

숙성에 의한 옥수수 식초의 향기 성분 변화

신인웅¹, 박은희¹, 최영환², 류수진², 신우창², 김명동^{1*}

¹강원대학교 바이오산업공학부

²국순당

Received: February 7, 2019 / Revised: May 10, 2019 / Accepted: May 13, 2019

Change of Aroma Compounds during Corn Vinegar Ripening

In-Ung Shin¹, Eun-Hee Park¹, Yeong-Hwan Choi², Su-Jin Ryu², Woo-Chang Shin², and Myoung-Dong Kim^{1*}

¹Division of Food Biotechnology and Biosystems Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea

²Kooksoondang Brewery Co. Ltd, Seongnam 13202, Republic of Korea

Vinegar was prepared from corn produced in Gangwon province and changes to the major aroma components were investigated for acetic acid fermentation and ripening. The most prevalent volatile component in corn alcohol was determined to be 2-phenylethanol (accounting for 27% of total aroma components); the levels of 2-phenylethanol decreased to 15% after acetic acid fermentation. Principal component analysis of volatile compounds revealed that corn vinegar was distinguishable from corn alcohol. The highest content of total volatile components (50%) was acetic acid, followed by 2-phenylethanol and diethyl succinate. Ethyl phenylacetate and diethyl succinate had the highest odor activity value, and might contribute most profoundly to the aroma of corn vinegar.

Keywords: Vinegar, acetic acid fermentation, odor activity value, principal component analysis

식초는 전세계적으로 오랜 역사를 가지고 있는 발효 식품으로 포도를 사용하여 만드는 이탈리아의 발사믹 식초, 현미를 사용하는 일본의 흑초 등 사용하는 원료에 따라 종류가 다양하다[1, 2]. 또한, 식초는 초산을 비롯한 유기산, 당류, 아미노산, 폴리페놀, 에스테르 등의 다양한 성분을 함유하고 있으며, 원료에 따라서 다양한 관능적 특성과 효능을 나타내는 것으로 보고되었다[3–5].

오랫동안 조미료로 사용되던 식초는 식생활 문화의 변화와 함께 국내에서 건강식품 음료로서 최근 각광받고 있으며 [6], 폴리페놀 함량이 높은 사과 식초, 우수한 향미를 갖는 배 식초 등 과일을 이용한 식초 제조 방법에 대한 다양한 연구 결과가 보고되고 있다[5, 7]. 또한, 초산발효에 관여하는 *Acetobacter* sp. 및 *Gluconobacter* sp. 등의 종균에 대한 연구가 보고되었다[8–11].

식초에 함유된 향기 성분을 분석하는 방법으로는 전자코,

전자혀 및 Gas Chromatography-Olfactometry (GC-O), 관능검사법 등이 제안되었으며[12, 13], 향기 활성가(Order Activity Value, OAV) 개념을 사용하여 특정 향기 성분이 식초의 향에 미치는 영향을 정량적으로 제시하기도 한다[14]. 향기 활성가는 시료 내의 향기 성분의 농도와 최소 감지농도(Odor Threshold, OT)의 비율로서 특정 향기 성분이 시료의 향기특성에 미치는 기여도를 평가하는 방법 중의 하나이다[15, 16].

대사체 분석은 식품 중 품질지표, 성분분석, 식품 섭취 후 체내 모니터링 등 다양한 분야에 적용되어 발전하고 있다[17]. 파인애플 식초에서 향기와 관련된 케톤 물질과 주요 대사체에 대해 보고되었다[18]. 식초의 대사체 분석을 통하여 식초의 특성을 파악하고, 제조방법이나 원료에 따른 품질의 차이를 체계적으로 조사함으로써 고품질의 식초를 개발하기 위한 공정개발에 적용할 수 있을 것으로 기대된다[5, 19].

본 연구에서는 강원도에서 생산되는 대표적인 곡물인 옥수수를 사용하여 식초를 제조하고, 옥수수 식초의 대사체와 향기 성분을 분석하여 지역 특산물을 이용한 고품질 식초 생산을 위한 기초 자료를 확보하고자 하였다.

*Corresponding author

Tel: +82-33-250-6458, Fax: +82-33-259-5565

E-mail: mdkim@kangwon.ac.kr

© 2020, The Korean Society for Microbiology and Biotechnology

에탄올 발효를 위한 효모 균주는 *Saccharomyces cerevisiae* KWN [20]을 사용하였으며, YEPD (2% glucose, 1% yeast extract, 2% peptone) 배지에 600 nm에서 측정된 흡광도 (OD_{600}) 기준으로 초기 농도 $OD_{600} = 1$ 수준으로 접종하여 30°C에서 24시간 동안 진탕 배양기를 사용하여 전배양하였다. 초산 발효에 사용한 균주는 *Acetobacter pasteurianus* KSD5를 [20] 사용하였다. 종초를 제조하기 위하여 에탄올(5%, w/v)이 함유된 GY (2% glucose, 1% yeast extract) 배지를 사용하여 *A. pasteurianus* KSD5 균주를 30°C에서 18시간 동안 진탕 배양기를 사용하여 전배양하였다.

