

효모 종류 및 발효 방식에 따른 현미식초의 유기산과 휘발성분 특성

윤성란¹ · 김귀란¹ · 이지현¹ · 이수원¹ · 여수환² · 정용진³ · 권중호^{1*}

¹경북대학교 식품공학과, ²농촌진흥청 발효이용과, ³계명대학교 식품가공학과

Properties of Organic Acids and Volatile Components in Brown Rice Vinegar Prepared Using Different Yeasts and Fermentation Methods

Sung-Ran Yoon¹, Gui-Ran Kim¹, Ji-Hyun Lee¹, Su-Won Lee¹, Soo-Hwan Yeo²,
Yong-Jin Jeong³ and Joong-Ho Kwon^{1*}

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

²Fermentation & Food Processing Division, Rural Development Administration, Suwon 411-853, Korea

³Department of Food Science and Technology, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

Abstract

Brown rice vinegars were prepared by agitated or static acetic acid fermentation using different yeast strains (*Saccharomyces kluyveri* DJ97, *Saccharomyces cerevisiae* JK99, *Saccharomyces cerevisiae* GRJ, or *Saccharomyces cerevisiae* H9). Organic acid contents and levels of volatile compounds were compared in vinegars prepared by different methods. The chosen yeast strain did not significantly affect the organic acid content of vinegar. In vinegars prepared by agitated acetic acid fermentation, organic acid contents were, in the order of descending abundance, acetic acid, citric acid, lactic acid, oxalic acid, and tartaric acid. In vinegars prepared by static acetic acid fermentation, no citric acid was detected, and lactic acid content was higher than that in agitated acetic acid fermented vinegar. The volatile compounds of both vinegars, analyzed by GC-MS, did not significantly differ when various yeast strains were used. Eighteen volatile compounds were detected in vinegar prepared by agitated acetic acid fermentation and 11 in vinegar prepared by static fermentation. Volatile compounds that can affect vinegar quality, including ethyl acetate and phenethyl acetate, were present at high concentrations in static acetic acid fermented vinegar. Electronic nose analysis showed that volatile chemical patterns differed between the two types of vinegar, but there were no significant differences in sensory scores between vinegars prepared using various yeast strains or by either of the two methods of fermentation.

Key words : brown rice, vinegar, yeast, fermentation, organic acid, volatile compounds

서 론

식초는 동서양을 막론하고 옛날부터 이용되어 온 전통발효식품으로서 우리나라는 예로부터 쌀로 빚은 탁주나 그 밖의 재료를 사용하여 식초를 제조하여 왔다(1). 현미, 쌀 등을 원료로 한 곡물식초는 곡물술덧, 곡물당화액, 알코올, 당류 등을 이용하여 초산발효과정을 거쳐 생산하며, 이는

곡물사용량 4% 이상으로 규정되어 있다(2). 곡물식초에 주로 사용되는 현미는 다량의 식이섬유, 철분, 칼슘, thiamin, riboflavin 등이 풍부하여 예로부터 당뇨병, 동맥경화 등을 예방하기 위한 건강식으로 널리 이용되어 왔다(3). 이러한 식초는 초산발효에 의해 생성되는 초산을 주성분으로 소량의 휘발성 또는 비휘발성 유기산, 당류, 아미노산 및 ester 등을 함유하여 특유한 방향과 신맛을 가진 대표적인 발효식품으로 알려져 있다(4).

현재의 식초 시장은 식초가 단순한 조미료 기능에서 기능성 식초로의 소비패턴이 변화되면서 100% 원료 식초의

*Corresponding author. E-mail : jhkwon@knu.ac.kr,
Phone : 82-53-950-5775, Fax : 82-53-950-6772

고품질 발효식초가 등장하고 있다(5). 또한 식초제조방법도 산업적 대량생산(속성배양)과 전통적인 속성방법의 정치배양 식초가 출시되면서 고급화 다양화되어 건강음료 소재로 활용되고 있다(6). 그러나 전통 재래방식인 병행복 발효 식초는 발효과정 중 생성되는 풍부한 향미가 있는 반면에, 장기간의 비위생적인 발효과정을 거침으로써 이 미, 이취의 발생과 수율이 낮아 대량 생산 시 문제점이 지적되고 있다(7). 또한 현재 대량 생산되고 있는 저가의 현미식초는 주정을 첨가하여 알코올 발효과정 없이 초산발효만을 한 것으로 풍부한 향미를 주지 못하는 단점이 있다(8).

현재까지 국내 곡물식초 중 현미식초의 품질 및 제조방법에 관한 연구로는 지역 전통식초의 품질분석(9), 시판 현미식초의 품질분석(10) 등이 있으며, 또한 현미식초 제조 시 누룩함량 및 발효방법에 따른 품질특성을 비교한 연구가 있다(11). 식초는 초산균, 초기산도, 발효온도, 통기량 등의 요인변수와 원료에 따른 기질특이성을 감안하여 다양한 방법으로 제조되고 있다(12). 특히 곡물식초는 발효법, 관여 미생물의 종류, 발효조건 및 숙성기간, 원료의 상태 등 여러 가지 요인들로 인해 다양한 향기성분들이 조화를 이루어 복합적인 향미를 형성하는 것으로 보고되고 있다(13). 그러나 현재까지 곡류를 원료로 한 술덧에 관한 휘발성 성분 관련 연구는 활발히 이루어지고 있으나(14), 이를 활용한 식초 제조시 휘발성 성분 관련 연구는 미흡한 실정이다. 우리나라에서는 고려시대부터 농가에서 탁주(막걸리)를 제조하여 전통적인 정치배양방법으로 식초를 제조하였다. 이러한 식초의 기질이 되는 술의 원료, 발효 방법 특히 효모 등에 의한 식초의 유기산 및 휘발성 성분에도 차이가 있을 것으로 생각된다(15).

