

유자과즙을 이용한 식초제조

김용택 · 서권일* · 정용진* · 이용수** · 심기환

경상대학교 식품공학과, *동국전문대학 전통발효식품과, **대선주조주식회사

The Production of Vinegar Using Citron(*Citrus junos* Seib.) Juice

Yong-Taek Kim, Kwon-Il Seo*, Yong-Jin Jung*, Yong-Soo Lee** and Ki-Hwan Shim

Dept. of Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

*Dept. of Traditional Fermented Food, Tongkuk Junior College, Kyungbuk 718-850, Korea

**Dae Sun Distilling Co. Ltd., Pusan 607-120, Korea

ABSTRACT

To enhance the utility value of citron, vinegars were made of citron juice, their properties were investigated, the results are as following.

Optimum bacteria was *Acetobacter* sp. PA 97 for the citron vinegar fermentation, optimum temperature, initial acidity and alcohol concentration were 30°C, 1.5% and 8%, respectively. The lower citron juice was added, the more citric acid was produced, the acidity of sample added sub-nutrition source was higher than that of sample no added. In samples added citron juice of 10, 20 and 30%, and sub-nutrition source, total acidity were 5.42, 5.36 and 5.04%, pure acetic acid yields were 52.69, 45.25 and 35.10%, respectively. Remained alcohol of sample no added sub-nutrition source was more than that of added. In the sensory test, the most suitable concentration of citron juice for vinegar fermentation was 30%.

Key words: citron vinegar, acetic acid fermentation, citron juice

I. 서 론

식초는 동서양을 막론하고 오랫동안 이용되어온 전통 발효식품으로 식품에 직접 첨가되는 산미료로서의 기능뿐만 아니라 의약품 및 미용재로도 널리

사용되고 있다^{1,2)}. 식초의 종류와 규격을 살펴보면 크게 곡류, 과일류, 주류 등을 주원료로 하여 발효시켜 제조한 과일식초, 곡물식초 및 주정식초 등의 양조식초와 빙초산 또는 초산을 음용수로 희석한 후 조미하여 제조하는 합성식초로 대별되며^{3,4)}, 국내에서 사용하는 총산(w/v%)이 초산으로서 4.0~20.0미만으

본 연구는 거제도 특산영농조합 용역개발 연구비 지원에 의하여 수행된 연구의 일부임.

로 규정하고 있다⁵⁾. 그러나, 미생물과 천연자원을 이용한 양조식초는 생산기간이 길고 일정한 품질을 가진 제품의 생산이 어려우며 원가가 비싸다는 단점 때문에 첨자로 ethylene이나 acetylene의 유기합성에 의하여 만들어진 빙초산을 원료로 하는 값싸고 산도가 높은 합성초로 대체되었으나, 최근 건강에 대한 인식이 커지고 더욱이 합성초에 관한 유해론이 제기되어⁹⁾ 천연자원을 원료로 한 양조식초의 필요성은 더욱 커지고 있다. 이에 최근에 와서 천연과실을 원료로한 양조식초에 대하여 사과⁶⁾나 감^{7,8)}, 배⁹⁾, 매실^{10,11)}을 이용한 연구가 진행되고 있지만 다양한 식초자원의 확보라는 측면에서 보다 많은 연구가 요구된다.

따라서, 본 연구에서는 우리나라 거제도에서 대량 생산되고 있는 유자 중 상품가치가 떨어지는 등외품을 이용하여 유자식초를 제조하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

1) 실험재료

유자식초 제조에 사용한 시료는 1995년 11월에 경남 거제에서 생산된 유자 중 상품가치가 떨어지는 등외품의 과육을 waring blender로 마쇄하여 착즙한 과즙을 사용하였다.

2) 공시균주

초산발효에 필요한 균주는 한국종균협회에서 분양받은 *Acetobacter aceti*(IFO 3281), *Acetobacter pasteurianus*(ATCC 2375)의 2종과 동국전문대학에서 분양받은 초산 발효능이 우수한 *Acetobacter* sp. PA 97, *Acetobacter* sp. PA 88 및 *Acetobacter* sp. DJ 35등 3종을 포함한 5종의 균주를 사용하였다.

