

시판 과일식초의 발효방법에 따른 이화학적 특성 비교

김경오¹ · 김성미¹ · 김수미¹ · 김동영¹ · 조덕조¹ · 여수환² · 정용진³ · 권중호^{1*}

¹경북대학교 식품공학부

²농촌진흥청 발효이용과

³계명대학교 식품가공학과

Physicochemical Properties of Commercial Fruit Vinegars with Different Fermentation Methods

Kyung-Oh Kim¹, Seong-Mi Kim¹, Su-Mi Kim¹, Dong-Young Kim¹, Deokjo Jo¹,
Soo-Hwan Yeo², Yong-Jin Jeong³, and Joong-Ho Kwon^{1*}

¹School of Food Science and Biotechnology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

²Fermentation and Food Processing Division, Dept. of Agrofood Resources, NASS, RDA, Gyeonggi 441-707, Korea

³Dept. Food Science and Technology, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

Abstract

The physicochemical properties of commercial fruit vinegars were compared according to fermentation methods. Type A vinegars were synthesized through acetic acid fermentation while Type B vinegars were produced using both alcohol and acetic acid fermentation serially. There were differences from using these fermentation methods; Type A vinegars had a lower pH and slightly higher total acidity than Type B vinegars. The content of total sugar and reducing sugar were relatively higher in Type B vinegars, which showed a higher content of the free sugars (fructose, glucose, sucrose, and maltose). The intensity of brown color and Hunter's a and b values were also high in Type B vinegars. In contrast, the content of organic acids was higher in Type A vinegars, which were mainly composed of acetic, tartaric, malic, and succinic acid. We were also able to estimate the fruit juice content of vinegars through its content of organic acids. Type B vinegars contained a higher total phenolics and flavonoids content than Type A vinegars, and showed a higher DPPH radical scavenging activity.

Key words: fruit vinegar, fermentation type, free sugar, organic acid, total phenolics

서 론

최근 우리나라는 경제성장과 더불어 식생활 수준이 향상되면서 각종 천연 기능성 식품의 개발 및 전통식품의 과학적 복원에 대한 연구가 활발한 추세이다. 식초는 동서양을 막론하는 대표적인 조미료로서 우리나라에서는 장류 다음으로 많이 애용되고 있고, 고유의 식품 방부기능 이외에 젖산분해 촉진, 콜레스테롤 저하 및 체지방 감소 등의 효과가 있는 것으로 보고되고 있다(1,2). 식초의 품질은 원료, 발효법, 제조방법 등에 따라 크게 달라지고, 초산 함량, 유기산 조성, 맛에 영향을 주는 유리아미노산 조성 등도 이에 영향을 미친다(3). 과즙을 이용한 식초의 제조방법으로는 주정을 희석하고 무기염 등을 혼합하여 초산 발효한 양조식초에 과즙을 30% 정도 첨가한 과일식초와 순수한 과실을 원료로 알코올 및 초산발효의 2단계 발효를 거쳐 생산되는 식초로 구분할 수 있다(4). 즉 알코올 발효 여부에 따라 식초의 화학성분에 차이가 나타날 수 있고 결국 원료의 종류, 사용균주, 제조방

법, 발효조건, 숙성정도는 최종 제품의 성분종류 및 함량에 영향을 미치게 된다. 식품공전에서는 식초에 대한 품질규격으로 총산함량을 4~29% 범위로 정하고 있고, 감식초는 예외적으로 2.6% 이상으로 규정하고 있으며, 타르색소나 보존료는 검출되어서는 아니 된다고 규정하고 있다(5). 식초의 제조에서 초산균의 작용으로 생성되는 초산은 총산 함량을 좌우하여 품질판정 지표로 이용되고, 이 외에 다양한 유기산이 함께 함유되어 식초의 산미를 형성하게 된다(6). 과일식초에 관한 연구는 대부분 발효방법 혹은 상품성이 저하된 과일의 활용에 대한 것으로, Kim 등(7)의 농가식 자가발효법과, Jeong 등(8)의 숙성 발효법 및 복숭아 낙과(9)나 유아불량과(10)를 이용한 식초제조에 대한 연구 등이 보고되어 있다. 또한 매실을 이용한 식초제조(11,12) 및 딸기 식초제조(13)에 대해서도 연구되어 있다.

최근에는 식초의 소비형태도 변화되고 있어 100% 과즙을 원료로 한 천연 양조식초 및 기능성 식초를 선호하는 양상이다. 이에 따라 외국산 고급식초의 수입이 꾸준히 증가하고

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

있어 국산 과일식초의 품질향상과 상품 차별화 대책이 시급한 실정이다. 여러 업체에서 다양한 종류의 과일식초 제품이 출시됨에 따라 소비자의 선택폭은 넓어졌으나, 과일식초의 품질이나 기능성에 대한 비교 연구가 미진한 실정으로, 상품의 고급화나 세분화된 품질관리 효과는 낮은 형편이다.

