

한국, 중국, 일본산 시판 천연발효 쌀식초의 이화학적 품질 및 항산화 활성 비교

정남혁¹ · 조윤희¹ · 까오야핑¹ · 구송이¹ · 정용진² · 권중호¹

¹경북대학교 식품공학부
²(주)케이엠에프

Comparison of Physicochemical Properties and Antioxidant Activities of Naturally-Fermented Commercial Rice Vinegars Produced in Korea, China, and Japan

Namhyeok Chung¹, Yunhee Jo¹, Yaping Gao¹, Song-Yi Gu¹, Yong-Jin Jeong², and Joong-Ho Kwon¹

¹School of Food Science and Biotechnology, Kyungpook National University

²Department of Research & Development, KMF Co.

ABSTRACT Rice vinegar (RV) is primarily made from fermented rice or rice wine in Korea, China, and Japan. Ten commercially available naturally-fermented rice vinegars produced in Korea (KRV1~4), China (CRV1~2), and Japan (JRV1~4) were comparatively investigated for their physicochemical properties and antioxidant activities. KRV showed a significantly higher total acidity range (5.07~6.27) than both CRV (4.67~4.84) and JRV (4.64~4.84). These acidity ranges corresponded with respective standards of each country: Korea (Food Code), China (GB), and Japan (JAS). Six different organic acids were detected in RVs; acetic acid and succinic acid were the most prominent. Thirty different amino acids were detected in RVs, and main identified amino acids were alanine (KRV), phenylalanine and aspartic acid (CRV), and leucine and alanine (JRV). γ -Aminobutyric acid was detected at high concentration in KRV1. KRV1 showed maximum total phenolic content, and DPPH and ABTS radical scavenging activities of samples were also determined with significantly increasing tendency. KRV1 (produced from brown rice with aging period of >1 year) exhibited the highest free amino acid content and antioxidant activity as compared to CRV and JRV.

Key words: rice vinegar, natural fermentation, organic acid, free amino acid, antioxidant activity

서 론

식초는 동서양을 막론하고 오래전부터 이용되어 온 발효 식품으로, 제조 방법에 따라 발효식초, 합성식초, 기타 식초로 분류되고 있다(1). 곡물과 과일을 원료로 한 발효식초의 소비는 점차 증가하고 있고, 원료에 따른 곡물, 과일, 주정 발효식초의 비율은 각각 47%, 38% 및 12%를 차지하고 있다(2). 곡물식초는 쌀, 보리, 옥수수 등의 곡식을 1종 내지 2종 이상 사용하여 발효되며, 쌀을 주식으로 하는 아시아 지역에서 많이 사용된다. 이에 반해 과일식초는 사과, 포도, 감, 귤 등의 과일류를 원료로 하며, 주로 유럽 및 미주에서 많이 사용된다. 쌀을 이용하여 식초를 생산하는 아시아의 대표 국가로는 한국, 중국, 일본 등이 있고, 이들 나라는 각각 식품공전(Korea Food Standard Code), 중화인민공화국국가표준(ZhongGuo GuoJiaBiaoZhun, GB) 및 일본농림규격(Japanese Agricultural Standard, JAS)과 같은 식초와 관

련된 국가의 표준규격을 두고 품질을 관리하고 있다(1,3,4).

유기산, 아미노산 및 독특한 향기성분을 함유하는 식초는 최근 조미식품이라는 인식을 넘어 건강식품으로 소비 패턴이 변화하고 있다. 세계 여러 나라에서는 각 나라에서 재배된 곡물과 과일을 그들만의 방법으로 발효하여 식초로 이용해 왔으며, 일본의 흑초, 이탈리아의 발사믹 식초 등은 모두 정치배양에 의한 천연발효식초로 알려져 있다. 국내에서도 최근 이와 같이 전통적인 발효 및 숙성의 정치발효식초가 출시되고 있다(5,6). 식초의 발효방법은 산업적으로 대량 생산하는 속성배양법과 전통적인 향아리 발효/숙성의 정치배양법으로 나눌 수 있다(7). 속성배양법은 수율 및 초산 생성의 효율을 높이고 발효 속도를 촉진시키는 이점이 있지만, 교반에 의한 향미 소실 및 공기주입에 인한 갈변현상으로 품질 저하를 초래할 수 있다. 정치배양법은 원료의 특성이 많이 잔존하고 관능적으로 우수한 휘발성분이 많이 검출되지만, 수율이 낮고 잔류 알코올이 높은 단점이 발생한다(8, 9). 또한 정치배양 과정 중 셀룰로오스 생성균주인 *Acetobacter xylinum*의 오염으로 균막이 형성되기도 하고, 숙성 중 오염으로 인한 혼탁 등으로 품질 저하의 문제점이 발생할 수 있다(10).

