

식초의 휘발성 성분 및 관능적 특성

윤희남 · 문수연 · 송상훈
제일제당(주) 건강식품연구소

Volatile Compounds and Sensory Odor Properties of Commercial Vinegars

Hee-Nam Yoon, Soo-Yeun Moon and Sang-Hoon Song
Foods R&D Center, CHEILJEDANG Corporation

Abstract

It was investigated to identify the volatile compounds of commercial vinegars by dynamic headspace sampling GLC-mass spectrometry, and additionally to evaluate the difference of sensory odor properties among vinegars such as brewed, cider, brown rice and persimmon vinegars. Thirty compounds were identified in four kinds of vinegar, which were composed of 9 carbonyl compounds, 12 esters, 6 alcohols and 3 acids. 3-Hydroxy-2-butanone could be merely detected in some of vinegar samples, and persimmon vinegar was characterized to include more various alcoholic compounds compared to the other kinds of vinegar. 3-Methyl-1-butanol was not detected from any samples of brewed vinegar, but from the most of cider, brown rice and persimmon vinegars. Persimmon vinegar has shown high strength of background odor intensity, and consequently was appeared to be inferior in background ($p<0.05$) and overall($p<0.01$) odor preference scores to cider, brewed and brown rice vinegars.

Key words: vinegar, volatile compounds, sensory odor property

서론

식초에 대한 연구는 식초의 생산 방법이나 이화학적 분석, 관능적 특성을 연구하는 것으로 구분할 수 있으며, 식초의 생산 방법에 관한 연구로는 식초의 생산성을 증대시키거나 다양한 원료를 배지에 첨가하여 발효시킬 때 최적의 생산 조건을 설정하는 연구로 요약할 수 있다. 식초의 최종 산도 관점에서 보면 심부 배양에 의한 반연속식 발효나 고정화 담체, twin bio-reactor를 이용한 연속식 발효에 있어서도 식초의 최종 산도는 5.0~7.0% 정도로 보고되어 있으며, 반연속식과 회분식을 조합한 초산 발효에서 여과된 초산 균체를 중간 단계에서 첨가시킴으로써 cell 농도를 증가시켜 최종 산도를 18.0% 이상으로 올리거나, 1st stage에서 일반적인 반연속식 초산 발효를 실시하고 이 발효액을 2nd stage에 이송, 에탄올을 유기식으로 첨가하여 초산 생산성의 저하를 막는 일련의 two stage 발효

로 17.0% 이상의 식초를 생산한 보고가 있다⁽¹⁾. 한편 spirit vinegar 이외의 다양한 식초를 생산하고자 보리 당화액, 매실, 배, 단감, 망고등의 원료가 사용되었으 며^(2,7), 특히 Oki 등⁽⁸⁾은 대두올리고당으로부터 제조된 식초를 20 mL/day씩 2주 동안 섭취하였을 때 fecal bifidobacteria 의 현저한 증가를 초래한다고 보고하였다. 즉, 식초 발효에 다양한 원료를 첨가함으로써 초산 이외의 생리적 기능이 부가된 식초의 생산도 가능할 것으로 생각된다.

식초의 이화학적 특성 및 미량 성분 분석에 대한 연구로 pH, color, 탄닌의 함량, 중금속으로 구리와 철분의 함량, 유기산, free sugar, 아미노산 함량등이 분석되었다^(9,13). Moon 등⁽¹⁴⁾은 시판되고 있는 양조식초, 사과식초, 현미식초, 감식초에 대한 이화화적인 특성과 미량성분들을 종합적으로 분석, 식초의 종류에 따른 차이 유무를 비교 검토하였으며 관능특성과의 관계를 설정 보고하였다. Moon 등에 따르면 식초중의 미량성분들과 관능특성치와의 상관 관계는 뚜렷하게 나타나지 않았으나 전체유기산에 대한 초산의 비율이 맛전 체기호도와 1% 유의 수준에서 높은 상관 관계가 있는

Corresponding author: Hee-Nam Yoon, Foods R&D Center, Cheiljedang Corporation, 636, Guro-dong, Guro-ku, Seoul 152-050, Korea

것으로 밝혀졌다.

