



Determination of quality characteristics by the reproduction of grain vinegars reported in ancient literature

Sun Hee Kim, Joo-Yeon Kim, Hee-min Gwon, So Young Kim, Soo-Hwan Yeo*

Fermented and Processed Food Science Division, Department of Agrofood Resource, NIAS, RDA, Wanju 55365, Korea

고문헌에 수록된 곡류식초 재현을 통한 품질 특성

김순희 · 김주연 · 권희민 · 김소영 · 여수환*
 농촌진흥청 국립농업과학원 농식품자원부 발효가공식품과

Abstract

In this study, the quality characteristics of seven types of reproduced grain vinegars were determined to promote the discovery and industrialization of traditional vinegars reported in the ancient literature of the Joseon Dynasty. The seven types of vinegars identified through literature review were prepared using rice, glutinous rice, barley, autumn barley, millet, wheat, and ‘Makgeolli’ as the main raw materials, and ‘Mugukcho’, ‘Sajeolcho’, ‘Daemaekcho’, ‘Chunyeoncho’, ‘Soknigukcho’, ‘Jinmaekcho’, and ‘Dongjucho’ were obtained by employing various manufacturing methods. These vinegars had a pH of 3.3-3.6, but the titration acidity was 0.99-4.3%, which was slightly lower than the baseline standard for a vinegar. The vinegars contained nine types of organic acids, 21 types of free amino acids, and their fragrance and taste determined using an electronic nose and tongue varied with the fermentation time. In particular, ‘Daemaekcho’ produced using barley had a lower pH and higher acidity (4.3%), resulting in higher organic acid and amino acid contents than those of other fermented vinegars. The sourness of ‘Daemaekcho’ and ‘Sajeolcho’ was identified by determining the taste using an electronic tongue. This study is expected to revive the vinegar industry by identifying and allowing the reproduction of the representative grain vinegars of Korea based on the literature review of the Joseon Dynasty.

Key words : ancient literatures, grain, vinegars, reproduction, fermentation

서 론

발효식초는 주류와 더불어 인류의 식생활에서 오랜 역사와 전통을 가진 식품(Solieri와 Giudici, 2009)으로, 음식의 조리과 신맛을 내는 조미료뿐만 아니라, 민간의 치료제로서 널리 사용되어져 왔다(Kim과 Lee, 2000). 전통적인 식초는 과일과 곡물 원료를 이용해 자연발효를 통해 만들어졌다(Koyama 등, 2017; Lie 등, 2004). 발효되면서 유기산, 아미노산, 당 및 건강에 유익한 2차 생리활성 물질이 함유된

식초는 부신피질 호르몬 생성에 따른 인체의 면역력 증강 효과, 근육 내 젖산분해에 따른 스트레스 및 피로 해소, 단백질 합성 능력 향상에 도움을 줄 뿐만 아니라 혈액속의 노폐물 제거와 콜레스테롤 등을 저하시켜 피부미용, 고혈압 및 동맥경화 예방 효과가 우수한 것으로 보고되었다(Hwang 등, 2016; Kim 등, 2015; Kim과 Shin, 2014; Park 등, 2014). 최근, EU 등의 선진국에서는 조미용 식초보다는 *Gluconacetobacter xylinus*가 생산하는 biocellulose를 이용한 이·미용 등의 생활용품과 산업·의료용 신소재로 사

*Corresponding author. E-mail : yeobio@korea.kr, Phone : +82-63-238-3609, Fax : +82-63-238-3843

Received 23 October 2020; Revised 10 November 2020; Accepted 12 November 2020.

Copyright © The Korean Society of Food Preservation.

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

용하고 있다.

국내에서 식초 사용은 2세기 이전인 삼국시대 초기로 추정되며, 고려시대 문헌인 「고려도경(1123, 서경)」에는 채소절이 등의 조리에서 식초가 사용되었고, 「향약구급방(1236, 미상)」에는 부스럼이나 증풍 등의 치료제로 사용되었다(Lim, 1984). 조선시대 고문헌인 「사시찬요(996, 한약)」와 「산가요록(1450, 전순의)」에 식초 제조법이 소개되었고, 「동의보감(1610, 허준)」에는 식초의 약리적 특성이 기술되었다(Lim과 Cha, 2010). 문헌의 기록과 종택 등에서 조상대대로 전수되어 온 전통식초들이 많이 있음에도 불구하고, 재현과 공정개량 등을 통한 품질향상 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

최근 들어, 음식에 신맛만 제공하는 단순한 조미료가 아니라, 건강한 삶을 영위하기 위한 건강 기능성 식품으로서 맞춤형 식초에 대한 수요가 증가(Han, 1997; Jeong 등, 1998)하고 있어 이에 따른 전통식초의 공정개선을 통한 건강 기능성 연구가 요구되고 있다. 따라서 고문헌에 기록된 전통식초의 발굴과 재현 등 현대적 해석을 통한 품질향상 기술 개발이 필요하다. 본 연구에서는 조선시대 고문헌 21권을 조사하여 105종의 곡류식초를 주원료별 제조법으로 재분류하였으며, 원료 구입이 용이하고 제조법이 상세하며, 원료의 사용빈도는 낮지만 개발 가능성이 높은 것 위주로 7종의 곡류식초, 진맥초 「산가요록, 전순의」(Han, 2007), 사절초 「수운잡방, 김유」(Traditional Korean Knowledge Potal, 2018; Yoon, 1998), 동주초, 대맥초, 속미국초 「제민요술」(Yoon, 1993), 추년초 「산가요록, 전순의」(Han, 2007), 무국초 「임원십육지, 서유구」(Lee, 2007; Traditional Korean Knowledge Potal, 2018)를 선정하여 재현하였고, 이들 곡류식초의 품질 특성을 규명하였으며 향후, 우수 종균과 제조공정 개선을 통하여 우리나라를 대표하는 고품질 곡류식초를 개발하는데 중요한 기초자료로서 활용하고자 한다.

재료 및 방법

고문헌 유래 곡류식초의 문헌조사 및 분류

조선시대 고문헌 29권 「산가요록」, 「수운잡방」, 「임원십육지」, 「음식디미방」(Baek, 2013; Han, 2007; Han과 Han, 1999; Lee, 2007; RDA, 2014; Yoo, 1997)을 분석하여 제조법이나 명칭 등이 모호한 8권을 제외한 21권의 문헌을 조사하였다. 이들 고문헌에서 곡류를 주원료로 제조한 105종의 식초를 원료별로 재분류하여 분포도를 작성하였다(Fig. 1).

고문헌에 수록된 곡류 식초별 도량형

고농서국역총서 「산가요록」(Yoo, 2004)의 도량형 단위를 인용하여 1905년에 제정된 법(고종, 도량형)을 기준으로 식

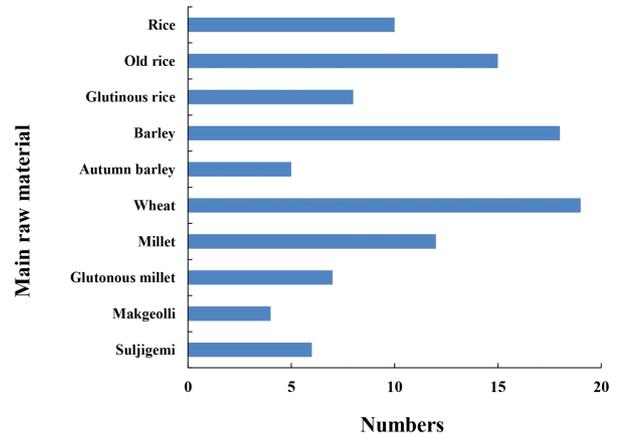


Fig. 1. Classification chart by main raw materials.

This figure shows a distribution plot in which only grain was used as the main raw material in 105 different vinegar-making methods in the ancient literatures.

초제조에 사용되는 원료 비율을 동일하게 적용하여 원료량을 계산하였다(Table 1). 사용된 단위로서 1작은 0.018 L, 1홉은 0.18 L, 1되(1.8 L), 1말은 18.03 L, 1석은 180.39 L로 계산하였다. 또한 「풀어 쓴 고문헌 전통주 제조법」(Choi, 2011) 내용을 인용하여 사발, 동이 등과 같이 추정하기 어려운 단위는 말, 되, 홉 등의 도량형 단위로 치환하였고, 이들 단위에서 리터법 비교 값은 1905년도 비교표를 인용하였다(Table 2). 따라서 1사발은 1되(1.8 L)로, 1동이는 1말(18.03 L)로 사용하였다.

고문헌에 수록된 곡류식초의 선정 및 재현

고문헌에 수록된 식초 제조법(Baek, 2013; Han, 2007; Han과 Han, 1999; Lee, 2007; RDA, 2014; Traditional Korean Knowledge Potal, 2018; Yoo, 1997; Yoon, 1993; Yoon, 1998)에 따라 재현할 곡류식초는 원료가 특이하고 쉽게 구할 수 있는 품종, 제조법이 상세하게 기술되어 있어서 재현이 가능하며, 향후 산업적 개발 가능성이 높은 7종류의 식초(진맥초, 사절초, 동주초, 대맥초, 속미국초, 추년초, 무국초)를 선정하였고, Table 3의 방법대로 제조하였다. 7종의 곡류식초는 쌀, 찹쌀, 보리, 가을보리, 조, 밀 및 막걸리를 각각 주요 원료로 사용하였다.

