

Volatile Flavor Compounds in Commercial Vinegar Beverages Derived from Fruits

Eun-Jeong Jeong, Seon-Young Jeon, Jeong-Hwa Baek and Yong-Jun Cha*

Department of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

Received January 6, 2011 / Accepted February 8, 2011

This study compared volatile flavor profiles of 4 commercial vinegar beverages (Italian vinegar beverage (IVB), Japanese vinegar beverage (JVB), Japanese Yuzu-Ponz (JYP), and Korean white wine vinegar beverage (KWVB)). Flavor components of vinegar beverages (VBs) were determined using SPME/GC/MSD. The profiles of VBs were as follows; IVB (11 acids, 17 esters, 10 alcohols, 8 aldehydes, 3 terpenes, 4 aromatic hydrocarbons, 9 ketones), JVB (7 acids, 8 esters, 9 alcohols, 7 aldehydes, 13 terpenes, 7 aromatic hydrocarbons, 1 ketones, 3 miscellaneous compounds), JYP (3 acids, 12 esters, 8 alcohols, 7 aldehydes, 63 terpenes, 6 aromatic hydrocarbons, 2 ketones, 5 miscellaneous compounds), KWVB (10 acids, 10 esters, 9 alcohols, 8 aldehydes, 2 terpenes, 5 aromatic hydrocarbons, 4 ketones, 2 miscellaneous compounds). IVB and JVB showed similar flavor compositions (acids, ketones and esters in particular), whereas major components in JYP and KWVB were terpenes (79.6%) and acids (81.0%), respectively. Five compounds including 2-phenylethyl acetate (floral, fruity, sweet odor), 2-phenylethanol (floral, rose odor), vitispirane (fruity odor), geranylacetone (fragrant odor) and acetic acid were identified as major components in balsamic vinegar beverages.

Key words : Vinegar beverage, Yuzu-ponz, fruit vinegar, flavor

서 론

국내 식품소비에 있어서 생산량 기준 국민 다소비 식품 품목 순위를 살펴보면 식생활의 편리성을 추구하는 소비자의 증가로 음료류가 1위(2006년)였다[7]. 음료시장의 소비성향은 건강 선호 현상으로 비타민음료, 콜라겐음료, 섬유음료 및 기타 기능성을 가미한 기능성음료 시장의 형성[8]으로 나타나고 있다. 그러므로 인공 첨가물을 넣지 않은 천연의 향미를 가지면서도 생리적 기능성 및 기호성이 강조된 건강기능성음료의 개발이 유도되고 있다. 식초는 대표적인 알칼리성 식품으로 신체조직의 젖산을 분해하여 피로회복에 도움이 되며 새콤한 신맛으로 인해 식욕과 소화흡수를 촉진한다. 또한 식초는 규산과 나트륨의 배설을 촉진하여 동맥경화와 고혈압과 같은 성인병에 예방효과가 있다고 알려져 있다[22]. 이 외에도 항균성, 생선비린내제거, 방사선 물질의 제거효과등과 같은 식품의 품질을 저하시킬 수 있는 외부적인 요소를 차단할 수 있는 기능을 가진 식품[22]이지만 특유의 강한 향과 신맛이 주는 거부감으로 단순 조미식품의 한계를 벗어나지 못하고 있는 실정이다[13]. 반면 일본의 경우 음료시장의 약 80%를 건강식초 시장이 자리매김을 하고 있으며 그 종류도 블루베리, 망고, 와인식초 등 다양한 종류가 시장에 출시되고 있다[14]. 또한 대부분이 발효식초로 특히 마시는 식초시장의 고급화 및 다양성으로 소비자의 성향을

이끌어 내고 있다[12]. 이에 본 연구에서는 시판되고 있는 수입산 식초음료 중에서 대표적인 브랜드인 일본산 2종(유자폰즈 포함), 이탈리아산 1종과 국내산에서는 고급화로 브랜드 한 제품 1종을 선정하여 제품의 휘발성 향기성분을 비교하여 다양한 식초음료개발에 대한 기초자료를 제시하고자 한다.

재료 및 방법

실험 재료

식초음료는 2009년 경남 창원시 소재의 마트에서 일본산 2종(포도블루베리식초(총산 3.4%, pH 2.6, 당도 31 °Brix), 유자폰즈(총산 2.0%, pH 3.79, 당도 25.4 °Brix)), 이탈리아산 1종(발사믹식초(총산 5.9%, pH 2.8, 당도 19.2 °Brix)) 및 국내산 1종(백포도 와인식초(총산 4.8%, pH 2.9, 당도 5.8 °Brix))을 구입하여 시료로 사용하였다. 폰즈는 식초와 간장이 혼합된 소스류의 일종으로 유자폰즈는 유자가 가미된 초간장 조미액이다.