이에 본 연구에서는 국내에서 제조되는 과일식초 중 주정을 발효시켜 제조된 식초와 알코올 발효를 거쳐 제조된 식초의 화학성분의 차이를 예상하여 국내에서 많이 소비되는 시판 과일식초를 발효방법에 따라 분류하고, 이화학적 특성을 비교하여 과일식초의 품질향상을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

국내 소비량이 비교적 높은 시판 과일식초 중 사과식초, 매실식초, 레몬식초 및 포도식초를 대상으로 발효방법에 따라 구분하여 마트에서 구매하였다. 식품 등의 표시기준에 따라 제품에 표기된 원재료명 및 함량을 통해 주정이 표기되었을 경우 초산발효만 실시한 시료(A)로, 주정이 표기되지 않은 경우 알코올발효와 초산발효를 연속적으로 이용하는 시료(B)로 구분하여 사용하였고, 각 제품의 주요 원재료명 및 함량은 Table 1과 같다. 시료는 상온보관하며 실험에 사용하였다.

pH, 총산도, 당도 및 환원당 측정

식초 시료의 pH 측정은 pH meter(Orion 3 star, Thermoelectron Co., Beverly, MA, USA)를 사용하였고, 총산도는 0.1 N-NaOH 용액을 pH 8.35가 될 때까지 적정하여 그 적정치(mL)를 초산 함량(%)으로 환산하였다. 당도는 굴절당도계(Master-M, Atago Co., Tokyo, Japan)를 사용하였고, 환원당은 Nelson-Somogyi 변법(14)에 의해 분광광도계(Optizen 2120UV, Mecasys Co., Ltd, Daejeon, Korea)를 이용하여 520 nm에서 흡광도를 측정하였으며 표준곡선 작성에는 glucose를 사용하였다.

갈색도 및 기계적 색도 비교

식초 시료의 갈색도는 분광광도계의 420 nm에서 측정하였고, 기계적 색도는 색차계(CM-3600d, Konica Minolta, Osaka, Japan)를 이용하여 L(lightness), a(redness), b(yel-

lowness) 값을 측정하였으며, 전반적인 색차(ΔE)는 Hunter-Scofield 식을 이용하여 얻었다. 이때 대조구로 증류수(L=100.00, a=0.00, b=0.00)를 사용하였다.

유리당 및 유기산 함량 측정

유리당 및 유기산 분석을 위해 시료를 Sep-pak C₁₈ cartridge(Millipore, Billerica, MA, USA)에 통과시킨 다음, 0.45 μ m membrane filter로 여과하여 HPLC(Agilent 1260, Agilent Technol., Santa Clara, CA, USA)로 분석하였다. 유리당은 uBondapak NH₂ SS column(3.9×300 mm, Waters Co., Milford, MA, USA) 및 RI detector를 사용하여 이동상 80% acetonitrile, 유속 1.0 mL/min의 조건으로 분석하였고, 유기산은 Aminex HPX-87H(7.5×300 mm, Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA, USA) 및 UV detector(214 nm)를 사용하여 이동상 5 mM sulfuric acid, 유속 0.6 mL/min의 조건으로 분석하였다.

총 페놀 및 총 플라보노이드 함량 측정

시료의 총 페놀 함량은 Folin-Ciocalteu 방법(15)에 의해 시료 0.2 mL에 증류수 1.8 mL를 첨가하고 Folin-Ciocalteu's phenol reagent 0.2 mL를 혼합하여 6분간 반응 후, 7% NaNO₃ 2 mL를 혼합하여 750 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선은 gallic acid 용액으로 작성하였고, 시료의 총 페놀 함량은 mg gallic acid equivalents(GAE)/100 mL로 나타내었다. 총 플라보노이드 함량은 Zhishen 등(16)과 Zou 등(17)의 방법에 따라 측정하였다. 시료 0.5 mL에 증류수 2 mL와 5% NaNO₂ 0.15 mL를 첨가하여 5분간 반응하고, 10% NaOH 1 mL를 첨가하여 1분간 반응하여 다시 1 N NaOH를 1 mL 첨가한 후 510 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선 작성에는 catechin을 사용하였고, 시료의 총 플라보노이드 함량은 mg catechin equivalents(CE)/100 mL로 나타내었다.

DPPH 라디칼 소거활성 측정

시료의 α, α' -diphenyl- β -picrylhydrazyl(DPPH) 라디칼 소거활성은 Blois의 방법(18)으로 측정하였다. 시료 1 mL에 517 nm에서 흡광도를 1.00±0.02로 조정된 DPPH 용액 5 mL를 혼합하고 30초 후 517 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 시료 첨가구와 비첨가구의 흡광도 차이를 아래와 같이 계산하여 백분율로 나타내었다.

