

## 시판 과실식초의 이화학적 품질 및 향기성분 비교

김귀란<sup>1</sup> · 윤성란<sup>1</sup> · 이지현<sup>1</sup> · 여수환<sup>2</sup> · 정용진<sup>3</sup> · 윤경영<sup>4</sup> · 권중호<sup>1\*</sup>  
<sup>1</sup>경북대학교 식품공학과, <sup>2</sup>농촌진흥청 발효이용과, <sup>3</sup>계명대학교 식품가공학과,  
<sup>4</sup>영남대학교 식품영양학과

## Physicochemical Properties of and Volatile Components in Commercial Fruit Vinegars

Gui-Ran Kim<sup>1</sup>, Sung-Ran Yoon<sup>1</sup>, Ji-Hyun Lee<sup>1</sup>, Soo-Hwan Yeo<sup>2</sup>,  
Yong-Jin Jeong<sup>3</sup>, Kyung-Young Yoon<sup>4</sup> and Joong-Ho Kwon<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

<sup>2</sup>Rural Development Administration, Fermentation & Food Processing Division, Suwon 411-853, Korea

<sup>3</sup>Department of Food Science and Technology, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

<sup>4</sup>Department of Food and Nutrition, Yeungnam University, Gyeongbuk 712-749, Korea

### Abstract

We compared the physicochemical properties of, and volatile components in various commercial fruit vinegars (made from apples, grapes, and persimmons). Total acidity was highest in grape vinegars. Significant between-sample differences were evident in total and reducing sugar contents. Brownness, turbidity, and overall color difference (the  $\Delta E$  value) were highest in persimmon vinegars. Free sugars were composed mainly of fructose, glucose, sucrose, and maltose. Major organic acids were present in the (descending abundance) order acetic acid, oxalic acid, citric acid, malic acid, and succinic acid, among-samples difference were negligible. Nine-essential free amino acids were detected in nine types of grape and persimmon vinegars, and in six varieties of apple vinegar. Among 17 types of volatile compounds identified in apple vinegars, 12 in grape vinegars, and 33 in persimmon vinegars, the main volatile components were acetic acid, ethyl acetate, isoamyl acetate, isovaleric acid, isoamyl alcohol, propanoic acid and phenethyl acetate. Volatile chemicals in commercial fruit vinegars were effectively analyzed using a SAW e-nose.

**Key words** : commercial fruit vinegars, free sugars, organic acids, free amino acids, volatile components

### 서 론

우리나라 식초 산업은 1970년대에는 빙초산을 희석하여 만든 합성식초의 소비가 급격히 증가되었으나 1980년대부터는 주정을 희석하여 과즙, 무기염을 첨가한 양조식초의 소비가 증가하였다. 그러나 1990년대부터는 첨가물을 사용하지 않고 100% 과실을 원료로 생산되는 감식초 등이 등장하면서 천연양조식초의 고급화 추세가 시작되었다(1,2). 포도를 비롯한 과실식초는 과실 중의 당분이 알코올 발효에

의해 술이 되고 초산발효에 의해 산화되어 식초가 된다(3). 현재 우리나라의 과실식초는 알코올(주정)을 희석하고 무기염 등을 혼합하여 초산발효시켜 생산하는 양조식초와 과즙 30% 정도를 첨가한 과실식초, 그리고 순수한 과실을 원료로 알코올 및 초산발효의 2단계 발효를 거쳐 생산되거나 병행발효에 의해 생산되는 식초 등이 있다(4).

식초의 품질은 원료, 발효법, 제조방법 등에 따라 크게 달라진다. 그리고 초산의 함량, 유기산 조성, 맛에 영향을 주는 유리아미노산 조성, 향기성분 등은 품질에 영향을 미치게 된다(4). 특히 과실식초는 과즙이 포함된 액을 발효시켜 제조함으로써 각종 당이 함유되어 있다(5). 식초에는

\*Corresponding author. E-mail : [jhkwon@knu.ac.kr](mailto:jhkwon@knu.ac.kr),  
Phone : 82-53-950-5775, Fax : 82-53-950-6772

포도당이 가장 많이 함유되어 있으며, 다음으로 fructose, sucrose, maltose 등이 포함됨으로써(6) 식초의 감미에 영향을 미치게 된다(3). 한편 식초제조 중 초산균의 작용으로 생성되는 초산은 총산 함량을 좌우하여 품질관정 지표로 이용되며, 이외에 다양한 유기산이 함께 함유되어 식초의 산미를 형성하게 된다(7). 이러한 식초의 다양한 성분들로 인해 식초는 동맥경화, 고혈압 등의 성인병 예방효과, 콜레스테롤 저하효과, 체지방 감소, 피로회복 등에 효과적인 것으로 알려져 있다(8). 특히 식초의 초산성분은 부패균의 생육을 억제함으로써 식품의 부패방지에도 기여한다(9,10).

식초의 휘발성 성분은 사용된 원료, 알코올 발효 및 초산 발효 조건에 따라 broth 등에서 다양한 특성을 나타내게 된다(3). 따라서 식초에는 초산 이외에도 acid, aldehyde, alcohol, ketone, ester류 화합물이 상호 복합적으로 작용하여 특유의 향미를 나타낸다(11). 특히 양조식초의 주된 향기 성분으로 ethyl acetate, acetoin, frufural, isoamyl alcohol 등이 있으며, 그 밖에 발효과정에서 생성되는 것으로서는 butyl acetate, isoamyl acetate, amyl acetate 등이 있다(3).

현재 국내의 식초에 관한 향기성분 연구로는 전자코에 의한 감식초 농축액의 향기성분 분석, GC를 이용한 시판식초의 향기성분 패턴 및 SPME를 이용한 감식초의 휘발성분 분석 등이 보고되고 있으나 아직 연구가 미흡한 실정이다(12-14).

