

죽순식초의 화학적 특성 및 향기분석

장혜진 · 이은실 · 심유신 · 서동원 · 황진봉 · 이송진¹ · 하재호*

한국식품연구원 식품분석센터, ¹담양군 대나무자원연구소

Chemical Characteristics and Flavors of Bamboo-shoot Vinegar

Hyejin Jang, Eunsil Lee, You-Shin Shim, Dongwon Seo, Jinbong Hwang, Songjin Lee¹, and Jaeho Ha*

Food Analysis Center, Korea Food Research Institute

¹Bamboo Resource Research Institute

Abstract We assessed the quality of a bamboo shoot vinegar produced in Damyang-gun in terms of parameters that included acidity, mineral contents, amino acids, and flavonol aglycones. The flavor compounds of the bamboo shoot vinegar were also analyzed using the stir bar sorptive extraction (SBSE) method. The acidity of the bamboo shoot vinegar was 4.49%, which was the lowest value among the commercial vinegars studied. The bamboo shoot vinegar had a lower concentration of Na (8.36 mg/100 g) than the other commercial vinegars. There was a relatively large amount of tyrosine and lysine in the bamboo shoot vinegar. The concentration of quercetin, a flavonol aglycone, was 3.29 mg/100 g. The results of the flavor analysis showed that hexanal, 2-furancarboxaldehyde, and benzaldehyde were high in the bamboo shoot vinegar. Oleamide, a compound that is known to induce sleep, was first found in bamboo shoot vinegar using the SBSE method.

Keywords: bamboo shoot, vinegar, flavor, stir bar sorptive extraction, oleamide

서 론

죽순(*Phyllostachys spp.*)은 벼과(화본과)의 대나무족(*bambuseae*)에 속하는 식물로서 죽피로 둘러 쌓여있는 대나무의 어리고 연한 싹이다. 일반적으로 20-30 cm 높이로 자라면서 이를 수확하여 식용으로 사용한다. 죽순은 지방과 콜레스테롤의 함량이 적은 반면, 단백질, 탄수화물 및 섬유질의 함량이 높고 비타민, 미네랄, 아미노산, 플라본 등의 영양학적 물질들이 풍부하여 건강식품으로서의 활용 가치가 높은 것으로 보고되어있다(1,2). 현재까지 보고된 죽순의 약리학적 작용은 항산화, 항암, 당뇨, 변비예방, 불면증, 비만증, 고혈압 등이 있다(1,3,4). 죽순의 경우 천연 독성물질인 청산배당체를 함유하고 있으며 이는 시안화수소로 전환되어 식중독, 구토 및 두통 등을 유발하므로 별도의 가공을 거쳐 섭취해야 한다(5,6). 일반적으로 죽순은 부패가 빠르고 수확기간이 한정되어 있어 통조림과 염장법으로 저장 후 피클, 즙 등의 형태로 섭취하며 특히 중국과 인도에서는 가정식 음식에 나물 등의 요리로 곁들여 먹는다(1,7). 우리나라에 분포하고 있는 대나무는 전라남도 담양지방에 60% 이상이 집중 분포되어있고 그밖에 경남, 충남, 강원도 등에 산재되어있으며 그 종이 약 50종에 달하는 것으로 보고 되어있다(3). 국내의 죽순 가공제품에 대한 연구는 염장 죽순의 제조 및 영양학적 가치 분석(3), 염장 죽순을 이용한 요구

르트의 제조 및 일반성분 분석(7), 오죽 죽순 차의 영양 성분분석(8), 죽순 통조림 백탁현상의 성분분석(9) 등이 이루어져 있으나 상기 연구들은 염장 처리된 죽순의 활용에 국한되어있다.

한편 식초는 전세계적으로 이용되는 대표적인 알칼리성 발효 조미 식품으로 식초 제조 시 원료의 종류, 제조방법, 발효방법 및 함유 성분들의 함량에 따라 독특한 풍미를 나타낸다(10,11). 특히 식초의 효능으로 혈당 수치 조절, 고혈압, 당뇨, 심혈관 질환의 예방 및 항종양 등의 생리활성이 보고됨에 따라 식품의 기초 산미료의 기능 이외에 건강 기능 식품으로서의 연구가 활발히 이루어지고 있다(12). 식초의 품질은 초산의 함량, 휘발성 향기성분, 미량의 각종 유기산 및 아미노산, 당류, 염류 등의 다양한 요인에 의해 결정되며(13) 특히 휘발성 향기성분의 경우 산, 에스터, 알데하이드류의 화합물이 유기적으로 작용하여 특유의 향기를 나타낸다(10). 국내의 식초 산업은 1970년대 발효과정을 거치지 않고 빙초산, 물, 향신료 등을 혼합하여 제조하는 합성식초로부터 시작하여 80년대에는 초산을 발효시켜 과즙, 무기염 등을 첨가한 양조식초로 산업화가 진행되었으며 근래에는 단순 조미료가 아닌 건강 식품으로 100% 과실을 원료로 하는 천연 양조식초로의 산업이 활발히 진행되고 있다(11,13-15). 또한 과실뿐만 아니라 호박, 마늘, 무 등의 채소 및 인삼, 홍삼, 삼백초, 솔잎 등의 초목을 원료로 한 천연 양조식초의 개발이 활발히 연구되고 있다(16,17). 본 연구에서는 국내 대나무 자원의 가공식품 활용방안으로 제조된 죽순식초의 영양학적 가치와 향기성분을 분석하였다.

