

## 식초의 종류별 화학성분의 특징

윤 희 남  
제일제당(주) 식품연구소

### Chemical Characterization of Commercial Vinegars

Hee-Nam Yoon  
Foods R&D Center, Cheiljedang Corporation

#### Abstract

Forty-two commercial vinegars were analyzed for their non-volatile organic acids, free sugars, amino acids, and volatile compounds. A study was made to characterize commercial vinegars chemically into three kinds of vinegars such as spirit, cider, and brown rice vinegars. Sixteen chemical components were significantly effective for the chemical characterization of commercial vinegars by stepwise discriminant analysis. Those were malic, succinic and lactic acids from the non-volatile organic acids; fructose and glucose from the free sugars; lysine, serine, leucine, valine and alanine from the amino acids; 1-hexanol, acetaldehyde, 3-methyl-1-butanol, 2-methylpropanoic acid, isopropyl butanoate and ethanol from the volatile compounds. Six components including malic acid, lysine, succinic acid, glucose, lactic acid and 1-hexanol were the most significant contributors to the differentiation of commercial vinegars into spirit, cider, and brown rice vinegars. In particular, cider vinegars could be characterized to be abundant in amounts of malic acid and 1-hexanol, whereas brown rice vinegars in amounts of lysine and lactic acid compared to spirit vinegars.

Key words : vinegar, non-volatile organic acid, free sugar, amino acid, volatile compound, stepwise discriminant analysis

#### 서 론

식초는 spirit vinegar 외에 사용한 원료에 따라 다양한 이름의 식초가 있다. 서양에는 과즙을 이용한 식초로 wine, cider, mango vinegar 등이 있으며 malt, distilled vinegar도 공존하고 있다<sup>(1-10)</sup>. 마찬가지로 일본에는 spirit vinegar 외에 rice, 현미, 곡물, 사과, 매실식초 등이 시판되고 있으며<sup>(11-17)</sup>, 국내에는 초산 발효를 거쳐 제조하는 양조식초(fermented vinegar)와 발효과정을 거치지 않고 빙초산, 물, 향신료, 착색료등을 혼합하여 제조하는 합성식초가 있다. 양조식초(fermented vinegar)는 전분질이나 당류가 함유된 원료에 따라 다양한 식초의 제조가 가능한데, spirit vinegar 외에 매실, 배, 단감, 보리당화액을 원료로 사용한 식초의 제조방법에 관한 연구가 보고되어 있으며, 실제로 사과, 현미, 감, 포도, 레몬식초 등이 시판되고 있다<sup>(18-23)</sup>. 나라마다 다소간의 차이는 있으나 식초의 종류는 spirit vinegar 외에 과

즙 및 곡물식초가 주종을 알 수 있다.

과즙이나 곡물당화액을 이용한 식초의 제조방법으로는 알코올 발효와 초산 발효를 연속적으로 실시하는 경우와 단순히 초산 발효만 실시하는 경우로 구분할 수 있다. 알코올 발효 실시 여부에 따라 식초의 화학성분에 차이가 있을 수 있으며 결국 원료의 종류, 사용균주, 제조방법, 발효조건, 숙성정도에 따라 spirit vinegar와 과즙 및 곡물식초는 함유 성분들의 종류 및 함량에 있어서 차이를 나타내게 된다. 식초의 종류에 따른 비휘발성 유기산의 특징으로 rice vinegar는 lactic acid와 succinic acid를, malt vinegar는 malic acid와 lactic acid를, cider vinegar는 malic acid와 succinic acid를, wine vinegar는 tartaric acid, malic acid, citric acid를 많이 함유하는 것으로 보고되어 있다<sup>(11)</sup>. 특히 이러한 과즙, 곡물식초에는 비휘발성 유기산이 총산도의 5-10%나 존재하는 것으로 알려져 있다<sup>(15)</sup>. 식초에는 glucose가 가장 많이 함유되어 있으며 다음으로 fructose, sucrose, maltose 등이 검출되는 것으로 나타났다. 식초에 있어서 아미노산은 원료에서 유래되는 것으로 볼 수 있으며 초산 발효과정중 전체 아미노산의

Corresponding author: Hee-Nam Yoon, Foods R&D Center, Cheiljedang Corporation, 636,Guro-dong, Guro-ku, Seoul 152-050, Korea