Table 1. The major ingredients of commercial fruit vinegars by their fermentation type

Type ¹⁾	Vinegar	Major ingredient
A	Apple	Concentrated apple juice (72°Bx) 5%, water, alcohol
	Plum	Concentrated plum juice (6°Bx) 30%, water, alcohol
	Lemon	Concentrated lemon juice (65°Bx) 3%, water, alcohol
B	Apple	Concentrated apple juice (72°Bx) 23%, water 76.63%
	Plum	Concentrated plum juice (54°Bx) 3%, concentrated apple juice (72°Bx) 19%, water
	Red grape	Concentrated red grape juice (66°Bx) 24%, water

¹⁾A, the vinegar through acetic acid fermentation only; B, the vinegar through both alcohol and acetic acid fermentation serially.

$$\text{DPPH radical scavenging ability (\%)} = (1 - \text{O.D. of sample} / \text{O.D. of control}) \times 100$$

통계 분석

모든 분석은 3회 이상 반복 측정하였고, 실험 결과의 통계 처리를 위해 Statistical Analysis System(SAS Institute Inc., Version 8.1, Cary, NC, USA)을 사용하여 분산분석(ANOVA) 및 Duncan's multiple range test에 의한 유의차 검정을 실시하였다(19).

결과 및 고찰

pH, 총산도, 당도 및 환원당 함량 비교

시판 과일식초의 pH, 총산도, 당도 및 환원당 함량을 측정 한 결과는 Table 2와 같다. 과일식초의 pH는 초산발효만 진행된 A 타입(2.23~2.47)이 알코올발효와 초산발효가 진행된 B 타입(2.73~3.03)에 비해 더 낮게 측정되었고, 과일 종류에 따라서도 유의적인 차이를 나타내었다($p < 0.05$). 총산도는 A 타입에서 6.26~6.61%, B 타입에서 5.09~5.16%로 확인되어 초산발효만 진행된 식초에서 다소 높게 측정되었다. 이상의 결과, 시판 과일식초의 경우 초산발효만 진행된 식초는 알코올 및 초산발효가 연속적으로 진행된 식초에 비해 pH는 다소 낮고 총산도는 비교적 높은 것으로 확인되었으며, 시료의 총산 함량은 제품에 표기된 함량 및 식품공전에서 규격(5)에도 준수하였다. Jeong 등(20,21)은 알코올

발효 및 초산발효의 2단계 과정으로 제조된 사과식초의 경우 시판 사과식초에 비해 pH는 높고 산도는 낮았다고 보고하여 본 연구의 결과를 잘 뒷받침하였고, 매실식초의 경우 과즙첨가량, 발효법 이외에 설탕 첨가량에 의해 이상의 품질이 결정되는 것으로 보고하였다. 또한 Kim 등(22)은 매실즙을 최적조건으로 발효시킨 매실식초의 산도가 6.5%라고 보고하였고, Son 등(12)은 초산발효만 진행된 매실식초의 최고 총산 함량이 3.2%에 불과하여 시료와 발효방법에 따른 차이를 나타내었다. 한편 사과와 매실을 이용한 식초의 당도 및 환원당 함량은 모두 알코올발효 및 초산발효를 연속적으로 실시한 B 타입에서 비교적 높게 확인되었고, 이는 제품에 표기된 각 농축과즙의 함량이 더 높았기 때문으로 사료되었다(Table 1).

갈색도 및 기계적 색도 비교

시판 과일식초의 갈색도 및 기계적 색도 측정 결과는 Table 3과 같다. 식초의 갈색도는 A 타입에 비해 B 타입에서 대체로 높게 측정되었고, 각 원료에 따라서도 유의적인 차이를 나타내었으며($p < 0.05$), 전체적으로 B 타입의 매실식초에서 가장 높은 값을 나타내었다. 색도 측정 결과, 초산발효만 진행된 A 타입이 명도는 높게, 적색도와 황색도는 더 낮게 측정되어 증류수와와 전반적인 색의 차이가 5.52~10.75 범위였으나, 알코올발효와 초산발효가 연속적으로 진행된 경우 색차가 37.34~44.49 범위로 나타나 증류수의 색과 많은 차이를 나타내었고, 이를 통해 알코올 및 초산발효가 모두

Table 2. Comparison of pH, total acidity, sugar content and reducing sugar content in commercial fruit vinegars by their fermentation type

Type ¹⁾	Vinegar	Physicochemical properties			
		pH	Total acidity (%)	Sugar content (°Brix)	Reducing sugar content (%)
A	Apple	2.47 ± 0.01 ^{d2)}	6.26 ± 0.26 ^b	7.17 ± 0.15 ^c	3.52 ± 0.22 ^c
	Plum	2.23 ± 0.01 ^f	6.61 ± 0.15 ^a	4.40 ± 0.02 ^c	0.70 ± 0.03 ^f
	Lemon	2.40 ± 0.01 ^e	6.58 ± 0.06 ^a	5.00 ± 0.01 ^d	1.24 ± 0.01 ^e
B	Apple	3.03 ± 0.01 ^a	5.09 ± 0.08 ^c	9.15 ± 0.07 ^a	4.99 ± 0.02 ^a
	Plum	2.98 ± 0.01 ^b	5.16 ± 0.01 ^c	9.00 ± 0.02 ^b	4.19 ± 0.01 ^b
	Red grape	2.73 ± 0.01 ^c	5.16 ± 0.07 ^c	5.00 ± 0.02 ^d	1.55 ± 0.03 ^d

¹⁾A, the vinegar through acetic acid fermentation only; B, the vinegar through both alcohol and acetic acid fermentation serially.

²⁾Mean ± SD (n=3). ^{a-f}Values with different superscript letters within the same column are significantly different at $p < 0.05$.