3) 배 지

공시균주로 사용할 초산균을 배양하기 위한 액체 및 고체배지 조건은 다음과 같다. 즉 액체배지는 증류수 1ℓ에 대하여 glucose 0.5%, glycerin 1.0%, yeast extract 0.5%, ethanol 5.0%, MgSO₄·

7H₂O 0.02% 및 acetic acid 1.0%이고, 고체배지는 증류수 1ℓ에 대하여 glucose 3.0%, yeast extract 0.5%, CaCO₃ 1.0%, ethanol 3.0% 및 agar 1.5%등이며, 상기의 배지를 121℃에서 15분간 autoclave로 살균하여 사용하였다.

2. 실험방법

1) 균주 선발

유자식초 제조에 사용된 균주의 선발은 먼저 액체 배지를 상법에 따라 멸균하고 무균 상태에서 ethanol을 전체용량의 7%(w/v)농도로 첨가한 후 전배양한 5종의 균주를 30℃, 150rpm의 shaking incubator에서 8일간 초산발효시킨 다음 초산 생성능이 가장 우수한 균주를 선발하여 이후 초산발효에 사용하였다.

2) 종초 제조

초산균 액체배지를 상법에 따라 살균한 후 ethanol을 전체용량의 7%(w/v)농도로 희석하여 무균적으로 첨가한 다음 상기와 같은 방법에 의하여 선발한 공시균주를 액체배지에 1~2백금이 정도 접종하고 30℃, 150rpm의 shaking incubator에서 5일간 진탕배양하여 초산균의 활성이 최대로 된 것을 초산발효를 위한 종초로 사용하였다.

3) 균주의 최적발효조건

균주의 최적발효조건을 찾기 위하여 초발산도(1~3%), 알코올농도(5~9%) 및 온도(20~40℃)를 각각 조절한 후 산도의 변화를 조사하였다.

4) 식초 제조

유자과육을 파쇄하여 착즙한 유자과즙은 산도가 너무 높아 원액으로는 초산발효가 어려우므로 일정한 농도별(10, 20, 30, 40 및 50%)로 희석한 후 ethanol을 약 7%(w/v) 첨가한 다음 부직포로 여과한 여액을 유자식초 제조의 기질로 사용하였고, 식초제조는 5ℓ의 삼각플라스크에 시료를 넣고 종초를 시료량의 5%(w/v)접종하여 면전한 후 30℃, 150rpm의 조건으로 shaking incubator에서 12일간

발효시켰다.

5) 발효 수율

초산발효가 끝난 유자식초의 수율¹²⁾은 유자과즙 100ml 당 생성된 초산량을 w/v으로 표시하였다. 즉, 알코올농도에 따른 이론적인 초산생성량에 대한 순수 초산생성량을 아래의 식으로 환산하여 나타내었다.

$$\text{Yield (\%)} = \frac{A - B}{C \times 1.304} \times 100$$

A : Final acidity(% , w/v)

B : Initial acidity(% , w/v)

C : Initial alcohol concentration(% , w/v)

6) 잔류 알코올

초산발효가 끝난 후 시료중의 ethyl alcohol의 정량은 시료 100ml에 증류수 30ml를 가하여 상압증류한 후 유액 100ml를 취하였다. 이 유액에는 휘발성 유기산이 존재할 수 있으므로 시료를 먼저 1N NaOH로 중화시킨 다음 주정계로 주정도수를 측정하고 온도계로 품온을 측정하여 주정도 온도보정표에 의해 용량 %를 구하였다.

7) 관능검사

유자식초의 관능적 품질평가는 20~40대의 남녀 관능검사원 10명을 선정하여 관능검사 방법을 충분히 숙지시킨 후 관능검사를 실시하였다. 즉 유자식초에 대한 관능적 품질평가는 색깔, 신맛, 단맛, 자극취, 이취 및 종합적인 맛으로 평가하였고, 각 시료 모두 5점 척도법¹³⁾으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 균주선발

유자식초 제조에 적합한 균주를 선발하기 위하여 전배양한 5종의 균주를 8일간 초산 발효 시킨 결과는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 처음에는 각 시험균주의 산도가 비슷하게 증가하다가 발효 4일째부터 *Acetobactor* sp. PA 97이 다른 균주에 비해 증가폭이