정치발효식초와 관련한 국내 연구로는 교반 및 정치배양

Received 14 September 2015; Accepted 1 October 2015

Corresponding author: Joong-Ho Kwon, School of Food Science and Biotechnology, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

E-mail: jhkwon@knu.ac.kr, Phone: +82-53-950-5775

에 따른 사과식초의 품질 특성(7), 정치배양 및 시판 현미식초의 품질 특성 비교(8), 전통정치배양에 의한 농가형 현미식초의 품질 특성(11), 시판 정치배양 현미식초의 유리아미노산 및 휘발성 향기성분 특성 분석(12), 누룩첨가량 및 배양방법을 달리한 현미식초의 품질 특성(13), 알코올 발효조건 및 효모를 달리한 현미식초의 품질 특성(14) 등이 있으며, 주로 정치배양을 통한 식초의 품질 특성 개선에 대한 연구가 진행되어 왔다. 그러나 천연발효식초의 시장 규모가 매년 증가하는 추세에 비해 시판 천연발효식초에 대한 품질 특성 연구는 현재까지 전무한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 곡물식초의 소비가 높은 한국, 중국, 일본을 대상으로 쌀을 주원료로 정치배양을 거친 시판 천연발효식초의 이화학적 품질 특성 및 항산화 활성을 비교 평가함으로써 각국의 천연발효 쌀식초 품질에 대한 기초자료를 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서는 쌀을 주원료로 한 시판 천연발효 쌀식초 (rice vinegar, RV)를 구매하기 위해 상표에 표기된 사항을 기준으로 쌀(백미, 현미, 자색미)을 주원료로 하여 재료에 주정이 포함되지 않은 식초 중 정치발효 및 숙성이 이루어진 제품을 선택하였다. 한국산(KRV1~4), 중국산(CRV1~2), 일본산(JRV1~4) 시판 천연발효 쌀식초 10종을 각국의 현지 마트 및 온라인 쇼핑몰을 통해 구매하였고, 500 mL 용량을 기준으로 제조일자가 같은 제품을 4병씩 선택하였다. 시료는 분석기간 동안 냉장 보관하였고, 한국, 중국, 일본의 천연발효 쌀식초에 부착된 상표를 통해 얻은 원료, 숙성방법 및 산도에 대한 정보는 Table 1과 같다.

pH, 총산, 당도 및 가용성 고형분 함량 측정

식초의 pH는 pH meter(Orion 3 star, Thermo Electron

Co., Beverly, CA, USA)를 사용하여 측정하였고, 총산 함량은 0.1 N NaOH 용액을 pH 8.35~8.40이 될 때까지 적정하여 그 적정치(mL)를 초산 함량(%)으로 환산하였다. 당도는 굴절당도계(Master-M, Atago, Tokyo, Japan)를 사용하여 °Brix로 표기하였고, 가용성 고형분 함량은 105°C 상압가열건조법으로 무게를 정칭하여 백분율로 나타내었다.

갈색도 및 기계적 색도 측정

식초의 갈색도는 분광광도계(Optizen 2120UV, Meca-sys Co., Ltd., Daejeon, Korea)를 이용하여 420 nm에서 측정하였다. 기계적 색도는 표준 백판(L=97.78, a=-0.39, b=2.05)으로 보정한 색차계(CM-3600d, Konica Minolta, Osaka, Japan)를 이용하여 L*(lightness), a*(redness) 및 b*(yellowness) 값으로 나타내었다.

유기산 분석

유기산 분석을 위해 20배 희석한 시료에 대해 0.45 µm membrane filter로 여과하여 HPLC(Agilent 1260, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)로 분석하였다. Aminex HPX-87H column(7.5×300 mm, Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA, USA) 및 UV detector(214 nm)를 사용하여 이동상인 5 mM sulfuric acid를 유속 0.6 mL/min의 조건으로 분석하였다. 모든 표준물질은 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA) 제품으로 사용하였다.

총 질소(total nitrogen, TN) 및 유리아미노산 분석

식초의 총 질소 함량은 micro-Kjeldahl 법(15)을 이용하였다. 식초의 유리아미노산 분석을 위해 시료 10 mL에 ethanol 30 mL를 가한 후 실온에서 24시간 정치하고 8,000 rpm에서 15분간 원심분리 하여 단백질을 제거하였다. 상층액은 농축한 다음 pH 2.2의 lithium citrate loading buffer 10 mL로 용해하여 0.45 µm membrane filter로 여과 후 아미노산 자동분석기(L-8900, Hitachi, Tokyo, Japan)를

Table 1. Labelled description (major materials, aging periods, and acidity) and total nitrogen content in naturally-fermented commercial rice vinegars from Korea, China, and Japan

Sample ¹⁾	Labelled product description			Total nitrogen (%)
	Raw material	Aging period	Acidity (%)	
KRV1	Brown rice	More than 1 year	4.0	0.216±0.002 ^{a2)3)}
KRV2	Brown rice	More than 3 months	4.2	0.086±0.002 ^c
KRV3	Brown rice	More than 3 months	4.0~8.0	0.020±0.001 ^g
KRV4	Brown rice	More than 3 year	4.5	0.059±0.001 ^e
CRV1	Brown rice	More than 6 months	4.5	0.014±0.005 ^h
CRV2	Purple rice	More than 6 months	4.5	0.014±0.001 ^h
JRV1	Brown rice	More than 1 year	4.5	0.063±0.000 ^d
JRV2	Rice	More than 1 year	4.5	0.096±0.001 ^b
JRV3	Rice	9~12 months	4.5	0.083±0.002 ^c
JRV4	Rice	More than 1 year	4.5	0.028±0.001 ^f

¹⁾KRV (Korean rice vinegar, 1~4); CRV (Chinese rice vinegar, 1 and 2); JRV (Japanese rice vinegar, 1~4).

²⁾Mean±SD.

³⁾Values with different letters within the same column are significantly different at $P<0.05$ based on Duncan's multiple range test.

이용하여 분석하였다.