38-60%가 감소되며, 숙성 기간중에도 아미노산은 약간 감소하는 것으로 보고되어 있다<sup>15)</sup>. 식초의 향기성분에 있어서도 사용된 원료, 알코올 발효후, 초산 발효후 broth등에서 휘발성 성분의 차이를 나타내게 된다. Kahn 등<sup>14,5)</sup>은 cider vinegar 제조시 unfermented cider stock, fermented cider, cider vinegar의 휘발성 성분을 분석한 결과 unfermented cider에서는 단지 5개의 성분만 발견할 수 있었으며 fermented cider와 cider vinegar에는 12개의 휘발성 성분이 있음을 확인하였다. 특히 fermented cider에는 propanol이 존재하나 methyl acetate가 없었으며 cider vinegar에서는 반대의 결과를 보여주었고 3-hydroxy-2-butanone은 알코올 발효에서는 미량 생성되고 주로 초산 발효과정에서 대부분 생성되는 것으로 나타났다. 이와 같이 식초의 화학성분을 비휘발성 유기산, 당, 아미노산, 휘발성 성분으로 구분하여 연구된 적은 있으나 분석 시료의 수가 극히 제한적이고 동일 시료에 대해 화학성분을 종합적으로 분석한 예는 거의 보고된 적이 없다. 따라서, 이제까지의 연구된 결과로부터 식초의 종류에 따른 화학성분들의 특징을 단적으로 결론내리기는 어려울 것 같다.

국내에서 시판되는 식초들은 감식초를 제외하고 대부분 주정을 발효시켜 직접 제조된 것으로 화학성분에 있어서 같은 원료를 사용하면서 알코올 발효를 거쳐 제조된 식초들의 화학 성분과는 분명히 차이가 있을 것이다. 국내 시판되고 있는 식초는 양조(이하의 양조식초는 spirit vinegar를 의미함), 사과 및 현미(곡물) 식초가 주종을 이루고 있으므로 본 연구에서는 국내 외에서 시판되고 있는 이들 세 종류의 식초들을 비휘발성 유기산, 당, 아미노산, 휘발성 성분 관점에서 종합적으로 분석하여 식초의 종류에 따른 화학성분들의 특징을 파악하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 시료

국내외에서 시판되고 있는 양조, 사과, 현미식초들 중에서 제조사와 제조일을 고려하여 42개의 식초 제품을 시료로 확보하였다. 종류별로 구분하면 양조식초 15개(산도 6.5-14%), 사과식초 15개(산도 4.5-14%), 현미식초 12개(산도 4.5-14%)로 분류되었다. 국내산 시료가 32개로 대부분을 차지하였으며 외국산으로는 사과식초 6개, 현미식초 4개가 실험에 사용되었다.

### 유기산 분석

시료를 10 mL methanol로 활성화시킨 Sep-pak C<sub>18</sub>

(Waters, USA)에 통과시켜 처음 2 mL를 버리고 받은 액을 membrane filter(Millex GV 0.22 μm, Waters)로 여과한 다음 고속액체크로마토그래피법을 이용하여 유기산 분석을 실시하였다. 사용된 기기는 HPLC (ACS 3350/04, Applied Chromatography Systems, UK), column은 Aminex HPX-87H ion exclusion column (7.8×300 mm serial No. 254749, Biorad), column oven 온도는 40°C, mobile phase는 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (isocratic), flow rate는 0.6 mL/min의 조건으로 분석하였다. 검출은 UV detector(SLC-200, Samsung, Korea)를 이용하여 210 nm에서 실시하였다. 이 분석조건으로 oxalic, citric, tartaric, malic, succinic, lactic acid 표준품(Aldrich, USA)을 각각 4가지 농도(mg/100mL)에서 분석하여 검량곡선을 작성하였고 검량곡선의 r<sup>2</sup>는 모두 0.9903 이상이었다.

### 당 분석

시료를 유기산 분석시와 같은 조건으로 전처리하여 HPLC(ACS 3350/04)로 분석하였다. Column은 carbohydrate analysis용 column(3.9×300mm, Waters)을 사용하였으며, column oven 온도는 45°C, mobile phase는 80% acetonitrile(isocratic), flow rate는 2.0 mL/min의 조건으로 RI detector(Shodex RI-71, Showa Denko K.K., USA)에서 검출하였다. 이 분석조건으로 fructose, glucose, sucrose, maltose 표준품(Aldrich, USA)을 각각 5가지 농도(mg/100 mL)에서 분석하여 검량곡선을 작성하였고 그때의 r<sup>2</sup>는 모두 0.9917 이상이었다.