재현한 곡류식초의 이화학적 분석

문헌에 수록된 제조법으로 재현한 곡류식초의 품질 특성을 규명하기 위해, pH는 시료 10 mL를 취하여 pH meter (Orion 3 star, Thermo scientific Co., MA, USA)로 측정하였다. 적정산도는 시료 15 mL를 취하여 여과지로 여과한 검체

Table 1. Units comparison of quantity

Kyunggukdaejeon		Gwangmu ¹⁾ 6 years (1902)		Gwangmu 9 years (1905)		Comparison value with liter method
Jak		Jak	1/10 hob	Jak	1/10 hab	0.018 L
Hap (Hob)		Hab	10 jak	Hab	10 jak	0.18 L
Seung		Seung	10 hob	Seung	10 hab	1.8 L
Du		Du	10 seung	Du	10 seung	18.03 L
Goek	Sogoekpyeongseok Daegoekpyeongseok	Seok	15 du	Seok	10 du	180.39 L

¹⁾Gwangmu: The annals of king Gojong of the Korean empire (Lee and Jeon, 2009).

Table 2. Units interpretation in ancient literatures

(Unit: mL)

Hab	Jan	Jak	Doe (Sabal)	Bokja, Daeya	Bal	Byeong	Dongyi
57	114 (2 hob)	228 (2 jan)	570	1,140 (2 doe)	2,850 (Small dongyi)	3,420 (3 bokja)	5,700 (1 mal)

Table 3. Manufacturing methods of seven kinds of traditional grain vinegars

(continued)

Various vinegars	Manufacturing methods	Various vinegars	Manufacturing methods
'Jinmaekcho'	Wheat 1,972 g, washing 5 times ↓ Steaming for 45 min ↓ Making a flat rice cake of steamed wheat ↓ Putting in pot	'Dongjucho'	'Makgeolli' 1,225 g, water 3,750 g, putting them in pot ↓ Fermentation in the sun ↓ When it rains covering it up ↓ Complete in a few days without stirring or moving
	Adding water 1,944 g (98.6%) in pot ↓ Adding 'Sanseong nuruk' 197 g (10%) in pot ↓ When it's clear after ripening, it's done.		Barley 829 g, washing 5 times ↓ Steaming for 40 min ↓ Cooling at body temperature ↓ Putting it in pot
	1st, slightly stir-frying 'Sanseong nuruk' 309 g (25.6%) ↓ Adding 'Sanseong nuruk', water 2,900 g (247%) in pot ↓ 2nd, glutinous rice 1,209 g, washing 5 times ↓ After steaming, put it in pot ↓ Stirring with the branch of a peach tree ↓ Fermentation in the sun after sealing ↓ Completed in 21 days		'Daemaekcho' Adding 'Sanseong nuruk' 699 g (84%) in pot ↓ Covering with a cloth with grass ↓ Stirring with the branch of a jujube tree after 3 days ↓ Adding millet (62 g) steamed in pot after 6-7 days ↓ Completed in 14 days

(continued)

Various vinegars	Manufacturing methods		
'Sokmigukcho'	Joe 1,898 g, washing 5 times ↓ Cooling overnight after steaming ↓ Putting it in pot ↓ Adding water 2,400 g (126%) in pot ↓ Shredding 'Sanseong nuruk' 170 g (9%) ↓ Sprinkling on top of pot and do not stirring ↓ Covering with 'Gwangmokcheon' and complete in 21 days		
	'Chunyeoncho'	Autumn barley 1,504 g, washing 5 times ↓ Steaming for 1 h ↓ Putting it in pot ↓ Adding 'Sanseong nuruk' 750 g (49.9%) in pot ↓ Adding boiled water 2,000 g (133%) in pot ↓ Sealing with oil paper ↓ Covering with mugwort cloth ↓ Completed in 21 days	
		'Mugukcho'	Rice 3,218 g, washing 5 times ↓ Soaking in water for 3 days ↓ Steaming for 1 h ↓ Putting in pot ↓ Adding water 1,150 g (35.7%) in pot ↓ Fermentation

10 mL를 100 mL 삼각 플라스크에 취한 다음, 0.5% phenolphthalein(Sigma, San Francisco, CA, USA) 지시약을 2-3 방울 떨어뜨리고 0.1 N NaOH로 적정될 때까지 중화 적정하였으며, 소비된 NaOH 양에 0.006을 곱하여 acetic acid의 양으로 환산하여 시료 중의 산도를 측정하였다(Kim 등, 2018).

유기산 분석

각각의 시료 10 mL를 취하여 0.2 μ m membrane filter (Millipore Co., Cork, Ireland)로 여과한 후, 곡류식초의 유기

산 함량은 HPLC(LC-20A Prominence, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)로 분석하였으며, 칼럼은 TSK gel ODS-100V 5 μ M (4.6 \times 25 cm, TOSOH Co., Nanyo, Japan)로, 이동상은 8 mM perchloric acid를, 유량은 1.0 mL/min, 주입량은 10 μ L를 주입하여 UV 440 nm에서 재현한 7종의 전통 곡류식초의 유기산을 분석하였다.

유리아미노산 분석

각각의 시료 5 mL를 취하여 0.45 μ m membrane filter (Millipore Co., Cork, Ireland)로 여과한 후, 아미노산 분석기 Sykam S7130 amino acid reagent organizer, S5200 sample injector와 S2100 solvent delivery system을 이용하여 분석하였다. 칼럼은 cation separation 칼럼 LCA K06/NA(250 mm \times 4.6 mm)을 사용하였고, 이동상의 유속은 0.45 mL/min, ninhydrin은 0.4 mL/min으로 분석하였다(Park, 2018).

전자코에 의한 다중 향기패턴 분석

재현한 7종류 전통 곡류식초의 다중 향기성분 분석은 각각의 시료 0.5 mL를 10 mL Vial(Ls-Phs-Psck GmbH, Langerwehe, Germany)에 넣고, 40 $^{\circ}$ C에서 30분간 500 rpm으로 교반하여 전자코(Fast GC based HRACLES flash Electronic nose. Alpha Mos, AMcombi PAL, France)를 이용하여 분석하였다. 시료 분석에는 2개의 칼럼이 부착된 HRACLES E-nose(DB5 apolar and DB1701 Slightly polar)와 Flame Ionization Detector(FID)로 검출하였다. 주입량은 Syringe type(5.0 mL-HS)으로 칼럼 온도 25 $^{\circ}$ C, 헤드압력 1.0 psi로 주입하였다. 분석 시, 주입기의 온도는 200 $^{\circ}$ C, detector 200 $^{\circ}$ C로 하고, 압력은 1.0 psi, 검출기 압력을 39.0 psi로 하였다. 검출된 피크에 따라 차이를 0.900 이상과 RSD 20% 미만의 sensor를 선택하여 Alpha Mos software(version 12.3)를 이용하여 서로 다른 7종류 곡류식초의 발효 기간에 따른 주성분 분석(principal component analysis, PCA) 패턴을 조사하였다. 시료분석 전 Kovats(Custom Alkanes Blend Standard)를 이용하여 C₆-C₁₆ 피크 값을 얻어 standard로 이용하였다(Yoon 등, 2010).

맛 성분 분석

재현한 7종류 전통 곡류식초가 가지는 맛 성분 변화는 맛 센서 분석기(TS-5000Z, Insent, Atsugi, Japan)를 사용하였다. 시료 전처리하는 각각의 시료를 pH 4-5, conductivity 1-10 mS/cm로 희석하기 위하여 각각의 식초 1 mL를 취해 증류수로 100배 희석한 후, 여과하여 사용하였다. 맛 센서 분석기에 시료를 70 mL씩 넣어 4회 반복 측정한 후, 1회 분석값은 버리고 3반복 평균값을 취하여 쓴맛(bitter), 짠맛(saltiness), 신

맛(sourness), 감칠맛(umami), 떫은맛(astringency)의 값을 통계적으로 처리하여 나타내었다.

통계처리

통계처리는 SAS(Statistical Analysis System, v7.1, SAS Institute, INC., Cary, NC, USA)에 의한 일원분산분석(ANOVA)에 의해 검증하였으며, Duncan's multiple range test로 $p < 0.05$ 수준에서 검증하였다.

결과 및 고찰

고문헌에 수록된 곡류식초

「산가요록」 등의 고문헌에 수록된 105종 곡류식초 제조법에서 주원료별로 재분류한 분포도를 Fig. 1에 나타냈다. 주원료가 밀 19개(18.1%), 보리 18개(17.1%), 묵은쌀 15개(14.3%), 조 12개(11.4%), 쌀 10개(9.52%), 찹쌀 9개(8.6%), 차조 7개(6.7%), 술지계미 6개(5.7%), 가을보리 5개(4.8%) 및 술 4개(3.8%) 순으로 나타났다. 조선시대 곡류식초 제조에 사용하였던 다양한 종류의 원료를 볼 수 있는데, 그중에서도 쌀(32.4%), 보리(21.9%), 밀(18.1%), 조(18.1%) 중심으로 가장 많이 사용하였는데, 이는 조선시대의 대표적인 주곡류와 식생활 양상이 일치하는 것을 알 수 있었다. 다수의 고문헌에 수록된 식초 제조법을 분석한 결과, 원료 특이성으로써 오래된 묵은 쌀(14.3%)과 더불어 서민들이 술을 만들고 남은 술지계미(5.7%)를 버리지 않고 음식의 조미용으로써 식초 제조에 사용한 것을 단편적으로 알 수 있었다. 따라서, 본 연구에서는 우리나라를 대표할 수 있는 곡류식초를 발굴하기 위하여 당 시대에 가장 많이 사용된 주원료 중심으로 쉽게 구할 수 있고, 개발 가능성이 높은 7종류 곡류식초를 문헌에 기록된 방법대로 재현하여 품질 특성을 규명하였다.