총 폴리페놀 함량 및 항산화 활성 측정

식초의 총 폴리페놀 함량은 Folin-Ciocalteu 방법(16)에 의해 시료 0.2 mL에 증류수 1.8 mL를 첨가하고 Folin-Ciocalteu's phenol reagent 0.2 mL를 혼합하여 6분간 반응 후, 7% Na₂CO₃ 2 mL를 혼합하여 750 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선은 gallic acid 용액으로 작성하였고, 시료의 총 페놀 함량은 mg gallic acid equivalents(GAE)/100 mL로 나타내었다. 식초의 항산화성은 DPPH radical (17) 및 ABTS radical 소거능(18)으로 측정하였다. DPPH radical 소거능은 시료 0.5 mL에 517 nm에서 흡광도를 1.00±0.02로 조정된 DPPH 용액 5 mL를 혼합하고 30초 후 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. ABTS cation radical 소거능 측정을 위해 7 mM ABTS와 2.45 mM potassium persulfate를 혼합 및 암소 방지하여 ABTS 양이온을 충분히 형성시킨 후 734 nm에서 흡광도 값을 0.70±0.02로 조정하였다. 시료 0.2 mL에 ABTS 용액 4 mL를 가하여 흡광도의 변화를 정확히 5분 후에 측정하였다. 표준곡선 작성에는 Trolox를 사용하였고, 시료의 항산화 활성은 mg Trolox equivalents(TE)/100 mL로 나타내었다.

통계처리

실험 결과에 대한 통계처리는 Statistical Analysis System(SAS)(19)을 이용하여 분산분석(ANOVA)을 실시하였고, Duncan's multiple range test로 *P*<0.05 수준에서 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

pH, 총산 함량, 당도, 가용성 고형분 함량 비교

한국, 중국, 일본의 시판 천연발효 쌀식초에 대한 pH, 총산 함량, 당도 및 가용성 고형분 함량의 분석 결과는 Fig. 1과 같다. 쌀식초의 pH는 2.87~3.40 범위로 제품에 따른 유의적 차이를 나타내었으나(*P*<0.05), 나라별 경향이나 특징은 확인되지 않았다(Fig. 1A). 식초의 총산 함량은 모두 제품에 표기된(Table 1) 함량 수준이었고, KRV(5.07~6.27%)가 CRV(4.67~4.84%) 및 JRV(4.64~4.84%)에 비해 유의적으로 높은 값을 나타내어(Fig. 1A) 한국 쌀식초의 신맛이 상대적으로 강할 것으로 판단되었다. 곡물식초에 대한 국가별 기준은 한국(식품공전) 4.0~29.0%, 중국(GB) 3.5% 이상, 일본(JAS) 4.2% 이상으로 한국과 일본에 비해 중국의 기준이 다소 낮았고, 10종의 시료 모두 각 나라별 산도 기준을 만족하였다. Woo 등(8)은 정치배양 현미식초와 시판 현미식초의 품질 특성 비교에서 pH와 총산 함량을 각각 2.58~3.28 및 4.51~6.39% 범위로 보고하여, 본 연구와 비슷한 결과를 보여주었다. 식초의 당도 및 가용성 고형분 함량은 Fig. 1B와 같이 3.00~11.40°Brix 및 0.47~7.59%의 범위

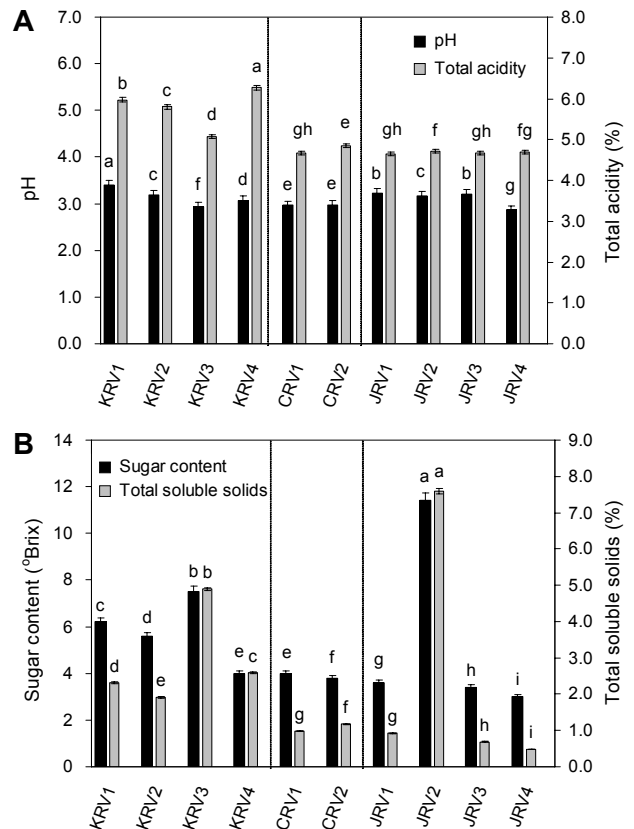


Fig. 1. Comparison of pH & total acidity (A) and sugar & total soluble solids content (B) in naturally-fermented commercial rice vinegars from Korea, China, and Japan. Values with different letters (a-i) within the same bar are significantly different at *P*<0.05 based on Duncan's multiple range test.

