

인칼균 첨가에 따른 잡곡식초의 이화학적 특성

우관식¹ · 고지연¹ · 송석보¹ · 이재생¹ · 강종래¹ · 오병근¹ · 남민희¹ · 정재환² · 정현상³ · 서명철^{1*}

¹농촌진흥청 국립식량과학원 기능성작물부

²한국인칼균연구소(주)

³충북대학교 식품공학과

Physicochemical Characteristics of Vinegars Fermented from Cereal Crops with *Incalgyun*

Koan Sik Woo¹, Jee Yeon Ko¹, Seuk Bo Song¹, Jae Saeng Lee¹, Jong Rae Kang¹, Byeong Geun Oh¹,
Min Hee Nam¹, Jae Hwan Jeong², Heon Sang Jeong³, and Myung Chul Seo^{1*}

¹Dept. of Functional Crop, National Institute of Crop Science, Rural Development Administration,
Gyeongnam 627-803, Korea

²Korea Advanced Incalgyun Institute, Gyeongbuk 769-911, Korea

³Dept. of Food Science and Technology, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

Abstract

This study was carried out to compare the physicochemical characteristics of vinegars fermented from cereal crops with *Incalgyun*. The crude protein, mineral and P₂O₅ contents of vinegars fermented from cereal crops with *Incalgyun* were higher than the circulated brown rice vinegar (CBRV). Brix degree, turbidity and pH of vinegar fermented from cereal crops with *Incalgyun* were higher, and total acidity was lower than the CBRV. The glucose content of the CBRV was 4.89 mg/mL, and vinegars fermented from glutinous foxtail millet without and with *Incalgyun* were 5.62 and 5.58 mg/mL. The major organic acids were acetic acid and succinic acid. The total organic acid content of the CBRV was 41.92 mg/mL, and vinegars fermented from cereal crops without and with *Incalgyun* were 12.14~42.31 and 13.07~41.80 mg/mL. Total amino acid content of the CBRV was 63.75 µg/mL, and vinegars fermented from cereal crops without and with *Incalgyun* were 1,125.24~1,976.37 and 1,045.36~2,057.34 µg/mL. The total polyphenol content of CBRV was 2.31 mg/100 mL, and vinegars fermented from cereal crops without and with *Incalgyun* were 28.59~41.26 and 26.57~39.62 mg/100 mL. The ABTS and DPPH radical scavenging activities of the CBRV were 1.45 and 2.85 mg TEAC/100 mL. The highest ABTS and DPPH radical scavenging activities were 37.10 and 20.26 mg TEAC/100 mL at the vinegars fermented from nonglutinous foxtail millet and glutinous foxtail millet with *Incalgyun*, respectively.

Key words: vinegar, cereal crop, *Incalgyun*, physicochemical characteristic

서 론

식초는 동서양의 대표적인 발효식품으로 조미료뿐만 아니라 건강용 식품으로도 이용되고 있으며(1), 대표적인 알칼리성 식품으로 설탕, 소금과 함께 기본 조미료에 속하며(2), 산미의 기본이 되는 초산 이외에도 다양한 유기산류, 당류, 아미노산류 및 에스테르류를 함유하고 있다(3,4). 또한 식초 성분은 콜레스테롤 저하 및 체지방을 감소시켜 성인병 예방에 효과적이며 젖산 분해에 따른 피로회복, 식품성분 내의 비타민 C 보호 작용이 보고되고 있다(5,6). 예전에는 식초를 가정에서 직접 제조하여 대부분 조미료로 사용되어 왔으나(7), 최근에 버몬트 음료(식초와 벌꿀혼합 음료) 또는 식초를 희석하여 음용하는 형태로 식초의 소비가 확대됨에 따라(8),

식초음료 출시에 관심이 높아지고 있다. 2005년 기준 전세 식초시장 점유율의 약 77%는 조미식초로 전년 대비 약 30% 신장하였으며(1), 식초음료는 2004년 대비 67%의 신장률로 높은 성장세를 나타내고 있다. 국내의 식초는 주정용 희석하여 무기염류를 첨가한 발효식초, 과즙을 30% 이상 함유하는 과실식초, 곡물 함량이 4% 이상을 함유하는 곡물식초가 대부분이었으나 식초가 단순 조미료 기능에서 건강용 식초로의 소비패턴이 변화하면서 100% 과즙원료식초 및 곡물함량이 높아 유기산뿐만 아니라 아미노산이 풍부한 쌀발효 식초와 같은 고품질 발효식초가 등장하고 있다(1). 또한 식초 제조방법도 산업적 대량생산방법과 전통적인 숙성방법의 정제배양 식초가 출시되면서 고급화, 다양화되어 건강음료 소재로 활용되고 있다(9,10).

*Corresponding author. E-mail: mcseo@korea.kr
Phone: 82-55-350-1265, Fax: 82-55-352-3059

조(foxtail millet, *Setaria italica* Beauv.)의 아밀로스 함량은 메조가 28.0%, 차조가 8.0%로 알려져 있으며, 수분 및 섬유소 함량은 메조와 차조에서 유사하게 함유되어 있어서 입안에서의 촉감이나 맛은 우수한 편은 아니지만 배변을 쉽게 하여 변비를 예방하고 대장암을 예방하는 효과가 있다(11). 기장(proso millet, *Panicum miliaceum* L.)의 주성분은 당질이고 쌀에 비해 소화율은 떨어지나, 단백질, 지방질, 비타민 A 등이 풍부하고 떡을 만들면 소화율이 향상된다(11). 수수(sorghum, *Sorghum bicolor* L. Moench)는 아시아, 아프리카 및 중미 지역에서 재배되고 있는 주요 식량자원(12)으로 쌀, 보리, 밀, 옥수수에 이어 중요한 잡곡으로 식이섬유, phenolic compounds 등의 유효성분이 다량 함유되어 있으며(13), phenolic compounds의 대부분은 flavonoid로 알려져 있다(14). 울무(adlay, *Coix lacryma-jobi* L.)는 오래전부터 죽, 과자, 생식 등의 식용과 자양강장제, 건위제, 이노제, 진통제, 소염제, 폐결핵 등에 약용으로 이용되어 왔으며, 수분 8.5%, 회분 2.3%, 조지방 7.2%, 조단백질 17.6%, 전분 51.9%로 다른 곡류에 비해 단백질과 지방 함량이 비교적 많은 작물이다(15).

인칼균(*Incalgyum*)은 mono-calcium phosphate($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)를 효모를 이용하여 발효한 것으로 현재 작물의 단기간 흡수를 유도하며, 인산과 칼슘의 효율을 증진시키기 위해 사용하고 있다. 또한 탄소와 질소의 비율을 효과적으로 조절하여 작물의 균형성장을 도우며, 토양의 화학성 및 생물성 개선을 꾀하여 친환경농업을 실천할 수 있다(16). 본 연구에서는 체내에서 흡수가 용이하게 발효된 수용성 인산칼슘의 이용성을 확인해보고, 또한 다양한 기능성을 가진 잡곡의 이용성 증진을 위하여 인칼균 첨가 식초를 제조하여 무첨가 식초와 이화학적 특성을 비교해 잡곡의 식초로의 이용가능성을 타진해 보고자 하였다.