따라서 본 연구에서는 대표적인 곡물식초인 현미식초 제조시 효모균주 및 발효방식(속성발효, 정치발효)에 따른 유기산 및 휘발성 향기 패턴을 비교함으로써 고품질의 현미식초 제조를 위한 기초자료로 활용코자 하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 사용균주

본 실험에 사용된 현미는 2009년 경북 상주지방에서 재배한 일반계 현미(호품벼)를 구입하였으며, 누룩은 상주곡자(주)에서 구입하여 사용하였다. 현미 알코올발효에 사용된 효모는 계명대학교 식품가공학과 발효공학실에서 보관 중인 *Saccharomyces cerevisiae* JK99 (A), *Saccharomyces kluyveri* DJ97 (B), *Saccharomyces cerevisiae* GRJ (C), *Saccharomyces cerevisiae* H9 (D) 4종을 YPD 배지(yeast extract 1%, peptone 2%, glucose 2%, agar 2%, pH 6.0)에서 30°C, 24시간 계대배양 하였다. 초산균은 *Acetobacter*

pomorum KJY 8 (KCTC 10173BP)를 고체배지(glucose 3%, yeast extract 0.5%, CaCO₃ 1%, ethanol 3%, agar 2%, pH 7.0)에서 30°C, 48시간 계대배양 한 후 4°C에서 냉장보관하면서 사용하였다.

주모 및 종초

코오지 500 g에 정제수 1,500 mL를 가하여 55°C에서 6시간 동안 당화시켜 부직포로 여과한 후 10 °Brix가 되도록 조절하였다. 그리고 121°C에서 15분간 살균한 후 4종의 효모를 각각 접종하여 향온배양기(HB-103-2H, Hanbaek Scientific Co., Bucheon, Korea)에서 30°C, 24시간 동안 정치배양 시켜 주모로 사용하였다. 초산발효에 사용된 종초는 현미 알코올발효액을 알코올함량 6%로 희석한 후 *Acetobacter pomorum* KJY 8를 접종하여 30°C에서 250 rpm으로 10일간 배양시켜 사용하였다.

효모 종류에 따른 현미 알코올발효

현미 1 kg을 5시간 동안 수침한 후 물을 빼고 증미하였다. 증미한 현미에 누룩 300 g을 혼합하고 A, B, C 및 D 주모 50 mL과 정제수 1,600 mL를 각각 첨가한 후 골고루 저어 향온배양기(HB-103-2H, Hanbaek Scientific Co.)에서 30°C, 3일간 정치배양 시켜 효모 종류에 따라 알코올발효 하였다.

속성 및 정치 배양에 따른 현미 초산발효

각각의 효모 종류별 현미 알코올발효 여과액을 알코올함량 6%(v/v)로 조절한 후 종초를 10%(v/v) 접종하여 속성 및 정치발효를 실시하였다. 속성배양은 진탕배양기(HB-201SL, Hanbaek Scientific Co.)에서 30°C, 250 rpm으로 발효시켰으며, 정치배양은 향온배양기(HB-103-2H, Hanbaek Scientific Co.)에서 500 mL 삼각플라스크에 100 mL씩 담금하여 30°C로 정치발효 시켰으며, 원심분리 후 상정액을 시료로 사용하였다.

유기산 분석

식초 원액을 Sep-pack C₁₈ cartridge에 통과시킨 다음 0.45 µm membrane filter로 여과하여 HPLC (high performance liquid chromatograph, Waters 2690, Waters Co., Milford MA, USA)로 분석하였다. 이때 분석용 column은 AtlantisTM dC₁₈ column (3.9×300 mm, 10 µm)이었으며, detector는 UV detector를 이용하여 210 nm에서 검출하였다. 이동상은 10 mM KH₂PO₄ (pH 2.32)를 사용하였으며 flow rate는 0.6 mL/min이었다. 시료의 1회 주입량은 20 µL이었으며, 유기산 표준품은 oxalic acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid, acetic acid, citric acid (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA)를 사용하였다.

