

곡물 종류를 달리하여 제조한 누룽지의 품질 특성, 아크릴아마이드 함량 및 항산화 활성

황은선^{1,*} · 문소진¹

¹한경대학교 웰니스산업융합학부 식품영양학 전공

Quality characteristics, acrylamide content, and antioxidant activities of *Nurungji* prepared using different grains

Eun-Sun Hwang^{1,*} and So Jin Moon¹

¹School of Wellness Industry Convergence, Food & Nutrition, Hankyong National University

Abstract We determined the quality characteristics, acrylamide concentration, and antioxidant activity of *Nurungji* prepared using white rice, brown rice, gamma-aminobutyric acid (GABA) brown rice, oats, and barley. The moisture content of *Nurungji* prepared using white rice was the lowest (1.48%) and the highest (6.53%) was obtained in barley *Nurungji*. The brightness (L*) of white rice *Nurungji* was the highest, whereas that of GABA brown rice *Nurungji* was the lowest. The acrylamide concentration was the lowest (37.24 µg/g) in white rice *Nurungji* and the highest (255.50 µg/g) in oats *Nurungji*. The levels of total polyphenol and total flavonoid were the lowest in white rice *Nurungji* and high in oats and GABA brown rice *Nurungji*. The antioxidant activity was higher in *Nurungji* prepared using oats, GABA brown rice, brown rice, and barley than that using white rice. It is necessary to select an appropriate grain when preparing *Nurungji* by considering the amount of acrylamide produced.

Keywords: *Nurungji*, white rice, brown rice, oats, acrylamide

서 론

누룽지는 밥을 짓고 난 후 수분이 증발하여 솥 바닥에 눌러 붙어 형성된 것으로 우리나라의 대표적인 전통 간식 중 하나이다(Lee, 1985). 누룽지를 물과 함께 끓이면 부드럽고 소화가 잘되기 때문에 간편한 식사 대용으로 널리 이용하고 있다(Lee 2018; Kim과 Cho, 2020). 누룽지는 열량과 염분이 낮은 건강식이라는 이미지가 강하여 국내 소비뿐 아니라, 인스턴트 누룽지 스프, 차, 과자 등으로 개발되어 일본, 중국, 미국 등지로 수출되고 있으며(Korea Agro-Fisheries & Food Trade Corporation, 2018), 백미뿐 아니라, 현미, 보리, 귀리 등 다양한 잡곡을 이용한 누룽지도 출시되고 있다. 현미나 가바현미는 도정한 백미에 비해 섬유소, 단백질, 지방, 비타민 B군이 풍부하고 polyphenol, γ -oryzanol, gamma-aminobutyric acid (GABA)와 같은 생리활성 물질이 풍부하다(Ko 등, 2011; Patil과 Khan, 2011). 보리와 귀리에는 필수아미노산인 나이아신과 비타민 B₁, B₂, 엽산, 철분 등이 풍부하고, 수용성 식이섬유인 베타글루칸을 함유하고 있어 혈중 콜레스테롤과 혈당을 낮추는 기능이 있어 식품학적인 가치가 매우 크다(Choe

와 Youn, 2005; Lee 등, 2016a; Wang 등, 2017; Higa 등, 2019).

누룽지는 고온에 가열하여 제조하는 대표적인 식품으로 제조 과정을 거치면서 표면의 색이 갈색으로 변하는 마이야르 반응(Maillard reaction)을 거치게 된다(Hwang 등, 2020). 마이야르 반응은 비효소적 갈변 반응으로 탄수화물이 많은 식품을 160°C 이상 고온에서 가열하는 과정 중 식품 성분에 함유된 아미노기, 특히 자유 아미노기가 환원당과 만나서 식품의 색깔, 향, 맛에 영향을 주는 멜라노이딘을 형성한다(Starowicz와 Zielinski, 2019). 일부 연구에서는 마이야르 반응에서 만들어진 물질이 항산화, 항암 및 항돌연변이 활성을 갖는 것으로 보고되고 있다(Sun 등, 2004; Iriondo-DeHond 등, 2020). 또한, 식품 가공 중에 만들어진 갈변 반응에 의해 생성된 물질들이 식품의 산화에 대한 안정성을 증가시키고, 식품 성분을 산화와 미생물의 오염으로부터 보호하는 것으로 알려져 있다(Sun 등 2004; Iriondo-DeHond 등, 2020). 따라서 이들 갈변 물질을 잘 활용한다면 세포의 노화나 암의 진행 과정 및 심혈관계 질환 예방 등 긍정적인 측면으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다(Slaughter, 1999; Iriondo-DeHond 등, 2020).

한편, 마이야르 반응 중에 일부 식품들에서는 아크릴아마이드가 형성되는 것으로 알려져 있다(Stadler 등, 2002; Zyzak 등, 2003). 아크릴아마이드는 흰색의 냄새가 없는 수용성 결정성 지닌 물질로 강력한 신경독을 지니고 있으며, 피부, 흡입 및 위장관을 통해 쉽게 흡수될 수 있다(Friedman, 2003; Shipp 등, 2006; Kim 등, 2017). 다양한 동물실험을 통해 아크릴아마이드의 발암성이 입증되어 세계보건기구의 암 연구기관인 IARC (International Agency for Research on Cancer)에서는 아크릴아마이드를 인간에게 발암 가능성이 있는 Group 2A 물질로 분류하고 있다(IARC,

*Corresponding author: Eun-Sun Hwang, School of Wellness Industry Convergence, Food & Nutrition, Hankyong National University, Gyeonggi 17579 Korea
Tel: +82-31-670-5182
Fax: +82-31-670-5189
E-mail: ehwang@hknu.ac.kr
Received February 12, 2021; revised March 24, 2021;
accepted March 24, 2021

1994). 시판되는 식품들을 조사한 결과, 감자칩, 감자 함유 스낵, 채소칩, 커피 대용품, 비스킷 등에서 아크릴아마이드 함량이 높은 것으로 보고되고 있다(EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), 2015).

누룽지는 건강식으로 인식되고 있지만, 탄수화물이 많은 쌀과 곡류를 고온에서 가열하여 제조하므로 마이야르 반응에 의해 갈변이 나타나고, 아크릴아마이드를 포함한 다양한 갈변 반응의 생성물들이 만들어질 수 있다. 현재까지 진행된 연구들을 보면, 다양한 곡류로 제조한 누룽지의 항산화 활성과 아크릴아마이드 생성에 관해서는 보고된 바가 없다. 본 연구에서는 백미, 현미, 가바현미, 귀리 및 보리를 이용하여 누룽지를 제조하고, 각기 다른 곡류로 제조한 누룽지의 품질 특성, 아크릴아마이드 생성량과 항산화 활성을 평가하였다.