재료 및 방법

인칼균 첨가 잡곡식초 제조

인칼균 첨가 식초의 제조는 잡곡 5종(차조, 메조, 기장, 수수, 울무)을 세척하여 상온에서 1시간 동안 불린 다음 2시간 동안 쪄 후 식초 제조에 사용하였다. 쪄 잡곡을 식힌 다음 1군은 시판 중인 알코올 발효용 효모균(*Saccharomyces cerevisiae*, Jenico Food Co., Seoul, Korea)만을 첨가하고 다른 1군은 알코올 발효용 효모균과 인칼균을 혼합하고 일정량의 물을 첨가한 후 상온(25°C)에서 2주 동안 알코올 발효를 시키고 알코올 농도를 5%로, pH를 4.0으로 보정하였다. 5종의 잡곡과 인칼균 첨가 유무 등 총 10개의 처리를 상온(25°C)에서 6개월 초산 발효시킨 후 원심분리 및 여과하여 분석용 시료로 사용하였으며, 대조구로는 시중에 유통되고 있는 현미식초를 구입하여 사용하였다.

인칼균 첨가 잡곡식초의 이화학적 특성 분석

인칼균 첨가 잡곡식초의 조단백질 함량, 무기성분 및 인산

함량을 분석하기 위하여 일정량의 시료를 취하여 습식분해한 후 100 mL로 정용하여 분석용 시료로 사용하였다. 조단백질 함량은 Kjeldahl 분석기(2300 Kjeltec Analyzer Unit, Foss Tecator, Eden Prairie, MN, USA)를 이용하여 정량하였으며, 무기성분은 ICP(Optima 3300DV, Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA)를 이용하여 분석하였고 인산함량은 분해액을 ammonium meta vanadate 용액으로 발색시킨 후 470 nm에서 흡광도(UV-2450, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)를 측정하였다. 당도는 굴절당도계(Spectrum Technologies Inc., Plainfield, IL, USA)를 사용하여 발효액의 당도를 측정하여 °Bx로 표시하였고 탁도는 Ryu 등(17)의 방법에 따라 UV-VIS Spectrophotometer를 이용하여 600 nm에서 투과도를 측정하였다. pH는 여과액을 pH meter(model F-54, Horiba, Kyoto, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 총산도는 발효액을 중화시키는데 필요한 0.1 N NaOH의 소량(mL)을 초산의 상당량으로 표시하였다(18). 색도는 여과액을 색차계(CM-3500d, Minolta, Tokyo, Japan)를 이용하여 명암도를 나타내는 L값(lightness), 적색도의 정도를 나타내는 a값(redness), 황색도의 정도를 나타내는 b값(yellowness)으로 나타내었으며(19), 시판 중인 현미식초와의 색차(ΔE_{ab})와 인칼균 첨가 유무에 따른 색차(ΔE_{ab})를 계산하였다(20).

인칼균 첨가 잡곡식초의 유리당 및 유기산 함량 측정

인칼균 첨가 잡곡식초의 유리당 함량은 Bae 등(19)의 방법을 변형하여 분석하였다. 시료를 0.45 μm syringe filter (Millipore, Billerica, MA, USA)로 여과하여 분석시료로 사용하였다. 분석기기는 HPLC(Waters 2695, Waters, New Castle, DE, USA)를 이용하였고, 칼럼은 carbohydrate analysis(4.6×250 mm, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), 이동상은 acetonitrile-water(85:15 v/v), 검출기는 ELSD(Waters 2420, Waters), 유속은 1 mL/min, 주입량은 20 μL 로 하였다. 표준물질은 fructose, glucose, sucrose, maltose(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 사용하였다. 유기산 함량은 HPLC(Thermo Separation Products, San Jose, CA, USA)로 분리·정량하였으며(20), 시료를 적당히 희석하여 0.45 μm syringe filter(Millipore)로 여과하여 20 μL 를 HPLC에 주입하였다. 표준물질로 oxalic acid, citric acid, malic acid, succinic acid, formic acid, acetic acid, lactic acid(Sigma-Aldrich) 등을 사용하였다. 칼럼은 Aminex Ion exclusion HPX-87H와 Aminex Cation-H guard column(7.8×300 mm, Bio-Rad Lab., Hercules, CA, USA)을 사용하였으며, UV(215 nm) 검출기로 검출하였고 이동상은 0.008 N H_2SO_4 를 0.6 mL/min의 유속으로 흘려주었다.

인칼균 첨가 잡곡식초의 유리아미노산 함량 측정

인칼균 첨가 잡곡식초의 유리아미노산 함량은 HPLC(Agilent 1200, Agilent Technologies)를 이용하여 분석하였다. 일정량의 시료를 취하여 0.1 N HCl을 이용하여 추출하였

으며, 0.45 µm syringe filter(Millipore)로 여과하여 분석시료로 사용하였다. 칼럼은 Zorbax Eclipse-AAA column(3.5 µm, 4.6×150 mm, Agilent Technologies)을 사용하였고 검출기는 UV(338 nm)를 사용하였다. 이동상은 A용매를 40 mM Na₂PO₄(pH 7.8)로 하였고 B용매는 acetonitrile-methanol-water(45:45:15 v/v/v)로 하여 처음에는 A용매를 100%로 흘려주었으며, B용매의 시간에 따른 비율을 1.9분에 0%, 18.1분에 57%, 18.6분에 100%, 22.3분에 100%, 23.2분에 0%, 26분에 0%로 하여 2 mL/min의 유속으로 흘려주었다. Autosampler 주입프로그램은 2.5 µL borate buffer를 draw하고 0.5 µL sample을 draw한 후 3 µL의 공기를 쉼는다. Needle을 증류수로 세척하고 0.5 µL OPA(o-phthalaldehyde)를 draw하고 needle을 증류수로 세척한 다음 0.5 µL FMOF(fluorenylmethyl chloroformate)를 draw하고 4 µL의 공기를 쉼는다. Needle을 acetonitrile로 세척하고 HPLC에 주입하였다.

인칼균 첨가 잡곡식초의 총 폴리페놀 함량 및 항산화활성 분석

제조된 인칼균 첨가 잡곡식초의 총 폴리페놀 함량은 Dewanto 등(21)의 방법에 따라 측정하였다. 총 폴리페놀 함량은 표준물질을 gallic acid(Sigma-Aldrich)로 하여 검량선(y=0.0039x-0.0063, R²=0.9965)을 작성하였고 시료 g 중의 mg gallic acid(dry basis)로 나타내었다. 인칼균 첨가 잡곡식초의 항산화활성은 ABTS(2,2'-Azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid, Sigma-Aldrich) 및 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, Sigma-Aldrich) radical의 소거활성을 측정하였으며, 시료 mL 당 mg Trolox eq, 즉 TEAC(Trolox equivalent antioxidant capacity)로 표시하였다.

