

초산균에 따른 감자식초의 품질 비교

서지형 · 정용진* · 김주남** · 우철주*** · 윤성란 · 김대현
경북과학대학 전통식품연구소, *계명대학교 식품가공학과,
영남이공대학 식음료조리과, *경북대학교 식품공학과

Quality Comparison of Potato Vinegars Produced by Various *Acetobacter* Bacteria

Ji-Hyung Seo, Yong-Jin Jeong*, Ju-Nam Kim**, Cheol-Joo Woo***,
Sung-Ran Yoon and Tae-Hyun Kim

Traditional Food Institute, Kyongbuk College of Science

*Department of Food Science and Technology, Keimyung University, Taegu 704-200, Korea

**Department of Food and Nutrition, Yeungnam College of Science and Technology, Taegu 705-037, Korea

***Department of Food and Technology, Kyungbook National University, Taegu 702-701, Korea

Abstract

To investigate the effect of *Acetobacter* on qualities of potato vinegars, potato vinegars were produced through acetic acid fermentation using 3 *Acetobacters* such as *Acetobacter* sp. PA97, *Acetobacter* sp. PA96 and *Acetobacter pastorianus* JK99. There were little difference in pH(2.90 ~ 3.09) and total acidities(5.30 ~ 5.60 %) of 3 potato vinegars. However potato vinegar(II) fermented by *Acetobacter* sp. PA96 showed a little difference in color values with other potato vinegars. Except acetic acid in each potato vinegars, the contents of citric acid, oxalic acid, succinic acid were high in potato vinegar (I), malic acid in potato vinegar(II) and lactic acid in potato vinegar(III). The contents of glutamic acid, alanine, histidine and proline were high in all potato vinegars. The major volatile components in 3 potato vinegars were acetic acid, isoamyl acetate, isobutyl acetate, 3-methyl-1-butanol, 3-methyl-butanoic acid and phenethyl alcohol. Also composition ratio of volatile components was a little difference among 3 potato vinegars.

Key words : acetic acid, fermentation, potato, vinegar, *Acetobacter*

서론

감자는 저온성 작물로 생육기간이 짧고 단위 면적

당 생산량이 높을 뿐만 아니라 전분질 이외에 칼륨, 인, 마그네슘 등의 무기질과 비타민 B군 및 비타민 C가 풍부하여 서구에서는 오래 전부터 주식으로 이용해 왔다(1). 국내에서 감자는 강원도와 제주도에 주로 생산되고 있으나 수분함량이 높아 저장에 어려움이 많다. 감자를 이용한 제품으로 감자탕, 국수, 수제비, 떡 등이 있으나 감자의 효율적 소비가 어려

Corresponding author : Yong-Jin Jeong, Department of Food Science and Technology, Keimyung University, Taegu 704-200, Korea
E-mail : Yjjeong@knu.ac.kr

운 실정이며, 가공식품 역시 potato chip, french fried potato, potato flour 등 일부 항목에 국한되어 소비자의 다양한 기호성을 충족시키지 못하고 있다(2). 또한 상품성이 저하된 감자(중량 80g 이하)의 경우 제한된 범위에서만 활용할 수 있어서, 기존의 문제점을 보완한 새로운 가공제품 개발이 요구되고 있다. 한편 오랫동안 동·서양의 대표적인 조미료로 이용되어온 식초는 최근 식생활 수준의 향상과 더불어 체내대사 조절기능이 보고되면서 소비량이 증가하고 있으며, 품질면에서도 고급화 추세를 나타내고 있다(3). 이러한 측면에서 감자에 함유된 다량의 전분질을 발효시킨 ‘감자식초’는 기존의 가공제품과는 달리 불량 감자의 활용이 가능하고, 최근의 천연 건강식품을 선호하는 소비자의 구매요건을 충족시킴으로써, 안정된 고부가가치를 창출할 것으로 기대된다.

