

누룩과 입국의 종류를 달리한 식초의 품질 특성 비교 연구

홍정의¹, 손은심², 정철^{1*}
¹서울벤처대학원대학교, ²(주)비엔에프솔루션

The Study of Quality Characteristics of Vinegar According to the Type of *Nuruk and Ipguk*

Jeong-Eui Hong¹, Eun-Shim Son², Chul Cheong^{1*}

¹Dept. of Convergence Industry, Seoul Venture University, ²BNF Solution Co., Ltd.

요약 본 연구에서는 누룩과 입국의 종류를 달리하여 식초를 제조한 후 품질을 비교하였으며, 향후 이를 활용한 식초 제조의 품질지표 기초자료로 활용하고자 하였다. 측정된 pH는 4.2~4.7로 차이가 없었지만 개량누룩이 4.20으로 가장 낮게 나타났다. 총 9종의 유기산이 검출되었으며, 유기산 중 젖산과 호박산이 시험구에 관계없이 높은 농도를 보였다. 식초의 향기성분을 분석한 결과 에스터의 경우 총 6개가 검출되었는데, 그중 에틸아세테이트(0.7~7.9 ppm)와 이소아밀 아세테이트(1.9~4.0 ppm)가 모든 시험구에서 가장 많이 검출되었다. 고급 알코올류는 4종 검출되었고 총 고급 알코올 농도는 3.4~7.9 ppm을 보였다. 각 식초의 항산화 성분 함량 결과 ABTS+ 인 경우, 개량누룩이, DPPH의 경우, 진주곡자, 개량누룩 그리고 입국을 이용한 식초에서 유의적으로 높게 나타났다. 총 폴리페놀의 경우 개량누룩을 이용하여 제조한 식초에서 유의적으로 높게 나타났다. 관능검사 결과 단맛의 경우 입국이, 신맛의 경우 입국과 송학곡자, 산성누룩이, 감칠맛의 경우 개량누룩과 입국, 향의 경우 개량누룩과 홍국이 가장 높게 나타났다. 전반적인 기호도의 경우 개량누룩이 가장 높은 점수를 나타냈다. 이상의 결과에서 누룩과 입국의 7종류를 달리해서 제조한 식초 중에서 개량누룩을 사용한 식초는 저산도 식초로서 총 폴리페놀 함량이 많고 DPPH 라디칼 소거 활성 등 항산화 활성이 우수하여 국민건강 향상을 위한 새로운 기능성 식초로서 활용도가 높을 것으로 생각된다.

Abstract The purpose of this study was to compare the different types and qualities of Nuruk and Koji, and the quality of the vinegar produced from them. The study intended to provide basic quality indicator data for vinegar production. The pH of cultured Nuruk was the highest and a total of 9 types of organic acids were detected. Among the organic acids, lactic acid and succinic acid showed high concentrations regardless of the test group. A total of 6 esters were detected when the fragrance component of vinegar was analyzed. Four higher alcohols were detected and the total higher alcohol concentration was 3.4~7.9 ppm. While analyzing the antioxidant content, ABTS+ was significantly higher in vinegar prepared using cultured Nuruk while DPPH was significantly higher in vinegar prepared using Jinjugokja, cultured Nuruk, and Koji. Total polyphenol content was significantly higher in vinegar prepared using cultured Nuruk. The highest scores were observed for Koji for sweet taste, for Koji, Songhagokja, and Sanseong Nuruk for sour taste, cultured Nuruk, Koji for umami taste, cultured Nuruk, Hongguk for flavor, and cultured Nuruk had the highest score for overall preference. From the above results, among the 7 types of vinegar prepared, vinegar using cultured Nuruk is a low-acid vinegar, high in total polyphenol content, with excellent antioxidant characteristics such as DPPH radical scavenging activity. This may be termed as a new functional vinegar for improving national health and it can be expected that customer acceptance for this product will be high.

Keywords : Vinegar, Sanseong Nuruk, Koji, Hongguk, Songhagokja

*Corresponding Author : Chul Cheong(Seoul Venture Univ.)

email: chulcheong@hotmail.com

Received April 9, 2021

Accepted August 5, 2021

Revised May 3, 2021

Published August 31, 2021

1. 서론

인류의 역사와 함께해 온 발효식품들 중에 술과 더불어 식초는 가장 오래된 발효식품으로서[1] 식품의 맛을 돋워주는 산미료로의 역할을 가지고 있다. 이는 발효과정에서 생성된 다양한 유기산류, 당류, 아미노산류 및 에스테르류 등이 함유되어 있고 그 효능이 과학적으로 입증되면서 소비량이 증가하고 있다[2]. 이러한 식초는 원료의 종류와 제조방법 등 여러 가지 요소에 따라 유기산의 종류가 달라질 뿐만 아니라 아미노산과 무기질, 비타민 등의 여러 가지 영양소를 함유하고 있으며 다양한 체내 생리활성에 도움을 주고 있다[2,3]. 그리하여 식초는 어느 나라에서나 신맛을 내주는 조미료로 쓰이는 것은 물론이고 건강유지에 도움을 주는 민간의약으로도 알려져 있으며[4], 꾸준한 연구가 진행되어져 오고 있다.