통계분석

모든 데이터는 3회 반복 측정하였으며, 결과에 대한 통계분석은 SAS version 9.1(statistical analysis system, SAS

Institute, Cary, NC, USA)을 이용하여 각각의 변수에 대한 영향을 분석하였다.

결과 및 고찰

인칼균 첨가 잡곡식초의 이화학적 특성

인칼균 첨가에 따른 잡곡식초의 조단백질 함량을 측정된 결과 Table 1과 같이 시중에 유통되고 있는 현미식초는 0.088%로 나타났다. 차조, 메조, 기장, 수수 및 울무를 이용하여 제조한 식초의 조단백질 함량은 각각 0.788, 0.569, 0.525, 0.350 및 0.656%로 나타났으며, 인칼균을 첨가하여 제조한 식초는 각각 0.788, 0.525, 0.481, 0.350 및 0.700%로 작목 간에 유의적인 차이를 보였으나 인칼균 처리에 따른 차이는 크지 않았다. 칼륨의 함량은 시중유통 현미식초(27.68 ppm)에 비하여 잡곡으로 제조한 식초에서 높은 함량을 보였고 각 처리구 간에 유의적인 차이를 보였으며, 인칼균 첨가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 칼슘함량은 잡곡식초에서 39.94~66.36 ppm으로 시중유통 현미식초(17.37 ppm)보다 높게 나타났고 인칼균 첨가 잡곡식초는 유의적으로 증가하는 것으로 나타났으며, 특히 메조와 차조를 이용한 식초에서 각각 2,278.85 및 1,685.95 ppm으로 높은 함량을 보여 칼슘의 공급원으로 사용할 수 있을 것으로 생각된다. 마그네슘 함량은 시중유통 현미식초에서 8.69 ppm으로 나타났고 잡곡을 이용한 식초에서 유의적으로 높은 함량을 보이는 것으로 나타났으며, 인칼균 첨가에 따라 약간 증가하는 것으로 나타났다. 나트륨 함량은 차조를 이용한 식초에서 무첨가 및 인칼균 첨가 식초에서 각각 70.00 및 69.79 ppm으로 시중유통 현미식초(20.07 ppm)보다 높은 함량을 보였다. 총 인산 함량은 인칼균 첨가 시 유의적으로 높아지는 경향을 보였으며, 수수 및 울무식초에서 각각 1,617.28 및 1,598.05 mg/100 g으로 높은 함량을 나타내었다. 잡곡식초에 인산과 칼슘염으로 구성된 인칼균을 첨가할 경우 인산과 칼슘의 함량이 유의적

Table 1. Crude protein, mineral and P₂O₅ contents of vinegars fermented from cereal crops with *Incalgyun*

Sample ¹⁾	Crude protein (%)	Minerals (ppm)				P ₂ O ₅ (mg/100 g)	
		K	Ca	Mg	Na		
CBRV	0.088±0.001 ²⁾	27.68±1.42 ^h	17.37±1.13 ^f	8.69±0.61 ⁱ	20.07±0.95 ^b	—	
Untreated vinegar	G-SI	0.788±0.124 ^a	448.65±6.35 ^c	47.24±1.47 ^f	267.18±4.70 ^{ef}	70.00±1.24 ^a	887.60±2.14 ^b
	NG-SI	0.569±0.062 ^{bcd}	391.50±8.95 ^e	44.51±0.38 ^f	263.32±3.35 ^f	16.03±1.19 ^c	701.71±6.41 ^c
	PM	0.525±0.005 ^{cd}	346.38±1.45 ^f	61.93±0.43 ^f	239.79±2.58 ^g	13.31±0.38 ^{cd}	966.66±8.55 ^d
	SB	0.350±0.004 ^e	397.05±0.77 ^e	66.36±0.26 ^f	210.70±0.29 ^h	11.35±0.34 ^d	805.34±9.75 ^f
	CL	0.656±0.062 ^{abc}	607.02±0.43 ^a	39.94±0.12 ^f	427.78±1.06 ^b	11.54±0.60 ^d	1,017.94±8.54 ^a
<i>Incalgyun</i>	G-SI	0.788±0.024 ^a	423.26±3.45 ^d	1,685.95±8.41 ^b	317.93±5.69 ^c	69.79±4.11 ^a	1,083.11±9.44 ^{bc}
	NG-SI	0.525±0.007 ^{cd}	329.12±9.93 ^f	2,278.85±6.98 ^a	301.46±5.87 ^d	16.33±1.12 ^c	1,149.35±8.17 ^e
	PM	0.481±0.062 ^{de}	298.84±1.19 ^g	627.96±3.88 ^e	273.07±5.39 ^e	16.07±0.11 ^c	1,068.15±7.01 ^g
	SB	0.350±0.008 ^e	337.70±3.07 ^f	1,174.60±9.31 ^d	240.70±1.53 ^g	15.56±0.08 ^c	1,617.28±9.30 ^{cd}
	CL	0.700±0.005 ^{ab}	556.95±3.58 ^b	1,469.65±9.73 ^c	496.84±4.34 ^a	16.18±1.38 ^c	1,598.05±9.07 ^a

¹⁾CBRV: Circulated brown rice vinegar, G-SI: Glutinous foxtail millet (*Setaria italica* (L.) Beauvois), NG-SI: Nonglutinous foxtail millet (*Setaria italica* (L.) Beauvois), PM: Proso millet (*Panicum miliaceum* L.), SB: Sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench), CL: Adlay (*Coix lacryma-jobi* L.).

²⁾Any means in the same column followed by the same letter are not significantly (p<0.05) different by Duncan's multiple range test.