식초 제조에 사용한 옥수수수는 2018년 강원도 평창군에서 수확된 황옥수수를 상온에서 20일간 건조하여 사용하였다. 건조된 옥수수수는 상온에서 120시간 동안 침지 후 분쇄기 (Sung Chan Machinery, Korea)를 이용하여 분쇄하였으며 분쇄한 옥수수수와 엿기름을 8:2(w/w) 비율로 혼합하고, 혼합물 무게의 3.6배에 해당하는 물을 첨가한 후 75°C에서 2시간 동안 당화를 진행하였다. 엿기름은 2018년 강원도 횡성군 서원농협에서 생산된 것을 사용하였다. 당화액은 100°C에서 가열하여 환원당 농도가 210 ± 30 g/l 수준이 되도록 농축하여 사용하였다.

전배양한 *S. cerevisiae* KWN 균주를 초기 세포흡광도 $OD_{600} = 5$ 수준으로 옥수수 당화액에 접종하고 25°C에서 7일 동안 정지배양을 진행하여 에탄올 농도 6.5%(v/v)의 옥수수 술을 제조하였다. 원심분리(1,637 ×g, 20분)를 통하여 고형물이 제거된 3 L의 옥수수 술을 실험실 규모 발효기 (Kobiotech, Korea)에 주입하고 전배양한 *A. pasteurianus* KSD5 균주를 $OD_{600} = 0.8$ 수준으로 접종한 후, 30°C에서 450 rpm 조건으로 48시간 동안 초산 발효를 진행하였다. 발효가 완료된 식초는 20°C에서 3개월간 숙성하였다.

식초는 원심분리(10,000 ×g, 10분)한 후 상등액을 회수하고 여과지(Filter paper no. 5C, Advantec, Japan)로 여과한 후 초저온 냉동(-70°C)에 보관하였다. 동결된 식초는 동결 건조기(IIShinBioBase, Korea)를 사용하여 동결 건조한 후 70%(w/v) 에탄올을 사용하여 상온에서 1시간 동안 추출하였다. 추출액은 감압건조기(Eppendorf, Germany)를 사용하여 수분과 에탄올을 제거한 후 유도체화를 위해 pyridine (Sigma-Aldrich, USA)에 용해시킨 methoxyamine hydrochloride (20 mg/ml, Sigma-Aldrich)를 50 µl 첨가하여 30°C에서 90분 동안 반응시켰다. 반응물에 *N*-methyl-*N*-trimethylsilyl trifluoroacetamide (Sigma-Aldrich)를 50 µl 첨가하고 37°C에서 30분 동안 방치한 후 여과지(polytetrafluoroethylene, 0.45 µm, Sigma-Aldrich)로 여과하여 분석에 사용하였다.

옥수수 술과 옥수수 식초의 대사체는 RTX-5Sil MS 컬럼 (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm film thickness)이 장착된 gas chromatograph (GC, 7890A, Agilent, USA)가 연결된 Pegasus

HT TOF mass spectrometer (Leco, USA)를 사용하였다 [20]. 컬럼의 온도는 50°C에서 1분간 유지한 후, 분당 20°C씩 증가시키며 330°C에서 5분간 유지하였고, 이온검출은 Electron Impact Ionization (EI, 70 eV) 법으로 45–650 m/z 범위에서 조사하였다. 이동상은 헬륨(He)을 1.5 ml/min의 유속으로 사용하였으며, 분석한 대사체 결과는 Table 1에 나타내었다.

옥수수 술과 옥수수 식초의 대사체를 분석한 결과 옥수수 술에서 26개, 초산 발효가 완료된 옥수수 식초에서 23개, 숙성 1개월이 경과된 옥수수 식초에서 26개, 3개월간 숙성된 옥수수 식초에서 24개의 대사체 성분이 각각 검출되었다 (Table 1). Ethyl 2-methyl butanoate, ethyl hexanoate, ethyl octanoate, ethyl decanoate, ethyl benzoate, 2-ethylhexanol, ethyl myristate, benzoic acid 등 총 8개 물질은 옥수수 술에서만 검출되었으며, ethyl acetate, 초산, propanoic acid 등의 14종의 성분은 숙성 기간과 상관없이 검출되었다.

식초에 전형적인 향기 특성을 부여하는 것으로 보고된 초산[5], 배향(pear flavor)을 나타내는 γ -nonalactone [32], 치즈향을 나타내는 nonanoic acid, isovaleric acid [33]는 초산 발효 이후 3개월의 숙성 기간 동안 증가하였다. 파인애플 향을 나타내는 ethyl acetate [34], 바나나 향을 나타내는 isoamyl acetate [35], 꽃 향기를 나타내는 2-phenylethanol 및 ethyl phenylacetate [36]가 전체 대사체 성분 중 차지하는 비율은 숙성 기간 동안 유의적으로 감소하였다. Lee 등 [37]은 식초 고유의 휘발성 성분들이 쌀이나 보리 등의 원료로부터 기인하는 것으로 보고하였으며, 시판중인 식초의 공통된 휘발성 성분으로 초산과 ethyl acetate, benzaldehyde, phenylethyl alcohol 등이 보고되었다[38]. 국내시장에서 판매 중인 현미 식초에서 초산이 차지하는 비율이 휘발성 향기성분의 75% 이상인 반면[38], 옥수수 식초에서는 숙성 3개월 경과 후 50%의 비율을 나타냈다.

