Korean J Food Preserv
18(5), 803-810 (2011)

사단법인 한국식품저장유통학회
The Korean Society of Food Preservation

Analysis of the Free Amino Acids and Volatile-Flavor Compounds in the Commercial Brown-Rice Vinegar Prepared via Static Acetic-Acid Fermentation

Gui-Ran Kim[1], Sung-Ran Yoon[1], Su-Won Lee[1], Mi-Seon Jeong[1], Ji-Young Kwak[1], Yong-Jin Jeong[2], Soo-Hwan Yeo[3] and Joong-Ho Kwon[1†]

[1]*Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea*
[2]*Department of Food Science and Technology, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea*
[3]*Rural Resources Development Istitute, NIAST, RDA, Suwon 411-853, Korea*

시판 정치배양 현미식초의 유리아미노산 및 휘발성 향기성분 특성 분석

김귀란[1] · 윤성란[1] · 이수원[1] · 정미선[1] · 곽지영[1] · 정용진[2] · 여수환[3] · 권중호[1†]
[1]경북대학교 식품공학과, [2]계명대학교 식품가공학과, [3]농촌진흥청 발효이용과

Abstract

This study was performed to evaluate the quality of the commercial brown-rice vinegars of South Korean and Japanese origins, which were prepared via static acetic-acid fermentation. The major free amino acids of Korean brown-rice vinegars were proline, glutamic acid and phenylalanine, while those of the Japanese were proline, valine, phenylalanine, lysine, γ-aminobutyric acid, alanine and isoleucine. The γ-aminobutyric acid (GABA) and total amino acids (3686.37~4212.27 mg%) contents were found to be significantly higher in the Japanese than in the Korean brown-rice vinegars. The key volatile compounds of the Korean brown-rice vinegars, analyzed with GC-MS, were acetic acid, benzaldehyde, phenethyl alcohol and phenethyl acetate while those of the Japanese brown-rice vinegars were acetic acid, ethyl acetate, ethyl alcohol, isoamyl acetate, phenethyl acetate and benzaldehyde. The volatile patterns of the Korean and Japanese commercial brown-rice vinegars were effectively distinguished from each other using an electronic nose, through which it was also elucidated that the volatiles profiles were similar among the Japanese vinegars but were different among the Korean vinegars.

Key words : commercial brown rice vinegar, static acetic acid fermentation, free amino acid, volatile-flavor compounds, electronic nose

서 론

일반적으로 식초의 제조방법은 전통적인 병행복발효의 정치배양법과 교반배양법의 속성방법으로 대별할 수 있으며, 대부분의 상업적인 생산은 속성제조방법으로 생산되고 있다(1). 식초 제조방법 중 산업적 대량 생산방법인 교반배양법은 수율 및 초산생성 효율이 높고 발효 속도가 빠른 장점을 지니고 있으며, 전통적인 숙성방법의 정치배양은 자연 발효함으로써 원료의 특성이 많이 잔존하여 영양성이 우수하다(2). 예로부터 우리나라 각 가정에서는 전통적인 병행복발효방법으로 다양한 식초가 제조되었으며(3), 이러한 정치발효식초는 발효법의 특징, 관여 미생물의 종류, 발효조건 및 숙성기간, 원료의 상태 등 여러 가지 요인이 있으나 주로 당성분이 높은 원료를 사용하여 상온에서 장기간에 걸친 표면발효와 숙성과정을 통해 생성되는 각종 유기산과 아미노산 그리고 여러 향기성분들이 조화를 이루어 풍부한 풍미를 형성한다고 알려져 있다(4).

국내에서 곡물 식초제조는 곡물사용량 4% 이상, 총산 4-29%로 규정하고 있으며(5), 일본의 경우 JAS기준에서 곡물식초와 쌀식초 및 쌀흑초를 구분하여 그 품질기준을 달리 두고 있다(6). 국내 현미식초 생산비율은 전체 식초 생산량의 약 14%로 양조식초의 소비는 감소하는 반면 천연발효식초에 대한 소비가 증가하는 추세이다(7). 특히 현미는 다량의 식이섬유, 칼슘, 철분 및 thiamin과 riboflavin 등 비타민이 풍부하여 동맥경화, 당뇨병 등 성인병 예방차원에서 건강식으로 널리 이용되고 있으며(8), 현미 자체의

