

숙성기간에 따른 감식초의 휘발성 성분 변화

정우철¹ · 백형희^{1,*} · 신동화²

¹단국대학교 식품공학과, ²전북대학교 식품공학과

Changes in volatile compounds of persimmon vinegar during aging

Woo-Cheol Chung¹, Hyung-Hee Baek^{1,*}, and Dong-Hwa Shin²

¹Department of Food Engineering, Dankook University

²Department of Food Science and Technology, Chonbuk National University

Abstract To investigate the changes in volatile compounds of persimmon vinegar (PV) during aging, PVs aged for 3-25 years were analyzed using solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. In total, 90 volatile compounds were identified, and acids and esters were the most abundant, followed by ketones and alcohols. The concentration of acetic acid ranged from 8,925.0 to 26,132.3 ng/mL, depending on the aging period. Ethyl acetate concentration ranged from 32.5 to 50,681.7 ng/mL and ethanol was present only in PV aged for 3 years (PV-3). The volatile compound content was the highest in PV-3. The volatile profiles of PV aged for 22 years (PV-22) and 25 years (PV-25) were considerably similar. Acids were the most predominant in PV-15, PV-22, and PV-25, whereas esters were abundant in PV-3. The contents of acids, alcohols, and esters decreased, while the aldehyde and ketone content increased with aging.

Keywords: persimmon, vinegar, flavor, volatile compound, aging

서 론

식초는 당과 아미노산 뿐 아니라 소량의 휘발성 및 비휘발성 유기산을 함유하여 독특한 방향과 신맛을 가진 대표적인 발효식품이다(Jeong과 Lee, 2000). 식초는 발효 조미료로서 여러나라에서 산미료로 널리 사용되고 있으며, 우리나라는 다양한 종류의 식초를 조미료 뿐아니라 건강식품 등으로 다양하게 이용하고 있다(Moon 등, 1997; Jeong 등, 1998). 1990년대부터는 과실을 원료로 한 발효식초에 대한 소비자의 선호도가 높아졌는데, 발효식초는 합성식초에 비해 산도는 낮으나 풍부한 맛과 영양분을 가지고 있으며, 동맥경화, 고혈압 등의 성인병 예방 효과와 콜레스테롤 저하, 체지방 감소, 항비만효과 및 피로회복 등의 생리활성이 보고되고 있다(Vogel 등, 2000; Kwon 등, 2000; Park 등, 2016; Son 등, 2017).

식초는 원료, 발효, 숙성 방법에 따라 초산 이외에 산, 알데하이드, 알코올, 케톤 및 에스터 화합물이 상호 복합적으로 작용하여 특유의 향미를 형성한다(Yoon 등, 2010). 발효 과정 중 생성되는 주요 휘발성 성분으로는 acetic acid와 ethyl acetate 등이 있으며, phenylethyl alcohol, phenylethyl acetate 및 isoamyl acetate 등도 식초 특유의 풍미에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Choi 등, 2018).

감식초는 감을 초산발효한 것으로 1996년에는 이를 이용한 음료가 개발되어 판매되기도 하였으며 최근에는 조미식품 뿐아니라 음료류(음료베이스)로도 제조되어 유통되고 있다(Korea Agro-Fisheries & Food Trade Corporation, 2017). 감식초의 휘발성 성분에 대한 연구로 Yoon 등(1998)과 Kim 등(2010)은 감식초를 포함한 시판 식초의 휘발성 성분을 분석하였는데, 이 중 감식초에는 다른 식초에 비해 다양한 알코올류와 propanoic acid가 존재하였다. Seo 등(2001)은 감식초의 주요 휘발성 성분은 acetic acid, ethyl acetate, acetoin, ethanol 및 phenylethyl alcohol이라고 보고하였다. Lu 등(2008)은 숙성 온도를 달리한 감식초의 휘발성 성분을 solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS)로 분석하였는데, 30-35°C에서 숙성한 감식초는 4°C에서 숙성한 것에 비해 탄화수소류와 알코올류 함량이 많은 반면 산류, 알데하이드류, 케톤류와 페놀류 함량은 적었으며, 관능검사에서는 4°C에서 숙성한 감식초가 우수하였다고 보고하였다.

감식초와 유사하게 과일을 이용한 과일식초로서 프랑스, 스페인 등 와인의 주요 산지에서 만들어진 포도 식초와 북이탈리아 모데나 지방에서 만들어진 발사믹 식초는 오랜 시간 숙성하여 맛과 향이 독특한 특징을 지니고 있다(Kim, 2009). Marrufo-Curtido 등(2012)은 숙성 기간에 따른 발사믹 식초의 휘발성 성분 변화를 비교하고자 stir bar sorptive extraction-gas chromatography-mass spectrometry (SBSE-GC-MS)로 분석하였는데, 25년 이상 장기 숙성한 발사믹 식초가 12년 이상 숙성한 것과 비교하여 linalool, nerol 및 geraniol과 같은 테르펜류가 유의적으로 증가하였으며, 숙성 정도를 결정짓는 주요한 화합물이라고 하였다.

이와 같이 가공 및 발효 조건에 따른 감식초의 휘발성 성분과 관능 특성에 대한 연구는 활발히 이루어지고 있는 반면 숙성 기간에 따른 감식초의 휘발성 성분 변화 연구는 매우 미비한 실정

*Corresponding author: Hyung-Hee Baek, Department of Food Engineering, Dankook University, Cheonan, Chungnam 31116, Korea
Tel: +82-41-550-3565
Fax: +82-41-559-7868
E-mail: baek@dankook.ac.kr
Received September 16, 2019; revised October 7, 2019;
accepted October 12, 2019

이다. 특히 20년 이상 장기 숙성한 감식초의 향 특성에 대한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 장기 숙성에 따른 감식초의 휘발성 성분 변화를 밝히고자 감식초의 휘발성 성분을 SPME-GC-MS로 비교 분석하였다.

재료 및 방법

재료

감식초 제조용 감은 전북 정읍시 산외면에서 생산되는 먹시감을 매년 10-11월에 수확하여 홍시가 되기 전에 식초발효용 시료로 사용하였다. 모든 분석용 시료는 (영)금계식품(Jeongeup, Korea)에서 생산하고 기간별로 장기 숙성한 감식초를 사용하였다.

감식초의 제조

수확한 감을 스테인리스탱크에서 10-20일 간 저장한 후 쌀로 빻은 전통주를 감이 젖을 정도로 살포한 후 감 표면에 전통누룩(혹은 붉은 것)을 뿌리고 상온에서 6개월간 저장하였다. 감에서 용출된 액에 감이 가라앉으면 착즙하고, 착즙한 액에 이전 발효한 종초(5% 정도)를 넣고 5-6개월간 상온에서 알코올발효와 초산발효를 하였다. 발효가 끝난 발효액은 스테인리스 통에서 각각 3, 15, 22 그리고 25년간 상온 저장하였다. 숙성기간 별 감식초 시료는 유리병에 담아 단국대학교 향미화학실험실로 운반하여 분석 전까지 4°C 냉장고에 보관하였다.

Solid phase microextraction (SPME)

감식초의 휘발성 성분을 추출하기 위하여 SPME를 이용하였다. SPME (Supelco CO., Bellefonte, PA, USA)는 SPME fiber와 SPME 거치대로 구성되어 있으며 SPME fiber는 50/30 μm divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS)을 사용하였다. 감식초 12 mL을 20 mL 헤드스페이스 바이알에 넣고 테플론 캡으로 밀봉하였다. 정량을 위한 내부표준물질로 3-heptanol 16.24 μg을 사용하였다. 40°C에서 30분간 방치하여 평형상태에 도달시킨 후, SPME fiber를 1 cm 노출시켜 30분 동안 시료의 휘발성 성분을 fiber에 흡착시켰다. 흡착시킨 fiber는 GC (Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)의 주입구(200°C)에서 액체질소를 사용하여 cryogenic focusing을 진행하면서 10분간 탈착시켰다. 추출은 3 반복으로 실시하였다.

Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

감식초의 휘발성 성분은 Agilent 7890B GC/Agilent 5977A mass selective detector (MSD) (Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)를 사용하여 분석하였다. GC 컬럼은 DB-WAX (60 m×0.25 mm×0.25 μm; J&W Scientific, Folsom, CA, USA)를 사용하였고 오븐 온도는 40°C에서 5분간 유지 후 5°C/분의 속도로 200°C까지 올린 다음 200°C에서 20분간 유지하였다. 주입구 및 검출기 온도는 200°C 및 250°C로 하였으며 운반기체(He)의 유속은 1.0 mL/분으로 하였다. 이온화전압은 70 eV, 그리고 분석할 분자량의 범위(m/z)는 33-350으로 하여 분석하였다.

휘발성 성분의 동정 및 정량

휘발성 성분의 동정은 머무름 지수(retention index, RI)와 Wiley mass spectral database 9th with NIST08 (Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)를 이용하였다. 또한 문헌상의 머무름 지수와 스펙트럼을 비교하여 휘발성 성분을 확인하였다. 휘발성 성분의 농도는 추출 시 내부표준물질로 사용한 3-heptanol의 피크 면적 대

비 동정된 휘발성 성분의 피크 면적을 피크 면적비(peak area ratio)로 하여 다음 식에 의해 정량 하였다. 이때 피크 면적비와 중량비의 상관계수(response factor)는 1이라고 가정하였다.

$$\text{농도}(\text{ng/mL}) = \frac{\text{피크 면적비} \times 3\text{-heptanol의 양}(\mu\text{g}) \times 1,000 \text{ ng}/\mu\text{g}}{\text{시료의 양}(\text{mL})}$$

통계분석

본 실험에서 얻어진 결과는 SPSS 20 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 평균±표준편차로 나타내었으며 군간의 유의성은 일원배치분산분석 한 뒤 p<0.05 수준에서 던컨의 다중검정을 이용하여 사후검정 하였다.

결과 및 고찰

감식초의 휘발성 성분

감식초의 휘발성 성분을 동정하기 위하여 3, 15, 22 및 25년 숙성한 감식초의 휘발성 성분을 SPME를 이용하여 추출하고, GC-MS로 분석하였다(Fig. 1, Table 1). 총 90종의 휘발성 성분이 감식초에서 동정되었으며 휘발성 성분의 종류와 함량은 숙성기간에 따라 차이가 있었지만 22년 숙성한 감식초(PV-22)와 25년 숙성한 감식초(PV-25)는 매우 유사하였다. 전반적으로 감식초의 휘발성 성분은 산류와 에스테르류의 함량이 높았으며 그 다음으로 케톤류와 알코올류의 함량이 높았다.

숙성기간 별 감식초에서 공통적으로 동정된 휘발성 성분은 산류는 acetic acid (no. 1), propanoic acid (no. 2), 2-methyl propanoic acid (no. 3), butanoic acid (no. 4), 3-methyl propanoic acid (no. 5), hexanoic acid (no. 7)와 octanoic acid (no. 9)였으며, 이 중 acetic acid는 식초의 주된 휘발성 성분으로 숙성기간에 따라 8,925.0-26,132.3 ng/mL 범위로 존재하였다. 알코올류는 2-butanol (no. 13), 2-methyl-1-propanol (no. 15), 2-methyl-1-butanol (no. 16), isoamyl alcohol (no. 17), 2,3-butanediol (no. 19), 1,3-butanediol (no. 22)과 2-phenylethanol (no. 23)이 공통적으로 동정되었다. 이 중 2-butanol은 590.8-1,377.1 ng/mL, isoamyl alcohol은 35.5-949.4 ng/mL 그리고 2-phenylethanol은 150.7-726.3 ng/mL 범위로 존재하였다.

에스테르류는 methyl acetate (no. 31), ethyl acetate (no. 32), 1-methylpropyl acetate (no. 38), 2-methylpropyl acetate (no. 39), ethyl butanoate (no. 40), isoamyl acetate (no. 47), 1-methylpropyl butanoate (no. 48), 3-methylbutyl propanoate (no. 51), ethyl hexanoate (no. 52), methylbutyl butanoate (no. 53), 3-oxo-2-butyl acetate (no. 58), octyl acetate (no. 59), methyl octanoate (no. 60), 1,3-propylene diacetate (no. 63)와 2-phenylethyl acetate (no. 65)가 공통적으로 동정되었으며, 이 중 ethyl acetate는 32.5-50,681.7 ng/mL, 1-methylpropyl acetate는 1,122.3-3,347.5 ng/mL 그리고 isoamyl acetate는 484.5-4,980.3 ng/mL 범위로 존재하였다.

케톤류에서는 2-butanone (no. 77)과 acetoin (no. 80)이 공통적으로 동정되었으며, 각각 1,554.9-4,547.3 ng/mL과 629.8-1,762.0 ng/mL 범위로 존재하였다. 알데하이드류는 acetaldehyde (no. 24), benzaldehyde (no. 29)와 2-hydroxybenzaldehyde (no. 30)가 공통적으로 존재하였다. 퓨란류는 tetrahydrofuran (no. 67), furfural (no. 68)과 5-methylfurfural (no. 69)이 공통적으로 존재하였다.

3년 숙성한 감식초(PV-3)에서는 총 63종(에스테르류 26종, 알코올류 11종, 산류 10종, 탄화수소류 4종, 알데하이드류 3종, 케톤류 3종, 퓨란류 3종, 페놀류 2종, 기타화합물 1종)의 휘발성 성분

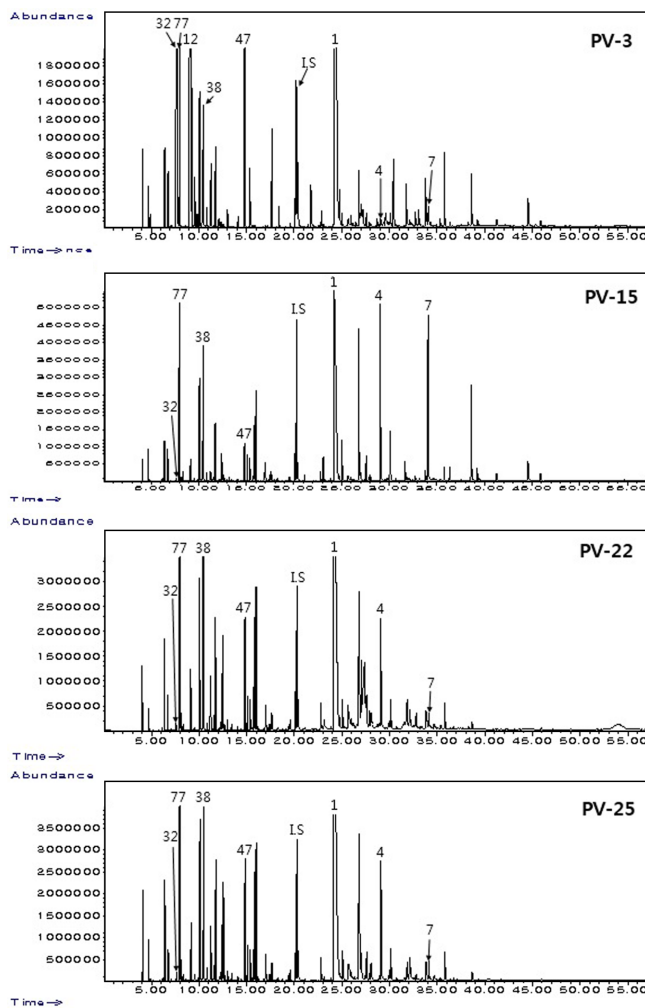


Fig. 1. Total ion chromatograms of volatile compounds in persimmon vinegars with different aging period using SPME method. PV-3: persimmon vinegar aged for 3 years; PV-15: persimmon vinegar aged for 15 years; PV-22: persimmon vinegar aged for 22 years; PV-25: persimmon vinegar aged for 25 years. 1: acetic acid, 4: butanoic acid, 7: hexanoic acid, 12: ethanol, 32: ethyl acetate, 38: 1-methylpropyl acetate, 47: isoamyl acetate, 77: 2-butanone. I.S: internal standard.