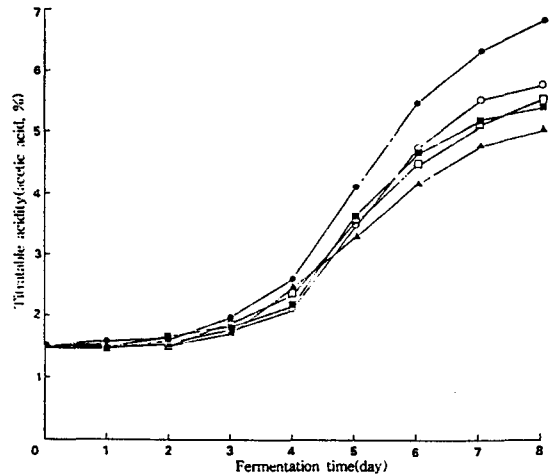


Fig. 1. Changes of acidity in acetic acid bacteria.

- : *Acetobactor* sp. PA 97
- : *Acetobactor pasteurianus*
- ▲-▲ : *Acetobactor* sp. PA 88
- : *Acetobactor aceti*
- : *Acetobactor* sp. DJ 35

더 크게 나타났으며, 최종적으로 가장 높은 산도를 나타내어 유자식초 발효의 공시균주로 사용하였다.

2. 초발산도의 영향

초산발효시 잡균의 오염방지와 초발산도의 영향에 대한 산도의 변화를 알아보기 위하여 발효배지에 초산을 가하여 총산의 농도를 1~3% 범위에서 산도의 변화를 조사한 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 2.5%와 3.0%는 초기산도가 너무 높아 균주의 성장 속도가 느린 것을 알 수 있었고, 1%는 잡균오염의 우려가 있으므로, 균주의 성장이 저해받지 않고 잡균오염의 염려가 적은 1.5~2.0%범위가 가장 좋은 조건이었다.

홍¹⁰⁾은 매실주박 식초의 제조에서 최적 초발산도는 2%라고 보고하였고, 정 등¹²⁾은 1%가 가장 좋았다고 보고하였으며, 김 등¹⁴⁾은 초기산도가 증가할수록 유도기간이 길어지므로 2%가 가장 적당하다고 보고한 바 있다. 이는 본 실험결과와 잘 일치하는 경향이었고, 조금씩 차이가 나는 경우는 기질에 의한 영향이라고 생각된다.

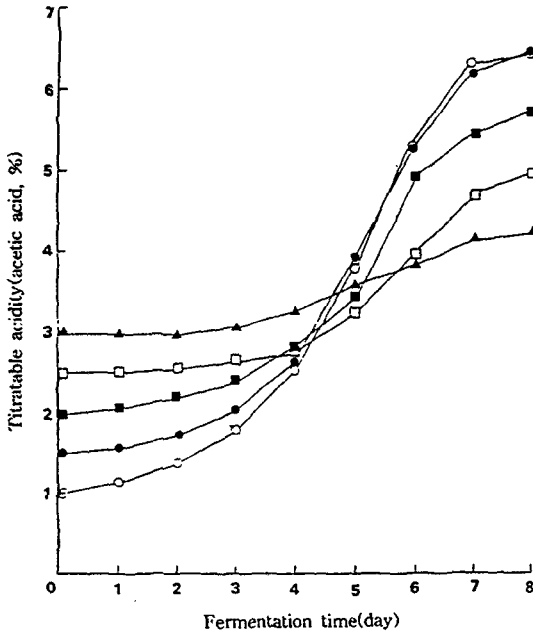


Fig. 2. Changes of acidity in initial acidity.

○-○ : 1.0% ●-● : 1.5%
 ■-■ : 2.0% □-□ : 2.5% ▲-▲ : 3.0%

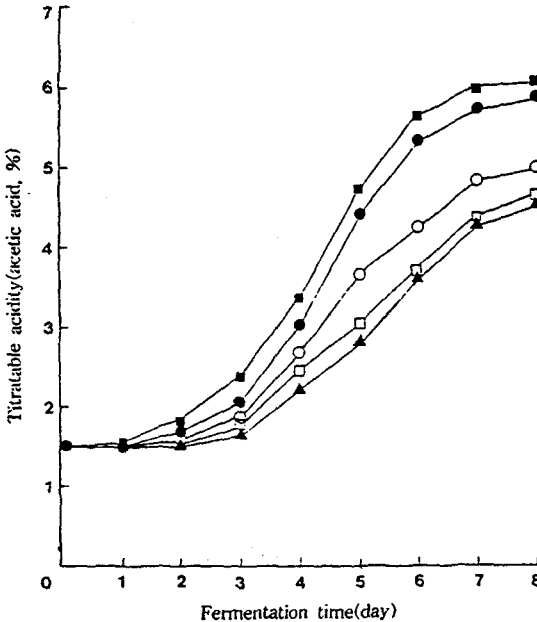


Fig. 3. Changes of acidity in alcohol concentration.