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

영양성분과 발효식품의 특징을 모두 갖춘 발효식품으로 소비가 꾸준히 증가하는 추세이다(9). 일본에서도 현미식초에 대한 연구가 오래전부터 진행되어 왔으며, 그 기능성에 대한 보고와 함께 다양한 형태의 현미식초가 시판되고 있다(10). 특히 건강용 식초는 유기산, 향기성분, 아미노산 조성, 관능적인 맛과 품질이 우수하여 현재 생산과 소비가 증가하는 추세이다(1). 식초의 품질은 원료, 제조방법, 초산의 함량, 유기산 조성, 유리아미노산 조성, 향기성분 및 미량성분 등에 따라 크게 달라진다(1).

특히 식품의 향은 원재료로부터 최종 제품에 이르기까지 매우 중요한 품질요소로서 사용하는 원료, 가공방법, 저장조건, 이용되는 미생물 등에 따라 각기 여러 가지 향을 생성하므로 이들을 분석하고 관리하는 일은 매우 중요한 과정이다(11,12). 이러한 향기성분 분석방법에는 주로 훈련이 잘 된 패널을 이용한 관능검사법과 향에 관여하는 여러 가지 성분의 종류와 농도를 측정하는 gas chromatography- mass spectrometry (GC-MS)를 이용한 기계적 측정법이 있다(11). 또한 식음료류의 품질평가 및 관리, 발효숙성, 원산지판별, 지방산패, 미생물 관리, 품질관리 등에 다양하게 활용할 수 있는 것으로 알려진 전자코 분석방법이 있다(13,14).

국내 현미식초의 향기성분 분석에 관한 연구로는 효모 종류 및 발효 방식에 따른 현미식초의 유기산과 휘발성분 특성(15), 시판 현미식초의 주정첨가 유무에 따른 휘발성 성분 및 관능적 특성 비교(16) 및 식초의 휘발성 성분 및 관능적 특성(17)에 관한 일부연구가 있으며, 현미식초에 관한 다양한 응용 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내 및 일본에서 정치배양으로 제조된 현미식초의 아미노산 및 휘발성 향기성분 분석을 통한 품질특성 및 전자코를 이용한 휘발성 향기성분 패턴을 비교 분석함으로써 향후 정치배양 현미식초의 품질지표 기초자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

재 료

본 실험에 사용된 식초는 국내 및 국외(일본산)에서 시판되고 있는 정치배양 현미식초 각 3종을 시중 마트와 인터넷을 통해 구입하였으며, Table 1과 같이 나타내었다.

유리아미노산 분석

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

Table 1. Details of commercial brown rice vinegars by static acetic acid fermentation used in the experiment

No.	Label	Contents	Type
1	KA	Brown rice, malt, refined water,	
2	KB	Brown rice, culture medium, refined water	Korean
3	KC	Brown rice, refined water	
4	JA	Brown rice	
5	JB	Brown rice	Japanese
6	JC	Brown rice	

휘발성분의 SPME 추출

정치배양 현미식초의 휘발성분 향기성분 포집을 위하여 시료를 PEFT silicon septum이 있는 20 mL vial에 시료 5 mL과 20 μL 내부표준물질을 첨가하여 70℃에서 20분간 혼합하였다. 이때 내부표준물질은 Castro 등(18)의 보고와 같이 4-methyl-2-pentanol로서 8%의 acetic acid 용액에 0.054 g/mL 농도로 조절하여 사용하였다. Headspace 부분의 향기성분을 흡착은 50/30 μm divinylbenzene/carboxen /polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS)로 코팅된 SPME fiber (Supelco, Bellefonte, PA)를 사용하여 70℃에서 60분간 흡착하였다. 휘발성 성분을 흡착하기 전에 fiber는 GC로 250℃에서 예열시켜 사용하였다.

Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)에 의한 휘발성 향기성분 분석

휘발성 향기성분 분석을 위하여 Agilent 5973N quadrupole mass spectrometer (Müllheim an der Ruhr, Germany)가 부착된 GC (Agillent GC 6890 N, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였다. Head space 부분에서 흡착된 SPME fiber를 GC에 주입되어 탈착을 위해 250℃에서 2분 동안 유지하였다. Column은 fused silica capillary column (DB-WAX; 60 m×0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness, J&W, Folsom, CA, USA)을 사용하였으며, carrier gas는 He로 유속 1.1 mL/min으로 이용하였다. GC oven 온도는 35℃에서 10분 유지되고, 100℃까지 5℃/min로 상승되어지며, 210℃에서 3℃/min간 유지되었으며, 검출온도는 250℃였다. 질량 분석기로부터 확인된 모든 peak들은 Wiley7Nist0.5 (Wiley7Nist0.5 Library, mass spectral search program, version 5.0, USA)로 확인하였다.

