

불량 단감을 이용한 속성 감식초의 제조와 품질 평가

정용진 · 신승렬* · 감미정** · 서지형** · 원충연** · 김광수**

동국전문대학 전통발효식품과, *경산대학교 식품과학과, **영남대학교 식품영양학과

Preparation and Quality Evaluation of the Quick Fermented Persimmon Vinegar Using Deteriorated Sweet Persimmon

Yong-Jin Jeong, Seung-Ryeul Shin*, Mi-Jung Kang**, Chi-Hyeong Seo**,
Chung-Yeun Won** and Kwang-Soo Kim**

Department of Traditional Fermented Food, Tongkuk Junior Collage, Chilkok, 718-850

**Department of Food Science, Gyungsan University, Kyungsan, 712-240*

***Department of Food and Nutrition, Yeungnam University, Kyungsan, 712-749*

ABSTRACT

This study was performed to analyze general components such as, organic acids, alcohols and minerals in persimmon vinegar made with quick fermented using deteriorated sweet persimmon and four commercial vinegars(rice vinegar, apple vinegar, brewed vinegar, traditional persimmon vinegar) purchased in local markets for quality evaluation. The pH and total acidity of all vinegars were in the range of 2.02~3.02 and 4.62~9.78%, respectively. The pH of quick fermented persimmon vinegar(A) was relatively higher than that of others. Acidity was the highest in brewed vinegar. Total sugar content was in the range of 0.45~6.43%. These contents were high in were high in traditional persimmon vinegar wherase low in brewed vinegar. Total nitrogen and amino-nitrogen were in the range of 0.025~0.046 % and 0.015~0.029%. Organic acids were identified as acetic acid, citric acid, tartaric acid, malic acid, succinic acid, formic acid and oxalic acid. While major minerals of all vinegars were Mg, Ca, and Na, minor minerals were Zn, Cu, Mn and Fe.

Key words: Vinegar, Persimmon, Fermanted food.

I. 서 론

식초는 동·서양을 막론하고 다같이 오랜 역사

를 가진 발효식품이며 우리 일상 생활에서 대표적 조미료로 널리 이용되고 있다¹⁾. 식초는 총산(w/v%)이 4.0% 이상으로 정의되며²⁾, 그 제조방법에 따라 크게 양조식초와 합성식초로 대별된다.

우리나라는 예로부터 가정에서 다양한 양조식초를 제조하여 왔으며, 식초의 종류는 미초, 소맥초, 점미초 및 메실초, 감초, 사과초 등 매우 다양하다³⁾. 1970년대부터는 대량공급을 위한 대규모 생산이 필연적으로 요구되어 장기간 발효를 요하는 양조초보다는 원가면에 훨씬 유리한 합성초나 혼합초의 과잉공급이 초래되었다⁴⁾. 빙초산을 사용한 합성초나 혼합초의 경우 잔류독성문제와 향미성분의 결여⁵⁾로 인하여 가정에서의 사용은 거의 사라졌으나, 아직도 대중음식점에서는 이러한 식용 빙초산을 많이 사용하고 있어 국민보건에 나쁜 영향을 미치고 있는 실정으로 최근에 와서 천연소재의 전통양조식초에 대한 관심이 높아지고 있다. 양조식초는 빙초산으로 만든 합성식초보다 산의 농도가 낮아 미각적으로 짙은 맛을 부여하지 못하는 결점이 있으나, 초산 이외의 유기산, 무기질 등 각종 영양성분이 함유되어 있고 원료에 따라 독특한 맛과 향을 함유하고 있을 뿐만 아니라 유해성이 없기 때문에 소비자에게 많은 호응을 얻고 있다. 이에 부응하여 천연원료를 이용한 각종 양조식초가 개발되어 시판중이나 대부분이 재래식 양조법에 의존하고 있는 실정이다.