로 제품에 따른 유의적인 차이를 나타내었고(*P*<0.05), 전반적으로 한국 식초에서 높은 경향을 나타내었다. JAS 규격에서는 쌀식초의 가용성 고형분 함량을 1.5~8.0% 범위로 규정하고 있는데, 일본의 쌀식초 중 JRV2의 가용성 고형분 함량은 7.59%로 JAS 규격을 만족하였으나, 나머지 3종의 함량은 이 규격에 미치지 못함을 확인하였다. 국립농산물품질관리원(20)은 곡물 및 현미 식초 1 L에 대해 원료의 중량을 160 g 이상으로, 일본의 JAS(4)는 곡물 및 쌀식초 1 L에 대해 원료의 양을 40 g 이상으로 규정하고 있으며, 이와 같은 원료 사용량은 최종 식초의 당도와 가용성 고형분 함량에 영향을 미칠 것으로 사료되었다.

갈색도 및 기계적 색도 비교

시판 천연발효 쌀식초 10종의 갈색도 및 기계적 색도 결과는 Table 2와 같다. 식초의 갈색도는 제품에 따른 유의적인 차이를 나타내었고(*P*<0.05), 한국의 KRV1에서 가장 진한 값을 나타내었다. 기계적 색도는 명도(L*) 82.75~98.61, 적색도(a*) -3.49~2.21, 황색도(b*) 5.03~38.91 범위로 제품에 따른 유의적인 차이를 나타내었으나(*P*<0.05), 나라별 경향은 확인되지 않았다. 갈색도가 높은 KRV1, KRV4 및

Table 2. Comparison of brown color intensity and Hunter's color values in naturally-fermented commercial rice vinegars from Korea, China, and Japan

Sample	Brown color (O.D. 420 nm)	Hunter's color value ¹⁾		
		L*	a*	b*
KRV1	0.747±0.003 ^{a2)3)}	82.75±0.44 ^g	-0.24±0.14 ^b	38.91±0.17 ^a
KRV2	0.180±0.001 ^b	92.50±0.06 ^e	-0.71±0.01 ^c	15.25±0.02 ^f
KRV3	0.212±0.001 ^g	97.09±0.02 ^b	-2.40±0.02 ^f	13.61±0.03 ^g
KRV4	0.501±0.001 ^c	93.69±0.10 ^d	-3.49±0.01 ⁱ	23.22±0.005 ^c
CRV1	0.302±0.001 ^d	98.61±0.02 ^a	-1.09±0.03 ^d	5.03±0.03 ^j
CRV2	0.583±0.001 ^b	84.35±0.10 ^f	2.21±0.03 ^a	25.93±0.05 ^b
JRV1	0.270±0.000 ^e	96.38±0.04 ^c	-2.78±0.04 ^g	15.95±0.02 ^c
JRV2	0.246±0.001 ^f	97.03±0.07 ^b	-3.01±0.05 ^h	16.17±0.01 ^d
JRV3	0.245±0.000 ^f	97.03±0.10 ^b	-2.36±0.01 ^f	12.54±0.04 ^h
JRV4	0.122±0.000 ⁱ	98.59±0.13 ^a	-1.81±0.03 ^e	7.73±0.02 ⁱ

¹⁾L*: degree of lightness (white +100 ↔ 0 black), a*: degree of redness (red +100 ↔ 0 ↔ -80 green), b*: degree of yellowness (yellow +70 ↔ 0 ↔ -80 blue).

²⁾Mean±SD.

³⁾Values with different letters within the same column are significantly different at $P<0.05$ based on Duncan's multiple range test.

CRV2 시료에서 기계적 색도의 명도가 감소하고 황색도가 증가하는 경향을 나타내어 색도 간의 상관성을 보여주었다. 쌀식초는 원료, 배합, 발효방법, 저장/숙성의 경과에 따라 색이 달라지고(21), 숙성이 길어짐에 따라 amino carbonyl reaction에 의한 갈변현상으로 갈색의 정도가 변하게 된다(22). 이러한 식초의 색은 기호도 인자인 동시에 품질 변화의 척도가 될 수 있다.

유기산 조성 비교

시판 천연발효 쌀식초 10종의 유기산 분석 결과는 Table 3과 같다. 쌀식초에서는 총 6종의 유기산이 확인되었는데, acetic acid가 1,648~2,442 mg/100 mL로 가장 높은 비율을 차지하였고, succinic acid(19~412 mg/100 mL)와 oxalic acid(0~61 mg/100 mL)도 주요 유기산으로 확인되었다. Citric acid, tartaric acid 및 malic acid의 경우 대부분의 쌀식초에서 미량으로 검출되었고, 이는 원료에 존재하던

성분이 식초로 이행되었거나 발효 중 부산물로 생성된 것으로 추측되고 있다(23). 식초의 주성분인 acetic acid는 한국 쌀식초에서 중국 및 일본에 비해 유의적으로 높은 함량을 나타내었고, 그 결과 한국 쌀식초의 총 유기산 함량은 중국과 일본에 비해 높은 값을 나타내었다. 이는 Fig. 1의 적정산도와 일치하는 경향이였다. Succinic acid의 경우 쌀식초의 주요 유기산으로 확인되었고, 특히 KRV1 및 JRV2에서 유의적으로 높은 함량을 나타내었다. Oxalic acid는 한국과 중국의 식초에서는 미량으로 분석되었으나 일본 식초의 경우 4종 중 1종에서만 확인되었다. Tartaric acid와 malic acid의 경우 10종의 쌀식초 중 3종에서 분석되었고, citric acid의 경우 10종 중 KRV2 1종에서 분석되었다. 화학적으로 만든 합성식초와 달리 쌀이나 밀 등이 원료인 곡물식초는 제조과정에서 다양한 종류의 유기산이 생성되는 것으로 알려져 있다(11). KRV1과 JRV2의 경우 citric acid를 제외한 5종의 유기산이, KRV2의 경우 tartaric acid를 제외한 5종