전자코 분석

식초시료의 향미성분 분석에 사용된 전자코는 SAW (surface acoustic wave) 센서를 이용한 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 테프론으로 코팅된 septa

(PTFE/silicone septa, Supelco)로 봉하여 실온에서 24 hr 방치 후 측정하였다. Headspace 부분이 운반기체(고순도 헬륨: 99.9995%)에 의해 DB-5 capillary 컬럼(Supelco, Bellefonte PA, USA)에 의해 단일물질로 분리된 후, SAW 센서로 검출하였다. 재현성을 보기 위하여 매 시료마다 3회 반복 실험하였다. 이때 사용된 기기의 온도 조건은 SAW sensor는 30℃, column은 60℃, valve는 120℃, inlet은 150℃, trap은 220℃ 이었다. 측정된 향기패턴 결과는 VaporPrintTM 프로그램(Misrosense 4.88, Electronic Sensor Technology, Newbury park, CA)을 이용하여 분석하였다. 또한 검출된 주 peak를 대상으로 SAS program (version 8.1)을 사용하여 principal component analysis (PCA)로 분석하여 차이를 도시하였다.

결과 및 고찰

유리아미노산 비교

식초의 아미노산은 원료에서 유래되는 것으로 대체로 약 20여종의 유리아미노산이 검출되는 것으로 보고되고 있으며, 그 종류에 따라 맛에 영향을 주는 것으로 알려져 있다(1). 시판 정치배양 현미식초의 유리아미노산 함량 분석 결과는 Table 2에 나타내었다. 그 결과 국산 및 일본산 정치배양 현미식초의 총 유리아미노산 함량은 제조사에 따라 다소 차이를 나타내었으며, 국산은 약 862.27-3204.83 mg%를, 일본산의 경우 3,686.37-4,212.27 mg%를 나타냄으로써 일본산 정치배양 현미식초에서 높게 나타났다. 또한 모든 시료에서 threonine, valine, methionine, isoleucine, leucine, phenylalanine, lysine, histidine, arginine 등 총 9종의 필수아미노산이 검출되었다. 식초의 산미를 온화하게 해주는 아미노산으로 알려져 있는 glutamic acid와 aspartic acid (19)도 검출되었으나 그 함량에서는 다소 차이를 나타내었으며, 국산에 비해 일본산 현미식초에서 훨씬 높게 나타났다. 산지에 따른 시판정치배양 현미식초의 유리아미노산 분석 결과 국내산 현미식초의 주요 유리아미노산은 proline, glutamic acid와 phenylalanine인 반면 일본산 현미식초는 proline, valine, phenylalanine, lysine, ɣ-aminobutyric acid(GABA), alanine과 isoleucine이었다. 또한 모든 정치배양 현미식초에서 생리활성물질로 알려진 ɣ-aminobutyric acid (GABA)가 다량 함유되어 있었으나, 그 함량은 국산에 비해 일본산 정치배양현미식초에서 높게 나타났다. Jeong (20)의 보고에 의하면 국내 현미식초의 아미노산 분석결과 주정이 첨가된 시판 현미식초에 비해 2단계 발효에 의한 생쌀발효 현미흑초에서 다량의 아미노산 및 그 함량이 높게 나타났다고 보고하였다. Moon 등(21)에 따르면 현미식초는 glutamic acid, valine, alanine, isoleucine, leucine, arginine 등의 함량이 높다고 보고함에 따라 본 실험과 유사한 경향을 나타내었다. 또한 Joo 등(7)은 현미식초의 발효방법 및 원료함량에 따른 품질변화에서 효모를 이용한 상업적 발효식초는 glycine, alanine이 많으며, 누룩을 이용하여 발효한 현미식초는 glutamic acid, glycine, arginene, alanine, proline, tyrosine, valine, leucine 및 tryptopan 등이 높게 나타난다고 보고하였다. 특히 일반적으로 쌀식초에 공통적으로 많은 아미노산은 glutamic acid, alanine, leucine, arginine등이고 다음 proline, glycine, isoleucine, histidine이나 원료쌀의 종류, 정백도의 차이, 제국조건, 당화공정, 주정발효의 조건 기타 각종 요인이 초산발효의 전단계에서 다르기 때문에 같은 쌀식초라도 아미노산이 함량이 달라진다(9). 식초에 함유된 유리아미노산 함량은 식초의 종류마다 큰 차이를 보였으며, 이는 발효법이나 재료 배합비의 영향이 큰 것으로 보고된 바 있다(22).