재료 및 방법

실험재료

누룽지 제조에 사용한 백미, 현미, 가바현미, 귀리, 보리는 2020년에 생산된 것을 현대농산(Namyangju, Korea)에서 구입하여 사용하였다. 아크릴아마이드 표준물질, 아크릴아마이드 내부표준물질(¹³C₃-acrylamide), 폴린-데니스 시약(Folin-Deinis' reagent), 2,2'-azino bis(3-ethylbenzothiazoline)-6-sulfonic acid diammonium salt (ABTS), 폼산(formic acid), 갈산(gallic acid), 초산(acetic acid), 카테킨(catechin)은 Sigma-Aldrich Chemical Co. (St Louis, MO, USA)에서, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)는 Cayman chemical (Ann Arbor, MI, USA)에서 구입하였다. 아크릴아마이드 분석을 위한 물, 메탄올, 아세토나이트릴은 HPLC grade (J.T Baker, Phillipsburg, NJ, USA)를 사용하였고, 아크릴아마이드 정제 컬럼인 Oasis HLB SPE 카트리지(C₁₈, 200 mg, 6 mL)는 Waters (Waters Corporation, Milford, MA, USA)에서, Bond Elut-AccuCAT SPE 카트리지(C₈, 200 mg, 3 mL)는 Agilent (Agilent Technologies, Memphis, TN, USA)에서 구입하였다. 그 외 시약들은 분석용 등급을 사용하였다.

누룽지 제조

백미, 현미, 가바현미, 귀리 및 보리를 각각 200 g씩 취하여 3회 세척한 후에 백미는 30분 동안 물에 불리고, 현미, 가바현미, 귀리 및 보리는 2시간 동안 불린 후에 10분간 체에 받쳐 물기를 제거하였다. 물기를 제거한 각각의 곡류를 전기압력밥솥(CRP-DHXB0610FS, Cuckoo, Yangsan, Korea)에 넣고 물 200 mL을 첨가하여 밥을 지어 실온에서 90분 동안 식혀 누룽지 제조에 사용하였다. 제조사의 가이드라인에 맞추어 7분 동안 예열시킨 누룽지 제조기(BE-7800, Bethelcook, Hwaseong, Korea)의 성형틀 위에 식힌 밥을 20 g씩 정량하여 올려놓고 5분 동안 가열하여 누룽지

를 제조하였다(Fig. 1). 열기를 식힌 누룽지는 분석 항목별로 나누어 -20°C 냉동실에서 저장하면서 실험에 사용하였다.

일반성분 분석

곡류의 종류를 달리하여 제조한 누룽지의 일반성분 함량은 AOAC (1995)법에 따라 분석하였다. 수분 함량은 상압가열건조법에 따라 105°C 드라이오븐(PVO-450, EYELA, Tokyo, Japan)에서 측정하였고, 조회분은 직접회화법에 따라 550°C 회화로(Kukjeng, Seoul, Korea)에서 측정하였다. 조단백질은 semimicro-Kjeldahl법에 따라 단백질 분석기(Kjeltec 2400 AUT, Foss Tecator, Eden Prairie, MN, USA)로 측정하여 나타내었다.

가용성 고형물 및 pH 측정

누룽지의 pH 및 당도를 측정하기 위하여 시료를 믹서(KHC-1000, Kitchenart, Seoul, Korea)에 넣고 곱게 마쇄한 후 30 메시(mesh) 체에 내려 분말로 만들었다. 분쇄된 시료 3 g에 증류수 27 mL를 넣고 vortex mixer로 혼합 후 9,000 rpm에서 10분간 원심분리(Mega17R, Hanil, Seoul, Korea)하여 상등액을 취하였다. pH는 상등액을 pH meter (GMK-875, Mettler Toledo, Greifensee, Switzerland)로 3회 반복 측정 후 평균값으로 나타내었으며, 당도는 상등액을 당도계(PR-201, Atago, Tokyo, Japan)로 3회 반복 측정 후 평균값으로 나타내었다.

색도 측정

누룽지의 색도는 색차계(Chrome Meter CR-300, Minolta, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 누룽지를 균일한 크기로 분쇄한 후에 명도(L*, lightness), 적색도(a*, redness) 및 황색도(b*, yellowness)를 3회 반복하여 측정하였다.

아크릴아마이드 함량 분석

누룽지에 함유된 아크릴아마이드는 FDA분석법(FDA, 2003)을 변형하여 측정하였다. 믹서에 넣고 곱게 마쇄한 후 30 메시(mesh) 체에 내려 분말로 만든 누룽지 1 g에 내부 표준용액 1 mL과 물 9 mL을 넣어 Shaking incubator (BF-60SIR-1, BioFree, Seoul, Korea)에서 300 rpm으로 25분 동안 아크릴아마이드를 추출하고 35,000 rpm으로 30분 동안 원심분리(Mega17R, Hanil, Seoul, Korea) 하였다. 원심분리 후 상등액을 깨끗한 튜브에 넣어 35,000 rpm으로 30분간 다시 원심분리하여 상등액을 취하였다. Oasis HLB SPE 카트리지를 메탄올 3.5 mL와 물 3.5 mL로 활성화시킨 후에 원심분리하여 얻은 상등액 1.5 mL을 넣고, 물 0.5 mL을 첨가하여 흘려버리고, 다시 물 1.5 mL을 넣어 용출된 용액을 깨끗한 튜브에 모았다. Bond Elut-AccuCAT SPE 카트리지는 메탄올 2.5 mL와 물 2.5 mL로 활성화시킨 후에 Oasis HLB SPE 카트리지를 통과한 용액 1.5 mL을 넣고 처음 0.5 mL은 흘려버리고 이

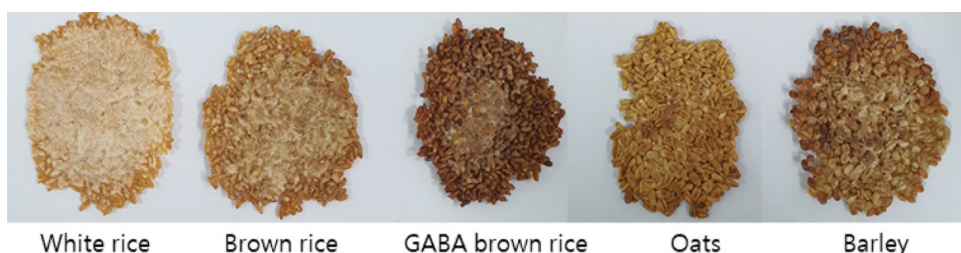


Fig. 1. Images of Nurungji made with various grains.