### 아미노산 분석

시료를 유기산 분석시와 같은 조건으로 전처리하여 냉장보관하면서 분석시에는 상온에서 시료를 10분간 방치한 후 HPLC(Pickering Laboratories, USA)에 주입하여 아미노산을 분석하였다. Column은 sodium cation exchange column(Pickering Laboratories), 용매는 sodium eluent A Na315와 sodium eluent B Na740 (Pickering Laboratories)를 사용하여 8분까지는 A 용매만, 24분까지는 A와 B를 linear gradient로, 24분 이후 4분간 B 용매가 흐르도록 하였으며 용매속도는 0.44 mL/min의 조건으로 분석하였다. HPLC에서 분리된 아미노산들을 post-column reaction module(PCX-3100, Pickering Laboratories)에서 ninhydrin과 반응시킨 후 UV detector(UVIS-205, Linear Instruments, USA)를 이용하여 570 nm에서 검출하였다. 각각 2.75 g/100 g의 아미노산들이 포함된 혼합 아미노산 표준시약(Pickering Laboratories)을 같은 조건에서 분석하고 시료의 면적

을 표준시약의 면적과 비교하여 아미노산을 정량(mg/100 g)하였다.

#### 휘발성 성분의 포집

시료의 휘발성 성분은 Dynamic thermal stripper (Dynatherm사, USA)를 사용하여 purge and trap 방법으로 포집하였다. 시료 1.5 g과 증류수 3.5 g을 20 mL용량의 strip vial(Supelco사, USA)에 담아 질소 가스(220 mL/min)를 붙여넣었다. 시료에서 나오는 휘발성 성분은 glass tube(15 cm×4 mm I.D, Supelco사)에 충전되어 있는 200 mg의 Tenax-TA(Alltech사, USA)에 40°C에서 3분간 포집시켰다. 포집하는 동안 glass tube를 감싸고 있는 열원의 온도는 70°C를 유지하였다. 휘발성 성분의 포집이 끝나면 Tenax glass tube를 gas chromatograph(Hewlett Packard 5890 Series II)에 200°C의 stainless steel line 으로 연결되어 있는 Thermal Desorption Unit(Dynatherm사, USA)에 loading 시켰다. Tenax-TA에 포집되어 있던 휘발성 성분은 20mL/min으로 흐르는 헬륨 가스로 250°C에서 탈착되어 stainless steel line을 통해 gas chromatograph에 직접 주입되었다.

#### 휘발성 성분의 분석과 동정

휘발성 성분의 분석에 사용된 gas chromatograph는 Hewlett Packard 5890 Series II이었으며 SE-54 fused silica capillary column(60 m×0.32 mm I.D, 0.25 µm film thickness, J & W Scientific사)을 이용하여 분리한 후 FID Detector로 검출하였다. 이때 injection port와 detector port의 온도는 각각 220°C와 265°C이었으며 column의 온도는 35°C에서 2분간 유지하고 8°C/min으로 250°C까지 증가시킨 후 250°C에서 5분간 유지하였다. Carrier gas로 사용한 헬륨의 유속은 1.5 mL/min 이었고 검출을 위한 공기와 수소 가스의 유속은 각각 270 mL/min, 30 mL/min 이었다. HP 3365 Series II Chemstation Software로 gas chromatograms 상의<sup>(24)</sup> peaks 면적을 계산하여(integrator counts) 휘발성 성분들의 분석치로 사용하였다.

시료에 존재하는 휘발성 성분들의 동정을 위해 사용한 GC-MS system은 Fisons GC 8000 series/VG Platform mass spectrometer(Fisons instruments inc., Manchester, UK)으로 구성되었다. 시료들의 냄새성분은 GC-FID와 같은 방법으로 포집되었고, 동일한 column, 동일한 GC 운전조건, 동일한 주입장치(Thermal desorption unit, Dynatherm사, USA)를 사용하여 GC/MS의 GC에 주입되었다. 그리고 MS의

ionization voltage는 70eV 로 하였으며, GC 분석에 의하여 분리된 각 peak 성분의 동정은 표준 물질(Sigma, USA)의 머무름 시간 및 GC-MS에 의한 mass spectrum을 토대로 library와 비교 분석하였다. 이때 사용된 library는 NIST, Wiley, Carlo Erba Pesticides library 이었다.

#### 통계분석

비휘발성 유기산, 당, 아미노산, 휘발성 성분들의 분석치를 사용하여 SAS package로 통계분석하였으며<sup>(25)</sup>, 식초의 종류에 따른 화학 성분들의 특징을 파악하고자 단계적 분별분석(stepwise discriminant analysis)을 실시하였다. 비휘발성 유기산, 당, 아미노산, 휘발성 성분을 각각 subdata로 분리하여 단계적 분별분석을 실시하였으며, 식초를 종류별로 grouping할 때 spirit vinegar, 사과, 현미식초들을 특징적으로 구분해주는 화학 성분들을 선정하였다. 그리고 각각의 subdata에서 선정된 성분들을 모두 고려하여 단계적 분별 분석을 재차 실시하였으며, 단계적 분별 분석에서 각 단계별로 선택되는 화학 성분의 F값이  $p < 0.15$ 을 충족시킬 때까지 진행하였다.