옥수수 식초에서 2-phenylethanol이 전체 성분 중 약 15%를 차지하여 시중 식초보다 높은 비율을 나타냈다[38]. 기존의 문헌보고에 의하면, 휘발성 성분인 1-hexanol, acetaldehyde, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl propanoic acid 및 에탄올을 기준으로 식초를 구분하기도 하는데[38], 1-hexanol은 사과 식초에서 높은 함량을 나타내고, acetaldehyde는 양조 식초의 특징적인 물질로 보고된 바 있다[1, 39]. 그 외에도 2-methyl-1-butanol, isoamyl acetate 등의 비율이 현미 식초[38]에 비해 높게 나타난 것을 확인하였으며 이러한 향기 성분들이 옥수수 식초 특유의 풍미를 부여할 것으로 예상된다[38].

옥수수 술과 옥수수 식초에 함유된 16종류의 향기 성분 (aroma compounds)의 함량을 조사하였다 (Table 2). 초산은

Table 1. Relative contents (peak area, %) of volatile compounds in corn alcohol and corn vinegar.

Peak No.	Retention time (min)	Compounds	Corn alcohol	Corn vinegar		
				Ripening time (month)		
				0	1	3
1	02:15	Ethyl acetate	11.09	18.52	15.17	5.41
2	05:41	Ethyl 2-methylbutanoate	0.25	-	-	-
3	04:28	Isobutyl acetate	-	0.61	0.49	0.21
4	09:15	Isoamyl acetate	-	4.60	2.96	0.71
5	14:26	2-Methyl-1-butanol	3.04	0.61	0.50	1.49
6	15:19	Ethyl hexanoate	0.39	-	-	-
7	22:06	Ethyl octanoate	1.01	-	-	-
8	22:36	Acetic acid	0.90	34.71	43.29	50.25
9	23:08	Furfural	-	-	0.11	0.52
10	23:46	2-Ethyl-1-hexanol	-	-	1.82	0.65
11	24:38	Benzaldehyde	15.72	1.18	1.77	5.97
12	25:00	Ethyl nonanoate	0.46	-	-	-
13	25:06	Propanoic acid	0.25	0.16	0.13	0.17
14	25:32	Ethyl 2-hydroxyhexanoate	0.33	-	-	-
15	28:07	Ethyl decanoate	0.52	-	-	-
16	28:31	p-Tolualdehyde	-	0.20	0.23	0.29
17	29:08	Isovaleric acid	-	1.31	1.95	3.93
18	29:04	Ethyl benzoate	0.56	-	-	-
19	30:08	Diethyl succinate	8.71	7.71	2.48	7.17
20	32:16	1-Octanol	-	-	0.09	-
21	33:13	Ethyl phenylacetate	0.68	0.42	0.13	0.12
22	34:14	2-Phenylethyl acetate	0.28	8.93	8.22	4.18
23	34:38	Ethyl dodecanoate	0.33	0.10	-	-
24	34:50	Hexanoic acid	-	0.18	0.49	0.53
25	37:20	2-Phenylethanol	26.71	13.86	15.80	14.55
26	38:15	Heptanoic acid	-	-	0.12	0.11
27	38:48	1-Undecanol	-	-	0.16	-
28	38:49	2-Ethylhexanol	0.08	-	-	-
29	40:54	4-Ethylguaiaicol	0.66	0.32	0.25	0.25
30	41:08	Ethyl myristate	1.44	-	-	-
31	41:09	Ethyl stearate	-	0.22	-	-
32	41:22	γ -Nonalactone	0.33	0.27	0.37	0.38
33	41:37	Octanoic Acid	-	0.81	1.07	0.91
34	44:51	Nonanoic acid	0.78	0.52	0.80	0.78
35	45:59	2-Methoxy-4-vinylphenol	2.17	2.23	-	-
36	46:29	Benzoic acid	0.76	-	-	-
37	47:21	Ethyl palmitate	18.46	1.49	0.68	0.49
38	48:39	L-Phenylalanine	4.09	0.82	0.59	0.45
39	49:04	Phenol	-	0.22	0.33	0.48

Table 2. Aroma-active compounds in corn alcohol and corn vinegar.