근년 들어 단감의 재배면적이 급격히 증가하고 있으며 그 생산량도 증가하였고 기호성이 높아서 사과 다음으로 생산량이 많고 대부분 생과로 소비되고 있다⁶⁾. 이러한 단감은 저장기술의 발달로 비교적 장기간 저장을 하고 있으나 저장·유통과정중에 연화, 갈변 및 동결 등으로 인한 상품성이 없는 불량과의 발생으로 많은 경제적 손실을 초래하고 있다.

감을 이용한 식초는 옛날부터 일반농가에서 제조·이용되어온 전통발효식품이며 숙취제거, 피로회복, 정장작용 등의 효능이 인정되어 민간요법으로도 애용되어 왔다⁷⁾. 최근 들어 상품으로 시판·유통되고 있는 감식초는 떫은감을 이용하여 5~6개월의 장기간 자연발효에 의존하고 있기 때문에 가끔 유해미생물의 오염으로 인하여 비위생적이며, 제조때마다 색상, 유효성분 등이 일정하지 못하여 상품성이 떨어질 뿐 아니라 대량 생산이 어려워 경제성이 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 상품성이 없는 불량 단감을 이용하여 속성 감식초 제조법을 확립하고 제조된 감

식초의 pH, 총산, 총질소, 당도, 색상, 무기성분 등의 일반성분을 시판 중인 양조식초와 비교·분석하여 품질평가를 행하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 재 료

본 실험에 사용된 감식초의 재료는 저온 및 CA 저장중에 변질되어 상품성이 없는 단감을 사용하였으며 제조된 감식초의 품질을 평가하기 위해 시판되고 있는 4종의 양조식초(시판 재래식 감식초, 현미식초, 사과식초, 양조식초)를 구입하여 사용하였다.

2. 사용균주

알콜 및 초산 발효균주는 발효능이 우수한 *Saccharomyces cerevisiae* FWKS 260과 *Acetobacter aceti* AT-2를 각각 사용하였다.

3. 발효방법

감식초의 발효는 불량 단감을 믹서로 파쇄한 slurry 일정량을 발효조에 넣고 *Saccharomyces cerevisiae* FWKS 260을 접종하여 30℃의 incubator에서 간헐적으로 교반하면서 5일간 배양 후 filter paper로 여과하여, 그 여액을 초기산도 1%로 조절하여 30℃, 200rpm으로 7일간 초산발효하여 배양액을 10,000×g으로 10분간 원심분리하여 상정액을 분석용 시료(식초)로 사용하였다.

4. pH 및 산도의 측정

pH는 pH meter(Metrohm Model 632)를 사용하여 측정하였으며, 산도는 시료 10ml를 취하여 phenolphthalein을 지시약으로 가하고 0.1 N-NaOH 용액으로 중화 적정하여 그 적정치(ml)를 산도로 나타냈다

5. 환원당과 총당의 정량

환원당의 정량은 시료 5ml를 취하여 10ml로 희석한 후 Somogyi변법⁸⁾으로 환원당을 정량하고 glucose 검량선에 의해 함량을 산출하였다.

총당 분석은 시료 20ml를 취하여 증류수 180ml를

넣고 25 % HCl 20ml를 가한 다음 끓는 수욕상에서 3시간 동안 가수분해한 후에 10% NaOH 용액으로 중화하고 250ml로 정용한 다음 환원당 정량과 동일한 방법으로 총당을 구하였다.

6. 총질소 및 아미노산태 질소의 정량

총 질소의 정량은 Semimicro-Kjeldahl법⁹⁾에 따라 시료 20ml에 H₂SO₄ 20ml 가하여 분해한 후 자동 분석기(KJELTEC Auto 1030 Analyzer-TECATOR, U.S.A)를 사용하여 측정하였으며, 아미노태 질소의 정량은 Formol 적정법¹⁰⁾으로 정량하였다.

7. 색도 및 탁도의 측정

색도는 색도계(Model CR-200, CT-210, Minolta Co., Japan)에 의하여 L, a, b값로 나타내었으며, Hunter-Scofield식¹¹⁾($\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$)을 사용하여 증류수(L=+105.64, a=-0.35, b=+0.99)에 대한 색차를 구하였다.

