

시판 고산도 식초의 이화학적 품질 및 항산화 특성

조덕조¹ · 박은주¹ · 여수환² · 정용진³ · 권중호^{1*}

¹경북대학교 식품공학부
²농촌진흥청 국립농업과학원 농식품자원부 발효이용과
³계명대학교 식품가공학과

Physicochemical and Antioxidant Properties of Commercial Vinegars with High Acidity

Deokjo Jo¹, Eun-Joo Park¹, 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, NAAS, RDA, Gyeonggi 441-707, Korea

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

ABSTRACT Various commercial vinegars of high-strength acidity (10% or more of total acidity) were investigated to compare their physicochemical and antioxidant properties. The total acidity of double-strength vinegars was relatively lower than triple-strength vinegars. Irrespective of the acidity, sugar and reducing sugar content ranged from 7.00~10.80°Bx and 1.32~3,885.90 mg%, respectively. Free sugars were mainly composed of fructose and glucose, and were relatively high in double-strength vinegars. The content of acetic acid (a principal organic acid in vinegars) increased with acidity, but oxalic acid was not identified in commercial high-strength acidity vinegars. Double-strength vinegars using malt extracts were the highest in free amino acid content, showing 24 kinds of amino acids. The content of total phenolics and flavonoids was highest in apple vinegars of double-strength acidity, which affected the scavenging ability of DPPH and ABTS radicals. Overall, the quality of high-strength acidity vinegars was affected by its content and production methods, and double-strength acidity vinegar using apples showed the best antioxidant activities.

Key words: commercial vinegar, high-strength acidity, organic acid, free amino acid, antioxidant activity

서 론

식초는 동서양을 막론하고 예로부터 이용되어 온 발효식품 중 하나로, 술과 함께 인류의 식생활에서 가장 오랜 역사를 지닌다(1). 발효과정에서 생성된 식초의 독특한 방향과 신맛으로 인해 전통적으로 식품의 맛을 내는 산미료로 이용되어 왔고, 최근에는 소화촉진, 피로회복 등의 기능성으로 인해 의약품 및 미용재료로도 널리 활용되고 있다(2,3). 당류나 전분질을 함유하고 있는 여러 재료들의 알코올 및 초산(acetic acid) 발효로 제조되는 식초는 신맛을 내는 초산 성분을 비롯하여 유기산, 아미노산, ester 및 각종 영양물질을 함유하고 있다(2,4). 이러한 성분들은 콜레스테롤 저하 및 체지방 감소 작용으로 성인병 예방에 효과적이고, 잦은 분해에 따른 피로회복 및 식품 성분 내 비타민 C 보호 작용 등에도 효능이 있는 것으로 보고되어 있다(5,6).

국내 식초 산업은 빙초산을 희석한 합성식초 제조에서 시

작하였고, 1969년 한국농산의 사과식초 출시와 함께 양조식초 산업이 급격히 성장하였다(2). 한편 1980년대에는 주정을 희석하여 과즙, 무기염 등을 첨가한 양조식초의 소비가 증가하였으나, 1990년대부터는 첨가물을 사용하지 않고 100% 과실을 원료로 생산되는 감식초 등이 등장하면서 천연 양조식초의 고급화 추세가 시작되었다(7,8). 조미용 식초는 산도에 따라 총산도 4~5%의 저산도, 6~7%의 일반산도, 13~14%의 2배 산도, 18~19%의 3배 산도로 나눌 수 있고(9), 총산도 10% 이상일 경우 고산도 식초로 분류할 수 있다. 고산도 식초는 초발산도를 7~10%, 알코올을 5%로 조정하고 당류와 영양원을 혼합하여 발효를 실시한 후 원하는 산도에 도달하고 알코올 함량이 0%에 근접했을 때 초산발효액의 일부를 배출하고 당류와 영양원을 함유한 새로운 배지를 보충하여 다음 단계의 발효를 이어나가는 반 연속적 방식으로 이루어진다(10). 이와 같이 제조된 2배 및 3배 산도의 고산도 식초는 이미·이취의 개선 및 식초를 대량으로 사용하는 공장이나 요식업소에서 운송비와 저장 공간의 절감 등 실제적인 이점을 가지고 있다(10). 현재 국내에서 시판되는 고산도 식초는 과일 및 곡류와 같은 전분질을 원료로

Received 12 April 2013; Accepted 27 May 2013

*Corresponding author.

E-mail: jhkwn@knu.ac.kr, Phone: 82-53-950-5775

한 사과, 현미 및 양조식초 등으로 분류될 수 있고, 이들은 주정, 영양소 및 농축액을 이용하여 발효시킨 주정식초가 대부분이다.

시판 식초와 관련된 연구에는 국내 시판 식초의 향산화 활성(11), 시판 과일식초의 이화학적 품질 및 향기성분 비교(12), 시판 사과식초의 산도에 따른 품질특성 비교(9), 정치 배양 및 시판 현미식초의 품질특성 비교(13) 등으로 식초의 품질 비교 및 개선에 관한 연구가 활발히 진행 중이나, 고산도 식초에 대한 품질 연구는 아직 부족한 실정이다. 본 연구에서는 고산도 식초 개발을 위한 관련 기초 정보를 얻기 위하여 시판 고산도 식초의 품질특성 및 이들의 향산화 활성을 비교 평가하였다.

