

Research Note

## 국내 시판되는 식초의 항산화 활성

이선미 · 최용민 · 김영화 · 김대중 · 이준수\*  
충북대학교 식품공학과

### Antioxidant Activity of Vinegars Commercially Available in Korean Markets

Seon-Mi Lee, Youngmin Choi, Youngwha Kim, Dae-Jung Kim, and Junsoo Lee<sup>†</sup>

Department of Food Science and Technology, Chungbuk National University

#### Abstract

The aim of this study was to determine the antioxidant compounds (polyphenolics and flavonoids) and to evaluate antioxidant activities using 2,2'-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) radical scavenging activity and reducing power in 19 vinegar samples. In general, antioxidant activities and antioxidant compounds in drinking vinegars were higher than those in seasoning vinegars. The highest polyphenolic content was found in balsamic vinegar (372.53 mg/100 mL) and also the highest flavonoid contents was in balsamic vinegar (114.40 mg/100 mL). Organic acid content in glacial acetic acid among 19 samples was found in highest amount. There was no relationships between antioxidant compounds/activities and organic acid content in vinegar samples. Therefore, it is assumed that antioxidant activity of vinegars is due to the polyphenolic and/or flavonoid contents of the vinegar samples.

**Key word:** vinegar, antioxidant compound, antioxidant activity, organic acid

## 서 론

최근 경제성장과 더불어 생활수준의 향상으로 인한 웰빙(well-being) 식문화로 소비자들의 건강에 대한 관심이 높아지면서, 질병예방, 노화방지 등의 각종 생리활성을 가진 기능성 제품의 수요가 점차적으로 증가하고 있다. 체내 신진대사와 산화된 식품의 섭취로 인해 기인되는 ROS(reactive oxygen species) 및 RNS(reactive nitrogen species)는 지질, 단백질, 그리고 핵산과 같은 체내 주요 물질의 비가역적 손상을 야기하며 인간의 노화 및 만성질환을 유발한다(Halliwell & Gutteridge, 1990; Gutteridge & Halliwell, 1994; Auroma, 1998). 활성산소에 의한 산화를 억제하는 항산화 물질은 질병예방 및 완화에 효과가 있는 것으로 알려져 있으며, 최근 항산화 능력을 갖는 물질의 검색 및 연구가 활발히 진행되고 있다(Halliwell et al., 1987; Moon & Park, 1995; Ramarathnam et al., 1995). 이와 관련하여 식초의 항산화 효과는 외국의 경우, 포도를 원료로 만든 발사믹식초(Balsamic vinegar)의 항산화활성이 높다고 보고되었다

(Elena et al., 2007; Masinoa et al., 2008).

식초는 식생활사에서 오랜 역사를 지닌 중요한 전통발효 식품으로 최근 식초의 여러 가지 효능이 과학적으로 규명되면서 식초 소비량은 점차 증가되고 고급화되어 단순한 조미 용도에서 식초음료 등 다양한 기능성 소재로 뿐만 아니라 건강식품으로도 관심이 높아지고 있다(Kwon et al, 2000). 식초는 제조방법에 따라 발효과정을 거치는 양조식초와 빙초산을 희석해서 제조하는 합성식초로 구분된다(Ha & Kim, 2000; Jeong & Lee, 2000). 이러한 식초는 건강식품의 하나로 천연 과실을 원료로 발효시킨 기능성 제품으로 다양한 건강용 식초가 생산되고 있다. 특히 건강용 식초는 유기산, 향기성분, 아미노산 조성, 관능적인 맛과 품질이 우수하여 현재 생산과 소비가 증가하는 추세에 있다(Shim, 1984; Yoon, 1999). 식초는 식욕증진 및 소화흡수 증진, 콜레스테롤 저하, 동맥경화 및 고혈압의 예방, 면역기능 향상 등의 다양한 생리활성이 보고되고 있다(Yukimichi et al., 1987; Vogel et al., 2000; Casale et al., 2006). 일본에서는 과실초에 의한 피로회복효과, 면역력 증강효과 등의 생리활성에 대한 연구가 보고되었으며(Yoon, 1999), 국내에서는 최근 감식초 및 감식초 함유 음료가 지방 대사를 활성화하여 체지방 감소에 도움을 준다는 연구가 보고되었다(Kim et al., 1997).