탁도의 측정은 시료를 취하여 분광광도계(Spectrophotometer, Model U-2000, Hitachi Co., Japan)로 660nm에서 흡광도를 측정하여 탁도를 나타내었다.

8. 알코올 농도의 측정

알코올 농도는 시료를 산화법(rapid oxidation method)과 증류법을 사용하여 측정하였다¹²⁾.

9. 유기산의 정량

유기산의 정량은 시료 5 ml을 취하여 음이온 교환 수지 column (Dowex 1-X8, 1×7cm)에 흡착시킨 뒤 증류수로 수회 세척하여 당류를 제거한 다음 6N formic acid 15ml로 유기산을 용출시켜 진공회전농

Table 1. The operating condititons of HPLC

Items	Conditions
Instrument	Water associates HPLC
Column	Aminex Column HPX-87H, 300×7.8mm
Detector	Waters Associates differential refractometer RI401
Mobile phase	0.005 M sulfuric acid
Flow rate	0.5ml /min
Attenuation	32×
Chart speed	0.2 cm /min
Sample size	20 μl
Column temp.	65 °C
Recorder	SP 4270

측기로 농축하였다. 농축된 시료는 0.005M 황산용액 2ml로 정용하여 membrane filter(Millex GS 0.22μm, millpore)로 여과한 다음 Table 1과 같은 조건하에서 HPLC로 분석하였다.

10. 무기성분의 정량

시료를 습식분해법으로 회화시킨 다음 원자흡수 광분광광도계(Model AAsp 457, Instrumental Laboratory Inc.)를 사용하여 Table 2와 같은 조건으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 감식초 발효중 알코올 및 산도의 변화

Fig. 1은 알코올발효 과정과 초산발효 과정을 각각 나타낸 것으로 알코올의 생성량은 발효 1일째 0.43%, 2일째 1.42% 정도로 알코올 생성량의 변화가 완만하였으나, 3일째부터 5.7%로 급격히 증가하여 4일째에는 5.92%로 증가하여 이후에는 뚜렷한 변화

Table 2. The operating condititons of absorption spectrophotometer

Conditions	Minerals							
	K	Na	Mn	Mg	Cu	Ca	Fe	Zn
Wave length (nm)	766.5	589.5	279.5	282.5	324.7	422.7	248.3	213.9
Spectral band pass	1.0	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	0.3	1.0
Lamp current (mA)	7	8	5	3	5	7	8	5
Fuel & support	Acetylene and air							

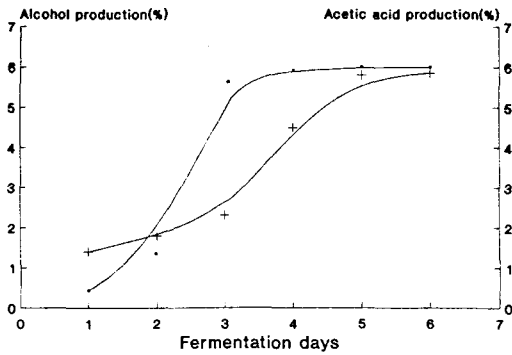


Fig. 1. Changes in the alcohol and acidity degree during fermentation

가 없었다. 감식초 발효중의 초산의 변화는 발효초기에는 뚜렷한 증가현상이 보이지 않았으나, 발효 4일째에 4.50으로 증가하여 이후 서서히 증가하여 발효 7일째에 5.85%에 도달하였다.

2. 색도 및 탁도

Table 3은 Hunter의 L(명도), a(적도), b(황도) 값을 색차계로 측정된 결과이다. L 값(명도)은 모든 식초에서 85.32~103.41로 전반적으로 높게 나타났으며 시판 감식초(B)에서 가장 낮았다. a 값은 속성 감식초(A)는 -1.43으로 시판 감식초를 제외한 다른 식초와 유사하였고 시판 감식초(B)는 +4.70으로 가장 높았다. 그리고 b 값은 속성 감식초(A)에서 가장 낮은 +8.85인데 비해 사과식초와 시판