*Corresponding author: Jaeho Ha, Food Analysis Center, Korea Food Research Institute, Seongnam, Gyeonggi 463-746, Korea
Tel: 82-31-780-9127

Fax: 82-31-780-9280

E-mail: jhkfri@kfri.re.kr

Received May 22, 2013; revised August 26, 2013;

accepted October 2, 2013

재료 및 방법

실험재료

본 연구에서 사용한 죽순식초 시료는 담양군 대나무자원연구

소에서 제조한 시험샘플을 제공받아 사용하였으며 사과식초 (Daesang, Seoul, Korea), 매실식초(Daesang), 감식초(Kumkye, Jeongeup, Korea), 양조식초(Otogi, Anyang, Korea)는 성남시 대형 마트에서 구입하여 사용하였다. 모든 샘플은 4°C에서 냉장 보관 하였으며 사용 30분 전에 상온에 정치하여 분석하였다.

시약 및 표준품

무기질 분석에 사용한 Na, Ca, P, K, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn 표준품은 AccuStandard (New Haven, CT, USA)사 제품을 사용하였으며, 아미노산 분석에 사용한 아미노산 혼합 용액은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)사에서 구입하였다. Flavonol aglycone 분석에 사용한 표준품 myricetin, quercetin, kaempferol은 Sigma-Aldrich사에서 구입하였고 isorhamnetin은 Extrasynthese (Z.I. Lyon Nord, Genay, France)사에서 구입 하였다. 그 외 실험에 사용한 모든 시약 및 용매는 모두 Sigma Aldrich사에서 구입한 분석급 시약을 사용하였다.

표준용액의 조제

무기질 분석을 위한 Ca, Na, P, K 등은 각각 5, 10, 30, 50 mg/L의 농도로 표준용액을 제조하였고, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn는 1, 5, 10, 30 mg/L의 농도로 표준용액을 제조하였다. 아미노산 혼합 용액은 각각 0.07-4.53 mg/L의 농도로 제조하여 검정곡선을 작성하였다. Flavonol aglycone 분석을 위해 myricetin 10.00 mg, quercetin 10.00 mg, kaempferol 10.00 mg 표준품을 100 mL 정용 플라스크에 각각 취하고 1.0% acetic acid 및 50 mM tert-butylhydroquinone (TBHQ)를 포함하는 methanol로 정용하여 193.92 mg/L, 199.92 mg/L 그리고 185.40 mg/L 의 농도가 되도록 제조하였다. Isorhamnetin은 10.00 mg을 10 mL 정용플라스크에 취하고 이를 1.0% acetic acid 및 50 mM TBHQ를 포함하는 methanol로 정용하여 990.00 mg/L 의 농도가 되도록 제조하였다. 표준용액은 위의 표준원액을 모두 혼합하여 각각의 농도가 0.12, 0.23, 0.47, 0.94, 1.88 및 3.75 mg/L의 농도가 되도록 1.0% acetic acid 및 50 mM TBHQ를 포함하는 methanol로 희석하여 제조하였다.

산도분석

식초 약 10 mL를 100 mL 정용 플라스크에 넣고 여기에 증류수를 가하여 100 mL로 정용 및 혼합하였다. 혼합액 20 mL를 삼각플라스크에 취한 후 1% 페놀프탈레인 시액을 지시약으로 하여 서서히 교반 시키면서 pH Meter (827 pH Lab, Metrohm, Herisau, Switzerland)를 이용하여 0.10 N NaOH로 pH 8.2까지 적정하여 산도를 측정하였다

무기질 분석

식초 약 5 g를 회화용기에 취하여 예비 탄화시킨 후 550°C의 온도에서 6시간 가열하여 회백색의 회분이 얻어질 때까지 회화시켰다. 이를 방냉 후 35% 질산용액 10 mL를 가해 수욕상에서 완전 증발 건조 시킨다. 이 건조물을 3 mL의 증류수로 적신 후 35% 염산용액 3 mL를 가해 50 mL 정용 플라스크에 여과하여 시험용액으로 하였다. 공시험 및 시험용액을 Inductively coupled plasma-Optical emission spectrometer (ICP-OES, Activa jobin yvon, Ullis, France)에 주입하여 시험용액의 농도를 구하였다. 이때 기기 작동조건은 1,000 power, 가스는 알곤, 펌프속도는 20 mL/min, nebulizer flow는 1.25 mL/min, nebulizer pressure는 2.75-2.78 bar이었다. 또한 측정된 각 원소의 파장은 Na는 589.592, K는 766.490, P는 213.617, Ca는 317.933, Mg는 285.213, Fe는

239.562, Zn는 213.857, Cu는 327.393, Mn 257.610 nm이었다.

아미노산 분석

식초 약 7 g을 분해관에 넣고 여기에 염산 10 mL를 가하고 질소가스로 치환시킨 다음 봉관 후 110°C에서 24시간 가수분해하였다. 가수분해 종료 후 개봉하여 50 mL의 정용 플라스크에 넣고 증류수로 정용한 다음 여과한 후 여액 1 mL을 취하여 10 mL로 정용 하였다. 이를 0.2 µm 멤브레인 필터를 사용하여 여과한 액을 시험용액으로 사용하였다. 자동아미노산 분석기(AAA L-8900, Hitachi, Tokyo, Japan)를 이용하여 분석하였고, 컬럼은 이온 교환 컬럼(4.6×60 mm)이었다. 이동상으로는 Mitsubishi(Tokyo, Japan)사의 닌하이드린 완충용액을 사용하였으며, 주입량은 20.00 µL이었다.