□-□ : 5.0% ○-○ : 6.0%
 ●-● : 7.0% ■-■ : 8.0% ▲-▲ : 9.0%

3. 알코올농도의 영향

초기 알코올함량을 5~9% 범위이하하여 초산발효를 시킬 때 산도의 변화를 조사한 결과는 Fig. 3과 같다. Glucose 1g에 대한 알코올 및 초산의 수득율은 이론적으로는 각각 0.51g과 0.67g 이지만 발효기간 중 손실을 감안해 볼 때 알코올에 대한 초산의 수득율은 거의 1 : 1(w/w) 정도인데, 본 결과에서는 알코올함량 5와 6%는 손실량과 자체함량이 적어서 수율이 떨어지는 경우이고, 9%는 inhibitor로 작용하여 초기 발효기간이 길어지는 단점이 생겨 최적 알코올농도는 8과 7%라고 생각된다.

한편, 홍¹⁰⁾은 알코올농도가 8% 일 때 가장 높은 수율을 얻었다고 보고하였고, 조¹⁵⁾는 4%가 가장 좋았으며 알코올농도가 8% 이상이 되면 균주가 저해를 받아 초산의 생성이 소량이었다고 보고하여, 본 결과와 약간의 차이점도 있었다.

4. 온도의 영향

초산발효시 온도에 따른 산도의 변화를 살펴본 결

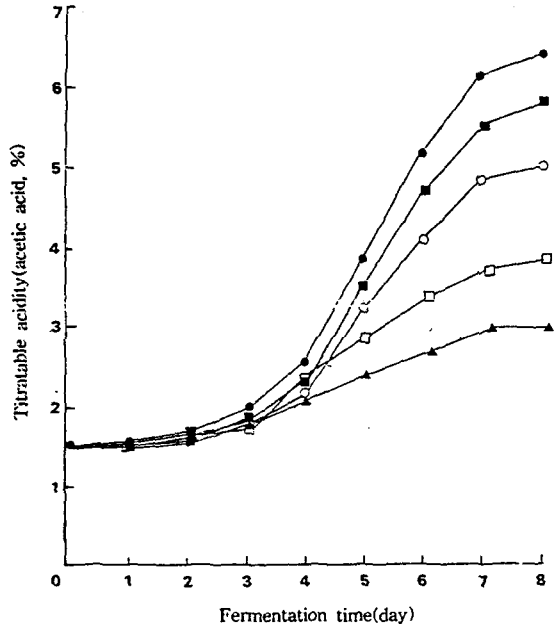


Fig. 4. Changes of acidity in temperature.

○-○ : 20°C ■-■ : 25°C
 ●-● : 30°C □-□ : 35°C ▲-▲ : 40°C

과는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 20℃와 25℃는 초산균의 증식시간이 길어지는 경향을 나타내었으며, 35℃이상의 경우 에는 대체로 원만하게 증식이 이루어지는 것 같지만 온도의 영향으로 인하여 첨가한 알코올의 손실량이 커서 생성되는 초산의 수율이 떨어질 뿐만 아니라 균주의 최적 성장 온도보다 높아 균주가 제대로 증식하지 못하는 단점이 있다. 이러한 결과를 감안해 볼 때 유자식초의 최적 발효온도는 30℃정도가 가장 이상적이라고 생각된다.

조¹⁵⁾는 초산발효시 최적온도는 30℃라고 보고하였으며, 홍^{등¹⁰⁾}은 역시 30℃가 가장 이상적인 온도라고 보고하여 본 결과와 같은 경향을 나타내었으나, 정^{등¹¹⁾}은 매실을 이용한 식초의 제조에서 35℃가 가장 적당하다고 보고하여 본 결과와 차이를 나타내었다.