이 동정되었으며, 그 중 가장 함량이 높았던 그룹은 에스테르류(64,145.1 ng/mL)였고 그 다음으로 산류(28,097.6 ng/mL)와 알코올류(13,993.8 ng/mL) 순이었다. 개별 화합물로는 ethyl acetate (50,681.7 ng/mL)의 함량이 가장 높았고, 그 다음으로 acetic acid (26,132.3 ng/mL), ethanol (9,578.5 ng/mL)과 isoamyl acetate (4,980.3 ng/mL) 순이었다.

15년 숙성한 감식초(PV-15)에서는 총 73종(에스테르류 24종, 산류 11종, 알코올류 8종, 알데하이드류 7종, 탄화수소류 6종, 케톤류 5종, 퓨란류 3종, 페놀류 3종, 기타화합물 6종)의 휘발성 성분이 동정되었으며, 산류(16,427.0 ng/mL), 에스테르류(3,572.0 ng/mL)와 케톤류(3,300.1 ng/mL) 순으로 함량이 높았다. 개별 화합물로는 acetic acid (8,925.0 ng/mL)의 함량이 가장 높았고, 그 다음으로 butanoic acid (1,938.7 ng/mL), hexanoic acid (1,838.8 ng/mL)와 2-butanone (1,554.9 ng/mL) 순이었다.

22년 숙성한 감식초(PV-22)에서는 총 72종(에스테르류 24종, 산류 10종, 알코올류 8종, 알데하이드류 7종, 탄화수소류 5종, 케톤

류 5종, 퓨란류 3종, 페놀류 3종, 기타화합물 7종)의 휘발성 성분이 동정되었으며 가장 함량이 높았던 그룹은 산류(16,881.1 ng/mL)였고 그 다음으로 에스테르류(8,562.5 ng/mL)와 케톤류(6,872.9 ng/mL) 순이었다. 개별 화합물로는 acetic acid (13,581.4 ng/mL)의 함량이 가장 높았고, 그 다음으로 2-butanone (4,258.3 ng/mL), 1-methylpropyl acetate (3,137.5 ng/mL)와 benzaldehyde (1,676.7 ng/mL) 순이었다.

25년 숙성한 감식초(PV-25)에서는 총 72종(에스테르류 24종, 산류 10종, 알코올류 8종, 알데하이드류 7종, 탄화수소류 5종, 케톤류 5종, 퓨란류 3종, 페놀류 3종, 기타화합물 7종)의 휘발성 성분이 동정되었으며 가장 함량이 높았던 그룹은 산류(17,815.5 ng/mL)였고 그 다음으로 에스테르류(8,974.2 ng/mL)와 케톤류(7,388.9 ng/mL) 순이었다. 개별 화합물로는 acetic acid (13,981.5 ng/mL)의 함량이 가장 높았고, 그 다음으로 2-butanone (4,547.3 ng/mL)과 1-methylpropyl acetate (3,347.5 ng/mL)와 benzaldehyde (1,815.4 ng/mL) 순이었다.

숙성 기간에 따른 감식초의 휘발성 성분 비교

총 휘발성 성분의 함량은 PV-3이 가장 높았으며, 그 다음으로 PV-25, PV-22와 PV-15 순이었지만 PV-22와 PV-25는 통계적으로 유의적인 차이를 보이지 않았다(Table 1, Fig. 2). 산류의 경우 PV-3에서 함량이 가장 높았으며(28,097.6 ng/mL), PV-15, PV-22와 PV-25는 각각 16,427.0, 16,881.1과 17,815.5 ng/mL으로 함량에 큰 차이가 없었다(Table 1, Fig. 3A). 산류의 대부분은 acetic acid로 PV-3에서 가장 함량이 높았으며(26,132.3 ng/mL), PV-15에서 가장 낮았다(8,925.0 ng/mL). 그 외에도 많은 산류가 동정되었는데 숙성기간이 증가할수록 산류의 종류는 감소하는 경향을 보여주었다. Propanoic acid와 butanoic acid는 숙성기간이 증가할수록 함량이 증가하는 경향을 보였는데, propanoic acid의 경우 PV-3에서 115.2 ng/mL이었으나, PV-15가 550.8 ng/mL, PV-22가 951.7 ng/mL, PV-25가 1,167.4 ng/mL이었으며, butanoic acid는 PV-3이 210.6 ng/mL이었으나, PV-15가 1,938.7 ng/mL, PV-22가 1,286.1 ng/mL, PV-25가 1,401.7 ng/mL이었다. Hexanoic acid, heptanoic acid와 octanoic acid는 PV-15에서 증가하였지만 PV-22와 PV-25에서는 다시 크게 감소하였다. Acetic acid는 식초의 주된 휘발성 성분으로 ethanol의 초산발효에 의해 생성되는데(Tesfaye 등, 2002), 전통적인 방법으로 제조한 발사믹 식초는 숙성이 진행될수록 acetic acid와 ethanol의 함량이 감소하였으며, 18-22년 숙성된 발사믹 식초에서 가장 함량이 낮았다고 알려져 있다(Verzelloni 등, 2010). Propanoic acid는 식초의 발효과정 중 주로 *Lactobacillus sanfrancisco*에 의해 생성되는데, 특히 재래식으로 제조한 감식초에서 다량 생성되는 것으로 알려져 있다(Park 등, 2008). 2-Methylpropanoic acid와 3-methylbutanoic acid는 치즈향을 나타내며 높은 농도로 존재시 식초에서 이취 성분으로 작용할 수도 있다고 알려져 있는데(Callejon 등, 2008), 이들 화합물은 PV-3에서 가장 함량이 낮았다.

알코올류를 살펴보면, PV-3에서 알코올류의 함량이 가장 높았으며 PV-15에서 가장 낮았다(Table 1, Fig. 3B). 특히 ethanol (no. 12)은 PV-3에서만 높은 함량으로 존재하였고(9,578.5 ng/mL), 다른 감식초에서는 검출되지 않았다. PV-3에서만 ethanol이 검출된 이유는 감식초 발효는 알코올 발효와 초산발효를 병행하는 병행 발효를 거치게 되는데(Lee 등, 2018), PV-3에서 초산발효가 종료되지 않았기 때문으로 생각된다. 이 외에도 2-butanol, isoamyl alcohol, 2,3-butanediol과 2-phenylethanol의 함량이 높았는데, 2-butanol을 제외하고는 PV-3에서 함량이 가장 높았다. 2-Butanol은

Table 1. Volatile compounds identified from persimmon vinegars with different aging period