따라서 본 연구에서는 국내에서 시판 중인 식초 중 비교적 소비가 많은 과실식초 3종을 선택하여, 이들 과실식초의 유리당, 유기산, 유리아미노산 등의 이화학적 성분특성과 향기성분 패턴을 비교 분석함으로써 과실식초의 품질향상에 필요한 기초자료를 마련하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 실험에 사용된 식초는 국내 대형슈퍼에서 시판되는 주정을 첨가하지 않은 과실식초 중 사과식초(AV), 포도식초(GV), 감식초(PV)를 각각 3종씩 구입하여 실험에 사용하였다.

### pH, 총산도, 당도 및 환원당 측정

식초 시료의 pH 측정은 pH meter (Orion 3 star, Thermo electron Co., Beverly, USA)를 사용하였다. 총산도는 식초 1 mL를 취하여 phenolphthalein을 지시약으로 하여 0.1 N NaOH 용액으로 중화 적정하여 그 적정치(mL)를 초산함량(%)으로 환산하였다. 당도는 굴절당도계(Master-M, ATAGO, Tokyo, Japan)를 사용하였으며, 환원당 함량은 Nelson-Somogyi 변법(15)에 의해 측정하였다.

### 갈색도, 탁도 및 색도 측정

식초 시료의 갈색도 및 탁도는 시료 일정량을 취하여 분광광도계(Optizen 2120UV, Mecasys Co., Ltd, Daejeon, Korea)의 420 및 660 nm에서 각각 흡광도를 측정하였다. 시료의 기계적 색도는 색차계(CM-3600D, Konica Minolta, Osaka, Japan)를 이용하여 L(명도), a(적색도), b(황색도) 값을 측정하였으며, 전반적 색차( $\Delta E$ )는 Hunter-Scofield식( $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ )을 이용하여 얻었다. 이 때 대조구로 증류수(L=100.00, a=0.00, b=0.00)를 사용하였다.

### 유리당 및 유기산 분석

시료의 유리당 및 유기산 분석을 위한 전처리는 식초 원액을 hexane을 가하여 지질성분을 제거하고 Sep-pack C<sub>18</sub> cartridge에 의해 색소 및 단백질 성분을 제거한 다음 0.45  $\mu$ m membrane filter로 여과하여 HPLC (high performance liquid chromatograph, Waters 2690, Waters Co., Milford, MA, USA)로 분석하였다. 유리당 분석은 carbohydrate analysis column (3.9 $\times$ 300 mm, 10  $\mu$ m)을 사용하여 이동상 80% acetonitrile를 0.6 mL/min의 유속으로 하여 RI detector를 사용하여 분석하였다. 유기산 분석은 Atlantis<sup>TM</sup> dC<sub>18</sub> column (3.9 $\times$ 300 mm, 10  $\mu$ m)을 사용하여 10 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 2.32)를 이동상(flow rate 0.6 mL/min)으로 하여 UV detector (210 nm)를 사용하여 분석하였다.

### 유리 아미노산 분석

시료의 유리아미노산 정량은 시료 10 mL에 ethanol 30 mL를 가한 다음 12시간 실온에 방치시켜 단백질을 침전·제거하고 상층액을 8,000 rpm에서 15분간 원심분리한 후 위층을 취하여 중탕가열 건조시켰다. 그리고 pH 2.2의 citrate buffer 10 mL를 가하여 희석시킨 후 0.45  $\mu$ m membrane filter로 여과한 여액을 amino acid autoanalyzer (L-8800, Hitachi Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 분석하였다.

### 휘발성 성분 분석

식초의 휘발성분 포집을 위해서 carboxen/polydimethylsiloxane (CAR/PDMS, 75  $\mu$ m thickness)로 코팅된 SPME fiber (Supelco, Bellefonte, PA, USA)를 사용하여 휘발성분을 흡착시켰다. 휘발성 성분을 흡착하기 전 fiber는 GC로 250 $^{\circ}$ C에서 5분간 예열시켰으며, SPME 포집은 NaCl 25%에 시료 5 mL를 첨가하여 headspace vial (22.5 $\times$ 75 mm, PTFE/silicon septum, aluminum cap)에 넣어 예열된 SPME fiber를 주입하였다. 시료는 35 $^{\circ}$ C heating block에서 5분간 예열하였고 SPME fiber는 10분 동안 휘발성분을 포집하였으며, 그 후 GC에 주입하여 2분 동안 탈착을 위해 유지하였다. 휘발성분 분석을 위하여 MSD (mass selective detector)가 부착된 GC (Agilent GC 6890, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였으며, HP-FFAP capillary column (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu$ m)과

He가 carrier gas (1 mL/min)로 사용되었다. 이 때 oven 온도는 35°C에서 10분 유지되었고 100°C까지는 분 당 5°C로, 210°C까지는 분 당 10°C로 상승시켜 10분 동안 유지하였다. MS system 조건으로서 MS source, MS quadrupole 및 transfer line은 각각 230, 150 및 280°C이었고, 사용된 library는 Wiley7Nist0.5 (Wiley7Nist0.5 Library, mass spectral search program, version 5.0, USA)이었다.

### 전자코 패턴 분석

과실식초 시료의 향기성분 패턴 분석에 사용된 전자코는 SAW (surface acoustic wave) 센서를 사용한 전자코 시스템 (zNose 7100, Electronic Sensor Technology, Newbury Park, CA, USA)을 사용하였다. 식초 2 mL을 40 mL vial (Supelco, Bellefonte, PA, USA)에 넣고 테플론으로 코팅된 septa (PTFE/silicone septa, Supelco)로 봉하여 실온에서 24시간 방치한 후 측정하였다. Headspace 부분이 운반기체(고순도 헬륨: 99.9995%)에 의해 DB-5 capillary column (Supelco, Bellefonte, PA, USA)으로 단일물질 분리를 위하여 SAW 센서로 검출하였다. 각 시료마다 3회 반복 실험을 실시하였으며, 이때 사용된 기기의 온도 조건은 SAW sensor 30°C, column 60°C, valve 120°C, inlet 150°C, trap 220°C 이었다. 그리고 측정된 향기패턴은 VaporPrint™ 프로그램(Misrosense 4.88, Electronic Sensor Technology, Newbury Park, CA, USA)을 이용하여 분석하였으며, 검출된 주 peak를 대상으로 SAS program (version 8.1)을 사용하여 principal component analysis (PCA)를 분석하여 시료 간 패턴을 비교 도시하였다.