식초의 휘발성 성분으로 초산과 에탄올 이외에 alcohols, aldehydes, esters, acids 등이 주로 많이 보고되었으며⁽¹⁵⁻²⁰⁾, cider stock을 이용한 식초 발효가 특이적으로 3-hydroxy-2-butanone (acetoin)을 많이 생산하는 것으로 밝혀졌다⁽²¹⁾. 특히 Kahn 등⁽²²⁾은 6개의 다른 식초를 magnesium oxide로 중화하고 ether-pentane 용매로 추출, GC/MS로 분석한 결과 61개의 화합물을 정성하였으며 16개의 esters, 11개의 alcohols, 11개의 halogenated compounds, 8개의 hydrocarbons, 7개의 carbonyls, 5개의 ethers와 acetals 등이 함유된 것으로 보고하였고, cider, distilled, malt와 wine 식초간에는 휘발성 화합물의 뚜렷한 차이가 있음을 주장하였다. 한편 Kubota 등⁽²³⁾은 식초의 off-flavor 원인물질로 phenylacetic acid를 정량한 결과 commercial vinegars에는 2.5~8.2 ppm이나 함유되었으며 sensory odor threshold level (0.1 ppm in 4.5% acetic acid solution)을 초과하는 것으로 나타났다.

이와같이 식초의 생산 방법, 식초의 미량 성분 및 휘발성 성분에 관한 연구는 많이 이루어지고 있으나 국내에서 시판되는 다양한 식초의 향기성분 관련 연구는 거의 없는 실정이며, 향기 관련 관능 특성까지 보고한 연구는 전무한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 시판되는 식초인 양조식초, 사과식초, 현미식초, 감식초의 휘발성 성분을 분석 비교하고, 아울러 spirit vinegar를 직접 제조하여 휘발성 성분을 분석, 시판 식초와의 차이 유무를 확인하고 시판 식초의 종류별 관능특성의 차이를 밝혀보고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

전보⁽¹⁴⁾에서 보고한 바와 같이 시중에 판매되고 있는 양조식초, 사과식초, 현미식초, 감식초를 각각 4종씩 구입하여 시료로 사용하였다.

Spirit vinegar의 제조

식초발효는 *Acetobacter aceti* species를 균주로 사용하여 심부배양(submerged culture)에 의한 반연속식으로 이루어졌으며 working volume을 6 L로 하여 Frings 8-1 acetator (Frings Co., Bonn, FRG)에서 실시하였다^(24,25). 발효액과 배지의 discharge 및 charge volume은 2 L로 설정하였다. 공기의 aeration rate는 45~50 L/h로 유지하였으며 발효 초기의 산도는 4% (w/w), ethanol농도는 3% (v/v)로 시작하였다. 균주의 영양원으로 Frings

사의 DSR을 0.05% (w/v) 사용하였으며 발효가 끝난 후 discharge된 발효액은 균체와 영양원을 제거하기 위해 Frings cross-flow filtration test unit를 통과시켰다.

휘발성 향기성분의 포집

시료의 휘발성 성분은 Dynamic thermal stripper (Dynatherm사, USA)를 사용하여 purge and trap 방법으로 포집하였다. 시료 1.5 g과 증류수 3.5 g을 20 mL 용량의 strip vial (Supelco사, USA)에 담아 질소 가스(220 mL/min)를 불어넣었다. 시료에서 나오는 휘발성 성분은 glass tube (15 cm × 4 mm I.D, supelco사)에 충전되어 있는 200 mg의 Tenax-TA (Alltech사, USA)에 40°C에서 3분간 포집시켰다. 포집하는 동안 glass tube를 감싸고 있는 열원의 온도는 70°C를 유지하였다. 휘발성 성분의 포집이 끝나면 Tenax glass tube를 gas chromatograph (Hewlett Packard 5890 Series II)에 200°C의 stainless steel line으로 연결되어 있는 Thermal Desorption Unit (Dynatherm사, USA)에 loading 시켰다. Tenax-TA에 포집되어 있던 휘발성 성분은 20 mL/min으로 흐르는 헬륨 가스로 250°C에서 탈착되어 stainless steel line을 통해 gas chromatograph에 직접 주입되었다.

휘발성 향기성분의 분석과 동정

향기 성분의 분석에 사용된 gas chromatograph는 Hewlett Packard 5890 Series II이었으며 SE-54 fused silica capillary column (60 m × 0.32 mm I.D, 0.25 μm film thickness, J & W Scientific사, USA)을 이용하여 분리한 후 FID Detector로 검출하였다. 이때 injection port와 detector port의 온도는 각각 220°C와 265°C이었으며 column의 온도는 35°C에서 2분간 유지하고 8°C/min으로 250°C까지 증가시킨 후 250°C에서 5분간 유지하였다. Carrier gas로 사용한 헬륨의 유속은 1.5 mL/min 이었고 detection을 위한 공기과 수소 가스의 유속은 각각 270 mL/min, 30 mL/min 이었다.