Table 3. Comparison of brown color intensity and Hunter's color value in commercial fruit vinegars by their fermentation type

Type ¹⁾	Vinegar	Brown color intensity	Hunter's color value ²⁾			
			L	a	b	ΔE
A	Apple	0.147 ± 0.012 ^{d3)}	95.00 ± 70.71 ^a	-1.95 ± 0.04 ^f	9.33 ± 0.15 ^d	10.75 ± 0.24 ^d
	Plum	0.085 ± 0.005 ^e	94.27 ± 0.38 ^b	-0.31 ± 0.03 ^e	6.57 ± 0.08 ^e	8.73 ± 0.20 ^e
	Lemon	0.016 ± 0.007 ^f	94.82 ± 0.25 ^a	-0.10 ± 0.08 ^d	1.88 ± 0.24 ^f	5.52 ± 0.23 ^f
B	Apple	0.932 ± 0.004 ^b	83.32 ± 0.01 ^c	2.42 ± 0.01 ^c	37.41 ± 0.02 ^a	41.03 ± 0.02 ^b
	Plum	1.227 ± 0.002 ^a	72.63 ± 0.63 ^e	8.25 ± 0.15 ^a	34.09 ± 0.40 ^b	44.49 ± 0.06 ^a
	Red grape	0.823 ± 0.007 ^c	80.72 ± 0.08 ^d	6.23 ± 0.01 ^b	31.37 ± 0.01 ^c	37.34 ± 0.04 ^c

¹⁾A, the vinegar through acetic acid fermentation only; B, the vinegar through both alcohol and acetic acid fermentation serially.

²⁾L, degree of whiteness (white 100 ↔ 0 black); a, degree of redness (red 100 ↔ 0 ↔ -80 green); b, degree of yellowness (yellow 70 ↔ 0 ↔ -80 blue).

³⁾Mean ± SD (n=5). ^{a-f}Values with different superscript letters within the same column are significantly different at $p < 0.05$.

Table 4. Comparison of free sugar contents in commercial fruit vinegars by their fermentation type (unit: %)

Free sugar	A type ¹⁾			B type ¹⁾		
	Apple	Plum	Lemon	Apple	Plum	Red grape
Fructose	2.32±0.05 ^{c2)}	0.62±0.03 ^f	0.88±0.01 ^e	3.73±0.08 ^a	2.63±0.12 ^b	1.28±0.01 ^d
Glucose	1.66±0.03 ^a	0.52±0.02 ^d	0.87±0.02 ^c	1.45±0.12 ^b	0.78±0.04 ^c	0.27±0.03 ^e
Sucrose	0.02±0.01 ^d	ND ^e	0.08±0.01 ^b	0.35±0.01 ^a	0.04±0.01 ^c	ND ^e
Maltose	0.14±0.02 ^b	0.05±0.01 ^c	ND ^d	0.05±0.02 ^c	0.15±0.01 ^b	0.24±0.03 ^a
Total	4.14	1.19	1.83	4.58	3.60	1.79

¹⁾A, the vinegar through acetic acid fermentation only; B, the vinegar through both alcohol and acetic acid fermentation serially.
²⁾Mean±SD (n=3). ^{a-e}Values with different superscript letters within the same row are significantly different at p<0.05.

진행될 경우 식초의 색이 더 진해지는 현상을 확인할 수 있었다. 한편 Kim 등(22)은 사과식초의 경우 명도가, 포도식초의 경우 황색도가 각각 높다고 설명하여 본 실험의 결과와 유사한 경향을 나타내었고, 이와 같이 식초의 색은 발효방법에 관계없이 사용 원료에 의해서도 어느 정도 영향을 받음을 확인할 수 있었다.

유리당 함량 비교

시판 과일식초에 대한 유리당 분석 결과는 Table 4와 같다. 모든 과일식초에서 fructose와 glucose를 확인할 수 있었고 sucrose와 maltose는 각각 5종 및 4종의 식초에서 분석되었다. 발효방법에 따른 유리당 함량의 차이를 비교한 결과 A 타입에서 1.19~4.14%, B 타입에서 1.79~4.58%로 확인되어 알코올발효와 초산발효가 모두 진행된 B 타입에서 그 함량이 다소 높음을 확인할 수 있었다. 원료에 따른 유리당 함량의 차이를 비교한 결과 A 및 B 타입의 사과식초와 B 타입의 매실식초는 비교적 높은 유리당 함량을 나타내었고, 이들은 모두 원료로 사과 과즙이 사용되었으므로 식초를 제조하는 원료에 따른 차이 또한 확인할 수 있었다. 한편 초산 발효만 진행된 식초에 비해 알코올 및 초산발효가 진행된 식초의 경우 fructose의 함량이 상당히 높은 것을 확인할 수 있었고, 이는 농축과즙의 함량(Table 1) 및 발효방법에 따른 차이로 사료되었다. Moon 등(23)은 국내 시판식초에 glucose가 가장 많이 함유되어 있고 fructose, sucrose 및 maltose는 소량 검출되었다고 보고하였는데, 본 연구에서는 발효방법에 관계없이 모두 fructose의 함량이 가장 높게 확인되어 본 연구와 상이한 결과를 나타내었다. 한편 굴절당도계

를 사용한 당도는 당, 단백질 및 다른 미량 성분을 통칭하여 나타내는 값이고 미량성분의 조성 또한 각 식초마다 차이를 나타내므로 식초에서 당도와 유리당의 상관관계는 크지 않은 것으로 판단하였고(24,25), 본 실험에서도 유사한 결과를 나타내었다.