Flavonol aglycone 분석

Flavonol aglycon의 측정방법은 Sultana와 Anwar(18)의 분석방법을 일부 변형하여 사용 하였다. 즉, 식초 및 죽순식초 2 mL를 각각 22 mL vial (solid caps with PTFE liner, 20 mm, Supelco, Bellefonte, PA, USA)에 취하고 이에 1.0% HCl 및 0.5 mg/mL TBHQ를 포함하는 methanol 8 mL를 가한 뒤 90°C로 고정시킨 heating block (TECHE DB-3D, Barloworld Scientific Ltd., Stone, Staffordshire, UK)에서 180분간 가수분해 시킨 후 상온에서 냉각시키고 상등액을 0.2 µm 실린지 필터로 여과하여 시험용액으로 사용하였다. 위의 시험용액을 LaChromUltra C18 (particle size 2 µm, 2 mm i.d., 100 mm in length, Hitachi-High Technologies Corp., Tokyo, Japan) 칼럼이 장착된 LaChromUltra L-2000 U Series apparatus (Hitachi-High Technologies Corp.) u-HPLC를 이용하여 분석하였다. µ-HPLC의 분석조건은 다음과 같다. 이동상은 1.0% acetic acid 및 50 mM sodium acetate를 포함하는 methanol: acetonitrile: distilled water (20:20:60, v/v/v) 용액을 사용하였다. 이를 등용리 분석조건으로 분당 0.2 µL씩 흘리며 사용하였고 칼럼은 40°C로 고정하여 사용하였다. 주입량은 3.0 µL였으며 검출기는 L-2455U Photo diode array detector (PDA, Hitachi-High Technologies Corp.)를 368 nm로 고정하여 사용하였다.

향기 성분 분석

모든 시험샘플은 처리 과정에서 향 성분 변화를 방지하기 위하여 별도의 전처리 과정 없이 사용하였다. Stir bar sorptive extraction (SBSE)를 위한 magnetic stir bar는 Gerstel (Mullheim Ruhr, Germany) 제품을 사용하였으며 식초의 향기성분을 추출하기 전 magnetic stir bar (polydimethylsiloxane (PDMS), 0.5 mm film thickness, 10 mm length 24 µm, Gerstel)를 250°C에서 30분간 질소 가스로 건조시켰다.

식초의 향기성분 흡착을 위해 식초 10 mL을 취해 20 mL의 glass vial에 넣고 PDMS로 코팅된 magnetic stir bar를 넣은 후 screw cap (silicone layer/ PTFE lamination, Gerstel)으로 막아주었다. 식초가 담겨있는 vial을 Gerstel twister (Twister, Gerstel) 에 올려 놓은 후 상온에서 450 rpm의 속도로 1시간 동안 magnetic stir bar를 회전시켜 향기성분을 흡착시켰다. 흡착이 완료된 stir bar는 twist desorption liner (blank liner)에 넣어 multi purpose sampler (MPS, Gerstel)에 장착시켰다. Stir bar는 on-line gerstel thermal desorption unit (TDU)에서 40°C (1 min)-60°C/min-250°C (2 min)의 온도로 승온하여 탈착시킨 후 cooled injection system (CIS)에서 액체질소로 응축시켰다. 이후 온도를 20°C (0.2 min)-12°C/s-250°C (5 min)의 속도로 승온 하여 gas chromatograph (GC) 주입구에 주입하였다.

죽순식초의 향기 성분 분석은 Agilent 6890 GC system/Agilent MD 5973 quadruple mass spectrometer (Agilent Technologies, Middleburg, OH, USA)를 사용하였다. 각 성분의 분리를 위한 GC 컬럼은 (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane (HP-5MS, 30 m in length, 0.25 µm i.d., 0.25 µm film thickness, Agilent Technologies)를 사용하였다. 운반기체로는 헬륨 (99.999%)을 사용하여 1.1 mL/min의 유속을 유지하였으며 주입구 온도 250°C에서 10:1의 분할비를 사용하였다. 컬럼 오븐은 40°C (20 min)-3°C/min-150°C -10°C/min-280°C (5 min)의 온도로 승온하였다. Transfer line, ion source 온도는 각각 230°C, 150°C 유지하였으며 70 eV의 electron energy로 full scan mode에서 35-350 m/z 질량 분석 범위로 분석을 진행하였다. 죽순식초 향기 및 기능성 성분의 확인동정은 각 성분 표준물질의 mass spectrum과 Wiley 275 mass spectral data-

base (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)로 비교 확인하였다.

통계처리법

통계처리는 SPSS 13.0 (LEAD TOOLS, LEAD Technologies, Inc., 2004, Charlotte, NC, USA)를 사용하였고 3회 분석결과 얻어진 측정값은 평균값±표준편차로 나타내었다.

결과 및 고찰

산도 함량

사과식초, 매실식초, 감식초, 양조식초 및 죽순식초 등의 산도 분석결과는 Table 1에 기술한 바와 같이 각각 5.22%, 5.24%,

Table 1. Comparison of acidity and pH in the several vinegars¹⁾

(Unit: %, w/v)

Analytes	Apple vinegar	Plum vinegar	Persimmon vinegar	Brewing vinegar	Bamboo-shoot vinegar
Acidity (%w/v)	5.22±0.05 ¹⁾	5.24±0.03	4.61±0.02	6.49±0.03	4.49±0.02
pH	3.30	3.12	3.36	2.51	2.92

¹⁾Values represent the mean of the triple analyses±standard deviation.