Solid phase microextraction (SPME)법에 의한 휘발성 향기성분 분석

시료의 휘발성 향기성분의 흡착은 SPME 장치(SupelcoTM Solid Phase Microextraction Fiber Holder, Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA)에 Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (PDMS/DVB) fiber (0.65 µm coating thickness, Supelco, U.S.A)를 사용하였다. 분석 직전에 SPME fi-

*Corresponding author

Tel : +82-55-213-3513, Fax : +82-55-281-7480
E-mail : yjcha@changwon.ac.kr

ber는 250℃에서 30분 동안 활성화하여 사용하였다. 100 ml headspace glass vial (Supelco, Inc., USA)에 각 시료 10g과 내부표준물질 cyclohexanone (95.7 µg)을 주입한 후 aluminum crimp seal (20 mm, open center)과 polytetrafluoroethylene (PTFE)/silicone septum (60 mils)으로 밀봉하였다. 직접 SPME fiber를 고정시켜서 headspace glass vial 내부(온도 40℃)에 있는 휘발성 물질을 40분 동안 흡착시켜 GC/MSD로 분석하였으며 각 시료는 3회 반복 실시하였다.

Gas chromatography/Mass selective detector (GC/MSD) 분석 및 휘발성 향기성분 동정

GC/MSD 분석은 HP6890 GC/5973 mass selective detector (MSD, Hewlett-packard Co., Bellefonte, PA, USA)를 사용하였고, column은 DB-WaxTM capillary column (60 m length × 0.25 mm I.D × 0.25 µm film thickness, J&W Scientific, Folsom, CA, USA)을 사용하였다. 향기성분 흡착 후 SPME fiber를 직접 주입하여 injection port에서 220℃, 5분간 탈착시켰으며, splitless mode로 분석하였다. GC/MSD 분석조건은 Cha등의 방법[3]에 따라 행하였다. 각 화합물의 잠정적인 동정은 standard MS library data (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., Bellefonte, PA, USA)에 의하였다. 그리고 정량분석을 위하여 각 화합물의 함량은 내부표준물질 (cyclohexanone, 95.7 µg)을 이용하여 상대적 함량(factor=1, ng/g)으로 환산하였다.

통계적 분석

분석결과는 통계프로그램인 SPSS (Statistical Package Inc., USA)를 이용하여 분산분석(ANOVA)을 실시하여 통계적 유의성($p < 0.05$) 검증 Duncan's multiple range test로 하였다.

결과 및 고찰

시판 식초음료의 휘발성 향기성분 분석결과 총 179종으로, 산류 12종, 에스테르류 27종, 알콜류 20종, 알데히드류 13종, 테르펜류 72종, 방향족화합물 14종, 케톤류 11종 및 기타 10종의 화합물이 검출되었다(Table 1). 이탈리아산 발사믹식초의 경우 총 62종의 화합물(산류 11종, 에스테르류 17종, 알콜류 10종, 알데히드류 8종, 테르펜류 3종, 방향족화합물 4종 및 케톤류 9종)이 검출되었다. 휘발성 화합물의 조성비율을 본다면 산류(61.3%), 에스테르류(11.7%) 및 케톤류(10.7%)가 대부분의 함량을 차지하였다. 일본산 포도와 블루베리 식초음료의 경우는 총 55종 화합물(산류 7종, 에스테르류 8종, 알콜류 9종, 알데히드류 7종, 테르펜류 13종, 방향족화합물 7종, 케톤류 1종 및 기타 3종)로 산류 56.3%, 케톤류 15.7% 및 에스테르 8.97%로 이탈리아산 발사믹 식초음료에

비해 전반적인 함량은 낮으나 유사한 조성비율 나타내었다. 일본산 유자폰즈의 경우 총 106종 화합물(산류 3종, 에스테르류 12종, 알콜류 8종, 알데히드류 7종, 테르펜류 63종, 방향족화합물 6종, 케톤류 2종 및 기타 5종)이 검출되었다. 휘발성 화합물의 조성비율을 보면 유자로부터 기인되는 테르펜류화합물(79.6%)이 대부분의 함량이었다. 국내산 백포도와 와인식초의 경우는 총 50종의 화합물(산류 10종, 에스테르류 10종, 알콜류 9종, 알데히드류 8종, 테르펜류 2종, 방향족화합물 5종, 케톤류 4종 및 기타 2종)로, 산류가 81% 및 케톤류 9.0%로 대부분의 함량을 나타내었다. 국내산 백포도 식초음료의 경우 다른 식초음료에 비해 산류의 함량은 높았고 다른 화합물의 함량은 상대적으로 낮았다. 특히 acetic acid와 알콜류의 에스테르 반응에서 나타나는 acetates [25]나 ethylic esters류는 이태리산 발사믹식초음료에 비해 낮은 함량을 나타내었다. 일반적으로 식초의 품질은 원료와 초산 발효과정에 따라 화학적인 조성비율이 크게 영향을 받는다 [15,17]. 따라서 국내산 시판 식초음료의 경우는 수입산 식초음료에 비해 충분치 못한 숙성조건으로 관능적인 품질이 낮을 것으로 판단된다.

각 그룹별에 따른 휘발성 향기성분의 비교하여 본다면 산류에서는 모든 시료에서 acetic acid (sour taste, pungent 향)의 함량이 가장 높게 나타났고 특히 국내산 식초음료에서 가장 높은 함량을 나타냈으며 유자폰즈를 제외한 모든 식초음료에서 C6~C12 acids류가 검출이 되었다.