재료 및 방법

재료

시판 고산도 식초를 산도에 따라 2배 및 3배 산도로 구분하여 6종을 구입하였다(Table 1). 식품표시제도에 따른 각 제품의 표시사항에서 2배 식초의 경우 사과농축액, 맥아엑기스, 액상포도당 및 현미당화농축액이, 3배 식초의 경우 사과농축액 및 맥아엑기스가 주원료로 사용되었음을 확인할 수 있었다. 그 외 식초의 재료로 정제수, 주정, 발효영양원 등이 표기되었고, 사과농축액으로 만든 2배 식초와 2종의 3배 식초에는 구연산이 함유되어 있었다.

pH, 총산 함량, 당도 및 환원당 함량 측정

식초 시료의 pH 측정에는 pH meter(Orion 3 star, Thermo Electron Co., Beverly, MA, USA)를 사용하였고, 총산 함량은 0.1 N NaOH 용액으로 pH 8.35까지 적정하여 초산 함량(%)으로 환산하였다. 당도는 굴절당도계(Master-M, Atago, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였고, 환원당 함량은 Nelson-Somogyi 변법(14)의 방법으로 분광광도계(Optizen 2120UV, Mecasys, Daejeon, Korea)를 이용하여 520 nm에서 측정하였으며, 표준곡선 작성을 위해 glucose를 사용하였다.

유리당 및 유기산 분석

유리당 및 유기산 분석을 위해 시료를 Sep-pack C₁₈ cartridge에 통과시킨 다음, 0.45 µm membrane filter로 여과하여 HPLC(Agilent 1260, Agilent Technologies,

Santa Clara, CA, USA)로 분석하였다. 유리당은 µBondapak NH₂ SS column(3.9×300 mm, Waters Co., Milford, MA, USA)을 사용하였고 80% acetonitrile을 1.0 mL/min의 유속으로 RI detector에서 분석하였다. 유기산은 Aminex HPX-87H(7.5×300 mm, Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA, USA)를 사용하여 5 mM sulfuric acid를 유속 0.6 mL/min의 조건으로 UV detector(214 nm)에서 분석하였다. 모든 표준물질은 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA) 제품으로 사용하였다.

유리아미노산 분석

시료의 유리아미노산 분석을 위해 시료 10 mL와 ethanol 30 mL를 혼합하고 실온에서 24시간 방치한 후 원심분리(8,000 rpm, 15 min) 하여 단백질을 제거하였다. 상등액을 농축하고 lithium citrate buffer(pH 2.2) 10 mL로 용해한 후 0.45 µm membrane filter로 여과하여 amino acid analyzer(L-8800, Hitachi Co., Tokyo, Japan)로 분석하였다.

총 페놀 및 총 플라보노이드 함량 측정

시료의 총 페놀 함량은 Folin-Ciocalteu 방법(15)에 의해 750 nm에서 흡광도를 측정하였고, 표준곡선은 gallic acid 용액으로 작성하였으며, 시료의 총 페놀 함량은 100 mL 중의 mg gallic acid equivalents(GAE)로 나타내었다. 총 플라보노이드 함량은 Zhishen 등(16)과 Zou 등(17)의 방법에 따라 510 nm에서 흡광도를 측정하였고, 표준곡선 작성에는 catechin을 사용하였으며, 시료의 총 플라보노이드 함량은 mg catechin equivalents(CE)/100 mL로 나타내었다.

향산화 활성 측정

시료의 향산화 활성은 α,α'-diphenyl-β-*pycrylhydrazyl* (DPPH) 라디칼 소거능(18) 및 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)(ABTS) 라디칼 소거능(19)으로 측정하였다. DPPH 라디칼 소거능은 시료 1 mL에 517 nm에서 흡광도를 1.00±0.02로 조정된 DPPH 용액 5 mL를 혼합하고 30초 후 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. ABTS 라디칼 소거능 측정을 위해 7 mM ABTS와 2.45 mM potassium persulfate를 혼합 및 암소 방치하여 ABTS 양이온을 충분히 형성시킨 후 734 nm에서 흡광도 값을 0.70±0.02로 조정하였다. 시료 0.2 mL에 희석된 ABTS 용액 4 mL를 가하여 흡광도의 변화를 정확히 5분 후에 측정하였다.