휘발성 성분 비교

식초는 주성분인 초산 이외에 각종 맛 성분과 향기성분이 원료로부터 이행되어 고유한 향미특성을 가지며 같은 원료라 하더라도 발효와 숙성방법에 따라 향기성분의 차이가 생긴다(23). 식초의 향기성분은 사용된 원료, 알코올 발효 후, 초산 발효 후 배양액 등에서 휘발성 성분의 차이를 나타나게 된다(24). Table 3은 시판 정치배양 현미식초의 휘발성 성분을 분석한 결과로 국내산 현미식초인 KA-KC의 경우 KA 22종, KB 18종, KC 16종이었으며, 일본산 현미식초인 JA-JC의 경우 약 22종으로 국내산 현미식초에 비해 일본산 현미식초에서 다소 많이 검출되었으며 그 함량도 국내산에 비해 일본산 현미식초에서 균일하게 나타남으로써 제품의 품질이 비교적 균일한 것으로 나타났다. 시판 정치배양 현미식초의 향기성분 분석 결과 alcohol류 11종, ester류 14종, acid류 7종, ketone류 4종으로 나타났다. 국내에서 제조된 현미식초의 향기성분 분석 결과 alcohol류 3~5종, ester류 4~10종, acid류 3~5종, ketone류 2-4종으로 나타났다. GC-MS에 의한 국내에서 제조된 정치배양 현미식초의 주된 휘발성분은 acetic acid, ethyl acetate, benzaldehyde, phenethyl alcohol와 phenethyl acetate로 나타났다. 일본에서 제조된 현미식초의 휘발성 향기성분 분석 결과 alcohol류 6종, ester류 6~7종, acid류 4~5종, ketone류 1~2종으로 나타났으며, 주요 향기성분으로는 acetic acid, ethyl acetate, phenethyl alcohol, ethyl alcohol, isoamyl acetate, phenethyl acetate와 benzaldehyde로 나타났다. Acetic acid는 식초의 주된 향기성분으로서(25), ethanol의 초산발효 중 초산균과 효모의 발효작용으로 생성되는 물질이다(26). 또한 ethyl acetate와 ethyl caprylate는 탁주의 향미성분에 관여하는 주요 ester류 성분으로 알려짐에 따라 이러한 향기 성분은 원료에서 유래된 것으로 보고되어있다(27,28). Ethyl acetate는 에탄올과 초산의 에스테르화 반응에 의해 쉽게 생성되며(17), 3-methyl-1-butanol은 감미있는 바나나향으로 효모 발효에 의해 아미노산인 leucine으로부터 생성되며 홉발

Table 2. Free amino acid in commercial brown rice vinegars by static acetic acid fermentation

(mg%)