에스테르화합물에서는 꽃향과 과일향의 2-phenylethyl acetate가 발사믹 식초음료(51.8%), 포도와 블루베리식초음료(88.1%) 및 백포도와인 식초음료(69.5%)에서 대부분을 차지하였다. Yoon 등[24]은 2-phenylethyl acetate를 현미식초에서 검출하여 곡류를 이용한 발효식품인 청주와 맥주, 탁주 등의 주류와 비교하여 곡류와 관련된 향기성분으로 보고하였으나 본 연구의 과일식초음료와 비교하여 본다면 알콜 발효나 초산발효과정에서 생성되는 화합물로 사료된다. Chinnici 등[4]은 diethyl succinate, ethylmalate와 같은 화합물은 알콜발효와 상관성이 높은 화합물로 알콜발효 및 초산발효를 거쳐서 생성된 발사믹식초에서는 중요한 에스테르화합물이라고 보고하였다. 본 연구에서도 이탈리아산 발사믹 식초음료에서 높은 함량으로 검출되는 것으로 보아 2단발효(알콜발효 및 초산발효)를 통한 양조식초류로 판단된다. 유자폰즈에서는 ethyl acetate (fruity향), ethyl phenylacetate (sweet향), octyl acetate 및 2-phenylethyl acetate의 함량이 높게 나타났다.

알콜류 경우 2-phenylethanol (floral, rose향)이 특이적으로 높게 모든 시료에서 검출되었다. 이 화합물은 과숙성된 과일에서도 나타나며[26], 와인이나 cider제조과정 중에서도 검출되는 화합물로 알려져 있다[5,21]. 발효과정을 통해 생성된 2-phenylethanol은 acetic acid와 에스테르 반응을 통해

Table 1. Volatile flavor compounds of vinegar beverages

(ng/g)

Compound	RI ¹⁾	Vinegar beverage ²⁾				Odor description ³⁾
		IVB	JVB	JYP	KWVB	
Acids (12)						
Acetic acid	1458	287,519.4 ^b	97,318.9 ^c	45,968.1 ^c	422,691.6 ^a	
Propanoic acid	1544	411.9 ^b	- ⁴⁾	-	743.6 ^a	
Isobutyric acid	1570	1,555.7 ^a	226.6 ^d	663.1 ^c	869.2 ^b	Cheese, phenolic, fatty
Butanoic acid	1627	666.6 ^a	-	-	286.4 ^b	
Isovaleric acid	1669	19,697.9 ^a	8,643.6 ^b	5,440.2 ^c	5,921.8 ^c	Sweaty, cheese, rancid
Hexanoic acid	1845	3,863.4 ^a	1,856.8 ^b	-	4,201.9 ^a	
2-Ethylhexanoic acid	1949	-	-	-	1,273.3	
Heptanoic acid	1955	421.6	-	-	-	
Octanoic acid	2065	23,236.8 ^a	19,861.5 ^{ab}	-	17,069.4 ^b	
Nonanoic acid	2168	4,369.6 ^a	154.9 ^b	-	582.7 ^b	
Decanoic acid	2272	6,923.9	7,210.6	-	3,798.1	
Dodecanoic acid	2491	1,453.4	-	-	-	
Esters (27)						
Methyl acetate	<900	315.2	-	-	413.8	
Ethyl acetate	939	12,797.7 ^a	436.6 ^c	3,740.9 ^b	770.5 ^c	Fruity, solvent-like
Isobutyl acetate	1016	1,539.8 ^a	-	-	213.8 ^b	
Ethyl pentanoate	1066	260.2 ^a	-	20.5 ^b	-	Fruity, orange, grass
Isoamyl acetate	1118	33,213.0 ^a	-	245.2 ^c	2,356.0 ^b	Fresh, banana, sweet
Ethyl 2-butenolate	1155	-	-	-	143.6	
Ethyl hexanoate	1226	187.3 ^a	140.3 ^b	-	-	
2-Ethylhexyl acetate	1375	-	-	-	995.2	
3-Methyl-2-butylacetate	1389	-	-	-	344.7	
Ethyl octanoate	1431	972.3 ^a	-	199.7 ^b	-	Fruity, fats, floral
Octyl acetate	1473	-	-	3,698.4	-	Waxy, floral, apple-like
Furfuryl acetate	1539	-	-	49.1	-	
Bornyl acetate	1572	-	-	702.6	-	Pine, camphoraceous
Ethyl benzoate	1662	296.5 ^b	97.8 ^c	1,043.5 ^a	-	Chamomile, flower, celery
Diethyl succinate	1674	9,685.3	-	-	-	
Benzyl acetate	1766	2,189.2 ^a	-	-	532.3 ^b	
Methyl salicylate	1774	1,502.0 ^a	385.7 ^b	-	-	
Ethyl phenylacetate	1783	1,229.9 ^b	-	3,735.4 ^a	-	Sweet, waxy, fruity
Methyl laurate	1790	-	1,017.3	-	-	
Ethyl 2-hydrobenzoate	1808	472.4	-	-	-	
2-Phenylethyl acetate	1815	71,995.4 ^a	18,881.5 ^b	2,728.3 ^c	14,467.7 ^b	Floral, fruity, sweet
Ethyl dodecanoate	1832	501.9 ^b	253.4 ^b	1,172.1 ^a	-	Mango-like
Phenethyl isovalerate	1991	198.7	-	-	-	
Ethyl 3-phenylprop-2-enoate	2138	-	223.0	-	-	
Ethyl pentadecanoate*	2145	-	-	703.3	-	
Ethyl 4-ethoxybenzoate	2175	-	-	-	564.5	
Farnesyl acetate	2283	1,575.4	-	-	-	
Alcohols (20)						
Ethanol	980	2,582.4 ^b	156.5 ^c	20,071.6 ^a	633.6 ^c	
2-Methyl-1-propanol	1102	408.3 ^a	-	280.5 ^b	-	Wine, solvent, bitter
Isoamyl alcohol	1116	-	2,190.1	-	-	
2-Methyl-1-butanol	1205	2,673.1 ^a	880.4 ^c	1,353.1 ^b	279.0 ^d	Wine, onion
3-Methyl-1-butanol	1208	8,182.3 ^a	-	2,042.4 ^b	1,143.0	Whiskey, malt, burnt
2-Ethyl-1-hexanol	1491	470.5 ^b	212.4 ^c	-	774.5 ^a	
Octanol	1557	-	100.3 ^b	1,423.6 ^a	-	
1-Methyl-4-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-ol*	1562	-	-	1,827.6	-	
2-Isopropoxyethanol	1568	-	-	-	245.0	
1-Methyl-4-(1-methylethyl)-3-cyclohexen-1-ol*	1573	-	-	912.6	-	