발효 기간에 따른 곡류식초의 pH 변화

선발한 7종류 곡류식초를 문헌의 방법(Table 3)으로 제조한 후, 발효 기간(0-7주)에 따른 pH 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 발효 1주차에 동주초를 제외한 6종류(진맥초와 무국초, 사절초, 대맥초, 속미국초, 추년초)의 곡류식초는 pH가 3.3-3.6으로 급격하게 떨어진 후, 일정하게 유지되었다. 발효 초기에 발효액의 pH가 5.0-6.5 중성에서 산성(3.8-4.0)으로 변화된 것을 알 수 있었다. 이는 시판 과일식초의 초산발효(Kim 등, 2013)를 통한 pH 2.23-2.47보다는 높지만, 곡류라는 원료의 특성과 발효 방법에 따른 차이라고 생각된다. 또한, 발효 기간에 따른 동주초의 pH 변화가 거의 없는 것으로 보아 초산발효가 제대로 일어나지 않은 것으로 보인다.

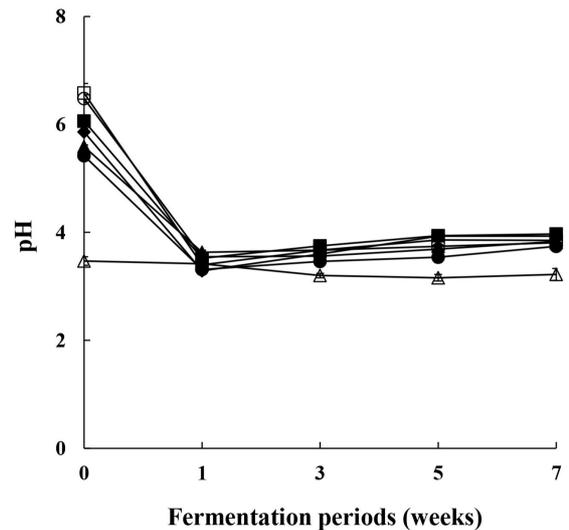


Fig. 2. Changes in pH of seven kinds of traditional grain vinegars.

●, 'Jinmaekcho'; ○, 'Mugukcho'; ▲, 'Sajeolcho'; △, 'Dongjucho'; ■, 'Daemaekcho'; □, 'Sokmigukcho'; ◆, 'Chunyeoncho'. Data are presented as the mean for 3 independent experiments. Error bars indicate SD ($p < 0.05$).

발효 기간에 따른 곡류식초의 적정산도

제조한 7종류 곡류식초의 발효 기간에 따른 적정산도 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 발효 0일에 비해 발효 기간이 길어질수록 적정산도는 경시적으로 증가하였다. 증자한 보리(829 g)에 양조수(2,953 g, 356%)와 누룩(699 g, 84%)을 항아리에 넣고 중온(25°C)에서 6-7일 발효시킨 후, 조(62 g) 고두밥을 넣고 발효시킨 대맥초는 3주에 4.3%로 가장 높은 산도를 나타낸 후, 점차 감소하였다. 증자한 가을보리(1,504 g)에 누룩(750 g, 49.9%)과 양조수(2,000 g, 133%)를 넣고 발효시킨 추년초는 7주에, 막걸리와 물을 섞어 항아리에서 발효시킨 동주초는 발효 5주에 2.1% 이상 산 생성능을 나타내었다. 증자하여 납작하게 성형한 밀(1,972 g)에 양조수(1,944 g, 98.6%)와 누룩(197 g, 10%)을 넣고 발효시킨 진맥초는 5주에 1.64, 3일간 불린 쌀(3,218 g)을 1시간 증자한 후, 양조수(1,150 g, 35.7%)을 넣고 발효시킨 무국초는 7주에 0.99%, 볶은 누룩(309 g, 25.6%)에 양조수(2,900 g, 247%)와 증자한 찹쌀(1,209 g)을 항아리에 넣고 발효시킨 사절초는 발효 3주에 1.24%, 식힌 조(1,898 g) 고두밥에 양조수(2,400 g, 126%)를 항아리에 담고 누룩(170 g, 9%)을 넣은 후, 광목천을 덮어 발효시킨 속미국초는 발효 1주에 1.06%로 가장 높은 산도를 나타내었다. 7종류 곡류식초의 초산발효 진행 유무는 재현한 각각 식초의 산도 분석을 통하여 확인할 수 있다. 대맥초는 발효 3주에 적정산도가 4.3%로 초산발효가 잘 진행된 것으로 보인다. 고문헌에 기록된 전통방식으로 제조한 곡류식초

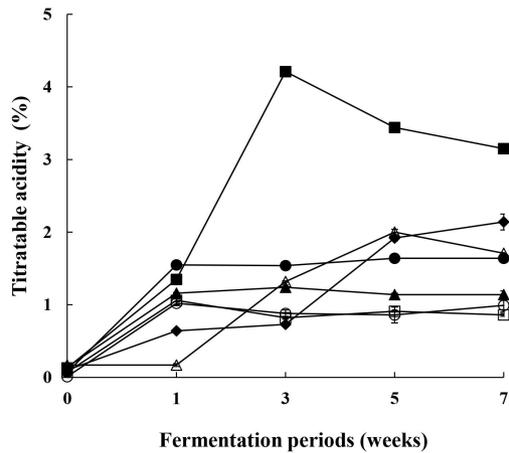


Fig. 3. Changes in titratable acidity of the seven kinds of traditional grain vinegars.

●, 'Jinmaekcho'; ○, 'Mugukcho'; ▲, 'Sajeolcho'; △, 'Dongjucho'; ■, 'Daemaekcho'; □, 'Sokmigukcho'; ◆, 'Chunyeoncho'. Data are presented as the mean for 3 independent experiments. Error bars indicate SD (**p<0.001).

의 산도는 대맥초를 제외한 6종 식초는 발효가 제대로 되지 않아 산도가 낮았다. 그러므로 시대의 환경적 변화와 원료 특이성을 살린 고산도 식초를 제조하기 위해서 우수한 종균 사용과 발효공정(알코올 및 초산발효) 개선을 통한 품질 향상이 필요하다고 생각된다.

재현한 곡류식초의 유기산 특성

제조한 7종 곡류식초의 발효 기간별 유기산 분석 결과를 Table 4에 나타내었으며, 9종의 유기산으로 구성되어 있었다. 식초에는 유기산이 풍부하며, 향미를 결정하는 중요한 요인으로 식초의 품질을 결정하기도 한다(Jeong 등, 1999). 휘발성 유기산으로는 초산과 개미산, 프로피온산, 낙산, 퀴산 등이 알려져 있다. 재현한 곡류식초에서 전체 유기산 중 초산이 50% 이상을 차지하였다. 비휘발성 유기산으로는 젖산과 사과산, 피로글루탐산, 구연산, 호박산 등이 있다. 특히, 비휘발성 유기산은 자극적인 초산의 완충 역할을 하고, 강한 향미를 돋워 주는 것으로 보고되었다(Zhang 등, 2019).

Table 4. The content of organic acids in seven kinds of traditional grain vinegars manufactured through literature review

Vinegars	Organic acid	Fermentation period (weeks, mg/100 mL)				
		0	1	3	5	7
'Jinmaekcho'	Malic acid	4.63±0.67 ^{a1)}	1.54±0.05 ^b	1.09±0.17 ^b	ND ²⁾	ND ^c
	Ascorbic acid	5.07±1.13 ^a	4.96±1.05 ^a	4.80±0.03 ^a	ND ^b	ND ^b
	Lactic acid	2.27±0.90 ^c	103.07±0.36 ^a	100.12±0.60 ^b	ND ^d	ND ^d
	Acetic acid	2.20±0.76 ^a	62.17±0.36 ^a	58.91±0.24 ^a	95.96±10.04 ^a	143.31±202.67 ^a
	Citric acid	3.05±1.87 ^c	1.07±0.70 ^c	0.69±0.34 ^c	53.52±47.72 ^b	261.48±15.36 ^a
	Succinic acid	0.80±1.14 ^b	6.83±0.06 ^a	7.36±0.07 ^a	ND ^b	ND ^b
	Fumaric acid	2.09±0.26 ^b	2.00±0.23 ^b	1.80±0.43 ^b	3.80±6.59 ^b	73.27±36.71 ^a
	Propionic acid	1.24±0.16 ^b	3.56±0.52 ^a	4.07±0.77 ^a	ND ^c	ND ^c
	Total	21.36±6.56	185.18±0.66	178.86±1.20	183.07±21.92	478.06±181.32
'Mugukcho'	Formic acid	0.32±0.53 ^b	0.16±0.06 ^b	0.05±0.07 ^b	0.00±0.10 ^b	18.35±6.82 ^a
	Malic acid	2.07±1.07 ^c	5.70±0.72 ^b	7.28±0.11 ^a	ND ^d	ND ^d
	Ascorbic acid	4.39±0.28 ^b	4.75±0.13 ^b	4.57±0.25 ^b	20.21±3.18 ^b	89.75±20.07 ^a
	Lactic acid	0.64±0.90 ^c	14.37±0.26 ^b	20.8±0.37 ^a	ND ^c	ND ^c
	Acetic acid	ND ^b	8.38±0.28 ^b	8.97±0.42 ^b	8.42±11.9 ^b	58.08±6.57 ^a
	Citric acid	0.10±0.14 ^b	3.67±0.01 ^b	2.61±0.25 ^b	6.84±0.48 ^b	49.11±8.78 ^a
	Succinic acid	0.14±0.19 ^c	6.87±0.46 ^b	7.88±0.30 ^a	ND ^c	ND ^c
	Fumaric acid	0.82±1.16 ^b	1.90±0.18 ^b	1.86±0.33 ^b	8.55±3.98 ^b	45.05±9.50 ^a
	Propionic acid	1.13±0.04 ^b	1.93±0.20 ^a	1.74±0.22 ^a	ND ^c	ND ^c
Total	9.61±3.57	47.73±0.37	55.77±0.32	43.96±13.09	260.34±51.73	

