristics and Antioxidant Activity of Brown Rice Pear Vinegar

Eun-Mi Park¹, Hyun-Joo Lee² and Yoon-Kyung Chung^{2*}

¹Dept. of Food and Drug, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

²Dept. of Nutrition and Culinary Science, Hankyong National University, Ansung 17579, Korea

ABSTRACT

This study was performed to produce quality vinegar using different types of *nuruk*, which is the most effective in making traditional brown rice vinegar. The vinegar was produced with 20% vinegar starter, and pears were added to reduce the *nuruk* aroma. Three different types of *Nuruk* that were prepared were rice, wheat, and a rice+wheat (1:1) combination. The total acidities of brown rice pear vinegar made from rice-*nuruk*, wheat-*nuruk*, and rice+wheat-*nuruk* were 8.1%, 7.5%, and 6.4%, respectively. Free sugars, including glucose, galactose, and fructose, were highly detected from all three vinegar samples. Acetic acid and lactic acid were the major organic acids in all three vinegar samples. For free amino acids, alanine, glutamic acid, and arginine were mainly detected in all three vinegar samples. Total phenolic compounds were higher in brown rice pear vinegar made of rice-*nuruk* than in that made of wheat-*nuruk*, whereas total flavonoids showed the opposite pattern. DPPH-radical scavenging activity was higher in brown rice pear vinegar made of wheat-*nuruk* than in that made of rice-*nuruk*.

Key words : Brown rice vinegar, *nuruk*, antioxidant activity

서 론

식초는 술과 함께 인류의 식생활에서 가장 오랜 역사를 갖는 발효 식품 중 하나로(Jo JS 1984) 식품의 맛을 돋워주는 산미료로서 발효과정에서 생성된 독특한 방향과 신맛을 가지는 대표적인 발효식품이다(Jeong YJ & Lee MH 2000). 식초는 동서양을 막론하고 음식을 조리할 때 산미를 갖게 하는 조미료로 쓰이는 것은 물론 민간의약으로도 널리 사용되었다(Horichi Ji *et al* 2000). 식초는 초산 이외에도 다양한 유기산류, 당류, 아미노산류 및 에스테르류를 함유하고 있어서 독특한 향과 맛으로 식욕을 자극하고(Kim ML & Choi KH 2005), 알칼리성 식품으로 동맥경화증이나 혈전증을 일으키는 과산화지질을 분해해 동맥경화 예방과 부신피질 호르몬의 분비, 소화 및 식욕촉진, 항종양효과, 체지방감소, 피로회복 효과 및 면역기능 향상 등의 다양한 생리활성이 보고되고 있다(Lee WJ & Kim SS 1998).

식초는 곡류, 과일류, 주류 등을 주원료로 하여, 전분질 또는 당류의 알코올 발효 및 초산 발효를 거쳐 제조하는 양조

식초와 발효과정을 거치지 않고 빙초산, 물, 향신료, 착색료 등을 혼합하여 양조식초와 유사하게 제조하는 합성식초로 구분된다(Moon SY *et al* 1997). 국내의 식초는 주정을 희석하여 무기염류를 첨가한 주정식초, 과즙 30% 이상을 함유하는 과실식초, 곡물 함량 4% 이상을 함유하는 곡물식초가 대부분이었으나, 최근 100% 과즙 원료 식초 및 곡물 함량이 높은 고품질 천연발효식초가 등장하고 있다(Jeong YJ 2009). 식초의 화학 성분은 알코올발효 여부와 원료의 종류, 사용균주, 제조방법, 발효조건, 숙성정도 등에 따라 차이를 나타낸다.

양조식초 제조 방법은 산업적 대량 생산 방법인 속성배양법과 전통적인 숙성 방법인 정치배양법이 있으며(Lee SW *et al* 2010), 속성배양법은 수율 및 초산 생성 효율이 높고 발효 속도가 빠른 장점이 있으나 초산 발효 과정에서 교반법을 이용하므로 향미가 손실되고 공기 주입으로 인한 갈변 현상 때문에 품질 저하의 원인이 되고 있다(Jang SY *et al* 2010). 전통적인 정치배양법은 자연발효 함으로써 원료의 특성이 많이 잔존하여 영양성이 우수하며, 관능적으로 우수한 휘발성 향기성분이 많이 검출되어 식초의 고급화 추세 및 다양화로 시장 규모가 크게 성장할 것으로 기대된다(Lee SW *et al* 2011).

전통누룩의 특징은 당화제와 발효제를 겸비한 미생물 제제로써 전통술의 양조에 필수적인 원료이며 다양한 미생물

* Corresponding author : Yoon-Kyung Chung, Tel: +82-31-670-5184, Fax: +82-31-670-5189, E-mail : ykchung@hknu.ac.kr

이 생육하므로 전분 당화력뿐만 아니라 생리 기능성 물질이 생성될 수 있는 장점도 있다(Yoo DS & Yoo HY 2011). 누룩은 밀 등 주재료에 적당량의 수분을 주고 주변 온도를 따뜻하게 해주어 벚짚과 공기 중에서 미생물들이 활착된 것으로 술을 빚는데 이용되는데, 누룩 미생물인 누룩곰팡이 오리제, 거미줄곰팡이 트리티시, 홍국 퍼퓨리우스, 사카로미세스, 토룰라, 젖산균, 고초균 등의 다양한 미생물이 생육하여 만들어진 전통누룩으로 양조된 탁주는 풍부한 맛과 향을 제공한다(Shin KR *et al* 1999).