Table 1. Continued

Compound	RI ¹⁾	Vinegar beverage ²⁾				Odor description ³⁾
		IVB	JVB	JYP	KWVB	
1-Acetoxy-2-propanol	1578	-	-	-	293.3	
Undecanol	1594	1,069.2	-	-	-	
Propylene glycol	1599	-	-	-	1,278.5	
Nonanol	1654	407.8	-	-	-	
Furfuryl alcohol	1663	-	-	-	399.1	
Benzyl alcohol*	1880	1,136.1	-	-	-	
2-Phenylethanol	1915	25,972.7 ^a	10,375.5 ^b	6,540.5 ^c	5,467.4 ^c	Floral, rose
Dodecanol*	1965	777.4 ^b	3,201.4 ^a	-	-	
3-Tetradecanol	1992	-	422.3	-	-	
2-Tetradecanol	2020	-	615.6	-	-	
Aldehydes (13)						
3-Methyl pentanal	1170	-	-	-	220.3	
Nonanal	1390	2,310.4 ^a	221.3 ^b	-	422.8 ^b	
Furfural	1471	3,559.1 ^a	2,042.7 ^b	1,025.3 ^c	1,268.8 ^c	Woody, almond, sweet
Decanal	1497	4,277.7 ^a	928.5 ^b	718.5 ^b	2,170.7 ^b	Stewed, green, waxy
Benzaldehyde	1526	1,219.9 ^b	640.9 ^c	404.4 ^c	2,502.8 ^a	Burnt sugar, almond
5-Methylfurfural	1575	4,609.9 ^a	259.7 ^b	74.2 ^b	-	Caramel, burnt sugar
Phenylethanal	1645	-	-	299.9 ^a	216.2 ^b	Honey-like, rose
Dodecanal	1702	1,722.7 ^a	1,044.3 ^b	-	893.3 ^b	
Tridecanal	1807	-	528.3 ^a	-	279.6 ^b	
2-Phenyl-2-butenal	1936	-	-	1,086.4	-	
Methylphenyl pentenal*	1944	-	-	470.5	-	
5-Acetoxyethyl-2-furaldehyde*	2210	535.9	-	-	-	
5-Hydroxymethylfurfural	2528	2,903.8	-	-	-	
Terpenes (72)						
α -Pinene	1012	-	-	518.1	-	Terpeny, fruity, sweet
Camphene	1053	-	-	60.6	-	Sweet, fruity, herbal
β -Pinene	1089	-	-	41.1	-	Musty, sweet, pine, resin
Linaloyl oxide*	1099	-	-	240.5	-	
α -Phellandrene	1147	-	-	2,340.7	-	Fruity, minty, herbaceous
α -Myrcene	1151	-	-	3,677.9	-	Metallic, musty
β -Mycene	1157	-	-	1,409.2	-	
α -Terpinene	1161	-	-	4,027.1	-	Gasoline-like, Ethereal
Limonene	1183	-	101.0 ^b	146,729.1 ^a	-	Green, citrus-like
β -Ocimene	1223	-	-	303.9	-	Herbaceous, mild citrus
γ -Terpinene	1231	-	-	53,668.9	-	Citrus-like, Terpeny
m-Cymene	1259	-	-	1,570.3	-	
ρ -Cymene	1261	-	-	2,490.8	-	Lemon, fuity, fuel-like
α -Terpinolene	1269	-	-	9,230.5	-	Woody, fruity, sweet,
(Z)-Linalool oxide	1447	242.6 ^b	1,164.4 ^a	-	-	
α -Cubebene	1456	-	-	513.6	-	Mild, waxy, woody
(E)-Linalool oxide	1474	-	1,142.1	-	-	
β -Cubebene	1480	-	-	2,555.3	-	
Isomenthone	1490	-	-	561.7	-	Herbal, minty, sweet
Camphor	1513	-	-	1,157.2	-	Green, dry, leaf, camphor
Vitispirane*	1519	9,441.1 ^a	5,706.7 ^b	-	-	Fruity
Linalool	1550	-	245.3 ^b	121,420.5 ^a	-	
α -Cedrene	1553	-	-	2,888.8	-	
Acetoxy-(Z)-linalool oxide*	1567	-	-	658.1	-	
Terpinen-1-ol	1574	-	84.5	-	-	
β -Elemene	1577	-	-	1,561.9	-	Waxy, herbaceous
Fenchol	1578	-	-	4,293.0	-	Camphoraceous, earthy