Table 3. Comparison of organic acid contents (mg/100 mL) naturally-fermented commercial rice vinegars from Korea, China, and Japan

Sample	Organic acid							A/T ¹⁾
	Oxalic	Citric	Tartaric	Malic	Succinic	Acetic	Total	
KRV1	6±0 ^{e2)3)}	ND ⁴⁾	4±1 ^c	7±1 ^a	412±13 ^a	2,133±4 ^b	2,562	0.83
KRV2	61±2 ^a	91±9	ND	3±0 ^a	19±10 ^h	2,047±10 ^c	2,201	0.93
KRV3	27±2 ^b	ND	16±4 ^b	ND	133±3 ^d	1,852±3 ^d	2,029	0.91
KRV4	22±2 ^c	ND	ND	ND	23±3 ^h	2,442±3 ^a	2,908	0.98
CRV1	16±2 ^d	ND	ND	ND	110±1 ^c	1,695±4 ^f	1,821	0.93
CRV2	17±2 ^d	ND	ND	ND	79±3 ^f	1,738±10 ^e	1,834	0.95
JRV1	ND	ND	ND	ND	21±2 ^h	1,666±1 ^g	1,687	0.99
JRV2	14±0 ^d	ND	109±2 ^a	21±15 ^a	248±2 ^b	1,648±8 ^h	2,039	0.81
JRV3	ND	ND	ND	ND	168±1 ^c	1,698±4 ^f	1,866	0.91
JRV4	ND	ND	ND	ND	47±10 ^g	1,738±10 ^e	1,785	0.97

¹⁾Ratio of acetic acid compared to total organic acids.

²⁾Mean±SD.

³⁾Values with different letters within the same column are significantly different at $P<0.05$ based on Duncan's multiple range test.

⁴⁾Not detected.

의 유기산이 각각 분석되어 이들은 10종의 쌀식초 중 천연 발효식초에 가까운 유기산 조성을 보여주었다. A/T 값은 전체 유기산에 대한 acetic acid 비율이다. KRV1과 JRV2에서는 A/T 값이 각각 0.83 및 0.81을 나타내어 초산을 제외한 기타 유기산의 함량이 비교적 높음을 의미하였고, 이 두 가지 식초에서는 고유의 맛을 지닌 다양한 유기산으로 인해 식초 특유의 맛이 예측되었다. Jeong 등(21)의 보고에 따르면 식초의 유기산 종류와 함량은 제품에 따라 차이가 있으며, 이는 사용하는 발효 미생물의 종류 및 발효방법에 의한 것으로 보고하였다.

총 질소 함량 및 유리아미노산 조성 비교

시판 천연발효 쌀식초의 총 질소(TN) 분석 결과는 Table

1과 같다. 식초의 총 질소 함량은 원료 사용량, 발효 방법 등과 밀접한 관계가 있는 것으로, 품질관리의 중요지표로 활용되고 있다(8). 국내에서는 국립농산물품질관리원에서 곡물식초에 대한 총 질소 규격을 0.1% 이상으로 규정하고 있고(20), 일본의 경우 JAS에서 미곡초에 한해 총 질소 함량을 0.12% 이상으로 정하고 있다(4). 시판 천연발효 쌀식초 10종의 총 질소 함량은 0.014~0.216% 범위로 KRV1(0.216%)의 경우 유의적으로 높은 함량을 보여주었고, 이를 제외한 9종은 이상의 기준을 만족하지 않았다. Joo 등(24)은 누룩 대신 효모를 사용한 발효에서는 특정 당 분해효소만을 사용함에 따라 원료 중의 질소성분을 분해하지 못하고 여과 공정에서 현미박과 함께 걸러져 나가기 때문에 총 질소 함량이 낮아진다고 보고하였다.

Table 4. Comparison of free amino acid contents (mg/100 mL) naturally-fermented commercial rice vinegars from Korea, China, and Japan