Amino acid	Samples[1]					
	KA	KB	KC	JA	JB	JC
Aspartic acid	ND[2]	181.89[3]	ND	133.92	ND	169.39
Threonine	33.94	126.50	44.95	207.07	248.59	266.28
Serine	27.58	116.67	43.61	192.14	216.77	220.68
Aspargine	ND	20.88	12.40	35.35	12.14	11.03
Glutamic acid	44.84	230.17	113.38	222.08	130.33	249.15
Sarcosine	ND	9.00	63.57	36.16	ND	40.49
Proline	145.99	235.14	174.87	342.97	357.34	414.73
Glycine	45.46	92.73	38.45	132.29	149.48	159.52
Alanine	91.69	169.37	102.64	220.88	246.56	251.37
Citrulline	3.43	ND	13.27	31.11	ND	ND
α-Aminobutyric acid	2.12	16.97	3.77	ND	19.16	53.19
Valine	47.58	168.08	78.06	254.02	264.83	280.28
Cystine	8.32	28.96	2.72	34.38	77.51	61.14
Methionine	19.07	77.16	22.75	138.79	151.64	140.97
Cystathionine	ND	48.35	19.45	67.19	43.46	40.28
Isoleucine	24.40	115.37	42.03	214.44	245.07	259.24
Leucine	59.56	194.52	119.14	246.06	261.08	273.88
Tyrosine	21.64	190.50	81.86	247.32	73.65	44.89
Alanine	16.79	69.16	12.23	ND	ND	ND
Phenylalanine	30.75	201.52	91.89	287.11	220.71	239.45
Aminoisobutyric acid	ND	14.41	ND	14.59	9.32	7.89
Homocystine	6.19	38.97	5.87	58.53	15.63	25.22
γ-Aminobutyric acid	56.68	61.62	28.05	215.32	274.18	265.71
Ethanolamin	23.59	12.99	3.93	36.93	18.40	22.30
Ammonium Chloride	62.96	133.95	79.61	151.42	152.00	164.55
Hydroxylysine	ND	2.44	ND	40.06	ND	ND
Ornithine	18.50	191.43	62.99	79.79	165.24	193.61
Lysine	30.11	192.64	89.77	225.35	234.56	238.46
Histidine	15.54	134.55	38.42	155.76	43.92	18.02
Tryptophan	ND	12.01	ND	20.18	10.73	ND
3-Methyl-L-histidine	ND	7.35	ND	ND	6.33	9.02
Anserine	ND	12.77	ND	10.56	ND	ND
Carnosine	ND	25.25	ND	35.94	14.34	ND
Arginine	22.54	71.51	60.27	124.56	23.40	22.00
Total amino acid content	862.27	3,204.833	1,449.95	4,212.27	3,686.37	4,142.74
Essential amino acid content	283.49	1,293.86	587.28	1,873.34	1,704.53	1,738.58

[1]KA, KB, KC : Korean commercial brown rice vinegars prepared by static acetic acid fermentation.
JA, JB, JC : Japanese commercial brown rice vinegars prepared by static acetic acid fermentation.
[2]Not detected.
[3]Means (n=3).

Table 3. Volatile-flavor compounds in commercial brown rice vinegars by static acetic acid fermentation

(Unit : mg/L)

RT	Volatile compound	Sample[1]					
		KA	KB	KC	JA	JB	JC
Alcohols							
10.95	Ethyl alcohol	216.29	ND[2]	4.54[3]	14.07	27.42	12.53
19.65	Isobutyl alcohol	ND	ND	ND	0.82	2.09	0.45
24.02	Isoamylformate(3-Methyl-1-butanol)	21.07	ND	1.36	3.90	13.35	3.81
24.21	Isophenyl alcohol	ND	1.82	ND	ND	ND	ND
37.26	2-Ethyl-1-hexanol	ND	0.55	ND	ND	ND	ND
40.40	1-Octanol	ND	ND	ND	0.73	1.45	ND
44.03	Menthol	ND	2.00	ND	ND	ND	ND
46.36	α-terpineol	ND	0.64	ND	ND	ND	ND
54.49	Phenethyl alcohol	39.77	20.95	21.70	6.81	31.69	12.35
58.48	p-Ethylguaiacol	ND	ND	ND	7.54	17.52	3.72
63.09	o-Ethylphenol	ND	ND	ND	ND	ND	0.73
Esters							
5.35	Acetone	ND	2.63	ND	ND	ND	ND
7.82	Ethyl acetate	355.85	2.82	15.98	48.31	50.67	40.441
15.05	Isobutyl acetate	ND	ND	0.45	1.91	2.18	1.09
17.91	Ethyl isovalerate	ND	ND	0.55	0.82	ND	1.82
20.20	Isoamyl acetate	40.13	5.00	ND	12.08	15.16	9.72
24.72	Ethyl caproate	0.64	ND	ND	ND	ND	0.36
30.15	Ethyl lactate	1.09	ND	ND	ND	0.82	ND
34.65	Ethyl caprylate	2.91	ND	ND	0.36	ND	ND
43.80	Ethyl caprate	7.99	ND	ND	ND	ND	ND
49.78	Ethyl phenyl acetate	1.73	ND	1.54	1.00	0.91	1.63
50.96	Phenethyl acetate	ND	25.33	45.67	10.72	35.23	19.52
51.85	Ethyl laurate	4.18	ND	ND	ND	ND	ND
58.98	Ethyl myristate	2.18	ND	ND	ND	ND	ND
65.47	Ethyl palmitate	6.90	ND	ND	ND	ND	ND
Acids							
34.81	Acetic acid	332.51	126.67	249.25	119.58	176.24	67.46
40.97	Isobutric acid	ND	ND	ND	1.82	ND	ND
45.29	Iso valeric acid	ND	ND	ND	ND	4.99	5.63
45.33	Valeric acid	ND	5.23	9.26	5.72	ND	ND
52.16	Caproic acid	ND	1.18	ND	0.82	1.09	2.18
59.64	n-Caprylic acid	9.90	3.63	2.09	7.81	8.53	5.17
66.45	Capric acid	6.27	1.36	1.09	1.91	2.36	1.09
Ketones							
22.28	Isobutyl ketone	3.54	0.31	3.27	ND	2.00	ND
27.38	Acetoin	14.44	2.82	2.09	6.54	1.73	1.45
43.53	Butyrolactone	1.27	ND	ND	ND	ND	ND
50.98	Methyl-3-phenylpropyl ketones	73.37	ND	ND	ND	ND	ND
Aldehydes							
35.98	Furfural	6.36	22.12	11.53	14.80	1.63	5.81
38.85	Benzaldehyde	9.35	20.61	21.79	10.00	9.99	20.88
44.05	Phenylacetaldehyde	ND	ND	ND	ND	1.18	ND
Others							
13.07	Diacetyl	ND	2.00	ND	ND	ND	4.27