Compound	Odor characteristics	OT ^a (mg/l)	Reference	Corn alcohol		Corn vinegar						
						Aging time (month)						
						0		1		3		
				Concentration (mg/l)	OAV ^b	Concentration (mg/l)	OAV	Concentration (mg/l)	OAV	Concentration (mg/l)	OAV	
Alcohols												
2-Methyl-1-butanol	Winey, onion, fruity	7	[25]	17.58	2.51	6.02	<1	4.50	<1	13.69	1.95	
2-Phenylethanol	Honey, spicy, rose	7.5	[24]	7.05	<1	6.24	<1	6.50	<1	6.09	<1	
Acids												
Acetic acid	Pungent, vinegar	200	[24]	55.49	<1	3649.15	18.24	4159.92	20.79	4912.67	24.56	
Hexanoic acid	Cheese, fatty	3	[24]	-	-	0.08	<1	0.23	<1	0.25	<1	
Isovaleric acid	Rancid, acidic	3	[24]	-	-	1.13	-	1.54	-	3.16	1.05	
Propanoic acid	Pungent, rancid	8.1	[24]	0.90	<1	0.96	<1	0.82	<1	0.92	<1	
Heptanoic acid	Sweaty, cheese	3	[24]	-	-	-	-	2.29	<1	2.01	<1	
Octanoic acid	Fatty, rancid	10	[24]	-	-	22.46	2.24	26.96	2.69	23.41	2.34	
Nonanoic acid	Fatty	3	[24]	12.62	4.20	14.30	4.76	20.12	6.70	20.08	6.69	
Esters												
Ethyl acetate	Pineapple, solvent	12	[24]	194.78	16.23	234.76	19.56	163.92	13.66	69.23	5.76	
Isoamyl acetate	Banana	0.16	[24]	-	-	0.83	5.18	0.49	3.06	0.11	<1	
Isobutyl acetate	Fruity, sweet	1.60	[24]	-	-	1.22	<1	0.89	<1	0.39	<1	
Diethyl succinate	Fruity	1.2	[24]	48.02	40.01	72.47	60.39	21.29	17.74	62.66	52.22	
Ethyl phenylacetate	Flowery	0.14	[24]	10.93	78.07	11.65	83.21	3.20	22.85	3.08	22.00	
Aldehyde												
Furfural	Bready	6.2	[27]	-	-	-	-	0.05	<1	0.27	<1	
p-Tolualdehyde	Fruity	-	[27]	-	-	5.56	-	5.75	-	7.37	-	

a) OT : odor threshold, b) OAV : odor activity value.

옥수수 술에서 55.49 mg/l 수준이었으나, 초산 발효 후 옥수수 식초에서의 농도는 3,649.15 mg/l로서 약 65배 증가하였다. 초산의 농도는 숙성 과정을 거치면서 지속적으로 증가하여 숙성 2개월에는 숙성 개시 시점 대비 약 1.3배 증가한 4,912.67 mg/l를 나타냈다. Ethyl acetate의 경우는 옥수수 술에서 옥수수 식초로 초산 발효가 진행되면서 약 1.2배 증가하였지만(194.78 mg/l) 숙성과정을 거치면서 농도가 감소하였다. 숙성 3개월 후 초산, hexanoic acid, isovaleric acid, propanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid, nonanoic acid 등의 유기산과 furfural, p-tolualdehyde 등의 알데히드 성분은 지속적으로 함량이 증가하였으나, ethyl acetate, isoamyl acetate, isobutyl acetate 등의 에스테르 성분의 함량은 숙성 기간이 경과함에 따라 감소하였다(Fig. 1).

휘발성 향기 성분은 solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry (SPME-GC/MS)법을 이용하여 추출하였다[21]. 휘발성 향기 성분을 포집하기 위해 시료 5 ml을 유리병(Supelco, USA)에 넣어 밀봉한 후

70 °C에서 30분간 방치한 후 250 °C에서 예열된 SPME fiber (50/30 μm DVB/CAR/PDMS, Supelco)에 30분동안 흡착하였다. 흡착된 향기 성분은 질량검출기(mass selective detector)가 장착된 GC (7809A, Agilent)에 주입 후 탈착을 위해 250 °C에서 20분 동안 유지하였으며, DB-5MS 컬럼 (30 m × 0.32 mm, 0.5 μm, Agilent)을 사용하여 헬륨가스를 이동상으로 1 ml/ml의 유속으로 사용하였다. 휘발성 향기 성분의 동정을 위하여 질량 이온화 전압은 70 eV, 검색범위는 50–500 m/z로 설정하였다[20]. 상업적으로 판매되는 향기 성분 16종을 표준 물질로 사용하여 정량분석에 사용하였으며 향기성분 분석 결과는 Table 2에 나타내었다.

향기 성분의 농도와 최소 감지농도인 역치 값의 비율로 정의되는 향기활성가(odor activity value, OAV) 개념[22]을 이용하여 특정 향기 성분의 영향력을 평가하였다[23, 24]. 문헌에 보고된 각 향기성분의 최소감지농도[25–28]를 참고하여 각 향기 성분이 식초의 향미 특성에 기여하는 정도를 평가하였다. 향기활성가가 1이하인 경우 해당 향기 성분이