Table 1. The major ingredients of commercial high-strength acidity vinegars

Acidity	Major ingredients
Double-strength	Apple concentrate 5% (apple juice 100%, 70°Bx), water, alcohol, citrate Malt extract 0.2% (unhulled barley 100%, 80°Bx), water, alcohol Liquid glucose 30% (corn 100%, 82°Bx), water, alcohol, corn powder Saccharified brown rice concentrate 6% (brown rice 99%, 70°Bx), water, alcohol
Triple-strength	Apple concentrate 5% (apple 100%, 72°Bx), water, alcohol, citrate Malt extract 0.2% (unhulled barley 100%, 80°Bx), water, alcohol, citrate

DPPH 및 ABTS 라디칼 소거능은 아래 식에 따라 시료 첨가구와 비첨가구의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다.

$$\text{Radical scavenging activity (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Abs}}{\text{Absc}}\right) \times 100$$

Abs: Absorbance of solution with sample

Absc: Absorbance of solution without sample

결과 분석

유리아미노산 함량을 제외한 모든 분석은 3회 이상 반복 측정하였다. 실험 결과의 통계처리를 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(20).

결과 및 고찰

pH, 총산 함량, 당도 및 환원당 함량 비교

시판 고산도 식초의 pH, 총산 함량, 당도 및 환원당 함량을 측정된 결과는 Table 2와 같다. pH의 경우 2배 식초는 2.14~2.45 범위를 나타내어 원료에 따른 차이를 나타내었고, 가장 낮은 값을 나타낸 현미당화농축액 식초의 경우 3배 식초의 2.16~2.18 범위와 유사한 값을 나타내었다. 총산 함량은 2배 식초에서 12.10~13.41% 범위로, 3배 식초에서 18.15~18.36% 범위로 측정되어 산도에 따른 차이를 나타내었다($P < 0.05$). 시료의 총산 함량은 제품에 표기된 각각의 함량에 준수하였고, 산도 구분에 따른 기준에도 적합하였다.

한편, Seo 등(21)의 연구에서 총산 함량의 차이는 과즙 첨가량 및 발효법 등에 영향을 받는 것으로 보고되었고, Jo 등(9)도 식초 최종 산도의 증가에 따라 총산 함량이 증가하여 본 실험의 결과와 일치하는 경향을 보여주었다. 식초의 당도 및 환원당 함량은 각각 7.00~10.80°Brix 및 1.32~3,885.90 mg% 범위로 확인되어 사과농축액으로 만든 2배 식초에서 비교적 높은 값을 나타내었고 원료 및 산도에 따른 일정한 경향은 관찰되지 않았다. 굴절 당도계의 °Brix는 수용액 중에 함유된 당, 염류, 단백질, 산 등 가용성 고형분의 백분율을 의미(9)하므로, 이를 이용한 당도는 시료의 환원당 함량과 일치하는 경향을 나타내지 않았다.

유리당 및 유기산 함량 비교

식초 제조 시 원료의 당분은 발효과정 중 초산균의 작용으로 대부분 산으로 변화되어 식초 중 당 함량은 미량이지만, 이는 식초의 감미와 산미 조화에 관여한다(22). 시판 고산도 식초의 유리당 분석 결과는 Table 3과 같다. 산도에 따른 비교 결과, 2배 식초의 경우 총 4종이, 3배 식초의 경우 총 2종이 분석되었으며, 전체 유리당 함량도 2배 식초(0.68~4.14%)가 3배 식초(0.10~1.52%)에 비해 다소 높게 확인되었다. 사과농축액을 사용한 2배 식초의 경우 유리당 함량은 fructose, glucose, maltose 및 sucrose의 순으로 확인되었고, 고산도 식초 중 가장 높은 함량을 나타내었다. 맥아엑기스를 사용한 2배 식초는 glucose, fructose, maltose 순으로, 액상포도당을 사용한 식초는 glucose, maltose, fructose 순으로, 현미당화농축액을 사용한 식초는 maltose,

Table 2. Comparison of pH, total acidity, sugar content and reducing sugar content in commercial high-strength acidity vinegars

Acidity	Material	Physicochemical properties			
		pH	Total acidity (%)	Sugar content (°Brix)	Reducing sugar content (mg%)
Double-strength	Apple conc.	2.45±0.01 ^{a1)}	12.10±0.18 ^c	10.60±0.01 ^b	3,885.90±70.75 ^a
	Malt extract	2.22±0.02 ^c	13.23±0.16 ^b	7.45±0.07 ^e	9.30±0.25 ^c
	Liquid glucose	2.32±0.01 ^b	12.10±0.26 ^c	7.00±0.01 ^f	530.15±6.03 ^b
	Brown rice conc.	2.14±0.01 ^e	13.41±0.21 ^b	8.60±0.02 ^d	4.80±0.18 ^c
Triple-strength	Apple conc.	2.16±0.01 ^{de}	18.15±0.52 ^a	10.40±0.01 ^c	14.85±0.29 ^c
	Malt extract	2.18±0.00 ^d	18.36±0.20 ^a	10.80±0.04 ^a	1.32±0.18 ^c

¹⁾Mean±SD (n=3).

^{a-f}Values with different small letters within the same column are significantly different at $P < 0.05$ based on Duncan's multiple range test.