Free amino acid	Sample					
	KRV1	KRV2	CRV1	CRV2	JRV2	JRV3
Essential amino acids						
Threonine	29.52±0.29 ¹⁾	7.79±0.01	1.06±0.05	1.97±0.19	3.19±0.11	15.50±0.11
Valine	47.04±0.87	13.33±0.37	2.96±0.06	4.18±0.11	7.33±0.38	21.57±0.19
Methionine	22.00±1.26	4.09±1.47	1.10±0.07	2.26±0.09	3.90±0.15	4.60±1.12
Isoleucine	31.42±0.73	8.92±0.85	2.35±0.15	3.05±0.19	5.66±0.60	16.75±0.56
Leucine	71.73±0.30	15.23±0.76	3.28±0.14	6.62±0.17	11.48±0.51	25.39±0.05
Phenylalanine	44.46±2.39	3.91±0.34	3.82±0.20	5.22±0.26	9.45±1.82	8.36±0.01
Lysine	16.93±0.03	22.32±0.06	1.85±0.03	1.24±0.01	3.13±0.01	28.92±0.19
Subtotal	263.11	75.59	16.41	24.55	44.14	121.09
Nonessential amino acids						
Aspartic acid	20.11±0.11	9.99±0.03	3.61±0.05	8.92±0.02	4.34±0.48	23.01±0.21
Serine	29.97±0.38	6.31±0.02	0.69±0.03	1.85±0.01	4.80±0.13	17.01±0.09
Glutamic acid	45.34±0.59	25.79±0.01	3.67±0.12	3.87±0.03	8.22±0.06	17.27±0.17
Glycine	31.87±0.28	11.36±0.04	1.11±0.02	1.87±0.01	3.76±0.15	19.42±0.01
Alanine	98.29±0.81	31.45±0.08	3.75±0.00	4.95±0.04	8.23±0.31	43.30±0.01
Cysteine	—	1.49±0.64	1.85±0.09	1.34±0.01	—	3.14±1.03
Tyrosine	41.25±1.35	7.54±0.88	2.22±0.21	5.50±0.36	7.92±1.21	15.29±0.17
Proline	46.21±0.29	17.18±0.03	1.95±0.08	3.33±0.21	6.29±0.24	28.99±0.13
Subtotal	313.04	111.11	18.85	31.64	43.57	167.43
Amino acid derivative						
Phosphoserine	—	—	—	—	2.61±0.02	—
Phosphoethanolamine	1.31±0.01	—	1.49±0.02	1.37±0.00	—	—
Sarcosine	3.28±0.08	—	—	—	—	1.00±0.06
α-Aminoadipic acid	4.83±0.00	1.97±0.15	0.31±0.01	0.63±0.05	1.24±0.94	1.31±0.07
Citrulline	—	1.02±0.07	—	—	0.68±0.54	—
α-Aminobutyric acid	2.31±0.43	0.97±0.12	0.18±0.00	0.18±0.01	0.22±0.32	0.29±0.04
Cystathionine	—	—	1.57±0.15	—	—	—
β-Alanine	2.71±1.01	2.39±0.16	4.61±0.01	1.53±0.16	2.76±0.69	2.38±0.04
β-Aminoisobutyric acid	5.79±4.21	3.65±0.17	2.32±0.10	1.15±0.01	4.14±2.87	2.07±0.07
γ-Aminobutyric acid	21.01±1.72	2.28±0.03	1.36±0.01	2.53±0.14	3.93±2.22	6.56±0.05
Ethanolamine	—	1.53±0.06	0.66±0.04	0.75±0.19	1.89±1.89	0.83±0.37
Ammonia	13.21±1.20	4.77±0.32	1.87±0.00	4.08±0.06	2.26±0.44	7.61±0.33
1-Methylhistidine	47.29±0.06	10.13±0.02	1.31±0.02	6.58±0.06	7.71±0.10	23.24±0.22
3-Methylhistidine	15.12±0.06	6.10±0.04	0.09±0.01	0.80±0.05	1.25±0.01	8.13±0.05
Hydroxyproline	—	0.20±0.29	0.19±0.27	—	—	—
Subtotal	117.49	35.03	15.98	19.60	28.67	53.43
Total	693.63	221.73	51.24	75.78	116.38	341.95

¹⁾Mean±SD.

총 질소 결과를 바탕으로 TN 값이 우수한 한국산(KRV1, KRV2), 중국산(CRV1, CRV2), 일본산(JRV2, JRV3) 쌀식초를 2종씩 선정하여 유리아미노산 함량을 분석하였다 (Table 4). 쌀식초의 경우 필수 아미노산으로 valine, leucine, phenylalanine 등을 포함한 7종이, 비필수 아미노산으로 glutamic acid, alanine, proline 등을 포함한 8종이 검출되었고, 아미노산 유도체 15종이 검출되어 총 30종의 유리아미노산이 51.24~693.63 mg/100 mL 범위로 분석되었다. 쌀식초의 대표적인 아미노산은 한국산의 경우 alanine, 중국산의 경우 phenylalanine과 aspartic acid, 일본산의 경우 leucine과 alanine이 각각 확인되었고, 이는 쌀의 함량이나 식초 제조에 사용한 초산균의 종류, 발효조건 등의 차이로 사료되었다. 식초의 원료인 쌀의 영양성분은 품종, 재배지역 등에 따라 차이가 있으며(25), 도정 상태에 따른 차이도 보고된 바 있다(26). 한국산 KRV1은 24종의 아미노산이 694 mg/100 mL 수준으로 확인되어 6종의 쌀식초 중 가장 높은 함량을 나타내었고, 일본산 JRV3는 25종의 아미노산이 342 mg/100 mL로 확인되어 KRV1에 이어 높은 함량을 나타내었다. 중국산 CRV1 및 CRV2는 한국산과 일본산에 비해 낮은 함량으로 분석되었다. 한편 쌀의 배아에는 각종 필수 아미노산과 생리활성물질이 많이 함유되어 있는데, 그중 γ -aminobutyric acid(GABA)는 뇌세포를 구성하는 성분으로 두뇌활동을 활발하게 하고 집중력과 기억력을 높이는 것으로 알려져 있다(27). 쌀식초의 GABA 함량은 1.36~21.01 mg/100 mL의 범위로 KRV1에서 가장 높은 함량을 나타내었다.