[1]KA, KB, KC : Korean commercial brown rice vinegars prepared by static acetic acid fermentation.
JA, JB, JC : Japanese commercial brown rice vinegars prepared by static acetic acid fermentation.
[2]ND : Not detected.
[3]Means (n=3).

효시 맥주의 향미 향상에 관여하는 고급 알코올 성분으로 알려져 있다(29). 특히 향기성분에 관여하는 ester류 중 isoamyl acetate는 배향, ethyl lactate는 딸기향, ethyl caproate는 사과향을 형성하는 것으로 알려져 있다(29,30). 또한 모든 식초에서 검출된 caprylic acid는 butter향을 내며(31), acetoin은 미생물의 작용에 의해 알코올 발효 동안 생성되는 것으로(32), 주로 버터 및 크림향을 생성하고(33), benzaldehyde는 아몬드향을 생성하는 것으로 알려져 있다(34). 식초의 휘발성 성분으로는 초산과 에탄올 이외에 alcohols, aldehydes, esters, acids 등이 주로 많이 보고되어있으며(35,36) 본 실험과 유사한 경향을 나타내었다.

전자코 향미패턴 비교

식품의 품질평가로 중요한 비중을 차지하는 것은 식품의 맛과 향으로, 식품의 향은 매우 중요한 품질요소로 작용한다. 전자코는 비파괴적 분석법으로 신속하고 편리하게 분석할 수 있으며, 시료의 휘발성 물질과 반응하여 특징적 반응을 나타내어 향기 패턴을 보여주는 것으로 각 성분간의 상호작용에 따른 복합적인 향의 특성 패턴 변화를 잘 관찰할 수 있다(37,38). 시판 정치배양 현미식초의 향기성분 분석결과는 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1은 전자코 분석 시 나타난 peak들 중 주된 peak에 대하여 주성분 분석(PCA)하여 그 차이를 나타낸 그래프로 시판 정치배양 현미식초의 향기성분 분석결과로 제조사에 따른 향기패턴을 구분할 수 있었다. 즉, 일본산 현미식초는 좌측중앙에 위치하면서 비교적 제품 간 균일한 분포를 나타낸 반면, 국내산 정치배양 현미식초는 PCA plot에서 우측과 중앙하단에 위치하여 제품 간 향기성분 패턴에 차이가 남을 알 수 있었으며, 국내산이 일본산에 비해 제조사간 제품 품질에 차이가 많이 남을 알 수 있었다. 주성분분석에서 보는 바와 같이 어떤 특정 성분인지에 관하여 구체적으로 밝히지는 않았으나 패턴만으로도 충분히 제조사에 따른 차별성을 구분할 수 있었으며, 향후 품질관리 목적에 의한 전자코의 활용이 가능하다고 여겨진다. 또한 유사제품에 있어서 차별성도 판별 가능하여 타 원료첨가에 따른 향기성분의 차이까지도 구분 할 수 있어(39), 전자코 분석을 통해 식초 식품의 품질관리에도 가능할 것이다.