탁주의 원료는 백미로 제조하기 시작하였고 우리나라의 식량 사정으로 밀가루로 대체하였다가 현재는 다시 백미를 사용하게 되었다. 밀누룩을 사용한 탁주의 경우, 발효 후 밀의 외피가 남아있어 밀누룩을 걸러야만 음용이 가능하며, 따라서 여과과정에서 다양한 성분들이 손실된다. 그러나 백미를 주원료로 사용하는 탁주 제조 시 쌀누룩을 사용하면 식혜나 과일넥타(nectar) 등의 음료와 같이 여과하지 않고 술덧 전체의 음용이 기대되어 원료의 이용률이나 쌀누룩에 함유되는 생효모, 비타민, 아미노산등의 영양성분 향상이 예상된다. 또한 쌀누룩의 경우 밀누룩과는 달리 전통주의 단점인 누룩취가 훨씬 적게 느껴진다는 장점을 가지고 있다. 좋은 술이 되어야만 좋은 식초가 완성될 수 있다. 본 연구에서는 전통누룩 중 진주곡자의 앓은뱅이 밀누룩과 쌀누룩인 이화곡, 밀누룩과 쌀누룩을 동량으로 섞은 누룩을 각각 넣어 술을 빚어 식초를 완성한 후 성분차이를 비교 분석하였다. 또한 안성지역의 특산품인 배를 첨가하여 현미식초의 부족한 영양이나 색깔뿐만 아니라 향미를 향상시켜, 특산품인 배를 기반으로 하고 있는 소규모 농가형 농촌에 고부가가치인 명품 식초를 제조할 수 있는 기초자료를 제공하고자 한다.

연구 방법

1. 실험재료 및 제조방법

본 실험에서 사용한 현미찰쌀은 2013년 10월산으로 경상북도 예천군에서 생산된 현미 찹쌀을 구매하였고, 배는 안성지역의 품종 신고배를 구매하여 사용하였다. 밀누룩은 ㈜진주곡자의(진주, 한국)에서 판매하는 앓은뱅이 밀을 주원료로 한 밀 누룩을 사용하였고, 쌀누룩(이화곡)은 화방누룩(강진, 한국)에서 판매하는 제품을 사용하였다. 종초로 사용한 것은 밀 누룩을 주원료로 한 초산정(경북, 한국)에서 판매하는 것과 쌀누룩을 주원료로 한 화방누룩의 종초를 각각 식초 총량의 10%로 사용하였다.

식초 제조방법은 누룩을 이용한 전통발효 방식으로, 수돗물을 이용하여 현미 찹쌀 깨끗이 수세하고, 8시간 수침 후 1시간 물을 뺀 후 총 1시간 증자 (40분 가열 물주기, 10분 가

열, 뜸들이기 10분) 하여, 고두밥을 한 후 냉각시켰다. 5 kg의 현미 고두밥을 담은 항아리 (㈜갈산토기, 충남 홍성)에 각각의 쌀누룩, 밀누룩, 쌀+밀 누룩을 고두밥 양의 10%를 넣고 버무린 후, 안성배 5 kg(2.5 kg 슬라이스, 2.5 kg 즙액)을 넣고 25℃에서 3일간 알코올발효를 진행하였다. 만들어진 알코올 발효액에 각각의 종초 10%를 접종하여 발효유리병(Lock & Lock, 한국)에 넣어 28℃ 인큐베이터에서 진탕 방식으로 30일간 발효를 진행하였다.

2. 총 산도 측정

총 산도는 30일간 발효시킨 각각의 현미배식초의 상등액 1 mL를 취하여 1%의 페놀프탈레인 지시약 2~3방울 떨어뜨린 후 0.1N-NaOH 용액으로 pH 8.2±0.1까지 중화시키는데 소요된 0.1N-NaOH의 소비 mL 수를 구하고 아래 식에서와 같이 초산(acetic acid)양으로 환산하여 총산도로 환산하였다.

$$\text{총산}(\%, \text{초산}) = 0.6 \times 0.1\text{N-NaOH 소비량}(\text{mL})$$

3. 총 질소 함량 측정

총 질소량은 H₂SO₄(농황산)과 Kjeltab(분해촉매제)를 넣어 시료를 분해시킨 후 40% NaOH와 증류수(스팀)를 주입시켜 암모니아로 유리시켜 이를 혼합지시약이 들어있는 포집용액(Boric acid)으로 포집 후 0.1N HCl로 적정하고, Kjeltac auto sampler system 8400 analyzer(Foss Tecator, Hogarås, Sweden)를 사용하여 측정하였다.

4. 유리당 및 유리산 분석

시료 1 g에 80% ethanol 50 mL를 가하여 환류냉각기에서 75℃로 5시간 추출한 다음 3,000rpm에서 원심분리 시키고 상층액을 0.45 μm membrane filter(Woongki Science Co., Ltd., Seoul, Korea)로 여과한 다음 HPLC(Prominence HPLC, Shimadzu Co., JAPAN)로 분석하였다. HPLC 분석은 Aminex HPX-87H ion exclusion column, column oven 온도는 40℃, mobile phase는 0.1N H₂SO₄, flow rate는 0.6 mL/min의 조건으로 사용하였다.