식초 발효에 사용되는 누룩은 삼국시대부터 전통주의 양조에 사용되었으며, 당화제와 발효제의 역할을 겸비한 미생물 재제로서, 제조방법에 따라서 자연 상태에서 곰팡이, 효모, 세균류 등 많은 종류의 미생물이 번식되어 만들어지는 재래누룩과 *Aspergillus kawachii*, *Aspergillus oryzae* 등 순수 배양한 균을 접종하여 만드는 개량누룩, 일본 강점기때부터 점진적으로 사용되어온 일본식 입국으로 분류된다[5]. 재래누룩은 누룩 중에 생육하는 여러 균주의 조성에 의해 양조되므로 지방에 따라 다양한 누룩이 있으며 제조방법에 따라 여러 형태의 누룩이 된다[6]. 개량누룩은 술덧의 안전한 발효와 잡균 오염이 방지되어 품질이 균일한 술이 제조되는 장점이 있다[7]. 입국은 발효기간을 단축하고 연속제조가 가능하며 산 생산력이 강하며 잡균의 오염을 방지하는 장점이 있다. 그러나 술의 풍미가 단순하고 아미노산의 함량이 낮으며 유기산의 신맛이 지나치게 강하여 조화로운 향미가 부족한 단점이 있다[8,9]. 따라서 발효제 종류에 따라 미생물에 의한 효소활성, 유기산 생산력 및 알코올 발효력 등이 달라지므로 식초의 휘발성 풍미 성분, 맛, 색상 등의 품질특성에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다[10].

식초에 대한 연구로는 꾸지뽕 열매 발효식초와 시판식초의 휘발성 향기성분 조성 비교[11], 발효 현미식초의 발효특성과 기능성 및 저장성 연구[12], 2단계 발효에 의한 고산도 사과식초의 품질비교[13], 자연발효 감식초의 제조과정 중 지표성분 변화 비교분석[14], 시판 과실식초의 발효방법에 따른 이화학적 특성 비교[15] 등의 식초제조 공정에 따른 품질 비교 및 품질 개선에 관한 연구가 진행된 바 있으며, 최근에는 블루베리 농축식초 제조특

성[16], 오미자를 이용한 식초발효 및 품질특성[17], *Acetobacter pasteurianus* A8를 이용한 우리밀(금강밀) 식초 제조[18], *Acetobacter orientalis* MAK88 균주를 이용한 양파식초의 발효 최적화 연구[19], 내산성이 우수한 *Acetobacter pasteurianus* AFY-4 균주를 이용한 다래 식초 초산발효 최적화[20] 등 다양한 원료 및 발효 균주를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 쌀누룩과 밀누룩(이화곡, 진주곡자)의 누룩원료 배합 비율을 달리한 전통 현미 배식초의 이화학적 특성 연구[21], 누룩(상주곡자)첨가량 및 배양 방법에 따른 현미식초의 품질 특성[22] 등이 있으나 본 연구에서 진행하고자 하는 누룩과 입국의 종류에 따른 식초의 품질 특성을 비교한 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 누룩과 입국의 7종류에 따른 식초 제조 후 식초의 특성을 비교하였으며 향후 이를 활용한 식초 제조의 품질지표 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

누룩은 진주곡자, 송학곡자, 산성누룩, 이화곡, 개량누룩 5종을 사용하였고, 입국은 쌀입국과 홍국 등 2종을 사용하였다. 상기 5종의 국은 시장에서 판매하는 제품을 구입하여 사용하였다. 재래누룩(진주곡자, 송학곡자, 산성누룩)의 역가는 300~400sp를 나타내었고, 재래누룩 중 이화곡은 역가가 다소 낮은 200sp로 측정되었다. 개량누룩의 경우는 1,800sp를, 입국의 경우는 역가 50sp를 나타내어 본 연구에 사용된 국은 당화제 또는 국으로서 정상적인 역가를 보였다. 쌀은 국내산을 사용하였다.

2.2.1 식초의 제조

5종의 누룩과 2종의 입국을 이용한 전통발효 방식의 식초는 수돗물을 이용하여 쌀을 백세하고, 8시간 수침 후 1시간 물을 뺀 후 다시 맑은 물이 나올 때까지 불린쌀에 배여 있는 각종 냄새들을 충분히 빼준다. 총 1시간 증자(40분 가열 물주기, 10분 가열, 뜸들이기 10분) 하여, 고두밥을 한 후 20~25℃ 정도로 냉각시켰다. 4kg의 고두밥을 담은 용기에 각 종류별 누룩을 쌀 양의 7.5%, 개량누룩은 1.25%를 넣고 버무린 후, 발효가 충분히 촉진 되도록 20~30분 정도를 충분히 치대어준다. 물 5,800 ml을 넣고 25℃에서 5일간 알코올 발효를 진행하였다. 5일간 골고루 효모가 한쪽으로 쏠리는 것을 방지하고 발

효가 촉진되도록 위아래 골고루 섞어준다. 매일 3회씩 실행한다. 6일~7일 낱은 하루 2회씩 7~8일째에는 하루 1회씩 저어준다. 완성된 원주에 각각의 종초 20%를 접종하여 발효 유리병(Lock&Lock, 한국)에 넣어 28℃에서 초산발효를 30일간 진행하였다. 일반적으로 초산발효 중에는 잡균오염 방지를 위해 가끔 식초상부층을 젖어 주지만 본 연구에서는 초산발효 중에는 식초의 초막을 흐트리지 않고 그대로 방치하여 식초를 제조하였다. 초산발효가 종료된 식초는 숙성을 위해 발효 유리병 상부에 부유하는 맑은 식초만을 분리하여 초산발효가 더 이상 일어나지 않도록 식초를 밀봉하여 15℃에서 6개월간 숙성을 실시하여 실험에 사용하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 총산도