## 결과 및 고찰

식초 시료 42개에 대해 비휘발성 유기산으로는 lactic, malic 및 succinic acid 등 6종을 정량하였으며, 당 성분으로는 fructose 와 glucose 등 4종을, 아미노산으로는 alanine, leucine, lysine, serine, valine 등 16종의 아미노산을 정량 분석하였다. 휘발성 성분으로는 2-methyl-propanoic acid 등 acid류 3종, ethanol, 3-methyl-1-butanol, 1-hexanol 등 alcohol류 6종, acetaldehyde, hexanal 등 aldehyde류 7종, ethyl acetate, isopropyl butanoate 등 ester류 12종, 그리고 3-hydroxy-2-butanone 등 ketone류는 2종으로 30종의 휘발성 성분<sup>(24)</sup>을 분석하였다.

알코올 발효없이 초산발효에 의해 제조된 양조, 사과, 현미식초들의 풍미가 서로 다른 것은 사용균주, 제조방법, 숙성정도의 차이에 따라 기인될 수도 있지만 사용한 원료에 절대적영향을 받는다. 즉, 원료에서 유래된 풍미가 최종적으로 식초의 풍미를 결정한다고 말할 수 있다. 식초의 풍미중에서도 식초들간의 차이를 쉽게 인지할 수 있는 것은 냄새성분이므로 식초의 휘발성 성분으로 식초를 종류별로 차별화(differentiation)하는 것이 가능한 지를 파악하고자 30종의 휘발성 성분으로 정준분석(canonical analysis)을 실시하였다. 서

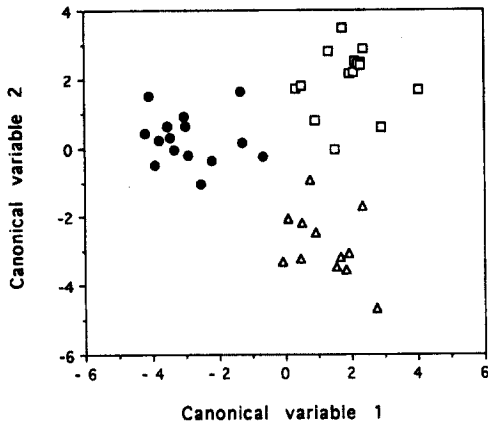


Fig. 1. A canonical plot of commercial vinegars using thirty volatile compounds.

● : spirit vinegar; □ : cider vinegar; △ : brown rice vinegar.

큰 종의 휘발성 성분으로부터 2개의 정준변수(canonical variates)를 도출하고 도식화한 결과 양조, 사과, 현미식초 시료들은 종류별로 완전히 분리되어 grouping되는 것을 확인하였으며(Fig. 1), 또한 분별분석(discriminant analysis)에 의해 식초를 종류별로 분류함에 있어서도 양조식초 15개는 모두 양조식초로, 15개의 사과식초는 모두 사과식초로, 12개의 현미식초는 모두 현미식초로 분류되어 42개의 시료 전체가 분류의 정확도에서 100%을 나타내었다(Table 1). 결론적으로 시료들간의 향(냄새)의 차이는 휘발성 성분 및 함량 차이에서 유래되는 것으로 단지 휘발성 성분만 사용하여도 시료들의 차별화가 가능함을 확인할 수 있었다. 휘발성 성분에 의한 차별화 연구는 Schreier & Reiner<sup>(26)</sup>에 의하여 grape brandies의 종류별 grouping에 시도된 적이 있으며, French grape brandies와 German grape brandies, 그리고 French Cognacs의 차별화를 위해 휘발성 성분으로 49종의 compounds를 모두 사용한 결과 24개의 brandy 시료들은 세 종류의 grape brandy groups으로 뚜렷이 차별화되는 것으로 보고 되었다.

서른 종의 휘발성 성분들 중에서 모든 성분들이 식초의 종류별로 차이를 나타내는 것은 아니므로 30종의 휘발성 성분들 중에서 식초를 종류별로 grouping하는데 가장 크게 기여하는 성분들을 도출하고자 단계적 분별분석을 실시하였다(Table 2). 일차적으로 선택된 휘발성 성분은 1-hexanol이었으며( $p < 0.05$ ), acetaldehyde, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl propanoic acid, isopropyl butanoate, ethanol이 순차적으로 선정되어 30종의 휘발성 성분 중에서도 6종의 휘발성 성분이 식초를 종류별로 grouping하는데 가장 크게 기여하는 것

Table 1. Classification matrix of commercial vinegars using thirty volatile compounds