### 통계처리

실험결과와 통계처리는 SAS program (version 8.1)을 이용하여 평균(mean)과 표준편차(S.D.)로 표시하였다. 통계 분석은 분산분석(ANOVA)을 사용하였고, Duncan's multiple test로 유의성을 검증하였다(16).

## 결과 및 고찰

### pH, 총산도, 당도 및 환원당 함량 비교

시판 과실식초의 pH, 총산도, 당도 및 환원당 함량을 측정한 결과는 Table 1과 같다. 시판 과실식초의 pH는 2.75~3.77 범위로 식초의 종류에 따라 차이를 보였으며, 포도 식초가 가장 낮은 pH값을 나타내었다. 총산도는 3.05~7.51%로 포도 식초에서 다소 높게 나타났다. Seo 등(17)은 과실식초의 pH가 2.83~3.58, 산도는 4.02~5.92%로 보고함에 따라 본 실험의 결과와 유사하였으며, 이 때 총산 함량의 차이는 발효법 이외에도 과즙 첨가량에 영향을 받는 것으로 보고하였다. Jo (18)는 시판 사과식초의 총산이 평균

5.21%로 보고하였고, Moon 등(5)은 시판 사과식초의 총산 함량이 5.32~6.11%로 보고하였다. 또한 국내 과실식초의 품질규격은 과일슬릿, 과일착즙액 주정 및 당류 등을 원료로 초산 발효한 액과 과실착즙액을 혼합 숙성한 것으로 총산함량이 4~29%(감식초 2.6% 이상) 미만으로 규정하고 있으며, 모든 시료가 규격에 적합하였다(19). 당도 및 환원당 함량 측정 결과, 당도는 3.8~7.1 °Brix로 식초의 종류에 따라 서로 상이한 값을 보여주었다. 환원당은 9.66~8043.25 mg%를 나타내어 시료마다 큰 차이를 보였다. 또한 당도는 감식초에서 높게 나타났으며, 환원당 함량은 제조업체마다 큰 차이를 나타내었다.

**Table 1. Comparison of pH, acidity and content of sugar and reducing sugar in commercial fruit vinegars**

Vinegar <sup>1)</sup>	Sample	pH	Acidity (%)	Sugar content (°Brix)	Reducing sugar content (mg%)
AV	I	3.11±0.05 <sup>2)c</sup>	5.24±0.07 <sup>d</sup>	4.3±0.12 <sup>c</sup>	679.40±20.21 <sup>c</sup>
	II	3.30±0.02 <sup>bc</sup>	5.45±0.28 <sup>d</sup>	4.5±0.05 <sup>c</sup>	24.01±3.56 <sup>e</sup>
	III	2.75±0.03 <sup>e</sup>	6.77±0.03 <sup>b</sup>	7.10±0.22 <sup>a</sup>	8043.25±514.09 <sup>a</sup>
GV	I	2.97±0.04 <sup>d</sup>	5.32±0.09 <sup>d</sup>	5.2±0.16 <sup>b</sup>	1688.72±494.76 <sup>b</sup>
	II	2.78±0.03 <sup>e</sup>	6.07±0.06 <sup>c</sup>	3.8±0.08 <sup>d</sup>	9.66±0.87 <sup>e</sup>
	III	2.69±0.03 <sup>f</sup>	7.51±0.42 <sup>a</sup>	5.2±0.29 <sup>b</sup>	727.44±34.98 <sup>c</sup>
PV	I	3.64±0.09 <sup>ab</sup>	4.34±0.18 <sup>c</sup>	7.0±0.36 <sup>a</sup>	621.43±11.20 <sup>d</sup>
	II	3.77±0.02 <sup>a</sup>	3.05±0.03 <sup>g</sup>	7.0±0.41 <sup>a</sup>	338.86±18.39 <sup>d</sup>
	III	3.49±0.01 <sup>b</sup>	3.95±0.07 <sup>f</sup>	4.3±0.24 <sup>c</sup>	517.50±51.11 <sup>d</sup>

<sup>1)</sup>AV: apple vinegar, GV: grape vinegar, PV: persimmon vinegar.

<sup>2)</sup>Means±S.D.(n=3).

<sup>a-g</sup>Values in the same column with different superscript letters are significantly different at p<0.01.

### 갈색도, 탁도 및 기계적 색도특성 비교

시판 과실식초의 갈색도, 탁도 및 색도의 측정 결과는 Table 2에 나타내었다. 그 결과 갈색도는 사과식초 0.022~0.327, 포도식초 0.662~1.238, 감식초 0.636~1.483으로 감식초에서 다소 높게 나타났으며, 탁도는 갈색도와 유사한 경향을 나타내었다. 이는 감에 함유된 tannic acid와 폴리페놀 화합물들의 산화 및 당분의 갈변에 의한 것으로서 Lee와 No (20) 및 Choi 등(21)은 과실에 존재하는 tannic acid 및 단백질이 원인이 되어 혼탁한 현상을 나타낸다고 보고하였다. 그리고 Jeong 등(22)은 식초 청정화를 위한 장시간의 여과가 빠른 갈변화를 유발한다고 보고하였다. 시판 과실식초의 색도 측정결과, 사과식초는 L값이 높게 나타났으며, 포도와 감식초의 백색도(L값)는 유사한 값을 나타내었다. 또한 포도와 감식초에서는 황색도(b값)가 사과식초에 비해 높게 나타났으며, 이는 갈색도와 탁도의 결과를 반영해주