검사 시료 10ml를 정확히 취하여 비이커에 넣고 1% 페놀프탈레인 지시약 2~3방울을 가한다. 0.1% 수산화나트륨 용액으로 엷은 홍색을 나타낼 때까지 적정한 후 다음 식에 따른다.

$$\text{Acetic acid (V/V\%)} = \frac{0.1 \text{N Sodium hydroxide(ml)} \times 0.006 \times f \times 100}{\text{검사시료량(ml)}}$$

2.3.2 pH

안정된 것을 확인한 pH 교정기의 검출부를 시료에 담고 그 안정된 지시값을 확인한 다음 그 값을 읽는다.

2.3.3 유기산 분석

발효 중에 생성되는 발효부산물인 10개의 유기산을 분석하기 위해 시료를 채취하여 0.2µm membran filter로 여과한 후 HPLC(Waters 2489, UV/Visible Detector)로 분석하였다. 컬럼은 TSKgel ODS-100 (4.6mm×250mm× 5µm, JAPAN)를 사용하였다. Column oven의 온도는 35℃로 설정하였고, 이동상은

150mM NaH2PO4 Phosphate buffer pH 2.0을 1.0 ml/min으로 흘려주었다. 분석조건은 Table 1과 같다.

2.3.4 향기성분 분석

발효 중 생성되는 Acetaldehyde류와 Ethyl acetate 등의 에스테르류, 그리고 fusel oil 등 주류의 향기성분을 구성하는 발효부산물은 시료 100ml에 증류수 30ml를 넣고 heating mantle에서 가열한다. 눈금실린더에 증류액 95ml를 취하여 증류수를 넣어 눈금까지 채운 후 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. Agilent 7890B GC System(Agilent 7697A headspace Sampler, Flame Ionization Detector(FID))로, 컬럼은 HP-INNOWAX (30m×0.25mm, 0.5µm)를 사용하였다. 온도는 Injection-200℃, Detection-250℃로 설정하였고, Carrier gas는 N2 gas를 1ml/min으로, H2 gas와 Air는 각각 30ml/min과 300ml/min으로 흘려주었다.

2.3.5 DPPH 라디칼 소거능

시료 0.5ml 에 0.2mM DPPH 용액 2ml를 혼합하고 실온에서 30분간 방치 시킨 후 517nm에서 흡광도를 측정하였으며, 시료 첨가군과 비첨가군의 흡광도 차이를 아래와 같이 계산하여 백분율로 나타내었다.

$$\text{DPPH radical scavenging activity(\%)} = \frac{(1 - \text{시료첨가군흡광도} / \text{시료비첨가군흡광도}) \times 100}{\text{흡광도}}$$

2.3.6 ABTS 라디칼 소거능

시료 20ml에 ABTS 양이온(ABTS+) 용액 980ml를 가하여 실온에서 6분간 방치한 후 734nm에서 흡광도를 측정하였으며, 시료 첨가군과 비첨가군의 흡광도 차이를 아래와 같이 계산하여 백분율로 나타내었다.

$$\text{ABTS+ radical scavenging activity(\%)} = \frac{(1 - \text{시료첨가군흡광도} / \text{시료비첨가군흡광도}) \times 100}{\text{흡광도}}$$

2.3.7 총 폴리페놀

시료는 증류수 10ml를 넣은 시험관에 0.1ml, 0.5ml를 각각 넣고, 부피를 일정하게 하기 위해 시료 0.1ml 넣은 시험관에는 0.9ml를 0.5ml 넣은 시험관에는 0.5ml의 증류수를 넣은 후 각 시험관에 2N Folin-Ciocalteu 시약을 1ml씩 넣은 후 실온에서 3분간 방치, 각 시험관에 10% 탄산나트륨 1ml씩을 넣고 암소에서 1시간 방치한

Table 1. Organic acid analysis conditions

Waters 2489	
Column	TSK-GEL ODS 100V(4.6mm i.d. X 250mm, 5µm, 12nm)
Temperature	35℃
Flow rate	1 ml/min
UV	210, 220 nm
Eluent	150mM NaH2PO4 phosphoric acid
Injection volume	2µl

후 760nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선은 탄닌 산 용액으로 작성하였다.

2.3.8 관능평가

누룩과 입국의 종류를 달리해서 제조한 식초 7종의 기호도 비교를 확인하기 위해 관능평가를 실시하였다. 관능평가는 참여 연구원 및 서울벤처대학원대학교 발효식품·양조학과 석사, 박사과정의 학생으로 양조 전문패널 20명이 참여하였고, 검사에 관하여 충분히 사전 숙지를 시켰다. 또한 평가에 관련된 여러 가지 시료 제품의 종류와 품질 차이에 관하여 설명하고 검사품의 종류와 품질 차이에 관하여 설명하고 제품의 공통적인 용어도 숙지시켰다. 관능평가 기준은 시각적 평가, 후각적 평가, 미각적 평가, 종합 평가 항목으로 5점 척도법(매우 좋다 : 5점, 좋다 : 4점, 보통이다 : 3점, 좋지 않다 : 2점, 매우 좋지 않다 : 1점)에 의해 실시하였으며, 총 관능평가점수는 25점으로 각 관능적 특성 평가점수가 높을수록 품질이 뛰어난 것으로 판단하였다.