시료에 존재하는 휘발성화합물의 동정을 위해 사용한 GC-MS system은 Fisons GC 8000 series/VG Platform mass spectrometer (Fisons instruments inc., Manchester, UK)으로 구성되었다. 시료들의 내배성분은 GC-FID와 같은 방법으로 포집되었고, 동일한 column, 동일한 GC 운전조건, 동일한 주입장치(Thermal desorption unit, Dynatherm사, USA)를 사용하여 GC/MS의 GC에 주입되었다. MS 운전조건은 다음과 같다: ionization mode, EI+; ion source temperature, 250°C; ionization voltage, 70 eV; mass range, 40~300 a.m.u.; and

electron multiplier voltage, 500 V. GC 분석에 의하여 분리된 각 peak 성분의 동정은 표준 물질의 머무름 시간 및 GC-MS에 의한 mass spectrum를 토대로 library와 비교 분석하였으며 이때 사용된 library는 NIST, Wiley, Carlo Erba Pesticides library 이었다.

관능검사

관능검사의 경험이 많은 36명의 검사원을 대상으로 3점 비교법을 이용한 sequential analysis⁽²⁶⁾를 실시하여 60% 이상의 정답율을 보인 14명을 1차적으로 선발하였다. 다음 준비된 3가지 시료를 4회 반복 평가하게 하여 분산분석(ANOVA)을 실시하고 F-value에 의하여 동일시료에 대한 반복 평가의 재현성, 시료차이 인지 능력에 대한 순위를 결정하였다. 다음으로 14명의 검사요원들의 관능특성 점수의 평균과 각 검사요원의 관능특성 점수와의 상관분석(Correlation analysis)을 통하여 8명을 최종 선발하였다. 평가된 식초의 관능특성은 신향강도, 발효취강도, 기타취 강도, 기타취 기호도, 전체적 향 기호도였으며 5점척도법(1: 매우약하다, 매우나쁘다 5: 매우강하다, 매우좋다)을 이용하여 평가하게 하였고 시료는 cap이 있는 투명한 유리병(50 mL)에 30 mL를 넣어 검사원에게 제시되었다. 시료는 세자리 숫자로 표기하여 제시하였으며 백열등(60 W)이 있는 booth에서 시료를 평가하게 하였다. 이때 기타취는 식초에 있어서 신향과 발효취를 제외한 향 즉 원부재료에 기인하는 향이라고 정의하였다.

관능검사는 관능검사요원을 블록으로하여 각 요원마다 16개 시료를 2회 반복 평가하게 하였다. 한번에 4개의 시료씩 8회 실시하여 시료별로 2회 반복 평가하게 되는 랜덤화 완전 블록계획법(randomized complete block design, RCBD)에 의해 실시되었으며 각 관능검사요원마다 시료의 제시순서는 완전히 랜덤배치하였다.

통계처리

분석치의 통계처리는 SAS program⁽²⁷⁾을 이용하여 실시하였다. 시료간의 차이검증은 분산분석(ANOVA)을 실시하여 차이가 있는 경우 fisher의 최소유의차 (least significant difference)검정에 해당하는 pairwise 비교를 실시하였다.