Table 1. Continued

Compound	RI ¹⁾	Vinegar beverage ²⁾				Odor description ³⁾
		IVB	JVB	JYP	KWVB	
β-Caryophyllene	1582	-	-	22,426.9	-	Musty, green, spicy, waxy
Gurjunene isomer	1587	-	-	2,313.2	-	
Gurjunene isomer	1591	-	-	3,491.4	-	
Terpinen-4-ol	1597	-	322.8 ^b	39,954.0 ^a	-	Terpeny, woody, sweet
Dihydrocarvone	1603	-	-	481.7	-	Warm, herbaceous
γ-Elemene	1623	-	-	9,228.1	-	Fruity, dry
β-Terpineol	1627	-	-	11,577.8	-	Pungent, woody, earthy
3-ρ-Menthanol	1635	-	-	4,468.4	-	
Safranal	1639	-	265.7	-	-	
δ-3-Carene	1650	-	298.7	-	-	
Farnesene isomer	1653	-	-	62,253.6	-	Oily, fruity, citrus-like
γ-Selinene*	1659	-	-	2,488.0	-	
γ-Muurolene	1673	-	-	2,767.1	-	Oily, herbaceous
Ledene	1680	-	-	46,500.2	-	
α-Terpinenyl acetate	1687	-	-	19,240.2	-	
α-Terpineol	1697	-	3,895.6 ^b	214,180.1 ^a	-	Peach-like, anise, oily
Valencene	1703	-	-	5,277.0	-	Pepper-like, orange
α-Zingiberene	1705	-	-	1,106.5	-	Spicy, fresh, sharp
α-Muurolene*	1710	-	-	8,224.7	-	Woody
Neryl acetate	1719	-	-	40,243.0	-	Floral, rose, fruity
Piperitone*	1725	-	-	2,131.6	-	Mint, herbal
L-Carvone	1733	-	-	3,163.2	-	Basil leaves, herbal, sweat
δ-Cadinene	1742	-	-	29,639.2	-	Herbaceous
Geranyl acetate	1750	-	-	64,370.9	-	Floral, rose, sweet, fruity
β-Sesquiphellandrene	1755	-	-	6,059.9	-	Sweet, fruity, herbaceous
Citronellol	1761	-	-	848.1	-	Citronellol, rose, sour
Cubenene	1767	-	-	1,143.0	-	
Nerol	1796	-	-	7,443.0	-	Floral, rose, citrus
Germacrene B	1815	-	-	5,665.2	-	Woody, spicy
Calamenene	1818	-	-	446.7	-	Weak spicy, weak floral
Geraniol	1844	-	-	25,207.4	-	Rose, geranium, floral
Geranylacetone	1849	2,474.0	2,386.6	-	2,409.5	Fragrant
(Z)-Carveol*	1864	-	-	157.6	-	
α-Calacorene	1904	-	-	385.9	-	Dry-woody
Palustrol	1924	-	-	11,427.6	-	
Ledol	2033	-	-	4,900.3	-	Sweet
Globulol	2081	-	-	26,889.9	-	
Viridiflorol	2089	-	-	52,845.1	-	Sweet, green
β-Maaliene	2138	-	-	911.9	-	Woody
β-Guaiene*	2151	-	-	3,914.0	-	
Eugenol	2173	-	567.0	-	-	
α-Eudesmol*	2203	-	-	479.4	-	Sweet, cool
α-Cadinol	2233	-	-	15,554.1	-	Green, waxy, woody
Farnesol	2285	-	712.3 ^b	-	2,234.2 ^a	
Juniper camphor	2299	-	-	2,991.2	-	
Aromatic hydrocarbons (14)						
α,ρ-Dimethylstyrene	1431	-	74.0	-	-	
4-Methylguaicol	1624	-	499.9	-	-	
Acetophenone	1650	-	-	-	988.0	
1,2-Dihydro-1,1,6-trimethylnaphtalene	1733	8,006.0 ^a	494.6 ^b	-	-	
Naphtalene	1735	-	-	-	350.5	
6-Methoxytetralone*	1952	-	1,296.2 ^b	2,738.8 ^a	749.9 ^b	