Table 2. Comparison of minerals in the several vinegars¹⁾

(Unit: mg/100 g)

Analytes	Apple vinegar	Plum vinegar	Persimmon vinegar	Brewing vinegar	Bamboo-shoot vinegar
Ash (%)	1.12±0.07 ¹⁾	1.25±0.07	0.62±0.06	0.04±0.00	0.23±0.02
Na	10.12±0.02	51.88±2.52	6.51±0.94	7.32±0.20	8.36±0.01
Ca	5.94±0.50	6.25±0.18	4.32±0.08	2.50±0.10	14.12±0.20
K	135.02±8.67	121.89±8.51	193.93±1.43	3.36±0.16	69.85±1.65
P	13.10±0.28	12.63±0.18	17.24±0.09	8.72±0.07	10.44±0.12
Mg	5.41±0.45	5.07±0.11	7.99±0.03	0.44±0.02	9.87±0.01
Fe	0.26±0.00	0.82±0.09	1.71±0.09	0.08±0.00	0.58±0.03
Mn	0.05±0.00	0.08±0.01	0.56±0.01	0.03±0.00	0.64±0.03
Cu	0.01±0.00	0.01±0.00	0.02±0.00	0.01±0.00	0.02±0.00
Zn	0.07±0.00	0.12±0.00	0.09±0.00	N.D. ²⁾	0.15±0.00

¹⁾Values represent the mean of the triple analyses±standard deviation.

²⁾Not detected

Table 3. Comparison of amino acid in the several vinegars¹⁾

(Unit: mg/100 g)

Analytes	Apple vinegar	Plum vinegar	Persimmon vinegar	Brewing vinegar	Bamboo-shoot vinegar
Asp	100.73±0.82 ¹⁾	76.27±0.08	4.35±0.12	1.7±0.04 ¹⁾	17.73±0.08
Thr	4.23±0.06	3.69±0.01	9.95±0.11	0.76±0.02	6.4±0.01
Ser	3.79±0.03	3.38±0.10	4.8±0.09	0.61±0.10	6.71±0.14
Glu	7.6±0.09	9.09±0.02	15.39±0.05	1.22±0.07	23.34±0.47
Pro	N.D. ²⁾	3.7±0.37	2.96±0.08	N.D.	5.03±0.02
Gly	1.31±0.02	1.45±0.04	8.28±0.3	0.51±0.03	6.81±0.21
Ala	5.36±0.04	3.35±0.09	17.94±0.49	0.6±0.07	12.33±0.10
Val	0.48±0.01	0.88±0.02	8.88±0.12	0.2±0.04	8.54±0.18
Met	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ile	0.38±0.01	0.87±0.05	5.86±0.12	N.D.	11.09±0.16
Leu	0.52±0.01	1.44±0.05	10.93±0.13	N.D.	9.27±0.16
Tyr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.99±0.06
Phe	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.92±0.17
Lys	0.94±0.08	1.92±0.08	10.56±0.08	0.27±0.03	8.07±0.08
His	N.D.	1.31±0.01	1.03±0.11	N.D.	1.96±0.05
Arg	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.71±0.19

¹⁾Values represent the mean of the triple analyses±standard deviation.

²⁾Not detected

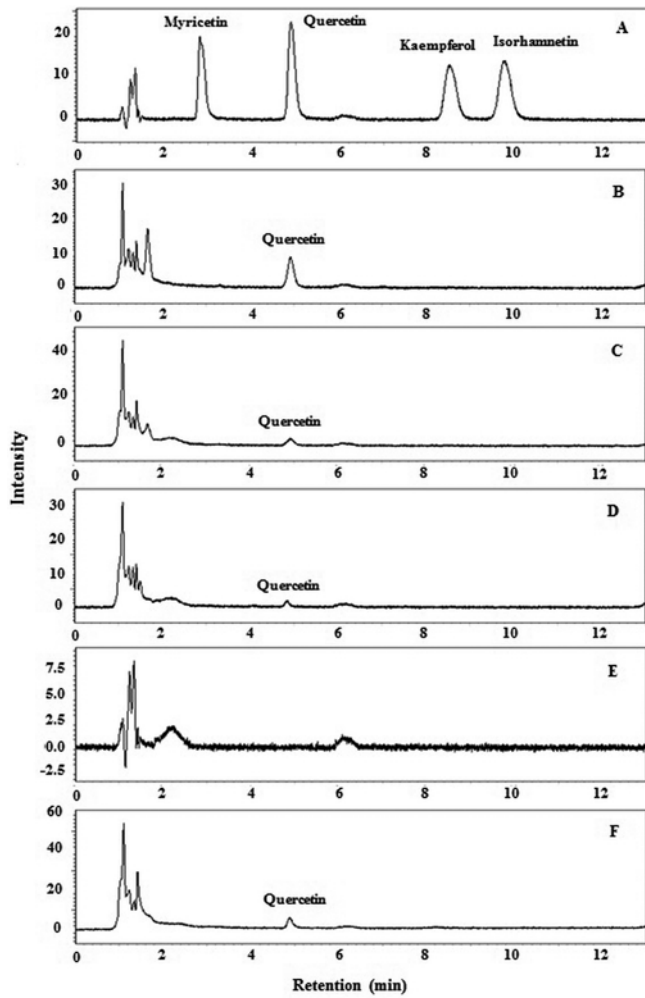


Fig. 1. Chromatograms for the analytical results of flavonol aglycones. (A) Standard solution, (B) Apple vinegar, (C) Plum vinegar, (D) Persimmon vinegar, (E) Brewing vinegar and (F) Bamboo shoot vinegar.