Table 2. Brix degree, turbidity, pH and total acidity of vinegars fermented from cereal crops with *Incalgyun*

Sample ¹⁾	Brix degree	Turbidity	pH	Total acidity	
CBRV	5.33±0.12 ^{2)F3)}	0.078±0.004 ^g	2.33±0.05 ^h	7.66±0.26 ^a	
Untreated vinegar	G-SI	7.01±0.06 ^d	0.150±0.003 ^e	3.34±0.01 ^f	5.66±0.03 ^c
	NG-SI	5.07±0.12 ^g	0.121±0.003 ^f	3.25±0.02 ^g	4.85±0.06 ^d
	PM	5.13±0.12 ^g	0.119±0.004 ^f	3.57±0.04 ^d	1.83±0.03 ^h
	SB	4.73±0.12 ^h	0.184±0.003 ^d	3.43±0.02 ^e	1.44±0.02 ⁱ
	CL	7.00±0.08 ^d	0.311±0.004 ^a	3.35±0.01 ^f	6.16±0.11 ^b
Vinegar added <i>Incalgyun</i>	G-SI	8.79±0.06 ^b	0.262±0.005 ^b	4.27±0.04 ^c	3.75±0.02 ^f
	NG-SI	7.20±0.06 ^c	0.273±0.005 ^b	4.40±0.02 ^b	2.90±0.05 ^g
	PM	6.00±0.04 ^e	0.197±0.005 ^c	4.42±0.02 ^b	1.21±0.02 ^j
	SB	5.41±0.06 ^f	0.206±0.005 ^c	4.55±0.01 ^a	0.80±0.01 ^k
	CL	9.00±0.07 ^a	0.119±0.005 ^f	4.27±0.02 ^c	4.14±0.10 ^e

¹⁾See the Table 1.

²⁾Each value is mean±SD (n=3).

³⁾Means in the same column with different superscripts are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

으로 높게 나타나 인칼균 첨가하여 잡곡식초를 제조하면 인산과 칼슘의 공급원으로 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

시중유통 현미식초의 당도를 측정된 결과 Table 2와 같이 5.33°Bx로 나타났다. 잡곡식초의 경우 차조와 울무를 이용하여 제조한 식초에서 7.01 및 7.00°Bx를 보였고 인칼균 첨가 식초의 경우 차조와 울무에서 각각 8.79 및 9.00°Bx를 보였으며, 전체적으로 인칼균 첨가에 따라 유의적으로 증가하는 경향을 보였다. 탁도는 Table 2와 같이 시중유통 현미식초는 0.078로 낮은 수치를 보여 맑은 것을 확인할 수 있었고 무처리 잡곡식초는 기장과 메조가 각각 0.119 및 0.121로 비교적 맑은 것으로 나타났으며, 인칼균 첨가에 따라 탁도가 증가하는 경향을 보였고 울무의 경우는 0.311에서 0.119로 낮아지는 경향을 나타내었다. 시중유통 현미식초의 pH는 Table 2와 같이 2.33으로 나타났으며, 잡곡식초는 3.25~3.57로 나타났고 인칼균 첨가 식초는 4.27~4.55로 나타나 인칼균 첨가에 따라 약간 높은 경향을 보였다. 총산도는 시중유통 현미식초에서 7.66%로 나타났으며, 잡곡식초는 1.44~6.16%로 나타났고 인칼균 첨가 식초는 0.80~4.14%로 pH와는 반대로 인칼균 첨가에 따라 낮은 경향을 보였다. Lee와 Kim (22)의 연구에 의하면 감식초제조에 있어 원료감의 pH와 산도는 각각 5.36, 0.76이었으며, 발효 40일째에 pH는 5.16, 산도는 0.99로 보고하였고 딸기를 이용하여 식초를 제조한 연구(23)에서는 2.00~4.30%의 산도를 보이는 것으로 보고하였으며, Jeong 등(24)이 뽕을 이용하여 식초를 제조할 경우 총산도가 1.32~6.36%라고 보고한 결과와 유사한 결과를 나타내었다.

시중유통 현미식초의 색도를 측정된 결과 Fig. 1과 같이 L, a 및 b-value가 각각 45.89, -0.66 및 8.15로 나타나 맑고 황색을 띠는 것을 확인할 수 있었다. 무처리 잡곡식초의 L-value는 49.80~57.97로 나타났고 a-value는 -1.10~4.47, b-value는 5.68~11.10으로 나타났다. 인칼균 첨가 식초는 L, a와 b가 각각 39.41~48.50(Fig. 1A), 0.26~6.29(Fig. 1B) 및 9.16~13.42(Fig. 1C)로 나타났으며, L-value는 기장을 이

용하여 제조한 식초가 48.50으로 가장 높았고 a-value는 수수를 이용한 식초가 수수의 붉은색 색소로 인해 6.29로 높은 수치를 보였으며, b-value는 울무가 13.42로 높은 수치를 보였다. 시중유통 현미식초와 잡곡식초 및 인칼균 첨가 식초의 색차를 산출한 결과(Fig. 1D) 무처리 식초는 기장을 이용한 식초가 12.09로 가장 큰 차이를 보였고 메조가 4.38로 가장 낮은 수치를 나타내었다. 인칼균 식초의 경우 수수가 9.59로 가장 높게 나타났고 메조가 2.45로 가장 낮은 수치를 보였다. 인칼균 첨가 여부에 따른 색차를 계산한 결과 차조, 메조, 기장, 수수 및 울무에서 각각 9.82, 3.42, 9.62, 11.12 및 8.77로 인칼균 첨가 여부에 따라서도 차이를 보이는 것으로 나타났

인칼균 첨가 잡곡식초의 유리당 및 유기산 함량

표준물질로 fructose, glucose, sucrose, maltose를 사용하여 식초의 유리당 함량을 측정된 결과 Table 3과 같이 glucose만이 검출되었다. 시중유통 현미식초의 glucose 함량은 4.89 mg/mL로 나타났으며, 무처리 잡곡식초의 경우 차조, 메조, 기장, 수수 및 울무에서 각각 5.62, 0.98, 1.50, 1.52 및 3.00 mg/mL로 나타나 차조가 가장 높은 함량을 나타내었다. 인칼균 첨가 식초는 각각 5.58, 0.97, 0.73, 0.00 및 3.38 mg/mL로 나타났으며, 무처리와 마찬가지로 차조를 이용한 식초가 가장 높게 나타났고 수수는 검출이 되지 않았다. 유기산 함량을 측정된 결과 Table 3과 같이 시중유통 현미식초는 citric acid(1.00 mg/mL), succinic acid(0.04 mg/mL) 및 acetic acid(40.88 mg/mL)가 각각 검출되었으며, 총 함량은 41.92 mg/mL로 나타났다. 잡곡식초는 oxalic acid, citric acid, malic acid, succinic acid, formic acid, acetic acid 및 lactic acid 등이 검출되었으며, 총 함량은 12.14~42.31 mg/mL의 분포를 보였다. 무처리 잡곡식초의 경우 주된 유기산은 acetic acid 및 succinic acid로 나타났다. Acetic acid의 경우 울무를 이용한 식초가 35.30 mg/mL로 높은 함량을 나타내었고 차조와 메조 또한 31.70 및 30.48 mg/mL로 높은 함량을 나타내었다. Succinic acid는 수수에서 5.00 mg/mL