**Table 2. Comparison of browning, turbidity, Hunter's color value in commercial fruit vinegars**

Vinegar <sup>1)</sup>	Sample	Browning (O.D. at 420 nm)	Turbidity (O.D. at 660 nm)	Hunter's color value <sup>2)</sup>			
				L	a	b	ΔE
AV	I	0.293±0.007 <sup>3)f</sup>	0.007±0.005 <sup>f</sup>	95.19±0.01 <sup>3)b</sup>	-1.50±0.01 <sup>h</sup>	21.49±0.01 <sup>h</sup>	22.07±0.01 <sup>h</sup>
	II	0.327±0.003 <sup>f</sup>	0.086±0.017 <sup>b</sup>	93.27±0.01 <sup>b</sup>	-1.55±0.01 <sup>i</sup>	22.28±0.02 <sup>g</sup>	23.32±0.03 <sup>g</sup>
	III	0.022±0.004 <sup>g</sup>	0.025±0.016 <sup>cf</sup>	99.35±0.01 <sup>a</sup>	-0.65±0.00 <sup>g</sup>	4.10±0.00 <sup>i</sup>	4.21±0.01 <sup>i</sup>
GV	I	1.238±0.007 <sup>b</sup>	0.076±0.006 <sup>bc</sup>	65.00±0.03 <sup>f</sup>	25.10±0.01 <sup>b</sup>	54.93±0.02 <sup>b</sup>	69.80±0.01 <sup>c</sup>
	II	1.019±0.010 <sup>c</sup>	0.058±0.005 <sup>cd</sup>	62.44±0.01 <sup>f</sup>	35.50±0.02 <sup>a</sup>	47.90±0.02 <sup>c</sup>	70.49±0.02 <sup>b</sup>
	III	0.662±0.011 <sup>c</sup>	0.040±0.007 <sup>de</sup>	81.24±0.01 <sup>d</sup>	14.51±0.01 <sup>d</sup>	37.41±0.01 <sup>e</sup>	44.29±0.01 <sup>e</sup>
PV	I	1.483±0.100 <sup>g</sup>	0.124±0.002 <sup>a</sup>	62.45±0.17 <sup>f</sup>	17.56±0.04 <sup>c</sup>	59.55±0.15 <sup>a</sup>	72.56±0.03 <sup>d</sup>
	II	0.636±0.025 <sup>c</sup>	0.133±0.030 <sup>a</sup>	69.69±0.02 <sup>c</sup>	9.25±0.01 <sup>e</sup>	44.40±0.01 <sup>d</sup>	54.56±0.02 <sup>d</sup>
	III	0.815±0.074 <sup>d</sup>	0.078±0.014 <sup>bc</sup>	84.64±0.01 <sup>c</sup>	3.90±0.01 <sup>f</sup>	33.34±0.01 <sup>f</sup>	39.30±0.01 <sup>f</sup>

<sup>1)</sup>AV: apple vinegar, GV: grape vinegar, PV: persimmon vinegar.

<sup>2)</sup>L : Degree of whiteness (white +100 ↔ 0 black).

a : Degree of redness (red +100 ↔ -80 green).

b : Degree of yellowness (yellow +70 ↔ -80 blue).

ΔE : Overall color difference ( $\sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ ).

<sup>3)</sup>Means±S.D.(n=3).

<sup>a-f)</sup>Values in the same column with different superscript letters are significantly different at p<0.01.

었다. 전반적 색차(ΔE)는 22.07~72.56으로 포도 및 감식초에서 높게 나타났다. Seo 등(23)은 감식초를 제조할 때 원료로 사용되는 감과실의 품종 및 탈삼정도에 따라 발효기질에 함유된 tannic acid의 함량이 좌우되므로 tannic acid 성분은 발효제품의 외관 등 품질에 영향을 미친다고 보고하였다.

**유리당 및 유기산 함량**

Table 3과 4는 시판 과실식초의 유리당 및 유기산 함량을 분석한 결과이다. 시판 과실식초에는 fructose, glucose,

sucrose, maltose가 검출되었으며, 과실식초의 종류에 따라 그 함량은 다소 차이가 나타났다. 즉, 사과식초와 감식초는 glucose가, 포도식초는 fructose가 가장 높은 함량을 나타내었다. 그 중 총 유리당 함량은 사과식초 829.24 mg%, 포도식초 1721.10 mg%, 감식초 3924.23 mg%로 감식초에서 높게 나타났다. Moon 등(5)은 국내 시판식초에는 glucose가 가장 많이 함유되어 있고, fructose, sucrose 및 maltose가 소량 검출되었다고 보고하여 본 연구와 유사한 결과를 나타내었으나 총유리당 함량은 감식초에 비해 사과식초에서 비교적 높은 값을 보여 본 연구와 상이한 결과를 나타내었다. 또한 총고형분 함량과 유리당 함량의 상관성은 크지 않았으며, Kwon 등(24)이 보고한 2단계 발효에 의한 감과실 식초에서 역시 유사한 결과를 나타내었다. 이는 식초의 총고형분은 유리당 이외에 다른 미량 성분이 다수 존재하고, 미량성분의 조성은 각 식초마다 차이가 있으므로 총고형분과 유리당의 상관관계는 크지 않은 것으로 판단된다. 과실식초의 유기산으로써 사과식초는 malic acid, 감식초는 galacturonic acid, 포도식초는 tartaric acid의 함량이 높은 것으로 알려져

**Table 3. Comparison of free sugar contents in commercial fruit vinegars**

Sample <sup>1)</sup>	Free sugar content (mg%)					
	Fructose	Glucose	Sucrose	Maltose	Raffinose	Total
AV	279.38 <sup>2)</sup>	434.33	-	115.53	-	829.24
GV	1151.71	266.74	159.30	143.36	-	1721.10
PV	826.41	2605.93	313.95	177.95	-	3924.23

<sup>1)</sup>AV: apple vinegar, GV: grape vinegar, PV: persimmon vinegar.

<sup>2)</sup>Means (n=2).

**Table 4. Comparison of organic acid contents in commercial fruit vinegars**

Sample <sup>1)</sup>	Organic acid content (mg%)								A/T <sup>2)</sup>
	Oxalic	Citric	Tartaric	Malic	Succinic	Lactic	Acetic	Total	
AV	29.21 <sup>3)</sup>	-	158.31	108.93	92.68	-	5215.40	5604.53	0.93
GV	65.32	-	234.32	488.73	-	-	5051.66	5840.03	0.87
PV	54.83	175.29	564.81	247.54	640.79	-	4670.95	6354.21	0.74

<sup>1)</sup>AV: apple vinegar, GV: grape vinegar, PV: persimmon vinegar.