휘발성 향기성분 분석

식초의 휘발성 향기성분은 SPME (solid phase microextraction) 방법을 이용하여 분석하였다. 휘발성 성분 포집을 위해서 carboxen/polydimethylsiloxane (CAR/PDMS, 75 μm thickness)로 코팅된 SPME fiber (Supelco, Bellefonte, PA, USA)를 이용하였다. 휘발성 성분을 흡착하기 전 fiber는 GC (gas chromatograph, Agilent GC 6890, Palo Alto, CA, USA)로 250°C에서 5분간 예열하였다. SPME 포집은 NaCl 25%에 시료 5 mL를 첨가하여 headspace vial (22.5×75 mm, PTFE/silicon septum, aluminum cap)에 넣어 예열된 SPME fiber를 주입하였다. 시료는 35°C heating block에서 5분간 예열한 후 fiber로 10분 동안 휘발성 성분을 포집하였으며, 그 후 GC에 주입하여 2분 동안 탈착하였다. 휘발성분 분석을 위하여 MSD (mass selective detector)가 부착된 GC (gas chromatograph, Agilent GC 6890, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였다. 분석용 column은 HP-FFAP capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)을 이용하였다. 사용된 GC의 oven 온도는 35°C에서 10분간 유지 후 100°C까지는 5°C/min, 210°C까지는 10°C/min로 상승시킨 후 10분 동안 유지하였다. Injector 온도는 210°C, carrier gas로 helium(1 mL/min)을 사용되었다. MSD 조건은 capillary direct interface temperature 250°C, ion source temperature 230°C, EI ionization voltage 70eV, mass range 45-550 a.m.u. 그리고 scan rate 2.2 scan/sec였고, library는 Wiley7Nist0.5 (Wiley7Nist0.5 Library, mass spectral search program, version 5.0, USA)를 사용하였다.

향기패턴 분석

식초의 향기패턴 분석은 GC-SAW (Gas Chromatogram-Surface Acoustic Wave) sensor가 장착된 전자코(zNose 7100, Electronic Sensor Technology, Newbury park, CA, USA)로 측정하였다. 즉 식초 2 mL을 40 mL vial (Supelco, Bellefonte, PA, USA)에 넣고 테플론으로 코팅된 septum (PTFE/silicone septum, Supelco)로 봉하여 실온에서 24시간 방치 후 측정하였다. 이때 사용된 기기의 온도 조건은 SAW sensor는 30°C, column은 60°C, valve는 120°C, inlet은 150°C, trap은 220°C 이었다. Carrier gas는 helium(99.9995%)을 사용하였으며, DB-5 capillary column (Supelco, Bellefonte, PA, USA)에 의해 단일물질로 분리된 후 SAW 센서로 검출하였다. 검출된 주 peak를 대상으로 SAS program (version 8.1)을 사용하여 principal component analysis (PCA)를 분석하여 시료 간 패턴을 비교 도시하였다.

관능평가

경험이 있는 10명의 검사원을 대상으로 하여 식초의 색상, 맛, 자극취 강도, 이취(발효취) 강도, 향 기호도 및 전반적 기호도에 대하여 5점척도법(16)(1: 매우 약하다 / 매우

나쁘다, 5: 매우 강하다 / 매우 좋다)에 의해 평가하였다. 맛에 대한 관능평가는 시료를 10배 희석하여 사용하였고 색 및 향에 관한 관능평가는 식초 원액 그대로를 사용하였다. 이때 시료는 뚜껑이 있는 투명한 유리병(50 mL)에 30 mL를 넣어 검사원에게 제시하였다.

통계처리

실험결과의 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(17).

결과 및 고찰

유기산 함량 비교

유기산은 식초의 산미와 지미에 영향을 주어 식초 품질에 중요한 영향을 미친다(18). 특히 식초의 양조과정 중 초산균의 작용에 의해 생성되는 acetic acid는 식초의 주성분으로 발효관리의 지침이 된다(19). 효모 및 발효방법을 달리하여 제조된 현미식초의 유기산 분석은 Table 1, 2에 나타내었다. 그 결과 속성발효 초기에는 oxalic acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid, acetic acid, citric acid 6종이 검출되었으며, 발효가 진행됨에 따라 malic acid는 검출되지 않았다. 또한 속성발효시 전반적으로 acetic acid 및 citric acid는 증가한 반면 lactic acid는 감소하는 것으로 나타났다. 속성발효시 B균주 식초는 다른 균주에 비해 발효 6일째 acetic acid 함량이 다소 높은 것으로 나타났으나, 효모균주에 따른 큰 차이는 볼 수 없었다. 정치발효에 따른 현미식초의 유기산 함량은 발효가 진행됨에 따라 malic acid 및 citric acid는 검출되지 않았다. 또한 발효 14일째부터 C균주 식초는 oxalic acid가 검출되지 않았으며, D균주 식초는 tartaric acid가 검출되지 않았다. 전반적으로 정치발효시에는 acetic acid는 증가하나, lactic acid는 발효 7일째 607~728 mg%로 증가하였으나, 그 이후로는 감소되는 것으로 나타났다. 그러나 정치발효 현미식초는 속성발효 현미식초보다는 lactic acid 함량이 다소 높은 것으로 나타났다. 곡물식초에서 나타나는 lactic acid는 곡류식초 제조 시 발효초기단계에서 젖산균이 생육하여 lactic acid를 생성하는 것으로 추정되며(9), 맥아식초와 쌀식초에는 다른 유기산에 비해 lactic acid의 함량이 높다고 보고되었다(20-22). 특히 곡류식초에서 lactic acid의 함량이 높으면 균냄새의 원인이 되기도 하는 것으로 알려져 있다(12). 전반적으로 유기산 함량은 효모균주 보다는 발효방식(속성발효, 정치발효)에 있어서 다소 차이가 있는 것을 볼 수 있었다.