5. 초산발효 중 유자과즙 농도의 영향

유자과즙을 10~50%의 농도별로 희석한 후 최적 발효조건에 따라 알코올은 8%, 발효 온도 30℃, 10%와 20% 유자과즙구는 초발산도를 1.5%로 조정하였으며, 30, 40 및 50%는 별도의 산도 조절없이 자체산도로 초산발효를 행한 결과는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 10, 20 및 30% 유자과즙구에서는 초산의 생성량이 서서히 증가하는 경향이었으나 식초규격⁵⁾에 적합한 산도는 되지 않았고, 40 및 50% 유자과즙구에서는 초산이 거의 생성되지 않았다.

정^{등¹¹⁾}은 매실 식초제조에서 매실과즙을 농도별로 희석하여 발효시킨 결과 40%가 가장 좋았다고 보고하였고, 정^{등¹⁶⁾}도 감과 매실을 이용한 식초제조에서 각각 50%와 20%가 가장 우수하였다고 보고하여 본 결과와 상당한 차이를 나타내었으나 이는 원료에 따른 차이에 기인된다고 생각된다.

6. 초산발효 중 부영양원 첨가의 영향

유자과즙을 10~50%의 농도별로 희석한 후 최적 발효조건에서 초산발효를 행한 결과 이론적인 초산 생성량에 크게 미치지 못하였다. 이는 유자과즙을 희석하면서 부영양원이 부족한 것으로 생각되어 유자과즙 농도별로 질소원인 peptone 0.2%, (NH₄)₂SO₄ 0.1%, 무기염인 MgSO₄ 0.05% 및 KH₂PO₄ 0.

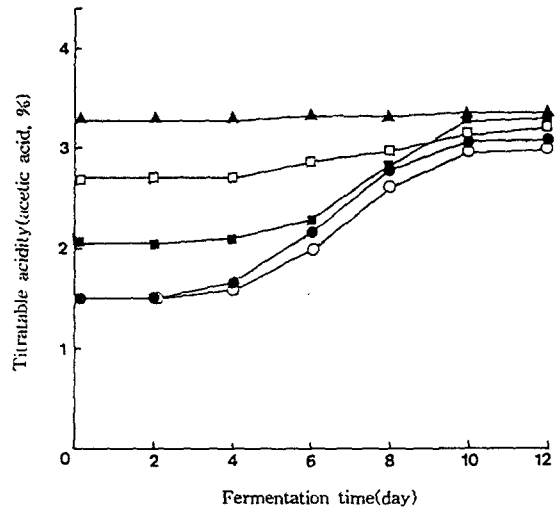


Fig. 5. Changes of acidity in vinegars no added sub-nutrition source on citron juice concentrations.

●-● : 10% ○-○ : 20%
■-■ : 30% □-□ : 40% ▲-▲ : 50%

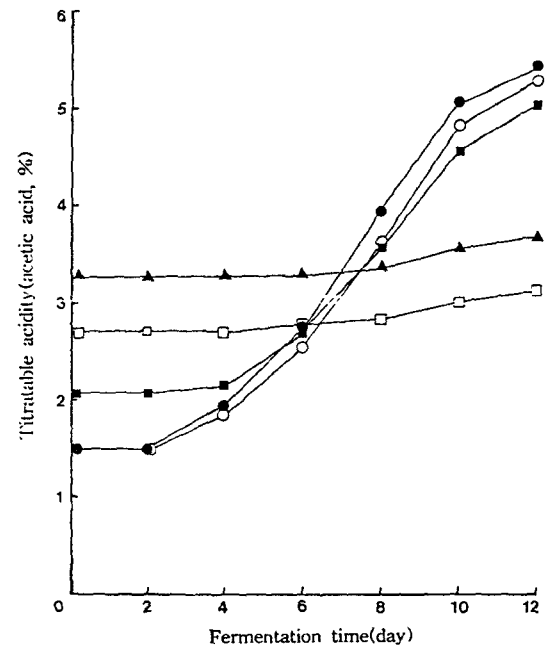


Fig. 6. Changes of acidity in vinegars added sub-nutrition source on citron juice concentrations.