그러나 현재까지의 연구는 특정 식초를 대상으로 이루어져왔으며 지금까지 개발되어 시판되고 있는 기능성 식초들의 상대적인 활성을 비교한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서

Corresponding author: Junsoo Lee, Department of Food Science and Technology, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

Tel: +043-261-2566; Fax: +043-271-4412

E-mail: junsoo@chungbuk.ac.kr

Received April 9, 2009; revised August 9, 2009; accepted August 24, 2009

본 연구는 국내에서 시판되고 있는 기능성 식초 제품 19종에 대하여 항산화성분(폴리페놀화합물과 플라보노이드 함량)과 항산화활성(ABTS 라디칼 제거능과 환원력)을 측정하고 이를 보고하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료 및 시약

국내에서 시판되고 있는 음료용 및 조리용 식초 19종(벌꿀식초, 석류, 복분자, 오디, 홍삼, 오미자, 백년초, 블루베리, 오곡흑초, 매실화이버흑초, 감식초, 레몬식초, 배식초, 사과식초, 현미식초, 발사믹식초, white wine 식초, red wine 식초, 식용빙초산)은 국내 청주지역 대형 할인점에서 2008년에 구입하였다. 이 중 벌꿀식초, 석류, 복분자, 오디, 홍삼, 오미자, 백년초, 블루베리, 오곡흑초, 매실화이버흑초는 음료용 식초이며 배식초, 사과식초, 현미식초, 발사믹식초, white wine 식초, red wine 식초, 식용빙초산은 조리용 식초이다. 시료는 -20°C에 보관하면서 실험용 시료로 사용하였다.

### 총 폴리페놀 함량 측정

총 폴리페놀 함량은 Velioglu의 방법을 일부 변형하여 측정하였다(Velioglu et al., 1998). 각 시료에 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액 2 mL를 가하여 3분 방치 후, 50% Folin-Ciocalteu reagent 100 µL를 가하였다. 반응액의 흡광도 값은 720 nm에서 측정하였으며, Gallic acid(Sigma Chemical Co., USA)를 이용하여 검량선을 작성한 후 시료의 총 폴리페놀 함량은 100 mL 중의 mg gallic acid equivalent로 나타내었다.

### 총 플라보노이드 함량 측정

총 플라보노이드 함량은 Jia et al.(1999)의 방법에 의해 측정하였다. 각 시료에 5% NaNO<sub>2</sub> 75 µL를 가한 후, 10% AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 150 µL를 넣고 5분간 방치하였다. 1 M NaOH 500 µL를 가한 후, 510 nm에서 흡광도 값을 측정하였으며, Catechin(Sigma Chemical Co., USA)를 이용하여 검량선을 작성한 후, 시료의 총 플라보노이드 함량은 100 mL 중의 mg catechin equivalent로 나타내었다.

### ABTS 라디칼을 이용한 총항산화력의 측정

총항산화력은 ABTS 라디칼 제거능을 측정하였다(Robert et al., 1999). ABTS(Sigma Chemical Co., USA) 7.4 mM과 potassium persulphate 2.6 mM을 하루 동안 암소에 방치하여 ABTS 양이온을 형성시킨 후 이 용액을 414 nm에서 흡광도 값이 1.5가 되도록 몰 흡광계수( $\epsilon=3.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )를 이용하여 증류수로 희석하였다. 희석된 ABTS 용액 1 mL에 시료 50 µL를 가하여 흡광도의 변화를 정확히 90분 후에 측정하였으며 표준물질로 ascorbic acid를 동량 첨가하였다. 총항산화력은 아래의 식으로 계산하였다.

$$AEAC = \frac{\Delta A}{\Delta Caa} \times V$$

ΔA : 시료를 넣었을 때의 흡광도 값의 변화

ΔAaa : 시료 대신 ascorbic acid가 동량 들어갔을 때의 흡광도 값의 변화

ΔCaa : L-ascorbic acid 표준용액의 농도(mg/mL)

V : 추출액의 부피(mL)

### 환원력 측정

환원력은 Mau et al.(2002)의 방법에 의해 Fe<sup>3+</sup>(CN)<sub>6</sub>가 반응을 통해 얻어진 전자에 의해 Fe<sup>2+</sup>(CN)<sub>6</sub>으로 환원반응이 일어나는 원리로 측정하였다. 희석된 시료에 sodium phosphate buffer(200 mM, pH 6.6) 400 µL와 1% potassium ferricyanide 250 µL를 가하여 50°C의 수욕상에서 반응시킨 후, 10% TCA(trichloroacetic acid, w/v) 250 µL를 가하여 10,000 rpm으로 3분간 원심분리하였다. 상등액 500 µL에 증류수 500 µL를 혼합하고, 0.1% ferric chloride(w/v) 100 µL를 가하여 700 nm에서 반응액의 흡광도 값을 측정하였다. 표준물질로 Trolox®(Sigma Chemical Co., USA)를 사용하였으며 시료의 환원력을 TEAC(Trolox equivalent antioxidant capacity)로 나타내었다.