No	RI ¹⁾	Compound name	Sig ²⁾	Concentration (ng/mL) ³⁾				Identification
				PV-3	PV-15	PV-22	PV-25	
Acid								
1	1415	acetic acid	**	26,132.3±1,771.8 ^C	8,925.0±733.0 ^A	13,581.4±1,445.7 ^B	13,981.5±901.5 ^B	MS ⁵⁾ , RI ⁷⁾
2	1519	propanoic acid	**	115.2±1.6 ^A	550.8±11.4 ^B	951.7±246.0 ^C	1,167.4±60.7 ^C	MS, RI
3	1553	2-methyl propanoic acid	**	175.7±9.5 ^A	283.4±20.5 ^B	255.3±63.3 ^{AB}	408.3±23.8 ^C	MS, RI
4	1615	butanoic acid	**	210.6±6.1 ^A	1,938.7±83.8 ^C	1,286.1±129.6 ^B	1,401.7±88.6 ^B	MS, RI
5	1660	3-methyl butanoic acid	**	221.1±22.8 ^A	698.3±24.7 ^C	491.4±92.0 ^B	472.4±20.5 ^B	MS, RI
6	1729	pentanoic acid	**	nd ⁶⁾	189.8±15.3 ^B	tr ⁴⁾	22.1±0.4 ^A	MS, RI
7	1839	hexanoic acid	**	252.5±96.4 ^A	1,838.8±232.3 ^B	225.2±61.6 ^A	262.0±41.6 ^A	MS, RI
8	1948	heptanoic acid	**	38.4±10.7 ^A	168.6±30.1 ^B	tr	tr	MS, RI
9	2054	octanoic acid	**	468.2±210.4 ^B	1,369.4±198.6 ^C	89.9±17.3 ^A	100.2±15.3 ^A	MS, RI
10	2161	nonanoic acid	**	71.5±45.2	103.5±4.5	nd	nd	MS, RI
11	>2200	decanoic acid	**	412.1±192.7	360.8±62.8	tr	tr	MS, RI
		Subtotal	**	28,097.6±1,798.0 ^B	16,427.0±802.5 ^A	16,881.1±1,477.9 ^A	17,815.5±909.5 ^A	
Alcohol								
12	944	ethanol	**	9,578.5±812.7	nd	nd	nd	MS, RI
13	1034	2-butanol	**	920.9±72.3 ^B	590.8±16.5 ^A	1,221.6±10.7 ^C	1,377.1±50.0 ^D	MS, RI
14	1047	1-propanol	**	159.9±23.9	nd	nd	nd	MS, RI
15	1099	2-methyl-1-propanol	**	140.3±12.4 ^C	19.8±2.2 ^A	43.4±6.3 ^B	12.7±0.6 ^A	MS, RI
16	1187	2-methyl-1-butanol	**	387.0±77.8 ^B	84.0±4.9 ^A	135.4±8.0 ^A	151.0±11.2 ^A	MS, RI
17	1188	isoamyl alcohol	**	949.4±162.8 ^B	35.5±4.0 ^A	128.5±4.0 ^A	140.1±5.2 ^A	MS, RI
18	1476	2-ethyl-1-hexanol	**	54.7±16.1	nd	nd	nd	MS, RI
19	1530	2,3-butanediol	**	490.8±38.6 ^B	172.0±48.0 ^A	417.4±134.3 ^B	465.6±36.8 ^B	MS, RI
20	1538	2,6-dimethyl-4-heptanol	**	496.5±12.4	nd	nd	nd	MS, RI
21	1545	2-methyl-1,4-benzenediol	**	nd	21.9±6.4 ^A	86.9±18.2 ^B	58.9±18.2 ^{AB}	MS, RI
22	1566	1,3-butanediol	**	89.4±10.6 ^{AB}	57.7±24.3 ^A	171.4±28.0 ^C	123.9±6.9 ^B	MS, RI
23	1919	2-phenylethanol	**	726.3±136.4 ^B	150.7±20.2 ^A	274.7±39.3 ^A	306.3±61.0 ^A	MS, RI
		Subtotal	**	13,993.8±848.3 ^C	1,132.4±60.5 ^A	2,479.4±144.7 ^B	2,635.5±90.0 ^B	
Aldehyde								
24	706	acetaldehyde	**	127.3±1.4 ^C	14.1±0.4 ^A	15.8±1.3 ^A	21.0±2.9 ^B	MS, RI
25	809	2-methylpropanal	**	nd	7.3±1.5	7.2±0.2	9.0±0.7	MS, RI
26	904	2-methylbutanal	**	nd	37.3±0.7 ^B	33.2±1.1 ^A	38.5±1.5 ^B	MS, RI
27	909	3-methylbutanal	**	nd	86.9±1.9 ^C	57.8±3.1 ^A	66.1±1.3 ^B	MS, RI
28	1044	2-butenal	**	nd	28.2±0.2 ^A	44.7±6.6 ^B	49.7±1.0 ^B	MS, RI
29	1521	benzaldehyde	**	400.8±134.0 ^A	1,386.8±127.1 ^B	1,676.7±226.4 ^B	1,815.4±216.3 ^B	MS, RI
30	1685	2-hydroxybenzaldehyde	**	44.5±14.1	47.5±4.8	38.3±9.0	40.8±11.2	MS, RI
		Subtotal	**	572.6±134.7 ^A	1,608.1±127.2 ^B	1,873.7±226.7 ^B	2,040.5±216.6 ^B	

PV-25에서 가장 함량이 높았으며(1,377.1 ng/mL), PV-15에서 가장 낮았다(590.8 ng/mL). 2-Butanol은 pyruvate로부터 미생물 대사에 의해 생성된 acetoin이 환원되어 2,3-butanediol이 되고, 2-butanone을 거쳐 hydrogenation 되어 최종생성된다(Axelsson, 2004; Ghiaci 등, 2014). Isoamyl alcohol과 2-phenylethanol은 모두 PV-3에서 가장 함량이 높았다. Isoamyl alcohol과 2-phenylethanol은 퓨젤유로서 알코올 발효 중 원료에 함유되어 있는 아미노산이 미생물 대사에 의해 아미노기와 카복실기가 제거 되어 생성된다. 퓨젤유는 높은 농도로 존재 시 향미가 나빠지고 숙취의 원인이 되기도 하지만 소량 존재할 경우 맛과 향을 높이는 역할을 한다(In 등, 1995).

초산발효에서 퓨젤유는 미생물에 의해 산화되어 감소하는데, 각 퓨젤유가 감소하는 정도는 초기 알코올 발효에서 생성된 퓨젤유의 양에 비례한다(Callejon 등, 2009; Ubeda 등, 2011). 이 외에도 1-propanol (no. 14), 2-methyl-1-propanol과 2-methyl-1-butanol

같은 퓨젤유가 검출되었는데, 이들은 모두 PV-3에서 가장 함량이 높았다.

에스테르류를 살펴보면, PV-3에서 에스테르류의 함량이 가장 높았으며 PV-15에서 가장 낮았다(Table 1, Fig. 3C). 에스테르류 중에서 ethyl acetate, methyl acetate, 1-methylpropyl acetate와 isoamyl acetate의 함량이 높았는데 특히 ethyl acetate는 PV-3에서 에스테르류의 대부분을 차지하여 50,681.7 ng/mL 존재하였으나 PV-15, PV-22와 PV-25에서는 급격히 감소하여 각각 32.5, 69.8과 78.1 ng/mL 존재하였다. Ethyl acetate는 ethanol과 acetic acid의 에스테르화 반응에 의해 생성되는 물질로 식초 특유의 향미 특성을 부여하지만 과도하게 존재하게 되는 경우 용매, 페인트 향을 나타내어 식초의 품질을 저하시키는 주요 원인으로 알려져 있다(Lee 등, 2012; Choi 등 2018). Ethyl acetate가 PV-15, PV-22와 PV-25에서 급격히 감소하는 이유는 전구체인 ethanol이 숙성과정 중 미생물에 의해 소비되면서 ethyl acetate의 가수분해가 유도되었기 때문으로