<sup>2)</sup>Ratio of acetic acid compared to total organic acids.

<sup>3)</sup>Means (n=2).

있다(17). 시판 과일식초의 유기산 분석결과는 Table 4와 같이 유기산 중 식초의 품질지표가 되는 acetic acid 함량이 가장 높게 나타났으며, oxalic, citric, tartaric, malic 및 succinic acid가 검출되었다. 이때 모든 과일식초에서는 acetic acid를 제외하고 malic acid와 tartaric acid의 함량이 높게 나타났다. 또한 Jeong(25)은 시판 감식초의 주요 유기산 분석에서 acetic acid 이외에 galacturonic acid가 가장 많았고, ascorbic, citric, malic acid가 소량 검출된다고 보고하였다. 본 실험에서는 succinic acid의 함량이 가장 높게 나타남으로써 서로 상이한 결과를 보였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 과일식초는 과실의 종류뿐만 아니라 초산 발효조건에서 유기산 조성에 차이가 날 수 있다(26). 또한 총 유기산에 대한 acetic acid의 비율(A/T)은 사과식초 0.93, 포도식초 0.87, 감식초 0.74로 각각 나타나 감식초가 가장 낮은 함량을 보였다. 감식초에서 유기산에 대한 acetic acid 비율(A/T)이 낮은 것은 acetic acid 이외에 다른 유기산들이 많이 검출됨에 따라 총 유기산에 대한 acetic acid의 비율이 낮게 나타난 것으로 전보(27)에서 보고된 바 있다.

#### 유리아미노산 함량

시판 과일식초의 유리아미노산 함량을 분석하여 Table 5에 나타내었다. 포도식초 및 감식초의 필수아미노산은 threonine, valine, methionine, isoleucine, leucine, penylalanine, lysine, histidine, arginine 등 총 9종이 검출되었다. 그러나 사과식초는 methionine, histidine, arginine을 제외한 6종이 검출되었다. 또한 감식초에서는 생리활성물질로 알려진  $\gamma$ -aminobutyric acid (GABA)가 다량 함유되어 있었으며, 포도식초는 arginine이 다른 과일식초에 비해 함량이 높게 나타났다. Jo (18)에 의하면 국내산 시판 과일식초 중 사과식초는 arginine, histidine이, 감식초는 ornithine, threonine 및 glycine의 함량이 높다고 보고함에 따라 본 실험과 상이한 결과를 나타내었다. 또한 총 유리아미노산 함량은 감식초 1,247 ppm, 포도식초 592 ppm, 사과식초 33.58 ppm 순으로 감식초가 가장 높게 나타났다. 특히 감식초는 다른 과일식초에 비해 유리아미노산의 종류와 함량이 높게 나타났다. 식초에 함유된 유리아미노산 함량은 식초의 종류마다 큰 차이를 보였으며, 이는 발효법이나 재료 배합비의 영향이 큰 것으로 보고된 바 있다(17).

#### 휘발성 성분 비교

식초의 휘발성 성분으로는 초산과 에탄올 이외에 alcohols류, aldehydes류, esters류, acids류, ketone류 등이 보고되고 있다(2). Table 6은 과일 식초의 종류에 따른 휘발성 성분을 분석한 결과로써 시판 과일식초의 공통된 향기성분은 acetic acid, ethyl acetate, isoamyl acetate, isovaleric acid, isoamyl alcohol, propanoic acid, phenethyl acetate 등으로 이외에 사과식초 17종, 포도식초 12종, 감식초 33종의 휘발성 성분이 확인되었다. 사과식초는 acetic acid 비율이 70.53%

**Table 5. Comparison of free amino acid contents in commercial fruit vinegar**

Amino acids	(unit : $\mu\text{g/g}$ )		
	AV <sup>1)</sup>	GV	PV
Phosphoserine	4.14 <sup>2)</sup>	9.07	15.78
Phosphoethanolamine	-	3.28	6.77
Taurine	5.88	6.18	0.36
Urea	-	-	66.02
Sarcosine	-	1.64	0.00
Aspartic acid	3.56	10.03	13.45
Threonine	0.31	19.74	84.23
Serine	0.33	10.37	41.01
Glutamic acid	3.35	33.71	48.65
$\alpha$ -Aminoadipic acid	-	1.77	5.04
Glycine	0.47	10.72	63.88
Alanine	0.82	173.26	164.93
$\alpha$ -Aminobutylic acid	-	2.63	6.41
Citrulline	-	0.00	7.02
Valine	2.38	19.09	93.29
Cystine	0.53	-	5.57
Methionine	-	3.05	12.85
Cystachionine	1.38	1.64	22.45
Isoleucine	0.89	7.44	61.23
Leucine	1.84	8.66	95.79
Tyrosine	0.82	9.11	37.15
Penylalanine	1.92	10.57	57.42
$\beta$ -Alanine	0.46	5.09	3.21
$\beta$ -Aminoisobutyric acid	-	2.12	1.76
$\gamma$ -Aminobutylic acid	-	15.96	132.19
Tryptophan	-	-	0.00
Ethanolamine	-	4.98	7.19
Ammonia	1.90	23.63	21.26
DL-Allohydroxylysine	1.66	1.79	4.69
Ornithine	0.54	6.21	66.12
Lysine	0.40	2.16	54.30
Histidine	-	7.85	3.70
3-Methylhistidine	-	-	0.65
Carnosine	-	1.98	5.34
Anserine	-	-	5.80
Arginine	-	147.02	3.08
Proline	-	32.16	29.35
Total	33.582	592.91	1,247.94

<sup>1)</sup>AV: apple vinegar, GV: grape vinegar, PV: persimmon vinegar.

<sup>2)</sup>Means (n=2).