●-● : 10% ○-○ : 20%
■-■ : 30% □-□ : 40% ▲-▲ : 50%

1%를 각각 첨가한 후 산도의 변화를 살펴본 결과 Fig. 6에서 보는 바와 같이, 부영양원을 첨가한 구에서 발효 3일째부터 초산발효가 개시되어 초산생성량이 발효 5일째부터 급격히 증가하고, 발효 10일 후에는 산도가 각각 5.42, 5.36 및 5.04%로 나타났으며, 그 이후에는 변화가 거의 없었다. 오⁹⁾는 배를 이용한 식초제조에서 유기질소원과 무기질소원을 첨가하여 발효시킨 결과 유기질소원이 더 우수하다고 보고하였고, 정 등¹¹⁾은 질소원 및 무기염을 첨가하여 매실식초를 제조한 바 있고, 이때 부영양원을 과량 첨가한 경우에는 오히려 초산생성이 저해되었다고 보고하였다.

7. 발효 수율

유자 초산발효에서 유자과즙 100ml 당 생성된 순수초산량을 w/v으로 나타낸 결과는 Table 1에서 보는 바와 같이 유자원액의 함량이 높을수록 원만한 초산발효가 일어나지 않아 순수초산의 수득율은 20%이하로 매우 낮았고, 유자과즙만 넣은 구와 유자과즙과 부영양원을 첨가한 구의 초산생성량을 비교한 결과 부영양원을 첨가한 구에서 훨씬 높은 초산 생성량을 나타내었다. 또한 부영양원을 첨가한 10, 20 및 30% 유자과즙구에서는 각각 52.69, 45.25 및 35.10%의 높은 초산생성율을 나타내었으나, 40과 50% 유자과즙구는 각각 8.00 및 6.46%로 그쳐 무첨가구와 크게 차이가 나타나지 않았다.

Table 1. Pure acetic acid yield of citron vinegar on citron juice concentrations (Unit : %)

| Varieties | Citron juice concentration (%) | | | | |
|-------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| NAS ¹⁾ | 18.62 | 16.43 | 13.15 | 8.76 | 3.90 |
| AS ²⁾ | 52.69 | 45.25 | 35.10 | 8.00 | 6.46 |

NAS means samples no added sub-nutrition source.

AS means samples added sub-nutrition source.

Table 2. Remained alcohol of citron vinegar on citron juice concentrations (Unit : %)

| Varieties | Citron juice concentration (%) | | | | |
|-----------|--------------------------------|------|------|------|------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| NAS | 3.35 | 3.58 | 3.77 | 4.21 | 4.48 |
| AS | 0.78 | 1.48 | 2.29 | 4.30 | 4.28 |

8. 잔류알코올

부영양원을 첨가한 후 발효가 종결된 유자과즙 농도별 유자식초와 부영양원을 첨가하지 않고 발효가 종결된 유자과즙 농도별 유자식초의 잔류알코올량을 정량한 결과는 Table 2에 나타난 바와 같이 부영양원 무첨가구에서는 부영양원 첨가구보다 전체적으로 잔류알코올량이 많아 부영양원 첨가구가 무첨가구보다 발효가 더 빨리 진행되는 것을 알 수 있었으며, 유자과즙의 농도가 높을수록 원만한 초산발효가 이루어지지 않았다. 또한, 순수초산 수득율에 비하여 잔류알코올량이 적은 것은 온도와 통기교반

Table 3. Sensory score of citron vinegar on citron juice concentrations

| Citron juice cont. (%) | Color ¹⁾ | Sourness ²⁾ | Sweetness ³⁾ | Pungent ⁴⁾ flavor | Off-flavor ⁵⁾ | Over all ⁶⁾ eating Quality |
|------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| 10 | 2.75 | 4.75 | 1.65 | 4.55 | 3.30 | 3.85 |
| 20 | 2.95 | 4.65 | 2.15 | 4.45 | 3.45 | 4.25 |
| 30 | 3.45 | 4.25 | 2.55 | 4.20 | 3.20 | 4.40 |
| 40 | 3.60 | 3.65 | 2.80 | 3.10 | 2.85 | 3.20 |
| 50 | 3.65 | 3.70 | 2.95 | 3.55 | 2.90 | 3.30 |

¹⁾ Scale : 5 = very good, 1 = very bad

^{2,3,4)} Scale : 5 = very strong, 1 = very weak

⁵⁾ Scale : 5 = very weak, 1 = very strong

⁶⁾ Scale : 5 = very good, 1 = very bad

에 의한 알코올의 손실량이 비교적 많았다고 생각된다.