Table 1. Organic acid content in brown rice vinegars by agitated acetic acid fermentation with different yeasts

Yeast ¹⁾	Organic acid	Fermentation time (day)		
		0	3	6
A	Oxalic acid	45 ²⁾	47	37
	Tartaric acid	36	33	14
	Malic acid	263	- ³⁾	-
	Lactic acid	435	198	91
	Acetic acid	702	3268	6220
	Citric acid	82	300	236
B	Oxalic acid	46	42	40
	Tartaric acid	49	46	44
	Malic acid	306	-	-
	Lactic acid	736	259	215
	Acetic acid	864	3154	7213
	Citric acid	143	204	244
C	Oxalic acid	48	49	43
	Tartaric acid	43	44	17
	Malic acid	297	-	-
	Lactic acid	524	147	163
	Acetic acid	786	3222	6141
	Citric acid	116	215	294
D	Oxalic acid	39	32	27
	Tartaric acid	45	43	16
	Malic acid	314	-	-
	Lactic acid	386	329	174
	Acetic acid	618	3533	6501
	Citric acid	92	352	372

¹⁾A: *Saccharomyces cerevisiae* JK99, B: *Saccharomyces kluyveri* DJ97, C: *Saccharomyces cerevisiae* GRJ, D: *Saccharomyces cerevisiae* H9.

²⁾Mean (n=2).

³⁾Not detected.

Table 2. Organic acid content in brown rice vinegars by static acetic acid fermentation with different yeasts

Yeast ¹⁾	Organic acid	Fermentation time (day)			
		0	7	14	16
A	Oxalic acid	45	49	42	49
	Tartaric acid	36	51	55	2
	Malic acid	263	- ³⁾	-	-
	Lactic acid	435	607	605	337
	Acetic acid	702	3539	6793	6890
	Citric acid	82	-	-	-
B	Oxalic acid	46	48	33	38
	Tartaric acid	49	58	51	21
	Malic acid	306	-	-	-
	Lactic acid	736	728	564	443
	Acetic acid	864	4035	6810	6712
	Citric acid	143	-	-	-
C	Oxalic acid	48	17	-	-
	Tartaric acid	43	41	40	28
	Malic acid	297	-	-	-
	Lactic acid	524	713	487	330
	Acetic acid	786	3596	6508	6382
	Citric acid	116	-	-	-
D	Oxalic acid	39	32	31	31
	Tartaric acid	45	57	-	-
	Malic acid	314	-	-	-
	Lactic acid	386	719	613	365
	Acetic acid	618	3682	7087	6890
	Citric acid	92	-	-	-

¹⁾A: *Saccharomyces cerevisiae* JK99, B: *Saccharomyces kluyveri* DJ97, C: *Saccharomyces cerevisiae* GRJ, D: *Saccharomyces cerevisiae* H9.

²⁾Mean (n=2).

³⁾Not detected.

취발성 향기 성분 비교

식초의 취발성 향기성분은 주된 취발성 성분인 초산 이외에 각종 유기산이나 방향성 물질이 발효과정에서 생성되기도 하고 원료인 쌀이나 보리의 성분 등이 이행되어 각각의 고유한 향이 되는 것으로 알려져 있다(12). 현미식초의 효모 종류 및 숙성발효에 따른 취발성 성분을 GC-MS로 분석한 결과 Table 3과 같다. 즉 효모 종류를 달리한 숙성발효 현미식초의 주된 취발성 성분으로 acetic acid 비율이 높은 것으로 나타났다. Alcohol류는 phenylethyl alcohol, isoamyl alcohol의 비율이 높은 것으로 나타났으며, ester류는 ethyl acetate, isoamyl acetate, isobutyl acetate 비율이 높은 것으로 나타났다. 그 이외에 benzaldehyde, iso butyric acid, pentanoic acid, heptanoic acid, caprylic acid 등이 검출되었

다. 각 효모 균주에 따른 취발성 성분으로 A균주 식초는 다른 균주들에 비해 phenylethyl alcohol 비율이 높은 것으로 나타났으며, C균주 식초는 acetic acid 비율은 낮으나 반면에 ethyl acetate 및 isoamyl acetate 비율이 높은 것으로 나타났다. D균주 식초는 acetic acid 비율이 다소 높으며, isoamyl alcohol 비율이 다른 균주에 비해 높은 것으로 나타났다. 효모 종류를 달리한 정치발효 현미식초의 취발성 성분을 분석한 결과는 Table 4와 같다. 즉 주된 취발성 성분으로 acetic acid의 비율이 상대적으로 높게 나타났으며, alcohol류는 1-butanol, phenylethyl alcohol, isomyl alcohol 비율이 높게 나타났으며, ester류는 phenylethyl acetate 및 ethyl acetate가 높은 것으로 나타났다. 효모종류에 따른 취발성 성분을 비교하면 A균주 및 B균주 식초는 다른 효모에 비해

Table 3. Volatile compounds in brown rice vinegars by agitated acetic acid fermentation with different yeasts

(Unit : peak area, %)