결과 및 고찰

Spirit vinegar의 휘발성 성분

최종산도를 7%로 spirit vinegar를 제조하여 dynamic

headspace analysis 방법으로 향기 성분을 분석한 결과 Fig. 1과 같이 5개의 휘발성 성분이 있는 것으로 나타났다. 원료로 사용한 에탄올(peak 1)이 식초에 잔류함을 알 수 있으며 초산(peak 4)이외에 acetaldehyde (peak 2), ethyl acetate (peak 3), 3-hydroxy-2-butanone (peak 6)이 함유되어 있었다. 에탄올과 초산의 에스테르화 반응으로 ethyl acetate는 쉽게 생성될 것으로 생각할 수 있으나 acetaldehyde와 3-hydroxy-2-butanone은 식초 발효 과정에서 생성되는 화합물로 추정된다. Commercial malt vinegars의 휘발성 성분을 연구한 Jones and Green-shields^(16,17)나 conventional wine vinegar와 sherry wine vinegar의 휘발성 성분을 비교 연구한 Blanch 등⁽²⁰⁾도 3-hydroxy-2-butanone를 보고하고 있는데 3-hydroxy-2-butanone이 휘발성 성분으로 보고된 식초들은 알코올 발효와 식초 발효를 모두 거쳐 제조된 것이며 본 연구에서는 알코올 발효를 생략하고 알코올을 원료로 직접 초산 발효시킨 것이므로 분석 시료에 있어서 차이가 있음은 사실이다. 그러나 식초 발효가 3-hydroxy-2-butanone을 생성하는 것은 과즙상태의 cider stock에는 3-hydroxy-2-butanone이 발견되지 않았으나 알코올 발효를 거치면 미량 생성되고 식초발효를 거친 cider vinegar에서는 많은 양의 3-hydroxy-2-butanone이 존재한다는 Kahn 등⁽²¹⁾의 주장과 일치한다. 한편 발효과정을 거치면 carbon source로부터 acetaldehyde가 생성되고 이어서 3-hydroxy-2-butanone(acetoin)으로 전환되어 최종적으로 2,3-butanedione(diacetyl)으로 산화되는 물질 변화 과정을 생각하면 식초의 휘발성 성분으로 3-hydroxy-2-butanone이 존재할 가능성은 충분하며⁽²⁸⁾, 특히 Aurand 등⁽¹⁵⁾은 malt vinegar의 휘발성 성분들 중에서 carbonyl 화합물로 acetaldehyde, acetoin, diacetyl을 동시에 보고하고 있다.

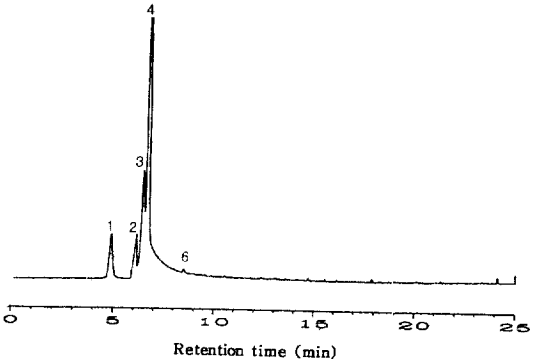


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile components detected in spirit vinegar fermented by *Acetobacter aceti*.

식초의 종류별 휘발성 성분

Gas chromatography로 휘발성 성분을 분석할 때 식초를 전처리하는 방법에 따라 결과는 매우 상이한 것 같다. Aurand 등⁽¹⁵⁾은 direct headspace analysis 방법으로 cider wine, distilled, malt vinegar의 휘발성 성분을 분석, 23개의 화합물(6 carbonyl compounds, 9 esters and 8 alcohols)을, Kahn 등⁽²²⁾은 magnesium oxide로 식초를 중화하고 ether-pentane 용매로 추출하는 neutralization-extraction 방법으로 distilled, cider, wine, malt vinegar의 휘발성 성분을 분석, 61개의 화합물(7 carbonyl compounds, 16 esters, 11 alcohols, 5 ethers, 1 acetal, 8 hydrocarbons and 11 halogenated compounds)

을, Blanch 등⁽²⁰⁾은 simultaneous distillation-extraction 방법으로 wine vinegar의 휘발성 성분을 분석, 61개의 화합물(9 carbonyl compounds, 21 esters, 17 alcohols, 2 ethers, 1 acetal, 1 lactone and 10 acids)을 식초에 존재하는 향기 성분으로 보고하였다. Neutralization-extraction 방법이나 simultaneous distillation-extraction 방법으로 식초를 전처리하여 많은 수의 화합물을 발견할 수 있다고 하지만 이들 방법은 전처리 과정에서 추출, 농축등을 하게되므로 식초의 휘발성 성분 고유의 성상이 변화될 수 있으며 11개에 이르는 halogenated compounds가 식초의 휘발성 성분이라는 주장은 납득하기 어렵다.