9. 관능검사

농도별 유자식초를 20~40대의 남녀 관능검사원 10명을 선정하여 관능검사 방법을 충분히 숙지시킨 후 관능검사를 실시한 결과는 Table 3에서 보는 바와 같다. 관능검사 결과를 맛, 색깔, 냄새 등의 각 분야별로 비교, 분석해 볼 때 유자원액의 회석비는 30%구가 가장 좋았으며 종합적인 맛에서도 30%구가 가장 높은 점수를 얻었다. 따라서 본 실험결과와 식품공전상의 문제 및 유자의 이용성 확대 등을 감안하여 볼 때 유자식초 제조시 가장 적당한 유자과즙의 회석 배수는 30%라고 생각된다.

IV. 요약

유자의 이용가치를 향상시키기 위하여 유자과즙을 이용하여 식초를 제조하고 그 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

유자식초제조의 최적 발효조건은 공시균주로서 *Acetobacter* sp. PA 97, 온도는 30℃, 초기 알코올농도는 8% 및 초발산도는 1.5%였다. 유자과즙 농도별 초산발효에서 초산의 생성량은 과즙의 농도가 낮을수록 높게 나타났으며, 부영양원 첨가구가 무첨가구보다 높았다. 부영양원이 첨가되고 유자과즙이 10, 20 및 30%가 첨가된 구에서 총산은 5.42, 5.36 및 5.04%이었고, 순수 초산생성율은 각각 52.69, 45.25 및 35.10%이었다. 잔류알코올은 부영양원 무첨가구가 첨가구보다 많았다. 관능검사 결과 유자원액의 회석비는 30%가 종합적인 점수에서 가장 높아 유자식초 제조시 가장 적당한 회석배수임을 알 수 있었다.

V. 참고문헌

1. 蒼野華一: 食醋の調理特性, 調理科學, 25(4)

:71, 1992.

2. 강국희: 식초의 모든 것, 월간 식생활, 7:46, 1988.
3. 조재선: 식초의 종류와 특성, 식품과학, 17(1):38, 1984.
4. 홍정화, 이기민, 허성호: 저온저장 중 품질이 저하된 단감을 이용한 식초의 제조, 한국식품영양과학회지, 25(1):123, 1996.
5. 식품공전, 한국식품공업협회, p. 471, 1995.
6. 황의선, 박홍주, 김혜경, 장창문: 사과의 落果를 이용한 農家簡易食醋製造, 농시논문집, 32(2):40, 1990.
7. 김미경, 김미정, 김소연, 정대성, 정용진, 김순동: 복발효 감식초의 품질, 동아시아식생활학회지, 4(2):39, 1994.
8. 김명찬, 조기택, 심기환: 落果柿를 이용한 식초 제조, Korean J. Appl. Micro. Bioeng., 8(2):103, 1980.
9. 오영준: 배를 이용한 식초의 발효조건에 관한 연구, 한국영양식량학회지, 21(4):377, 1992.
10. 홍의표: 매실주박을 이용한 식초제조에 관한 연구, 연세대학교 석사학위논문, 1977.
11. 정기태, 이송준, 류정, 나중성, 박건호, 최봉주: 매실을 이용한 식초제조 방법 연구, 농시논문집, 34(2):65, 1992.
12. 정석태, 김지강, 장현세, 김영배, 최종욱: 감식초 제조를 위한 초산발효 최적 조건 및 감식초의 품질특성, Korean J. Post-Har. Agri. Prod., 3(2):171, 1996.
13. 장건형: 식품의 기호성 관능검사, 개문사, 1975.
14. 김해중, 박세호, 박창희: 보리 식초제조에 관한 연구, 한국식품과학회지, 17(5):350, 1985.
15. 조석금: 식초산 발효에 관한 연구. 중앙대학교 석사학위논문, 1979.
16. 정기태, 고복래, 황창주: 과실류를 이용한 식초 제조 연구, 농촌진흥원 농산물가공저장 기술연구, p 71, 1989.