로 나타났으며, isoamyl acetate, isovaleric acid, phenyl alcohol, isoamyl alcohol, phenethyl acetate 순으로 높게 검출되었다. 포도식초는 acetic acid 비율이 76.35%를 보이면서 ethyl acetate, isoamyl acetate, isovaleric acid 순으로 높게 검출되었다. 감식초는 acetic acid 비율이 44.30%로 타 식초에 비해 낮은 값을 보였다. 그리고 propanoic acid, 2-butanone, ethyl acetate, 2-butyl acetate, isovaleric acid 순으로 높은 값을 나타내었다. 전반적으로 식초의 휘발성 화합물은 acetic acid가 주를 이루었으며, 그 밖에 ethyl acetate, isoamyl acetate, isovaleric acid 등이 공통적으로 높은 값을 보였고 propanoic acid 및 caprylic acid도 검출되었다. Acetic acid는 식초의 주된 향기성분으로서(28) ethanol의 초산발효에 의해 생성되는 물질이다(29). Ethyl acetate는 에탄올과 초산의 에스테르화 반응에 의해 쉽게 생성되며(30), 모든 과실식초에서 확인되는 isovaleric acid (3-methylbutanoic acid)는 치즈 또는 발 냄새와 같은 이취를 가진다(31). Callejon 등(32)은 식초에 isovaleric acid가 과량 함유되어 있으면 식초에서 이취가 유발될 수 있다고 보고한 바 있다. 또한 모든 과실식초에서 검출되는 propanoic acid는 식초의 발효과정 중 *Lactobacillus sanfrancisco*에 의해 생성되며(33,34), 특히 propanoic acid의 검출은 감식초에서 특이적이라고 보고되었다(34). 한편 모든 식초에서 검출된 caprylic acid는 식초의 향 형성 물질인 ketone의 하나로서 butter향을 내며(35), 사과식초에서 검출된 acetoin은 주로 버터 및 크림향을 내면서(36) 미생물의 작용에 의해 알코올 발효 동안 생성된다고 Davies가 보고하였다(37).

**전자코 향기패턴 분석**

전자코는 정성 및 정량분석이 가능한 GC-MS와 달리 일종의 화학적 센서가 내장되어 시료의 휘발성 물질과 반응함으로써 특징적 패턴을 보여주는 비파괴적 분석방법이다(38,39). 이러한 전자코를 이용한 분석은 신속하고 편리한 방법으로 배합된 전체의 향을 감지하는 특성을 가지고 있어 사람과 유사하게 반응하거나 사람이 감지하지 못하는 화학물질도 반응하는 특징을 가지고 있다(39). 전자코 분석을 통하여 사과, 포도 및 감식초의 향기패턴을 분석한 결과는 Fig. 1 및 2와 같다. Fig. 1은 초기 정체시간으로부터 마지막 성분이 검출된 머무름 시간까지를 360도 원형 형태로 표시한 것으로서, 각 시료에 나타나는 peak의 위치 및 pattern에 차이를 보임에 따라 시판 과실식초의 종류에 따른 향기패턴에 차이가 있음이 확인되었다. Fig. 2는 전자코 분석 시 나타난 peak들 중 주된 peak에 대하여 주성분분석(PCA)을 통하여 그 차이를 나타낸 그래프로써, 사과식초(◆), 포도식초(■), 감식초(▲)로 구분하여 나타내었다. 그 결과 사과식초의 경우 우측에, 포도식초는 좌측 중앙을 기준으로 상단, 감식초는 좌측 하단부분에 주로 위치함으로써 과실식초의

**Table 6. Volatile compounds of in commercial fruit vinegars**

Peak	RT(min)	Compounds	(unit : peak area, %)		
			AV <sup>1)</sup>	GV	PV
1	2.248	Hexane	0.32 <sup>2)</sup>	0.24	-
2	3.278	Dimethylnitrosamine	-	-	2.30
3	3.303	Methyl acetate	0.35	0.20	-
4	4.046	Ethyl acetate	0.94	6.10	2.68
5	4.211	2-Butanone	-	-	4.19
6	4.333	Methyl propanoate	-	-	0.91
7	5.148	Dipropylamine	-	0.21	-
8	6.027	n-Propyl acetate	-	-	1.99
9	6.152	n-Butyl acetate	-	-	0.28
10	6.411	2-Butyl acetate	-	-	2.12
11	7.197	Isobutylisothiocyanate	-	-	0.54
12	7.559	Isobutyl acetate	0.26	-	0.16
13	7.537	Diethylimine	-	-	-
14	7.713	N-isopropylacetamide	-	-	0.43
15	8.018	2-Butanol	-	-	1.99
16	8.585	Methylfulvene	0.29	-	0.56
17	8.761	2-Fluoropropene	-	-	0.39
18	9.063	Butyl propionate	-	-	1.08
19	9.375	Sec-butyl propionate	-	-	0.34
20	13.534	2-Methylbutyl acetate	-	-	-
21	13.602	Iso amyl acetate	6.21	3.92	1.26
22	14.898	Isopropyl isothiocyanate	-	-	0.70
23	15.217	3-Piperidinol	-	-	1.06
24	17.392	2-Methyl-1-butanol	-	-	-
25	17.406	Iso amyl alcohol	2.16	1.14	0.59
26	19.832	1-Hexyl acetate	0.13	-	0.13
27	20.191	1,4-Dioxane	-	-	1.35
28	20.216	Acetoin	0.29	-	-
29	23.493	3-(Acetyloxy)-2-butanone	-	-	0.14
30	24.368	2,5-dimethoxytetrahydrofuran	0.14	-	-
31	24.871	Isobutyl isothiocyanate	0.11	-	1.72
32	25.093	Acetic acid	70.53	76.35	44.30
33	25.491	Furfural	1.15	1.44	1.14
34	25.818	Methyl isocyanate	-	0.17	-
35	25.822	Ethylhexanol	0.15	-	-
36	26.346	Ethyl isothiocyanate	-	-	0.23
37	26.579	Benzaldehyde	1.68	0.36	0.78
38	26.948	Propanoic acid	0.24	1.34	16.09
39	27.189	Propyl nitrite	-	-	0.24
40	27.383	Iso butyric acid	0.39	0.18	1.06
41	28.312	Butyric acid	-	-	1.53
42	28.405	Butyrolactone	-	-	-
43	28.868	Iso valeric acid	5.75	2.57	1.46
44	29.744	Butanoic acid	-	-	0.45
45	29.859	Benzene	-	0.25	-
46	30.749	Phenethyl acetate	2.14	1.44	0.75
47	30.871	2-Pyrrolidinethione	-	-	0.08
48	31.058	Hexanoic acid	0.29	0.21	0.34
49	31.85	Phenethyl alcohol	4.84	-	0.97
50	33.318	Caprylic acid	0.86	0.97	0.24
51	35.479	Decanoic acid	0.17	0.60	0.08
52	35.895	2,6-Di-tert-butylphenol	0.60	0.62	0.29

<sup>1)</sup>AV: apple vinegar, GV: grape vinegar, PV: persimmon vinegar.