후 얻어진 1 mL을 깨끗한 튜브에 받아 아크릴아마이드 분석에 사용하였다. 아크릴아마이드는 Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC/MS)-2020 (Shimadzu, Kyoto, Japan)와 Nexera XR (Shimadzu, Kyoto, Japan)와 C₁₈ INNO Column (5 µm, 2.0×250 mm, Young Jin Biochrom Co., Ltd, Seongnam, Korea)으로 분석하였고, 0.1% acetic acid (v/v)와 0.5% formic acid (v/v)가 포함된 수용액을 이동상으로 하였고, 20 µL의 시료를 주입하여 0.2 mL/min의 유속으로 분리하였다. MS/MS 이온화 모드는 HESI⁺로 하였고, 이온 모니터링은 acrylamide는 72 m/z >55 m/z를 13C₃-acrylamides는 75 m/z >58 m/z으로 확인하였다.

총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량

곡류의 종류를 달리하여 제조한 누룽지의 총 폴리페놀 및 플라보노이드 함량은 누룽지 추출물을 만들어 측정하였다. 가루로 만든 누룽지 3g에 95% 에탄올 12 mL를 넣고 vortex mixer로 3분간 균질하게 혼합한 후 1,360×g에서 10분간 원심분리하여 상등액을 취하여 누룽지 추출액으로 하였다. 총 폴리페놀을 측정은 누룽지 추출액 0.2 mL와 10% 2 N Folin 시약 0.4 mL를 혼합하여 3분 동안 실온에서 반응시킨 후 10% Na₂CO₃ 0.8 mL를 첨가하여 암소에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후, microplate reader (Infinite M200 Pro, Tecan Group Ltd. San Jose, CA, USA)를 이용하여 750 nm에서 흡광도를 측정하였다. 누룽지에 함유된 총 폴리페놀 함량은 gallic acid (0-200 µg/mL) 표준곡선을 이용하여 시료 g당 gallic acid equivalent (GAE)로 나타내었다.

총 플라보노이드 측정은 누룽지 추출액 0.1 mL에 증류수 0.5 mL와 5% sodium nitrite 30 µL를 첨가하여 6분 동안 실온에서 반응시킨 후, 10% AlCl₃·6H₂O 60 µL를 첨가하여 6분 동안 실온에서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 1 M NaOH 0.2 mL를 첨가하여 혼합한 후 microplate reader를 이용하여 510 nm에서 흡광도를 측정하였다. 누룽지에 함유된 총 플라보노이드 함량은 quercetin (0-400 µg/mL)의 표준곡선을 통하여 시료 g당 quercetin equivalent (QE)로 나타내었다.

항산화 활성 측정

가열시간을 달리하여 제조한 누룽지의 항산화 활성은 DPPH 및 ABTS 라디칼 소거활성으로 측정하였다(Cheung 등, 2003; Re 등, 1999). 누룽지 추출물의 DPPH 라디칼 소거능은 누룽지 추출액 192 µL와 95% 에탄올에 녹인 50 µM DPPH 용액 768 µL를 혼합하여 암소에서 30분 동안 반응시킨 후 microplate reader (Infinite M200 Pro, Tecan Group Ltd. San Jose, CA, USA)를 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하였다.

누룽지 추출물의 ABTS 라디칼 소거능 측정 전에 7.0 mM 농도의 ABTS시약과 2.45 mM 농도의 potassium persulfate를 2:1의 비율로 혼합 후 암소에서 24시간 반응시켜 ABTS 양이온을 형성시

킨 다음 734 nm에서 흡광도 값이 0.70±0.03이 될 때까지 에탄올로 희석하여 사용하였다. 누룽지 추출액 50 µL와 흡광도를 맞춘 ABTS 용액 950 µL를 혼합하여 암소에서 10분 동안 반응시킨 후 microplate reader를 이용하여 734 nm에서 흡광도를 측정하였다.

환원력은 누룽지 추출액 0.5 mL에 20 mM 인산 완충액(pH 6.6) 0.5 mL과 1%의 potassium ferricyanide 0.5 mL을 순서대로 첨가한 후 50°C로 맞춰진 항온수조에서 20분간 반응시켰다. 반응액에 10% trichloroacetic acid 용액을 1 mL 넣어 혼합한 후에 1,360×g에서 15분간 원심분리하여 상등액을 얻었다. 상등액 1 mL에 증류수 및 ferric chloride를 각각 1 mL씩 가하여 혼합한 후 720 nm에서 측정하여 얻은 흡광도 값을 환원력으로 나타냈다.

통계분석

실험결과에 대한 통계처리는 R-Studio (Version 3.6, B Corp., Boston, MA, USA)를 이용하여 평균과 표준편차로 나타내었고, 각 처리군 간의 유의성에 대한 검증은 분산분석(ANOVA)을 이용하여 유의성을 확인한 후, p<0.05 수준에서 Duncan's multiple test를 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

누룽지의 일반성분 측정

곡류의 종류를 달리하여 제조한 누룽지의 일반성분 분석결과는 Table 1과 같다. 백미로 제조한 누룽지의 수분 함량은 1.48%로 가장 낮았고, 보리로 제조한 누룽지의 수분 함량은 6.53%로 가장 높게 나타났다. 곡류 별로 실제 취반 조건을 적용하여 밥을 지은 후, 동일한 시간 및 온도 조건에서 제조한 누룽지의 수분 함량은 제조 원료에 따라 달랐으며, 보리>가바현미>현미>귀리>백미의 순으로 수분 함량이 많은 것으로 나타났다. 곡류의 수분흡수율은 도정도, 표면적, 배유 세포구조, 세포 내 전분 입자의 조밀도와 형태, 전분의 분자구조 등에 의해 영향을 받는다(Kim 등, 1984; Song 등, 1988).