2.4 통계처리

주요 향기 성분과 유기산의 실험결과는 SPSS program(Version 12.0, Chicago, USA)를 이용하여

각 실험군의 평균을 구하고, 시료간의 차이 검증은 일원 배치 분산 분석(ANOVA)을 사용하였으며 Duncan's multiple range test에 따라 $p < 0.05$ 수준에서 유의성을 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이화학적 분석

Table 2는 각 국에 의해서 제조된 식초의 총산결과이다. 총산은 알코올 발효 후 산성누룩, 홍국 순으로 높았고, 개량누룩의 pH가 가장 낮게 나타났으나 유의적인 차이는 없는 것으로 나타났다. Lee 등[17]의 연구에서는 전통누룩으로 담금한 경우 pH는 4.32-4.43으로 나타났으며, 입국으로 담금한 경우 전통누룩이나 조효소제를 사용한 경우에 비해 높은 산도를 나타내어 기존 연구결과와 동일하게 나타났다. 이는 일반적으로 입국은 구연산과 내산성 당화효소를 생산하기 때문에 pH를 산성으로 유지하게 하는 것으로 알려져 있다[18,19]. 담금 직후의 총산은 주로 국이나 원료에서 유래되지만, 알코올 발효가 진행되면 효모나 젖산균 등의 미생물 작용으로 생성되기 때문에 시험구간에 사용된 국의 종류와 미생물의

Table 2. pH and total acids(%) of vinegar according to the type of *Nuruk and Ipguk*

Division	Sample	pH	Total acids(%)
Nuruk	Jin Ju	^{ns} 4.39	^{ns} 1.18
	Song Hak	4.65	1.09
	San Seong	4.29	1.32
	Ihwa	4.23	1.11
	Cultured	4.20	0.99
Koji	Rice Koji	4.41	1.19
	Hong Guk	4.25	1.22

^{ns} Not significant

Table 3. Organic acid in vinegar according to the type of *Nuruk and Ipguk* (mg%)

Division	Sample	Oxalic acid	Formic acid	Malic acid	Lactic acid	Succinic acid	Cirtic acid	ΣOrganic acid
Nuruk	Jin Ju	^a 45.3	^e 0.0	^c 58.9	^d 97.8	^b 111.9	^c 30.1	^c 344.0
	Song Hak	^c 28.6	^d 29.4	^c 50.5	^a 201.1	^e 90.2	^c 28.1	^b 427.9
	San Seong	^b 33.1	^c 43.7	^b 71.1	^b 169.3	^b 100.2	^b 51.9	^{ab} 469.3
	Ihwa	^b 33.4	^a 97.1	^c 55.6	^c 135.2	^b 109.3	^e 20.1	^{ab} 450.7
	Cultured	^c 27.8	^b 64.5	^d 40.4	^{bc} 139.1	^b 103.2	^b 64.2	^b 439.2
Koji	Rice Koji	^d 13.4	^c 45.1	^a 90.9	^a 180.2	^b 101.2	^a 89.6	^a 520.4
	Hong Guk	^d 14.5	^b 72.9	^c 51.6	^b 147.8	^a 137.2	^b 51.4	^a 475.4

^{a-e} Values with different superscript within a same column are significantly different at $p(0.05)$ by Duncan's multiple range test.

구성에 따라 총산을 구성하는 유기산과 총산 농도는 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다[17].

3.2 유기산 분석

Table 3은 국 종류별 초산발효 후 초산을 제외한 유기산의 농도를 비교한 것으로 총 9종의 유기산이 검출되었다. 유기산 중 젖산과 호박산이 시험구에 관계없이 높은 농도를 보였는데, 이는 원주에서 이미 젖산과 호박산은 높은 농도를 보여 초산발효 후 식초에 상당부분 전이된 것이고 초산발효를 통해 부가적으로 생성된 유기산도 상당 부분 많다. 유기산은 알코올 발효를 통해서서는 매우 느리게 생성되지만 초산발효시 초산의 두 효소(ethanol dehydrogenase, aldehyde dehydrogenase)에 의해 더 많이 더 빠르게 유기산이 생성된다. 본 연구에서 분석된 유기산의 종류와 농도는 곡물을 이용한 타 연구[20]에서와 대부분 유사한 결과를 보였고, 일부 유기산의 경우 그 농도에 있어 다소 차이를 보이기도 한다. 이는 사용된 원료의 전처리와 초산균 종류 및 초산발효 공정상의 차이에서 나타나는 것으로 판단된다.