Table 1. Volatile flavor components detected in commercial vinegars

Peak no.	Compound	Brewed vinegar				Cider vinegar				Brown rice vinegar				Persimmon vinegar			
		B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4	R1	R2	R3	R4	P1	P2	P3	P4
Acids																	
4	Acetic acid (% w/w)*	5.5	5.5	5.7	5.4	5.3	5.3	6.1	5.6	3.7	4.5	6.1	4.0	3.9	2.4	1.5	3.5
7	2-Methylpropanoic acid	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+
14	3-Methylbutanoic acid	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+
Alcohols																	
1	Ethanol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8	3-Methyl-1-butanol	-	-	-	-	+	+	-	+	+	+	-	+	-	+	+	+
13	1,3-Butanediol	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+
16	1-Hexanol	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
19	Isopropanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
26	1-Octanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
Aldehydes																	
2	Acetaldehyde	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
11	Hexanal	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+	-	+	+	+
15	3-Hexenal	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	Benzaldehyde	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-
23	Octanal	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-
27	Nonanal	+	-	+	+	+	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+
29	Decanal	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Esters																	
5	Propyl acetate	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-
9	1-Methylpropyl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	+
10	2-Methylpropyl acetate	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	-	+	-	+	+	+
12	Butyl acetate	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	3-Methylbutyl acetate	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+
18	Isopropyl butanoate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+
22	Ethyl hexanoate	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	+	-
24	Hexyl acetate	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	-
25	2-Hexenyl acetate	-	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	Phenylmethyl acetate	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
30	2-Phenylethyl acetate	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	-	-
Ketones																	
6	3-Hydroxy-2-butanone	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
20	Dihydro-3(2H)-furanone	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-

+: present, -: not present.
a: titratable acidity.

Dynamic headspace analysis 방법으로 양조, 사과, 현미, 감식초의 휘발성 성분을 분석한 결과 식초에는 30개의 화합물(9 carbonyl compounds, 12 esters, 6 alcohols and 3 acids)이 있는 것으로 나타났다(Table 1). 초산과 에탄올 외에 acetaldehyde, ethyl acetate는 모든 시료에서 검출되었으며 기타 성분들은 식초의 종류와 시료에 따라 분포가 상이하였다. Alcohol 성분으로 3-methyl-1-butanol, 1,3-butanediol, 1-hexanol, isopropanol, 1-octanol이 검출되었으며 감식초에서는 이러한 alcohol 성분들이 모두 확인되었으나 사과, 현미, 양조식초에는 시료에 따라 일부만 존재하고 isopropanol과 1-octanol은 사과, 현미, 양조식초에서 전혀 분석되지 않았다. 감 식초는 100% 과즙액을 사용, 알코올 발효 및 초산 발효를 거쳐 제조된 것이므로 알코올 발효과정에서 alcohol 성분들이 생성될 수 있으나 사과, 현미식초는 알코올 발효를 하지 않아 다양한 alcohol 성분들의 생성이 불가능했던 것으로 추정된다. 감 식초에서 ethanol은 효모에 의한 알코올 발효로 과즙내의 당으로부터 Embden-Meyerhof Parnas 경로를 거쳐 생성되고 3-methyl-1-butanol은 아미노산인 leucine으로부터 생성된다. 아미노산인 valine으로부터 2-methyl-1-propanol (iso-butyl alcohol)의 생성도 가능한데 본 연구의 식초 시료에서는 검출되지 않았다. 양조 식초에서는 3-methyl-1-butanol을 전혀 발견할 수 없었고 이는 사과, 현미, 감 식초와 달리 배지내에 아미노산 source가 공급되지 않은 것이 주된 원인으로 생각된다. 식초의 휘발성 성분으로 fusel oil의 존재는 감 식초와 같이 알코올 발효 및 초산 발효를 거친 식초에서 이미 보고된 적이 있으며, 특히 감, 사과, 현미식초에서 3-methyl-1-butanol은 검출되고 2-methyl-1-propanol은 검출되지 않은 점은 탁주에 있어서 모든 시험구에서 3-methyl-1-butanol이 검출되었으나 2-methyl-1-propanol은 3-methyl-1-butanol보다 면적 비율이 낮고 몇 개의 시험구에서는 검출되지 않았다는 Lee 등⁽²⁰⁾의 보고와 일치하였다. 3-Methyl-1-butanol 과 2-methyl-1-propanol은 고추장의 숙성 전과정에서도 검출되며 청주, 맥주등 주류의 고급 알코올 성분으로 3-methyl-1-butanol의 함량이 주류에 특히 많은 것으로 보고되어 있다⁽²⁰⁾. 한편 3-methyl-1-butanol과 2-methyl-1-propanol이 각각 산화되어 생성되는 3-methyl butanoic acid와 2-methyl propanoic acid는 시료 일부에서 검출되었고 acetic acid와 에스테르 결합한 3-methylbutyl acetate와 2-methylpropyl acetate는 감, 사과, 현미 식초에서 확인되었다. 감 식초에는 1-methylpropyl acetate, ethyl hexanoate, hexyl acetate 등