5. 유리아미노산 함량 측정

유리 아미노산의 분석은 시료 2 g에 에탄올 20 mL을 가한 후 homogenizer로 10분 동안 교반하여 1,900 × g에서 20분간 원심분리 하였고, 잔사에 다시 75% 에탄올 10 mL를 첨가하여 homogenizer로 10분 동안 교반한 후 1,900 × g에서 20분간 원심분리 하였다. 상층액을 합하여 감압농축한 후 증류수로 용해시켜 sulfosalicylic acid 20 mg을 첨가하여 4℃로 1시간 동안 방치시킨 다음 다시 1,900 × g에서 20분간 원심분리한

후, membrane filter(0.2 μm)로 여과하여 아미노산 자동분석기(Biochrom 20, Pharmacia, England)로 정량분석 하였다. 이때 sodium citrate buffer (pH 2.2)를 buffer solution으로 사용하였고, buffer flow rate는 0.33 mL/min, ninhydrin flow rate는 0.33 mL/min, column temp.는 37 $^{\circ}\text{C}$, injection volume은 40 μL 로 하였다.

6. 총 페놀성 화합물 함량 측정

총 페놀성 화합물 함량은 페놀성 물질이 phosphomolybdic acid와 반응하여 청색으로 발색되는 원리를 이용한 Folin-Denis 방법에 따라 분석하였다. 식초 시료(1 mg/mL) 0.2 mL에 10% 2N-Folin-ciocalteu의 페놀 시액 0.4 mL를 혼합한 뒤 3분간 실온에서 반응시켰다. 10% Na_2CO_3 (sodium carbonate) 0.8 mL를 첨가한 뒤 1시간 동안 암소에서 반응시킨 후, 750 nm에서 ELISA reader를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 시료에 함유된 총 폴리페놀 함량은 gallic acid (3.124~400 ppm)의 표준곡선을 통하여 시료 g당 gallic acid equivalent(GAE)로 나타내었다.

7. 총 플라보노이드 함량 측정

식초 시료(1 mg/mL) 0.1 mL에 증류수 0.5 mL와 5% NaNO_2 (sodium nitrate) 0.03 mL를 혼합한 뒤 6분간 실온에서 반응시켰다. 10% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (aluminum chloride) 0.06 mL를 혼합한 뒤 6분간 실온에서 반응시켰다. 1 M NaOH 0.2 mL를 첨가 후, 증류수 0.11 mL를 넣은 뒤 415 nm에서 ELISA reader를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 시료에 함유된 총 플라보노이드 함량은 catechin(3.12~5,400 ppm)의 표준곡선을 통하여 시료 mg당 catechin equivalent(CE)로 나타내었다.

8. DPPH 전자공여능 측정

시료에 대한 전자공여능은 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl (DPPH)에 대한 환원력으로 Blois의 방법에 의해 항산화 활성을 측정하였다. 0.05 mM DPPH 용액 0.768 mL와 0.192 mL 식초 시료를 4:1 비율로 혼합한 뒤 암소에서 30분간 반응시켰다. 96-well plate에 용액 0.2 mL를 첨가한 다음 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 시료의 DPPH radical에 대한 전자공여능은 아래 식에 측정된 흡광도 값을 대입하여 산출하였다.

$$\text{전자공여능(\%)} = \left(1 - \frac{\text{시료첨가구의 흡광도}}{\text{시료무첨가구의 흡광도}}\right) \times 100$$

9. ABTS Radical 소거능 측정

식초 시료의 전자공여능을 ABTS assay로 측정하였다. 1.5 \times 7 mM ABTS와 3 \times 2.45 mM potassium persulfate를 2:1로

용해시켜 암소에 보관했다. 24시간 후, 734 nm에서 흡광도를 측정하여 흡광도가 0.17 ± 0.03 이 될 때까지 EtOH를 용해시켜 ABTS radical cation 용액을 만들었으며, ABTS radical cation 용액 0.95 mL와 0.05 mL 시료를 혼합시킨 뒤 암소에서 10분간 반응시킨 다음 734 nm에서 흡광도를 측정하였다. 시료의 ABTS라디칼에 대한 전자공여능은 아래 식에 측정된 흡광도 값을 대입하여 산출하였다.

$$\text{전자공여능(\%)} = \left(1 - \frac{\text{시료첨가구의 흡광도}}{\text{시료무첨가구의 흡광도}}\right) \times 100$$

10. 통계처리

본 실험에서 얻어진 결과는 SPSS(Statistical Package for Social Science)를 이용하여 통계 분석하였다. 실험군당 평균 표준오차로 표시하였고, 통계적 유의성 검정은 일원배치 분산분석(one-way analysis of variance)을 한 후 $p < 0.05$ 수준에서 Tukey's test를 이용하여 상호 검정하였다.

결과 및 고찰

1. 총 산도

본 실험에서 쌀누룩, 밀누룩, 혼합(쌀+밀)누룩으로 제조한 현미배식초의 총산도를 분석한 결과는 각각 8.10, 7.50, 6.43 %으로 나타났다(Table 1). Moon SY 등(1997)의 식초의 종류별 미량성분과 관능적 특성비교 연구에서 산도는 3.65~6.12 %이었고, 시판 현미식초의 산도는 5.1%로 보고되었다(Jeong YJ *et al* 1998). 본 실험에서는 이들 이전 연구들에 비해서 다소 높은 산도를 나타내었다. 양조식초의 신맛이 반드시 총산과 밀접한 관련이 있는 것은 아니며 산도가 높다고 해서 신맛이 강하다고는 할 수 없다(Kim HJ *et al* 1985; Moon SY *et al* 1997). 제품마다 신맛의 강약이 다른 것은 아세트산 함량뿐만 아니라 각종 유기산, 아미노산 염류 등 식초의 맛에 중요한 영향을 미치는 요인들이 많고 적음에 따라 신맛뿐만 아니라 전체적인 맛도 좌우되기 때문일 것이다.