(continued)

Vinegars	Fermentation period (weeks, mg/100 mL)					
	Organic acid	0	1	3	5	7
'Sajeolcho'	Formic acid	0.25±0.04 ^b	3.91±1.47 ^b	4.97±0.78 ^b	ND ^b	24.31±6.99 ^a
	Malic acid	3.49±0.17 ^a	1.69±0.10 ^c	1.95±0.04 ^b	ND ^d	ND ^d
	Ascorbic acid	4.51±0.47 ^a	5.59±1.26 ^a	4.54±0.29 ^a	ND ^b	ND ^b
	Lactic acid	3.77±0.56 ^c	709.80±4.01 ^b	727.20±0.20 ^a	ND ^c	ND ^c
	Acetic acid	4.27±0.49 ^b	311.72±1.19 ^a	329.37±3.48 ^a	269.15±106.69 ^a	373.95±16.28 ^a
	Citric acid	2.62±0.82 ^b	0.10±0.02 ^b	0.29±0.05 ^b	160.12±65.59 ^a	201.90±0.53 ^a
	Succinic acid	0.91±0.94 ^c	51.1±0.01 ^b	57.50±0.00 ^a	ND ^c	ND ^c
	Fumaric acid	1.90±0.37 ^b	1.89±0.10 ^b	1.84±0.57 ^b	37.82±27.26 ^a	46.12±10.69 ^a
	Propionic acid	1.06±0.22 ^{ab}	2.00±1.21 ^a	1.75±1.04 ^{ab}	ND ^b	ND ^b
	Total	22.79±3.34	1,087.81±4.55	1,129.42±1.27	467.09±199.55	646.28±1.93
'Dongjucho'	Formic acid	0.62±0.88 ^a	0.38±0.16 ^a	0.49±0.30 ^a	0±0.25 ^a	0.11±0.16 ^a
	Malic acid	3.14±0.36 ^b	3.22±0.26 ^a	1.02±0.07 ^c	ND ^d	ND ^d
	Ascorbic acid	0.00±0.00 ^a	4.67±0.37 ^a	4.39±0.19 ^a	ND ^a	5.10±7.21 ^a
	Lactic acid	146.48±0.33 ^a	91.99±0.93 ^c	139.4±1.33 ^b	ND ^d	1.37±1.94 ^d
	Acetic acid	8.54±0.62 ^d	39.51±0.18 ^b	303.78±2.28 ^a	24.26±0.51 ^c	ND ^c
	Citric acid	1.02±0.58 ^c	1.10±0.29 ^c	1.17±1.21 ^c	1,137.09±53.17 ^a	891.2±51.62 ^b
	Succinic acid	14.46±0.92 ^a	9.65±0.46 ^b	13.96±1.04 ^a	0.05±0.17 ^c	0.00±0.15 ^c
	Fumaric acid	2.01±0.42 ^{ab}	0.81±1.14 ^b	1.88±0.06 ^{ab}	3.04±0.47 ^a	2.61±0.50 ^a
	Propionic acid	3.81±0.76 ^a	1.77±0.18 ^{ab}	2.55±0.88 ^{ab}	0.72±1.02 ^b	0.68±0.95 ^b
	Total	180.08±0.54	153.1±2.28	468.64±4.10	1,164.98±52.03	900.52±62.24
'Daemaekcho'	Formic acid	1.11±0.37 ^c	42.37±11.86 ^b	105.6±11.43 ^a	11.58±0.05 ^c	18.18±3.49 ^c
	Malic acid	5.79±0.54 ^c	36.56±10.74 ^b	96.25±35.30 ^a	2.21±3.12 ^c	ND ^d
	Ascorbic acid	5.08±0.01 ^c	114.12±14.85 ^b	358.79±23.72 ^a	8.21±3.15 ^c	ND ^c
	Lactic acid	5.32±0.11 ^c	895.52±0.54 ^a	218.01±13.73 ^b	8.94±10.01 ^c	7.73±0.15 ^c
	Acetic acid	4.95±0.68 ^c	207.79±1.70 ^b	1,444.77±17.58 ^a	44.56±8.62 ^d	163.79±9.99 ^c
	Citric acid	3.98±0.74 ^b	55.66±78.71 ^b	78.24±110.65 ^b	1,134.58±93.09 ^a	1,160.37±30.58 ^a
	Succinic acid	2.43±1.13 ^b	111.76±19.50 ^b	217.42±19.99 ^a	2.17±0.44 ^c	1.89±0.02 ^c
	Fumaric acid	2.97±0.21 ^b	22.06±31.20 ^b	126.00±19.85 ^a	15.39±0.61 ^b	15.31±1.42 ^b
	Propionic acid	2.24±0.29 ^b	95.98±61.27 ^{ab}	218.20±123.03 ^a	3.52±2.36 ^b	1.03±0.03 ^b
	Total	33.88±1.68	1,581.84±167.98	2,863.29±26.9	1,231.16±88.01	1,368.31±45.32

(continued)

Vinegars	Fermentation period (weeks, mg/100 mL)					
	Organic acid	0	1	3	5	7
'Sokmigukcho'	Formic acid	1.09±0.55 ^{bc}	2.56±1.06 ^b	14.31±1.27 ^a	ND ^c	ND ^c
	Malic acid	3.50±0.35 ^b	2.54±0.82 ^b	27.44±2.54 ^a	ND ^c	ND ^c
	Ascorbic acid	4.16±0.01 ^b	9.62±6.19 ^b	70.98±6.28 ^a	ND ^b	ND ^b
	Lactic acid	1.33±0.67 ^d	834.76±6.11 ^a	667.63±3.19 ^b	ND ^d	99.47±0.12 ^c
	Acetic acid	1.68±0.34 ^e	134.38±3.94 ^d	156.03±10.65 ^c	400.13±5.10 ^a	276.37±0.64 ^b
	Citric acid	2.63±0.24 ^c	0.87±1.22 ^c	ND ^c	143.31±27.42 ^b	187.35±3.37 ^a
	Succinic acid	0.21±0.23 ^b	49.14±2.16 ^a	55.59±11.34 ^a	ND ^b	ND ^b
	Fumaric acid	2.27±0.76 ^b	0.86±1.22 ^b	ND ^b	66.95±33.20 ^a	ND ^b
	Propionic acid	1.61±1.05 ^b	1.35±1.92 ^b	86.92±1.98 ^a	ND ^b	ND ^b
	Total	18.49±0.63	1,036.07±22.52	1,078.91±23.23	610.39±65.72	563.19±2.60
'Chunyeoncho'	Formic acid	0.64±0.25 ^b	0.46±0.26 ^b	0.97±0.27 ^b	24.81±16.73 ^a	19.16±6.98 ^{ab}
	Malic acid	8.53±0.01 ^a	1.63±0.89 ^b	1.73±0.89 ^b	ND ^c	0.59±0.84 ^c
	Ascorbic acid	2.65±3.75 ^a	4.45±0.29 ^a	2.49±3.53 ^a	54.21±60.78 ^a	7.67±10.85 ^a
	Lactic acid	4.79±0.28 ^c	146.20±2.41 ^b	161.61±1.20 ^a	ND ^d	0.68±0.96 ^d
	Acetic acid	5.25±0.26 ^b	9.29±1.25 ^b	13.27±0.28 ^b	443.69±41.53 ^a	430.53±54.23 ^a
	Citric acid	5.59±0.84 ^c	4.40±1.88 ^c	2.85±0.3 ^c	42.78±0.96 ^b	54.27±2.72 ^a
	Succinic acid	3.08±2.34 ^b	7.90±1.04 ^a	8.43±1.17 ^a	ND ^b	0.05±0.07 ^b
	Fumaric acid	4.73±1.03 ^a	2.32±1.14 ^a	1.68±0.04 ^a	15.74±22.26 ^a	1.10±1.56 ^a
	Propionic acid	2.13±1.30 ^{ab}	2.69±1.04 ^a	2.26±0.64 ^{ab}	ND ^b	0.71±1.00 ^{ab}
	Total	37.4±1.47	179.33±5.25	195.28±3.05	581.23±12.76	514.76±59.81

¹⁾Means with different letters in the same row are significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

²⁾Not detected.

밀과 누룩이 주원료인 진맥초는 초산과 구연산이 주요 유기산으로 발효 5주부터 함량이 증가하였고, 쌀이 주원료인 무국초는 아스코빅산과 초산이 주요 유기산으로 발효 7주부터 증가하였다. 찹쌀과 누룩이 주원료인 사절초는 젖산, 초산 및 구연산이 주요 유기산이었고, 특히, 초산은 발효 1주부터 증가하기 시작하였다. 제조한 막걸리가 주원료인 동주초는 젖산, 초산, 구연산이 주요 유기산으로 발효 3주부터 증가하였다. 보리, 누룩 및 조가 주원료인 대맥초는 아스코빅산, 젖산, 초산, 구연산, 호박산, 푸마르산, 프로피온산이 주요 유기산으로 발효 1-3주 이후부터 이들 유기산이 증가할 뿐만 아니라 적정산도도 가장 높았으며(Fig. 3), 본 연구에서 재현한 7종류의 곡류식초 중에서 유기산 함량이 가장 다양하게 나타났다. 조와 누룩이 주원료인 속미국초는 젖산, 초산, 구연산이 주요 유기산으로 발효 3주부터 이들 유기산이 증가하는

특징을 나타냈다. 가을보리와 누룩이 주원료인 추년초는 젖산과 초산이 주요 유기산으로 발효 1-3주 이후부터 이들 유기산이 증가하였다.