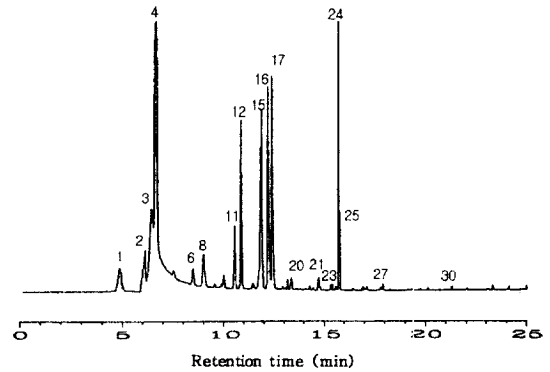


Fig. 2. Representative gas chromatogram of commercial cider vinegar (C3) by direct sampling capillary GLC.

이 추가로 확인되었으며, 사과식초에서는 butyl acetate, hexyl acetate, 2-hexenyl acetate 등이(Fig. 2), 현미식초에서는 1-methylpropyl acetate가 추가로 검출되었다. 현미식초에서 2-phenylethyl acetate가 특이하게 검출되었는데 이는 벌꿀의 향기 성분으로 청주와 맥주, 탁주 등 곡류를 이용한 주류의 향기 성분으로 보고된 적이 있으며⁽³¹⁻³²⁾ 곡류와 관련이 있는 것 같다. Carbonyl compounds로는 acetaldehyde, hexanal, 3-hexenal, benzaldehyde, octanal, nonanal, decanal, 3-hydroxy-2-butanone, dihydro-3(2H)-furanone의 9종이 식초의 향기 성분으로 검출되었다. Acetaldehyde, hexanal, benzaldehyde는 대부분의 양조, 사과, 현미, 감 식초에서 확인할 수 있었으며, 3-hexenal은 사과 식초에만, nonanal은 양조와 사과 식초 일부에만 존재하는 것으로 나타났다. 3-Hydroxy-2-butanone은 감 식초에서는 전혀 감지되지 않았으며 사과와 현미 식초의 일부, 그리고 양조 식초 1종에서만 확인되었다. Spirit vinegar에서 검출된 3-hydroxy-2-butanone이 극히 일부 식초에서만 발견되는 것으로 보아 모든 식초 발효에서 3-hydroxy-2-butanone이 생성된다고 결론내릴 수는 없으며 식초 발효에 사용된 초산균주나 배지 조성에 영향을 받을 것으로 생각된다. Spirit vinegar의 휘발성 성분은 3-hydroxy-2-butanone을 포함, 5종인데 반해 양조 식초에는 5종이외에 3-methylbutanoic acid, 1,3-butanediol, 1-hexanol, hexanal, benzaldehyde, octanal, nonanal, decanal, butyl acetate, 3-methylbutyl acetate, hexyl acetate, 2-phenylethyl acetate가 더 검출되어 시료마다 차이를 보였으며 이는 제조사마다 사용균주, 배지조성, 발효조건이 다르고 같은 설비를 이용, 다양한 식초를 제조하는 과정에서 혼입된 다른 식초 휘발성 성분의 잔존물일 가능성이 높다.

Table 2. Two-way analysis of variance and LSD test for sensory evaluation score of commercial vinegars

Sensory Characteristics		Brewed vinegar	Cider vinegar	Brown rice vinegar	Persimmon vinegar
Sour odor intensity	mean ²⁾	3.54 ^a	3.58 ^a		3.55 ^a
	F value			11.79*** ¹⁾	
	LSD			0.252	
Fermented odor intensity	mean	2.88 ^b	3.05 ^{ab}		3.19 ^a
	F value			1.82 ^{ns}	
	LSD			0.303	
Background odor intensity	mean	2.97 ^b	3.20 ^b		3.48 ^{ab}
	F value			5.85 [*]	
	LSD			0.615	
Background odor preference	mean	2.81 ^{ab}	3.31 ^a		3.01 ^{ab}
	F value			3.62 [*]	
	LSD			0.536	
Overall odor preference	mean	3.11 ^{ab}	3.40 ^a		3.03 ^b
	F value			11.15 ^{**}	
	LSD			0.407	

¹⁾ns: Not significant statistically.

*: Significant statistically at $p < 0.05$.

**: Significant statistically at $p < 0.01$.

²⁾Means with the same letter are not significantly different at $p < 0.05$ by LSD test.