Table 1. Continued

Compound	RI ¹⁾	Vinegar beverage ²⁾				Odor description ³⁾
		IVB	JVB	JYP	KWVB	
4-Ethylguaiacol	2039	2,885.4 ^b	-	6,198.1 ^a	-	Clove-like, phenolic,
ρ -tert-Amylphenol*	2069	-	-	14,014.3	-	
2-Ethoxy naphthalene	2145	-	-	-	215.2	
2-Ethylphenol	2182	4,974.6 ^a	-	551.3 ^b	-	
5-Methyl-2-(1-methylethyl)phenol	2186	-	-	41,708.7	-	
1,6-Dimethyl-4-isopropyl-naphthalene	2221	341.1 ^a	170.4 ^b	-	-	
1,2,3-Trimethyl-4-propenyl-naphthalene	2235	-	431.5	-	-	
2,4-Di-tert-butylphenol	2308	-	1,709.0 ^b	352.7 ^c	9,790.5 ^a	
Ketones (11)						
3-Hydroxy-2-butanone	1290	6,284.6 ^a	-	-	3,698.6 ^b	
1-Hydroxy-2-propanone	1316	-	-	-	1,223.9	
6-Methyl-5-hepten-2-one	1338	99.9	-	104.7	-	Mushroom, earthy, vinyl
3-Nonanone	1353	319.2	-	-	-	
3-Undecanone	1555	1,319.9	-	-	-	
2-Undecanone	1590	517.8	-	-	-	
2-Hydroxy cyclopent-2-en-1-one	1777	-	-	-	487.0	
β -Ionone	1939	579.3	-	-	-	
β -Methyl- γ -octalactone*	1969	297.2	-	-	-	
γ -Decalactone*	2044	293.2	-	-	-	Peach, fat
2-Cyclohexylidenecyclohexanone*	2060	51,141.9 ^b	37,695.2 ^b	112,344.3 ^a	45,556.2 ^b	
Miscellaneous compounds (10)						
Dimethyl disulfide	1069	-	-	47.5	-	
2,6-Dimethylpyrazine	1331	-	-	64.3	-	Baked potato, nutty, fruity
Dimethyl trisulfide	1375	-	-	122.0	-	
1-Methoxy-1,3-cyclohexadiene	1577	-	-	-	278.0	
3-(4-Methylpent-3-enyl)thiophene*	1630	-	-	847.0	-	
1-Dodecene	1653	-	171.9	-	-	
1-Hexadecene	1746	-	177.7	-	-	
2,6-Dimethyl benzothiazole	1928	-	177.9	-	-	
Phenylacetonitrile	1934	-	-	-	375.2	
2-Acetylpyrrole	1984	-	-	543.7	-	Nutty, anisic sweet

¹⁾Retention index on DB-WAXTM column (60 m length×0.25 mm i.d.×0.25 μ m film thickness, Agilent J&W Scientific, Folsom, CA, USA).

²⁾IVB: Italian vinegar beverage, JVB: Japanese vinegar beverage, JYP: Japanese Yuzu-Ponz, KWVB: Korean white wine vinegar beverage.

³⁾Refer to Flavor & fragrances [6].

⁴⁾Not detected.

*These compounds were tentatively identified by MS library data (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., Bellefonte, PA, USA). Different letters (^{a-d}) within a row indicate significant difference ($p < 0.05$).

꽃향과 과일향의 2-phenylethyl acetate를 생성[19]하여 식초 음료 제품의 향에 긍정적인 역할을 할 것으로 판단된다. 게다가 Morales 등[16]과 Palacio 등[20]은 2-phenylethanol은 초산발효 중 생성되는 화합물로 2 단발효로 제조된 sherry vinegar의 경우 이 화합물의 함량이 감소되지 않는다고 하였다. 이탈리아산 발사믹식초음료의 경우 3-methyl-1-butanol의 함량이 높았다. 이 화합물은 알콜발효과정 중 효모의 아미노산 대사과정에서 유도되는 화합물[23]로, 알코올발효 시 생성된 화합물로 추정된다. 일본산 포도와 블루베리식초의 경우 dodecanol 및 알콜향 isoamyl alcohol이 대부분의 함량

을 나타내었다. 국내산 백포도와인 식초음료의 경우는 초산균 내에서 glycerol의 효소적 분해산물로 추정되는 propylene glycol 및 3-methylbutanol의 함량이 높았고, 유자 폰즈의 경우는 ethanol의 함량이 대부분을 차지하였다.

알데히드류 경우 시료들 간에 함량적 차이는 있으나 5-methylfurfural, decanal 및 furfural의 함량이 높게 나타났다. 일반적으로 비효소적 갈변반응 생성물로 furfural (fruity, flower향)은 5탄당, 5-methylfurfural (caramel, burnt sugar향)은 6탄당의 가열반응 생성물로 발사믹식초의 관능적 질의 평가를 측정하는 화합물로 가능성이 보고되었다[9].

테르펜류의 경우 산화적 heterocyclic 화합물인 vitispirane이 발사믹 식초음료와 포도와 블루베리식초에서 특이적으로 나타났다. 이 화합물은 와인제조시에 유리되거나 글루코시드 결합을 하고 있는 3-hydroxytheaspirane과 mega-sigma-3,6,9-triols로부터 유도되는 화합물로 trans-vitispirane은 무겁고 이국적인 과일향을 나타내는 반면 cis-형은 chrysanthemum flower-fruity 향을 가진다고 알려져 있다 [11]. 사과향과 장미향으로 묘사되는 geranylacetone은 유자폰즈를 제외한 시료에서 2,387~2,474 ng/g 범위의 함량이 검출되었다. 유자유자폰즈의 경우는 α -terpineol (peach, anise향), limonene (citrus향) 및 linalool (green, lemon, parsley향)의 화합물이 높게 나타났다. Njoroge 등[18]은 α -terpineol 과 linalool은 limonene의 산화산물로 테르펜류는 환경조건(가열, 빛, 수분 및 촉매제 등)에 따라 테르펜 알콜류로 쉽게 변화된다고 보고하였다. 그러므로 유자폰즈의 품질의 안정성을 위해서는 주된 향기성분의 테르펜류의 산화적 생산물 억제방법에 대한 연구가 요구된다.