유기산 함량 비교

Acetic acid를 비롯한 유기산은 과일식초의 산미와 지미를 형성할 뿐만 아니라, TCA 회로를 활성화하여 젖산분해를 촉진하는 기능이 있는 것으로 보고되어 있다(1). 시판 과일식초의 유기산 분석 결과, 식초의 품질지표가 되는 acetic acid를 비롯하여 oxalic acid, citric acid, tartaric acid, malic acid, succinic acid 등이 주요 성분으로 확인되었다(Table 5). 발효방법에 따른 유기산 함량의 차이를 비교한 결과 초산발효만 진행된 A 타입에서 5,282~5,853 mg%를 나타내어 B 타입에 비해 그 함량이 다소 높음을 확인할 수 있었고, 이는 Table 2의 총산 함량과 일치하는 경향을 나타내었다. 원료에 따른 유기산 구성의 차이를 확인하기 위해 acetic acid를 제외한 유기산 함량을 검토하였다. 사과식초의 경우 발효방법에 관계없이 malic acid의 함량이 가장 높게 측정되었고, 이는 Kim 등(25) 및 Seo 등(26)의 결과와 유사하였다. 매실식초의 경우 A 타입은 citric acid와 malic acid의 함량이 유사한 함량으로 높게 측정되었고, B 타입은 citric acid의 함량이 높게 확인되었으며, 이는 매실과 매실식초의 경우 malic acid와 citric acid의 함량이 전체 유기산의 대부분을 차지한다는 보고와 유사하였다(27,28). 레몬식초와 포도식초의 경우 citric acid와 malic acid가 각각 가장

Table 5. Comparison of organic acid contents in commercial fruit vinegars by their fermentation type (unit: mg%)

Organic acid	A type ¹⁾			B type ¹⁾		
	Apple	Plum	Lemon	Apple	Plum	Red grape
Oxalic acid	5±0 ^{c2)}	5±0 ^b	3±0 ^d	2±0 ^e	7±0 ^a	6±0 ^b
Citric acid	ND ^e	376±4 ^c	584±0 ^b	ND ^e	1,077±47 ^a	13±0 ^d
Tartaric acid	23±0 ^d	15±0 ^c	17±0 ^e	36±0 ^c	43±0 ^b	63±4 ^a
Malic acid	195±7 ^c	380±2 ^b	99±0 ^e	564±13 ^a	378±3 ^b	132±1 ^d
Succinic acid	68±4 ^d	22±2 ^e	25±0 ^e	187±3 ^a	130±7 ^b	112±4 ^c
Acetic acid	4,989±67 ^b	5,052±20 ^a	4,959±16 ^b	3,667±65 ^d	3,227±12 ^e	3,848±11 ^c
Total	5,282	5,853	5,687	4,458	4,864	4,176
Acetic acid/Total	0.94	0.86	0.87	0.82	0.66	0.92

¹⁾A, the vinegar through acetic acid fermentation only; B, the vinegar through both alcohol and acetic acid fermentation serially.
²⁾Mean±SD (n=3). ^{a-e}Values with different superscript letters within the same row are significantly different at p<0.05.

높은 함량으로 확인되었다. 과일식초별 특정 유기산의 함량이 높은 것은 과일 자체의 유기산 구성에 영향을 받은 것으로, 국산 과일의 성분에 대한 Lee 등(29)의 보고 및 과일식초의 성분에 대한 Jeong 등(20,21), Kim 등(30)의 보고와도 유사하였다. 한편 Lee 등(31)은 포도의 주요 유기산은 tartaric acid로 보고하였고, Jeong 등(32)은 포도식초의 tartaric acid 함량 측정을 통해 원료에 함유된 포도과즙의 함량을 간접적으로 추정함으로써 포도식초의 품질지표로 고려할 수 있다고 보고하였는데, 본 실험에 사용된 시판 포도식초의 경우 tartaric acid에 비해 malic 및 succinic acid의 함량이 비교적 높게 확인되어 다른 과즙이나 원료의 사용이 의심되었다. 총 유기산에 대한 acetic acid의 비율(A/T)은 사과식초 및 매실식초의 경우 초산발효만 진행된 A 타입(0.86~0.94)이 알코올발효 및 초산발효가 진행된 B 타입(0.66~0.82)에 비해 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 한편 과일식초의 유기산 구성에서의 차이를 감안한다면 각 식초의 생리활성에도 어느 정도의 차이가 예측되었다.