Table 1. Continued

No	RI	Compound name	Sig	Concentration (ng/mL)				Identification
				PV-3	PV-15	PV-22	PV-25	
Ester								
31	822	methyl acetate	**	896.0±74.3 ^C	323.7±20.5 ^A	695.1±13.8 ^B	770.3±12.4 ^B	MS, RI
32	885	ethyl acetate	**	50,681.7±3,223.7 ^B	32.5±0.9 ^A	69.8±1.9 ^A	78.1±1.5 ^A	MS, RI
33	897	methyl propanoate	**	nd	38.2±1.8 ^A	152.4±2.9 ^B	168.0±3.6 ^C	MS, RI
34	920	methyl 2-methylpropanoate	**	nd	15.0±1.9 ^A	19.4±2.7 ^{AB}	22.3±0.5 ^B	MS, RI
35	962	ethyl propanoate		547.6±30.6	nd	nd	nd	MS, RI
36	973	ethyl 2-methylpropanoate		162.2±4.1	nd	nd	nd	MS, RI
37	983	propyl acetate		1,429.8±96.4	nd	nd	nd	MS, RI
38	999	1-methylpropyl acetate	**	1,122.3±308.4 ^A	1,296.0±27.8 ^A	3,137.5±63.6 ^B	3,347.5±57.7 ^B	MS, RI
39	1020	2-methylpropyl acetate	**	617.6±63.1 ^C	87.5±3.4 ^A	223.7±6.3 ^B	246.3±3.4 ^B	MS, RI
40	1043	ethyl butanoate	**	63.8±5.7 ^B	8.0±0.5 ^A	9.8±0.7 ^A	9.5±0.3 ^A	MS, RI
41	1051	propyl propanoate		nd	nd	91.4±5.6	91.7±0.8	MS, RI
42	1056	1-methylpropyl propanoate	**	nd	149.8±2.9 ^A	830.5±17.1 ^B	864.5±9.0 ^C	MS, RI
43	1059	ethyl 2-methyl butanoate		36.4±3.7	nd	nd	nd	MS, RI
44	1062	2-methylpropyl 2-methylpropanoate	**	nd	34.8±1.4 ^A	53.2±6.0 ^B	53.0±1.4 ^B	MS, RI
45	1075	butyl acetate		19.6±5.2	nd	nd	nd	MS, RI
46	1082	2-methylpropyl propanoate	**	nd	16.3±0.7 ^A	65.6±1.9 ^B	67.3±2.5 ^B	MS, RI
47	1118	isoamyl acetate	**	4,980.3±215.4 ^C	484.5±6.0 ^A	1,583.3±20.1 ^B	1,664.2±10.8 ^B	MS, RI
48	1124	1-methylpropyl butanoate	**	7.8±0.1 ^A	228.6±5.1 ^B	315.4±2.7 ^C	327.8±1.0 ^D	MS, RI
49	1153	pentyl pentanoate	**	nd	11.7±2.2 ^A	25.0±1.7 ^B	24.3±1.2 ^B	MS, RI
50	1170	methyl hexanoate	**	nd	164.8±5.4 ^B	20.0±3.0 ^A	17.6±1.2 ^A	MS, RI
51	1172	3-methylbutyl propanoate	**	22.4±2.7 ^A	35.9±2.6 ^B	299.6±6.0 ^C	317.2±6.1 ^D	MS, RI
52	1209	ethyl hexanoate	**	233.7±10.0 ^B	12.0±0.1 ^A	6.5±1.0 ^A	7.1±1.1 ^A	MS, RI
53	1244	3-methylbutyl butanoate	**	9.9±0.3 ^A	43.7±5.9 ^B	76.7±3.7 ^C	77.5±3.4 ^C	MS, RI
54	1250	hexyl acetate		66.1±1.6	nd	nd	nd	MS, RI
55	1302	2-methylpropyl hexanoate	**	nd	59.2±7.1 ^B	27.2±3.5 ^A	18.6±2.8 ^A	MS, RI
56	1314	ethyl heptanoate		33.3±9.0	nd	nd	nd	MS, RI
57	1325	2-hydroxyethyl propanoate		863.6±174.2	nd	nd	nd	MS, RI
58	1363	3-oxo-2-butyl acetate	**	53.5±13.9 ^A	141.4±8.6 ^B	286.8±47.5 ^C	337.9±9.2 ^C	MS, RI
59	1368	octyl acetate	**	135.2±55.9 ^B	14.8±1.2 ^A	34.6±8.1 ^A	41.9±9.3 ^A	MS, RI
60	1375	methyl octanoate	**	45.8±8.6 ^A	195.1±22.6 ^B	43.6±7.1 ^A	52.6±6.5 ^A	MS, RI
61	1591	methyl decanoate		nd	15.3±3.7	nd	nd	MS, RI
62	1625	ethyl decanoate		366.1±51.4	nd	nd	nd	MS, RI
63	1651	1,3-propylene diacetate	**	80.6±15.9 ^B	32.0±2.8 ^A	116.1±17.3 ^C	127.7±10.1 ^C	MS, RI
64	1673	diethyl butanedioate		860.0±144.2	nd	nd	nd	MS, RI
65	1825	2-phenylethyl acetate	**	697.5±79.5 ^C	131.4±27.8 ^A	379.5±138.5 ^B	241.3±53.5 ^{AB}	MS, RI
66	1897	ethyl 3-phenylpropanoate	**	112.1±15.1	nd	nd	nd	MS, RI
		Subtotal	**	64,145.1±3,258.4 ^C	3,572.0±52.8 ^A	8,562.5±164.3 ^{AB}	8,974.2±83.4 ^B	
Furan								
67	853	tetrahydrofuran	**	65.0±6.6 ^C	13.2±0.7 ^A	18.0±1.1 ^{AB}	23.3±0.6 ^B	MS, RI
68	1451	furfural	**	159.4±23.3 ^A	435.1±29.4 ^B	354.7±66.7 ^B	346.1±44.8 ^B	MS, RI
69	1574	5-methylfurfural	**	35.7±16.1 ^A	105.3±17.3 ^A	368.6±88.5 ^B	291.1±48.0 ^B	MS, RI
		Subtotal	**	260.1±29.1 ^A	553.6±34.1 ^B	741.3±110.8 ^C	660.6±65.7 ^{BC}	
Hydrocarbon								
70	958	4-methylnonane		nd	61.1±19.4	85.3±32.2	91.3±9.9	MS, RI
71	971	3-methylnonane		nd	29.6±7.0	35.1±15.3	42.8±5.2	MS, RI
72	1000	decane	**	227.3±21.8 ^B	100.1±18.1 ^A	119.3±38.5 ^A	129.4±15.2 ^A	MS, RI
73	1049	1-decene	**	35.2±2.4 ^B	21.9±4.4 ^A	25.5±8.8 ^{AB}	27.4±1.9 ^{AB}	MS, RI
74	1079	butylcyclohexane		14.8±1.1	11.1±2.4	12.8±3.1	12.5±0.5	MS, RI
75	1178	limonene	**	17.4±4.0 ^B	2.5±0.4 ^A	nd	nd	MS, RI
		Subtotal		294.6±22.3	226.4±27.9	277.9±53.3	303.4±19.0	

Table 1. Continued

No	RI	Compound name	Sig	Concentration (ng/mL)				Identification
				PV-3	PV-15	PV-22	PV-25	
Ketone								
76	805	acetone	**	tr	39.3±2.9 ^B	26.1±3.7 ^A	24.9±0.2 ^A	MS, RI
77	895	2-butanone	**	2,235.2±164.3 ^B	1,554.9±63.4 ^A	4,258.3±119.0 ^C	4,547.3±134.0 ^C	MS, RI
78	981	2,3-butanedione	**	nd	1,032.3±41.5 ^A	1,569.8±24.6 ^B	1,670.3±23.8 ^C	MS, RI
79	1167	2-heptanone	**	nd	43.8±2.0 ^B	5.7±0.8 ^A	6.8±0.8 ^A	MS, RI
80	1269	acetoin	**	1,762.0±123.1 ^C	629.8±43.7 ^A	1,012.9±102.6 ^B	1,139.7±79.5 ^B	MS, RI
		Subtotal	**	3,997.2±205.3 ^B	3,300.1±87.6 ^A	6,872.9±159.0 ^C	7,388.9±157.6 ^D	
Phenol								
81	1876	guaiacol	**	nd	48.9±6.3 ^B	52.6±1.7 ^B	28.3±4.4 ^A	MS, RI
82	1963	p-cresol	**	46.1±19.1 ^A	149.0±10.8 ^B	25.4±0.7 ^A	23.0±6.1 ^A	MS, RI
83	>2200	2,4-di-tert-butylphenol	**	80.9±31.2 ^B	145.5±7.4 ^C	tr	31.9±2.3 ^A	MS, RI
		Subtotal	**	127.0±36.6 ^A	343.4±14.5 ^B	78.0±1.9 ^A	83.2±7.8 ^A	
Miscellaneous								
84	1076	dimethyl disulfide	**	nd	32.4±2.2 ^B	12.6±1.2 ^A	10.7±1.5 ^A	MS, RI
85	1166	isocineole	**	nd	nd	15.0±2.5	13.4±1.9	MS, RI
86	1186	trimethyloxazole	**	nd	23.3±5.7 ^A	51.7±7.6 ^B	47.4±8.8 ^B	MS, RI
87	1202	1-ethyl-3-methylbenzene	**	10.4±1.8 ^C	2.5±0.4 ^A	11.0±1.8 ^C	6.4±0.2 ^B	MS, RI
88	1402	2,3,5-trimethylpyrazine	**	nd	23.8±1.5 ^A	34.2±4.9 ^B	26.3±0.4 ^A	MS, RI
89	1475	tetramethylpyrazine	**	nd	112.5±33.9 ^A	664.3±72.9 ^B	567.5±77.0 ^B	MS, RI
90	1636	butyrolactone	**	nd	52.9±8.4 ^B	17.8±0.9 ^A	21.9±2.4 ^A	MS, RI
		Subtotal	**	10.4±1.8 ^A	231.5±34.5 ^B	806.6±73.6 ^C	693.7±77.6 ^C	
		Total	**	111,498.4±3,825.3 ^C	27,394.6±823.2 ^A	38,573.3±1,526.2 ^B	40,595.4±961.7 ^B	

¹⁾Retention indices were determined on DB-WAX using C₇-C₂₂ as external reference.