2. 총 질소 함량

Table 1. Total acidity of brown rice pear vinegar

	Rice nuruk	Wheat nuruk	Rice+Wheat nuruk
Total acidity (%)	8.10 \pm 0.1 ^a	7.50 \pm 0.17 ^a	6.43 \pm 0.38 ^b

Data are the average values of three independent experiments. Values with different letters are significantly different at $p < 0.05$.

국내 식초규격에는 총 질소 함량에 대한 내용이 없으나, 일본농림규격(JAS)의 경우 자국의 흑초 차별화 및 품질고급화를 위하여 총 질소 함량을 0.12% 이상으로 규정하였고, 총 질소 함량을 흑초 품질의 중요한 기준으로 삼고 있다. 총 질소 함량은 원료 사용량, 발효방법 등과 밀접한 관계가 있는 것으로 품질관리의 중요지표로 활용되고 있다. Joo KH 등 (2009)의 연구에서는 현미식초의 발효방법 및 원료함량에 따른 품질변화에서 누룩을 이용한 전통발효 현미식초가 효모를 이용하여 제조한 현미식초보다 총 질소 함량이 4배 이상이 높은 값으로 나타났다. 이는 누룩에 포함되어있는 다양한 효소들 중 현미원료의 단백질을 분해하는 효소가 있기 때문이다(Park JP *et al* 1993).

본 실험에서 쌀누룩, 밀누룩, 혼합(쌀+밀)누룩으로 만든 현미식초의 총질소 함량은 각각 0.24, 0.23, 0.17%로 나타났다(Table 2). 일본의 흑초의 경우 koji를 배양하여 접종시키는 방법으로 식초를 제조하고 한국의 전통 발효 방식은 쌀과 밀로 만든 누룩으로 식초를 제조한다. 한국의 전통 식초의 주재료인 누룩 안에는 다양한 미생물들이 존재하여 이들의 발효 효소들이 현미원료의 단백질을 분해하는 능력이 뛰어나기 때문에 총 질소함량이 높다(Park JP *et al* 1993). 시판 현미식초의 총 질소 함량을 비교한 연구(Jeong YJ *et al* 1996)에서는 시판 현미식초의 총 질소 함량이 0.028%로 나타나 본 실험보다 낮은 함량을 보였다. 질소 함량의 결과를 보면 발효가 복합적으로 잘 일어나서 질 좋은 식초를 만들었다고 사료된다.

3. 유리당 분석

본 실험에서 쌀누룩, 밀누룩, 혼합누룩으로 제조한 현미배식초의 유리당을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 식초는 쌀, 보리 등의 곡류를 당화 하거나 과즙 등의 당류가 들어 있는 용액을 발효시켜 얻으므로 각종 당류가 함유되어 있으나, 식초 원료 중의 당분은 발효과정 중 초산균의 대사 작용으로 대부분 산으로 변화되고 일부는 에너지원으로 이용된다. 따라서 초산발효 후 식초 중의 당 함량은 미량이지만 식초의 감미와 산미의 조화에 관여한다. Yang YM (2009)에 의하면 전반적으로 대부분의 유리당 함량은 감식초가 가장 높았다. 자당은 감식초와 사과식초에서만 검출되었으며 맥이당 함량

Table 2. Total nitrogen of brown rice pear vinegar

	Rice <i>nuruk</i>	Wheat <i>nuruk</i>	Rice+Wheat <i>nuruk</i>
Total nitrogen (%)	0.24±0.01 ^a	0.23±0.01 ^a	0.17±0.00 ^b

Data are the average values of three independent experiments. Values with different letters are significantly different at $p<0.05$.

Table 3. Free sugar composition of brown rice pear vinegar
(Unit: mg/100g)

Sample	Rice <i>nuruk</i>	Wheat <i>nuruk</i>	Rice+Wheat <i>nuruk</i>
Sucrose	48.48±0.13 ^b	55.88±0.23 ^a	28.91±0.11 ^c
Maltose	11.40±0.05 ^a	6.04±0.11 ^b	4.42±0.11 ^c
Lactose	N.D.	N.D.	N.D.
Rhamnose	2.96±0.11 ^c	4.72±0.12 ^a	3.86±0.17 ^b
Ribose	57.59±0.14 ^a	53.59±0.20 ^b	20.81±0.20 ^c
Mannose	19.72±0.04 ^a	4.78±0.04 ^c	13.15±0.18 ^b
Fructose	269.66±1.63 ^b	100.34±0.51 ^c	429.01±3.71 ^a
Galactose	1,397.65±9.60 ^a	919.09±1.09 ^b	301.29±1.89 ^c
Xylose	3.30±0.06 ^c	14.39±0.66 ^b	24.99±1.73 ^a
Glucose	2,110.90±8.01 ^a	14.41±0.20 ^b	24.63±0.54 ^b

Data are the average values of three independent experiments. Values in the same row with different letters are significantly different at $p<0.05$.

N.D. : Not detected.