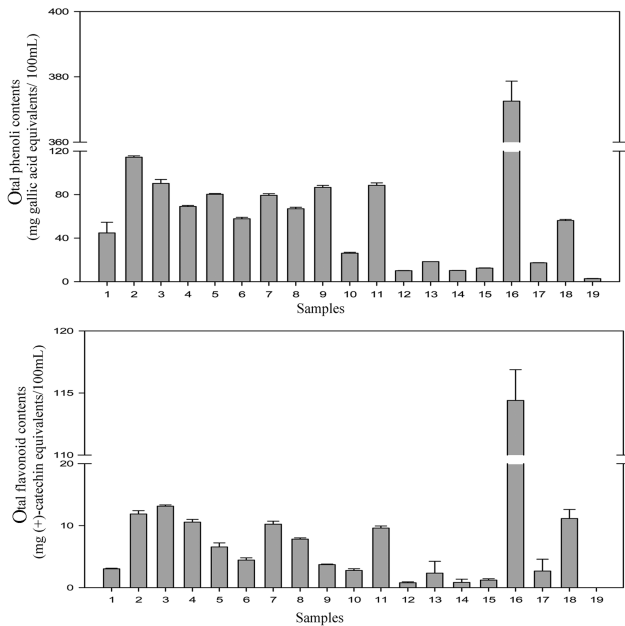
### 유기산 함량 측정

유기산 함량은 0.1N NaOH 용액을 이용한 중화적정법을 이용하여 측정하였다. 희석된 시료 10 mL에 95% ethanol에 용해한 1% phenolphthalein 지시약을 2-3방울을 가한 후 0.1 N NaOH 용액을 이용하여 무색에서 담홍색으로 변하는 시점까지 적정하였다. 유기산은 acetic acid를 이용하여 계산하였으며 시료의 유기산 함량은 mg/100 mL로 표시하였다.

## 결과 및 고찰

### 식초의 항산화 성분 함량

식초의 항산화 성분으로 폴리페놀과 플라보노이드 함량을 측정하였다. 폴리페놀 함량은 대체로 음료용 식초가 조리용 식초보다 높았으며, 예외적으로 조리용 식초 중 진한 색을 띠는 발사믹식초가 372.53 mg/100 mL로 높은 함량을 보였다. 또한 붉은색을 띠는 석류, 복분자, 오디, 홍삼, 오미자, 백년초, 블루베리, 감식초 등은 60 mg/100 mL 이상의 폴리페놀 함량을 나타낸 반면, 매실, 레몬, 배, 사과, 현미, white wine, 식용빙초산의 경우 25 mg/100 mL 이하의 낮은 폴리페놀 함량을 보였다(Fig 1). Masino et al.(2008)은 19종 발사믹식초에서 폴리페놀 함량을 측정한 결과 146-543 mg/100 g으로 보고하였으며 이는 본 연구와 유사한 함량이었다. 플라보노이드 함량에서도 폴리페놀 함량과 비슷한 결과를 보였으며, 발사믹식초가 114.40 mg/100 mL 이상으로 가장 높은 함량을 보였으며, 석류, 복분자, 오디, 백년초, 블루베리, 매실, red wine 식초 등은 10 mg/100 mL, 그 이외의 식초들은 5 mg/100 mL 이하로