3.3 향기 성분 분석

초산발효 후 각 식초의 향기성분을 Table 4에 나타내었다. 에스터류는 알코올 발효 중에 효모가 분비한 알코올류와 산류가 결합하여 생성되는 2차 대사산물이다. 에스터의 경우 총 6개가 검출되었는데, 그중 에틸아세테이트(0.7~7.9 ppm)와 이소아밀아세테이트(1.9~4.0 ppm)가 모든 시험구에서 가장 많이 검출되었다. 그 외 에스터류는 그 농도가 매우 미량으로 검출되었다. Kim 등[21]의 연구에 의하면 가장 많은 종류의 향기성분이 동정된 ester류는 일반적으로 식품에서 양적인 면에서는 함량이 적으나 방향(芳香)을 가지므로 미량 향기성분으로도 중요시되며 주류에서 alcohol류와 aldehyde류 보다 기여도가 큰 것으로 알려져 있다고 하였다. 본 실험에서 국 종류별 식초의 에스터류를 보면, 입국을 이용하여 제조한 식초에서 에스터류가 다른 시험구에 비해 유의적으로 많이 검출되었다($p < .05$). 이는 Lee 등[17]의 연구에서 입국으로 담금한 시료가 총 ester류의 함량이 가장 높은 수준을 나타낸 것과 비슷한 결과를 나타냈다. 고급 알코올류는 효모의 아미노산 대사에 의해 형성된 것으로 본 연구에서는 4종의 고급 알코올류가 검출되었고 각 시험구의 총 고급 알코올 농도는 3.4~7.9 ppm을 보였다. 국 종류

Table 4. Fragrance content of vinegar according to the type of *Nuruk and Ipguk*

Item(ppm)	Nuruk					Koji	
	Jin Ju	Song Hak	San Seong	Ihwa	Cultured	Rice Koji	Hong Guk
Ethyl acetate	^c 3.1	^c 3.3	^b 4.9	^b 4.1	^c 2.8	^a 7.9	^d 0.7
Vinyl acetate	^{ns} 0.2	0.1	0.2	0.0	0.1	0.4	0.3
Isobutyl acetate	^{ns} 0.4	0.3	0.2	0.3	0.4	0.5	0.3
Isoamyl acetate	^a 3.9	^b 2.9	^b 3.1	^a 4.1	^b 3.3	^c 1.9	^a 4.0
Diethyl succinate	^{ns} 0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1
Phenethyl acetate	^{ns} 0.8	0.3	0.3	0.5	0.4	0.5	0.4
Σ Esters	^c 7.7	^c 7.0	^b 8.6	^b 8.6	^c 6.8	^a 10.9	^d 5.4
Isoamyl alcohol	^{ab} 2.4	^b 2.0	^b 1.8	^b 1.8	^{bc} 1.4	^a 3.0	^{bc} 1.3
Isobutanol	^{ns} 0.2	0.1	0.3	0.3	0.1	0.5	0.4
2-Ethylhexanol	^c 2.0	^a 4.1	^b 3.4	^c 1.1	^b 3.6	^a 4.4	^a 4.1
Phenylethanol	^{ns} 0.0	0.1	0.2	0.2	0.1	0.0	0.1
Σ Higher alcohols	^b 12.3	^b 13.2	^b 14.1	^c 11.8	^c 11.9	^a 18.8	^c 11.2
Isobutyric acid	^{ns} 0.1	0.1	0.4	0.2	0.1	0.0	0.2
Isovaleric acid	^c 1.2	^d 0.7	^a 5.4	^c 1.8	^b 3.4	^b 2.8	^d 0.4
Σ Fatty acids	^c 1.3	^c 13.3	^b 14.5	^b 12	^b 12	^a 18.8	^b 11.4
Acetoin	^a 4.0	^c 0.9	^{bc} 1.9	^{bc} 1.7	^b 2.9	^b 2.0	^c 1.1
Benzaldehyde	^c 0.4	^a 2.0	^b 0.7	^b 0.8	^b 1.1	^b 0.9	^a 1.8

^{a-d} Values With different superscript within a same row are significantly different ($p < 0.05$) by Duncan's multiple range test.

^{ns} Not significant

별 식초의 고급 알코올 농도를 보면, 에스터류에서와 같이 입국 시험구에서 유의적으로 가장 높은 농도를 나타내었다. 한편 아세토인은 초산발효중 butyleneglycol로부터 생성되는 성분으로 중국의 산시식초와 스페인 웨리식초에서는 주요 아로마 지표물질로 여긴다. 본 연구에서 분석된 아세토인의 농도는 산시식초와 웨리식초에서 보다는 적게 검출되어 큰 농도 차이를 보였다[22]. 이는 원주와 식초제조공정 및 숙성차이에서 나타나는 현상으로 보인다. 식초의 향기성분은 식초의 품질에 큰 영향을 미치는 성분이지만, 본 연구에서 검출된 향기성분은 식초에서 보통 검출되는 대표적인 성분들로서 각기 다른 원료와 발효공법 및 숙성정도가 상이한 타 연구와의 향기 성분 간의 직접 비교는 어렵다. 다만 본 연구에서 검출된 각 식초간의 향기 성분 특성 차이와 그로 인한 각 식초의 품질평가가 중요한 것으로 판단된다.

3.4 항산화 물질 비교

각 식초의 항산화 성분을 Table 5에 나타내었다. 본 연구에서 항산화 물질 지표로 삼은 성분중에 ABTS+는 67~94%, DPPH는 2.1~4.7%, 그리고 총 폴리페놀은 319~610 mg/100ml를 나타냈다. 폴리페놀은 녹색식물이 광합성을 할 때 생성된 탄수화물의 일부가 변화된 2차대사 화합물로 주로 식물체 내에서 색과 쓴맛, 떫은맛을 나타내는데, 이러한 폴리페놀 화합물은 활성산소에 노출되어 손상되는 DNA의 보호나 세포구성 단백질 및 효소를 보호하는 역할을 하여 항산화능에 크게 기여하는 물질이라고 보고된 바 있다[23]. ABTS+ 와 DPPH는 다양한 천연소재로부터 항산화 물질을 탐색하기 위해 많이 이용되고 있다[24]. ABTS+ 기준으로 보면, 개량누룩을 이용하여 제조한 식초가 유의적으로 높은 수치를 보였고, DPPH의 기준으로 보면, 진주곡자, 개량누룩 그리고