재현한 7종 곡류식초의 대표적 유기산인 초산 생성능을 비교한 결과, 7주 발효시킨 진맥초는 143.31, 무국초 58.08, 사절초 373.95 mg/100 mL를 생산하였고, 동주초는 발효 3주에 303.78, 대맥초는 1,444.77, 5주 발효시킨 속미국초는 400.13, 추년초는 443.69 mg/100 mL로 생산하였다. 보리를 주원료로 제조한 대맥초(3주)와 추년초(5주)가 초산 생성능이 가장 우수하였다. Fig. 3에 나타난 것처럼 적정산도가 높았던 대맥초(3주)와 추년초(5주)의 결과와 일치하였다.

원료와 제조방법이 다른 7종 곡류식초의 유기산 총량을 분석한 결과, 대맥초는 발효 3주에 2,863 mg/100 mL로 최대치를 나타낸 후, 발효 기간이 경과되면서 감소하였다. 동주초와

추년초는 발효 5주까지 증가한 후 감소하였고, 사절초와 속미국초는 발효 3주 이후 급격히 감소하는 것으로 보아 초산 발효가 종료된 것으로 보인다. 그 외 진맥초와 무국초는 발효 1주부터 서서히 증가하다가 7주에 유기산 함량이 가장 많았다. 제조한 7종 곡류식초의 유기산 차이는 원료의 종류와 제조방법 및 발효조건의 차이에 따른 영향으로 생각된다(Kim 등, 2013; Lamikanra, 1997; Yoon 등, 2010). 이외에도 사용하는 초산균의 종류에 따라서도 차이가 있다고 보고되어져 있다(Mato 등, 2005).

재현한 곡류식초의 유리아미노산 특성

재현한 7종 곡류식초의 발효 기간(0-7주)에 따른 유리아미노산 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 고문헌에 기록된 제조방법으로 재현한 7종의 곡류식초는 8종의 필수아미노산(threonine, valine, methionine, isoleucine, leucine, phenylalanine,

histidine, lysine)과 8-9종의 비필수아미노산(aspartic acid, asparagine, serine, glutamic acid, proline, glycine, alanine, tyrosine, arginine) 및 4-5종의 아미노산 유도물질(phosphoserine, taurine, gamma-aminobutyric acid, ornithine, ammonia)로 구성되었다.

아미노산은 세포 성장 대사와 극심한 환경에서 세포 생존에 중요한 역할을 한다. Callejon 등(2008)에 의하면 초산균은 에탄올을 식초로 전환할 때, 아미노산을 소비한다고 보고하였다. 한편, 식초의 아미노산은 사용한 원료와 초산균에 의하여 초산발효를 하면서 유리아미노산과 비단백 아미노산으로 생산되어 식초의 감칠맛을 비롯한 단맛, 쓴맛 등을 만든다. Lysine, histidine 및 arginine은 당과 반응하여 향산화 활성을 갖는 melanoidin을 생성하고, methionine과 cysteine 같은 황을 가진 아미노산은 glutathione으로 전환되어 산화를 방지해 준다. 방향족 아미노산인 tryptophan, tyrosine, phenyl-

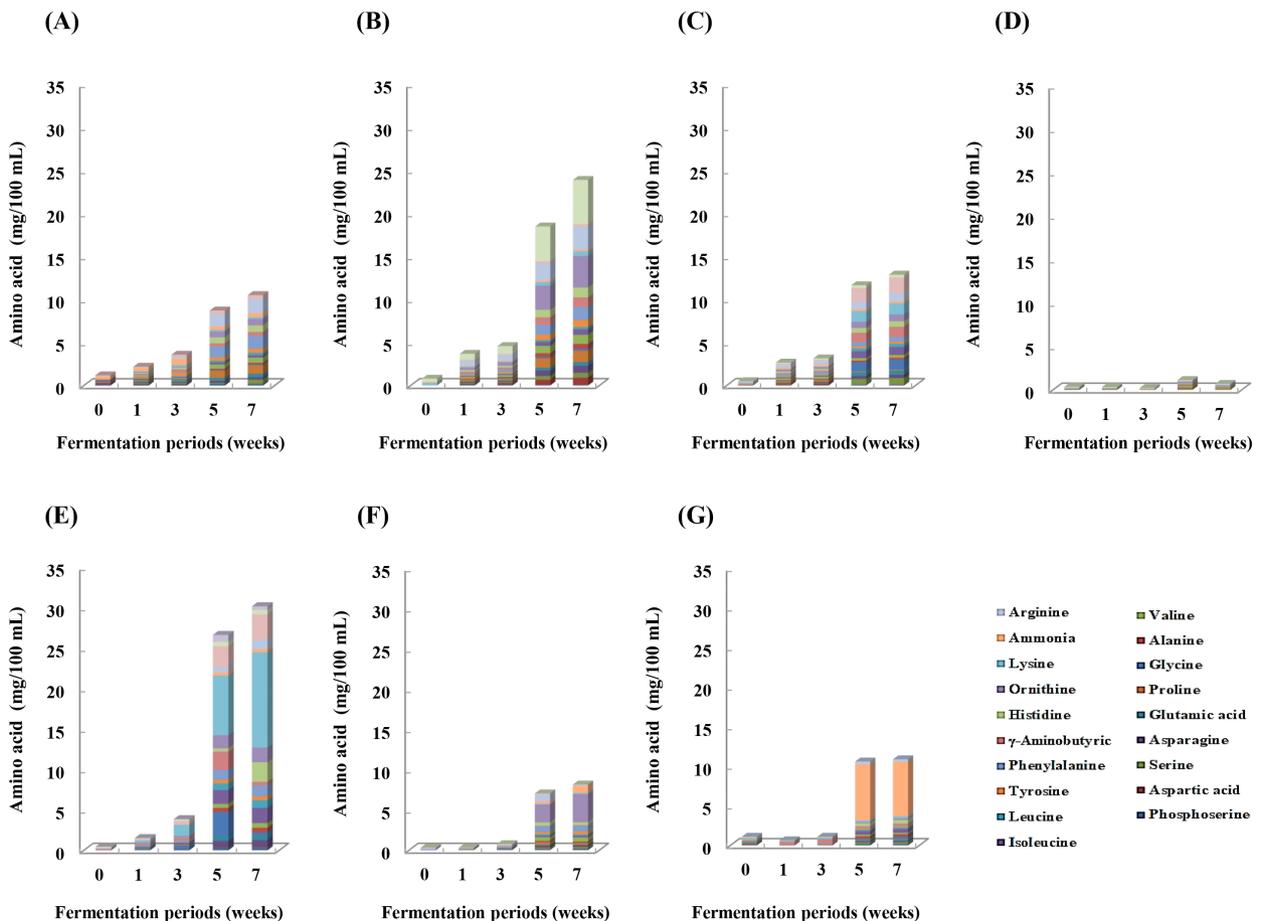


Fig. 4. The free amino acid content according to fermentation period.

The contents of free amino acid content are showed with (A) ‘Jinmaekcho’, (B) ‘Mugukcho’, (C) ‘Sajeolcho’, (D) ‘Dongjucho’, (E) ‘Daemaekcho’, (F) ‘Sokmigukcho’, and (G) ‘Chunyeoncho’.

lanine은 자유라디칼의 폭발적인 반응을 방지해 항산화 효과를 갖는다(Zang, 2019).

진맥초의 대표적인 유리 아미노산은 proline(단맛), tyrosine(무미), gamma-aminobutyric acid(GABA)와 histidine(쓴맛)으로 구성되어져 있고(Fig. 4A, Table S1), 무국초방의 대표적 유리 아미노산(Fig. 4B, Table S2)은 glutamate(감칠맛), alanine(단맛), leucine(쓴맛), tyrosine(무미), phenylalanine(쓴맛), GABA, lysine(감칠맛), arginine(쓴맛)으로, 사절초의 주된 유리 아미노산(Fig. 4C, Table S3)은 proline(단맛), tyrosine(무미), histidine(쓴맛), lysine(단맛)으로, 동주초의 주된 유리 아미노산(Fig. 4D, Table S4)은 alanine(단맛)과 GABA로, 대맥초의 주된 유리 아미노산(Fig. 4E, Table S5)은 glutamate(감칠맛), alanine(단맛), isoleucine(쓴맛), leucine(쓴맛), tyrosine(무미), phenylalanine(쓴맛), GABA, ornithine, lysine(단맛), 속미국초의 유리 아미노산(Fig. 4F, Table S6)은 alanine(단맛), leucine(쓴맛), GABA로, 추년초의 유리 아미노산(Fig. 4G, Table S7)은 alanine(단맛), isoleucine(쓴맛), histidine(쓴맛)으로 재현한 곡류식초별 주된 유리 아미노산의 다양성을 나타내었다. 그리고 모든 식초에서 ammonia가 생성되는데, 이는 초산 발효물에서 특 쓰는 향을 느낄 수 있다. 한편, 심혈관 기능의 조절, 뇌 신호 체계의 균형 유지 및 대장암 세포 증식 억제 효과 등 다양한 기능성(Ryu 등, 2018)을 갖는 GABA는 곡류식초의 주된 아미노산으로 건강 기능성 식초로서 활용성을 높여주고 있다. GABA는 TCA cycle의 α -ketoglutarate에서 succinic acid로 전환되는 또 다른 경로에 위치해 있으며, 이는 GABA shunt라고 불린다(Monshupanee 등, 2019).