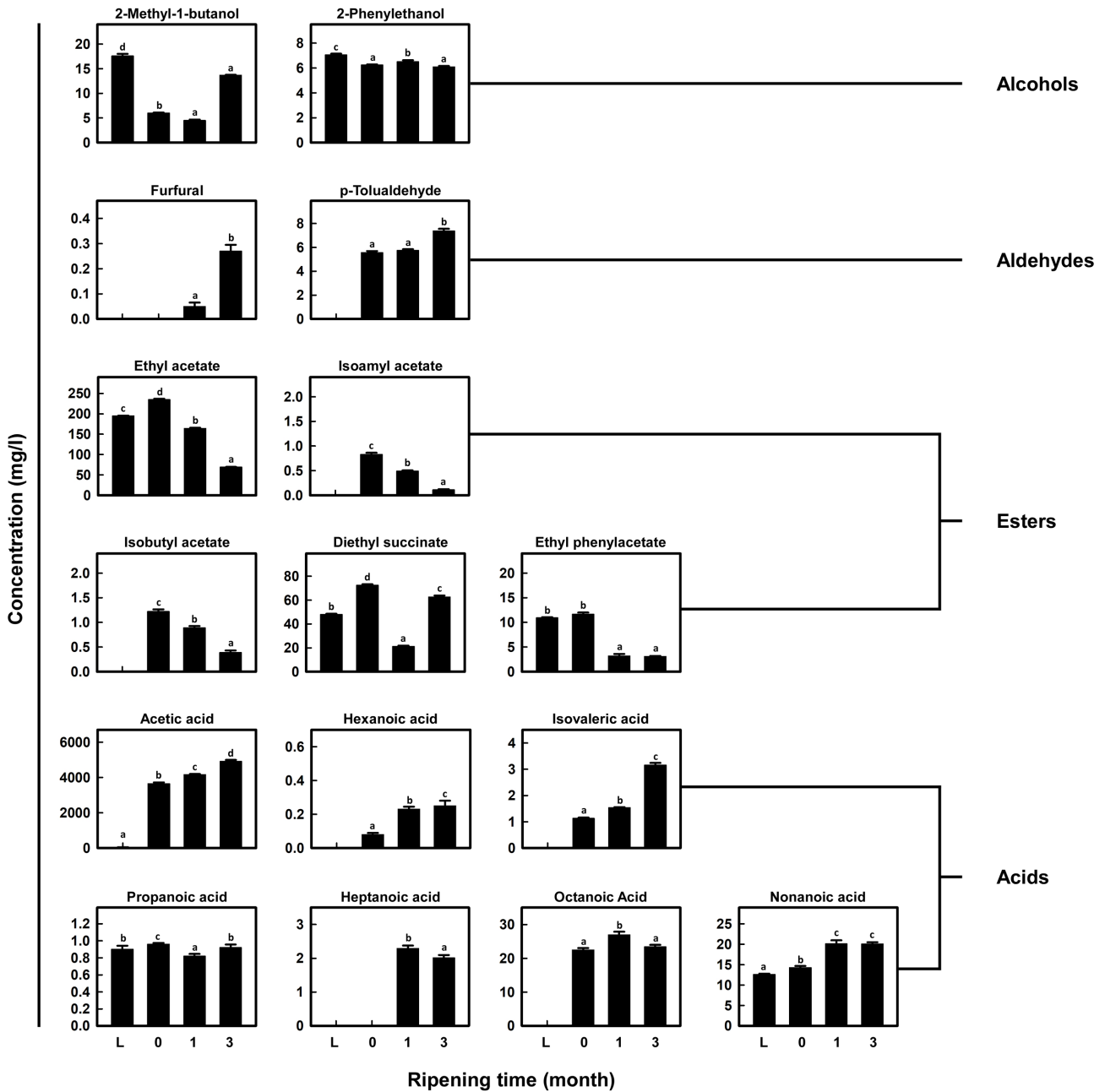


Fig. 1. Concentration of volatile compounds in corn alcohol (L) and corn vinegar ripened for different time. Averages and standard errors determined from three independent measurements are shown.

식초의 향미 특성에 미치는 영향이 미미하다고 판단하였다 [23].

모든 측정은 3회 이상 반복하였으며 Duncan의 다중범위 검정법[29]으로 유의성을 검정하였다. 다변량 분석을 위하여 SIMCA(v. 14, Umetrics, Sweden) 프로그램을 이용하여 주 성분분석(Principle Component Analysis, PCA)과 부분 최소제곱 판별 분석(Partial Least Square-Discriminant

Analysis, PLS-DA)을 수행하였다[30, 31].

문헌에 보고된 각 성분의 최소 감지 농도[20, 23]를 이용하여 향기활성가를 평가한 결과 알코올류 1종, 산 종류 4종, 에스테르 4종, 알데히드에 해당하는 1종의 성분이 1 이상의 향기활성가를 나타내었다(Table 2). 장미향을 나타내는 ethyl phenylacetate [32]는 동정된 향기 성분 중에서 가장 높은 향기활성가(83.21)를 나타내었으며, 숙성 초기에 증가하였다가

숙성 기간이 경과하면서 감소하였다. 산패취와 관련된 octanoic acid [40]와 바나나향을 나타내는 isoamyl acetate [35]는 옥수수 술에서는 검출되지 않았지만, 초산 발효를 거치면서 향기활성가가 1보다 커지는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 octanoic acid와 isoamyl acetate가 초산 발효를 거치면서 옥수수 식초의 전체적인 향기에 미치는 영향이 점차 커질 것으로 판단되었다. 산패취와 관련된 nonanoic acid의 경우 초산 발효에 의한 함량의 변화는 크지 않았지만 숙성 과정 중에 함량이 증가하는 경향을 나타냈다. 한편 과일향을 나타내는 diethyl succinate [24]는 숙성 3개월에서 가장 높은 향기 활성가(52.22)를 나타내었다(Table 2).