총 폴리페놀 함량 및 항산화 활성 비교

총 폴리페놀 분석은 생체 중 지질, 단백질, 핵산 등의 산화를 방지할 수 있는 phenolics, flavonoids, tannins 및 proanthocyanidin 성분의 함량을 측정하는 방법이다(28). 천연 발효 쌀식초 10종에 대한 총 폴리페놀 분석 결과는 Fig. 2A와 같이 14.45~85.81 mg GAE/100 mL 수준으로 확인되었고, KRV1 및 KRV2에서 유의적으로 높은 함량을 나타내었다($P < 0.05$). 항산화 활성은 자유라디칼에 전자를 공여하여 산화를 억제하는 능력을 측정하는 방법(29)으로 DPPH 및 ABTS 라디칼 소거 활성은 각각 0.10~6.39 및 0.96~23.03 mg TE/100 mL의 범위로 측정되었고, DPPH에 비해 ABTS 활성이 높게 나타났다(Fig. 2B). 이는 Wang 등(30)의 결과와 같이 자유라디칼인 DPPH와 양이온라디칼인 ABTS에 결합하는 페놀 종류에 따른 차이로 사료되었다. 항산화 활성은 총 폴리페놀 함량에서와 같이 KRV1 및 KRV2에서 유의적으로 높은 값을 나타내었고($P < 0.05$), CRV2도 높은 활성을 보여주었다. 천연발효 쌀식초의 항산화 활성은 원료의 종류, 함량, 발효방법 및 숙성 여부에 따라 차이를 나타내었으며, 현미를 사용하여 1년 이상 정치발효 한 KRV1에서 높은 폴리페놀 함량 및 항산화 활성을 확인할 수 있었다. Shimoji 등(31)은 현미식초에서 얻은 dihydroferulic acid와 dihy-

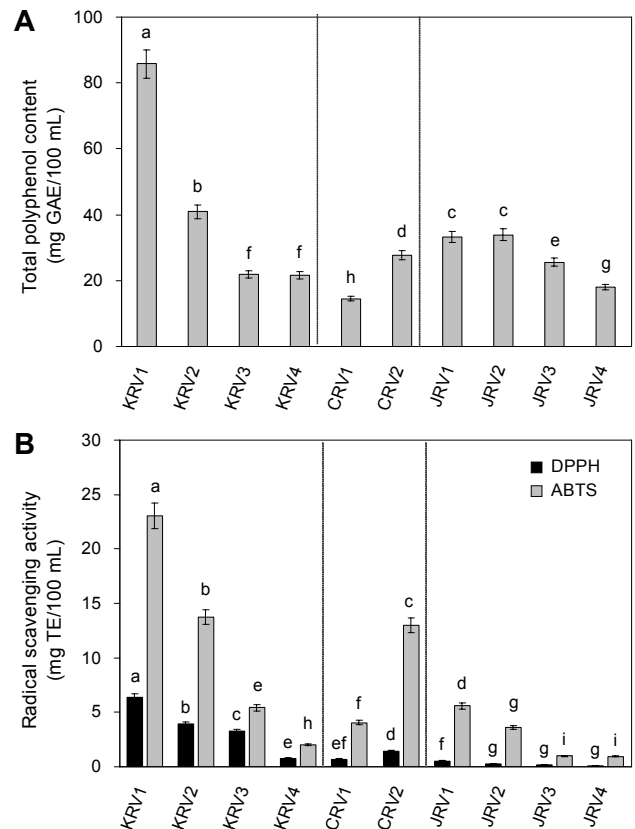


Fig. 2. Comparison of total polyphenol content (A) and DPPH & ABTS radical scavenging activity (B) in naturally-fermented commercial rice vinegars from Korea, China, and Japan. Values with different letters (a-i) within the same bar are significantly different at $P < 0.05$ based on Duncan's multiple range test.

drosinapic acid가 항산화 활성의 주요 성분이라 보고하여, 이에 대한 추가 연구가 필요한 것으로 사료되었다.

요 약

쌀식초(rice vinegar, RV)는 쌀, 찹쌀, 현미 등을 주원료로 발효되며, 쌀을 주식으로 하는 아시아 지역에서 조미료로 이용되어 왔다. 본 연구에서는 한국산(KRV1~4), 중국산(CRV1~2), 일본산(JRV1~4) 시판 천연발효 쌀식초 10종을 구입하여 이들의 품질을 비교하였다. 식초의 적정산도에 대한 나라별 기준은 한국(식품공전) 4~29%, 중국(GB) 3.5% 이상, 일본(JAS) 4.2% 이상으로 10종의 시료는 모두 이 기준을 만족하였고, KRV(5.07~6.27%)가 CRV(4.67~4.84%) 및 JRV(4.64~4.84%)에 비해 유의적으로 높은 값을 나타내었다. 쌀식초의 주요 유기산으로 acetic acid와 succinic acid를 포함한 6종이 분석되었고 유리아미노산으로 30종이 분석되었으며, 한국산의 경우 alanine, 중국산의 경우 phenylalanine과 aspartic acid, 일본산의 경우 leucine과 alanine이 주요 성분으로 확인되었다. 한편 생리활성물질인 γ -aminobutyric acid는 KRV1에서 유의적으로 높게