Peak	RT (min)	Compounds	Agitated acetic acid fermentation			
			A ¹⁾	B	C	D
1	2.25	Hexane	0.13 ²⁾	0.17	- ³⁾	-
2	4.04	Ethyl acetate	2.46	2.10	22.60	8.02
3	5.11	Dipropylamine	-	-	0.16	-
4	7.54	Isobutyl acetate	2.41	2.74	2.66	0.33
5	8.56	1,3,5-Cycloheptatriene	-	-	0.43	-
6	12.03	Isobutyl alcohol	0.14	0.15	-	0.17
7	13.60	Isoamyl acetate	10.09	7.98	12.35	1.96
8	17.40	Isoamyl alcohol	4.74	4.39	4.19	7.50
9	20.21	Acetoin	-	0.36	0.17	0.23
10	25.10	Acetic acid	65.74	66.75	47.88	68.70
11	26.58	Benzaldehyde	0.14	0.48	0.39	0.57
12	26.95	Propanoic acid	0.18	0.21	-	0.58
13	27.38	Isobutyric acid	0.34	0.60	0.20	0.42
14	28.87	Pentanoic acid	2.81	5.00	1.51	2.11
15	30.75	Phenylethyl acetate	2.17	1.78	1.71	1.81
16	31.06	Heptanoic acid	0.10	0.13	0.09	0.21
17	31.85	Phenylethyl alcohol	8.19	6.96	5.52	6.31
18	33.32	Caprylic acid	0.14	0.21	0.16	0.22

¹⁾A: *Saccharomyces cerevisiae* JK99, B: *Saccharomyces kluyveri* DJ97, C: *Saccharomyces cerevisiae* GRJ, D: *Saccharomyces cerevisiae* H9.

²⁾Mean (n=3).

³⁾Not detected.

1-butanol 및 ethyl acetate 비율이 높게 나타났으며, C균주 식초는 다른 효모들에 비해 acetic acid 비율이 높은 것으로 나타났다. D균주 식초는 phenylethyl alcohol 비율이 높은 것으로 나타났다. 식초의 주된 휘발성 성분인 acetic acid는 자극취를 내는 산미 성분으로 미생물에 의한 산화생성물로서(23), 알코올의 초산발효에 의해 생성되는 물질이다(24). 본 연구에서 C균주의 속성발효시 높게 검출된 ethyl acetate는 과실향으로 술덧 중에 함유된 저급지방산이 효모와 세균의 작용으로 ester화 되어 생성된다(16). 또한 ethyl acetate는 우리나라 전통 민속 소주, 맥주, 일본 소주의 주요 에스테르 성분이나 농도가 높으면 오히려 고미의 원인이 되는 향미로 알려져 있다(25). 효모에 의해 생성되는 phenylethyl acetate는 포도주의 중요한 ester류로 알려져 있다(26). 또한 phenylethyl acetate는 phenylethyl alcohol이 초산으로 에스테르화 되어 생성되며(27,28), 벌꿀 향을 비롯한 장미향, 사과향 등의 여러 종류의 향미를 생성함으로 fantasy 향료나 과실 에센스 제조에 많이 이용되는 좋은 향기성분이다(27,29). Isoamyl alcohol은 탁주의 주요 향기성분(14)이고, 식초의 향기성분에서 발견되는 ester류 중 isoamyl acetate는

Table 4. Volatile compounds in brown rice vinegars by static acetic acid fermentation with different yeasts

(Unit : peak area, %)

Peak	RT (min)	Compounds	Static acetic acid fermentation			
			A ¹⁾	B	C	D
1	3.90	Ethyl acetate	4.55 ²⁾	4.82	0.90	1.76
2	7.26	Isobutyl acetate	- ³⁾	0.61	-	-
3	7.26	Diethylimine	-	0.41	-	-
4	13.33	1-Butanol	8.13	11.24	5.93	6.04
5	17.22	Isoamyl alcohol	2.36	2.66	2.23	2.07
6	20.03	2-Butanone	1.13	0.97	1.50	1.30
7	24.93	Acetic acid	70.69	63.90	77.43	71.63
8	27.24	Propanoic acid	0.36	0.66	-	-
9	28.74	Butanoic acid	1.21	1.17	1.05	1.43
10	30.65	Phenylethyl acetate	2.93	4.28	3.42	4.14
11	31.74	Phenylethyl alcohol	8.66	9.31	7.54	11.60

¹⁾A: *Saccharomyces cerevisiae* JK99, B: *Saccharomyces kluyveri* DJ97, C: *Saccharomyces cerevisiae* GRJ, D: *Saccharomyces cerevisiae* H9.

²⁾Mean(n=3).

³⁾Not detected.

배향이며 바나나, 사과의 향미를 생성하는 주요 ester류이다(28,29). 속성 및 정치발효에 따른 현미식초의 휘발성 성분은 속성발효시 18종 및 정치발효시 11종으로 속성발효에서 많이 나타났다. 그러나 식초의 품질에 좋지 못한 영향을 미치는 pentanoic acid, isobutyric acid 등의 이취성분이 속성 발효식초에 존재하며, 향기성분에서 사과 및 포도향의 주요 향기성분인 ethyl acetate와 phenylethyl acetate는 정치배양 발효식초에서 다소 높게 나타남으로써 보다 깊고 풍부한 향을 내는 것으로 생각되어진다. 즉, 정치발효 현미식초의 경우 발효에 의한 이취로서 균내보다는 향긋한 향이 더 많이 생성됨을 볼 수 있었다. 따라서 현미식초의 휘발성 성분은 효모 균주에 따라 휘발성 성분의 비율에 다소 차이가 있으나, 효모 균주보다는 발효방식에 있어 뚜렷한 차이가 있는 것으로 나타났다.