감식초는 각각 24.55와 51.32로 높았다. 따라서 시판 감식초의 색상은 적황색, 사과식초는 등황색인데 비해 속성 감식초는 미등색이었다. 증류수에 대한 색차는 속성 감식초, 현미양조식초 및 양조식초에서 8.26~13.65로 비교적 맑은 색상인데 비해 사과식초와 시판 감식초의 경우는 각각 25.02와 54.51로 비교적 진한 색상을 유지하였다. 탁도는 감식초 A 0.009, 현미식초 0.004, 사과식초 0.018, 양조식초 0.009로 낮게 나타났으나, 감식초 B에서는 0.042로 다른 식초에 비해 높게 나타났다.

본 연구에서 속성 발효한 감식초(A)의 L값이 시판 감식초에 비해 높은 것은 10,000×g 10분간 원심분리하여 현탁물이 대부분이 제거되었기 때문인 것으로 생각된다. 시판 감식초(B)의 a와 b값이 다른 시료에 비해 큰 값으로 전반적인 색도가 높게 나타나는 것은 tannin과 같은 물질이 발효 및 저장중에 갈변현상에 의해 적갈색 물질로 변화하기 때문인 것으로 사료된다.

3. pH 및 산도

본 연구에서 속성 발효하여 제조된 감식초의 품질 평가하고자 시판하는 식초를 구입하여 pH와 산도를 비교·분석한 결과는 Table 4와 같다. 식초의 종류에 따른 pH는 시판하는 감식초(B) 2.67, 현미식초 2.36, 사과식초 2.22, 양조식초 2.02 등으로 종류에 따라 차이가 없었으나 본 연구에서 발효시킨 속성 감식초(A)의 pH는 3.02로 일반 시판식초보다

Table 3. Color value, color difference and turbidity of vinegars

Sample ^{a)}	Color value ^{b)}			ΔE ^{c)}	Turbidity
	L	a	b		
Persimmon vinegar(A)	103.33	-1.43	+ 8.85	8.26	0.009
Persimmon vinegar(B)	85.32	+ 4.70	+ 51.32	54.51	0.042
Rice vinegar	103.41	-3.23	+ 14.15	13.65	0.004
Apple vinegar	98.38	-3.91	+ 24.55	25.02	0.018
Brewed vinegar	101.39	-1.19	+ 13.16	12.92	0.009

^{a)} Persimmon vinegar(A): This was prepared with the quick fermented method.

Persimmon vinegar(B): This means traditional persimmon vinegar.

Rice vinegar, apple vinegar and brewed vinegar was purchased in local market.

^{b)} Color measurement recorded as L = lightness, a = red value, b = yellow value.

^{c)} $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ was calculated using difference between color values.

Table 4. pH and total acid contents of jvinegars

Sample ^{a)}	pH	Acidity(%)
Persimmon vinegar A	3.02	5.80
Persimmon vinegar B	2.67	4.62
Rice vinegar	2.36	7.21
Apple vinegar	2.22	8.50
Brewed vinegar*	2.02	9.78

^{a)} Samples are the same as in Table 3.

높게 나타났다. 식초 종류에 따른 총산 함량은 현미식초 7.21%, 사과식초 8.50%, 양조식초 9.78%, 감식초 (B) 4.62%이었고, 숙성 발효한 감식초 (A)의 총산은 5.80%로 시판 감식초(B)보다는 높았으나 그 외의 양조식초보다는 낮았다. 이러한 산도의 차이는 각 식초의 품질특성, 양조방법 등이 다르기 때문인 것으로 사료된다. 국내 식초는 감식초 2.6%, 일반식초 4.0% 이상의 총산함량으로 규정되어 본 연구결과에서도 감식초 및 시판 식초는 모두 규격에 적합한 것으로 나타났다.