입국을 이용하여 제조한 식초에서 유의적으로 높게 나타났다. 총 폴리페놀 기준으로는 개량누룩을 이용하여 제조한 식초에서 유의적으로 높게 나타났다. 상기 실험결과 각 항산화 물질 지표간 상호 호환성은 보이지 않았지만 대체적으로 개량누룩, 진주곡자와 입국으로 제조한 식초가 항산화 활성이 높게 나타났다. Kim과 Park[25]은 식초의 항산화 활성에 관여하는 주요 물질은 폴리페놀 및 플라보노이드 성분이고 그 양에 비례해서 항산화 활성이 높게 나온다고 보고하였는데, 본 연구 결과 역시 저산도 식초이면서 총 폴리페놀 함량이 많은 화합물이 강한 항산화 활성을 가지고 있다는 기존의 사실과 일치하였다.

3.4 관능검사

국 종류별 각 식초의 관능특징 결과는 Table 6과 같다. 단맛의 경우 입국이 다른 국 종류에 의해서 만들어진 식초보다 높게 나타났으며 그 다음 순으로 진주곡자, 홍국 순으로 나타났다. 신맛의 경우 입국과 송학곡자, 산성누룩이 가장 높은 점수를 받았으나 7종의 다른 국에 대한 유의적인 차이는 없었다. 감칠맛의 경우 개량누룩과 입국이 가장 높게 나타났으나 서로 다른 7종의 국으로 만든 식초간에는 유의적인 차이가 없었다. 향의 경우 홍국과 개량누룩이 가장 높게 나타났으며 그 다음순으로 이화곡, 산성누룩, 송학곡자 순으로 나타났고 유의적인 차이가 나타났다(p<.05). 전반적인 기호도의 경우 개량누룩이 가장 높은 점수를 나타냈으며 서로 다른 국의 종류에 따라 유의적인 차이가 나타났다(p<.05). 이는 개량누룩의 경우 단맛과 신맛, 감칠맛이 다른 국의 종류에 의해서 만들어진 식초에 비해서 다소 높게 나타났으며 이의 영향이 전체적인 기호도에 영향을 주는 것이 아닌가 추측되어진다.

Table 5. ABTS(%), DPPH(%) and Total polyphenol contents of vinegar according to the type of *Nuruk and Ipguk*

Division	Sample	ABTS+(%)	DPPH(%)	Total polyphenol (mg/100ml)
Nuruk	Jin Ju	^{ab} 87.41	^a 4.59	^b 510.27
	Song Hak	^b 73.91	^{ab} 4.19	^b 420.28
	San Seong	^a 89.15	^b 2.97	^c 319.34
	Ihwa	^b 78.10	^b 3.51	^b 527.26
	Cultured	^a 94.12	^a 4.71	^a 645.39
Koji	Rice Koji	^b 78.14	^a 4.61	^a 610.40
	Hong Guk	^b 77.11	^b 2.78	^b 436.19

^{a-c} Values with different superscript within a same column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

Table 6. Sensory characteristics of of vinegar according to the type of *Nuruk* and *Ippguk*

Division	Sample	Sweet Taste	Sour Taste	Umami Taste	Flavor	Overall preference	Total sensory evaluation score
Nuruk	Jin Ju	^a 4.0	^{ns} 4.3	^{ns} 3.3	^b 3.8	^b 3.6	^b 19.0
	Song Hak	^b 3.6	4.7	3.8	^b 3.9	^c 3.2	^b 19.2
	San Seong	^b 3.4	4.7	3.8	^a 4.0	^b 3.9	^{ab} 19.8
	Ihwa	^b 3.1	4.4	3.5	^a 4.1	^a 4.1	^b 19.2
	Cultured	^b 3.2	4.6	3.9	^a 4.2	^a 4.4	^a 20.3
Koji	Rice Koji	^a 4.5	4.7	3.9	^b 3.8	^b 3.8	^a 20.7
	Hong Guk	^b 3.7	4.5	3.7	^a 4.2	^b 3.6	^{ab} 19.7

^{a-c} Values with different superscript within a same column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