제조한 7종류의 곡류식초는 발효 5주부터 다양한 종류의 유리 아미노산이 증가하여 전체 아미노산 함량이 발효 기간이 경과됨에 따라 증가하였다. 대맥초는 다른 6종의 곡류식초보다 총 유리 아미노산 함량이 가장 많았다. 식초의 아미노산은 원료와 발효과정에서 단백질, 비타민, 철, 칼슘 및 식이섬유가 풍부한 보리(Kim 등, 2019)에서 유래된 것으로 보인다.

재현한 곡류식초의 향기패턴

전자코의 분석은 신속하게 배합된 시료 전체의 향을 감지하는 특성이 있어 검출기의 감도가 허용하는 범위 내에서 사람이 감지하지 못하는 화학물질에도 반응하는 특징을 가지고 있다(Hong 등, 1996). 재현한 7종 곡류식초의 발효 기간별 향기성분 패턴 분석은 전자코를 이용하여 주성분 분석(PCA) 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 진맥초와 무국초, 사절초의 제1성분(PC1)의 기여율은 81.93%, 제2주성분(PC2)의 기여율은 17.66%로서 총 99.59%의 누적 기여율을 나타냈다(Fig. 5A). 한편, 동주초와 대맥초, 속미국초 및 추년초의 제1성분(PC1)

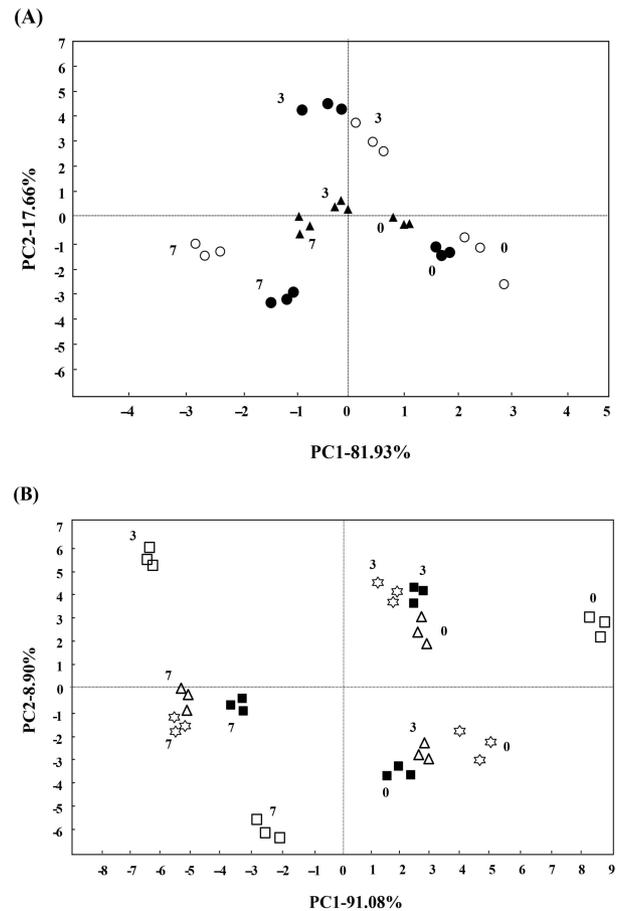


Fig. 5. PCA score plot for seven kinds of traditional grain vinegars.

(A) shows the PCA plot of 'Jinmaekcho', 'Mugukcho', and 'Sajeolcho'. (B) shows the PCA plot of 'Donggiucho', 'Daemaekcho', 'Songmigukcho', and 'Chunyeoncho'. ●, 'Jinmaekcho'; ○, 'Mugukcho'; ▲, 'Sajeolcho'; △, 'Donggiucho'; ■, 'Daemaekcho'; □, 'Songmigukcho'; ☆, 'Chunyeoncho'.

의 기여율은 91.08%, 제2주성분(PC2)의 기여율은 8.90%로서 총 99.98%의 누적 기여율을 나타내었다(Fig. 5B). 고문헌에 기술된 전통방법으로 제조한 7종 곡류식초의 발효 기간에 따른 향기패턴에 뚜렷한 차별성이 있었다(Fig. 5). 조선시대 곡류식초를 재현한 진맥초, 무국초, 사절초, 대맥초 및 추년초는 발효 기간에 따라 우측 하단에서 좌측 하단으로 향기패턴의 변화가 일정하게 일어났다. 이와 반대로 동주초는 우측 상단에서 시계방향으로 좌측 하단으로, 속미국초는 우측 상단에서 반시계방향으로 좌측 하단으로 향기패턴의 변화가 있는 것을 알 수 있었다. 사절초는 발효 기간에 따라 PCA 중심축으로 집적화된 변화를 보여 품질의 균일성을 예측할 수 있다. 따라서 본 연구는 다양한 재료와 방법 및 발효 기간에 따라 재현한 7종 곡류식초의 향기패턴 차이를 전자코로 신속하게 확인할 수 있었다.

재현한 곡류식초의 맛 성분

고문헌에 기술된 전통방법으로 재현한 7종 곡류식초의 발효 기간에 따른 맛 성분 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 발효 후, 신맛이 증가하는 식초는 무국초(Fig. 6B), 사절초(Fig. 6C), 대맥초(Fig. 6E), 추년초(Fig. 6G)로 확인이 되었으며 특히 무국초, 사절초, 대맥초에서 신맛의 비율이 크게 증가하였다. Fig. 3과 Table 4에 나타낸 3종류 식초(대맥초 3주, 추년초 5주, 사절초 7주)의 산도 증가와 초산 함량의 비중에서 보여주듯이 사절초 7주, 대맥초 3주 발효시킨 식초가 다른 맛에 비하여 신맛이 크게 증가한 경향을 보였다.

요 약

본 연구는 조선시대 고문헌에 수록된 전통식초 발굴 및 산업화를 추진하고자 7종 곡류식초를 재현하여 이들의 품질 특성을 규명하였다. 원료(쌀, 찹쌀, 보리, 가을보리, 조, 밀, 막걸리) 및 제조방법이 서로 다른 7종의 곡류식초(무국초, 사절초, 대맥초, 추년초, 속미국초, 진맥초, 동주초)를 고문헌에 수록된 방법으로 재현하였다. 재현한 곡류식초는 pH 3.3-3.6을 나타냈지만, 적정산도는 0.99-4.3%로 식초의 기준 규격보다는 다소 낮았다. 이들 식초는 9종의 유기산과 21종의 유리 아미노산으로 구성되어 있으며, 전자코와 전자혀를 통한 향기패턴과 맛 성분 분석 결과, 발효 기간에 따라 다양한 차이점을 나타내었다. 특히, 보리를 주원료로 재현한 대맥초는 다른 곡류식초에 비해 낮은 pH와 높은 산도(4.3%)를 나타냈으며, 유기산과 유리 아미노산 함량도 상대적으로 높았다. 또한, 전자혀 분석을 통해 대맥초의 신맛이 사절초와 함께 뚜렷

한 차이가 있음을 확인하였다. 본 연구는 조선시대 고문헌을 기반으로 우리나라의 대표적인 곡류식초를 발굴하여 침체된 식초산업의 활성화를 도모하는데 유용할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 농촌진흥청 농업과학기술개발사업(과제번호: PJ01341801)의 지원에 의해 이루어진 것이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

Supplementary Tables

Supplementary Tables는 온라인에서 볼 수 있습니다 (<https://doi.org/10.11002/kjfp.2020.27.7.859>).

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Sun Hee Kim <https://orcid.org/0000-0003-0939-4096>
 Soo-Hwan Yeon <https://orcid.org/0000-0001-7722-7447>

References

Back DH. Jubangmoon · Jeongildang Translation. Geulnurim,

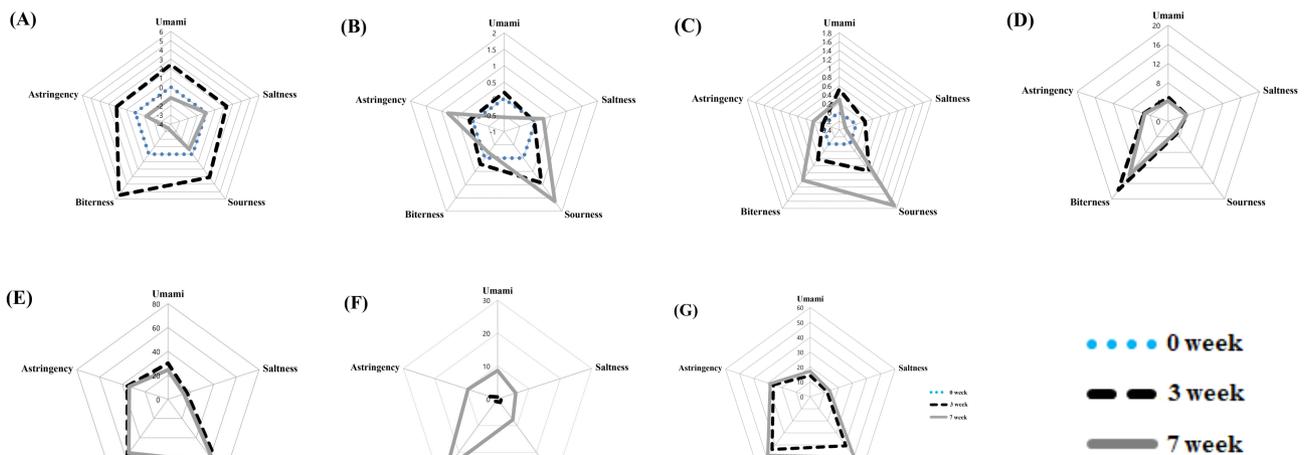


Fig. 6. Intensity comparison of E-tongue sensors for seven kinds of traditional grain vinegars.