은 현미식초가 1,707.46 mg으로 가장 높았다. 젖산은 감식초에서만 검출되었다. 리보오스는 현미식초가 232.42 mg으로 가장 높았으며 만노오스는 감식초와 사과식초에서 높은 함량을 나타냈고 갈락토오스의 함량은 감식초가 1,672.36 mg으로 가장 높았으며, 포도당은 시료 전반에 걸쳐 검출되었으나 그중 특히 레몬 식초에서 함량이 924.15 mg으로 가장 높았다. 본 실험에서는 쌀누룩으로 만든 현미배식초에서는 포도당 성분이 2,110.90 mg/100g으로 가장 높게 나타났고, 밀누룩으로 만든 현미배식초에서는 갈락토오스가 919.09 mg/100g으로 가장 높았다. 혼합누룩으로 만든 현미식초에서는 대부분의 검출된 유리당 성분들의 함량이 쌀누룩과 밀누룩을 각각 사용하였을 때보다 낮게 분석되었는데 과당의 함량은 429.01 mg/100g으로 다른 두 식초에서 보다 높았다. 전통발효 현미식초의 유리당 함량을 비교한 Lee SW(2012)의 연구에서는 과당과 자당 모두 검출되지 않았는데, 이는 현미만을 이용한 발효식초였기 때문이라 사료된다. 본 연구에서는 현미에 배를 첨가하여 만든 식초이기에 람노오스, 리보오스, 만노오스, 자일로오스의 다양한 당이 검출된 것으로 사료된다.

4. 유기산 함량

본 실험에서 쌀누룩, 밀누룩, 혼합누룩으로 제조한 현미배식초의 유기산을 분석한 결과는 Table 4와 같다. 쌀누룩을 사용한 현미배식초에서는 젖산과 초산 함량이 각각 3,778.74 mg/100g, 초산 3,159.39 mg/100g으로, 주석산, 구연산, 사과

Table 4. Organic acid contents of brown rice pear vinegar
(Unit : mg/100g)

Sample Com- position	Rice <i>nuruk</i>	Wheat <i>nuruk</i>	Rice+Wheat <i>nuruk</i>
Oxalic acid	2.54± 0.06 ^b	5.19±0.05 ^a	1.78± 0.38 ^c
Citric acid	21.42± 0.32 ^a	5.09±0.11 ^c	7.47± 0.07 ^b
Tartaric acid	46.96± 0.74 ^a	26.67±0.75 ^b	27.81± 0.19 ^b
Malic acid	13.91± 0.22 ^a	3.83±0.20 ^c	6.82± 0.15 ^b
Succinic acid	13.28± 0.09 ^b	17.75±0.39 ^a	11.34± 0.31 ^c
Lactic acid	3,778.74±15.15 ^a	1,822.81±4.21 ^c	2,248.35±04.81 ^b
Formic acid	9.74± 0.05 ^a	4.38±0.08 ^c	8.76± 0.10 ^b
Acetic acid	3,159.59± 7.03 ^b	3,726.48±3.32 ^a	2,773.42± 2.08 ^c

Data are the average values of two independent experiments. Values in the same row with different letters are significantly different at $p<0.05$.

산, 개미산, 옥살산보다 높게 검출되었다. 밀누룩을 사용한 현미배식초에서는 초산이 3,726.48 mg/100g, 젖산이 1,822.81 mg/100g으로 높았다. 혼합 누룩을 사용한 현미배식초에서도 초산 2,773.42 mg/100g, 젖산 2,248.35 mg/100g으로 다른 유기산들 보다 높게 검출되었다.

Moon SY 등(1997)의 연구에서도 국내 시판 현미식초의 주요 유기산은 초산, 구연산을 포함한 젖산, 옥살산, 호박산, 사과산, 주석산 총 7종이 검출되었다. 과일식초별 특정 유기산의 함량이 높은 것은 과일 자체의 유기산 구성에 영향을 받은 것으로(Lee DS *et al* 1972), 이전의 연구들에서 다양한 유기산 들이 과일식초에서 검출되었다(Kim CJ *et al* 1981; Jo BH 1987; Jeong YJ *et al* 1996; Jeong YJ *et al* 1999).

5. 유리아미노산 함량

본 실험에서 쌀누룩, 밀누룩, 혼합누룩으로 제조한 현미배식초의 유리아미노산은 총 25종류가 검출되었으며, 그 함량을 분석한 결과는 Table 5와 같다. 세 가지 현미배식초에서 공통적으로 알라닌의 함량이 가장 높았으며, 그 다음이 글루타민산, 아르기닌의 순서로 분석되었다. 식초의 아미노산은 대체로 약 20여종의 유리아미노산이 검출되는 것으로 알려져 있고(Jeong YJ & Lee MH 2000), Lee SW(2012)의 연구에서 현미식초의 유리아미노산 분석 결과는 글루타민산, 발린, 알라닌, 이소로이신, 로이신, 아르기닌 순으로 높은 함량을 나타내었다. Moon SY 등(1997)의 연구에서 현미식초는 글루타민산, 발린, 알라닌, 이소로이신, 로이신, 아르기닌 등의 함량이 높았다고 하였으며, 이는 본 실험 결과와 유사한 것

Table 5. Free amino acid contents of brown rice pear vinegar
(Unit : mg/100g)