4. 결론

본 연구에서는 누룩과 입국의 종류를 달리하여 식초를 제조한 후 품질을 비교하고자 하였다. 측정된 총산은 알코올 발효 후 산성누룩, 홍국 순으로 높았고, 개량누룩의 경우 총산이 가장 낮게 나타났다. pH 변화는 누룩과 입국 모두 4.2~4.7로 차이가 없었다. 유기산을 비교시 총 9종의 유기산이 검출되었으며, 유기산 중 젖산과 호박산이 시험구에 관계없이 높은 농도를 보였다. 식초의 향기 성분을 분석한 결과 에스터의 경우 총 6개가 검출되었는데, 그중 에틸아세테이트(0.7~7.9 ppm)와 이소아밀아세테이트(1.9~4.0 ppm)가 모든 시험구에서 가장 많이 검출되었다. 고급 알코올류는 효모의 아미노산 대사에 의해 형성된 것으로 본 연구에서는 4종의 고급 알코올류가 검출되었고 각 시험구의 총 고급 알코올 농도는 3.4~7.9 ppm을 보였다. 누룩과 입국 종류별 식초의 고급 알코올 농도를 보면, 에스터류에서와 같이 입국 시험구에서 유의적으로 가장 높은 농도를 나타내었다. 각 식초의 향산화 성분 함량 결과 ABTS+ 인 경우, 개량누룩을 이용하여 제조한 식초가 유의적으로 높은 수치를 보였고, DPPH의 경우, 진주곡자, 개량누룩 그리고 입국을 이용하여 제조한 식초에서 유의적으로 높게 나타났다. 총 폴리페놀의 경우 개량누룩을 이용하여 제조한 식초에서 유의적으로 높게 나타났다. 식초의 관능검사 결과 단맛의 경우 입국이 다른 종류에 의해서 만들어진 식초보다 높게 나타났으며 그 다음 순으로 진주곡자, 홍국 순으로 나타났다. 신맛의 경우 입국과 송학곡자, 산성누룩이 가장 높은 점수를 받았으며, 감칠맛의 경우 입국이 가장 높게 나타났다. 향의 경우 홍국이 가장 높게 나타났으며 그 다음순으로 이화곡, 산성누룩, 송학곡자 순으로 나타났고 전반적인 기호도의 경우 개량누룩이 가장 높은 점

수를 나타냈다. 이상의 결과에서 누룩과 입국의 7종류를 달리해서 제조한 식초의 품질 특성 모두 발효식초로서 우수하지만 특히 개량누룩을 사용한 식초는 저산도 식초로서 총 폴리페놀 함량이 많고 DPPH 라디칼 소거 활성 등 항산화 활성이 우수하여 음식의 조미용뿐만 아니라 음료용으로 폭넓게 산업화로 개발한다면 국민건강 향상을 위한 새로운 기능성 식초로서 활용도가 높을 것으로 생각된다.

References

- [1] Y. H. Noh, *Effect of Monascus-fermented grain vinegar on in vitro anti-hyperglycemic enzyme (α -amylase, α -glucosidase) and pancreatic lipase*, Unpublished master's thesis, Sungshin University of Food and Nutrition, Seoul, Korea, pp.1-2, 2020.
- [2] S. R. Yang, *Development of manufacturing method for natural brown rice vinegar with isolated microorganisms from traditional fermentation vinegar*, Unpublished master's thesis, Mokpo University, Department of Food Engineering, Mokpo, Korea, pp.1-3, 2017.
- [3] Casale, M., Abajo, M. J. S., Sáiz, J. M. G., Pizarro, C., Forina, M. "Study of the aging and oxidation processes of vinegar samples from different origins during storage by near-infrared spectroscopy", *Analytica Chimica Acta.*, Vol.5, No.12, pp.360-366, 2006.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.063>
- [4] Horiuchi, J. I., Kanno, T., Kobayashi, M., "Effective onion vinegar production by a two-step fermentation system.", *Journal of bioscience and bioengineering*, Vol.90, No.3, pp.289-293, 2000.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(00\)80083-3](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(00)80083-3)
- [5] Lee SW, Yoon SR, Kim GR, Kyung HK, Jeong YJ, Yeo SH, "Effect of nuruks and crude amylolytic enzymeon