(A) ‘Jinmaekcho’, (B) ‘Mugukcho’, (C) ‘Sajeolcho’, (D) ‘Dongjucho’, (E) ‘Daemaekcho’, (F) ‘Sokmigukcho’, (G) ‘Chunyeoncho’.

- Seoul, Korea, p 121-123 (2013)
- Callejon RM, Tesfaye W, Torija MJ, Mas A, Troncoso AM, Morales ML. HPLC determination of amino acids with AQC derivatization in vinegars along submerged and surface acetifications and its relation to the microbiota. *Eur Food Res Technol*, 227, 93-102 (2008)
- Choi JH. Descriptive Torture of Manufacturing Method for Traditional Makgeolli. RDA, Moon Young Dang, Seoul, Korea, p 10 (2011)
- Han BR, Han BS. The Food Dimibang to Watch and Learn Again, Mrs. Andong Zhang. Royal Food Research Institute, Seoul, Korea, p 115-160 (1999)
- Hong HK, Shin HW, Park HS, Yun DH, Kwon CH, Lee K, Kim ST, Moriizumi T. Gas identification using microgas sensor array and neutral-network pattern recognition. *Sens Actuator B*, 33, 68-71 (1996)
- Hwang JY, Cho HY, Pyo YH. Effect of unpolished rice vinegar containing *Monascus*-fermented soybean on inhibitory activities of tyrosinase and elastase. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 45, 149-154 (2016)
- Jeong YJ, Lee MH, Seo KI, Kim JN, Lee YS. The quality comparison of grape vinegar by two stages fermentation with traditional grape vinegar. *J East Asian Soc Diet Life*, 8, 462-468 (1998)
- Jeong YJ, Seo JH, Park NY, Shin SR, Kim KS. Changes in the components of persimmon vinegars by two stage fermentation (II). *Korean J Postharvest Sci Technol*, 6, 233-238 (1999)
- Kim DH, Lee JS. Vinegar production from subtropical fruits. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 29, 68-75 (2000)
- Kim DS, Shin KS. Chemical property and macrophage stimulating activity of polysaccharides isolated from brown rice and persimmon vinegars. *Korean J Food Nutr*, 27, 1033-1042 (2014)
- Kim DS, Hurh BS, Shin KS. Chemical characteristics and immuno-stimulatory activity of polysaccharides from fermented vinegars manufactured with different raw materials. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 44, 191-199 (2015)
- Kim KO, Kim SM, Kim SM, Kim DY, Jo DJ, Yeo SH, Jeong YJ, Kwon JH. Physicochemical properties of commercial fruit vinegars with different fermentation methods. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 42, 736-742 (2013)
- Kim SH, Mun JY, Kim SY, Yeo SH. Quality characteristics of glutinous rice-Makgeolli fermented with Korean yeast (SC Y204 and Y283) isolated from Nuruk. *Korean J Food Preserv*, 25, 874-884 (2018)
- Kim SH, Mun JY, Kim JY, Kim SY, Yeo SH. Quality characteristics of barley-Makgeolli fermented from yeast Y204 with different fermentation agents. *Korean J Food Preserv*, 26, 631-641 (2019)
- Koyama M, Ogasawara Y, Endou K, Akano H, Nakajima T, Aoyama T, Nakamura K. Fermentation induced changes in the concentrations of organic acids, amino acids, sugars, and minerals and superoxide dismutase-like activity in tomato vinegar. *Int J Food Prop*, 20, 888-898 (2017)
- Lamikanra O. Changes in organic acid composition during fermentation and aging of noble Muscadine wine. *J Agric Food Chem*, 45, 935-937 (1997)
- Lee HJ. Limwonsibyukji (the original book of Yu-Gu Seo, 1827). Kyomunsa, Paju, Korea, p 186-200 (2007)
- Lee KC, Jeon BH. The introduction of modern metrology and the variation of scale units in the age of enlightenment. *Plan for the Collection of Architectural Literature of Korea*, 25, 11 (2009)
- Lim EJ, Cha GH. Study on manufacturing of vinegar through literatures of the Joseon dynasty. *Korean J Food Culture*, 25, 680-707 (2010)
- Lim EK. The manufacturing method of vinegar. *Food Science and Industry*, 17, 16-28 (1984)
- Liu DR, Zhu Y, Beeftink R, Ooijkaas L, Rinzema A, Chen J, Tramper J. Chinese vinegar and its solid-state fermentation process. *Food Rev Int*, 20, 407-424 (2004)
- Mato I, Surez-Luque S, Huidobro JF. A review of the analytical methods to determine organic acids in grape juices and wines. *Food Res Int*, 38, 1175-1188 (2005)
- Monshupanee T, Chairattanawat C, Incharoensakdi A. Disruption of cyanobacterial γ -aminobutyric acid shunt pathway reduces metabolites levels in tricarboxylic acid cycle, but enhances pyruvate and poly(3-hydroxybutyrate) accumulation. *Sci Rep*, 9, 8184 (2019)
- Park YH, Choi JH, Whang K, Lee SO, Yang SA, Yu MH. Inhibitory effects of lyophilized dropwort vinegar powder on adipocyte differentiation and inflammation. *J Life Sci*, 24, 476-484 (2014)
- Park YO. Quality comparison of natural fermented vinegars

- manufactured with different raw materials. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 47, 46-54 (2018)
- Rural Development Administration (RDA). *Gosasibijib*. Jinhan M&B, Seoul, Korea, p 263-269 (2014)
- Ryu MS, Yang HJ, Jeong SJ, Seo JW, Ha G, Jeong SY, Jeong DY. Characteristic study and optimization of culture conditions for *Bacillus amyloliquefaciens* SRCM 100731 as probiotic resource for companion animal. *Korean J Microbiol*, 54, 384-397 (2018)
- Solieri L, Giudici P. *Vinegars of the World*. Springer, Milan, Italy. p 1-16 (2009)
- Traditional Korean Knowledge Portal. <http://www.koreantk.com/ktkp2014/about/about-food.page> (accessed April 20 18)
- Yoo JR. *Sallimgyeongje*. National Cultural Promotion Association, p 200-210 (1997)
- Yoon SK. *Sunjabang* (the original book of Yu Kim, 1540). Shin Kwang Publishing Co, Seoul, Korea (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)
- Yoon SS. *Jaeminyosul*, A Study on the Process of Food Cooking. Minumsa, Seoul, Korea, p 119-139 (1993)
- Yu MN, Ahn YS, Kim MH. A general library of Korean translation for old agricultural book (8) *Sangayorock*. Soon Ui Jeon, RDA, Minhy Art, Seoul, Korea, p 18 (2004)
- Zhang B, Xia T, Duan W, Zhang Z, Li Y, Fang B, Xia M, Wang M. Effects of organic acids, amino acids and phenolic compounds on antioxidant characteristic of Zhenjiang aromatic vinegar. *Molecules*, 24, 3799 (2019)

Supplementary Tables

Supplementary Table 1. Changes in free amino acid composition of ‘Jinmaekcho’ according to the fermentation period

Vinegar	Fermentation periods (weeks, mg/mL)					
	0	1	3	5	7	
‘Jinmaekcho’	Phosphoserine	0.1	0.1	0.1	0.2	0.17
	Aspartic acid	0.1	0.1	0.1	0.03	0.04
	Threonine	ND ¹⁾	0.1	0.1	0.1	0.49
	Serine	0.1	0.1	0.1	0.23	0.27
	Glutamic acid	ND	0.1	0.2	0.35	0.43
	Proline	0.1	0.1	0.1	0.83	0.98
	Glycine	0.1	0.1	0.1	0.1	0.13
	Alanine	0.1	0.1	0	0.13	0.16
	Valine	ND	0.1	0.1	0.5	0.6
	Methionine	ND	ND	0.1	0.23	0.27
	Isoleucine	0.1	0.1	0.1	0.2	0.28
	Leucine	0.1	0.2	0.4	0.4	0.47
	Tyrosine	ND	0.1	0.1	1.28	1.52
	Phenylalanine	ND	0.1	0.3	0.35	0.44
	γ -Aminobutyric	ND	0.1	0.2	0.7	0.77
	Histidine	ND	0.1	0.1	0.68	0.75
	Ornithine	ND	0.1	0.2	0.18	0.22
	Lysine	0.3	0.4	0.7	0.4	0.47
	Ammonia	0.1	0.1	0.2	1.43	1.61
	Arginine	ND	ND	0.3	0.43	0.48
Total	1.2	2.2	3.6	8.75	10.55	

¹⁾ND, not detected.