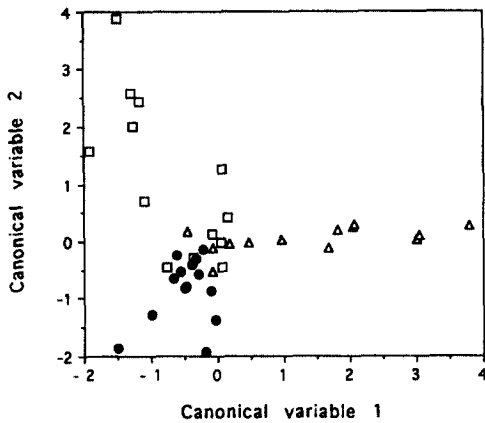
Vinegar	Item			Percent(%) of correct classification
	Spirit	Cider	Brown rice	
Spirit	15		00	100
Cider	0	15	0	100
Brown rice	0	0	12	100
Total		42		100

Table 2. Steps and F-values of the compounds selected for the differentiation of the commercial spirit, cider, and brown rice vinegars in stepwise discriminant analysis using each subgroup of chemical data

Step no.	Compound	F-value	Probability
Non-volatile organic acids			
1	Malic acid	12.178	0.0001
2	Succinic acid	4.506	0.0175
3	Lactic acid	4.029	0.0261
Sugars			
1	Fructose	4.867	0.0130
2	Glucose	8.287	0.0010
Amino acids			
1	Lysine	4.855	0.0131
2	Serine	7.367	0.0020
3	Leucine	5.991	0.0056
4	Valine	5.723	0.0068
5	Alanine	2.230	0.1221
Volatile compounds			
1	1-Hexanol	4.695	0.0149
2	Acetaldehyde	3.861	0.0297
3	3-Methyl-1-butanol	3.306	0.0477
4	2-Methylpropanoic acid	2.800	0.0741
5	Isopropyl butanoate	3.624	0.0371
6	Ethanol	3.399	0.0451

으로 나타났다. 이는 이 들 6종의 휘발성 성분에 대해 식초의 종류별 함량 평균치를 비교해보면 다른 휘발성 성분에 비해 식초의 종류별 구분이 통계적으로 유의할 정도로 평균치에 차이가 있음을 의미한다. 특히 acetaldehyde는 사과, 현미식초에 비해 양조식초의 특징적인 화합물로, 1-hexanol은 양조, 현미식초에 비해 사과식초의 특징적인 화합물로, ethanol은 양조, 사과식초에 비해 현미식초의 특징적인 화합물로 밝혀졌다.

서른 종의 휘발성 성분들 중에서 단지 6 종의 휘발성 성분만으로도 식초의 종류별 분류가 가능한 지를 파악하고자 정준분석을 실시하였다. 정준변수 좌표상에 식초 시료들을 plotting한 결과 식초의 종류별 grouping이 명확하게 이루어지지는 않았으며 세 종류의 식초가 일부 시료에 있어서 서로 overlapping되어 분포하였다(Fig. 2). 그러나, 분별분석에 의한 식초의 종류별 분류에서는 1개의 양조식초가 현미식초로, 6개의 사과식



**Fig. 2.** A canonical plot of commercial vinegars using six volatile compounds.  
 ● : spirit vinegar; □ : cider vinegar; △ : brown rice vinegar.

초가 양조식초(5개) 및 현미식초(1종)로, 4개의 현미식초가 양조식초(3개) 및 사과식초(1개)로 각각 분류되어 42개의 시료중 11개의 식초 시료만 제대로 분류되지 않았으며 분류의 정확도에서 73.81%를 나타내었다(Table 3). 즉, 차별화에 사용한 휘발성 성분의 수가 줄어들수록 휘발성 성분에 의한 식초 시료의 종류별 분류가 점차 어려워지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 단지 6개의 휘발성 성분을 사용했음에도 불구하고 분류의 정확도가 73.81%인 것으로 보아 식초 시료를 양조, 사과, 현미식초로 특징지우는데 있어서 우선적으로 고려해야 할 휘발성 성분임에 틀림없다고 생각한다.

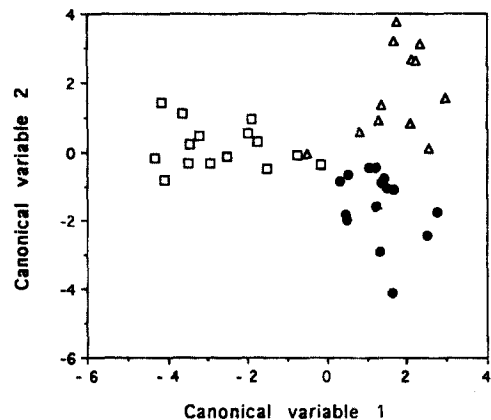
식초에 있어서 휘발성 성분 이외의 다른 chemical compounds에 대해서도 비휘발성 유기산, 당, 아미노산으로 구분하여 분별분석을 실시하였다(Table 2). 여섯종의 비휘발성 유기산을 사용하여 분별분석을 실시하고 양조, 사과, 현미식초를 종류별로 grouping함에 있어서 유용한( $p < 0.05$ ) 비휘발성 유기산을 선정하였다. Malic acid는 특이하게도 F-value가 12.178로서 매우 높은 수치를 나타내었으며( $p < 0.001$ ), succinic과 lactic acid가 차례로 2단계, 3단계에서 선정되어( $p < 0.05$ ) 이