4.61%, 6.49%, 4.49%이었고 pH는 3.30, 3.12, 3.36, 2.51, 2.92이었다. 실험에 사용한 과실식초와 양조식초의 경우 국내 식품공전(19)과 전통식품표준규격(20)의 산도규격인 사과식초, 매실식초 및 곡물식초 각각 4.0%, 4.2%, 이상 및 감식초 2.6%, 3.0% 이상에 적합한 결과이며 pH규격인 3.0-4.0에 적합한 결과를 보였다. 죽순식초의 산도는 4.49%로 여타의 식초규격의 범위 안에 포함되었으나 pH의 경우 2.92로 규격에 비하여 약간 낮았다. 식초 산도 및 pH는 발효조건 이외에 과즙 첨가량에도 영향을 받는 것으로 보고되어있어 죽순식초에는 과즙을 첨가하지 않았으므로 산도가 낮은 것으로 생각되었다(21).

무기질 함량

죽순식초에 함유된 회분 및 무기질 함량을 ICP-OES로 분석한 결과는 Table 2와 같다. 시중에 유통 중인 식초의 회분함량은 매실식초 및 사과식초가 각각 1.25%, 1.12%이었으며, 죽순식초는 0.23%이었고, 양조식초는 0.04%로 가장 낮았다. 식초 중 무기성분의 함량은 식초의 종류별로 약간의 차이를 보였으나 공통적으로 K의 함량이 가장 높았으며 죽순 식초 중의 주요 무기질함량은 K이 69.85 mg/100 g, Ca은 14.12 mg/100 g, P가 10.44 mg/100 g, Mg은 9.87 mg/100 g 및 Na이 8.36 mg/100 g 순이었다. 특히 다른

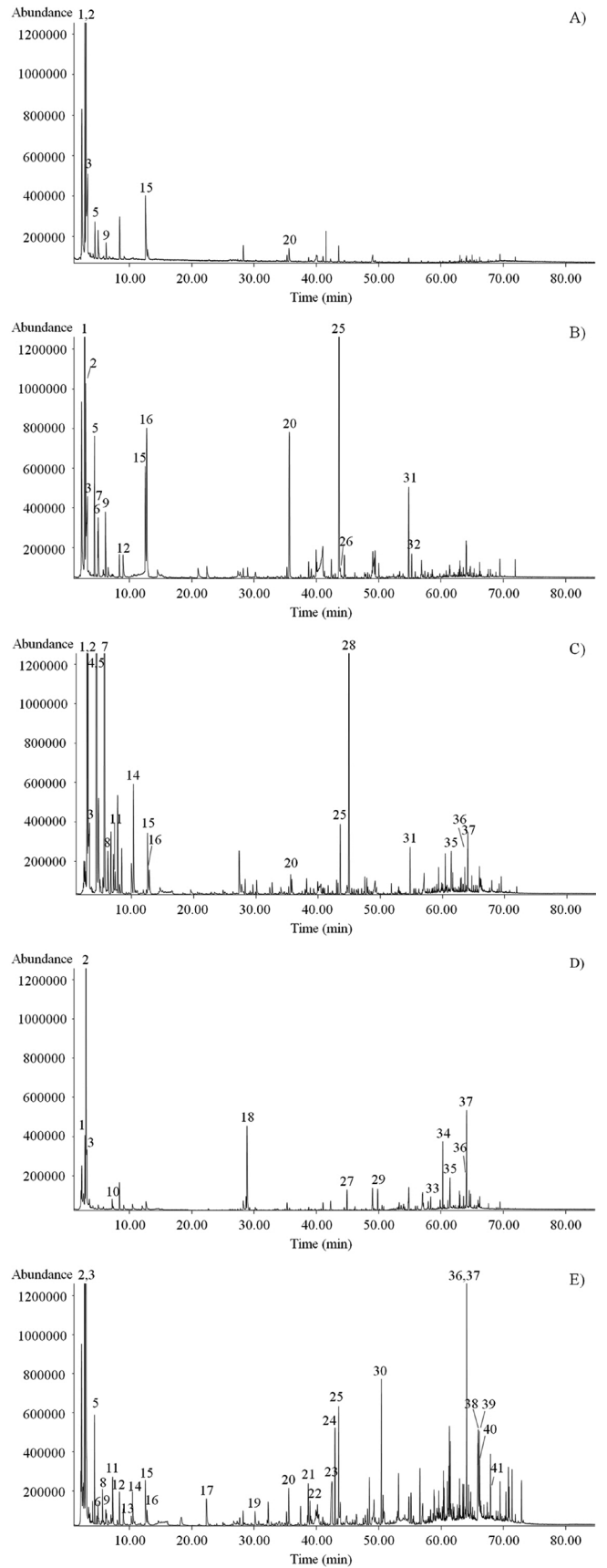


Fig. 2. Total ion chromatograms (TICs) of flavor compounds from a) apple vinegar, b) plum vinegar, c) persimmon vinegar, d) brewing vinegar, e) bamboo shoot vinegar.