총 페놀 및 총 플라보노이드 함량 비교

폴리페놀 화합물은 수산기를 가지는 방향성 화합물의 총칭으로 식물계에 널리 분포하는 2차 대사산물이다. 이들은 세포벽, 다당류, 리그닌 등과 에스테르 결합되어 있거나 중합체로 존재하며, 수산기를 통한 수소공여와 페놀 고리구조의 공명안정화에 의해 항산화 능력을 나타낸다(33). 총 페놀 및 플라보노이드 함량 분석은 생체 중 지질, 단백질, 핵산의 산화를 방지할 수 있는 페놀산, 단순페놀, 플라보노이드와 같은 관련 성분의 함량을 간단하고 신속하게 측정하는 방법으로, 국내외에서 과일, 채소 및 그 가공품의 건강 기능적 품질 성분을 검정하는 방법으로 널리 이용되고 있다(34). 시판 과일식초에 대한 이들의 결과는 Fig. 1과 같다. 발효방법에 따른 비교에서 총 페놀 및 총 플라보노이드 함량의 유의적인 차이를 확인할 수 있었고($p < 0.05$), 모두 초산발효만 진행된 A 타입보다 알코올발효 및 초산발효가 진행된 B 타입에서 더 우수한 것을 확인할 수 있었다. 특히 총 페놀 함량의 경우 사과식초와 매실식초는 A 타입에 비해 B 타입에서 7~10배 증가하였고, 총 플라보노이드 함량의 경우 5~6배 증가하여 발효방법에 따른 차이를 나타내었다. 원료에 따른 비교에서 총 페놀 함량은 B 타입의 매실식초에서, 총 플라보노이드 함량은 B 타입의 사과식초에서 각각 가장 우수하였고, 레몬식초는 전반적으로 가장 낮은 함량을 나타내었다. 한편 Masinoa 등(35) 및 Lee 등(36)은 발사믹식초의 경우 폴리페놀 및 플라보노이드 함량이 비교적 우수하였음을 확인하였으나 본 실험에 사용된 포도식초의 경우 원료나 제법의 차이로 인해 다른 과일식초에 비해 그 함량이 비교적 낮게 확인되었다. 이상의 결과 주정에 최소한의 농축과즙을 첨가하여 초산발효만 진행된 식초에 비해 비교적 다량의 농축과즙을 사용하여 알코올발효 및 초산발효를 통해 제조된 식초에서 과즙 함량의 증가로 인해 과일 유래 총 페놀 및 플라보노이

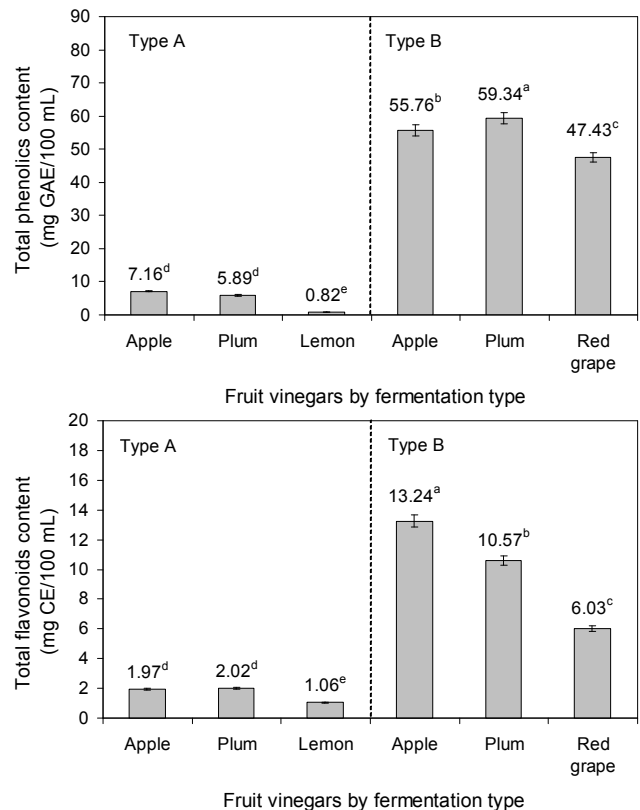


Fig. 1. Comparison of total phenolics and flavonoids content in commercial fruit vinegars by their fermentation type. Type A, the vinegar through acetic acid fermentation only; Type B, the vinegar through both alcohol and acetic acid fermentation serially. ^{a-e}Values with different small letters within the histogram are significantly different at $p < 0.05$.

드 화합물 함량이 증가하여 기능성 화합물의 함량이 더 우수한 것으로 예측되었다.