누룽지에 함유된 조단백질은 1.12-1.92%로 곡류의 종류에 따라 차이를 보였고, 백미와 현미로 만든 누룽지에서 조단백질 함량이 낮았고, 가바현미, 귀리 및 보리로 만든 누룽지에서는 상대적으로 높게 나타났다. 조지방은 0.23-4.60%로 곡류에 따라 큰 차이를 보였고, 백미와 보리로 만든 누룽지에서는 조지방이 적게 검출된 반면, 귀리로 만든 누룽지에서는 다른 곡류에 비해 조지방 함량이 높게 나타났다. 누룽지의 조회분 함량은 0.42-1.61%로 곡류의 종류에 따라 다르게 나타났으며, 백미가 0.42%로 가장 낮았고, 귀리와 가바현미, 현미에서는 회분함량이 높게 나타났다. 누룽지에 함유된 일반성분은 누룽지 제조에 사용된 원료에 따라 달라지는데, 귀리는 다른 곡류에 비해 지방, 단백질, 무기질이 풍부하고 특히, 필수 지방산 함량이 높고, 백미에 부족한 라이신이 많이 함유되어 있

Table 1. Proximate analysis of Nurungji made with various grains

Sample	Moisture	Ash	Crude protein	Crude fat
White rice	1.48±0.02 ^c	0.42±0.01 ^d	1.12±0.00 ^d	0.23±0.01 ^c
Brown rice	4.17±0.55 ^c	1.46±0.01 ^b	1.19±0.03 ^d	1.08±0.06 ^b
GABA brown rice	5.22±0.27 ^b	1.47±0.06 ^b	1.44±0.04 ^c	1.13±0.18 ^b
Oat	2.33±0.10 ^d	1.61±0.03 ^a	1.71±0.13 ^b	4.60±0.16 ^a
Barley	6.53±0.35 ^a	0.82±0.01 ^c	1.92±0.07 ^a	0.27±0.00 ^c

Data were the mean±SD of triplicate experiment.

^{a-c}Means with the same superscript within the same column are not significantly different at p<0.05.

Table 2. Sugar contents, pH of Nurungji made with various grains

Sample	Sugar contents (^a Brix)	pH
White rice	1.6±0.0 ^b	6.63±0.04 ^a
Brown rice	1.5±0.0 ^c	6.50±0.01 ^b
GABA brown rice	1.6±0.0 ^b	6.48±0.02 ^b
Oat	1.6±0.0 ^b	6.26±0.01 ^c
Barley	1.9±0.0 ^a	5.38±0.02 ^d

Data were the mean±SD of triplicate experiment.

^{a-d}Means with the same superscript within the same column are not significantly different at $p < 0.05$.

므로(Lee 등, 2016a), 귀리로 제조한 누룽지의 지방, 단백질, 무기질 함량이 다른 곡류를 원료로 제조한 누룽지에 비해 높은 것으로 판단된다. Kim 등(2004)의 연구에 따르면, 쌀의 도정도가 증가할수록 지방과 회분의 함량이 크게 감소하였으나, 단백질 함량에는 변화가 크지 않은 것으로 보고하고 있다. 이 결과와 유사하게 본 연구에서도 현미 누룽지는 백미 누룽지에 비해 지방과 회분 함량이 높았으나, 단백질 함량에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

누룽지의 가용성 고형분 및 pH 측정

곡류의 종류를 달리하여 제조한 누룽지 용출액 중의 가용성 고형분과 pH 측정 결과는 Table 2와 같다. 보리 누룽지의 가용성 고형분이 1.90°Brix로 가장 높았고, 현미 누룽지의 가용성 고형분이 1.50°Brix로 가장 낮았다. 백미, 가바현미 및 귀리로 제조한 누룽지의 가용성 고형분은 모두 1.60°Brix로 차이를 보이지 않았다. 누룽지의 가용성 고형분은 곡물의 종류, 가열시간, 가열온도에 따라 차이가 있고, 일반적으로 고온에서 장시간 가열하면 그 함량이 증가하는 것으로 알려져 있다(Park과 Oh, 1997; Hwang 등, 2020). 이는, 누룽지를 고온에서 장시간 가열하는 과정에서 곡류 입자가 열에 의해 팽화하면서 다당류인 전분이 텍스트린과 소당류로 가수분해되어 가용성 고형분의 함량이 증가하기 때문으로 판단된다(Park과 Oh, 1997).

누룽지의 pH를 측정한 결과 백미 누룽지가 pH 6.63으로 가장 높았고, 보리 누룽지는 pH 5.38로 가장 낮게 나타났다. 현미와 가바현미로 제조한 누룽지의 pH는 각각 6.50 및 6.48로 통계적인 차이는 없었고, 귀리 누룽지는 pH 6.26을 나타냈다. 누룽지의 pH는 원료 곡류에 따라 차이가 있으며, 선행연구에 따르면 pH 3 이하에서는 아크릴아마이드 생성량이 감소하는 것으로 보고하고 있다(Rydberg 등, 2003). 본 연구에 사용한 누룽지의 pH는 5.38-6.63으로 아크릴아마이드 생성을 저해하는 pH 범위는 아닌 것을 확인하였다.

누룽지의 색도 측정

곡류의 종류를 달리하여 제조한 누룽지의 색도 측정결과는 Table 3과 같다. 백미로 제조한 누룽지의 명도(L*)는 43.04로 가장 높게 나타났으며, 가바현미로 제조한 누룽지의 명도는 34.60으로 가장 낮게 나타났다. 현미, 귀리 및 보리로 제조한 누룽지의 명도는 38.63-40.35로 백미로 제조한 누룽지의 명도보다는 낮았으나, 가바현미로 제조한 누룽지의 명도보다는 높았다. 적색도(a*)는 백미로 제조한 누룽지에서 4.24로 다른 곡류들에 비해 비교적 높았고, 현미, 가바현미, 귀리 및 보리로 제조한 누룽지에서는 3.04-3.37로 나타났고, 곡류의 종류에 따른 적색도의 차이는

Table 3. Changes in hunter's color value of Nurungji made with various grains

Sample	L*	a*	b*
White rice	43.04±0.24 ^b	4.24±0.32 ^a	9.80±0.48 ^b
Brown rice	40.35±0.51 ^c	3.19±0.27 ^b	7.98±0.55 ^c
GABA brown rice	34.60±0.23 ^e	3.08±0.10 ^b	4.13±0.16 ^e
Oat	39.04±0.21 ^a	3.37±0.19 ^b	11.05±0.07 ^a
Barley	38.63±0.74 ^d	3.04±0.37 ^b	6.84±0.27 ^d

Data were the mean±SD of triplicate experiment.

^{a-e}Means with the different superscript within the same column are significantly different at $p < 0.05$.

통계적인 유의성이 없는 것으로 나타났다. 황색도(b*)는 귀리로 제조한 누룽지에서 11.05로 가장 높은 값을 보였고, 그 뒤를 이어 백미>현미>보리>가바현미 누룽지의 순으로 낮아졌다.