Table 4. Comparison of flavonol aglycones in the several vinegars¹⁾

(Unit: mg/L)

Analytes	Apple vinegar	Plum vinegar	Persimmon vinegar	Brewing vinegar	Bamboo-shoot vinegar
Myricetin	N.D. ²⁾	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Quercetin	6.82±0.08	2.32±0.01	0.93±0.07	N.D.	3.29±0.03
Kaempferol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Isorhamnetin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

¹⁾Values represent the mean of the duplicate analyses±standard deviation.

²⁾Not detected

Table 5. Flavor composition identified by SBSE-GC/MS of vinegars

(Unit: area count/1,000)

Peak No.	R.T.	Compounds	Apple vinegar	Plum vinegar	Persimmon vinegar	Brewing vinegar	Bamboo-shoot vinegar
1	2.840	hexane	50,533	78,215	133,210	10,581	-
2	3.008	ethyl acetate	35,434	26,000	150,251	89,186	311,511
3	3.066	acetic acid	27,024	25,879	11,532	13,871	228,515
4	4.377	ethyl propanoate	-	-	869,040	-	-
5	4.423	3-hydroxy-2-butanone	8,590	32,450	109,084	-	35,481
6	4.920	3-methyl-1-butanol	-	6,451	-	-	3,151
7	5.010	2-methyl-1-butanol	-	10,283	-	-	-
8	5.640	ethyl isobutyrate	-	-	160,319	-	7,325
9	6.200	isobutyl acetate	3,117	12,225	7,677	-	3,813
10	7.233	hexanal	-	-	-	2,021	-
11	7.321	ethyl butyrate	-	-	3,213	-	10,632
12	8.998	2-urancarboxaldehyde	-	7,611	-	-	11,663
13	10.201	ethyl 2-methyl butyrate	-	-	-	-	2,262
14	10.518	ethyl isovalerate	-	-	29,793	-	5,291
15	12.549	isoamyl acetate	18,293	31,842	18,337	-	13,579
16	12.791	2-methylbutyl acetate	-	44,810	8,846	-	5,267
17	22.346	benzaldehyde	-	-	-	-	18,909
18	28.852	hexyl acetate	-	-	-	20,878	-
19	30.181	benzyl alcohol	-	-	-	-	4,236
20	35.580	phenylethyl alcohol	3,211	46,045	4,274	-	8,945
21	38.713	benzyl acetate	-	-	-	-	8,780
22	38.984	ethyl benzoate	-	-	-	-	4,400
23	42.703	5-hydroxymethyl-2-furaldehyde	-	-	-	-	73,983
24	42.989	phenethyl acetate	-	-	-	-	17,689
25	43.576	β-phenethyl acetate	-	14,236	13,745	-	19,380
26	43.865	phenyl acetic acid	-	3,409	-	-	-
27	44.880	n-propenyl anisole	-	-	-	3,663	-
28	44.984	isobornyl acetate	-	-	121,967	-	-
29	49.810	a-damascone	-	-	-	3,775	-
30	50.412	methyl eugenol	-	-	-	-	25,718
31	54.829	2,4-ditertbutyl phenol	-	16,530	8,775	-	-
32	55.312	ethyl-s-ethoxy benzoate	-	4,417	-	-	-
33	58.366	henadecanol	-	-	-	1,621	-
34	60.271	pentadecanone	-	-	-	7,053	-
35	61.419	myristic acid	-	-	8,803	6,169	-
36	64.049	palmitic acid	-	-	4,848	3,650	9,482
37	64.087	butyl phthalate	-	-	5,860	8,709	17,692
38	65.897	linoleic acid	-	-	-	-	13,986
39	66.126	ethyl linoleate	-	-	-	-	7,831
40	66.179	ethyl oleate	-	-	-	-	8,776
41	67.950	oleamide	-	-	-	-	4,159

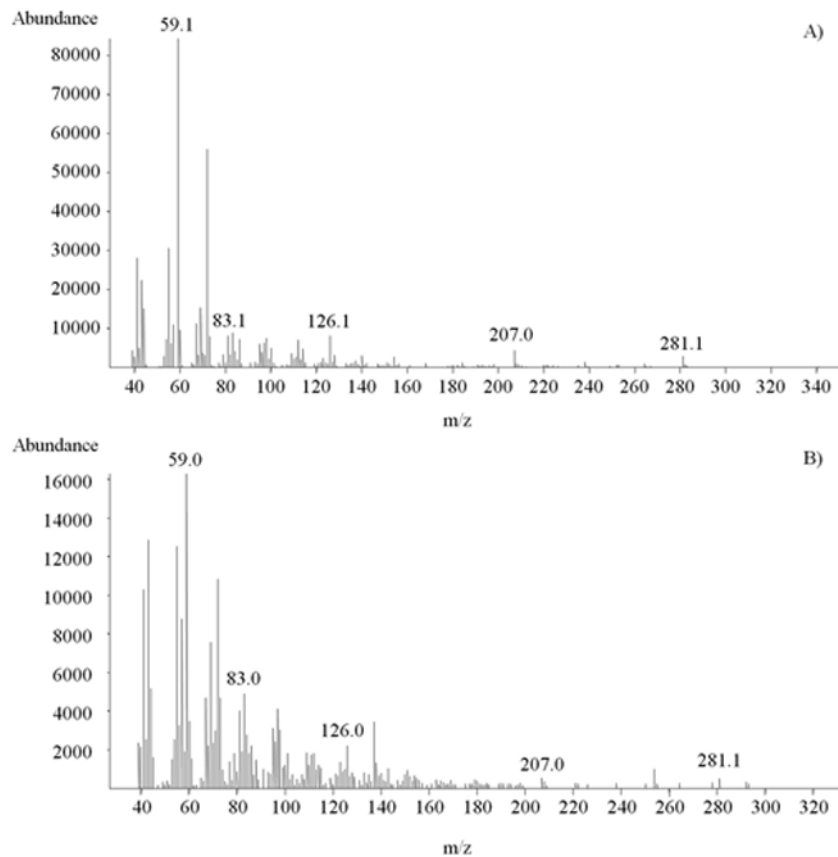


Fig. 3. Mass spectra of oleamide from (A) authentic standard and (B) bamboo shoot vinegar.