4. 비휘발성 유기산의 조성 및 함량

식초중에 함유된 유기산을 HPLC로 분석한 결과는 Table 5와 같다. Acetic acid의 함량은 5.14~8.36%로 함량이 높았고 양조식초가 8.36%으로 가장 높았다. Citric acid의 함량은 감식초 A와 B, 현미, 사과 및 양조식초에서 각각 0.06, 0.11, 0.09, 0.02, 0.03%이었으며, tartaric acid의 함량은 각각 0.08, 0.14, 0.07, 0.03, 0.05%를 나타냈다. Citric 및 tartaric acid 함량이 사과 및 양조식초에 비하여 감

식초와 현미식초에서 월등하게 높게 나타났다. 또한 malic acid는 사과식초에서만 0.03%가 검출되었고, succinic acid는 감식초 및 현미식초에서 검출되었고 그 함량은 현미식초보다 감식초가 많은 것으로 나타났다. Formic acid는 현미식초를 제외한 식초에서 극미량 검출되었다. 총 유기산의 함량은 모든 식초에서 4.31~8.45%로 유사하였다. 조¹³⁾에 따르면 국내 시판식초에서 citric acid는 양조식초에서만 존재하는 것으로 보고하였으나 본 연구에서는 모든 시료에서 검출되었다.

5. 총당 및 환원당의 함량

Table 6은 식초 종류에 따른 환원당과 총당의 함량을 조사한 결과이다. Table 6에서와 같이 모든 식초의 환원당 함량이 0.16~5.54%이었으며 특히 두 종류의 감식초의 환원당은 5.54와 5.24로 다른 모든 식초에 비해 높았고, 양조식초의 경우 0.16%로 그 함량이 가장 낮았다. 총당의 함량도 환원당과 마찬가지로 감식초 A, B에서 5.72%와 5.50%로 나타났으며 다른 식초에 비해 그 함량이 높았고 양조식초에서 0.45%로 가장 낮게 나타났다.

감식초의 경우에 환원당과 총당의 함량이 높은 것은 원료감에 함유되어 있는 당류들이 완전히 발효되지 않는 것과 조직의 연화 중에 유리되는 당류에 인한 것으로 생각된다. 또한 식초의 종류에 따라 총당과 환원당 함량에 차이가 있는 것은 식초제조시 원료, 제조방법 및 발효기간의 차이에 기인하는 것으로 사료된다.

Table 5. Organic acid contents of vinegars

(unit :%)

Sample ^{a)}	Organic acid							Total
	Acetic acid	Formic acid	Citric acid	Tartaric acid	Malic acid	Succinic acid	Oxalic acid	
Persimmon vinegar A	5.14	tr	0.06	0.08	nd	0.04	0.04	5.37
Persimmon vinegar B	3.96	tr	0.11	0.14	nd	0.05	0.05	4.31
Rice vinegar	6.59	nd	0.09	0.07	nd	0.01	0.03	6.78
Apple vinegar	7.55	tr	0.02	0.03	0.03	nd	nd	7.63
Brewed vinegar	8.36	tr	0.03	0.05	nd	nd	0.01	8.45

^{a)} Samples are the same as in Table 3.

tr: trace, nd: not detected.

Table 6. Reducing sugar and total sugar contents of vinegars

Samples ^{a)}	Reducing sugar(%)	Total sugar(%)
Persimmon vinegar(A)	5.54	5.72
Persimmon vinegar(B)	5.24	5.50
Rice vinegar	1.18	2.24
Apple vinegar	2.89	2.92
Brewed vinegar	0.16	0.45

^{a)} Samples are the same as in Table 3.

Table 7. Total nitrogen and amino-nitrogen contents of vinegars

Samples ^{a)}	Total nitrogen(%)	Amino-nitrogen(%)
Persimmon vinegar(A)	0.033	0.021
Persimmon vinegar(B)	0.034	0.019
Rice vinegar	0.028	0.015
Apple vinegar	0.025	0.027
Brewed vinegar	0.035	0.016

^{a)} Samples are the same as in Table 3.

6. 총질소 및 아미노태 질소의 함량

시료의 총질소 및 아미노태 질소를 측정 한 결과는 Table 7과 같다. 총질소 함량은 0.025~0.035%, 아미노태 질소의 함량은 0.015~0.027%로 시료간에 큰 차이는 없었다.