누룽지의 색 변화는 가열에 의한 비효소적 갈변반응에 의한 것으로 원료 곡물에 함유된 환원당의 카보닐기와 아미노산의 아미노기가 반응하여 갈색의 멜라노이딘이 만들어지고 누룽지 특유의 고소한 풍미를 생성한다(Coghe 등, 2004; Hwang 등, 2020). 누룽지의 색은 원료 곡류의 종류, 가열시간 및 가열온도 등에 따라 다르게 나타나며(Lee, 2018; Hwang 등, 2020), 도정에 의해 밝은색을 띠는 백미의 명도가 가장 높았고, 붉은색을 띠는 가바현미가 가장 낮게 나타났다.

누룽지의 아크릴아마이드 함량 분석

아크릴아마이드 생성에 영향을 미치는 것은 크게 두 가지가 있는데, 하나는 원재료이고, 또 다른 하나는 가열온도와 시간을 포함하는 가공방법이다(Abdel-Aal과 Hucl, 2002; Zyzak 등, 2003). 본 연구에서는 곡류의 종류만 달리하여 동일한 가열온도와 시간에서 누룽지를 제조한 후에 원재료 따라 생성된 아크릴아마이드 함량의 차이를 비교하였다. Fig. 2는 아크릴아마이드 표준용액과 귀리로 제조한 누룽지의 아크릴아마이드 함량을 LC/MS로 분석한 chromatogram으로, 내부표준물질과 외부표준물질(¹³C₃-acrylamide)을 확인하였다. 곡류의 종류를 달리하여 제조한 누룽지의 아크릴아마이드 분석 결과는 Fig. 3과 같다. 제조한 누룽지의 아크릴아마이드는 백미로 제조한 누룽지에서 37.24 µg/kg로 가장 낮게 검출되었고, 귀리로 제조한 누룽지에서 255.50 µg/kg로 가장 높은 함량을 보였고, 이는 백미 누룽지에 비해 약 6.86배나 높은 수치였다. 그 뒤를 이어 현미, 보리 및 가바현미로 제조한 누룽지에서 70.41-99.99 µg/kg의 아크릴아마이드가 검출되었다. 국내 곡류가공품의 아크릴아마이드 권장규격(Lee 등, 2016b)은 식품 kg 당 1 mg인 것을 감안할 때, 우리가 일반적으로 섭취하는 백미 누룽지뿐 아니라, 아크릴아마이드 함량이 가장 높게 검출된 귀리 누룽지도 국내 아크릴아마이드 권고기준의 10분의 1 이하 수준으로 아크릴아마이드의 유해성에 대해 크게 염려할 수준은 아닌 것으로 판단된다.

식품의 조리 및 가공 중에서 생성되는 아크릴아마이드는 곡류의 종류, 품종, 곡류에 함유된 환원당과 단백질 함량 등에 따라 달라진다(Zyzak 등, 2003; Capei 등, 2015). 선행연구에 따르면, 곡류 중에서 귀리는 호밀에 이어서 두 번째로 아크릴아마이드가 많이 형성되는 것으로 보고되고 있는데, 이는 귀리와 호밀에는 아크릴아마이드 생성에 관여하는 glucose, fructose 및 유리 아미노산이 많기 때문이다(Capei 등, 2015). 마이야르 반응에 직접적

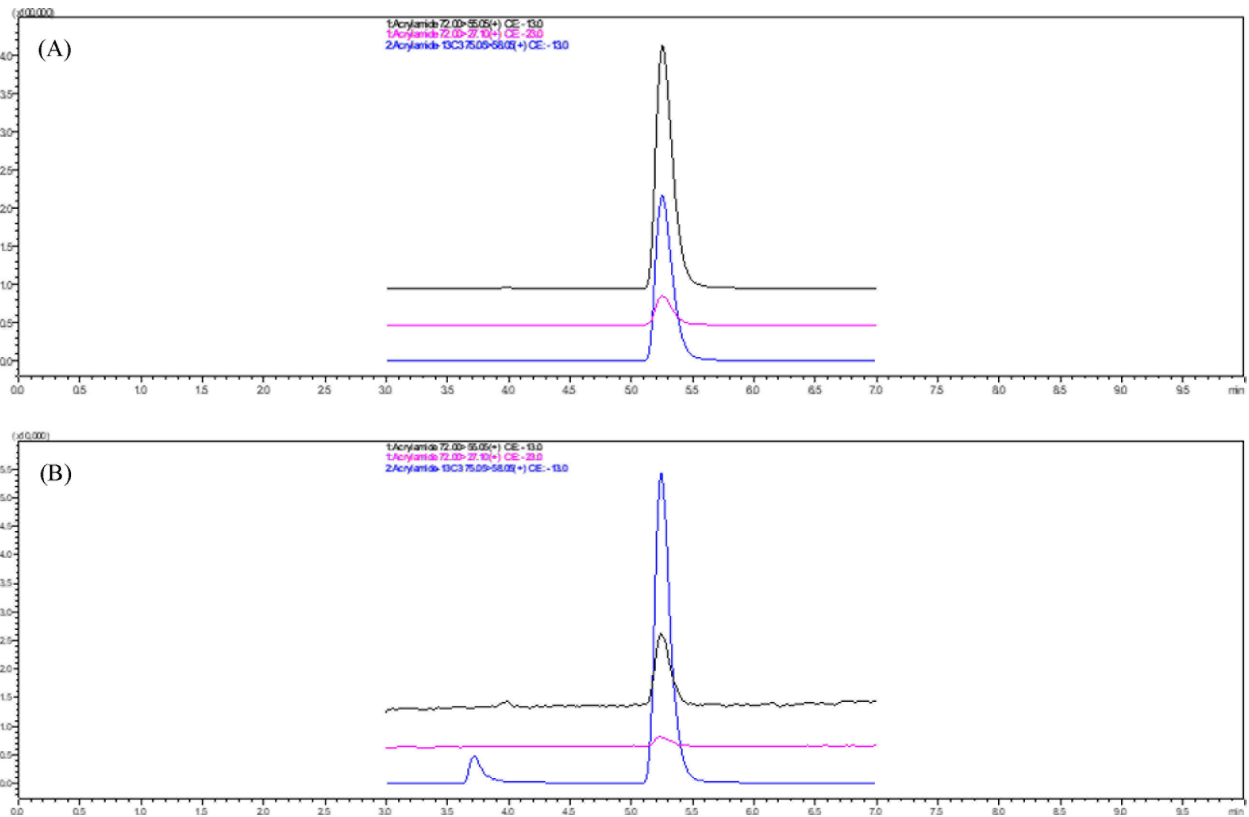


Fig. 2. Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC/MS) chromatogram of acrylamide from (A) standard solution and (B) *Nurungji* made with oats.