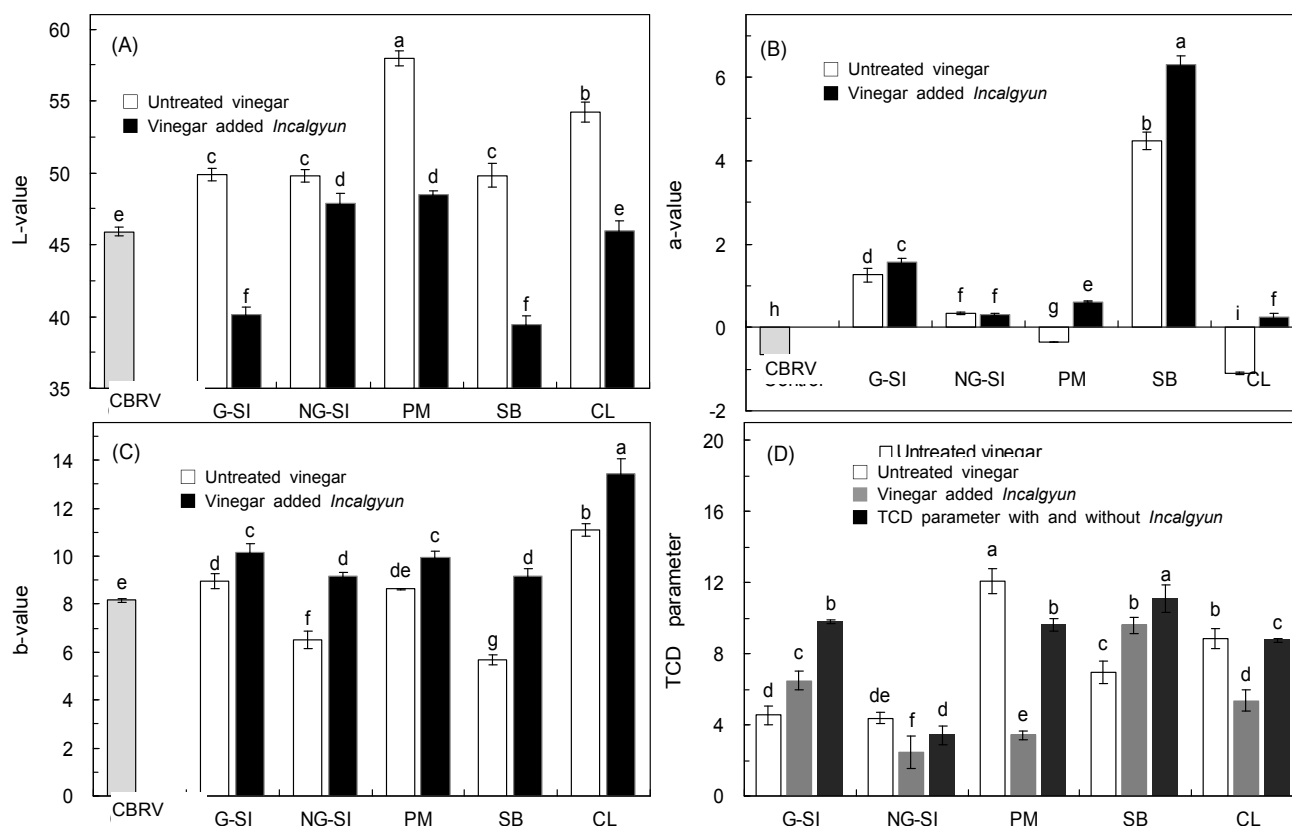


Fig. 1. L- (A), a- (B) and b-value (C), and total color difference (TCD) parameter (D) of vinegars fermented from cereal crops with *Incalgyun*. Abbreviations are the same as in Table 1. Values with different superscripts are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

Table 3. Glucose and organic acid contents of vinegars fermented from cereal crops with *Incalgyun*

Sample ¹⁾	Glucose content (mg/mL)	Organic acid content (mg/mL)								
		Oxalic acid	Citric acid	Malic acid	Succinic acid	Formic acid	Acetic acid	Lactic acid	Total	
CBRV	4.89 ± 0.12 ^{b2)}	—	1.00 ± 0.02 ^d	—	0.04 ± 0.00 ^e	—	40.88 ± 0.34 ^a	—	41.92 ± 0.36 ^a	
Untreated vinegar	G-SI	5.62 ± 0.24 ^a	1.11 ± 0.03 ^a	1.37 ± 0.12 ^c	0.45 ± 0.05 ^{ab}	2.76 ± 0.10 ^{cd}	0.22 ± 0.01 ^f	31.70 ± 1.02 ^c	—	37.61 ± 1.33 ^b
	NG-SI	0.98 ± 0.08 ^f	0.87 ± 0.02 ^c	0.94 ± 0.09 ^d	0.52 ± 0.06 ^a	2.95 ± 0.12 ^c	1.16 ± 0.09 ^a	30.48 ± 1.11 ^c	—	36.92 ± 1.49 ^b
	PM	1.50 ± 0.09 ^e	—	0.60 ± 0.05 ^f	0.34 ± 0.02 ^{bc}	3.86 ± 0.09 ^b	1.06 ± 0.04 ^b	8.68 ± 0.57 ^d	0.27 ± 0.02 ^a	14.81 ± 0.79 ^c
	SB	1.52 ± 0.11 ^e	—	0.62 ± 0.06 ^f	0.27 ± 0.01 ^c	5.00 ± 0.14 ^a	0.79 ± 0.08 ^d	5.36 ± 0.45 ^e	0.10 ± 0.01 ^b	12.14 ± 0.75 ^c
	CL	3.00 ± 0.23 ^d	0.97 ± 0.02 ^b	1.90 ± 0.10 ^a	0.46 ± 0.02 ^{ab}	2.75 ± 0.11 ^{cd}	0.93 ± 0.06 ^c	35.30 ± 1.12 ^b	—	42.31 ± 1.43 ^a
Vinegar added <i>Incalgyun</i>	G-SI	5.58 ± 0.31 ^a	1.04 ± 0.04 ^{ab}	1.28 ± 0.12 ^{cd}	0.40 ± 0.03 ^b	2.64 ± 0.13 ^d	1.05 ± 0.10 ^b	33.96 ± 1.14 ^{bc}	—	40.37 ± 1.56 ^a
	NG-SI	0.97 ± 0.10 ^f	0.56 ± 0.03 ^d	0.78 ± 0.08 ^e	0.40 ± 0.04 ^b	3.04 ± 0.08 ^c	1.09 ± 0.11 ^b	31.07 ± 1.09 ^c	—	36.94 ± 1.43 ^b
	PM	0.73 ± 0.07 ^g	—	0.38 ± 0.02 ^g	0.23 ± 0.01 ^c	5.37 ± 0.14 ^a	0.69 ± 0.08 ^e	8.43 ± 0.54 ^d	0.24 ± 0.02 ^a	15.34 ± 0.81 ^c
	SB	0.00 ± 0.00 ^h	—	0.39 ± 0.03 ^g	—	5.50 ± 0.09 ^a	0.66 ± 0.05 ^e	6.52 ± 0.35 ^e	—	13.07 ± 0.52 ^c
	CL	3.38 ± 0.11 ^c	—	1.76 ± 0.12 ^b	0.54 ± 0.03 ^a	2.57 ± 0.02 ^d	0.69 ± 0.06 ^e	36.24 ± 1.04 ^b	—	41.80 ± 1.27 ^a

¹⁾See the Table 1.