관능검사

감 식초는 낮은 산도로 인해⁽⁴⁾ 양조, 사과, 현미 식초보다 신향이 약하고($p < 0.01$) 양조, 사과, 현미 식초 간에는 차이가 없었다(Table 2). 발효취는 5점 척도에서 3점 정도로 보통수준이었으며 현미 식초가 다소 높은 발효취를 갖는 것으로 평가되었다. 이는 원료로 사용한 현미 자체의 냄새가 발효취와 유사하여 발효취 강도에 기여한 것으로 생각된다. 원료의 냄새로 정의된 기타취는 감 식초에 있어서 4.05나 되어 냄새 강도가 강한 것으로 평가된 반면 사과즙을 원료로 사용한 사과 식초는 사과 냄새가 강하지 않았다. 이와같이 사과 식초에 있어서 사과 향의 약화는 감 식초의 경우 100% 과즙을 사용하여 정제 발효로 제조되고 사과 식초는 호기성 초산균에 의한 심부 배양으로 발효하여 사과즙의 냄새가 소멸된 것에 기인된다. 감 식초가 기타취의 강도에서 높게 평가되지만 감의 sweet한 향기 성분이 알코올 발효 및 초산 발효를 거치면서 향이 변화되어 기타취의 기호도에서 낮은 점수를 기록하였고 이의 영향으로 전체적인 향 기호도에서도 사과, 양조, 현미식초에 비해 나쁘게($p < 0.01$) 평가되었다.

요 약

양조, 사과, 현미, 감식초의 휘발성 성분을 분석하고 식초들 간의 관능적 차이를 냄새관점에서 평가하였다. 식초의 휘발성 성분으로 30개의 화합물을 동정할 수

있었으며 9 carbonyl compounds, 12 esters, 6 alcohols 그리고 3 acids로 분류되었다. 3-Hydroxy-2-butanone은 일부 식초에서만 검출되고 감 식초는 다른 식초에 비해 다양한 alcohols을 함유하는 것이 특징이었다. 3-Methyl-1-butanol은 양조 식초에서 전혀 확인되지 않았고 대부분의 사과, 현미, 감식초에서 검출되었다. 감 식초는 기타취의 강도가 강하여 기호도가 낮고($p < 0.05$) 전체적인 향 만족도에서 사과, 양조, 현미 식초에 비해 유의적으로($p < 0.01$) 열세였다.

문 헌

1. Lee, Y.C., Lee, G.Y., Kim, H.C., Park, K.B., Yoo, Y.J., Ahn, P.U., Choi, C.U. and Son, S.H.: Production of high acetic acid vinegar using two stage fermentation (in Korean). *Korean J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **20**, 663-667 (1992)
2. Kim, H.J., Park, S.H. and Park, C.H.: Studies on the production of vinegar from barley (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **17**, 350-354 (1985)
3. Jung, G.T., Lee, G.J., Ryu, J., Na, J.S., Park, K.H. and Chio, B. J.: Studies on the production of spirit vinegar from maesil (*Prunus mume*) (in Korean). *Res. Rept. RDA*, **34**, 65-69 (1992)
4. Oh, Y.J.: A study on cultural conditions for acetic acid production employing pear juice (in Korean). *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **21**, 377-380 (1992)
5. Hong, J.H., Lee, K.M. and Hur, S.H.: Production of vinegar using deteriorated deastringent persimmons during low temperature storage (in Korean). *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **25**, 123-128 (1996)