향기 패턴 및 관능적 특성 비교

GC-MS를 이용한 향 분석은 정성 및 정량분석이 가능하지만, 성분 간의 상호작용에 따른 복합적인 향의 특성을 표현해 낼 수는 없다. 또한 복잡한 전처리 과정과 성분에 따라 column을 교체해야 하며, 기준물질의 설정이 용이하지 않다(30). 휘발성 성분을 비파괴적으로 분석할 수 있는 전자코(electronic nose)는 신속하고 편리하게 향 패턴을 분석할 수 있는 장점이 있다(31). 본 연구에서는 식초의 복합적인 향을 전자코 분석에 의해 시료 간 차이를 판별하고자 하였다.

식초의 향미(flavor)는 발효성 미생물의 작용으로 다양한

휘발성 성분이 생성된다. 식초는 초산 이외에 acid, aldehyde, alcohol, ketone, ester류 화합물의 상호작용에 의해 특유의 향미를 형성한다(32). 속성발효 및 정치발효에 따른 전자코를 이용한 향 패턴을 비교하여 주성분 분석(PCA)을 실시한

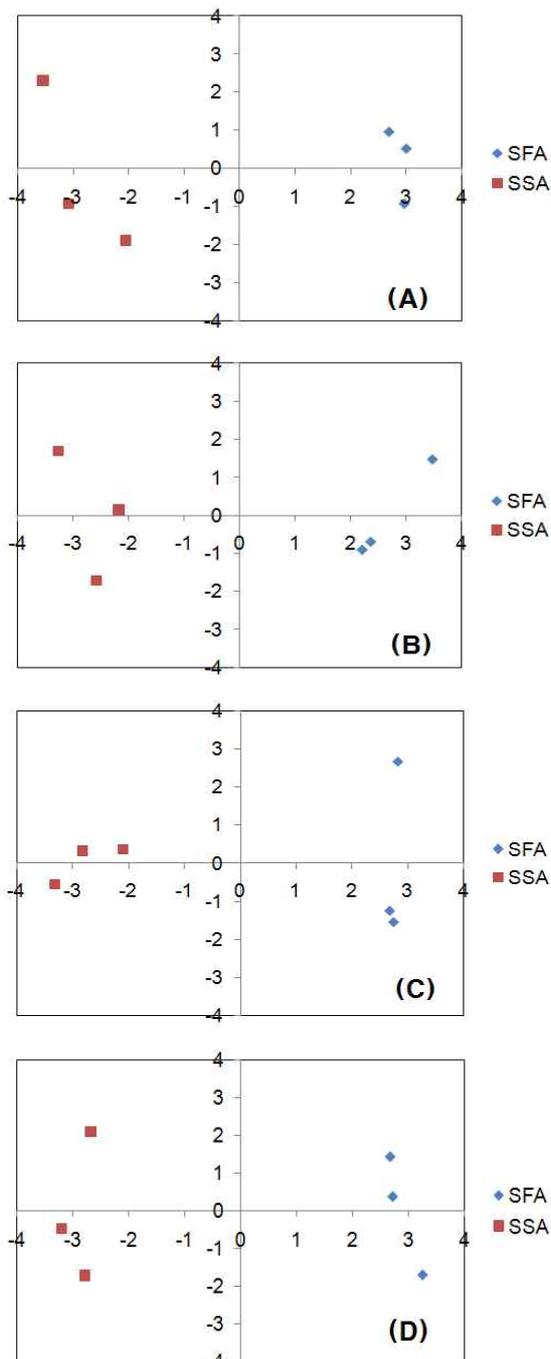


Fig. 1 Comparison of PCA of E-nose patterns from various brown rice vinegars produced by agitated and static acetic acid fermentation with different yeasts.

SFA : Brown rice vinegar by agitated acetic acid fermentation.

SSA : Brown rice vinegar by static acetic acid fermentation.

A: *Saccharomyces cerevisiae* JK99, B: *Saccharomyces kluyveri* DJ97, C: *Saccharomyces cerevisiae* GRJ, D: *Saccharomyces cerevisiae* H9.

결과는 Fig. 1에 나타내었다. 즉, 각 효모 균주별 속성발효 현미 식초는 PCA plot에서 좌측에 위치하였으며, 정치발효 현미식초는 우측에 위치하는 것으로 나타났다. 따라서 전자코를 통하여 현미식초의 발효방식에 따른 향기패턴에 차이가 있음을 간단히 확인 할 수 있었다.