²⁾** significantly different (*p*<0.05) among samples in a row. Values of the amount in the same row with different superscripts (A-D) are significantly different (Duncan test, *p*<0.05).

³⁾Mean±standard deviation.

⁴⁾tr: trace.

⁵⁾Mass spectrum.

⁶⁾nd: not detected.

⁷⁾Retention index.

생각된다. 1-Methylpropyl acetate는 PV-15, PV-22와 PV-25의 에스테르류 중 공통적으로 가장 함량이 많았으며, 숙성 기간이 증가할수록 함량이 증가하는 경향을 보였다. Methyl acetate와 isoamyl acetate는 PV-3에서 가장 함량이 높았으며, PV-15에서 가장 낮은 농도로 검출되었다. Ubeda 등(2011)은 감과 딸기 등을 이용한 식초 제조 과정 중 휘발성 성분 변화를 연구하였는데, 감식초 제조 과정 중 methyl acetate의 함량이 다른 식초와 비교하여 두 배로 나타났다. 그 이유는 감의 펙틴 함량은 다른 과일에 비하여 많으며, 알코올 발효 중 pectinesterase에 의해 galacturonic acid와 methanol로 분해되어 methanol 함량이 많기 때문이다(Fernandez-Gonzalez 등, 2005). 이렇게 생성된 methanol은 독성을 나타내는데 초산발효 중 초산균이 직접 소비하지는 않지만 에스테르 등으로 전환되어 결과적으로 독성을 감소시킨다고 알려져 있다(Ubeda 등, 2011).

에스테르류는 와인, 맥주, 식초 등 발효 식품의 주요한 향기성분으로 ethyl acetate (용매 향)를 비롯하여 isoamyl acetate (바나나 향), 2-methylpropyl acetate (과일 향), 2-phenylethyl acetate (장미, 꿀 향) 및 ethyl hexanoate (사과 향)가 대표적이다(Pires 등, 2014). 이들 화합물은 PV-3에서 가장 함량이 많았고 숙성기간이 증가하면서 함량이 크게 감소하였는데, PV-15에서 감소하였다가 PV-22와 PV-25에서 다시 증가하는 경향을 보였다. 식초의 숙성 과정에서 ethanol과 퓨셀유가 미생물에 의해 소비되면서 그에 상응하는 에스테르의 가수분해가 유도되어 숙성이 진행될수록 이들

의 함량이 감소한다고 알려져 있다(Callejon 등, 2009; Palacios 등, 2002).

케톤류의 경우, 숙성기간이 증가할수록 함량이 증가하여 PV-25에서 함량이 가장 높았으며(7,388.9 ng/mL) 그 다음으로 PV-22에서 함량이 높았다(6,872.9 ng/mL, Table 1, Fig. 3D). 특히 2-butanone, 2,3-butanedione (no. 78) 및 acetoin의 함량이 높았는데 2-butanone은 PV-25에서 가장 함량이 높았으며, PV-15에서 가장 함량이 적었다. 2,3-Butanedione은 PV-3에서는 검출이 되지 않았고, PV-25에서 가장 함량이 많았으며, 숙성 기간이 증가할수록 함량이 증가하는 경향을 보였다. Acetoin은 PV-3에서 가장 함량이 높았으며 PV-15에서 가장 낮은 농도로 검출되었다. Acetoin은 2,3-butanediol로부터 초산발효에 의해 생성되며 사과 식초, 와인 식초 및 발사믹 식초 등에서 높은 함량으로 검출되었다는 보고가 있다(Caligiani 등, 2007; Guerrero 등, 2007). 또한 발사믹 식초에서는 숙성이 오래될수록 acetoin의 함량이 감소한다고 알려져 있다(Guerrero 등, 2008).

알데하이드류는 숙성기간이 증가할수록 함량이 증가하는 경향을 보여 PV-25에서 함량이 가장 높았으며(2,040.5 ng/mL), PV-3에서 함량이 가장 낮았다(572.6 ng/mL, Table 1). 하지만 acetaldehyde는 PV-3에서 가장 함량이 높았으며(127.3 ng/mL), PV-15, PV-22와 PV-25에서는 함량이 크게 감소하였다. Acetaldehyde는 알코올 발효 중 pyruvate로부터 생성된 중간대사물질로 ethanol을 비롯한 acetic acid와 acetoin의 전구체이다(Romano 등, 1994). Acetal-

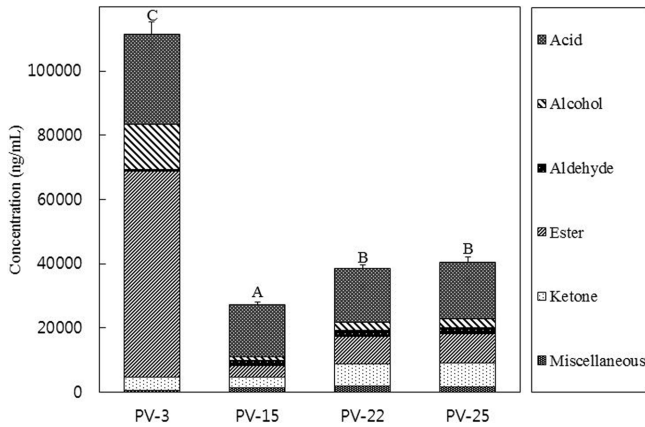


Fig. 2. Comparison of volatile compounds in persimmon vinegars with different aging period. Values of the amount with different superscripts (A-C) are significantly different (Duncan test, $p < 0.05$); PV-3: persimmon vinegar aged for 3 years; PV-15: persimmon vinegar aged for 15 years; PV-22: persimmon vinegar aged for 22 years; PV-25: persimmon vinegar aged for 25 years.

dehyde가 숙성 기간이 증가할수록 감소한 이유는 숙성 중 초산 발효에 의해 acetic acid와 acetoin로 전환되었기 때문으로 생각된다. 또한 benzaldehyde는 숙성 기간이 증가할수록 함량이 증가하는 경향을 보여, PV-25에서 가장 함량이 많았다. 과일 향, 아몬드 향 특성을 갖는 benzaldehyde는 와인을 원료로 한 식초에 다량 존재하며, 발사믹 식초에서 숙성 기간에 따라 함량이 증가한다고 알려져 있다(Marrufo-Curtido 등, 2012; Guerrero 등, 2008). 이 외에도 2-methylpropanal (no. 25), 2-methylbutanal (no. 26)과 3-methylbutanal (no. 27)은 PV-3를 제외한 모든 감식초에서 검출되었는데, 이 화합물들은 Strecker 알데하이드이며, 메일라드 반응에서 Strecker 분해반응(Strecker degradation)에 의해 생성된 것으로 생각된다(Reineccius, 2006).