²⁾Means in the same column with different superscripts are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

로 가장 높게 나타났으며, 기장에서 3.86 mg/mL를 나타내었다. 인칼균 첨가 잡곡식초의 경우 acetic acid의 함량이 울무에서 36.24 mg/mL로 높은 함량을 나타내었고 차조와 메조 또한 33.96 및 31.07 mg/mL로 높은 함량을 나타내었으며, 인칼균 첨가 유무에 따라 유의적인 차이를 보이지 않았다. Succinic acid는 수수에서 5.50 mg/mL로 가장 높게 나타났으며, 기장에서 5.37 mg/mL로 인칼균 첨가에 따라 크게 증

가하는 것으로 나타났다. 총 유기산 함량 또한 인칼균 첨가에 따라 대체적으로 약간 증가하였으나 유의적인 차이를 보이지 않았다.

인칼균 첨가 잡곡식초의 유리아미노산 조성

제조된 식초의 유리 아미노산 함량을 분석한 결과 Table 4와 같이 시중유통 현미식초의 총 아미노산 함량은 63.75

Table 4. Free amino acid contents of vinegars fermented from cereal crops with *Incalgyun*

Amino acid ($\mu\text{g/mL}$)	Sample ¹⁾										
	CBRV	Untreated vinegar					Vinegar added <i>Incalgyun</i>				
		G-SI	NG-SI	PM	SB	CL	G-SI	NG-SI	PM	SB	CL
ASP	5.31	19.20	23.78	17.91	13.09	42.37	27.28	21.21	13.44	12.83	11.26
GLU	21.79	151.60	106.48	92.49	61.66	92.06	102.47	85.61	74.36	18.05	106.88
SER	3.89	32.99	86.84	88.86	68.79	61.59	90.84	85.40	8.36	7.60	34.10
HIS	2.83	123.77	93.53	87.63	67.97	101.39	133.51	92.81	69.79	61.89	81.88
GLY	5.88	96.94	75.81	76.92	58.46	101.12	109.77	79.53	83.23	77.33	112.98
THR	—	80.33	94.15	66.20	59.86	100.24	82.90	88.49	62.05	59.12	104.35
ARG	6.63	369.39	290.13	291.65	187.40	343.37	406.62	295.74	184.91	135.10	238.91
ALA	5.84	368.84	271.38	318.02	285.31	263.21	363.62	260.38	334.76	319.69	278.52
TYR	—	33.99	67.78	74.81	23.03	87.95	102.05	70.88	19.65	18.64	43.76
CY2	2.42	118.30	77.87	78.45	52.09	111.39	104.97	75.29	73.74	54.06	102.42
VAL	2.16	91.14	95.63	95.95	63.02	115.33	139.36	95.48	100.24	65.51	125.51
MET	1.59	68.47	55.92	54.56	46.65	45.32	56.04	34.31	38.42	32.88	39.07
PHE	1.40	81.60	54.48	60.15	44.49	88.78	80.21	75.78	88.22	42.14	66.01
ILE	2.58	158.35	65.37	76.82	35.46	57.92	142.01	96.05	107.47	45.26	114.22
LEU	1.43	120.18	100.91	82.67	38.17	121.12	76.59	60.33	66.87	65.04	64.68
LYS	—	61.28	63.48	44.41	19.79	49.57	39.10	33.94	41.38	30.22	54.63
PRO	1.18	30.83	16.00	17.19	13.85	25.28	20.15	15.09	14.75	13.29	25.09
Total	63.75	1,976.37	1,623.54	1,607.5	1,125.24	1,782.73	2,057.34	1,551.23	1,366.89	1,045.36	1,579.18

¹⁾See the Table 1.

$\mu\text{g/mL}$ 로 나타났으며, 잡곡식초와 인칼균 첨가 식초의 경우 각각 1,125.24~1,976.37 및 1,045.36~2,057.34 $\mu\text{g/mL}$ 로 나타났다. 잡곡식초의 경우 arginine, alanine 등의 함량이 높게 나타났으며, 특히 차조를 이용한 식초에서 각각 369.39 및 368.84 $\mu\text{g/mL}$ 로 높은 함량을 나타내었다. 총 함량 또한 메조, 기장, 수수, 울무에 비해 차조를 이용한 식초가 전체적으로 높은 함량을 보였으며, 특히 glutamate(151.60 $\mu\text{g/mL}$), histidine(123.77 $\mu\text{g/mL}$), cystine(118.30 $\mu\text{g/mL}$), isoleucine(158.35 $\mu\text{g/mL}$), leucine(120.18 $\mu\text{g/mL}$) 등이 높은 함량을 나타내었다. 시중유통 현미식초에서 검출이 되지 않은 곡류의 제한 아미노산인 lysine은 차조, 메조, 기장, 수수 및 울무에서 각각 61.28, 63.48, 44.41, 19.79 및 49.57 $\mu\text{g/mL}$ 을 나타내어 lysine 공급원으로 사용할 수 있을 것으로 보인다. 인칼균을 첨가한 잡곡식초의 경우 arginine, alanine의 함량이 높게 나타났으며, 특히 차조를 이용한 식초에서 각각 406.62 및 363.62 $\mu\text{g/mL}$ 로 높은 함량을 나타내었다. 잡곡식초와 마찬가지로 총 함량 또한 차조를 이용한 식초가 전체적으로 높은 함량을 보였으며, 특히 histidine(133.51 $\mu\text{g/mL}$), valine(139.36 $\mu\text{g/mL}$), isoleucine(142.01 $\mu\text{g/mL}$) 등의 함량이 높게 나타났다. 전체적으로 인칼균 첨가에 따라 glycine, threonine, alanine 및 valine 등의 함량이 증가하는 것으로 나타났으며, 총 아미노산 함량은 차조의 경우 1,976.37 $\mu\text{g/mL}$ 에서 2,057.34 $\mu\text{g/mL}$ 로 증가하는 경향을 보였으나 다른 잡곡은 감소하는 경향을 나타내었다.