Table 3. Comparison of free sugar contents in commercial high-strength acidity vinegars

(unit: %)

Free sugar	Double-strength				Triple-strength	
	Apple concentrate	Malt extract	Liquid glucose	Brown rice concentrate	Apple concentrate	Malt extract
Fructose	2.17±0.04 ^{a1)}	0.46±0.03 ^c	0.06±0.01 ^e	0.13±0.02 ^d	0.89±0.01 ^b	ND ²⁾
Glucose	1.71±0.00 ^a	0.56±0.01 ^d	0.36±0.02 ^e	0.81±0.02 ^b	0.63±0.00 ^c	0.10±0.00 ^f
Sucrose	0.07±0.03 ^a	ND ^b	ND ^b	ND ^b	ND ^b	ND ^b
Maltose	0.19±0.05 ^b	0.17±0.07 ^b	0.26±0.02 ^b	2.34±0.14 ^a	ND ^c	ND ^c
Total	4.14	1.19	0.68	3.28	1.52	0.10

¹⁾Mean±SD (n=3). ²⁾Not detected.

^{a-f}Values with different small letters within the same row are significantly different at $P < 0.05$ based on Duncan's multiple range test.

glucose, fructose 순으로 확인되어 식초를 만드는 원료에 따라 유리당의 구성과 함량에 차이를 확인할 수 있었다. 한편 Moon 등(22)은 국내 시판 식초에 glucose가 가장 많이 함유되어 있고 fructose, sucrose 및 maltose도 검출되었다고 보고하였으나, 본 실험에서는 유리당 구성에 있어 원료에 따른 차이를 나타내었다. 또한 일부 연구에서는 현미에 glucose, fructose, maltose 등의 유리당이 존재하지만 발효과정을 거치는 동안 glucose와 fructose의 소모로 인해 식초에는 maltose가 많이 존재한다고 보고하여 본 결과를 뒷받침하였다(23,24). 한편 시판 식초의 유리당에 대한 연구에서 양조식초는 0.76~1.13%, 감식초는 0.30~1.71%, 현미식초는 0.16~2.29%, 사과식초는 2.10~3.38% 범위로 함유되어 있어 사과식초의 비교적 높은 함량을 보고하였고(22), 본 실험에서도 2배 사과식초와 현미식초의 당 함량이 높게 나타나 일치하는 경향을 보여주었다. 사과농축액과 맥아엑기스를 사용한 3배 식초의 경우 fructose 및 glucose만을 확인할 수 있었고, 이당류인 sucrose 및 maltose는 확인되지 않았다. 이상의 결과, 2배 식초의 경우 3배 식초에 비해 비교적 높은 유리당의 종류와 함량을 나타내었고, 사과농축액을 사용한 경우 그 함량이 비교적 높음을 확인할 수 있었다.

식초의 양조과정 중 초산균의 작용으로 생성되는 초산은 식초의 주성분이며 발효 관리의 지침이 된다(22). 고산도 식초의 유기산 분석 결과는 Table 4와 같다. 식초의 품질지표인 acetic acid는 모든 식초에서 7,171~14,762 mg% 함량으로 분석되었고, citric acid는 4종에서, malic acid는 3종에서, tartaric acid 및 succinic acid는 각각 1종의 식초에서 확인되었으며, oxalic acid의 경우 시판 고산도 식초에서는 확인할 수 없었다. 전체 유기산에 대한 acetic acid 비율(A/T)은 시판 과실식초의 경우 0.74~0.93 범위(12)인데 비해 본 연구의 고산도 식초에서는 0.95~1.00 범위로 확인되었고, 이를 통해 고산도 식초 유기산의 대부분이 acetic acid인 것을 확인할 수 있었다. 사과농축액을 사용한 2배 식초의 경우 사과 자체에 존재하는 대표적 유기산인 malic acid의 함량이 acetic acid 다음으로 높게 확인되었고, succinic acid와 citric acid도 미량 포함되어 있었다. 맥아엑기

스 및 액상포도당을 사용한 2배 식초는 malic acid와 tartaric acid가 미량 함유되어 있었다. 현미당화농축액을 이용한 2배 식초는 citric acid를 함유하고 있었고, 이는 원재료 명에 표기된 구연산 사용의 결과로 유추되었다. 사과농축액과 맥아엑기스를 사용한 3배 식초의 경우 citric acid를 다량 함유하고 있었는데, 이 또한 식초 제조의 원료에서 구연산의 사용과 일치하였다. 전체 유기산 함량은 2배 식초(7,199~11,222 mg%)보다 3배 식초(14,444~14,877 mg%)에서 높게 확인되었고, 이는 Table 2의 총산 경향과 일치하였다. 한편 일반산도의 과일(12) 및 현미식초(25)에 대한 유기산 결과와 비교 시, 고산도 식초는 비교적 높은 유기산 함량을 나타내었고, 전체 유기산 중 초산 함량의 상당한 증가로 인해 일반산도의 과일식초에 비해 A/T 비율도 비교적 높게 확인되었다.