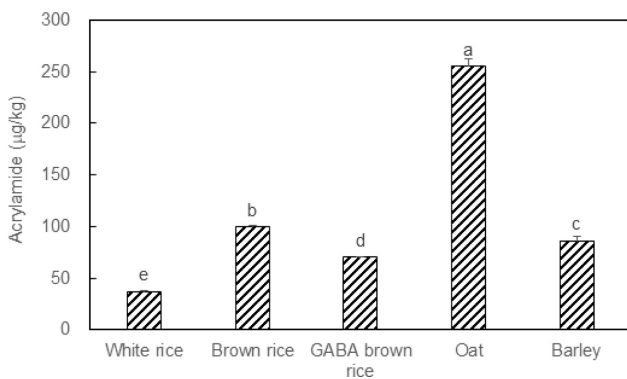


Fig. 3. Acrylamide contents of *Nurungji* made with various grains. Means with the different letters (a-e) above bars are significantly different at $p < 0.05$.

으로 관여하는 아스파라긴(asparagine) 함량이 귀리에는 431-525 µg/g으로 밀의 87-89 µg/g 보다 약 5-6배 이상 높다(Mustafa 등, 2007).

누룽지의 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량

곡류의 종류를 달리하여 제조한 누룽지의 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량을 측정한 결과는 Fig. 4와 같다. 총 폴리페놀 함량은 백미로 제조한 누룽지에서 49.51 µg GAE/g으로 가장 적었고, 가바현미로 제조한 누룽지에서는 백미 누룽지의 약 2.06배 많은 101.86 µg GAE/g으로 나타났다. 보리, 현미 및 귀리로 제조한 누룽지의 총 폴리페놀 함량은 77.88-85.41 µg GAE/g으로 백미 누룽지보다 약 1.57-1.73배 높은 총 폴리페놀 함량을 보였다.

총 플라보노이드 함량은 백미 누룽지에서 11.69 µg QE/g으로 가장 낮았고, 귀리 누룽지에서는 112.44 µg QE/g으로 백미 누룽지의 약 9.62배나 높은 것으로 나타났다. 현미와 가바현미로 제조한 누룽지의 총 플라보노이드 함량은 각각 33.42 µg QE/g 및 51.78 µg QE/g으로 이는 백미 누룽지에 비해 2.86-4.43배 높은 수치였다.

누룽지에 함유된 생리활성 물질은 누룽지의 원료에 따라 영향을 받는다(Yang과 Choi, 2016; Lee, 2018). 쌀에는 총 폴리페놀과 phenolic acid가 상당량 함유되어 있는데, 대부분 미강층에 분포하기 때문에 쌀의 도정도가 증가함에 따라 백미 중에 함유된 폴리페놀 함량이 감소한다(Kim 등, 2004). 쌀에 함유된 주요 플라보노이드는 catechins, flavones, flavonols 등이며, 주로 쌀의 미강 및 배아에 포함되어 있으므로 도정과정을 거친 백미는 현미에 비해 플라보노이드 함량이 감소한다(Choi 등, 2018). 따라서 백미에 비해 도정하지 않은 현미와 가바 성분을 더 함유하고 있는 가바현미로 제조한 누룽지의 총 폴리페놀과 플라보노이드 함량이 높은 것으로 판단된다.

누룽지의 항산화활성 측정

곡류의 종류를 달리하여 제조한 누룽지의 항산화 활성을 알아보기 위해 DPPH 및 ABTS 라디칼 소거활성과 환원력을 측정된 결과는 Table 4와 같다. 백미로 제조한 누룽지의 DPPH 라디칼을 소거하는 활성은 43.71%로 다른 시료들에 비해 가장 낮았고, 귀리로 제조한 누룽지의 DPPH 라디칼 소거활성은 70.02%로 다른 시료들에 비해 가장 높았다. 현미 및 가바현미로 제조한 누룽지의 DPPH 라디칼 소거활성은 각각 64.52% 및 66.00%로 통계적으로 유의적인 차이는 보이지 않았지만, 백미로 제조한 누룽지보

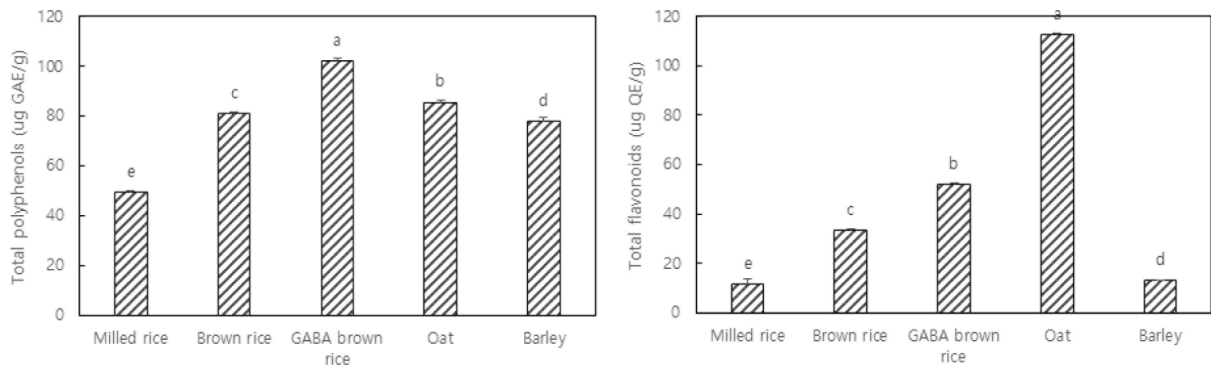


Fig. 4. Total polyphenol and flavonoid contents of *Nurungji* made with various grains. Means with the different letters (a-e) above bars are significantly different at $p < 0.05$. ¹⁾GAE=gallic acid equivalent. ²⁾QE=quercetin equivalent.

Table 4. Antioxidant activities of *Nurungji* made with various grains

Sample	DPPH radical scavenging (%)	ABTS radical scavenging (%)	Reducing power
White rice	43.71±1.45 ^d	48.20±0.49 ^d	0.35±0.00 ^c
Brown rice	64.52±1.00 ^b	63.18±0.39 ^b	0.56±0.04 ^c
GABA brown rice	66.00±0.88 ^b	78.41±0.64 ^a	0.64±0.06 ^b
Oat	70.02±1.30 ^a	77.40±0.15 ^a	0.83±0.01 ^a
Barley	59.53±1.10 ^c	58.60±2.78 ^c	0.48±0.00 ^d

Data were the mean±SD of triplicate experiment.