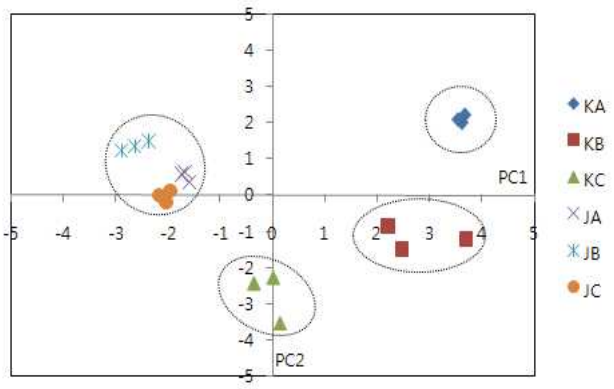

Fig. 1. Principal component analysis of main-peaks in commercial brown rice vinegars by static acetic acid fermentation.

KA, KB, KC ; Korea commercial brown rice vinegars prepared by static acetic acid fermentation, JA, JB, JC ; Japan commercial brown rice vinegars prepared by static acetic acid fermentation.

요 약

본 연구는 정치발효에 의한 국산 및 일본산 현미식초의 품질비교를 실시하였다. 국내산 현미식초의 주요 유리아미노산은 proline, glutamic acid와 phenylalanine인 반면, 일본산 현미식초는 proline, valine, phenylalanine, lysine, γ-aminobutyric acid, alanine과 isoleucine이었다. γ-aminobutyric acid (GABA)와 총아미노산 함량(3686.37~4212.27 mg%)은 국내산 정치배양 현미식초에 비해 일본산 정치배양 현미식초에서 유의적으로 높게 나타났다. GC-MS에 의한 주요 휘발성 향기성분 분석 결과, 식초의 주된 휘발성 향기성분인 acetic acid 이외에 국내에서 제조된 현미식초는 ethyl acetate, benzaldehyde, phenethyl alcohol와 phenethyl acetate이었으나, 일본에서 제조된 현미식초는 ethyl acetate, phenethyl alcohol, ethyl alcohol, isoamyl acetate, phenethyl acetate와 benzaldehyde이었다. 전자코에 의한 향미패턴 분석결과, 국내 및 일본산 정치배양 현미식초 간의 향미패턴에 차이가 있음을 확인 할 수 있었으며 전자코에 의해 효과적인 구별이 가능하였다. 또한 일본산 현미식초는 제품 간 유사한 향기성분을 나타내었으나, 국산 현미식초는 제조사에 따라 서로 다른 패턴을 보였다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호:PJ007173012011)의 지원에 의한 연구결과의 일부로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Jeong YJ, Lee MH (2000) A view and prospect of vinegar industry. Food Ind Ntri, 5, 7-12
2. Jang SY, Sin KA, Jeong YJ (2010) Quality characteristics of apple vinegar by agitated and static cultures. J Korean Soc Food Sci Nutr, 39, 308-312
3. Jeong YJ, Seo JH, Jung SH, Shin SR, Kim KS (1998) The quality comparison of uncleaned rice vinegar by two stages fermentation with commercial uncleaned rice