유리아미노산 함량 비교

시판 고산도 식초의 유리아미노산 분석 결과는 Table 5와 같다. 맥아엑기스를 사용한 2배 식초는 총 24종의 유리아미노산이, 나머지 식초의 경우 17~19여 종만이 확인되었다. 아미노산 함량은 맥아엑기스를 사용한 2배 식초의 경우 43.56 mg%로 가장 높게 확인되었고, 액상포도당 및 맥아엑기스를 사용한 3배 식초의 경우 5.49~5.99 mg% 범위로 가장 낮게 확인되었다. 필수 아미노산은 맥아엑기스를 사용한 2배 산도 식초에서 총 7종이 전체 유리아미노산의 약 14% 비율로 확인되었고, 나머지 식초에서는 총 6종이 7~33% 비율로 확인되었다. 비필수 아미노산은 사과농축액을 사용한 2배 및 3배 식초에서 asparagine과 aspartic acid를 포함한 8종이 81.39 및 88.09% 비율로 가장 높게 확인되었고, 나머지 식초의 경우 7~9종이 57~73%를 차지하였다. 아미노산 유도체는 맥아엑기스를 사용한 2배 식초의 경우 γ -aminobutyric acid를 포함한 8종이, 나머지 식초의 경우 3~5종만이 확인되었다. 한편 사과농축액과 맥아엑기스를 사용한 식초의 경우 모두 asparagine의 함량이 높게 확인되었고, 액상포도당 및 현미당화농축액을 사용한 경우 arginine 및 alanine이 각각 가장 높은 함량을 나타내었다. Jo

Table 4. Comparison of organic acids contents in commercial high-strength acidity vinegars (unit: mg%)

Organic acid	Double-strength				Triple-strength	
	Apple concentrate	Malt extract	Liquid glucose	Brown rice concentrate	Apple concentrate	Malt extract
Oxalic acid	ND ¹⁾	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a
Citric acid	15±7 ²⁾	ND ^d	ND ^d	215±5 ^b	612±21 ^a	115±1 ^c
Tartaric acid	ND ^b	ND ^b	1±0 ^a	ND ^b	ND ^b	ND ^b
Malic acid	194±15 ^a	28±12 ^c	ND ^d	ND ^d	90±1 ^b	ND ^c
Succinic acid	26±3 ^a	ND ^b	ND ^b	ND ^b	ND ^b	ND ^b
Acetic acid	9,082±68 ^c	7,171±136 ^f	10,147±159 ^d	11,007±53 ^c	13,742±48 ^b	14,762±16 ^a
Total	9,318	7,199	10,148	11,222	14,444	14,877
A/T ³⁾	0.97	1.00	1.00	0.98	0.95	0.99

¹⁾Not detected. ²⁾Mean±SD (n=3). ³⁾Ratio of acetic acid to total organic acids.
^{a-f}Values with different small letters within the same row are significantly different at P<0.05 based on Duncan's multiple range test.

Table 5. Comparison of free amino acid content in commercial high-strength acidity vinegars (unit: mg%)

Amino acids	Double-strength				Triple-strength		
	Apple conc.	Malt extract	Liquid glucose	Brown rice conc.	Apple conc.	Malt extract	
Essential amino acid	Threonine	0.54	0.87	0.25	0.44	0.41	0.32
	Valine	0.54	1.27	0.37	1.24	0.38	0.38
	Methionine	ND ¹⁾	0.16	ND	ND	ND	ND
	Isoleucine	0.40	0.71	0.21	0.58	0.26	0.22
	Leucine	0.51	1.03	0.33	0.88	0.27	0.33
	Phenylalanine	0.45	1.27	0.29	1.02	0.45	0.28
	Lysine	0.29	0.45	0.17	0.18	0.22	0.20
	Tryptophan	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total	3.73	5.76	1.62	4.34	1.99	1.73	
Nonessential amino acid	Aspartic acid	4.01	4.37	ND	ND	4.11	ND
	Serine	0.53	1.03	0.16	0.26	0.61	0.20
	Asparagine	14.30	21.24	0.76	ND	18.08	0.87
	Glutamic acid	ND	ND	0.30	1.01	ND	0.34
	Proline	ND	3.56	ND	1.90	ND	ND
	Glycine	0.28	0.68	0.34	0.56	0.28	0.23
	Alanine	0.85	2.53	0.40	2.35	0.70	0.48
	Tyrosine	0.47	0.87	0.44	1.17	0.39	0.44
	Histidine	0.08	0.13	ND	0.05	0.06	0.04
	Arginine	1.26	0.42	0.80	0.15	0.62	1.02
Total	21.78	34.83	3.20	7.45	24.85	3.62	
Amino acid derivative	Sarcosine	ND	0.75	ND	ND	ND	ND
	Citrulline	0.08	ND	0.06	ND	0.19	ND
	Cystine	ND	0.18	ND	ND	ND	ND
	Cystachionine	ND	0.08	ND	ND	ND	ND
	Homocystine	0.22	0.22	ND	0.11	0.19	ND
	γ -Aminobutyric acid	0.59	1.03	0.30	0.67	0.58	0.32
	Ethanolamine	0.20	0.43	0.17	0.38	0.23	0.17
	Hydroxylysine	ND	0.08	ND	0.05	ND	ND
	Ornithine	0.16	0.20	0.14	0.17	0.18	0.15
Total	1.25	2.97	0.67	1.38	1.37	0.64	
Total amino acid	26.76	43.56	5.49	13.17	28.21	5.99	

¹⁾Not detected.