Sample Com- position	Rice <i>nuruk</i>	Wheat <i>nuruk</i>	Rice+Wheat <i>nuruk</i>
Phosphoserine	4.51±0.07 ^a	3.98±0.11 ^b	4.17±0.08 ^{ab}
Taurine	1.33±0.06 ^a	0.52±0.11 ^b	0.32±0.03 ^c
Urea	31.39±0.22	N.D.	N.D.
Aspartic acid	50.19±0.45 ^a	12.08±0.15 ^b	6.25±0.06 ^c
Threonine	37.58±0.44 ^a	30.72±0.39 ^b	27.47±0.36 ^c
serine	N.D.	47.74±0.56 ^a	48.67±0.44 ^a
Asparagine	63.05±0.59	N.D.	N.D.
Glutamic acid	86.40±0.52 ^b	94.01±0.83 ^a	59.89±0.82 ^c
α -Amino adipic acid	N.D.	0.83±0.01	N.D.
Proline	29.32±0.50 ^b	48.50±0.49 ^a	30.21±0.51 ^b
Glycine	46.44±0.34 ^a	40.81±0.78 ^b	32.04±0.43 ^c
Alanine	104.98±1.39 ^{NS}	102.67±0.92	106.82±0.83
Valine	57.76±0.94 ^a	55.39±0.68 ^a	44.27±0.73 ^b
Methionine	11.37±0.60 ^a	12.63±0.43 ^a	9.73±0.12 ^b
Isoleucine	36.66±0.73 ^a	37.09±0.66 ^a	28.82±0.49 ^b
Leucine	53.42±0.88 ^b	56.59±0.45 ^a	43.10±0.39 ^c
Tyrosine	26.20±0.53 ^b	28.18±0.49 ^a	19.99±0.47 ^c
Phenylalanine	4.90±0.13 ^c	9.84±0.11 ^a	8.37±0.14 ^b
γ -Amino-n-butyric acid	13.70±0.48 ^a	7.17±0.07 ^b	6.77±0.22 ^b
Histidine	25.58±0.51 ^a	23.68±0.52 ^a	18.53±0.41 ^b
3-Methylhistidine	N.D.	N.D.	0.76±0.00
Carnosine	11.04±0.10	N.D.	N.D.
Hydroxylysine	0.52±0.00 ^b	1.40±0.03 ^a	0.43±0.02 ^b
Ornithine	7.91±0.26 ^a	1.70±0.04 ^b	1.86±0.12 ^b
Lysine	27.53±0.46 ^a	10.32±0.33 ^c	15.28±0.34 ^b
Ethanolamine	2.55±0.05 ^a	1.15±0.03 ^c	1.72±0.02 ^b
Arginine	82.75±0.65 ^a	74.67±0.97 ^b	55.53±0.61 ^c
Total	817.08±9.60 ^a	701.66±4.57 ^b	570.96±6.30 ^c

이다. 유리아미노산 중 GABA(γ -aminobutyric acid)는 비단 백태 아미노산으로 동물 중추신경계의 주된 억제성 신경 전달물질로 잘 알려져 있다. 본 실험에서 감마 아미노부

티르산이 쌀누룩 현미배식초는 13.70 mg/100g, 밀누룩 현미배식초는 7.17 mg/100g, 혼합 누룩 현미배식초는 6.77 mg/100g으로 나타났다. 총 유리아미노산의 함량을 보면 쌀누룩 현미배식초는 817.08 mg/100g, 밀누룩 현미배식초는 701.66 mg/100g, 혼합누룩으로 제조한 현미배식초는 570.96 mg/100g으로 유의적인 차이를 보였다.

6. 항산화 활성

본 실험에서 쌀누룩, 밀누룩, 혼합누룩으로 제조한 현미배식초의 총 페놀성 화합물의 함량은 각각 8.3 mg GAE/mL, 6.7 mg GAE/mL, 5.7 mg GAE/mL로 분석되었고, 그 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 각 현미배식초에서 총 페놀성 화합물의 함량은 유의적으로 차이가 있었다. Lee SW(2012)의 연구에서는 다양한 현미식초에서 총 페놀성 화합물 함량이 4.71~11.60 mg/100 mL로 보고되었으며 이는 본 실험 결과와 유사하였다.

쌀누룩, 밀누룩, 혼합누룩으로 제조한 현미배식초의 총 플라보노이드 함량은 각각 0.40 mg CE/mL, 0.52 mg CE/mL, 0.21 mg CE/mL로 분석되었고, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 총 페놀성 화합물 함량과 마찬가지로 각 현미배식초에서 총 플라보노이드의 함량은 유의적으로 차이가 있었다. 그러나 총 페놀성 화합물 함량은 쌀누룩으로 제조한 현미배식초에서 가장 높았는데, 총 플라보노이드 함량에 있어서는 밀누룩으로 제조한 현미배식초에서 가장 높았다. 이는 식초 원료의 차이에 의한 것이라 사료된다.

본 실험에서 쌀누룩, 밀누룩, 혼합누룩으로 제조한 현미배식초의 DPPH 소거능 분석 결과는 Table 6과 같다. 쌀누룩, 밀누룩, 혼합누룩의 DPPH 소거능에서는 각각 42.3%, 54.8%, 53.0%로 차이를 보였다. Lee SW(2012)의 연구에서 보고된 다양한 현미식초의 DPPH radical 소거능 91.27~96.72%에 비하면 본 실험의 결과는 다소 낮게 측정되었다. 현미의 항산화 활성연구에서 DPPH radical 소거능은 도정도가 증가할수록 항산화활성이 감소되는 것으로 보고하였다(Ko MR et

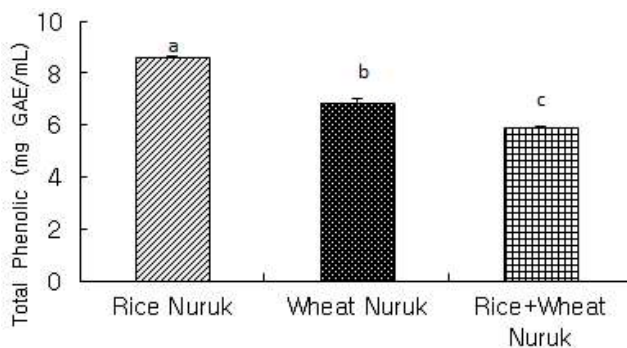


Fig. 1. Total phenolics of brown rice pear vinegar.