venegar. Korean J Food Preserv, 5, 374-379
4. Choi CU (1997) '97 market closing accounts and '98 market prospect of expert. Food journal News letter. 12, 32
5. KFDA (2010) Korea Food Standard Code, Korea Food & Drug Administration, p 5-21-1~5-21-2
6. Lee YC, Lee GY, Kim HC Park KB, Yoo YJ, Ahn PU, Choi CU, Son SH (1992) Production of high acetic acid vinegar using two stage fermentation. Korea J App Microbiol Biotechnol, 20, 663-667
7. Joo KH, Cho MH, Park KJ, Jeong SW (2009) Effects of fermentation method and brown rice content on quality characteristics of brown rice vinegar. Korean J Food Preserv, 16, 33-39
8. Lee WJ, Kim SS (1998) Preparation of sikhe with brown rice. Korean J Food Sci Technol, 30, 146-149
9. Jo JS (1984) The types and characteristics of vinegar. Korean J. Food Sci Technol, 17, 38-60
10. Yukimichi K, Yasuhiro U, Fujiharu Y (1987) The general composition inorganic cations free amino acids and organic acid of special vinegar. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 34, 592-596
11. Hodgkin D, Simmonds D (1995) Sensory technology for flavor analysis. Cereal Foods World, 40, 186-191
12. Chou UD (1995) Use and development of sensation sensor. Bulletin Food Technol, 8, 122-131
13. Noh BS (2005) Analysis of volatile compounds using electronic nose and its application in food industry. Korean J Food Sci Technol, 37, 1048-1064
14. Shin JA, Kwon JH, Lee KT (2003) Aroma Analysis by the electron nose on red ginseng powder treated with gamma radiation, methyl bromide and phosphine. Korean J Food Sci Technol, 35, 825-829
15. Yoon SR, Kim GR, Lee JH, Lee SW, Yeo SH, Jeong, YJ, Kwon JH (2010) Properties of organic acids and volatile components in brown rice vinegar prepared using different yeasts and fermentation methods. Korean J Food Preserv, 17, 733-740
16. Yoon SR, Kim GR, Lee JH, Lee SW, Jeong, YJ, Yeo SH, Choi HS, Kwon JH (2010) Volatile compounds and sensory properties of commercial brown rice vinegars fermented with and without ethanol. Korean J Food Sci Technol, 42, 527-532
17. Yoon HN, Moon SY, Song SH (1998) Volatile compounds and sensory odor properties of commercial vinegars. Korean J Food Sci Technol, 30, 299-305
18. Castro RM, Natera RM, García VM, García CB (2002) Optimization of headspace solid-phase microextraction for analysis of aromatic compounds in vinegar. J Chromatogr A, 953, 7-15
19. 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
20. Jeong YJ (2009) Current trends and future prospects in the Korean vinegar industry. Food Sci Ind, 42, 52-59
21. 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
22. Seo JH, Kim YJ, Lee KS (2003) Comparative of physicochemical characteristics of fruit vinegars produced from two-stage fermentation. Food Ind Nutr, 8, 40-44
23. Lim UK (1994) Manufacturing Method of Vinegar. Korean J Food Sci Technol, 17, 16-27
24. Yoon HN (1999) Chemical characterization of commercial vinegars. Korean J Food Sci Technol, 31, 1440-1446
25. Su MS, Chein PJ (2010) Aroma impact components of rabbiteye blueberry(*Vaccinium ashei*) vinegars. Food Chem, 119, 923-928
26. Tasfaye W, Garcia-parrilla M.C, Troncoso AM (2002) Sensory evaluation of sherry wine vinegar. Journal of Sensory Studies, 17, 133-144
27. Lee TS, Han EH (2000) Volatile components in mash of takju by using *Rhizopus japonicus* mruks. Korean J Food Sci Technol, 32, 691-698.
28. 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
29. Yuda J (1976) Volatile compounds from beer fermentation. J Jpn Soc Brew, 71, 818-830
30. Nishiya T (1977) Composition of Soju. J Jpn Soc Brew, 72, 415-432
31. Peynaud E (1980) Le gout du vin. Bordas, Paris, France
32. Davies NW (1990) Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicon and Carbowax 20M phases. J Chromatogr, 503, 1-24
33. Kahn JH, Nickol GB, Correr HA (1972) Identification of volatile components in vinegars by gas chromatography mass spectrometry. J Agr Food Chem, 20, 214-218
34. Merck Index. (1992) An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 12th ed. merck co Inc Whitehouse Station, NJ, USA, p 1270, 1129, 737, 88, 97, 149, 326,

243, 220, 752
35. Jones DD, Greenshields RN (1969) Volatile constituents of vinegar. I. A survey of some commercially available malt vinegars. J Inst Brew, 75, 457-463
36. 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
37. Hong HK, Shin HW, Park HS, Yun DH, Kwon CH, Lee KC, Kim ST, Morizumi T (1996) Gas identification using mrcro-gas sensor array and neutral-network pattern recognition. Sensors Actuators, B33, 68-71
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. Lim CL, Lee JM, Kim JW, You MJ, Kim YS, Noh BS (2007) Comparison of volatile components in Oyuk-Jang and commercial sauce. Korean J Food Culture, 22, 462-467

(접수 2011년 4월 27일 수정 2011년 9월 16일 채택 2011년 9월 30일)