(26)는 시판 사과식초에서 arginine과 histidine이, Seo 등 (21)은 사과식초에서 tyrosine 및 alanine이 높다고 보고하여 본 결과와 차이를 나타내었고, 이는 재료나 발효법의 차이인 것으로 사료되었다. 또한 Moon 등(22)은 현미식초에서 alanine, valine, glutamic acid 등의 함량이 높다고 보고하였으며, 이는 본 실험의 고산도 현미식초의 결과와 유사하였다. 한편 사과농축액을 원료로 한 식초의 경우 아미노산 함량은 26.76~28.21 mg%로 산도에 따른 차이를 보이지 않았으나, 맥아엑기스를 사용한 경우 2배 식초(43.56 mg%)에 비해 3배 식초(5.99 mg%)에서 감소하는 경향을 보여주었으며, 식초의 제조사가 각각 다른 상황에서 원료 및 산도에 따른 경향 분석에는 어려움이 있었다. 이상의 결과 분석된 고산도 식초 중 맥아엑기스를 사용한 2배 식초는 유리아미노산과 필수아미노산의 함량이 가장 높은 것으로 확인되었고, 산도에 따른 일정한 경향은 확인할 수 없었다.

총 페놀 및 총 플라보노이드 함량 비교

폴리페놀 화합물은 활성산소에 노출되어 손상되는 DNA의 보호나 세포구성 단백질 및 효소를 보호하는 역할을 하여 항산화능에 크게 기여하는 물질이라고 보고된 바 있다(27). 시판 고산도 식초의 총 페놀 및 총 플라보노이드 함량을 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 총 페놀 함량 측정에서 사과농축액을 원료로 한 2배 식초의 경우 10.63 mg GAE/100 mL를 나타내어 고산도 식초 중 비교적 높은 함량을 나타내었다 ($P < 0.05$). 총 플라보노이드 함량에서는 사과농축액, 액상포도당, 맥아엑기스를 원료로 한 2배 식초의 경우 3.63, 2.91 및 1.29 mg GAE/100 mL를 나타내어 나머지 식초에 비해 비교적 높은 함량을 보여주었다($P < 0.05$). 이상의 결과 원료에 따른 고산도 식초의 총 페놀 및 총 플라보노이드 화합물은 사과농축액을 사용한 식초에서 비교적 높게 확인되었고, 사과농축액과 맥아엑기스의 산도별 비교 시 2배 산도가 3배 산도에 비해 높게 확인되었다. 한편 이들 고산도 식초의 총 페놀 및 총 플라보노이드 화합물 함량은 음료용 및 조리용

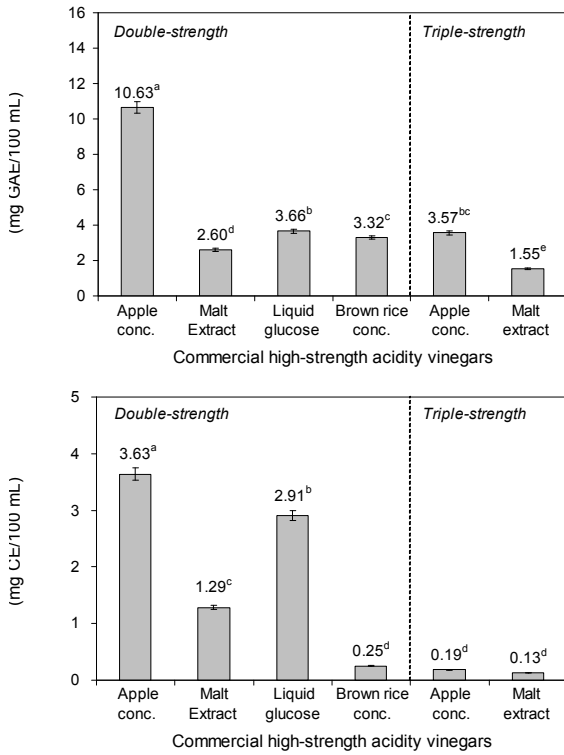


Fig. 1. Comparison of total phenolics and total flavonoids content of commercial high-strength acidity vinegars. ^{a-c}Values with different small letters within the histogram are significantly different at $P < 0.05$ based on Duncan's multiple range test.

식초의 연구 결과(11)에 비해 비교적 낮은 수준으로 확인되었으며, 이 역시 각 식초에 대한 원료, 함량 및 제법의 차이로 사료되었다.