식품의 향미는 다양한 종류의 휘발성 성분으로 구성되어 특유의 관능적 특성을 나타낸다(30). 효모에 따른 속성발효 및 정치발효 현미식초의 관능적 특성을 Table 5 및 6에 각각 나타내었다. 균주의 종류에 따른 속성발효 현미식초의 자극취 강도는 B 균주를 사용한 현미식초에서 높게 나타났으며, 향에 대한 기호도는 C 균주를 사용한 현미식초에서 높게 나타났다. 균주의 종류에 따른 속성발효 현미식초의 색상, 맛, 이취(발효취) 강도 및 전반적기호도는 효모에 따라 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 효모에 따른 정치발효 현미식초는 색상, 맛, 자극취 강도, 이취(발효취) 강도, 향 및 전반적기호도에서 유의적인 차이가 없었다. 속성발

Table 5. Sensory properties of brown rice vinegars by agitated acetic acid fermentation with different yeasts

(Unit : sensory score)

	Agitated acetic acid fermentation			
	A ¹⁾	B	C	D
Color	3.43±0.53 ²⁾	3.29±0.49	3.14±0.69	3.29±0.76
Taste	3.29±0.95	2.96±0.82	3.14±0.90	3.14±0.69
Pungent flavor intensity	3.14±0.90 ^{b)}	4.57±0.53 ^{a)}	3.00±0.82 ^{b)}	2.86±0.90 ^{b)}
Off-flavor intensity	3.14±0.69	3.96±0.82	3.29±0.95	3.86±0.69
Flavor	2.86±0.69 ^{ab)}	2.29±0.95 ^{b)}	3.57±0.98 ^{a)}	3.29±0.95 ^{ab)}
Overall palatability	3.14±0.38	3.06±0.74	3.00±0.82	3.00±0.82

¹⁾A: *Saccharomyces cerevisiae* JK99, B: *Saccharomyces kluyveri* DJ97, C: *Saccharomyces cerevisiae* GRJ, D: *Saccharomyces cerevisiae* H9.

²⁾Means of sensory score±S.D.(n=10). (5: very good / strong; 1: very bad / weak).

^{a-b)}Values within a row followed by different superscripts are significantly different at p<0.05.

Table 6. Sensory properties of brown rice vinegars by static acetic acid fermentation with different yeasts

(Unit : sensory score)

	Agitated acetic acid fermentation			
	A ¹⁾	B	C	D
Color	3.25±0.46 ²⁾	2.75±0.71	2.75±0.71	3.00±0.53
Taste	2.88±0.83	3.00±0.76	2.63±0.74	2.75±0.71
Pungent flavor intensity	3.50±0.93	3.50±0.93	3.13±0.83	2.63±0.74
Off-flavor intensity	3.38±0.92	3.38±0.92	3.63±0.92	3.00±0.76
Flavor	2.38±0.92	2.88±0.64	2.88±0.64	2.25±0.89
Overall palatability	2.88±0.83	3.00±0.76	3.00±0.53	2.63±0.52

¹⁾A: *Saccharomyces cerevisiae* JK99, B: *Saccharomyces kluyveri* DJ97, C: *Saccharomyces cerevisiae* GRJ, D: *Saccharomyces cerevisiae* H9.

²⁾Means of sensory score±S.D.(n=10). (5: very good / strong; 1: very bad / weak).

효 및 정치발효에 따른 현미식초의 관능적 특성에서 이취(발효취) 강도는 속성발효에서 다소 높은 것으로 나타났으나, acetic acid의 자극취로 인해 검사원에 의한 뚜렷한 차이를 볼 수는 없었다. 따라서 현미식초의 향 패턴 비교 평가에서는 관능적 분석보다는 기계적 측정에 의해 향미의 패턴을 비교 평가하는 것이 타당할 것으로 기대되어 이에 대한 전자코의 활용이 기대된다.

요 약

식초제조시 효모균주(*Saccharomyces kluyveri* DJ97, *Saccharomyces cerevisiae* JK99, *Saccharomyces cerevisiae* GRJ, *Saccharomyces cerevisiae* H9)와 속성 및 정치발효에 따른 현미식초의 유기산 및 휘발성 성분을 비교하였다. 현미식초의 유기산 함량은 acetic acid 이외에 속성발효에서는 citric acid, lactic acid, oxalic acid, tartaric acid 순으로 나타났다. 그러나 정치발효에서는 citric acid가 검출되지 않았으며, lactic acid 함량이 속성발효 식초보다 다소 높은 것으로 나타났다. *Saccharomyces cerevisiae* GRJ 균주 알코올 발효액의 속성발효 식초는 acetic acid가 다른 식초에 비해 높게 나타났으나, 전반적으로 유기산 함량은 효모균주보다는 발효방식에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다. GC-MS로 휘발성 성분을 동정한 결과, 현미식초의 주된 휘발성 성분인 acetic acid 이외에 속성발효에서는 alcohol류로 phenylethyl alcohol, isoamyl alcohol의 비율이 높은 것으로 나타났으며, ester류는 ethyl acetate, isoamyl acetate, isobutyl acetate 비율이 높은 것으로 나타났다. 그 이외에 benzaldehyde, iso butyric acid, pentanoic acid, heptanoic acid, caprylic acid 등이 검출되었다. 정치발효에서는 alcohol류는 1-butanol, phenylethyl alcohol, isomyl alcohol 비율이 높게 나타났으며, ester류는 phenylethyl acetate 및 ethyl acetate가 높은 것으로 나타났다. 또한 전자코 분석에서 속성발효 및 정치발효에 있어서 향기 패턴의 차이가 있는 것으로 나타났다. 그러나 관능적 특성으로 효모 균주에 따른 유의적인 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 반면에 이취(발효취) 강도는 속성발효에서 다소 높은 것으로 나타났으나, acetic acid의 자극취로 인해 검사원에 의한 뚜렷한 차이는 볼 수 없었다.