**Table 3.** Classification matrix of commercial vinegars using six volatile compounds selected in stepwise discriminant analysis

Vinegar	Item			Percent(%) of correct classification
	Spirit	Cider	Brown rice	
Spirit	14	0	1	93.33
Cider	5	9	1	60.00
Brown rice	3	1	8	66.67
Total		42		73.81

들 3종의 비휘발성 유기산이 식초의 종류별 함량에서 차이가 있을 것으로 추정되었으며 다른 비휘발성 유기산인 citric, oxalic, tartaric acid는 식초의 종류에 관계없이 함량이 비슷한 것으로 판단되었다. 당 성분에 있어서는 fructose와 glucose가 식초를 종류별로 차별화하는데 가장 효과적인 chemical compounds로 생각할 수 있었으며( $p < 0.05$ ), 미량으로 정량되는 sucrose와 maltose는 시료에 따라 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 한편, 식초에서 분석한 16종의 아미노산의 경우에는 분별분석에서 일차로 선정된 lysine 함량이 식초의 종류별로 가장 큰 차이를 보여줄 것으로 판단되었으며( $p < 0.05$ ), lysine이외의 다른 유용한 아미노산으로 serine, leucine, valine, 그리고 alanine이 순차적으로 선정되었다.

결론적으로 식초를 구성하는 화학 성분들을 compounds의 종류에 따라 구분할 때 휘발성 성분으로는 1-hexanol외에 5종, 비휘발성 유기산으로는 malic acid외에 2종, 당 성분으로는 fructose와 glucose, 그리고 아미노산으로는 lysine외에 4종의 compounds로 총 16종의 compounds를 고려하면 식초를 종류별로 충분히 차별화할 수 있을 것이다. 실제로 16종의 compounds를 사용하여 정준좌표상에 시료들을 표기하였을 때 사과식초와 현미식초의 구분만 뚜렷하지 않았을 뿐 양조식초는 확실히 구분되어 분포하였다(Fig. 3). 아울러 식초의 종류별 분류에 있어서도 15개의 양조식초는 모두 양조식초로, 1개의 사과식초가 현미식초로, 1개의 현미식초가 사과식초로 분류되어 42개의 시료중 2개의 시료만 분류가 제대로 이루어지지 않았으며 95.24%의 높은 분류의 정확도를 보여주었다(Table 4).



**Fig. 3.** A canonical plot of commercial vinegars using sixteen chemical components.  
 ● : spirit vinegar; □ : cider vinegar; △ : brown rice vinegar.

**Table 4. Classification matrix of commercial vinegars using sixteen chemical compounds selected from four subgroups of chemical data**

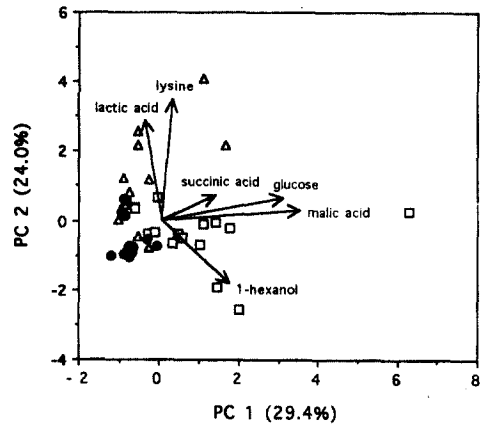
Vinegar	Item			Percent(%) of correct classification
	Spirit	Cider	Brown rice	
Spirit	15	0	0	100.00
Cider	1	14	0	93.33
Brown rice	0	1	11	91.67
Total		42		95.24

**Table 5. Steps and F-values of the compounds selected for the differentiation of the commercial spirit, cider, and brown rice vinegars in stepwise discriminant analysis using sixteen compounds derived from four subgroups of chemical data**

Step no.	Compound	F-value	Probability
1	Malic acid	12.178	0.0001
2	Lysine	5.563	0.0076
3	Succinic acid	9.639	0.0004
4	Lactic acid	5.272	0.0098
5	Glucose	4.709	0.0154
6	1-Hexanol	2.062	0.1429