DPPH 라디칼 소거활성 비교

DPPH는 화학적으로 안정화된 자유라디칼을 지닌 수용성 물질로 페놀 및 플라보노이드 화합물과 같은 항산화 활성이 있는 물질과 만나면 빠른 속도로 전자를 내어주면서 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazine으로 전환되어 색깔이 변하는 특징을 가진다(37). DPPH 라디칼 소거활성은 이와 같은 원리를 이용하여 시료의 항산화성을 측정하는 보편적인 방법으로, 시판 사과식초의 DPPH 라디칼 소거활성은 Fig. 2와 같다. 초산발효만 진행된 A 타입의 경우 16.37~35.76% 범위로, 알코올 및 초산발효가 진행된 B 타입의 경우 59.66~65.99%로 각각의 소거활성이 확인되어 알코올 및 초산발효가 연속적으로 진행된 식초에서 항산화성이 높은 것을 확인할 수 있었고($p < 0.05$), 이는 총 페놀 및 총 플라보노이드와 유사한 경향이였다. 한편 원료에 따른 비교에서 B 타입의 사과식초는 가장 높은 활성을, A 타입의 레몬식초는 가장 낮은 활성을 각각 나타내었다. 총 페놀 및 총 플라보노이드 함량은 항산화활성에 영향을 미치는 주된 인자이고, 본 실험에서도 이들 물질의 높은 함량이 식초의 항산화 활성에 긍정

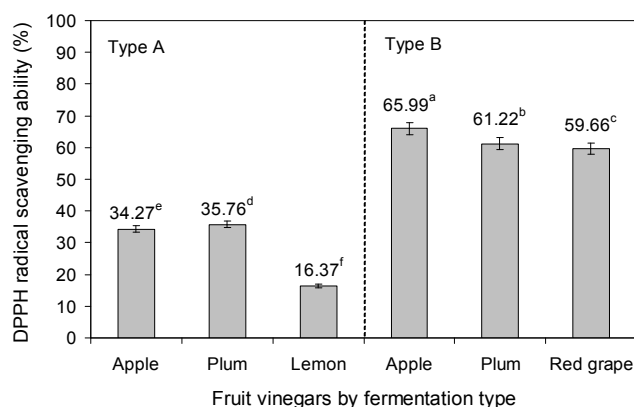


Fig. 2. Comparison of DPPH radical scavenging ability in commercial fruit vinegars by their fermentation type. Type A, the vinegar through acetic acid fermentation only; Type B, the vinegar through both alcohol and acetic acid fermentation serially. ^{a-f}Values with different small letters within the histogram are significantly different at p<0.05.

적인 요인으로 사료되었다.

요 약

시판 과일식초를 발효 방법에 따라 초산발효만 진행된 A 타입과 알코올 및 초산발효가 진행된 B 타입으로 나누어 이화학적 특성을 비교하였다. A 타입 식초는 B 타입 식초에 비해 pH는 낮게, 총 산도는 다소 높게 확인되어 발효방법에 따른 차이를 보여주었다. 당도 및 환원당 함량은 B 타입 식초에서 비교적 높게 확인되었고, 이는 제품에 첨가된 각 과즙 함량의 차이로 사료되었다. 갈색도 및 색도의 비교에서는 B 타입에서 갈색도, 적색도, 황색도가 더 높게 측정되어 식초의 색이 더 진해지는 현상을 확인할 수 있었다. 시판 과일식초의 유리당은 fructose, glucose, sucrose, maltose의 순으로 검출되었고, 총 함량은 B 타입에서 다소 높음을 확인할 수 있었다. 시판 과일식초의 유기산은 acetic acid 외 tartaric acid, malic acid, succinic acid 등으로 구성되어 있었고 전체 함량은 A 타입 식초에서 다소 높게 확인되었다. 또한 존재하는 유기산의 함량을 통해 원료에 함유된 원료과즙의 함량을 간접적으로 추정할 수 있었다. 총 페놀 및 총 플라보노이드 함량은 B 타입 식초에서 더 높게 측정되었고, DPPH 라디칼 소거활성을 통한 항산화 활성도 유사한 경향을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ008488032012) 지원에 의한 연구결과와의 일부로 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Nakanc S. 1988. Food useful for preventing alcohol in tox-

ication containing persimmon-vinegar and optimum fruits, with blood alcohol concentration reducing action. *Japan Patent* 63: 562-566.

2. Koizumi Y, Uehara Y, Yanagida F. 1987. The general composition, inorganic cations, free amino acids and organic acids of special vinegars. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 34: 592-597.

3. Jeong YJ, Lee MH. 2000. A view and prospect of vinegar industry. *Food Industry and Nutrition* 5(1): 7-12.

4. Jo JS. 1984. The types and characteristics of vinegar. *Food Science and Industry* 17(1): 38-50.

5. KFDA. 2008. *Korea Food Standard Code*. Korea Food & Drug Administration, Korea. Vol 21, p 1-2.

6. Jeong YJ, Seo JH, Park NY, Shin SR, Kim KS. 1999. Changes in the components of persimmon vinegars by two stage fermentation (II). *Korean J Postharvest Sci Technol* 6: 233-238.

7. Kim SD, Jang KS, Kim MK. 1994. Fermentation of apple vinegar in the farmhouse. *J East Asian Soc Dietary Life* 4: 75-86.

8. Jeong YJ, Lee GD, Kim KS. 1998. Optimization for the fermentation condition of persimmon vinegar using response surface methodology. *Korean J Food Sci Technol* 30: 1203-1208.

9. Kim SD, Lee JS, Kim MK. 1994. Fermentation of acidic beverage with dropped peach. *J East Asian Soc Dietary Life* 4: 135-146.

10. Kim YT, Seo KI, Jung YJ, Lee YS, Shim KH. 1997. The production of vinegar using citron (*Citrus junos* Seib.) juice. *J East Asian Soc Dietary Life* 7: 301-307.