인칼균 첨가 잡곡식초의 총 폴리페놀 함량 및 항산화활성 제조된 식초의 총 폴리페놀 함량을 측정된 결과 Fig. 2와 같이 시중유통 현미식초는 2.31 mg/100 mL로 나타났으며,

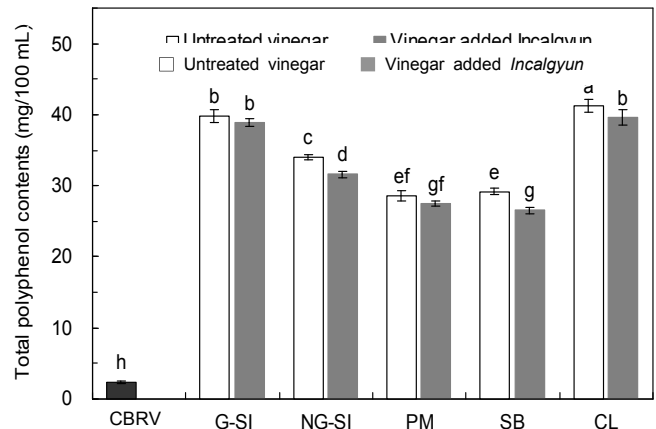


Fig. 2. Total polyphenol contents of vinegars fermented from cereal crops with *Incalgyun*. Abbreviations are the same as in Table 1. Values with different superscripts are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

잡곡식초는 28.59~41.26 mg/100 mL로 나타나 시판제품보다 높은 것을 확인하였고 인칼균 첨가 잡곡식초의 경우 26.57~39.62 mg/100 mL로 무처리보다 낮은 함량을 보이는 것으로 나타났다. 무처리와 인칼균 첨가 잡곡식초 모두 울무를 이용한 식초가 각각 41.26 및 36.62 mg/100 mL로 가장 높았으며, 차조 또한 39.75 및 38.91 mg/100 mL로 높은 함량을 보여 식초제조에 사용되면 항산화활성이 높은 식초제조가 가능할 것으로 보인다.

혈장에서 $\text{ABTS}^{\cdot+}$ radical의 흡광도가 항산화제에 의해 억제되는 것에 기초하여 개발된 ABTS radical 소거활성법 (25)과 ascorbic acid, tocopherol, polyhydroxy 방향족 화합물, 방향족 아민 등에 의해서 환원되어 짙은 자색이 탈색됨으로써 항산화 물질의 전자공여능을 측정할 때 사용되고 있

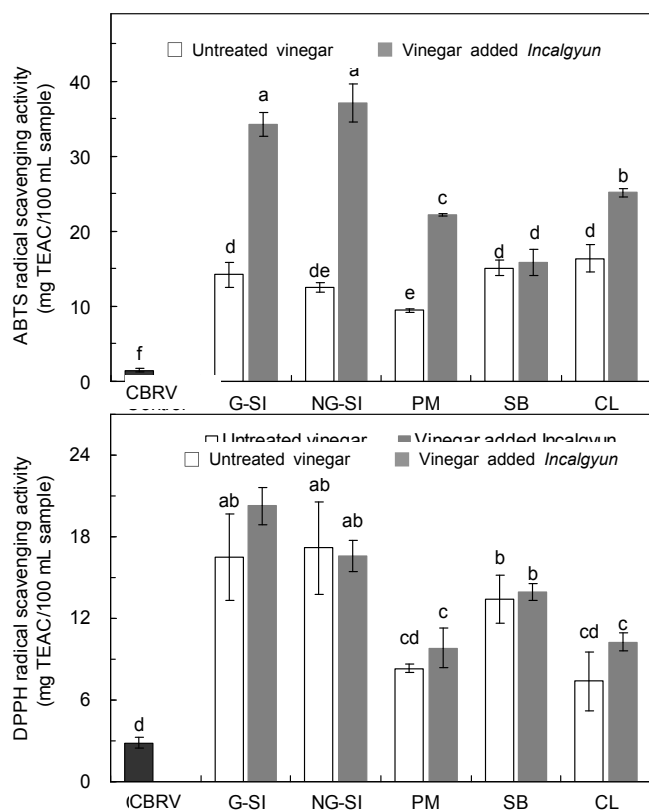


Fig. 3. Antioxidant activities of vinegars fermented from cereal crops with *Incalgyun*. Abbreviations are the same as in Table 1. Values with different superscripts are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

는 DPPH radical 소거활성법(26)을 표준물질인 Trolox와 비교하여 TEAC로 계산한 결과 Fig. 3과 같이 나타났다. ABTS radical 소거활성법은 ABTS와 potassium persulfate를 암소에 방치하여 ABTS⁺·이 생성되면 추출물의 항산화활성에 의해 ABTS⁺·이 소거되어 radical 특유의 색인 청록색이 탈색되는데 이를 흡광도 값으로 나타내어 추출물의 ABTS⁺·의 소거활성을 측정할 수 있다(25). 또한 전자공여능은 지질과산화의 연쇄반응에 관여하는 산화성 활성 free radical에 전자를 공여하여 산화를 억제시키는 척도가 되며, free radical은 인체 내에서 각종 질병과 세포의 노화를 일으키므로 식물 추출물 등에서 항산화제로 작용할 수 있는 물질을 확인할 필요성이 있다(25). 시중유통 현미식초의 ABTS 및 DPPH radical 소거활성은 각각 1.45 및 2.85 mg TEAC/100 mL로 나타났다. ABTS radical 소거활성은 무처리 잡곡식초의 경우 울무와 수수로 제조한 식초가 각각 16.40 및 15.13 mg TEAC/100 mL의 높은 활성을 보였으며, DPPH radical 소거활성은 메조와 차조를 이용하여 제조한 식초가 각각 17.16 및 16.47 mg TEAC/100 mL의 높은 활성을 나타내었다. 인칼균 첨가 잡곡식초의 경우 ABTS radical 소거활성은 메조와 차조를 이용하여 제조한 식초가 각각 37.10 및 34.24 mg TEAC/100 mL로 나타났으며, DPPH radical 소거활성은 차조와 메조를 이용하여 제조한 식초가 각각 20.26

및 16.60 mg TEAC/100 mL로 높은 활성을 나타내었다. 전체적으로 인칼균을 첨가한 잡곡식초가 인칼균을 넣지 않은 식초보다 높은 활성을 보이는 것으로 나타났으며, 특히 차조와 메조를 이용한 식초가 크게 증가한 것을 확인하였다. 이처럼 두 radical이 차이를 보이는 것은 반응하는 성분의 차이로 생각되며, 성분에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다. ABTS 및 DPPH radical 등의 소거활성은 페놀류나 플라보노이드 물질에 기인하여 항산화활성을 나타내는 것으로 볼 때(27), 조와 울무를 이용한 식초가 항산화활성이 높은 것 외에 함유된 총 폴리페놀 함량에 기인된 것으로 판단된다. 이상의 결과를 볼 때 잡곡을 이용한 식초제조에 있어 조, 울무 등의 잡곡을 이용하여 식초를 제조하면 항산화활성이 높은 식초제조가 가능할 것으로 보인다.