과실 식초에 비해 Ca의 함량이 높고 Na의 함량이 낮게 검출되었다.

아미노산 함량

시중에서 유통 중인 사과식초, 매실식초, 감식초, 양조식초 및 죽순식초의 아미노산 함량의 분석 결과는 Table 3과 같다. 죽순식초의 주요 아미노산은 glycine, aspartic acid, alanine, isoleucine 이었으며, tyrosine, histidine은 미량 검출되었고 함유 황 아미노산인 methionine은 검출되지 않았다. 죽순식초의 경우 필수 아미노산으로 알려진 phenylalanine, lysine, valine, leucine, isoleucine, threonine 등이 다른 식초에 비해 비교적 골고루 함유되어 있었다. 특히 항산화제와 성장촉진제로 알려진 tyrosine과 lysine의 경우 다른 식초에 비해 함유량이 높았다. 이는 과실과 채소에는 일반적으로 그 함유량이 죽순에 비해 적은 것으로 보고되어 있으며(1) 과실식초 제조 시 발효가 진행됨에 따라서 그 함량이 줄어든 것으로 사료된다.

Flavonol aglycone 함량

사과식초, 매실식초, 감식초, 양조식초 및 죽순식초 중의 flavonol aglycone을 분석한 크로마토그램을 Fig. 1에 나타내었으며 분석결과는 Table 4에 표시하였다. 4종의 대상물질 중 myricetin, kaempferol 및 isorhamnetin은 검출되지 않았으며 quercetin은 양조식초를 제외한 모든 식초에서 검출되었다. quercetin 검출량은 사과식초에서 6.82 mg/L, 매실식초에서 2.32 mg/L, 감식초에서 0.93 mg/L 그리고 죽순식초에서 3.29 mg/L 이 검출되어 사과식초>죽순식초>매실식초>감식초>양조식초의 순으로 확인되었다.

향기 성분의 분리 및 특성

죽순식초와 시판중인 사과, 매실, 감, 양조식초를 SBSE-GC/MS로 분석한 total ion chromatogram (TIC)은 Fig. 2와 같다. 각 성분들의 정성 결과와 피크 면적은 Table 5에 나타내었다. 확인된 향기성분은 사과식초 7종, 매실식초 15종, 감식초 18종, 양조식초 12종, 죽순식초 28종이며 공통된 성분은 식초의 주된 성분으로 알려진(10) acetic acid와 ethanol의 초산발효에 의해 생성되는 ethyl acetate이었다. Table 5에서 보여지듯이 다른 식초와 비교하여 보았을 때 죽순식초에서는 일반적으로 식물의 주요 향기성분으로 알려진 benzaldehyde, benzyl alcohol, benzyl acetate, phenethyl acetate, methyl eugenol이 특이적으로 함유되어있었다. 특히 꽃 향(floral scent)과 달콤한 향을 내는 것으로 알려진 hexanal (green, grassy), 2-furancarboxaldehyde (baked bread, almond), benzaldehyde (fragrant, sweet, almond) (22) 등의 aldehyde류의 함량이 다른 식초에 비해 높게 나오는 것을 확인할 수 있으며 이는 죽순식초의 풍미에 중요하게 작용할 것으로 사료된다. 본 연구에서 최초로 죽순식초에는 특이적으로 oleamide가 들어있는 것을 발견하였으며 oleamide의 표준물질과 시료중의 oleamide mass spectra를 Fig. 3에 제시하였다. Oleamide는 일반적으로 지방 추출물에서 발견되는 수면유도물질로 수면을 유도하는 여러 복합적인 요소들과 함께 중요한 생리활성 물질 중 하나로 알려져 있다(23,24). 동물성 지방 추출물 외에 식물의 지방 추출물에서도 소량 함유되어있는 것이 보고 되어 있으며 울무, 유칼립투스 등의 medicinal effect를 가진 식물종자의 추출물에서 발견된 사례가 있다(25-27). 일반적으로 알려진 죽순의 약리효과 중 불면증 개선이 oleamide의 검출과 상관관계가 있을 것으로 보여지며 이는 죽순식초뿐만

아니라 죽순을 원료로 한 가공식품 전반의 기초 연구자료가 될 것으로 사료된다.

요 약

담양군 죽순으로 제조한 죽순식초와 시판 과실식초의 이화학적 특성인 산도, 무기질, 아미노산, 플라보놀을 비교 분석하고 SBSE-GC/MS방법을 사용하여 향기성분을 분석하였다. 죽순식초의 산도는 4.49%로 제일 낮았으며 무기질 중 Na의 경우 8.36 mg/100 g으로 다른 과실식초에 비해 그 함량이 낮았다. 아미노산은 다른 시판 식초에 비해 tyrosine과 lysine의 함량이 높았으며 flavonol aglycone 중 quercetin이 3.29 mg/L 들어있었다. SBSE방법으로 향기성분을 분석한 결과 aldehyde류의 함량이 시판식초에 비해 높았으며 특이적으로 수면 유도물질로 알려진 oleamide가 처음으로 검출되었다.