^{a-c}Means with the same superscript within the same column are not significantly different at $p < 0.05$.

다는 높은 DPPH 라디칼 소거활성을 나타냈다. 누룽지의 ABTS 라디칼 소거 활성은 DPPH 라디칼 소거활성과 유사하게 백미로 제조한 누룽지에서 가장 낮은 48.20%를 나타냈고, 가바현미 누룽지에서는 78.41%, 귀리 누룽지는 77.40%까지 ABTS 라디칼을 소거하였다. Lee(2018)의 연구에서도 백미 누룽지에 비해 녹색 통곡물을 첨가하여 제조한 누룽지의 항산화 활성이 67.80-74.49%로 높게 나타나 본 연구결과와 유사한 경향을 보였다. 환원력의 경우도 백미 누룽지에서는 0.35로 가장 낮았고, 귀리 누룽지는 0.83으로 가장 높은 환원력을 나타냈다. 현미와 가바현미로 제조한 누룽지의 환원력은 각각 0.56 및 0.64로 백미 누룽지의 1.60 및 1.83배 높은 수치를 나타냈다. 보리 누룽지의 환원력은 0.48로 백미 누룽지보다 1.37배 높은 환원력을 보였다.

비효소적 갈변 반응의 결과로 만들어진 형성된 물질들은 항산화 활성을 갖는 것으로 알려져 있다. 선행연구(Hwang 등, 2020)에서 누룽지의 가열시간에 비례하여 갈색이 짙게 나타났고, 항산화 활성은 갈변된 색소의 진한 정도와 비례함을 확인하였다. Yilmaz와 Toledo(2005)의 연구에서는 아미노산의 일종인 히스티딘과 포도당을 120°C에서 10-30분 동안 가열하여 형성된 수용성의 마이야르 반응 생성물은 *in vitro* 상에서 peroxyl 라디칼 소거활성을 갖는다고 보고하였다. Phisut과 Jiraporn(2013)은 키토산과 4종류의 각기 다른 당류를 혼합하여 7시간까지 가열하는 동안 갈변 물질 생성에 비례하여 DPPH 라디칼 소거활성이 증가하였고, DPPH 라디칼 소거 활성은 반응에 참여한 당의 종류에 따라 차이가 있는데, glucose>lactose>maltose>fructose 순으로 DPPH 라디칼을 소거하는 능력이 크게 나타남을 확인하였다. 이상의 결과를 통해, 누룽지를 제조하는 과정 중에서 형성된 갈변 물질들은 항산화 활성을 높이는데 기여하는 것으로 판단된다.

요 약

본 연구에서는 백미, 현미, 가바현미, 귀리 및 보리를 이용하여 누룽지를 제조하고 각 곡류 별 누룽지의 품질특성, 아크릴아마이드 생성 정도 및 항산화 활성을 측정하였다. 백미로 제조한 누룽지의 수분 함량은 1.48%로 가장 낮았고, 보리로 제조한 누룽지의 수분 함량은 6.53%로 가장 높게 나타났다. 조단백질, 조지방 및 회분 함량은 곡류의 종류에 따라 다르게 나타났으며 귀리 누룽지는 조단백질 및 조지방 함량이 높은 것으로 나타났다. 가용성 고형분은 보리 누룽지가 1.90°Brix로 가장 높았고, 현미 누룽지는 1.50°Brix로 가장 낮았다. 명도(L*)는 백미 누룽지에서 가장 높았고, 가바현미 누룽지에서 가장 낮았다. 적색도(a*)는 백미 누룽지에서 다른 곡류들에 비해 비교적 높았고, 백미 이외의 다른 곡류에서는 통계적인 차이는 없는 것으로 나타났다. 아크릴아마이드는 백미 누룽지에서 37.24 µg/g로 가장 적게 검출되었고, 현미, 보리 및 가바현미로 제조한 누룽지에서는 70.41-99.99 µg/g, 귀리로 제조한 누룽지는 255.50 µg/g로 가장 많이 검출되었다. 총 폴리페놀 및 총 플라보노이드 함량은 백미 누룽지에서 가장 낮았고, 귀리와 가바현미 누룽지에서 비교적 높았다. 백미를 제외한 곡류(귀리, 가바현미, 현미, 보리)로 제조한 누룽지의 항산화 활성이 백미 누룽지에 비해 높은 값을 보였다. 이상의 결과를 통해, 백미 누룽지에 비해 현미, 가바현미, 귀리 및 보리로 제조한 누룽지의 총 폴리페놀, 총 플라보노이드 및 항산화 활성이 높은 것을 확인하였고, 누룽지 제조를 위한 곡물은 항산화 활성 및 아크릴아마이드 형성량에 대한 종합적인 고려를 통한 적절한 선택이 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단 기본연구지원사업(과제번호 2019R1F1A1058764)의 지원에 의해 이루어진 것이며, 그 지원에 감사드립니다.