퓨란류의 경우 숙성기간이 증가할수록 함량도 증가하여 PV-22에서 가장 함량이 높았으며(741.3 ng/mL), PV-3에서 함량이 가장 낮았다(260.1 ng/mL, Table 1). 이 중 furfural과 5-methylfurfural은 PV-3에서 가장 함량이 낮았다. 퓨란류는 식초에서 캐러멜 향 특성을 나타내며 숙성 중 환원당과 아미노산의 메일라드 반응에 의해 생성된다. 메일라드 반응은 N-glycosylamine과 N-fructosylamine이 Amadori 화합물(1-amino-1-deoxy-2-ketose) 또는 Heyns 화합물(1-amino-2-deoxy-2-aldose)로 이성질화되어 진행되며 이러한 화합물은 퓨란류의 주요한 전구체가 된다(Giordano 등, 2003). 발사믹 식초의 경우 숙성 중 메일라드 반응에 의해 furfural과 5-methylfurfural을 비롯한 퓨란류의 함량이 증가한다고 알려져 있다(Cirlini 등, 2011; Marrufo-Curtido 등, 2012; Guerrero 등, 2008).

페놀류는 PV-15에서 가장 함량이 높았고(343.4 ng/mL), 이 중 guaiacol (no. 81)은 PV-3에서는 검출되지 않았지만, PV-15, PV-22와 PV-25에서 각각 48.9, 52.6와 28.3 ng/mL의 농도로 검출되었다(Table 1).

기타화합물은 PV-3에서는 1종만이 동정되었지만 PV-15, PV-22와 PV-25에서는 다량 검출되었다(Table 1). 이 중 isocineole (no. 85)은 PV-22와 PV-25에서만 검출되었으며, dimethyl disulfide (no. 84), trimethyloxazole (no. 86), 1-ethyl-3-methylbenzene (no. 87), 2,3,5-trimethylpyrazine (no. 88), tetramethylpyrazine (no. 89)과 butyrolactone (no. 90)은 PV-15, PV-22와 PV-25에서 검출되었고 PV-3에서는 검출되지 않았다. 비교적 숙성 기간이 길었던 감식초

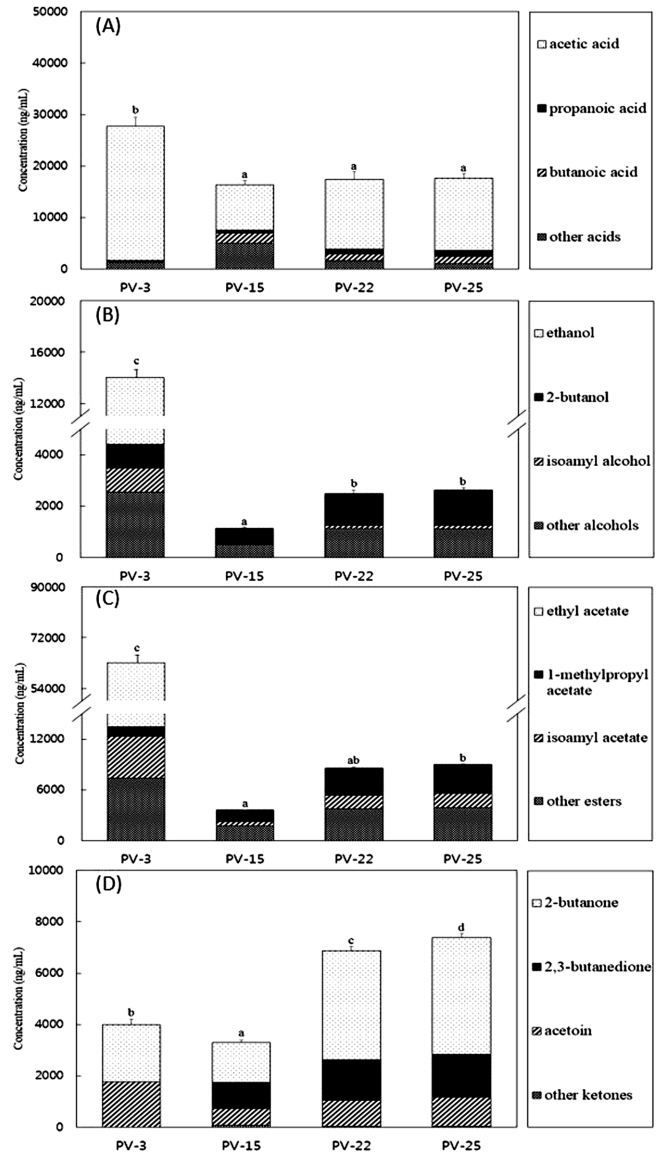


Fig. 3. Comparison of acids (A), alcohols (B), esters (C), and ketones (D) in persimmon vinegars with different aging period. Values of the amount with different superscripts (a-d) are significantly different (Duncan test, $p < 0.05$); PV-3: persimmon vinegar aged for 3 years; PV-15: persimmon vinegar aged for 15 years; PV-22: persimmon vinegar aged for 22 years; PV-25: persimmon vinegar aged 25 for years.

에서 검출된 trimethyloxazole, 2,3,5-trimethylpyrazine, tetramethylpyrazine과 같은 헤테로고리 화합물(heterocyclic compound)은 숙성기간 동안 메일라드 반응에 의해 생성된 것으로 생각된다. 초산발효의 결과 메일라드 반응의 전구체인 환원당과 아미노산이 풍부하며, Strecker 분해반응에 의해 Strecker 알데하이드와 aminoketone이 생성되고, 이들의 축합을 통해 헤테로고리 화합물이 생성된다(Reineccius, 2006; Xu 등, 2011). Xu 등(2011)은 쌀을 원료로 한 식초의 발효 및 숙성 과정에서 피라진류의 변화를 연구하였는데, 초산발효 초기에는 피라진류의 생성이 미비하였지만 초산 발효가 종료되었을 때에는 75.9 ppm의 농도로 검출되었고, 6년 숙성한 식초는 피라진류가 696 ppm으로 크게 증가하였다고 보고하였다.

요 약

숙성기간에 따른 감식초의 휘발성 성분을 알아보기 위하여 3-25년간 숙성한 감식초를 SPME-GC-MS로 분석하였다. 숙성기간에 따라 휘발성 성분 profile은 차이가 있었지만 22년 숙성한 감식초(PV-22)와 25년 숙성한 감식초(PV-25)는 휘발성 성분의 종류 및 농도가 매우 유사하였다. 총 90종의 휘발성 성분이 동정되었으며, 전반적으로 산류와 에스테르류의 함량이 높았으며 그 다음으로 케톤류와 알코올류의 함량이 높았다. 산류 중 acetic acid는 숙성기간에 따라 8,925.0-26,132.3 ng/mL 범위로 검출되었다. 에스테르류 중 ethyl acetate가 32.5-50,681.7 ng/mL 범위로 존재하였고, 알코올류 중 ethanol은 3년 숙성한 감식초(PV-3)에서만 9,578.5 ng/mL 농도로 존재하였다.

숙성기간에 따른 감식초의 휘발성 성분을 비교해 보면, 숙성기간이 짧았던 감식초 (PV-3)에서 휘발성 성분의 함량이 가장 높았는데 이 중 acetic acid, ethanol과 ethyl acetate의 함량이 휘발성 성분의 대부분을 차지하였다. 이와 대조적으로 숙성기간이 길었던 감식초(PV-15, PV-22와 PV-25)에서는 ethanol이 검출되지 않았으며, ethyl acetate도 낮은 함량으로 검출되었다. 휘발성 성분의 조성을 살펴보면 비교적 숙성기간이 길었던 감식초(PV-15, PV-22와 PV-25)에서는 산류의 함량이 가장 높았으며 그 다음으로 에스테르류와 케톤류의 함량이 높았다. 이와 달리 숙성기간이 짧았던 감식초(PV-3)에서는 에스테르류의 함량이 가장 높았으며 그 다음으로 산류와 알코올류의 함량이 높았다. 숙성기간이 증가할수록 산류, 알코올류와 에스테르류의 함량이 감소한 반면, 알데하이드류와 케톤류의 함량은 증가하였다.

감사의 글

본 실험에 사용한 발효 및 장기 숙성한 감식초 시료는 금계식 품(전북 정읍시 산외면)에서 제공한 것으로 이에 감사를 드립니다.