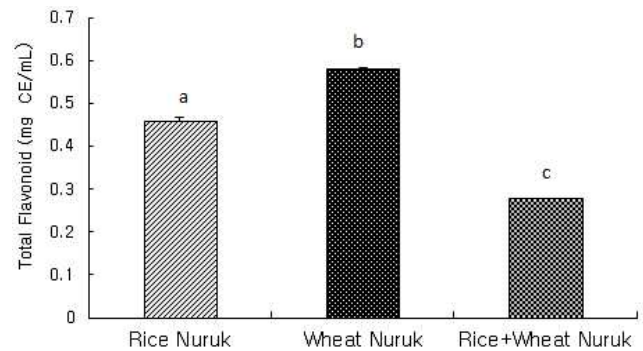


Fig. 2. Total flavonoids of brown rice pear vinegar.

Table 6. DPPH radical scavenging activities of brown rice pear vinegar

Sample	DPPH radical scavenging activity(%)
Rice nuruk	42.3±0.55 ^a
Wheat nuruk	54.8±1.05 ^a
Rice+Wheat nuruk	53.0±0.92 ^a

Data are the average values of two independent experiments. Values with different letters are significantly different at $p<0.05$.

Table 7. ABTS radical scavenging activities of brown rice pear vinegar

Sample	ABTS radical scavenging activity(%)
Rice nuruk	65.9±0.83 ^a
Wheat nuruk	62.7±2.69 ^a
Rice+Wheat nuruk	64.7±1.05 ^a

Data are the average values of two independent experiments. Values with different letters are significantly different at $p<0.05$.

al 2011). Choi YM 등(2007)의 연구에서는 백미보다 현미에서 DPPH radical 소거능이 높은 것으로 나타났다. 이는 현미의 미강층에 존재하는 항산화 물질들과 연관이 있을 것이라고 보고하였다. 또한 Lee SM 등(2009)의 연구에서는 발효과정 중에 생긴 유기산 등의 추가적인 유효성분이 전자공여능의 측정값을 향상시킨다고 보고하였다.

한편, 본 실험의 세 가지 현미배식초의 ABTS radical 소거능에서는 유의적인 차이를 보이지 않았다. 쌀누룩 현미배식초 65.9%, 밀누룩 현미배식초 62.7%, 혼합누룩 현미배식초 64.7%로 측정되어 누룩 원료에 따른 차이는 없는 것으로 나타났다. Lee SW(2012)의 연구에서 보고된 다양한 현미식초의 ABTS radical 소거능 84.83~93.91%에 비하면 본 실험의 결과는 낮게 측정되었다. 항산화활성은 폴리페놀, 플라보노

이드의 항산화합량과 유사한 경향을 나타낸다고 하였고, 이와 같은 결과는 식초 내 함유된 폴리페놀 및 플라보노이드에 의한 것이라고 보고하였다(Lee SM *et al* 2009).

요약 및 결론

본 연구는 전통 식초의 제조 방법 중 중요한 재료인 누룩 원재료의 종류를 달리하여 식초를 제조한 후 성분 분석을 하였다. 식초의 생산된 양에 있어서는 당화력과 알콜 발효력이 좋은 밀누룩이 6.5 L로 쌀+밀 혼합누룩 6 L, 쌀누룩 5.5 L 보다 많은 양의 식초가 생산되었다.

총 산도에서는 쌀누룩이 8.1%, 밀누룩 7.5%, 쌀+밀 혼합누룩이 6.4%로 일반적인 현미식초의 총 산도 3.65~6.12%보다 높은 산도를 보였다. 이것은 본 실험에 있어서 용액으로 사용한 것이 물이 아니고, 배즙을 사용하였기 때문이라 사료된다. 유리당에서는 쌀누룩은 포도당 성분이 높게 나타났으며, 밀누룩은 갈락토오스 성분이, 혼합누룩은 과당 성분이 높게 나타났다. 일반적인 현미식초보다 다양한 종류의 유리당이 검출된 것은 현미 이외에 배를 첨가하여 제조하였기 때문이라 사료되며, 다양한 유리당은 식초의 감미와 산미에 많은 영향을 줄 것으로 예상된다. 유기산 분석에서는 일반 현미식초에서 나타나는 것과 같이 초산의 함량이 각각의 식초에서 높은 함량으로 검출되었으며, 그 외 7종류의 유기산이 더 검출되었다. 유기산의 총 함량은 쌀누룩 7,046.18 mg/100g, 밀누룩 5,612.20 mg/100g, 혼합누룩은 5,085.75 mg/100g으로, 쌀누룩 현미배식초의 유기산 함량이 높은 것은 알코올 발효에서 초산으로 이행되는 발효과정에서 쌀누룩의 성분이 초산발효를 더 활성화시킨다고 추측된다. 유리아미노산 측정에서는 필수아미노산을 포함하여 25종류의 유리아미노산이 검출되었다. 항산화 활성 측정에서는 과일식초보다는 적은 함량의 폴리페놀 함량을 나타내었지만, 총 플라보노이드 함량, DPPH radical 소거능, ABTS radical 소거능 등의 항산화력 측정은 일반 현미식초와 유사한 결과를 나타내었다.

예로부터 현재에 이르기까지 가양주와 전통식초 제조에 사용되는 누룩은 대부분 밀누룩을 사용하였다. 본 실험의 결과에서는 밀누룩이 쌀누룩보다 18% 생산량이 증가되었으나 총산도, 유리당, 유기산, 유리아미노산에 있어서는 쌀누룩이 밀누룩보다 좋은 것으로 나타났다. 그러므로 양보다는 좋은 질의 식초를 만들어 고부가가치를 창출하기 위해서 밀누룩보다 쌀누룩을 사용하여 전통 식초를 제조하는 것이 바람직하다고 생각된다.