7. 무기성분의 함량

시료의 무기성분을 측정 한 결과는 Table 8과 같다. 식초의 무기성분은 시료에 따라 다소 차이는 있었으나 Mg, Na, K의 함량이 대체로 많았으나 초산

과 작용하여 초산철을 형성하여 적변(赤變)시키고 식초의 미관이나 식초가공식품의 상품가치를 저하시킬 가능성이 높은 Fe의 함량은 낮았고 Zn, Cu는 극미량이었다. 이러한 결과는 조¹³⁾의 보고와도 일치하는 경향이었다.

IV. 요약

경제성이 없는 불량한 단감을 효율적으로 활용하기 위하여 속성으로 감식초를 제조하여 국내 시판식초 및 재래식 감식초의 일반성분, 유기산, 알코올 및 무기성분을 비교·분석하여 품질평가하였다. 모든 식초의 pH는 2.02~3.02였으며 양조식초가 2.02로 가장 낮았고, 감식초(A)가 3.02로 가장 높았다. 총산은 4.62~9.78%이었고 감식초(B)가 가장 낮았고 양조식초가 가장 높게 나타났다. 식초중의 유기산으로 acetic, citric, tartaric, malic, succinic, formic, oxalic acid가 검출되었으며 특히 acetic acid가 3.96~8.36%로서 높았다. 총당의 함량은 0.45~6.43%이었고 양조식초가 0.45%로 가장 낮았고 감식초(B)가 가장 높았다. 총질소의 함량은 0.025~0.046%이었고, 아미노태 질소는 0.015~0.029%이었다. Fe, Zn, Mn, Cu의 함량은 낮았고, 유해중금속은 검출되지 않았다.

V. 감사의 글

본 연구는 1995년도 영남대학교 학술연구조성비 지원으로 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

Table 8. Mineral contents of persimmon vinegars and commercial vinegars

(unit : ppm)

Samples	Mineral contents							
	Mg	Ca	Na	K	Cu	Zn	Mn	Fe
Persimmon vinegar(A)	3.69	3.16	2.96	26.62	0.023	0.117	0.485	1.667
Persimmon vinegar(B)	3.43	5.56	2.93	19.95	0.019	0.136	0.299	1.858
Rice vinegar	7.26	8.85	4.68	11.13	0.043	0.375	0.093	1.799
Apple vinegar	3.95	3.94	5.68	10.98	0.025	0.305	0.106	10.076
Brewed vinegar	4.00	4.09	5.60	3.99	0.028	0.923	0.042	10.858

^{a)} Samples are the same as in Table 3.

VI. 참고문헌

1. 장지현 : 식초의 역사, 식품과학, 17(1): p. 5 (1984).
2. 송 철 : 식초의 규격(국내외 규격 비교). 식품과학, 17(1): 60 (1984).
3. 조재선 : 식초의 종류와 특성. 식품과학, 17(1): 38 (1984).
4. 민태익 : 식초공업의 현황과 전망. 식품과학, 17(1): 28 (1984).
5. 正井搏之 : 食醋製造における最近の進歩と問題. Nippon Shokuhu Kogyo Gakkaishi, 25(2): 104 (1978).
6. 농림수산부통계연보, p. 116(1994).
7. 심철순 : 식초의 체내대사 및 건강, 식품과학, 17(1): 51 (1984).
8. 日本食品工業會編 : 食品分析法. 光琳, 日本, 170 (1980)
9. 영남식품분석 교재편찬위원회 : 식품분석학, 일일사, p. 263 (1995).
10. 이형기, 황관호, 이성우, 박원기 : 식품화학실험, 수학사, p. 123(1986).
11. Mackinney, G. and Little, A. C. : Color of foods, AVI, West-port, p. 140 (1962).
12. 연세대공학부 식품공학편 : 식품공학실험 I, p. 593, 탐구당(1984).
13. 조병희 : 시판 식초의 품질특성에 관한 연구. 석사학위논문, 서울여자대학교 대학원 (1987).