방향족화합물의 경우 이탈리아산 발사믹 식초음료의 경우 1,2-dihydro-1,1,6-trimethylnaphthalene이 8,006 ng/g 검출되었다. 이 화합물은 와인 저장시에 neoxanthin과 carotenoids의 분해산물로 나타날 수 있다. 이 화합물은 kerosene (threshold 20 μ g/kg, wine)같은 향을 가진 화합물로 장기간 병에 보관된 white wine의 전형적인 향으로 알려져 있다[1]. 일본산 포도블루베리 식초음료와 국내산 백포도와 와인 식초음료의 경우 향산화제로 알려진 2,4-di-tert-butylphenol이 각각 1,709 ng/g, 9,791 ng/g으로 주된 화합물로 검출되었다. 이 화합물은 역시[10]는 200 μ g/l이므로 제품의 phenolic 향에 대한 영향을 미칠 것으로 사료된다. 유자폰즈의 경우 5-methyl-2-(1-methylethyl)phenol (woody, burnt, smoky향)이 특이적으로 높았다.

케톤류 화합물에서는 모든 시료에서 2-cyclohexylidene cyclohexanone 화합물이 특이적으로 높게 나타났고 3-hydroxy-2-butanone (butter, milk향)이 발사믹 식초음료와 백포도 식초음료에서 높게 나타났다. Blanch 등[2]의 보고에 따르면 3-hydroxy-2-butanone이 검출되는 식초는 알콜발효 및 초산발효를 거쳐 제조된 양조식초의 경우에 발견되는 화합물로 보고하였다. 따라서 이탈리아산 발사믹 식초음료 및 백포도 식초음료는 2단발효에 따라 제조된 식초로 사료된다.

식초음료시장은 다양한 종류뿐 아니라 발효과정을 통해 생성되는 풍부한 향미를 가지는 고품질의 제품이 선호되므로, 국내산 식초음료는 2단발효를 통한 양조식초 품질의 차별화를 하였으나 다른 수입산 식초에 비해 전반적으로 산류를 제외하고는 낮은 향취를 갖는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 재래식 방식의 식초제조가 산업화에 적용 부재에 따른 결과로 식초음료의 품질 고급화를 위해서 전통적인 양조

식초 제조방법을 적용시킬 수 있는 산업화 연구가 필요하다고 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 창원대학교 교내연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

References

1. Belitz, H. D., W. Grosh, and P. Schieberle. 2009. *Precursors of aroma compounds*, pp. 241-243, In Belitz H. D., W. Grosh, and P. Schieberle (eds.), *Food chemistry* 3.8.4.4, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany.
2. Blanch, G. P., J. Tabera, J. Sanz, M. Herraz, and G. Reglero. 1992. Volatile composition of vinegars. simultaneous distillation-extraction and gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *J. Agri. Food Chem* **40**, 1046-1049.
3. Cha, Y. J., H. Kim., S. Y. Park, S. J. Kim, and Y. J. Yoo. 2000. Identification of irradiation-induced volatile flavor compounds in beef. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **29**, 1050-1056.
4. Chinnici, F., E. D. Guerrero, F. Sonni, N. Natali, R. N. Marin, and C. Riponi. 2009. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) characterization of volatile compounds in quality vinegars with protected european geographical indication. *J. Agric. Food Chem* **57**, 4784-4792.
5. Fischer, U., M. Strasser, and K. Gutzler. 2000. Impact of fermentation technology on the phenolic and volatile composition of German red wines. *Int. J. Food Sci. Technol.* **35**, 81-94.
6. Flavors & Fragrances. 2008. SAFC supply solutions™, USA.
7. Food World. 2008. Domestic food industry analysis: Food and food additives produced results. *Food World* **9**, 124-128.
8. Food World. 2008. Market trends of beverages. *Food World* **9**, 38-45.
9. Giordano, L., R. Calabrese, E. Davoli, and D. Rotilio. 2003. Quantitative analysis of 2-furfural and 5-methylfurfural in different Italian vinegars by headspace solid-phase micro-extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry using isotope dilution. *J. Chromatography A* **1017**, 141-149.
10. Gomez, M. J. and J. F. Cacho. 2007. Volatiles components of Zalema white wines. *Food Chem* **100**, 1464-1473.
11. Jackson, R. S. 2008. *6. Chemical constituents of grapes and wine*, pp. 303-340, In Jackson, R. S. (ed). *Principle and application of wine science* Charontec Ltd., Chennai, India.
12. Jeong, Y. J. 2009. Current trends and future prospects in the Korean vinegar industry. *Food Science and Industry* **42**, 52-59.
13. Lee, K. O. 2008. Market trends of vinegar beverages. *Food World* **9**, 46-49.
14. Lim, C. W. 2005. Beverage industry market. *Marketing issues & Trend* **43**, 19-23.
15. Morales, M. L., G. A. González, J. A. Casas, and A. Troncoso. 2001. Multivariate analysis of commercial and lab-