REFERENCES

Choi YM, Jeong HS, Lee J (2007) Antioxidant activity of

- methanolic extracts from some grains consumed in Korea. *Food Chem* 103: 130-138.
- Horiuchi JI, Kanno T, Kobayashi M (2000) Effective onion vinegar production by a two-step fermentation system. *J Biosci Bioeng* 90: 289-293.
- Jang SY, Sin KA, Jeong YJ (2010) Quality characteristics of apple vinegar by agitated and static cultures. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 39: 308-312.
- Jeong YJ, Shin SR, Kang MJ, Seo CH, Won CY, Kim KS (1996) Preparation and quality evaluation of the quick fermented persimmon vinegar using deteriorated sweet persimmon. *J East Asian Soc Dietary Life* 6: 221-227.
- Jeong YJ, Lee MH (2000) A view and prospect of vinegar industry. *Food Ind Nutr* 5: 7-12.
- Jeong YJ, Seo JH, Lee GD, Park NY, Choi TH (1999) The quality comparison of apple vinegar by two stages fermentation with commercial apple vinegar. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 353-358.
- Jeong YJ, Seo JH, Jung SH, Shin SR, Kim KS (1998) The quality comparison of uncleaned rice vinegar by two stages fermentation with commercial uncleaned rice vinegar. *Korean J Food Prev* 5: 374-379.
- Jeong YJ (2009) Current trends and future prospects in the Korean vinegar industry. *Food Sci Ind* 42: 52-59.
- Jo BH (1987) Studies on quality characteristics of commercial vinegars. *MS thesis* Seoul Woman's University, Seoul.
- Jo IS (1984) The types and characteristics of vinegar. *Korean J Food Sci Technol* 17: 38-60.
- Joo KH, Cho MH, Park KJ, Jeong SW, Lim JH (2009) Effects of fermentation method and brown rice content on quality characteristics of brown rice vinegar. *Korean J Food Prev* 16: 33-39.
- Kim CJ, Park YJ, Lee SK, Oh MJ (1981) Studies on the induction of available mutant of acetic acid bacteria by UV light irradiation and NTG treatment - On the organic acids composition of apple wine vinegar. *Korean J Appl Microbiol Bioeng* 9: 139-143.
- Kim HJ, Park SH, Park CH (1985) Studies on the production of vinegar from barley. *Korean J Food Sci Technol* 17: 350-354.
- Kim ML, Choi KH (2005) Sensory characteristics of citrus vinegar fermented by *Glucoacetobacter hansenii* CV1. *Korean J Food Cookery Sci* 21: 263-269.
- Ko MR, Choi HJ, Han BK, Yoo SS, Kim HS, Choi SW, Hur NY, Kim CN, Kim BY, Baik M (2011) Antioxidative com-

- ponents and antioxidative capacity of brown and black rices. *Food Engineering Progress* 15: 195-202.
- Lee DS, Woo SK, Yang CB (1972) Studies on the chemical composition of major fruits in Korea. *Korean J Food Sci Technol* 4: 134-139.
- Lee SM, Choi YM, Kim YW, Kim DJ, Lee JS (2009) Antioxidant activity of vinegars commercially available in Korean markets. *Food Engineering Progress* 13: 221-225.
- Lee SW (2012) Quality characteristics and fermentation process establishment of brown-rice vinegar prepared by alcohol and vinegar fermentation conditions. *Ph D Dissertation* Kyungpook National University, Daegu. pp 77-88.
- Lee SW, Kwon JH, Yoon SR, Woo SM, Jang SY, Yeo SH, Choi JH, Jeong YJ (2010) Quality characteristics of brown rice vinegar by different yeasts and fermentation condition. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 39: 1366-1372.
- Lee SW, Kwon JH, Yoon SR, Woo SM, Yeo SH, Jeong YJ (2011) Quality characteristics of brown rice vinegar prepared using varying amounts of *Nuruk* (an amyolytic enzyme preparation) and employing different fermentation conditions. *Korean J Food Preserv* 18: 26-32.
- Lee WJ, Kim SS (1998) Preparation of sikhe with brown rice. *Korean J Food Sci Technol* 30: 146-150.
- Moon SY, Chung HC, Yoon HN (1997) Comparative analysis of commercial vinegars in physiochemical properties, minor components and organoleptic tastes. *Korean J Food Sci Technol* 29: 663-670.
- Park JP, Kim SJ, Ryu JC, Pyo BS, Kim SW (1993) Some properties of *Acetobactor* sp. isolated from traditional fermented vinegar. *Korean J Iotechnol Bioeng* 8: 397-404.
- Shin KR, Kim BC, Yang JY, Kim YD (1999) Characterization of *Yakju* prepared with yeasts from fruits 1 volatile components in *Yakju* during fermentation. *Korean J Soc Food Sci Nutr* 28: 794-800.
- Yang YM (2009) Nutrition ingredient and flavor ingredient analysis of the vinegar which is in the process of marketing. *MS Thesis* Chonnam National University, Gwangju.
- Yoo DS, Yoo HY (2011) Traditional Korean fermenter, *nuruk* of original form and excellency, pp 18-20, 176, 289.

Date Received Nov. 16, 2015
 Date Revised Dec. 9, 2015
 Date Accepted Dec. 11, 2015