감자식초는 알콜발효 및 초산발효의 2단계 발효를 통해 생산됨으로, 고품질의 감자식초 생산을 위해서는 우수한 알콜발효 균주 및 초산발효 균주 선별이 필수적이며, 본 연구자는 앞서 감자를 기질로 하는 알콜발효력이 우수한 균주 선별에 대해 보고하였다(4). 초산균에 관한 연구로 박 등(5)이 고농도 에탄올 내성균의 개발 및 배양 특성에 대해서, Kittelmann 등(6)이 고산도 식초발효로부터 초산균의 분리·동정에 대해서, Sokollek과 Hammers(7)가 식초발효를 위한 starter 배양에 대해서, Park 등(8)이 *Acetobacter aceti*의 연속배양에 의한 acetic acid 생산시 용존 산소 및 acetic acid 농도의 영향에 대해 보고하였으나, 감자를 원료로 하는 우수한 초산균의 선별이나 발효 제품 특성에 관한 연구는 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 전보(4)에서 분리한 알콜발효균주인 *Zygosaccharomyces fermentati* KTF53을 이용하여 1단계 알콜발효 후, 초산균을 달리하여 제조한 감자식초의 품질을 비교하여 감자식초 발효에 우수한 초산균을 선별하고자 하였다.

재료 및 방법

재 료

본 연구에 사용한 감자는 강원도산 감자를 시장에

서 구입하여 이용하였으며, 효소제로는 양조용으로 시판되고 있는 누룩(상주곡자) 및 glucoamylase (Daiwa Kasei Co.)를 사용하였다.

주모 및 종초

감자에서 분리 동정한 *Zygosaccharomyces fermentati* KTF53을 정 등(9)의 방법에 준하여 감자추출액에 접종하여 25℃, 100rpm으로 36시간 진탕배양하여 5%(v/w)를 주모로 사용하였다. 또한 경북과학대학에서 보관중인 *Acetobacter* sp. PA97(I), *Acetobacter* sp. PA96(II) 및 감자에서 분리한 *Acetobacter pasteurianus* JK99(III)을 감자 알콜발효액에 각각 접종하여 28℃에서 36시간 배양하여 종초로 이용하였다.

감자식초의 제조

각각의 감자식초는 먼저 1 단계로 원료감자 3kg을 세척후 파쇄하여 연속식 pilot system에 넣고 15분간 증자한 다음 4.5L의 물을 가하고 양조용으로 시판되는 누룩 100g과 glucoamylase 0.5g을 첨가하여 60℃에서, 6시간 동안 당화시킨 후 배양된 주모를 접종하고 30℃, 100rpm에서 60시간동안 알콜발효시켰다. 2단계 초산발효는 각 감자 알콜발효액 3L에 *Acetobacter* sp. PA97(감자식초 I), *Acetobacter* sp. PA96(감자식초 II) 및 *Acetobacter pasteurianus* JK99(감자식초 III)를 이용한 종초 300ml를 각각 접종하고 28℃의 working volume 4L의 발효조(Korea Fermentor Co., Ltd KF-51)에서 초산균의 증식에 따라 통기량을 조절하면서 6일간 발효하여 원심분리(5,000 rpm, 30min.)후 상정액을 분석용 시료로 하였다.

일반성분 측정

pH는 pH meter(Metrohm 691, Swiss)를 사용하여 측정하였으며, 총산은 0.1N NaOH용액으로 중화적정하여 초산함량으로 환산하였다. 색도는 색차계(Chromameter CR-300, Minolta, Japan)를 사용하여 Hunter의 색계인 L값(lightness), a값(redness) 및 b값(yellowness)으로 표시하였으며, 이때 표준 백색판의 L, a, b값은 각각 96.92, 0.02, 1.31이었다. 탁도는 일정량의 시료를 취하

여 660nm(Spectrophotometer, Shimadzu Co.)에서의 흡광도로 나타내었다.

유기산 및 유리아미노산 분석

유기산은 감자식초 원액을 hexane으로 지질성분을 제거하고 0.45 μ m membrane filter와 Sep-Pak C₁₈로 여과한 후 HPLC(Shimadzu Co., Japan)를 이용하여 정 등(10)의 방법으로 분석하였다. 유리아미노산은 시료 10 ml에 ethanol 30ml를 가한 다음 하룻밤 실온에 방치시켜 단백질을 침전 제거한 다음, 상정액을 3,000rpm에서 10분간 원심분리시킨 후 상정액을 취하여 감압농축시켰다. 농축액은 pH 2.2 sodium citrate buffer에 용해하여 0.45 μ m membrane filter로 여과한 다음 S7130 amino acid analyzer(Sykam Co., Germany)를 이용하여 정 등(10)의 보고와 동일한 조건으로 분석하였다.