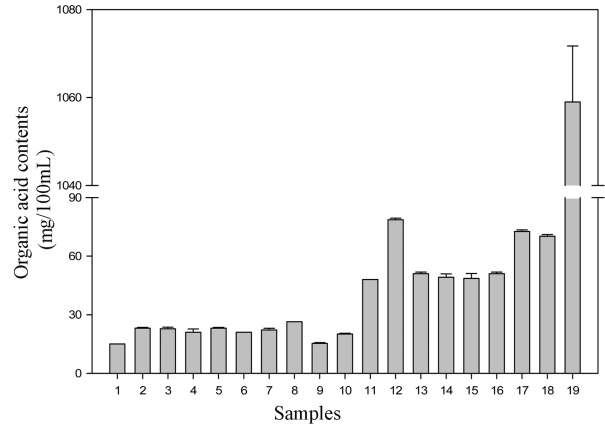


**Fig. 1. Concentration of total polyphenolics and flavonoid in vinegars. (1: Honey rice black vinegar, 2: Pomegranate vinegar, 3: Blackberry vinegar, 4: Mulberry vinegar, 5: Red ginseng vinegar, 6: Omija vinegar, 7: Opuntia vinegar, 8: Blueberry vinegar, 9: Five rice black vinegar, 10: Fiber & rice black vinegar, 11: Persimmon vinegar, 12: Lemon vinegar, 13: Pear vinegar, 14: Apple vinegar, 15: Brown rice vinegar, 16: Balsamic vinegar, 17: Maille white wine vinegar, 18: Maille red wine vinegar, 19: Edible glacial acetic acid)**

상당히 낮은 플라보노이드 함량을 나타냈다(Fig 1). 이는 식초 원료의 폴리페놀과 플라보노이드 함량의 차이에 의한 것이라 생각한다. 일반적으로 배, 사과, 현미 보다는 복분자, 감 등의 폴리페놀 및 플라보노이드 함량이 높은 것으로 보고되고 있다(Park et al., 2000; Kim et al., 2001; Zhang et al., 2003; Whang et al., 2001; Kang et al., 2003).

**식초의 유기산 함량**

유기산 정량은 전체적으로 음료용 식초보다 조리용 식초에서 높은 수치를 보였으며, 시료 중 식용 빙초산이 가장 높은 유기산 함량을 나타내었다(Fig 2). 이는 조리용 식초는 음식의 신맛을 내는 조미료 기능으로 나온 제품이고 음료용 식초보다 과일과 곡물 같은 주원료가 소량 사용되어 유기산 함량 차이를 보이는 것으로 사료된다. 또한 항산화성분인 폴리페놀과 플라보노이드 함량이 음료용 식초에 많이 함유된 반면에 유기산 함량은 조리용 식초에 많이 함유된 것을 보아 유기산과 항산화 성분은 상관관계가 없고 유기산이 항산화 활성에 관여하지 않는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 유기산은 식초의 산미에 관여하며 조리용 식초 품질에 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Jeong et al., 1998). Moon et al.(1997)은 국내에서 시판되고 있는 4종의 식초(양조, 사과, 현미, 감식초)에 대한 유기산 함량을 측정 한 결과 양



**Fig. 2. Organic acid contents in vinegars. (1: Honey rice black vinegar, 2: Pomegranate vinegar, 3: Blackberry vinegar, 4: Mulberry vinegar, 5: Red ginseng vinegar, 6: Omija vinegar, 7: Opuntia vinegar, 8: Blueberry vinegar, 9: Five rice black vinegar, 10: Fiber & rice black vinegar, 11: Persimmon vinegar, 12: Lemon vinegar, 13: Pear vinegar, 14: Apple vinegar, 15: Brown rice vinegar, 16: Balsamic vinegar, 17: Maille white wine vinegar, 18: Maille red wine vinegar, 19: Edible glacial acetic acid)**

조>사과>현미>감식초 순으로 높은 함량을 보였으며 사과 식초의 경우 malic acid의 함량이 높은 것으로 보고하였다.