- oratory produced sherry wine vinegars: influence of acetification and aging. *Eur. Food Res. Technol.* **212**, 676-682.
16. Morales, M. L., W. Tesfaye, Mc. Garcia-Parrilla, J. A. Casas, and A. M. Troncoso. 2002. Evolution of the aroma profile of sherry wine vinegars during an experimental aging in wood. *J. Agric. Food Chem* **50**, 3137-3178.
 17. Natera, R., R. Castro, M. V. Garc'ia-Moreno, M. J. Hern'andez, and C. Garc'ia-Barroso. 2003. Chemometric studies of vinegars from different raw materials and processes of production. *J. Agric. Food Chem* **51**, 3345-3351.
 18. Njoroge, S. M., H. Ukeda, and M. Sawamura. 1996. Changes in the volatile composition of Yuzu (*Citrus junos Tanaka*) cold-pressed oil during storage. *J. Agric. Food Chem* **44**, 550-556.
 19. Ou, A. S. M. and R. C. Chang. 2009. *Taiwan fruit vinegar*, pp. 223-242, In Solieri L. and P. Giudici (eds.). *Vinegar of world 14.4.5*, Springer-Verlag, Italia.
 20. Palacio, V., M. Valacrcel, I. Caro, and L. Perez. 2002. Chemical and biochemical transformations during the industrial process of sherry vinegar aging. *J. Agric. Food Chem* **50**, 4221-4225.
 21. Picinelli, A., B. Suarez, J. Moreno, R. Rodriguez, L. C. Garcia, R. Bedrinana, R. Pando, and J. J. Mangas. 2000. Analytical techniques in the quality control and characterization of Austrian natural cider. *Alimentaria (Madrid)*. **315**, 129-136.
 22. Rural development administration. 2008. Agricultural products processing and storage. pp. 223-226.
 23. Swiegers, J. H., E. J. Bartowsky, P. A. Henschke, and I. S Pretorius. 2005. Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour. *Aust. J. Grape Wine Res.* **11**, 139-173.
 24. Yoon, H. N., S. Y. Moon, and S. H. Song. 1998. Volatile compounds and sensory odor properties of commercial vinegars. *Korean J. Food Sci Technol.* **30**, 299-305.
 25. Zeppa, G. M. Giordano, V. Gerbi, and G. Meglioli. 2002. Characterisation of volatile compounds in three acetification batteries used for the production of "Aceto Balsamico Tradizionale di Reggio Emilia". *Ital. J. Food Sci.* **14**, 248-266.
 26. Zhu, J., K. J. Park, and T. C. Baker. 2003. Identification of odors from overripe mango that attract vinegar flies, *Drosophila melanogaster*. *J. Chemical Ecology* **29**, 899-909.

초록 : 과일유래 시판 식초음료류의 휘발성 향기성분

정은정 · 전선영 · 백정화 · 차용준*

(창원대학교 식품영양학과)

식초는 동서양의 대표적인 발효식품으로 조미용뿐만 아니라 건강기능식품 음료로써 잠재력을 가진 식품으로, 다양한 종류의 식초음료가 요구되고 있다. 따라서 본 연구는 시판 수입산 식초음료 3종(이탈리아산 발사믹식초음료-IVB, 일본산 포도블루베리식초음료-JVB, 일본산 유자폰즈-JYP) 및 국내산 1종(백포도식초음료-KWVB)의 휘발성 향기성분을 비교하여 다양한 식초음료개발에 대한 기초자료를 제시하고자 하였다. 분석결과 IVB 경우 총 62종의 화합물(산류 11종, 에스테르류 17종, 알콜류 10종, 알데히드류 8종, 테르펜류 3종, 방향족화합물 4종 및 케톤류 9종)이 검출되었다. 휘발성 화합물의 조성비율을 본다면 산류(61.3%), 에스테르류(11.7%) 및 케톤류(10.7%)가 대부분의 함량을 차지하였다. JVB는 총 55종 화합물(산류 7종, 에스테르류 8종, 알콜류 9종, 알데히드류 7종, 테르펜류 13종, 방향족화합물 7종, 케톤류 1종 및 기타 3종)로 산류 56.3%, 케톤류 15.7% 및 에스테르 8.97%로 IVB에 비해 전반적인 함량은 낮으나 유사한 조성비율 나타내었다. JYP의 경우 총 106종 화합물(산류 3종, 에스테르류 12종, 알콜류 8종, 알데히드류 7종, 테르펜류 63종, 방향족화합물 6종, 케톤류 2종 및 기타 5종)이 검출되었다. 휘발성 화합물의 조성비율을 본다면 유자로부터 기인되는 테르펜류화합물(79.6%)이 대부분의 함량을 나타내었다. KWVB의 경우는 총 50종의 화합물(산류 10종, 에스테르류 10종, 알콜류 9, 알데히드류 8종, 테르펜류 2종, 방향족화합물 5종, 케톤류 4종 및 기타 2종)으로 산류 81% 및 케톤류 9.0%가 대부분의 함량을 나타내었다. KWVB 경우 다른 식초음료에 비해 산류의 함량이 높으나 다른 화합물의 함량은 낮고 조성비율도 낮게 나타났다. 와인을 원료하여 제조된 basamic식초음료에는 5가지 휘발성 향기성분인, 2-phenylethyl acetate (꽃향, 과일향), 2-phenylethanol (장미향), vitispirane (과일향), geranylacetone (fragrant향) 및 acetic acid가 주된 휘발성 향기성분으로 검출되었다.