<sup>2)</sup>Mean(n=3).

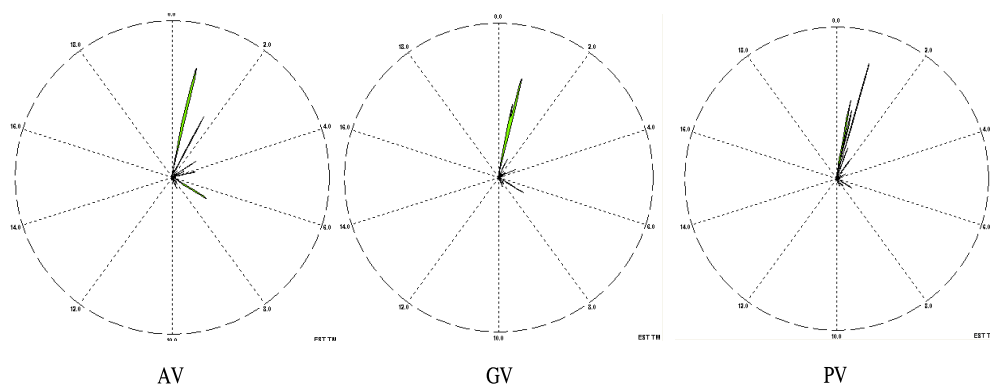


Fig. 1. Derivative peak patterns in commercial fruit vinegars by VaporPrint™ image program (AV: apple vinegar, GV: grape vinegar, PV: persimmon vinegar).

원료에 따른 향기패턴을 구분할 수 있었다. 이는 GC-MS 결과에서 볼 수 있듯이 acetic acid 이외에 isoamyl acetate, propanoic acid, isovaleric acid 같은 성분 등에 의한 차이에 의해 향기패턴의 차이가 난 것으로 판단된다. 이로써 식초의 향기성분은 식초 제조 시 사용된 원료에 따라 향기성분 패턴의 차이가 있음이 확인되었으며, SAW 센서를 사용한 전자코는 과일식초의 향기패턴 구분에 활용이 가능한 것으로 판단된다. 그러나 전자코를 이용한 식초의 향기패턴 분석은 Lee 등(13)이 보고한 감식초 농축액의 전자코 적용 연구가 있을 뿐 이에 대한 더 많은 연구가 필요하다고 사료된다.

glucose, sucrose, maltose의 순으로 높게 검출되었으며, 유기산은 acetic acid 외 oxalic, citric, malic, succinic acid가 검출되었으나 함량은 시료마다 차이를 나타내었다. 시판 과일식초의 유리아미노산 검출결과 필수아미노산은 포도와 감식초에서 총 9종, 사과식초에서 6종의 필수아미노산이 검출되었다. 시판 과일식초의 주된 향기성분은 acetic acid, ethyl acetate, isoamyl acetate, iso valeric acid, isoamyl alcohol, propanoic acid, phenethyl acetate 등으로 이외에 사과식초 17종, 포도식초 12종, 감식초 33종의 휘발성 성분이 확인되었다. 또한 SAW 센서 전자코는 과일식초의 향기패턴을 비교 분석하는데 효과적인 것으로 나타났다.

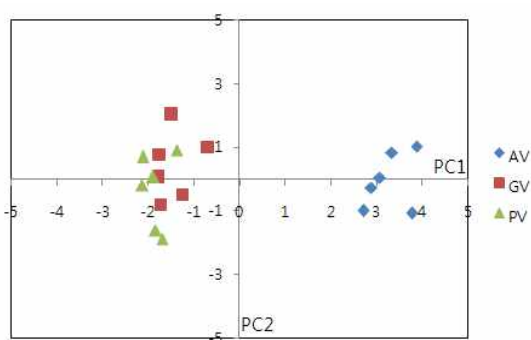


Fig. 2. Principal component analysis (PCA) of E-nose main-peaks in commercial fruit vinegars (AV: apple vinegar, GV: grape vinegar, PV: persimmon vinegar).

## 요 약

국내에서 소비가 활발한 시판 과일식초(사과, 포도, 감)에 대하여 이화학적 품질특성 및 향기성분 패턴을 비교 분석하였다. 식초시료의 총산도는 포도 식초에서 가장 높게 나타났으며, 당도 및 환원당 함량은 시료마다 큰 차이를 나타내었다. 갈색도, 탁도 및 전반적 색차(ΔE)는 감식초에서 높게 나타났다. 시판 과일식초의 유리당은 fructose,

## 감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호 : PJ0071732010)의 지원에 의한 연구결과 일부로 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Jeong YJ. (2009) Current trends and future prospects in the Korean vinegar industry. Food Sci. Ind., 42, 52-59
2. Yoon HN. (1999) Chemical characterization of commercial vinegars. Korean J. Food Sci. Technol., 31, 1440-1446
3. Jo JS. (1984) The types and characteristics of vinegar. Korean J. Food Sci. Technol., 17, 38-60
4. Jeong YJ, Lee MH. (2000) A view and prospect of vinegar industry. Food Ind. Nutr., 5, 7-12
5. Moon SY, Chung HC, Yoon HN. (1997) Comparative analysis of commercial vinegars in physiochemical properties, minor components and organoleptic tastes.