Yoon 등[38]의 연구결과에 의하면 원료에 포함된 성분 이외에 식품의 제조 또는 가공중에 형성된 휘발성 향기 성분은 임계값(threshold value)이 낮은 경우 미량으로도 식품의 기호도에 영향을 주는 것으로 보고되었다. 또한 식초는 초산 발효 이후 숙성 과정에서 각 휘발성 향기 성분의 증발이 다

른 정도로 일어나기 때문에 향기 성분은 다양하게 변화하는 것으로 알려져 있다[41].

동정된 향기 성분을 바탕으로 주성분분석 결과 제 1주성분은 87.7%, 제 2주성분은 10.5%의 기여율을 각각 나타내어 총 98.2%의 누적 기여율을 나타냈다(Fig. 2). 옥수수 술의 향기 성분은 PC1을 기준으로 좌측에 분리되었고, 옥수수 식초의 경우는 우측에 분리되어 초산 발효에 의하여 두 시료 간의 향기성분의 차이가 발생한 것으로 판단되었다(Fig. 2A). 숙성 기간이 경과함에 따라 옥수수 식초는 PC2를 기준으로 하단으로 분리되어 숙성 기간의 경과에 따라 향기 성분의 양상이 유의적으로 구분되었다. 또한 주성분 분석을 통하여 옥수수 술과 옥수수 식초의 향기 성분의 양상을 비교한 결과 87.7%의 기여율을 나타냈던 PC1에서 변화가 큰 성분은 초산으로서 옥수수 술과 옥수수 식초는 초산 발효에 의하여 생성되는 초산에 의해 차이가 발생함을 확인하였다(Fig. 2B). 기여율이 10.5%이었던 PC2에서 변화가 큰 성분은 ethyl acetate로 확인되었다. Ethyl acetate는 에탄올과 초산의 에스테르화 반응에 의해 생성되며[42] 숙성 기간이 경과하면서 상대적으로 함량이 감소된 결과라고 판단되었다.

본 연구를 통하여 옥수수 식초는 초산 발효에 의하여 옥수수 술보다 초산이 약 65배 증가하였으며, isovaleric acid, hexanoic acid 및 isobutyl acetate가 생성되는 것을 확인하였다. 또한 숙성 기간의 경과에 따라 furfural, p-tolualdehyde, hexanoic acid 및 isovaleric acid의 함량이 증가하는 경향을 나타내어 향기 성분의 변화가 유의적으로 구분되는 것을 확인하였으며, 숙성 기간에 따라 옥수수 식초에 포함된 각 향기 성분의 유의적인 함량 변화를 확인하였다.

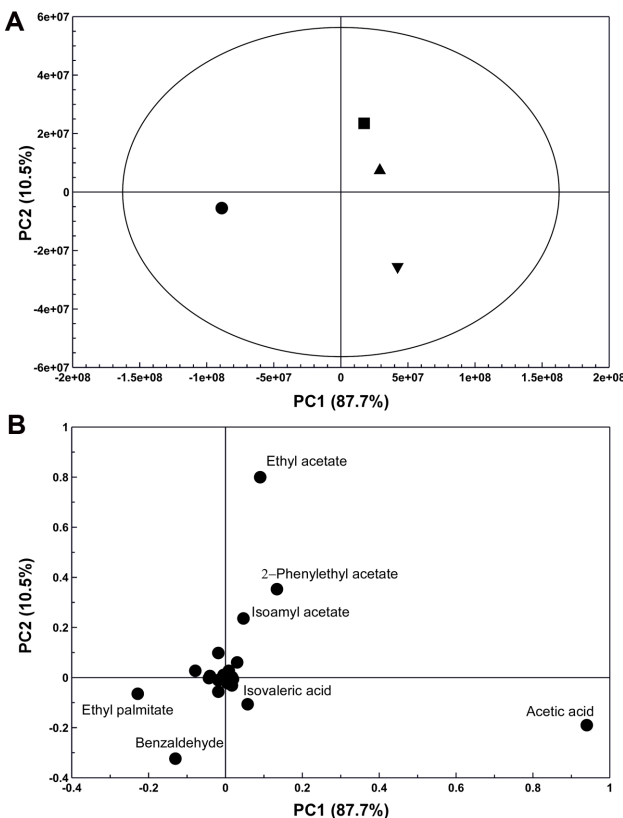


Fig. 2. Principal component analysis of volatile compounds in corn alcohol and corn vinegar ripened for different time. (A) is score plot (●: corn alcohol, ■: corn vinegar, ▲: corn vinegar ripened for one month, ▼: corn vinegar ripened for three month) and (B) is loading plot.