References

- Abdel-Aal ESM, Hucl P. Amino acid composition and *in vitro* protein digestibility of selected ancient wheats and their end products. *J. Food Compos. Anal.* 15: 737-747 (2002)
- AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC Intl. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington DC, USA. pp. 69-90 (1995)
- Capei R, Rettini L, Lo Nostro A, Pesavento G. Occurrence of acrylamide in breakfast cereals and biscuits available in Italy. *J. Prev. Med. Hyg.* 56: E190-E195 (2015)
- Cheung LM, Cheung PCK, Ooi VEC. Antioxidant activity and total phenolics of edible mushroom extracts. *Food Chem.* 81: 249-255 (2003)
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic Biol Med.* 26: 1231-1237 (1999)
- Choe JS, Youn JY. The chemical composition of barley and wheat varieties. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 34: 223-229 (2005)
- Choi I, Woo KS, Choi HS, Lee SK, Park J, Chun A, Han SI, Choi DS, Chum J. Antioxidant properties, β -carotene and vitamin E of different varieties of brown and white rice. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 47: 1259-1267 (2018)
- Coghe S, Adriaenssens B, Leonard S, Delvaux FR. Fractionation of coloured Maillard reaction products from dark specialty malts. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 62: 79-86 (2004)
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific opinion on acrylamide in food. *EFSA J.* 13: 4104 (2015)
- FDA. US. 2003. Food & Drug Administration. Detection and quantitation of acrylamide in foods. Available from: <https://www.fda.gov/food/chemicals/detection-and-quantitation-acrylamide-foods>. Accessed January 10, 2021.
- Friedman, M. Chemistry, biochemistry and safety of acrylamide. A review. *J. Agric. Food Chem.* 51: 4504-4526 (2003)
- Higa M, Fuse Y, Miashita N, Fujitani A, Yamashita K, Ichijo T, Aoe S, Hirose T. Effect of high β -glucan barley on postprandial blood glucose levels in subjects with normal glucose tolerance: Assessment by meal tolerance test and continuous glucose monitoring system. *Clin. Nutr. Res.* 8: 55-63 (2019)
- Hwang ES, Lee HK, Moon SJ. Quality characteristics, acrylamide content, and antioxidant activities of Nurungji manufactured with various heating times. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 49: 601-607 (2020)
- IARC (International Agency for Research on Cancer). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol 60 Some Industrial Chemicals. Lyon: International Agency for Research on Cancer (IARC) (1994)
- Iriondo-DeHond A, Elizondo AS, Iriondo-DeHond M, Rios MB, Mufari R, Mendiola JA, Ibanez E, Castillo MD. Assessment of healthy and harmful Maillard reaction products in a novel coffee cascara beverage: melanoidins and acrylamide. *Foods* 9: 620 (2020)
- Kim SR, Ahn JY, Lee HY, Ha TY. Various properties and phenolic acid contents of rices and rice brans with different milling fractions. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36: 930-936 (2004)
- Kim MK, Cho SC. Analysis of physicochemical properties of Nurungji added with various materials. *J. Convergence Inform. Technol.* 10: 102-108 (2020)
- Kim SK, Jeong SJ, Kim K, Chae JC, Lee JH. Tentative classification of milled rice by sorption kinetics. *J. Korean Agric. Chem. Soc.* 27: 204-210 (1984)
- Kim H, Lee SG, Rhie J. Dermal and neural toxicity caused by acrylamide exposure in two Korean grouting workers: a case report. *Ann. Occup. Environ. Med.* 29: 50-55 (2017)
- Ko MR, Choi HJ, Han KB, Yoo SS, Kim HS, Choi SW, Hur NY, Kim CN, Kim BY, Baik MY. Antioxidative components and antioxidative capacity of brown and black rices. *Food Eng. Prog.* 15: 195-202 (2011)
- Korea Agro-Fisheries & Food Trade Corporation. Agrifood overseas market customized survey: Brown Rice Cracker. No. 1809-20. pp. 19-25 (2018)
- Lee SW. Cookery cultural history of Korea. Gyommon Publishers. Paju, Korea. p 74-124 (1985)
- Lee JA. Quality characteristics of pressurized Nurungji using green whole grain. *Culin. Sci. Hospital Res.* 24: 29-37 (2018)
- Lee YY, Ham H, Park HH, Kim YK, Lee MJ, Han OK, Kim YH, Park HM, Lee B, Park JY, Sim EY, Lee C, Kim WH. The physicochemical properties and dietary fiber contents in naked and hulled Korean oat cultivars. *Korean J. Breed Sci.* 48: 37-47 (2016a)
- Lee DJ, Han JA, Lim ST. Enhancement of antioxidant activity of onion powders by browning during drying process. *Korean J. Food Sci. Technol.* 48: 15-19 (2016b)
- Lee HS, Kwon KH, Kim JH, Cha HS. Quality characteristics of instant Nurung-gi prepared using a microwave. *Korean J. Food Preserv.* 16: 669-674 (2009a)
- Lee HS, Kwon KH, Kim BS, Kim JH. Quality Characteristics of Instant Nurung-gi to which *Dioscorea japonica* powder was added. *Korean Food Preserv.* 16: 680-685 (2009b)
- Mustafa A, Aman P, Andersson R, Kamal-Eldin A. Analysis of free amino acids in cereal products. *Food Chem.* 105: 317-324 (2007)
- Park YH, Oh YJ. The physicochemical characteristics of instant Nurung-gi. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 26: 632-638 (1997)
- Patil SB, Khan MK. Germinated brown rice as a value added rice product: A review. *J. Food Sci. Technol.* 48: 661-667 (2011)
- Phisut N, Jiraporn B. Characteristics and antioxidant activity of Maillard reaction products derived from chitosan-sugar solution. *Int. Food Res. J.* 20: 1077-1085 (2013)
- Rydberg P, Eriksson S, Tareke E, Karlsson P, Ehrenberg L, Tornqvist M. Investigations of factors that influence the acrylamide content of heated foodstuffs. *J. Agric. Food Chem.* 51: 7012-7018 (2003)
- Shipp A, Lawrence G, Gentry R, McDonald T, Bartow H, Bounds J, Macdonald N, Clewell H, Allen B, Van Landingham C. Acrylamide: Review of toxicity data and dose-response analyses for cancer and noncancer effects. *Critical Rev. Toxicol.* 36: 481-608 (2006)
- Slaughter JC. The naturally occurring furanones: formation and function from pheromone to food. *Biologic. Rev.* 74: 259-276 (1999)
- Song BH, Kim DY, Kim SK. Comparison of hydration and cooking rates of brown and milled rices. *J. Korean Agric. Chem. Soc.* 31: 211-216 (1988)
- Stadler RH, Blank I, Varga N, Robert F, Hau J, Guy PA, Robert MC, Riediker S. Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature.* 419: 449-450 (2002)
- Starowicz M, Zielinski H. How maillard reaction influences sensorial properties (color, flavor and texture) of food products? *Food Rev. Int.* 35: 707-725 (2019)
- Sun Y, Hayakawa S, Izumori K. Antioxidative activity and gelling rheological properties of dried egg white glycosylated with a rare ketohexose through the Maillard reaction. *J. Food Sci.* 69: 427-434 (2004)
- Wang Y, Harding SV, Thandapilly SJ, Tosh SM, Jones PJH, Ames NP. Barley β -glucan reduces blood cholesterol levels via interrupting bile acid metabolism. *Br. J. Nutr.* 118: 822-829 (2017)
- Yang JW, Choi IS. The physicochemical characteristics and antioxidant properties of commercial Nurungji products in Korea. *Korean J. Food Cook. Sci.* 32: 575-584 (2016)
- Yilmaz Y, Toledo R. Antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products. *Food Chem.* 93: 273-278 (2005)
- Zyzak DV, Samders RA, Stojanovic M, Tallmadge DH, Eberhart BL, Ewald DK, Gruber DC, Morsch TR, Strothers MA, Rizzi GP, Villagran MD. Acrylamide formation mechanism in heated foods. *J. Agric. Food Chem.* 51: 4782-4787 (2003)