항산화 활성 비교

DPPH 및 ABTS 라디칼 소거활성은 시료의 항산화 활성을 screening 하는데 많이 사용되므로(28), 이에 의한 시판 고산도 식초의 항산화 활성을 확인하였다(Fig. 2). DPPH 라디칼의 경우 사과농축액을 원료로 한 2배 식초에서 36.37%의 소거활성을 나타내어 나머지 식초에 비해 비교적 우수한 것으로 확인되었다($P < 0.05$). ABTS 라디칼 역시 사과농축액을 원료로 한 2배 식초에서 47.58%의 높은 소거활성을 보여주었고, 다른 식초와 유의적인 차이를 나타내었다($P < 0.05$). 한편 고산도 식초의 경우 DPPH 라디칼에 비해 ABTS 라디칼의 소거활성이 다소 높게 확인되었는데, 이는 Wang 등(29)의 결과와 같이 자유라디칼인 DPPH와 양이온라디칼인 ABTS에 결합하는 페놀 종류에 따른 차이로 사료되었다. 한편 식초 및 식초음료를 이용한 일부 연구에서도 DPPH 라디칼에 비해 ABTS 라디칼 소거활성이 더 높게 나타난다고 보고하여 본 실험과 유사한 결과를 나타내었다(30,31). 많은 연구에서 총 폴리페놀 등의 함량이 우수할수록 DPPH 및 ABTS radical 활성이 우수하다고 보고되어(32,33) 고산도 식초의 항산화 활성은 폴리페놀과 같은 항산화 성분들의

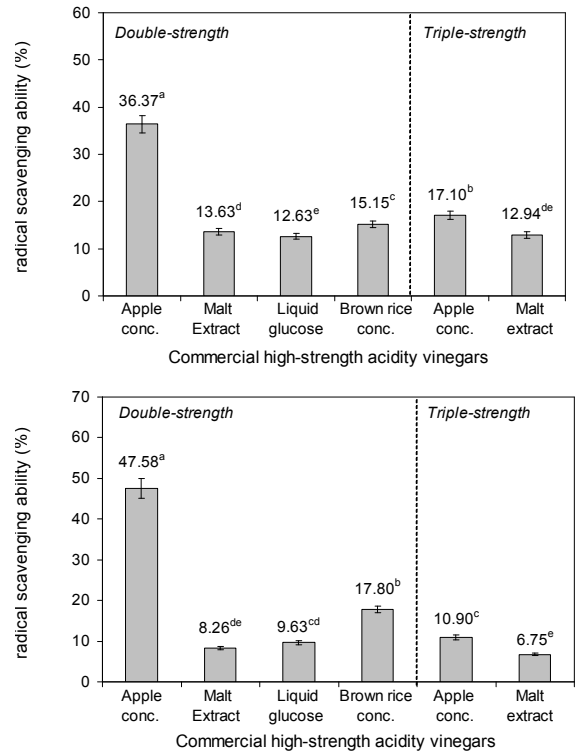


Fig. 2. Comparison of DPPH and ABTS radical scavenging ability of commercial high-strength acidity vinegars. ^{a-e}Values with different small letters within the histogram are significantly different at $P < 0.05$ based on Duncan's multiple range test.

작용에 의한 것으로 사료되었고, 특히 사과농축액을 사용한 2배 식초의 경우 이들의 함량이 유의적으로 높게 확인되었다. 한편 Sakanaka와 Ishihara(34)는 시판 식초에 대한 DPPH 라디칼 소거활성 측정에서 감식초 및 현미식초의 경우 사과 및 쌀 식초에 비해 비교적 높은 활성을 지니고, 이들이 유리 라디칼, 특히 과산화 라디칼의 소거제로 작용하여 지질산화의 연쇄반응을 종결시킨다고 보고하였다(35,36).

요 약

총 산도 10% 이상의 시판 고산도 식초를 원료(사과농축액, 맥아엑기스, 액상포도당 및 현미당화농축액)와 산도(2배 및 3배)에 따라 구입하여 이화학적 품질 및 항산화 특성을 확인하였다. 총산 함량은 2배 식초(12.10~13.41%)와 3배 식초(18.15~18.36%) 사이 유의적인 차이를 나타내었고, 식초의 당도 및 환원당 함량은 각각 7.00~10.80°Brix 및 1.32~3.885.90 mg% 범위로 확인되었으며 일정한 경향은 관찰되지 않았다. 고산도 식초의 유리당으로 fructose 및 glucose가 주로 확인되었고, 2배 식초의 경우 3배 식초에 비해 종류와 함량 측면에서 비교적 우수한 것으로 분석되었다. 식초의 품질지표인 acetic acid는 모든 식초에서 7,171~14,762 mg% 함량으로 분석되었고, oxalic acid의 경우 시판 고산도 식초에서는 확인할 수 없었다. 맥아엑기스를 사용

한 2배 식초에서 총 24종의 유리아미노산이 확인되었고, 유리아미노산과 필수아미노산의 함량이 가장 높은 것으로 확인되었다. 총 페놀 및 총 플라보노이드 함량은 사과농축액을 원료로 한 2배 식초에서 가장 높게 확인되었고, 이는 DPPH 및 ABTS 라디칼 소거활성에도 영향을 주어 유사한 결과를 나타내었다. 고산도 식초의 품질은 사용된 원료와 제조방법에 영향을 받았으며, 사과를 이용한 2배 식초는 가장 우수한 항산화활성을 나타내었다.