요 약

강원도에서 생산된 옥수수를 사용하여 식초를 제조한 후 초산 발효 및 숙성에 의해 변화되는 주요 향기성분을 조사하였다. 옥수수 술에서 가장 높은 함량을 나타낸 휘발성 성분은 2-phenylethanol으로서 전체 휘발성 성분의 약 27%를 차지하였으나, 초산 발효 후 15% 수준으로 감소하였다. 주성분 분석 결과 옥수수 술과 옥수수 식초는 초산 발효 및 숙성 기간에 따라 향기 성분의 특성이 패턴의 차이가 확인되었다. 초산 발효 이후에 전체 휘발성 물질 중에서 초산이 약 50%를 차지하여 가장 함량이 높은 것으로 나타났으며, 그 다음으로 2-phenylethanol, diethyl succinate 순서로 높았다. 장미향을 나타내는 ethyl phenylacetate와 과일향을 나타내는 diethyl succinate 등 에스테르 화합물의 향기 활성가가 높게 나타나 이들 성분이 초산 발효 후 식초의 향기 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

Acknowledgments

This research was financially supported by the Ministry of Trade, Industry, and Energy (MOTIE), Korea, under the “Regional Specialized Industry Development Program”(reference number R0004141) supervised by the Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT).

Conflict of Interest

The authors have no financial conflicts of interest to declare.

References

1. Yoon HN. 1999. Chemical characterization of commercial vinegars. *Korean J. Food Sci. Technol.* **31**: 1440-1446.
2. Park EH, Choi CY, Kwon HJ, Kim MD. 2016. Literature review on type and manufacturing methods of Korean traditional vinegar. *Food Sci. Indust.* **49**: 94-99.
3. 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.
4. Park YO. 2018. Quality comparison of natural fermented vinegars manufactured with different raw materials. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **47**: 46-54.
5. Na HS, Choi GC, Yang SI, Lee JH, Cho JY, Ma SJ, et al. 2013. Comparison of characteristics in commercial fermented vinegars made with different ingredients. *Korean J. Food Preserv.* **20**: 482-487.
6. Kwon SH, Jeong EJ, Lee GD, Jeong YJ. 2000. Preparation method of fruit vinegars by two stage fermentation and beverages including vinegar. *Food Indust. Nutr.* **5**: 18-24.
7. Oh YJ. 1992. A study on cultural conditions for acetic acid production employing pear juice. *J. Korean Soc. Food Nutr.* **21**: 377-380.
8. Park MH, Lee KO, Lee JY, Yu SJ, Ko YJ, Kim YH, et al. 2005. Isolation and characteristics of acetic acid bacteria for persimmon vinegar fermentation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **34**: 1251-1257.
9. Lee HY, Goh YJ, Park JS, Ahn MS, Kwon HJ. 2018. Optimization of acetic acid fermentation of hardy kiwi vinegar using low-pH tolerant *Acetobacter pastorianus* AFY-4. *J. East Asian Soc. Dietaty Life.* **28**: 136-144.
10. Kim ML, Choi KH. 2005. Sensory characteristics of citrus vinegar fermented by *Gluconacetobacter hansenii* CV1. *Korean J. Food Cookery Sci.* **21**: 263-269.
11. Lino T, Suzuki R, Tanaka N, Kosako Y, Ohkuma M, Komagata K, et al. 2012. *Gluconacetobacter kakiaceti* sp. nov., an acetic acid bacterium isolated from a traditional Japanese fruit vinegar. *Inter. J. System. Evol. Microbiol.* **61**: 1465-1469.
12. Jo YJ, Kim OM, Jeong YJ. 2013. Monitoring of the changes in volatile flavor components in oriental melon wine using SPME. *Korean J. Food Presev.* **20**: 207-214.
13. Song H, Liu J. 2018. GC-O-MS technique and its applications in food flavor analysis. *Food Res. Int.* **114**: 187-198.
14. Noh BS. 2005. Analysis of volatile compounds using electronic nose and its application in food industry. *Korean J. Food Sci. Technol.* **37**: 1048-1064.
15. Zhu J, Chen F, Wang L, Niu Y, Chen H, Wang H, et al. 2016. Characterization of the key aroma volatile compounds in cranberry (*vaccinium macrocarpon* ait.) using gas chromatography-olfactometry (GC-O) and odor activity value (OAV). *J. Agric. Food Chem.* **64**: 4990-4999.
16. Lee JK, Koo BS, Kim SY. 2003. Cloning and characterization of the *xyl1* gene, encoding an NADH-preferring xylose reductase from *Candida parapsilosis*, and its functional expression in *Candida tropicalis*. *Appl. Environ. Microbiol.* **69**: 6179-6188.
17. Kim HJ. 2012. Application of metabolomics in food science. *Food Sci. Indust.* **45**: 36-44.
18. Roda A, Lucini L, Torchio F, Dordoni R, Favari DM, Lambri M. 2017. Metabolite profiling and volatiles of pineapple wine and vinegar obtained from pineapple waste. *Food Chem.* **229**: 734-742.
19. Joo KH, Cho MH, Park KJ, Jeong SW, Lim JH. 2009. Effects of fermentation methods and brown rice content on quality characteristics of brown rice vinegar. *Korean J. Food Preserv.* **16**: 33-39.
20. Choi CY, Park EH, Ryu SJ, Shin WC, Kim MD. 2018. Metabolome analysis and aroma characteristics of fermented fruit vinegar. *Microbiol. Biotechnol. Lett.* **46**: 416-424.
21. Jo YH, Gu SY, Chung NH, Gao Y, Kim HJ, Jeong MH, et al. 2016. Comparative analysis of sensory profiles of commercial cider vinegars from Korea, China, Japan, and US by SPME/GC-MS, E-nose, and E-tounge. *Korean J. Food Sci. Technol.* **48**: 430-436.
22. Lee HD, Jeon SB, Choi WJ, Lee SS, Lee MH, Oh KJ. 2013. A novel assessment of odor sources using instrumental analysis combined with resident monitoring records for an industrial area in Korea. *Atmospheric. Environ.* **74**: 277-290.
23. Guth H. 1997. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *J. Agric. Food Chem.* **45**: 3027-3032.
24. Welke JE, Zarus M, Lazzarotto M, Zini CA. 2014. Quantitative analysis of headspace volatile compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography and their contribution to the aroma of Chardonnay wine. *Food Res. Int.* **59**: 85-99.
25. Dragone G, Mussatto SI, Oliveira JM, Teixeira JA. 2009. Characterisation of volatile compounds in an alcoholic beverage produced by whey fermentation. *Food Chem.* **112**: 929-935.
26. Acena L, Vera L, Guasch J, Busto O, Mestres M. 2011. Chemical characterization of commercial sherry vinegar aroma by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-olfactometry. *J. Agric. Food Chem.* **59**: 4062-4070.
27. Butkhup L, Jeenphakdee M, Jorjong S, Samappito S, Samappito W, Chowtivannakul S. 2011. HS-SPME-GC-MS analysis of volatile aromatic compounds in alcohol related beverages made with mulberry fruits. *Food Sci. Biotechnol.* **20**: 1021-1032.