- Korean J. Food Sci. Technol., 29, 663-670
6. Masai H. (1980) Taste of the fermented beverage and foods. II. Taste of vinegar. The Brewing Society of Japan, 75, 888-891
  7. Jeong YJ, Seo JH, Park NY, Shin SR, Kim KS. (1999) Changes in the components of persimmon vinegars by two stages fermentation(II). Korean J. Food Preserv., 6, 233-238
  8. Jeong Y, Seo, JH, Jung SH, Shin SR, Kim KS. (1998) The quality comparison of uncleaned rice vinegar by two stage fermentation with commercial uncleaned rice vinegar. Korean J. Food Preserv., 5, 374-379
  9. Yang HC, Choi DS. (1979) Physiological characteristics of acetic acid bacteria isolated from clover flower vinegar. J. Korean Agric. Chem. Soc., 22, 150-159
  10. Youn KS, Kim SD, Chung HD, Choi YH. (2000) Clarification of apple vinegar by ultrafiltration and flux characteristics. J. Korean Soc. Chem. Biol., 43, 24-28
  11. Seo JH, Park NY, Jeong YJ. (2001) Volatile components in persimmon vinegars by solid phase microextraction. Korean J. Food Sci. Technol., 33, 153-156
  12. Noh BS. (2005) Analysis of volatile compounds using electron nose and its application in food industry. Korean J. Food Sci. Technol., 37, 1048-1064
  13. Lee BY. (1999) Application of electronic nose for aroma analysis of persimmon vinegar concentrates. Korean J. Food Sci. Technol., 31, 314-321
  14. Yoon HN, Moon SY, Song SH. (1998) Volatile compounds and sensory odor properties of commercial vinegars. Korean J. Food Sci. Technol., 30, 299-305
  15. Marais JP, De Wit JL, Quicke GV. (1966) A critical examination of the Nelson-Somogyi method for the determination of reducing sugars. Anal Biochem., 15, 373-381
  16. SAS Institute Inc. SAS user's guide: Statistics, 1982 Edition. Cary, North Carolina, SAS Institute Inc., 119-138
  17. Seo JH, Kim YJ, Lee KS. (2003) Comparison of physicochemical characteristics of fruit vinegars produced from two-stage fermentation. Food Ind. Nutri., 8, 40-44
  18. Jo BH. (1987) Studies on quality characteristics of commercial vinegars. M.S. Thesis, Seoul Woman's Univ.
  19. KFDA (2008) Korea Food Standard Code, 5-21-1
  20. Lee MH, No HK. (2001) Clarification of persimmon vinegar using chitosan. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 30, 277-282
  21. Choi SY, Gu YJ, Lee MG. (1995) A study on the development of persimmon beverage(final report). Korea Food Research Institute.
  22. Jeong YJ, Lee GD, Lee MH, Yea MJ, Lee GH, Choi SY. (1999) Monitoring on pectinase treatment conditions for clarification of persimmon vinegar. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 28, 810-815
  23. Seo JH, Jeong YJ, Shin SR, Kim KS. (2000) Effect of tannins from astringent persimmon in alcohol fermentation for persimmon vinegars. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 29, 407-411
  24. Kwon SH, Jeong EJ, Lee GD, Jeong YJ. (2000) Preparation method of fruit vinegars by two stage fermentation and beverage including vinegar. Food Ind. Nutri., 5, 18-24
  25. Jeong YJ, Seo KI, Kim KS. (1996) Physicochemical properties of marketing and intensive persimmon vinegars. J. East Asian Diet. Life, 6, 355-363
  26. Kim DH, Lee JS. (2000) Vinegar production from subtropical fruits. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 29, 68-75
  27. Kim GR, Yoon SR, Lee JH, Yeo SH, Kim TY, Jeong YJ, Yoon KY, Kwon JH. (2009) Quality comparison of commercial brown rice vinegar fermented with and without ethanol. Korean J. Food Preserv., 16, 893-899
  28. Su MS, Chein PJ. (2010) Aroma impact components of rabbiteye blueberry(*Vaccinium ashei*) vinegars. Food Chem., 119, 923-928
  29. Tafsaye W, Garcia-parrilla MC, Troncoso AM. (2002) Sensory evaluation of sherry wine vinegar. J. Sensory Studies, 17, 133-144
  30. Yoon HN, Moon SY, Song SH. (1998) Volatile compounds and sensory odor properties of commercial vinegars. Korean J. Food Sci. Technol., 30, 299-305
  31. Aznar M, Lopez R, Cacho JF, Ferreira V. (2001) Identification and quantification of impact odorants of aged red wines from Rioja. GC-olfactometry, quantitative GC-MS, and odor evaluation of HPLC fractions. J. Agric. Food Chem., 49, 2924-2929
  32. Gallejon RM, Morales ML, Silva Ferreira AC, Troncoso AM. (2008) Defining sherry vinegar tipicity: Sensory and chemical approach. J. Agr. Food Chem., 56, 8086-8095
  33. Gobbetti M, Corsetti A. (1997) Lactobacillus sanfrancisco a key sourdough lactic acid bacterium: a review. Food Microbial, 14, 175-187
  34. Park ER, Lee SK, Hwang HS, Mun CS, Gwak IS, Kim OK, Lee KH. (2008) Monitoring of natural preservative levels in food products. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.,



- 37, 1640-1646
35. Peynaud E. (1980) *Le gout du vin*. Bordas, Paris, France.
36. Kahn JH, Nickol GB, Correr HA. (1972) Identification of volatile components in vinegars by gas chromatography mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 20, 214-218
37. Davies NW. (1990) Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicon and Carbowax 20M phases. *J. Chromatogr*, 503, 1-24
38. Noh BS, Yang YM, Lee TS, Hong HK, Kwon CH, Sung YK. (1998) Prediction of fermentation time of Korean style soybean paste by using the portable electron nose. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30, 356-362
39. Hong HK, Shin HW, Park HS, Yun DH, Kwon CH, Lee KC, Kim ST, Morizumi T. (1996) Gas identification using micro-gas sensor array and neural-network pattern recognition. *Sensors Actuators*. B33, 68-71

---

(접수 2010년 4월 16일, 수정 2010년 9월 14일 채택 2010년 9월 24일)