식초의 종류별 grouping에 유용한 16종의 compounds를 이용하여 양조, 사과, 현미식초에 대한 단계적 분석을 실시하였다(Table 5). 열 여섯 종의 화합물중에서 우선적으로 식초시료를 종류별로 차별화하는데 기여하는 compounds로는 malic acid가 가장 중요한 물질로 선택되었으며, lysine, succinic acid, lactic acid, glucose, 1-hexanol이 순차적으로 선택되어 6종의 compounds가 가장 중요한 것으로 나타났다. 선정된 compounds로는 비휘발성 유기산이 3종, 당 성분이 1종, 아미노산이 1종, 그리고 휘발성 성분이 1종으로서 chemical data의 모든 group에서 골고루 유래되었다. 이러한 결과는 양조, 사과, 현미식초를 화학 성분으로 구분하여 설명하고자할 때 모든 group의 chemical compounds를 고려해야함을 의미하며 비휘발성 유기산, 당, 아미노산, 휘발성 성분중에서 한 두개 group의 chemical compounds만 고려해서는 결과에 오류를 범할 수 있음을 의미한다.

식초 시료들과 6종의 chemical compounds 상호간의 상관관계를 분석해 보면 양조식초에 비해 사과식초는 malic acid, 1-hexanol, glucose의 함량이, 현미식초는 lysine과 lactic acid의 함량이 많은 것이 특징이었다(Fig. 4). 그리고, succinic acid는 사과와 현미식초 모두에 있어서 양조식초에 비해 함량이 높게 나타났다. 물론, 사과식초와 현미식초를 비교할 경우에도 현미식초는 사과식초에 비해 lysine 및 lactic acid의 함량이 많았으며, 사과식초는 현미식초에 비해 1-hexanol의 함량이



**Fig. 4. A principal component plot of commercial vinegars using six chemical components.**

● : spirit vinegar; □ : cider vinegar; △ : brown rice vinegar.

많은 것으로 밝혀졌다. 따라서 양조, 사과, 현미식초의 특징을 chemical compounds로 설명할 경우 양조식초는 다른 종류의 식초에 비해 특징적으로 함량이 많은 것이 없으며, 사과식초는 malic acid와 1-hexanol의 함량이, 현미식초는 lysine과 lactic acid의 함량이 많은 것이 특징이라고 생각한다. 시판 식초의 비휘발성 유기산을 중점적으로 연구한 Furukawa등에 의해 rice 식초에는 lactic acid와 succinic acid의 함량이, 사과 식초에는 malic acid의 함량이, malt 식초에는 lactic acid와 malic acid의 함량이 특이하게 많은 것으로 보고되어 본 실험의 결과와 일치하였다<sup>(11)</sup>. 그리고, 1-hexanol은 전형적인 과일풍의 방향성 물질로 사과나 딸기등에 많이 함유되어 있으므로<sup>(27,28)</sup> 사과즙을 원료로 제조된 사과식초의 특징적인 chemical compound로 고려하는 것은 매우 적절하다고 생각된다.

### 요 약

국내외에서 구입한 42개의 식초 시료에 대해 비휘발성 유기산, 당, 아미노산, 휘발성 성분들을 종합적으로 분석하여 화학 성분에 의한 양조, 사과, 현미식초의 차별화 가능성을 검토하였다. 비휘발성 유기산으로는 malic, succinic 및 lactic acid, 당 성분으로는 fructose와 glucose, 아미노산으로는 lysine, serine, leucine, valine 및 alanine, 휘발성 성분으로는 1-hexanol, acetaldehyde, 3-methyl-1-butanol, 2-methylpropanoic acid, isopropyl butanoate 및 ethanol이 식초의 종류별 차별화에 유용한 성분으로 밝혀졌다. 이러한 열 여섯 종의 성분들 중에서도 malic acid, lysine, succinic acid, glucose, lactic

acid 및 1-hexanol을 식초의 차별화에 가장 크게 기여하는 화학 성분으로 정의할 수 있었다. 양조식초는 특징적인 성분이 없었으며, 사과식초는 malic acid와 1-hexanol이, 현미식초는 lysine과 lactic acid의 함량이 다른 종류의 식초에 비해 많은 것이 특징이었다.