분석되었다. 총 폴리페놀은 KRV1에서 가장 높은 함량을 나타내었고, 이 시료의 DPPH 및 ABTS 라디칼 소거 활성 또한 유의적으로 높게 확인되었다. 천연발효 쌀식초의 이화학적 품질은 원료의 종류 및 함량, 발효방법, 숙성 여부에 따라 차이를 나타내었고, 현미를 사용하여 1년 이상 정치발효 한 KRV1에서 가장 높은 아미노산 함량 및 항산화 활성이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 고부가가치식품기술개발사업(과제번호: 314072-03-1-SB010)의 지원에 의한 연구 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Ministry of Food and Drug Safety. 2010. *Korea Food Standard Code*. Cheongju, Korea. p 5-21-1.
2. Ministry of Food and Drug Safety. 2013. *Production of Food and Food Additives*. Cheongju, Korea. p 86,125.
3. GB. 2010. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Beijing, China. <http://www.jnfda.gov.cn/module/download/downloadfile.jsp?classid=0&filename=1503181645093734012.pdf> (accessed Sep 2015).
4. JAS. 2014. Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Tokyo, Japan. http://www.maff.go.jp/j/jas/jas_kikaku/pdf/kikaku_jozosu_140212_3.pdf (accessed Sep 2015).
5. Ha YD, Kim KS. 2000. Civilization history of vinegar. *Food Industry and Nutrition* 5(1): 1-6.
6. Kwon SH, Jeong EJ, Lee GD, Jeong YJ. 2000. Preparation method of fruit vinegars by two stage fermentation and beverage including vinegar. *Food Industry and Nutrition* 5(1): 18-24.
7. 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.
8. Woo SM, Jo YJ, Lee SW, Kwon JH, Yeo SH, Jeong YJ. 2012. Quality comparison of static-culture and commercial brown rice vinegars. *Korean J Food Preserv* 19: 301-307.
9. Kim SD, Jang KS, Kim MK. 1994. Fermentation of apple vinegar in the farmhouse. *J East Asian Soc Dietary Life* 4: 75-86.
10. Jang OY, Joo KH, Lee JH, Baik CG. 2003. Growth characteristics and production of cellulose of microorganisms in static culture vinegar. *Korean J Food Sci Technol* 35: 1150-1154.
11. Baek CH, Jeong DH, Baek SY, Choi JH, Park HY, Choi HS, Jeong ST, Kim JH, Jeong YJ, Kwon JH, Yeo SH. 2013. Quality characteristics of farm-made brown rice vinegar via traditional static fermentation. *Korean J Food Preserv* 20: 564-572.
12. Kim GR, Yoon SR, Lee SW, Jeong MS, Kwak JY, Jeong YJ, Yeo SH, Kwon JH. 2011. Analysis of the free amino acids and volatile-flavor compounds in the commercial brown-rice vinegar prepared via static acetic-acid fermentation. *Korean J Food Preserv* 18: 803-810.
13. 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.
14. 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.
15. Miller L, Houghton JA. 1945. The micro-Kjeldahl determination of the nitrogen content of amino acids and proteins. *J Biol Chem* 159: 373-383.
16. Singleton VL, Rossi Jr JA. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am J Enol Vitic* 16: 144-158.
17. Blios MS. 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature* 181: 1199-1200.
18. Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic Biol Med* 26: 1231-1237.
19. SAS. 2014. SAS User's Guide. version 9.4. Statistical Analysis System Institute, Cary, NC, USA.
20. Traditional Food Quality Certification. 2010. National Agricultural Products Quality Management Service, Gimcheon, Korea. <https://www.naqs.go.kr/multiboard/board/filedown.naqs?service=Y&filegroupid=1420619990&filename=T054.hwp> (accessed Sep 2015).
21. 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 Postharvest Sci Technol* 5: 374-379.
22. Shim GS. 1984. Metabolism and health of vinegar. *Food Science and Industry* 17(1): 51-59.
23. Lee YC, Jang OY, Kim HW, Choi CU, Yoon SK. 1999. Physicochemical characteristics of traditional vinegars in Andong province. *Korean J Dietary Culture* 14: 17-20.
24. 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 Preserv* 16: 33-39.
25. Park JH, Nam SH, Kim YO, Kwon OD, An KN. 2010. Comparison of quality, physicochemical and functional property between organic and conventional rice. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 39: 725-730.
26. Ha TY. 2002. Nutritional and functional properties of rice. Proceedings of the Korean Society of Postharvest Science and Technology of Agricultural Products Conference. Daegu, Korea. p 65-68.
27. Mody I, De Koninck Y, Otis TS, Soltesz I. 1994. Bridging the cleft at GABA synapses in the brain. *Trends Neurosci* 17: 517-525.
28. Saeed N, Khan MR, Shabbir M. 2012. Antioxidant activity, total phenolic and total flavonoid contents of whole plant extracts *Torilis leptophylla* L. *BMC Complement Altern Med* 12: 221.
29. Deby C, Goutier R. 1990. New perspectives on the biochemistry of superoxide anion and the efficiency of superoxide dismutases. *Biochem Pharmacol* 39: 399-405.
30. Wang M, Li J, Rangarajan M, Shao Y, LaVoie EJ, Huang TC, Ho CT. 1998. Antioxidative phenolic compounds from sage (*Salvia officinalis*). *J Agric Food Chem* 46: 4869-4873.
31. Shimoji Y, Tamura Y, Nakamura Y, Nanda K, Nishidai S, Nishikawa Y, Ishihara N, Uenakai K, Ohigashi H. 2002. Isolation and identification of DPPH radical scavenging compounds in Kurosu (Japanese unpolished rice vinegar). *J Agric Food Chem* 50: 6501-6503.