28. Zhu H, Zhu J, Wang L, Li Z. 2015. Development of a SPME-GC-MS method for the determination of volatile compounds in Shanxi aged vinegar and its analytical characterization by aroma wheel. *J. Food. Sci. Technol.* **53**: 171-183.
29. Duncan DB. 1955. Multiple range and multiple F test. *Biometrics.* **11**: 1-42.
30. Ramadan Z, Jacobs D, Grigorov M, Kochhar S. 2006. Metabolic profiling using principal component analysis, discriminant partial least squares, and genetic algorithms. *Talanta* **68**: 1683-1691.
31. Worley B, Powers R. 2015. Multivariate analysis in metabolomics. *Curr. Metabolomics* **1**: 92-107.
32. Caja MM, Blanch GP, Herraiz M, del Castillo ML. 2004. On-line reversed-phase liquid chromatography-gas chromatography coupled to mass spectrometry for enantiomeric analysis of chiral compounds in fruit beverages. *J. Chromatogr.* **1054**: 81-85.
33. Aznar M, Lopez R, Cacho JF, Ferreira V. 2001. Identification and quantification of impact odorants of aged red wines from Rioja. GC-olfactometry, quantitative GC-MS, and odor evaluation of HPLC fractions. *J. Agric. Food Chem.* **46**: 2924-2929.
34. Hossain A, Rahman M. 2011. Total phenolics, flavonoids and antioxidant activity of tropical fruit pineapple. *Food Res. Int.* **44**: 672-676.
35. Vogt M, Brusseler C, Ooyeon J, Bott M, Marienhagen J. 2016. Production of 2-methyl-1-butanol and 3-methyl-1-butanol in engineered *Corynebacterium glutamicum*. *Metab. Eng.* **38**: 436-445.
36. Kim HI, Hur YY, Jung SM, Im DJ, Chung KH, Kim SJ. 2018. Characteristics of aroma compounds of 11 red wines from international grape cultivars grown in Korea. *Korean J. Food Preserv.* **25**: 491-500.
37. Lee SW, Yoon SR, Kim GR, Kyung HK, Jeong YJ, Yeo SH, et al. 2011. Effect of *Nuruks* and crude amyolytic enzyme on free amino acid and volatile components of brown rice vinegar prepared by static culture. *Korean J. Food Sci. Technol.* **43**: 570-576.
38. Yoon SR, Kim GR, Lee SW, Jeong YJ, Yeo SH, Choi HS, et al. 2010. Volatile compounds and sensory properties of commercial brown rice vinegars fermented with and without ethanol. *Korean J. Food Sci. Technol.* **42**: 527-532.
39. Kim GR, Yoon SR, Lee JH, Yeo SH, Jeong YJ, Yoon KY, et al. 2010. Physicochemical properties of and volatile components in commercial fruit vinegars. *Korean J. Food Preserv.* **17**: 616-624.
40. Curran AM, Rabin SI, Prada PA, Furton KG. 2005. Comparison of the volatile organic compounds present in human odor using SPME-GC/MS. *J. Chem. Econol.* **31**: 1607-1619.
41. Chen T, Gui Q, Shi JJ, Zhang XY, Chen FS. 2013. Analysis of variation of main components during aging process of Shanxi aged vinegar. *Acetic Acid Bact.* **2**: 31-38.
42. Yoon HN, Moon SY, Song SH. 1998. Volatile compounds and sensory odor properties of commercial vinegars. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**: 299-305.