## 문 헌

- Gerbi, V., Zeppa, G. and Carnacini, A. Rapid extraction of volatile compounds in wine and vinegar using extrelut resin. *Ital. J. Food Sci.* 4: 259-267 (1992)
- Aurand, L.W., Singleton, J.A., Bell, T.A. and Etchells, J. L. Volatile components in the vapors of natural and distilled vinegars. *J. Food Sci.* 31: 172-177 (1966)
- Jones, D.D. and Greenshields, R.N. Volatile constituents of vinegar. I. A survey of some commercially available malt vinegars. *J. Inst. Brew.* 75: 457-463 (1969)
- Kahn, J.H., Nickol, G.B. and Conner, H.A. Vinegar compounds: Analysis of vinegar by gas-liquid chromatography. *J. Agri. Food Chem.* 14: 460-465 (1966)
- Kahn, J.H., Nickol, G.B. and Conner, H.A. Identification of volatile components in vinegars by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Agri. Food Chem.* 20: 214-218 (1972)
- Plessi, M., Monzani, A. and Coppini, D. Determination of the monosaccharide and alcohol content of balsamic and other vinegars by enzymatic methods. *Agric. Biol. Chem.* 52: 25-30 (1988)
- Garg, N., Tandon, D.K. and Karla, S.K. Production of mango vinegar by immobilized cells of *Acetobacter aceti*. *J. Food Sci. Technol.* 32: 216-218 (1995)
- Jones, D.D. and Greenshields, R.N. Volatile constituents of vinegar. II. Formation of volatiles in a commercial malt vinegar process. *J. Inst. Brew.* 76: 55-60 (1970)
- Kittelmann, M., Stamm, W. W., Follmann, H. and Truper, H.G. Isolation and classification of acetic acid bacteria from high percentage vinegar fermentations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 30: 47-52 (1989)
- Stamm, W.W., Kittelmann, M., Follmann, H. and Truper, H.G. The occurrence of bacteriophages in spirit vinegar fermentation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 30: 41-46 (1989)
- Furukawa, S. and Ueda, R. Studies on non-volatile organic acids in vinegars. (I) Contents of non-volatile organic acids in commercial vinegars. *J. Ferment. Technol.* 41: 14-19 (1963)
- Furukawa, S., Takeuchi, T. and Ueda, R. Studies on non-volatile organic acids in vinegar. (II) Alcohol fermentation in cider vinegar production. *J. Ferment. Technol.* 45: 204-210 (1967)
- Furukawa, S., Takenaka, N. and Ueda, R. Conversion of non-volatile organic acids to acetic acid in acetic acid fermentation. *J. Ferment. Technol.* 51: 327-334 (1973)
- Takeuchi, T., Furukawa, S. and Ueda, R. Studies on non-volatile organic acids in vinegar. (III) Changes in amount of non-volatile organic acids during fermentation and storage of cider vinegar. *J. Ferment. Technol.* 46: 288-292 (1968)
- Masai, H. Taste of the fermented beverage and foods. II. Taste of vinegars. *The Brewing Society of Japan* 75: 888-891 (1980)
- Kubota, T., Oki, Y., Uehara, H. and Haramaki, Y. Phenylacetic acid in vinegar. *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 63: 49-50 (1989)
- Oki, Y., Hashimoto, K., Matsumoto, T., Kubota, T., Emoto, M. and Kobashi, K. Production of vinegar from soybean oligosaccharides, in vivo and in vitro effects of the vinegar on human fecal microflora. *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 66: 727-732 (1992)
- Lee, Y.C., Lee, G.Y., Kim, H.C., Park, K.B., Yoo, Y.J., Ahn, P.U., Choi, C.U. and Son, S.H. Production of high acetic acid vinegar using two stage fermentation. *Korean J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 20: 663-667 (1992)
- Kim, H.J., Park, S.H. and Park, C.H. Studies on the production of vinegar from barley. *Korean J. Food Sci. Technol.* 17: 350-354 (1985)
- Jung, G.T., Lee, G.J., Ryu, J., Na, J.S., Park, K.H. and Chio, B.J. Studies on the production of spirit vinegar from maesil(*Prunus mume*). *Res. Rept. RDA* 34: 65-69 (1992)
- Oh, Y.J. A study on cultural conditions for acetic acid production employing pear juice. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 21: 377-380 (1992)
- Hong, J.H., Lee, K.M. and Hur, S.H. Production of vinegar using deteriorated destringent persimmons during low temperature storage. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 25: 123-128 (1996)
- Kim, Y.D., Kang, S.H. and Kang, S.K. Studies on the acetic acid fermentation using maesil juice. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 25: 695-700 (1996)
- Yoon, H.N., Moon, S.Y. and Song, S.H. Volatile compounds and sensory odor properties of commercial vinegars. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30: 299-305 (1998)
- SAS. SAS/STAT User's Guide, SAS Institute, Inc., Cary, North Carolina (1985)
- Schreier, P. and Reiner, L. Characterization and differentiation of grape brandies by multiple discriminant analysis. *J. Sci. Food Agric.* 30: 319-327 (1979)
- Fenaroli, G. Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients(2nd ed.). Furia, T. E. and Bellanca, N.(eds.). p257. CRC Press Inc., Ohio, USA (1975)
- Arctander, S. Perfume and Flavor Chemicals(Aroma Chemicals) I & II. published by the author, New Jersey, USA (1969)