요약

인칼균과 다양한 기능성을 가진 조, 기장, 수수, 울무 등의 잡곡을 이용해 식초를 제조하여 이화학적 특성을 검토한 결과 인칼균 첨가 유무에 따라 조단백질 함량은 유의적인 차이를 보이지 않았으나, 무기성분 및 인산 함량은 유의적인 차이를 보였다. 특히 칼슘과 인산의 함량이 크게 증가하는 것으로 나타났으며, 칼슘은 메조(2,278.85 ppm)에서, 인산은 수수(1,617.28 mg/100 g)에서 가장 높은 함량을 보여 칼슘과 인산의 공급원으로 사용할 수 있을 것으로 보인다. 당도와 탁도는 시중유통 현미식초(5.33°Bx 및 0.078)보다 잡곡식초에서 높은 경향을 보였고 인칼균 첨가에 따라 증가하는 경향을 보였다. pH는 인칼균 첨가에 따라 약간 높아지는 경향을 보였으며, 총 산도는 낮아지는 경향을 보였다. 시중유통 현미식초 및 인칼균 첨가 유무에 따른 색차를 구한 결과 유의적으로 차이를 보이는 것으로 나타났다. 시중유통 현미식초의 glucose 함량은 4.89 mg/mL로 나타났으며, 잡곡식초의 경우 차조에서 5.62 mg/mL, 인칼균 첨가 식초에서 5.58 mg/mL로 가장 높게 나타났다. 잡곡식초의 주된 유기산은 acetic acid 및 succinic acid로 나타났으며, 총 유기산 함량은 인칼균 첨가에 따라 대체적으로 약간 증가하였으나 유의적인 차이를 보이지 않았다. 총 아미노산 함량은 시중유통 현미식초가 63.75 µg/mL, 잡곡식초와 인칼균 첨가 식초의 경우 각각 1,125.24~1,976.37 및 1,045.36~2,057.34 µg/mL로 나타났다. 총 폴리페놀 함량은 잡곡식초는 28.59~41.26 mg/100 mL, 인칼균 첨가 식초는 26.57~39.62 mg/100 mL를 보였다. ABTS 및 DPPH radical 소거활성은 전체적으로 인칼균을 첨가한 식초가 무처리 잡곡식초보다 높은 활성을 보였으며, 특히 차조와 메조를 이용한 식초가 크게 증가하였다.

문헌

1. Jeong YJ. 2009. Current trends and future prospects in the

- Korean vinegar industry. *Food Sci Ind* 42: 52-59.
2. Horiuchi JI, Kanno T, Kobayashi M. 2000. Effective onion vinegar production by a two-step fermentation system. *J Biosci Bioeng* 90: 289-293.
 3. Kim ML, Choi KH. 2005. Sensory characteristics of citrus vinegar fermented by *Glucoacetobacter hansenii* CV1. *Korean J Food Cookery Sci* 21: 263-269.
 4. Shin JS, Lee OS, Jeong YJ. 2002. Changes in the components of onion vinegars by two stages fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 34: 1079-1084.
 5. Kim DH. 1999. Studies on the production of vinegar from fig. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 53-60.
 6. 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 Preserv* 5: 374-379.
 7. Moon SY, Chung HC, Yoon HN. 1997. Comparative analysis of commercial vinegars in physicochemical properties, minor components and organoleptic tastes. *Korean J Food Sci Technol* 29: 663-670.
 8. Jang SB. 2006. Effects of television programs on viewers' perception of vinegar. *Korean J Food Preserv* 13: 102-107.
 9. Ha YD, Kim KS. 2000. Civilization history of vinegar. *Food Ind Nutr* 5: 1-6.
 10. Kwon SH, Jeong EJ, Lee GD, Jeong YJ. 2000. Preparation method of fruit vinegar by two stage fermentation and beverages including vinegar. *Food Ind Nutr* 5: 18-24.
 11. Ha YD, Lee SP. 2001. Characteristics of proteins in Italian millet, sorghum and common millet. *Korean J Postharvest Sci Technol* 8: 187-192.
 12. Chang HG, Park YS. 2005. Effects of waxy and normal sorghum flours on sponge cake properties. *Food Engine Prog* 9: 199-207.
 13. Chae KY, Hong JS. 2006. Quality characteristics of Sulgiduk with different amounts of waxy sorghum flour. *Korean J Food Cookery Sci* 22: 363-369.
 14. Kim KO, Kim HS, Ryu HS. 2006. Effect of *Sorghum bicolor* L. Moench (sorghum, su-su) water extracts on mouse immune cell activation. *J Korean Diet Assoc* 12: 82-88.
 15. Cha YJ, Lee SY. 2005. Cytotoxicity and multidrug-resistance reversing activity of extracts from gamma-irradiated *Coix lacryma-jobi* L. var. *ma-yuen* stapf seed. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34: 613-618.
 16. Jeong JH. 2001. An apparatus and the processing method of phosphate-calcic manure containing fungus. *Korean Patent* 10-0306290.
 17. Ryu BM, Kim JS, Kim MJ, Lee YS, Moon GS. 2008. Comparison of the quality characteristics of *Sikhye* made with N₂-circulated low-temperature dry malt and commercial malts. *Korean J Food Sci Technol* 40: 311-315.
 18. Jeong YJ, Seo KI, Lee GD, Youn KS, Kang MJ, Kim KS. 1998. Monitoring for the fermentation conditions of sweet persimmon vinegar using response surface methodology. *J East Asian Dietary Life* 8: 57-65.
 19. Bae SK, Lee YC, Kim HW. 2001. The browning reaction and inhibition on apple concentrated juice. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 30: 6-13.
 20. Woo KS, Hwang IG, Lee YR, Lee J, Jeong HS. 2009. Characteristics of sucrose thermal degradation with high temperature and high pressure treatment. *Food Sci Biotechnol* 18: 717-723.
 21. Dewanto V, Xianzhong W, Liu RH. 2002. Processed sweet corn has higher antioxidant activity. *J Agric Food Chem* 50: 4959-4964.
 22. Lee SH, Kim JC. 2009. A comparative analysis for main components change during natural fermentation of persimmon vinegar. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 38: 372-376.
 23. Lee GD, Kim SK, Lee JM. 2003. Optimization of the acetic acid fermentation condition for preparation of strawberry vinegar. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 812-817.
 24. Jeong YJ, Lee GD, Kim KS. 1998. Optimization for the fermentation condition of persimmon vinegar using response surface methodology. *Korean J Food Sci Technol* 30: 1203-1208.
 25. Kim JE, Joo SI, Seo JH, Lee SP. 2009. 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* 38: 989-995.
 26. Nieva MM, Sampietro AR, Vattuone MA. 2000. Comparison of the free radical-scavenging activity of propolis from several regions of Argentina. *J Ethnopharmacol* 71: 109-114.
 27. Kang YH, Park YK, Lee GD. 1996. The nitrite scavenging and electron donating ability of phenolic compounds. *Korean J Food Sci Technol* 28: 624-630.

(2010년 5월 6일 접수; 2010년 7월 5일 채택)