감사의 글

본 연구는 담양군 군청의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

References

- Singhal P, Bal LM, Satya S, Sudhakar P, Naik SN. Bamboo shoots: A novel source of nutrition and medicine. *Crit. Rev. Food Sci.* 53: 517-534 (2013)
- Choudhry D, Sahy JK, Sharma GD. Bamboo shoots: Microbiology, biochemistry and technology of fermentation-a review. *Indian J. Tradit. Know.* 11: 242-249 (2012)
- Yoo MJ, Chung HJ. Chemical properties of bamboo shoots and their changes of chemical components during the manufacture of pickles. *Korean J. Food Nutr.* 12: 575-581 (1999)
- Park EJ, Jhon DY. The antioxidant, angiotensin converting enzyme inhibition activity, and phenolic compounds of bamboo shoot extracts. *LWT-Food Sci. Technol.* 43: 655-659 (2010)
- Choundhry D, Sahu JK, Sharma GD. Value addition to bamboo shoots: a review. *J. Food Sci. Technol.* 49: 407-414 (2012)
- Choudhry D, Sahu JK, Sharma GD. Biochemistry of bitterness in bamboo shoots. *Assam Univ. J. Sci. Technol.* 6: 105-111 (2010)
- Park EJ, Jhon DY. Preparation and characteristics of yogurt prepared with salted bamboo shoots. *Korean J. Food Culture* 21: 179-186 (2006)
- Kim SM, Jeon JS, Kang SW, Kim WR, Lee KD, Um BH. Composition analysis and antioxidant activity of Ojuk (*Phyllostachys nigra* Munro) leaf tea and shoot tea. *J. Appl. Biol. Chem.* 55: 95-101 (2012)
- Lee BY, Jeon MJ, Hwang JB, Kim HK. Components analysis of white crystals in canned bamboo shoots. *Korean J. Food Sci. Technol.* 27: 286-289 (1995)
- Kim GR, Yoon SR, Lee JH, Yeo SH, Jeong YJ, Yoon KY, Kwon JH. Physicochemical properties of and volatile components in commercial fruit vinegars. *Korean J. Food Preserv.* 17: 616-624 (2010)
- Yoon HN. Chemical characterization of commercial vinegars. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 1440-1446 (1999)
- Johnston CS, Gaas CA. Vinegar: medicinal uses and antiglycemic effect. *Med. Gen. Med.* 8: 61 (2006)
- Jeong YJ, Lee MH. A view and prospect of vinegar industry. *Food Ind. Nutr.* 5: 7-12 (2000)
- Lee SW, Kwon JH, Yoon SR, Woo SM, Jang SY, Yeo SH, Choi JH, Jeong YJ. Quality characteristics of brown rice vinegar by different yeasts and fermentation condition. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 39: 1366-1372 (2010)
- Hong SM, Kang MJ, Lee JH, Jeong JH. Production of vinegar using *Rubus coreanus* and its antioxidant activities. *Korean J. Food Preserv.* 19: 594-603 (2012)
- Ann YG, Kim SK, Shin CS. Studies on ginseng vinegar. *Korean J. Food Nutr.* 12: 447-454 (1999)
- Keum JH. Studies on garlic and pumpkin vinegar. *Korean J. Food Nutr.* 12: 518-522 (1999)
- Sultana B, Anwar F. Flavonols (kaempferol, quercetin, myricetin) contents of selected fruits, vegetables and medicinal plants. *Food Chem.* 108: 879-884 (2008)
- Korea Food and Drug Administration. Korean Food Standards Codex. Korean Foods Industry Association, Seoul, Korea. pp. 148-149 (2012)
- NAQS. Korean tradition food standardization. National Agricultural Products Quality Management Service, Anyang, Korea. p. 408 (2012)
- Seo JH, Kim YJ, Lee KS. Comparison of physicochemical characteristics of fruit vinegars produced from two-stage fermentation. *Food Ind. Nutr.* 8: 40-44 (2003)
- Wang LF, Lee JY, Chung JO, Baik JH, So S, Park SK. Discrimination of teas with different degrees of fermentation by SPME-GC analysis of the characteristic volatile flavour compounds. *Food Chem.* 109: 196-206 (2008)
- Basile AS, Hanus L, Mendelson WB. Characterization of the hypnotic properties of oleamide. *Neuroreport* 10: 947-951 (1999)
- Cravatt BF, Prospero-Garcia O, Siuzdak G, Gilula NB, Henriksen SJ, Boger DL, Lerner RA. Chemical characterization of a family of brain lipids that induce sleep. *Science* 268: 1506-1509 (1995)
- Wu TT, Charles AL, Huang TC. Determination of the contents of the main biochemical compounds of Adlay (*Coxi lachrymal-jobi*). *Food Chem.* 104: 1509-1515 (2007)
- Ololade ZS, Olawore NO. Chemistry and medicinal potentials of the seed essential oil of *Eucalyptus toreliana* F. muell grown in Nigeria. *Glo. J. Sci. Front. Res.* 13: 1-10 (2013)
- Chatterjee B, Variyar PS, Sharma A. Bioactive lipid constituents of fenugreek. *Food Chem.* 119: 349-353 (2010)