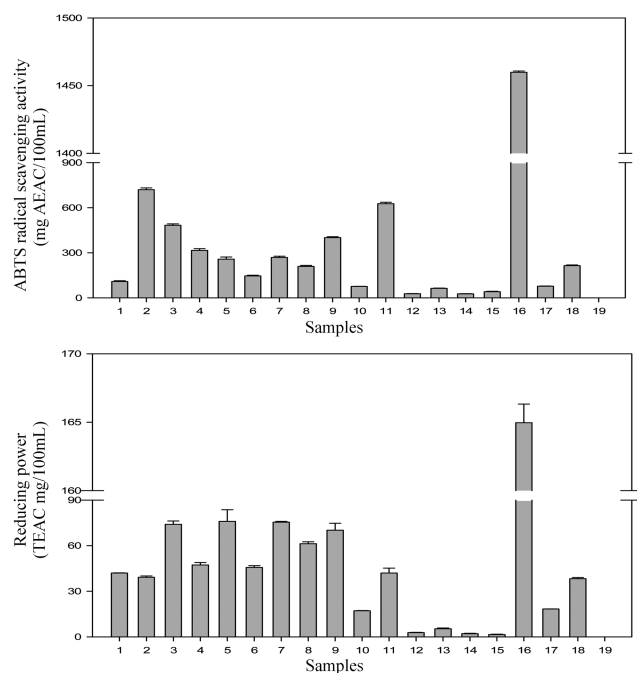
**식초의 항산화활성**

식초의 항산화활성은 ABTS 라디칼 제거능과 환원력을 이용하여 측정하였다. ABTS 라디칼 제거능은 식초 중 발사믹식초가 1,500 mg AEAC/100 mL 이상으로 가장 높은 라디칼 제거능을 보였으며 이는 식초 100 mL당 ascorbic acid 1,500 mg 과 동일한 항산화력을 지니는 것으로 해석할 수 있다. 또한 석류, 복분자, 오디, 홍삼, 백년초, 오곡흑초, 감식초 등은 300 mg AEAC/100 mL 이상, 그 이외의 식초들은 200 mg AEAC/100 mL 이하의 ABTS 라디칼 제거능을 보였다(Fig 3). Masino et al.(2008)은 19종의 발사믹식초에서 ABTS 라디칼 제거능을 측정 한 결과 14.5 mM-58.2 mM TEAC로 보고하였다.

환원력은 항산화성분의 수소공여능에 의한 것으로 석류, 복분자, 홍삼식초는 ABTS 라디칼 제거능의 활성보다 높은 활성을 나타내었으며, 이것을 제외한 나머지 식초는 ABTS 라디칼 제거능과 유사한 활성을 나타내었다(Fig 3). 본 연구에서 ABTS 라디칼 제거능과 환원력을 분석한 결과, 항산화활성과 항산화성분(폴리페놀, 플라보노이드 함량)이 유사한 경향을 나타내는 것으로 보아, 식초의 항산화활성에 주요 관여물질은 폴리페놀, 플라보노이드 성분인 것으로 사료된다.

**요 약**

본 연구에서는 국내에서 시판되고 있는 19종 식초 및 식초 음료에 대해 항산화활성과 항산화성분의 함량을 측정함으로써 그 상관관계를 알아보고자 하였다. 총 폴리페놀 함량은 발사믹



**Fig. 3. Reducing power and ABTS radical scavenging activity in vinegars. (1: Honey rice black vinegar, 2: Pomegranate vinegar, 3: Blackberry vinegar, 4: Mulberry vinegar, 5: Red ginseng vinegar, 6: Omija vinegar, 7: Opuntia vinegar, 8: Blueberry vinegar, 9: Five rice black vinegar, 10: Fiber & rice black vinegar, 11: Persimmon vinegar, 12: Lemon vinegar, 13: Pear vinegar, 14: Apple vinegar, 15: Brown rice vinegar, 16: Balsamic vinegar, 17: Maille white wine vinegar, 18: Maille red wine vinegar, 19: Edible glacial acetic acid)**

식초가 372.53 mg/100mL로 가장 높았으며, 주로 음료용 식초가 조리용 식초보다 높은 함량을 나타내었다. 또한 총 플라보노이드 함량에서도 발사믹 식초가 114.40 mg/100 mL로 가장 높았으며, 주로 음료용 식초가 조리용 식초보다 높은 함량을 나타낸 반면에, 유기산 함량에서는 빙초산이 가장 높은 수치를 보였다. 본 연구에서 식초의 유기산 함량과 항산화 성분·활성은 상관관계가 없었으며 이는 식초의 유기산이 항산화 활성에는 관여하지 않음을 알 수 있었다. 본 연구에서 항산화 활성이 가장 높게 나타난 식초는 발사믹 식초였으며, 주로 음료용식초가 조리용식초보다 높게 나타났으며, 식초의 항산화 활성에 주로 기여하는 물질은 폴리페놀 화합물로 생각된다.