11. Kim SD, Kang SH, Kang SK. 1996. Studies on the acetic acid fermentation using maesil juice. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 25: 695-700.

12. Son SS, Ji WD, Chung HC. 2003. Optimum condition for acetic acid fermentation using Mume (*Prunus mume* Sieb. et Zucc.) fruits. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 544-548.

13. Lee SD, Kim SK, Lee JM. 2003. Optimization of the acetic acid fermentation condition for preparation of strawberry vinegar. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 812-817.

14. Marais JP, de Wit JL, Quicke GV. 1996. A critical examination of the Nelson-Somogyi method for the determination of reducing sugars. *Anal Biochem* 15: 373-381.

15. Singleton VL, Rossi Jr JA. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am J Enol Vitic* 16: 144-158.

16. Zhishen J, Mengcheng T, Jianming W. 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chem* 64: 555-559.

17. Zou Y, Lu Y, Wei D. 2004. Antioxidant activity of flavonoid-rich extract of *Hypericum perforatum* L in vitro. *J Agric Food Chem* 52: 5032-5039.

18. Blois MS. 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature* 181: 1199-1200.

19. SAS. 2001. SAS User's Guide. 2001. version 8.1. Statistical Analysis System Institute, Cary, NC, USA.

20. Jeong YJ, Seo JH, Lee GD, Park NY, Choi TH. 1999. The quality comparison of apple vinegar by two stages fermentation with commercial apple vinegar. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 353-358.

21. Jeong YJ, Seo KI, Kim KS. 1996. Physicochemical properties of marketing and intensive persimmon vinegars. *J East Asian Dietary Life* 6: 355-363.

22. Kim YD, Kang SH, Kang SK. 1996. Studies on the acetic acid fermentation using maesil juice. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 25: 695-700.

23. Moon SY, Chung HC, Yoon HN. 1997. Comparative analysis of commercial vinegars in physicochemical properties, minor components and organoleptic tastes. *Korean J Food Sci Technol* 29: 663-670.
24. Jo DJ, Park EJ, Kim GR, Yeo SH, Jeong YJ, Kwon JH. 2012. Quality comparison of commercial cider vinegars by their acidity levels. *Korean J Food Sci Technol* 44: 699-703.
25. Kim GR, Yoon SR, Lee JH, Yeo SH, Jeong YJ, Yoon KY, Kwon JH. 2010. Physicochemical properties of and volatile components in commercial fruit vinegars. *Korean J Food Preserv* 17: 616-624.
26. Seo JH, Kim YJ, Lee KS. 2003. Comparison of physicochemical characteristics of fruit vinegars produced from two-stage fermentation. *Food Industry and Nutrition* 8(3): 40-44.
27. Song BH, Choi KS, Kim YD. 1997. Changes of physicochemical and flavor components of *Ume* according to varieties and picking date. *Korean J Post-Harvest Sci Technol Agric Products* 4: 77-85.
28. Ko YJ, Jeong DY, Lee JO, Park MH, Kim EJ, Kim JW, Kim YS, Ryu CH. 2007. The establishment of optimum fermentation conditions for *Prunus mume* vinegar and its quality evaluation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 36: 361-365.
29. Lee DS, Woo SK, Yang CB. 1972. Studies on the chemical composition of major fruit in Korea. *Korean J Food Sci Technol* 4: 134-139.
30. Kim CJ, Park VJ, Lee SK, Oh MJ. 1981. Studies on the induction of available mutant of acetic acid bacteria by UV light irradiation and NTG treatment—On the organic acids composition of apple wine vinegars—. *Korean J Apple Microbiol Bioeng* 9: 139-143.
31. Lee YS, Choi JS, Shim KH, Cho YH, Kim JK. 1993. Changes in chemical components during the maturation of *Vitis vinifera* red grapes. *J Korean Soc Food Nutr* 22: 190-195.
32. Jeong YJ, Lee MH, Seo KI, Kim JN, Lee YS. 1998. The quality comparison of grape vinegar by two stages fermentation with traditional grape vinegar. *J East Asian Soc Dietary Life* 8: 462-468.
33. Yusof S, Ghazali HM, King GS. 1990. Naringin content in local citrus fruits. *Food Chem* 37: 113-121.
34. Hermann K. 1989. Occurrence and content of hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods. *Crit Rev Food Sci Nutr* 28: 315-347.
35. Masinoa F, Chinnici F, Bendini A, Montevicchi G, Antonelli A. 2008. A study on relationships among chemical, physical, and qualitative assessment in traditional balsamic vinegar. *Food Chem* 106: 90-95.
36. Lee SM, Choi YM, Kim YW, Kim DJ, Lee JS. 2009. Antioxidant activity of vinegars commercially available in Korean markets. *Food Engineering Progress* 13: 221-225.
37. Hong SM, Kang MJ, Lee JH, Jeong JH, Kwon SH, Seo KI. 2012. Production of vinegar using *Rubus coreanus* and its antioxidant activities. *J Korean Food Preserv* 19: 594-603.

(2013년 1월 25일 접수; 2013년 4월 5일 채택)