- free amino acid and volatile components of brown rice vinegar prepared by static culture", *Korean J. Food Sci. Technol.*, Vol.43, No.5, pp.570-576, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.9721/KJFST.2011.43.5.570>
- [6] Yu TS, Kim J, Kim HS, Hyun JS, Ha HP, Park MG, "Bibliographical study on microorganism of traditional Korean Nuruk (since 1945)", *J Korean Soc Food Sci Nutr.*, Vol.27, No.4, pp.789-799, 1998.
- [7] Kim CJ, Kim KC, Kim DY, Oh MJ, Lee SK, Lee SO, Chung ST, Chung JH, 1990. Fermentation technology, Sunjinmunwhasa, Seoul, Korea. pp. 79-103,1990.
- [8] Lee TS and Choi JY, "Volatile flavor components in mash of takju prepared by using Aspergillus kawachii nuruks", *Korean J. Food Sci. Technol.*, Vol.37, No.6, pp. 944-950, 2005.
- [9] Park CW, Jung SY, Park EJ, Yeo SH and Jung YJ, "Quality characteristics of rice makgeolli prepared by mashing types", *Korean J. Food Sci. Technol.*, Vol.44 No.2, pp.207-215, 2012.
DOI: <https://doi.org/10.9721/KJFST.2012.44.2.207>
- [10] Han EH, Lee TS, Noh BS, Lee DS, "Volatile flavor components in mash of Takju prepared by using different Nuruks", *Korean J Food Sci Technol.*, Vol.29, No.3, pp.563-570, 1997.
- [11] Kim DW, Kim DH, Kim JK, Yeo SW, Choi HS., "Comparison of volatile compounds in Maclura tricuspidata fruit vinegar and commercial vinegars", *Korean J. Food Preserv.*, Vol.27, No.1, pp.85-97, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.11002/kifp.2020.27.1.85>
- [12] Sim EA., *A Study on Fermentation Characteristics, Functionality and Storage Conditions of Natural Fermented Brown Rice Vinegar*, Unpublished master's thesis, Jeonbuk National University, Department of Food Science and Technology, Jeonbuk, Korea, pp.1-3, 2020.
- [13] Sung NH, Wo SM, Kwon JH, Yeo SH, Jung YJ, "Quality Characteristics of High Acidity Apple Vinegar Manufactured Using Two Stage Fermentation", *J Korean Soc Food Sci Nutr.*, Vol.43, No.6, pp.877-883, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.3746/jkfn.2014.43.6.877>
- [14] Lee SH, Kim JC, "A Comparative Analysis for Main Components Change during Natural Fermentation of Persimmon Vinegar", *J Korean Soc Food Sci Nutr.*, Vol.38, No.3, pp.372-376, 2009.
- [15] Kim KH, Kim SM, Kim SM, Kim DY, Cho DJ, "Physicochemical Properties of Commercial Fruit Vinegars with Different Fermentation Methods", *J Korean Soc Food Sci Nutr.*, Vol.42, No.5, pp.736-742, 2013.
- [16] Jang SW, *Functional Properties & Characteristics of Blueberry Vinegar Manufactured by Applying Balsamic Vinegar Recipe*, Unpublished master's thesis, Jeonbuk University, Department of Food Science and Technology, Jeonbuk, Korea, pp.1, 2018.
- [17] Mo HW, Jung YH, Jung JS, Choi KH, Choi SW, Park CS, "Quality Characteristics of Vinegar Fermented Using Omija (*Schizandra chinensis* Baillon)", *Korean J. Food & Nutr.*, Vol.42, No.3, pp.441-449, 2013.
DOI: <https://doi.org/10.3746/jkfn.2013.42.3.441>
- [18] Cho KM, Sin JH, Seo WT, "Production of Korean Domestic Wheat (keumkangmil) Vinegar with *Acetobacter pasteurianus* A8", *Korean J. Food Sci. Technol.*, Vol.45, No.2, pp.252-256, 2013.
DOI: <http://doi.org/10.9721/KJFST.2013.45.2.252>
- [19] Lee JA, Lee SH, Park YS, "Optimization of Fermentation Condition for Onion Vinegar Using *Acetobacter orientalis* MAK88", *Food Engineering Progress*, Vol.21, No.4, pp.403-408, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.13050/foodengprog.2017.21.4.403>
- [20] Qui W, Wanf C, Cao X, Zhao G, Wang C, "Flavor Analysis of Chinese Cereal Vinegar", *IERI Procedia*, Vol.5, pp.332-338, 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ieri.2013.11.112>
- [21] Lee HY, Go YJ, Park JS, An MS, , "Optimization of Acetic Acid Fermentation of Hardy Kiwi Vinegar using Low-pH Tolerant *Acetobacter pasteurianus* AFY-4", *J East Asian Soc Diet Life*, Vol.28, No.2, pp.136-144, 2018.
DOI: <http://doi.org/10.17495/easdl.2018.4.28.2.136>
- [22] Park EM, *Physicochemical Properties of Traditional Brown Rice Pear Vinegar according to Different Sources of Koji*, Unpublished master's thesis, Hankyong National University, Department of Nutrition and Culinary Science, Ansong, Korea, pp.2, 2015.
- [23] Lee SW, Yoon SR, Kim GR, Kyung HK, "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.*, Vol.43, No.5, pp.570-576, 2011.
- [24] Park OK, "Quality Comparison of Natural Fermented Vinegars Manufactured with Different Raw Materials", *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, Vol.7, No.1, pp.46-54, 2018.
DOI: <http://doi.org/10.3746/jkfn.2018.47.1.046>
- [25] Kim MJ, Park E, "Feature analysis of different in vitro antioxidant capacity assays and their application to fruit and vegetable samples", *J Korean Soc Food Sci Nutr.*, Vol.40, No.7, pp.1053-1062, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.3746/jkfn.2011.40.7.1053>

홍 정 의(Jeong-Eui Hong)

[정회원]



- 2018년 2월 : 서울벤처대학원대학교 융합산업학과(발효식품 양조학 전공) 석사
- 2019년 3월 ~ 현재 : 서울벤처대학원대학교 발효식품 양조학 박사 과정 재학

- 2015년 3월 ~ 현재 : 농업회사법인 주식회사 예진 대표
- 2015년 3월 ~ 현재 : (사) 한국 주류 안전협회 감사

<관심분야>

전통주개발, 발효식품학, 와인개발

정 철(Chul Cheong)

[정회원]



- 1996년 2월 : 독일 뮌헨공대 식품
- 2002년 2월 : 독일 베를린공대 생물공학과 (이학박사)
- 2006년 2월 ~ 현재 : 서울벤처대학원대학교 융합산업학과 교수
- 2010년 3월 ~ 현재 : 한국식품연구원 주류품질인증 심사위원

- 2015년 2월 ~ 현재 : 한국식품과학회 양조분과위원회 위원장

<관심분야>

양조학, 발효식품학

손 은 심(Eun-Shim Son)

[정회원]



- 1996년 2월 : 이화여자대학교 식품영양학과 졸업(이학사)
- 1999년 2월 : 이화여자대학교 식품영양학과 (이학석사)
- 2011년 2월 : 수원대학교 식품영양학과 (이학박사)

- 2006년 1월 ~ 2019년 12월 : 안산대학교 식품영양학과 겸임교수
- 2019년 8월 ~ 2020년 5월 : 네이처센스농업법인 연구소장
- 2020년 6월 ~ 현재 : (주)비엔에프솔루션 식품사업부 본부장

<관심분야>

식품개발, 발효식품학, 관능검사