References

Axelsson L. Lactic acid bacteria: classification and physiology. pp. 1-66. In: Lactic Acid Bacteria: Microbiological and Functional Aspects. Salminen S, Wright AV, Ouwehand A (eds). Marcel Dekker, Inc., New York, NY, USA (2004)

Caligiani A, Silva G, Palla G. Determination of 2,3-butanediol and 2-hydroxybutanone stereoisomers in batteries of traditional balsamic vinegar. *J. Agr. Food Chem.* 55: 7810-7815 (2007)

Callejon RM, Morales ML, Ferreira AC, Troncoso AM. Defining the typical aroma of sherry vinegar: sensory and chemical approach. *J. Agr. Food Chem.* 56: 8086-8095 (2008)

Callejon RM, Tesfaye W, Torija MJ, Mas A, Troncoso AM, Morales ML. Volatile compounds in red wine vinegars obtained by submerged and surface acetification in different woods. *Food Chem.* 113: 1252-1259 (2009)

Choi CY, Park EH, Ryu SJ, Shin WC, Kim MD. Metabolome analysis and aroma characteristics of fermented fruit vinegar. *Microbiol. Biotechnol. Lett.* 46: 416-424 (2018)

Cirlini M, Caligiani A, Palla L, Palla G. HS-SPME/GC-MS and chemometrics for the classification of balsamic vinegars of modena of different maturation and ageing. *Food Chem.* 124: 1678-1683 (2011)

Fernandez-Gonzalez. M, Ubeda JF, Cordero-Otero RR, Thanvanthri Gururajan V, Briones AI. Engineering of an oenological *Saccharomyces cerevisiae* strain with pectinolytic activity and its effect on wine. *Int. J. Food Microbiol.* 102: 173-183 (2005)

Ghiaci P, Norbeck J, Larsson C. 2-Butanol and butanone production in *Saccharomyces cerevisiae* through combination of a B12

dependent dehydratase and a secondary alcohol dehydrogenase using a TEV-based expression system. *PLoS One* 9: 1-7 (2014)

Giordano L, Calabrese R, Davoli E, Rotilio D. Quantitative analysis of 2-furfural and 5-methylfurfural in different italian vinegars by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry using isotope dilution. *J. Chromatogr. A* 1017: 141-149 (2003)

Guerrero ED, Chinnici F, Natali N, Marin RN, Riponi C. Solid-phase extraction method for determination of volatile compounds in traditional balsamic vinegar. *J. Sep. Sci.* 31: 3030-3036 (2008)

Guerrero ED, Marin RN, Mejias RC, Barroso CG. Stir bar sorptive extraction of volatile compounds in vinegar: validation study and comparison with solid phase microextraction. *J. Chromatogr. A* 1167: 18-26 (2007)

In HY, Lee TS, Lee DS, Noh BS. Volatile components and fusel oils of sojes and mashes brewed korean traditional method. *Korean J. Food Sci. Technol.* 27: 235-240 (1995)

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

Jeong YJ, Lee MH. A view and prospect of vinegar industry. *Food Ind. Nutr.* 5: 7-12 (2000)

Kim GR, Yoon SR, Lee JH, Yeo SH, Jeong YJ, Yoon KY, Kwon JH. Physicochemical properties of and volatile components in commercial fruit vinegars. *Korean J. Food Preserv.* 17: 616-624 (2010)

Kim YS. Balsamic vinegar production technology. *Bull. Food Technol.* 22: 750-756 (2009)

Korea Agro-Fisheries & Food Trade Corporation. 2017 Current Status of Market Segment in Processed Foods: Fruit Vinegar Market. Korea Agro-Fisheries & Food Trade Corporation, Naju, Korea (2017)

Kwon SH, Jeong EJ, Lee GD, Jeong YJ. Preparation method of fruit vinegars by two stage fermentation and beverages including vinegar. *Food Ind. Nutr.* 5: 18-24 (2000)

Lee SW, Yoon SR, Kim GR, Woo SM, Jeong YJ, Yeo SH, Kim KS, Kwon JH. Effect of *Nuruk* and fermentation method on organic acid and volatile compounds in brown rice vinegar. *Food Sci. Biotechnol.* 21: 453-460 (2012)

Lee YJ, Rhyu JH, Seo WT. Physicochemical properties of persimmon vinegars produced from independent two-step fermentation. *J. Agr. Life Sci.* 52: 107-122 (2018)

Lu Z, Zheng H, Liu Y, Bai W. Effects of aged temperature on aroma components in persimmon vinegar. *Trans. Chinese Soc. Agr. Eng.* 24: 208-212 (2008)

Marruffo-Curtido A, Cejudo-Bastante MJ, Duran-Guerrero E, Castro-Mejias R, Natera-Marin R, Chinnici F, Garcia-Barroso C. Characterization and differentiation of high quality vinegars by stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry (SBSE-GC-MS). *LWT-Food Sci. Technol.* 47: 332-341 (2012)

Moon SY, Chung HC, Yoon HN. Comparative analysis of commercial vinegars in physicochemical properties, minor components and organoleptic tastes. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 663-670 (1997)

Palacios V, Valcarcel M, Caro I, Perez L. Chemical and biochemical transformations during the industrial process of sherry vinegar aging. *J. Agr. Food Chem.* 50: 4221-4225 (2002)

Park EH, Choi CY, Kwon HJ, Kim MD. Literature review on type and manufacturing methods of korean traditional vinegar. *Food Sci. Ind.* 49: 94-99 (2016)

Park ER, Lee SK, Hwang HS, Mun CS, Gwak IS, Kim OK, Lee KH. Monitoring of natural preservative levels in food products. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 37: 1640-1646 (2008)

Pires EJ, Teixeira JA, Branyik T, Vicente AA. Yeast: the soul of beer's aroma: a review of flavour-active esters and higher alcohols produced by the brewing yeast. *Appl. Microbiol. Biot.* 98: 1937-1949 (2014)

Reineccius G. *Flavor Chemistry and Technology*. 2nd ed. Taylor and Francis, Boca Raton, FL, USA. pp. 103-137 (2006)

Romano P, Suzzi G, Turbanti L, Polsinelli M. Acetaldehyde production in *Saccharomyces cerevisiae* wine yeasts. *FEMS Microbiol.*

- Lett. 118: 213-218 (1994)
- Seo JH, Park NY, Jeong YJ. Volatile components in persimmon vinegars by solid-phase microextraction. *Korean J. Food Sci. Technol.* 33: 153-156 (2001)
- Son HK, Kim YK, Shin HW, Lim HJ, Moon BS, Lee JJ. Comparison of anti-obesity effects of spirit vinegar and natural fermented vinegar products on the differentiation of 3T3-L1 cells and obese rats fed a high-fat diet. *J. Food Nutr. Res.* 5: 594-605 (2017)
- Tesfaye W, Garcia-Parrilla MC, Troncoso AM. Sensory evaluation of sherry wine vinegar. *J. Sens. Stud.* 17: 133-144 (2002)
- Ubeda C, Callejon RM, Hidalgo C, Torija MJ, Mas A, Troncoso AM, Morales ML. Determination of major volatile compounds during the production of fruit vinegars by static headspace gas chromatography-mass spectrometry method. *Food Res. Int.* 44: 259-268 (2011)
- Verzelloni E, Tagliacruzchi D, Conte A. Changes in major antioxidant compounds during aging of traditional balsamic vinegar. *J. Food Biochem.* 34: 152-171 (2010)
- Vogel RA, Corretti MC, Plotnick GD. The postprandial effect of components of the mediterranean diet on endothelial function. *J. Am. Coll. Cardiol.* 36: 1455-1460 (2000)
- Xu W, Xu Q, Chen J, Lu Z, Xia R, Li G, Xu Z, Ma Y. Ligustrazine formation in Zhenjiang aromatic vinegar: changes during fermentation and storing process. *J. Sci. Food Agr.* 91: 1612-1617 (2011)
- Yoon HN, Moon SY, Song SH. Volatile compounds and sensory odor properties of commercial vinegars. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30: 299-305 (1998)
- Yoon SR, Kim GR, Lee JH, Lee SW, Jeong YJ, Yeo SH, Choi HS, Kwon JH. Volatile compounds and sensory properties of commercial brown rice vinegars fermented with and without ethanol. *Korean J. Food Sci. Technol.* 42: 527-532 (2010)