감사의 글

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

참고문헌

- Jo JS. (1984) The types and characteristics of vinegar. Korean J. Food Sci. Technol., 17, 38-60
- KFDA (2008) Korea Food Standard Code, 5-21-1
- Lee WJ, Kim SS. (1998) Preparation of *Sikhe* with brown rice. Korean J. Food Sci. Technol., 30, 146-150
- Joo KH, Cho MH, Moon SY, Song SH. (1998) Volatile compounds and sensory odor properties of commercial vinegars. Korean J. Food Sci., Technol., 30, 299-305
- Ha YD, Kim KS. (2000) Civilization history of vinegar. Food Ind. Nutr., 5, 1-6
- Kwon SH, Jeong EJ, Lee GD, Jeong YJ. (2000) Preparation method of fruit vinegars by two stage fermentation and beverage including vinegar. Food Ind. Nutr., 5, 18-24
- Jang SY, Jeong YJ. (2005) Effect of lactate and corn steep liquor on the production of bacterial cellulose by *Gluconobacter perimmonis* KJ145T. Food Sci. Biotechnol., 5, 561-565
- Jeong YJ. (2009) Current trends and future prospects in the Korean vinegar industry. Food Sci. Ind., 42, 52-59
- 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
- Jeong YJ, 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
- 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
- Jeong YJ, Lee MH. (2000) A view and prospect of vinegar industry. Korean J. Food Ind. Nutr., 5, 7-12
- Jones DD, Greenshields RN. (1970) Volatile constituents of vinegar. II. Formation of volatiles in a commercial malt vinegar process. J. Inst. Brew., 76, 55-60
- Lee TS, Han EH. (2000) Volatile flavor components in mash of *Takju* by using *Rhizopus japonicus* Nuruks. Korean J. Food Sci. Technol., 32, 691-698
- Kim AR, Lee SY, Kim KBWR, Song EJ, Kim JH, Kim MJ, Ji KW, Ahn IS, Ahn DH. (2008) Effects of *Glycyrrhiza uralensis* on shelf-life and quality of *Takju*. Korean J. Food Sci. Technol., 40, 194-200
- Yoon HN, Moon SY, Song SH. (1998) Volatile compounds and sensory odor properties of commercial

- vinegars. Korean J. Food Sci. Technol., 30, 299-305
17. SAS (1998) SAS user's guide Statistics, 3th ed., Statistical Analysis System Institute, Cary, NC, USA
 18. Furukawa S, Ueda R. (1963) Studies on non-volatile organic acid in vinegar. contents of non-volatile organic acid in commercial vinegars. J. Ferment. Technol., 41, 14-19
 19. 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
 20. Shoji F, Ryuzo U. (1963) Contents of non-volatile organic acids in commercial vinegars. J. Ferment. Technol., 41, 14-19
 21. Shoji F, Toshio T, Ryuzo U. (1967) Alcohol fermentation in cider vinegar production. J. Ferment. Technol., 45, 204-209
 22. Shoji F, Nobuhiko T, Ryuzo U. (1973) Conversion of non-volatile organic acids to acetic acid in acetic acid fermentation. J. Ferment. Technol., 51, 327-334
 23. Su MS, Chein PJ. (2010) Aroma impact components of rabbiteye blueberry (*Vaccinium ashei*) vinegars. Food Chem., 119, 923-928
 24. Tasfaye W, Garcia-parrilla MC, Troncoso AM. (2002) Sensory evaluation of sherry wine vinegar. J. Sensory Studies, 17, 133-144
 25. In HY, Lee TS, Lee DS, Noh BS. (1995) Volatile components and fusel oils of sojues and mashes brewed by Korean traditional method. Korean J. Food Sci. Technol., 27, 235-240
 26. Suomalainen H, Lehtonen M. (1978) The production of aroma compound by yeast. J. Inst. Brew., 85, 149-156
 27. Editorial Committee of Encyclopedia Chimica (1964) Encyclopedia Chimica Vol. 11, p. 110, 811, 847, Vol. 2, p. 481. Kyolis Publishing & Printing Co., Ltd., Tokyo, Japan
 28. Nishiya T. (1977) Composition of soju. J. Jpn. Soc. Brew., 72, 415-432
 29. Yuda J. (1976) Volatile compounds from beer fermentation. J. Jpn. Soc. Brew., 71, 818-830
 30. Lee BY, Yuk JS, Oh SR, Lee HK. (2000) Aroma pattern analysis of various extracts of *Agastache rugosa* O. Kuntze by electron nose. Korean J. Food Sci. Technol., 32, 9-16
 31. 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
 32. Seo JH, Park NY, Jeong YJ. (2001) Volatile components in persimmon vinegars by solid phase microextracton. Korean J. Food Sci. Technol., 33, 153-156

(접수 2010년 4월 21일, 수정 2010년 8월 31일 채택 2010년 9월 3일)