Determination of quality characteristics by the reproduction of traditional grain vinegars

Supplementary Table 2. Changes in free amino acid composition of ‘Mugukcho’ according to the fermentation period

Vinegar	Fermentation periods (weeks, mg/mL)					
	0	1	3	5	7	
‘Mugukcho’	Phosphoserine	ND ¹⁾	0.1	0.1	0.03	0.03
	Aspartic acid	ND	0.1	0.2	0.65	0.88
	Threonine	ND	0.1	0.1	0.43	0.57
	Serine	ND	0.1	0.1	0.63	0.81
	Asparagine	ND	0.1	0.1	0.35	0.44
	Glutamic acid	ND	0.2	0.2	1.08	1.33
	Proline	ND	0	0.1	0.15	0.22
	Glycine	ND	0.1	0.1	0.45	0.57
	Alanine	ND	0.2	0.2	0.85	1.06
	Valine	ND	0.1	0.1	0.48	0.65
	Methionine	ND	0	0.1	0.2	0.26
	Isoleucine	ND	0.1	0.2	0.63	0.83
	Leucine	ND	0.2	0.3	1.15	1.5
	Tyrosine	ND	0.2	0.2	0.88	1.14
	Phenylalanine	ND	0.2	0.2	0.88	1.14
	γ -Aminobutyric	ND	0.3	0.4	2.83	3.67
	Histidine	0.3	0.1	0.1	0.4	0.54
	Ornithine	0.1	0.1	0.1	0.18	0.2
	Lysine	ND	0.6	0.7	1.98	2.64
	Ammonia	ND	0.1	0.1	0.25	0.31
Arginine	0.4	0.7	0.9	4.05	5.14	
Total	0.8	3.7	7.6	18.53	23.93	

¹⁾Not detected.

Supplementary Table 3. Changes in free amino acid composition of ‘Sajeolcho’ according to the fermentation period

Vinegar	Fermentation periods (weeks, mg/mL)					
	0	1	3	5	7	
‘Sajeolcho’	Phosphoserine	ND ¹⁾	0.02	0.04	0.1	0.10
	Aspartic acid	ND	0.13	0.17	0.01	0.01
	Threonine	ND	0.07	0.08	0.65	0.75
	Serine	0.05	0.09	0.11	0.33	0.38
	Asparagine	ND	0.02	0.03	0.44	0.50
	Glutamic acid	0.05	0.18	0.22	0.11	0.11
	Proline	ND	0.05	0.05	1.06	1.17
	Glycine	ND	0.06	0.08	0.2	0.22
	Alanine	ND	0.21	0.24	0.29	0.32
	Valine	ND	0.1	0.11	0.8	0.93
	Methionine	ND	0.05	0.06	0.32	0.36
	Isoleucine	0.05	0.11	0.12	0.24	0.26
	Leucine	0.05	0.24	0.28	0.5	0.53
	Tyrosine	ND	0.12	0.14	1.1	1.22
	Phenylalanine	0.05	0.18	0.2	0.56	0.63
	γ -Aminobutyric	0.05	0.23	0.23	0.73	0.80
	Histidine	ND	0.04	0.05	1.24	1.31
	Ornithine	ND	0.18	0.22	0.2	0.23
	Lysine	0.15	0.37	0.44	0.85	0.90
	Ammonia	0.05	0.13	0.15	1.65	1.86
Arginine	ND	0.09	0.15	0.33	0.35	
Total	0.5	2.67	3.17	11.71	12.94	

¹⁾ND, not detected.

Determination of quality characteristics by the reproduction of traditional grain vinegars

Supplementary Table 4. Changes in free amino acid composition of ‘Dongjucho’ according to the fermentation period

Vinegar	Fermentation periods (weeks, mg/mL)					
	0	1	3	5	7	
‘Dongjucho’	Phosphoserine	0.01	0.01	ND ¹⁾	ND	ND
	Aspartic acid	0.01	0.01	ND	ND	ND
	Threonine	0.01	0.01	0.01	0.09	0.05
	Serine	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02
	Asparagine	0.01	0.01	ND	ND	ND
	Glutamic acid	0.02	0.02	0.01	0.09	0.05
	Proline	0.01	0.01	ND	ND	ND
	Glycine	0.01	0.01	0.01	0.07	0.04
	Alanine	0.03	0.03	0.03	0.21	0.11
	Valine	0.01	0.01	0.01	0.06	0.03
	Methionine	0.01	0.01	ND	0.01	0.04
	Isoleucine	0.01	0.01	0.01	0.07	0.03
	Leucine	0.02	0.02	0.01	0.06	0.01
	Tyrosine	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
	Phenylalanine	0.02	0.01	0.01	0.04	0.03
	γ -Aminobutyric	0.01	0.01	0.01	0.17	0.12
	Histidine	0.01	0.01	ND	0.05	0.03
	Ornithine	0.01	0.01	0.01	0.06	0.04
	Lysine	0.05	0.04	0.03	0.05	0.05
	Ammonia	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Arginine	0.07	0.06	0.04	0.04	0.03	
Total	0.36	0.33	0.22	1.14	0.7	

¹⁾ND, not detected.

Supplementary Table 5. Changes in free amino acid composition of ‘Daemackcho’ according to the fermentation period

Vinegar	Fermentation periods (weeks, mg/mL)					
	0	1	3	5	7	
‘Daemackcho’	Phosphoserine	ND ¹⁾	0.01	0.02	0.23	0.23
	Taurine	ND	0.01	0.01	0.03	0.03
	Aspartic acid	ND	0.05	ND	0.04	0.06
	Threonine	ND	0.04	0.1	0.87	0.96
	Serine	ND	0.03	0.07	0.62	0.66
	Asparagine	ND	0.01	ND	ND	ND
	Glutamic acid	ND	0.13	0.33	2.95	0.29
	Proline	0.05	0.04	0.06	0.52	0.57
	Glycine	ND	0.03	0.06	0.5	0.58
	Alanine	ND	0.08	0.26	1.73	1.88
	Valine	ND	0.07	0.1	0.81	0.96
	Methionine	ND	0.03	0.06	0.45	0.48
	Isoleucine	0.05	0.1	0.16	1.23	1.36
	Leucine	0.05	0.2	0.32	2.27	0.45
	Tyrosine	ND	0.01	0.04	0.4	2.42
	Phenylalanine	ND	0.13	0.21	1.61	1.82
	γ -Aminobutyric	0.05	0.26	1.37	7.35	11.76
	Histidine	ND	0.02	0.05	0.41	0.39
	Ornithine	ND	0.03	0.08	0.63	1.18
	Lysine	0.15	0.15	0.35	2.61	3.11
Ammonia	0.1	0.09	0.17	0.53	0.55	
Arginine	ND	ND	0.05	0.86	0.44	
Total	0.45	1.52	3.87	26.65	30.18	

¹⁾ND, not detected.

Determination of quality characteristics by the reproduction of traditional grain vinegars

Supplementary Table 6. Changes in free amino acid composition of ‘Sokmigukcho’ according to the fermentation period

Vinegar	Fermentation periods (weeks, mg/mL)					
	0	1	3	5	7	
‘Sokmigukcho’	Phosphoserine	0.05	0.01	0.01	0.12	0.15
	Taurine	ND ¹⁾	0.01	0.01	0.02	0.03
	Threonine	ND	0.01	0.03	0.18	0.22
	Serine	ND	0.01	0.02	0.23	0.21
	Asparagine	ND	0.01	0.02	0.1	0.05
	Glutamic acid	ND	0.02	0.01	0.33	0.23
	Proline	ND	0.01	0.05	0.06	0.05
	Glycine	ND	0.01	0.01	0.12	0.14
	Alanine	ND	0.02	0.02	0.46	0.51
	Valine	ND	0.01	0.06	0.17	0.2
	Methionine	ND	0.01	0.03	0.19	0.17
	Isoleucine	ND	0.01	0.02	0.29	0.37
	Leucine	ND	0.02	0.03	0.7	0.72
	Tyrosine	ND	0.01	0.07	0.07	0.06
	Phenylalanine	ND	0.02	0.02	0.42	0.36
	γ -Aminobutyric	0.05	0.03	0.06	2.23	3.5
	Histidine	ND	0.01	0.1	0.07	0.16
	Ornithine	ND	0.01	0.01	0.3	0.84
	Lysine	0.15	0.04	0.03	0.89	0.11
	Ammonia	0.05	0.02	0.11	0.12	0.09
Arginine	ND	0.01	0.03	ND	ND	
Total	0.3	0.31	0.75	7.07	8.17	

¹⁾ND, not detected.

Supplementary Table 7. Changes in free amino acid composition of ‘Chunyeoncho’ according to the fermentation period

Vinegar	Fermentation periods (weeks, mg/mL)					
	0	1	3	5	7	
Phosphoserine	0.05	0.05	ND ¹⁾	0.14	0.13	
Aspartic acid	0.05	ND	ND	0.04	0.03	
Serine	0.05	ND	ND	0.21	0.24	
Asparagine	0.05	ND	ND	0.11	0.14	
Glutamic acid	0.05	ND	ND	0.17	0.2	
Proline	0.05	0.05	0.05	0.07	0.07	
Glycine	0.05	ND	ND	0.12	0.29	
Alanine	0.05	ND	0.05	0.31	0.31	
Valine	0.05	ND	ND	0.18	0.19	
Isoleucine	0.05	ND	ND	0.45	0.48	
Leucine	0.05	ND	0.05	0.19	0.18	
Tyrosine	0.05	ND	ND	0.15	0.17	
Phenylalanine	0.05	ND	0.05	0.06	0.08	
γ -Aminobutyric	0.05	0.35	0.55	0.22	0.25	
Histidine	0.05	ND	ND	0.37	0.46	
Ornithine	ND	ND	0.05	0.14	0.18	
Lysine	0.2	0.15	0.2	0.21	0.27	
Ammonia	0.1	0.05	0.1	7.12	6.91	
Arginine	0.05	ND	ND	0.35	0.31	
Total	1.1	0.65	1.1	10.61	10.89	

¹⁾ND, not detected.