6. Kim, Y.D., Kang, S.H. and Kang, S.K.: Studies on the acetic acid fermentation using maesil juice (in Korean). *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **25**, 695-700 (1996)
7. Garg, N., Tandon, D.K. and Karla, S.K.: Production of mango vinegar by immobilized cells of *Acetobacter acetii*. *J. Food Sci. Technol.*, **32**, 216-218 (1995)
8. Oki, Y., Hashimoto, K., Matsumoto, T., Kubota, T., Emoto, M. and Kobashi, K.: Production of vinegar from soybean oligosaccharides, *in vivo* and *in vitro* effects of the vinegar on human fecal microflora (in Japanese). *Nippon Noeikagaku Kaishi*, **66**, 727-732 (1992)
9. Furukawa, S. and Ueda, R.: Studies on non-volatile organic acids in vinegars. (I) contents of non-volatile organic acids in commercial vinegars (in Japanese). *J. Ferment. Technol.*, **41**, 14-19 (1963)
10. Furukawa, S., Takeuchi, T. and Ueda, R.: Studies on non-volatile organic acids in vinegar. (II) alcohol fermentation in cider vinegar production (in Japanese). *J. Ferment. Technol.*, **45**, 204-210 (1967)
11. Furukawa, S., Takenaka, N. and Ueda, R.: Conversion of non-volatile organic acids to acetic acid in acetic acid fermentation (in Japanese). *J. Ferment. Technol.*, **51**, 327-334 (1973)
12. Takeuchi, T., Furukawa, S. and Ueda, R.: Studies on non-volatile organic acids in vinegar. (III) changes in amount of non-volatile organic acids during fermentation and storage of cider vinegar (in Japanese). *J. Ferment. Technol.*, **46**, 288-292 (1968)
13. Budini, R., Tonelli, D. and Girotti, S.: Analysis of total phenols using the prussian blue method. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 1236-1238 (1980)
14. Moon, S.Y., Chung, H.C. and Yoon, H.N.: Comparative analysis of commercial vinegars in physicochemical properties, minor components and organoleptic tastes (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **29**, 663-670 (1996)
15. Aurand, L.W., Singleton, J.A., Bell, T.A. and Etchells, J. L.: Volatile components in the vapors of natural and distilled vinegars. *J. Food Sci.*, **31**, 172-177 (1966)
16. Jones, D.D. and Greenshields, R.N.: Volatile constituents of vinegar. I. A survey of some commercially available malt vinegars. *J. Inst. Brew.*, **75**, 457-463 (1969)
17. Jones, D.D. and Greenshields, R.N.: Volatile constituents of vinegar. II. Formation of volatiles in a commercial malt vinegar process. *J. Inst. Brew.*, **76**, 55-60 (1970)
18. Nunez, A.J., Bemelmans, J.M.H. and Maarse, H.: Isolation methods for the volatile components of grapefruit juice. distillation and solvent extraction methods. *Chromatographia*, **18**, 153-158 (1984)
19. Gerbi, V., Zeppa, G. and Carnacini, A.: Rapid extraction of volatile compounds in wine and vinegar using extrelut resin. *Ital. J. Food Sci.*, **4**, 259-267 (1992)
20. Blanch, G.P., Tabera, J., Sanz, J., Herraiz, M. and Reglero, G.: Volatile composition of vinegars. simultaneous distillation-extraction and gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *J. Agri. Food Chem.*, **40**, 1046-1049 (1992)
21. Kahn, J.H., Nickol, G.B. and Conner, H.A.: Vinegar compounds: analysis of vinegar by gas-liquid chromatography. *J. Agri. Food Chem.*, **14**, 460-465 (1966)
22. Kahn, J.H., Nickol, G.B. and Conner, H.A.: Identification of volatile components in vinegars by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Agri. Food Chem.* **20**, 214-218 (1972)
23. Kubota, T., Oki, Y., Uehara, H. and Haramaki, Y.: Phenylacetic acid in vinegar (in Japanese). *Nippon Noeikagaku Kaishi*, **63**, 49-50 (1989)
24. Kittelmann, M., Stamm, W. W., Follmann, H. and Truper, H.G.: Isolation and classification of acetic acid bacteria from high percentage vinegar fermentations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **30**, 47-52 (1989)
25. Stamm, W.W., Kittelmann, M., Follmann, H. and Truper, H.G.: The occurrence of bacteriophages in spirit vinegar fermentation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **30**, 41-46 (1989)
26. Cross, H.R., Ron, M. and Marilyn, S.S.: Training and testing of judges for sensory analysis of meat quality. *Food Technol.*, **32**, 48-54 (1978)
27. SAS: *SAS/STAT User's Guide*, SAS Institute, Inc., Cary, North Carolina (1985)
28. Lawrence, W.C.: Volatile compounds affecting beer flavor. *Wallerstein Labs. Commun.* **27**, 123-128 (1964)
29. Lee, J.S., Lee, T.S., Park, S.O. and Noh, B.S.: Flavor components in mash of takju prepared by different raw materials (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**, 316-323 (1996)
30. Choi, J.Y., Lee, T.S., Park, S.O. and Noh, B.S.: Changes of volatile flavor compounds in traditional kochujang during fermentation (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **29**, 745-751 (1997)
31. Fenaroli, G.: *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients* (2nd ed.). Furia, T.E. and Bellanca, N.(ed.). CRC Press Inc., Ohio, USA (1975)
32. Arctander, S.: *Perfume and Flavor Chemicals (Aroma Chemicals) I & II*. published by the author, New Jersey, USA (1969)