### 감사의 글

이 논문은 2008년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

Auroma OI. 1998. Free radicals, oxidative. stress, and antioxidants

- in human health. and disease. *JAOCS* 75: 199-212.
- Casale M, Sáiz AMJ, González SJM, Pizarro C, Forina M. 2006. Study of the aging and oxidation processes of vinegar samples from different origins during storage by near-infrared spectroscopy. *Analy. Chim. Acta.* 557: 360-366.
- Elena V, Davide T, Angela C. 2007. Relationship between the antioxidant properties and the phenolic and flavonoid content in traditional balsamic vinegar. *Food Chem.* 105: 564-571.
- Gutteridge JMC, Halliwell B. 1994. *Antioxidants in Nutrition, Health and Disease*, Oxford University Press, UK. pp. 1-62.
- Ha YD, Kim KS. 2000. Civilization history of vinegar. *Food Ind. Nutr.* 5: 1-6.
- Halliwell B, Gutteridge JMC, Aruoma OI. 1987. The deoxyribose method: A simple "test-tube" assay for determination of rate constants for reaction of hydroxyl radicals. *Anal. Biochem.* 165: 215-219.
- Halliwell BH, Gutteridge JMC. 1990. Role of free radical and catalytic metal ions in human disease: An overview. *Methods Enzymol.* 186: 1-85.
- Jeong YJ, Lee MH. 2000. A view and prospect of vinegar industry. *Korean. J. Food Sci. Technol.* 5: 7-12.
- Jeong YJ, Seo JH, Jung SH, Shin SR, Kim KS. 1998. The quality comparison of uncleaned rice vinegar by two stage fermentation with commercial uncleaned rice vinegar. *Korean. J. Postharvest Sci. Technol.* 5: 374-379.
- Jia Z, Tang M, Wu J. 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chem.* 64: 555-559.
- Kang MY, Shin SY, Nam SH. 2003. Correlation of Antioxidant and Antimutagenic Activity with Content of Pigments and Phenolic Compounds of Colored Rice Seeds. *Korean. J. Food Sci. Technol.* 35: 968-974.
- Kim KJ, Bae YS, Lee WJ, Lee IK, Yoon YK, Yoo JS, Park HK, Ha WH. 1997. Effects of sport-drink with vinegar on the activation of lipid metabolism during exercise in obese men. *J. Korean. Soc. Aero. Exerc.* 1: 48-59.
- Kim MH, Kim MC, Park JS, Kim JW, Lee JO. 2001. The Antioxidative Effects of the Water-Soluble Extracts of Plants Used as Tea Materials. *Korean. J. Food Sci. Technol.* 33: 12-18.
- Kwon SH, Jeong EJ, Lee GD, Jeong YJ. 2000. Preparation method of fruit vinegars by two stage fermentation and beverages including vinegar. *Food Ind. Nutr.* 5: 18-24.
- Masinoa F, Chinnicib F, Bendinic A, Montevecchia G, Antonellia A. 2008. A study on relationships among chemical, physical, and qualitative assessment in traditional balsamic vinegar. *Food Chem.* 106: 90-95.
- Mau JL, Lin HC, Song SF. 2002. Antioxidant properties of several specialty mushrooms. *Food Res. Int.* 35: 519-526.
- Moon JH, Park KH. 1995. Functional components and physiological activity of tea. *J. Korean. Tea. Soc.* 1: 175-191.
- Moon SY, Chung HC, Yoon HN. 1997. Comparative analysis of commercial vinegars in physiocochemical properties, minor components and organoleptic tastes. *Korean. J. Food Sci. Technol.* 29: 663-670.
- Park YK, Kim HM, Kang YH. 2000. Phenolic Compounds in Persimmon Fruits and Stabilization of Discoloring Compounds. *J. Korean. Soc. Food Sci. Nutr.* 3: 103-110.
- Ramarathnam N, Osawa T, Ochi H, Kawakishi S. 1995. The contri-

- bution of plant food antioxidants to human health. *Trends Food Sci.* 6: 75-82.
- Robert R, Nicoletta P, Ananth P, Min Y, Catherine RE. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biol. Med.* 26: 1231-1237.
- Shim GS. 1984. The metabolism and health of vinegar. *Korean. J. Food Sci. Technol.* 17: 5-9.
- Velioglu YS, Mazza G, Cao L, Oomah BD. 1998. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *J. Agric. Food Chem.* 46: 4113-4117.
- Vogel RA, Corretti MC, Plotnick GD. 2000. The postprandial effect of components of the mediterranean diet on endothelial function. *J. Am. Coll. Cardiol.* 26: 1455-1460.
- Whang HJ, Han WS, Yoon KR. 2001. Quantitative Analysis of Total Phenolic Content in Apple. *Anal. Sci. Technol.* 14: 377-383.
- Yoon HN. 1999. Chemical characterization of commercial vinegars. *Korean. J. Food Sci. Technol.* 31: 1440-1446.
- Yukirnichi K, Yasuhiro U, Fujiharu Y. 1987. The general composition inorganic cations free amino acids and organic acid of special vinegars. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 34: 592-596.
- Zhang YB, Bae MJ, An BJ, Choi HJ, Bae JH, Kim S, Choi C. 2003. Effect of antioxidant activity and change in quality of chemical composition and polyphenol compound during long-term storage. *Korean. J. Food Sci. Technol.* 35: 115-120.