감사의 글

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

REFERENCES

- Jo JS. 1984. The types and characteristics of vinegar. *Korean J Food Sci Technol* 17: 38-60.
- Jeong YJ, Lee MH. 2000. A view and prospect of vinegar industry. *Food Industry and Nutrition* 5(1): 7-12.
- 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.
- Gil BI. 2004. Physicochemical characteristics of brown rice vinegars produced by traditional and industrial manufacturing method. *J Nat Sci* 11: 1-7.
- Kim DH. 1999. Studies on the production of vinegar from fig. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 53-60.
- 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 vinegar. *Korean J Food Preserv* 5: 374-379.
- Jeong YJ. 2009. Current trends and future prospects in the Korean vinegar industry. *Food Science and Industry* 42(2): 52-59.
- KFDA. 2008. *Korea Food Standard Code*. Korea Food & Drug Administration. Korea. 5-21-1-5-21-2.
- 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.
- Lee YC, Lee JH. 2000. A manufacturing process of high-strength vinegars. *Food Industry and Nutrition* 5(1): 13-17.
- Lee SM, Choi YM, Kim YW, Kim DJ, Lee JS. 2009. Antioxidant activity of vinegars commercially available in Korean markets. *Food Engineering Process* 13: 221-225.
- 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.
- Woo SM, Jo JY, Lee SW, Kwon JH, Yeo SH, Jeong YJ. 2012. Quality comparison of static-culture and commercial brown rice vinegars. *Korean J Food Preserv* 19: 301-307.
- Marais JP, de Wit JL, Quicke GV. 1966. A critical examination of the Nelson-Somogyi method for the determination of reducing sugars. *Anal Biochem* 15: 373-381.
- Singleton VL, Rossi Jr JA. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Amer J Enol Viticult* 16: 144-158.
- 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.
- Zou Y, Lu Y, Wei D. 2004. Antioxidant activity of a flavonoid-rich extract of *Hypericum perforatum* L. in vitro. *J Agric Food Chem* 52: 5032-5039.
- Blios MS. 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature* 181: 1199-1200.
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Catherine RE. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biol Med* 26: 1231-1237.
- SAS. 2001. SAS User's Guide. version 8.1. Statistical Analysis System Institute, Cary, NC, USA.
- 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.
- 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.
- Woo SM, Kim TY, Yeo SH, Kim SB, Kim JS, Kim MH, Jeong YJ. 2007. Quality characteristics of alcohol fermentation broth and by-product of brown rice varieties. *Korean J Food Preserv* 14: 557-563.
- Furukawa S, Ueda R. 1963. Studies on non-volatile organic acid in vinegar, contents of non-volatile organic acid in commercial vinegar. *J Ferment Technol* 41: 14-19.
- Kim GR, Yoon SR, Lee JH, Yeo SH, Kim TY, Jeong YJ, Yoon KY, Kwon JH. 2009. Quality comparison of commercial brown rice vinegar fermented with and without ethanol. *Korean J Food Preserv* 16: 893-899.
- Jo BH. 1987. Studies on quality characteristics of commercial vinegars. *MS Thesis*. Seoul Woman's University, Seoul, Korea.
- Bidlack W. 1999. *Phytochemicals as bioactive agents*. Technomic Publishing Co, Lancaster, Basel, Switzerland. p 25-36.
- Hassas-Roudsari M, Chang PR, Pegg RB, Tyler RT. 2009. Antioxidant capacity of bioactives extracted from canola meal by subcritical water, ethanolic and hot water extraction. *Food Chem* 114: 717-726.
- Wang MF, Shao Y, Li JG, Zhu NQ, Rngarajan M, Lavoie EJ, Ho CT. 1998. Antioxidative phenolic compounds from sage (*Salvia officinalis*). *J Agric Food Chem* 46: 4869-4873.
- Hong SM, Kang MJ, Lee JH, Jeong JH, Kwon SH, Seo KI. 2012. Production of vinegar using *Rubus cereumus* and its antioxidant activities. *Korean J Food Preserv* 19: 594-603.
- Hong SM, Moon HS, Lee JH, Lee HI, Jeong JH, Lee MK, Leo KI. 2012. Development of functional vinegar by using cucumbers. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 41: 927-935.
- Labuza TP. 1971. Kinetics of lipid oxidation in foods. *Crit Rev Food Technol* 2: 335-405.
- Xu Q, Tao W, Ao Z. 2007. Antioxidant activity of vinegar melanoidins. *Food Chem* 102: 841-849.
- Sakanaka S, Ishihara Y. 2008. Comparison of antioxidant properties of persimmon vinegar and some other commercial vinegars in radical-scavenging assays and on lipid oxidation in tuna homogenates. *Food Chem* 107: 739-744.
- Frankel EN. 1991. Recent advances in lipid oxidation. *J Sci Food Agric* 54: 495-511.
- Yen GC, Chang YC, Chen JP. 2002. Antioxidant activity of mycelia from *Aspergillus candidus*. *J Food Sci* 67: 567-572.