휘발성 성분의 분석

감자식초의 휘발성 성분 분석은 solid phase microextraction (SPME)-GC법(11)으로 행하였다. 즉 headspace vial에 시료 5 mL를 넣고 NaCl을 25% 첨가한 다음 예열 처리된 polydimethylsiloxane/carboxen (PDMS/Carboxen, 75 μ m coating thickness, Supelco Co., USA)fiber를 주입하여 heating block(Dry Thermo bath MG 2000, EYELA Co., Japan)을 이용해서 70 $^{\circ}$ C에서 15분간 포집한 후, 휘발성 성분이 포집된 SPME fiber를 GC injector에 주입하여 분석하였다. 포집된 각각의 휘발성 성분은 Shimadzu GC 17A 및 Shimadzu GC-MS 5050A로 HP-FFAP capillary column(50m x 0.22mm, 0.25 μ m)을 이용하여 분석하였다. 이때 column-온도는 50 $^{\circ}$ C(2min.)에서 210 $^{\circ}$ C(20min.)까지 2 $^{\circ}$ C/min.씩 승온시켰고, injector 및 detector 온도 230 $^{\circ}$ C, ioning voltage 70eV, carrier gas로 He(flow rate 1.3ml/min.)를 사용하였으며, 휘발성 성분은 Wiley 229 library를 이용하여 동정하였다.

결과 및 고찰

일반성분

감자에서 분리한 *Zygosaccharomyces fermentati* KTF53을 이용하여 1단계 알콜발효시킨 결과, 알콜함량 6.3%의 감자 알콜발효액을 얻을 수 있었으며, 2단계 초산발효는 종초로 *Acetobacter* sp. PA97, *Acetobacter* sp. PA96 및 *Acetobacter pasteurianus* JK99를 접종하고 원활한 발효를 위해서 미리 배양된 밑초로 초기 산도를 1.0%로 조절하여 발효시켰다. Table 1에서 초산발효 균주를 달리하여 제조한 감자식초의 pH 및 총산 함량을 상호 비교한 결과, 감자식초(I, II, III)의 pH는 2.96~3.02로 큰 차이가 없었으며, 총산 함량은 *Acetobacter* sp. PA97을 이용한 감자식초(I)에서 5.60%로 약간 높았다. Table 2에서 색상 및 탁도는 *Acetobacter* sp. PA97과 *Acetobacter pasteurianus* JK99를 이용하여 발효시킨 감자식초(I, III)의 경우 큰 차이가 없었으나, *Acetobacter* sp. PA96을 이용한 감자식초(II)는 감자식초(I, III)에 비해서 L값과 b값이 낮고, a값이 높아서 외관상 어두웠다.

Table 1. Comparison of pH and total acidity in potato vinegars

Item	Potato vinegars*		
	I	II	III
pH	2.96	3.02	2.99
Total acidity (%)	5.60	5.30	5.49

* Abbreviations

I : Fermented with *Acetobacter* sp. PA97

II : Fermented with *Acetobacter* sp. PA96

III : Fermented with *Acetobacter pasteurianus* JK99

Table 2. Comparison of colors and turbidity in potato vinegars

Item	Potato vinegars*		
	I	II	III
L	75.00	57.83	74.53
a	2.02	6.13	1.72
b	40.19	20.36	37.41
ΔE	47.36	51.15	46.34
Turbidity	0.101	0.161	0.064

* Abbreviations are the same in Table 1.

Table 3. Comparison of organic acid contents in potato vinegars (mg%)

Organic acids	Potato vinegars*		
	I	II	III
Oxalic acid	358.72	261.44	33.68
Malic acid	55.07	108.54	-
Lactic acid	-	-	139.53
Acetic acid	3644.28	3919.25	3943.56
Citric acid	1258.71	743.56	943.56
Succinic acid	278.80	-	88.43
Total	5595.58	5032.79	5148.27

* Abbreviations are the same in Table 1.

유기산

Table 3에서 감자식초의 유기산은 acetic acid 이외에 oxalic acid, lactic acid, malic acid, citric acid, succinic acid가 확인되었으며, 각각의 유기산 구성 함량에 약간씩 차이가 있었다. *Acetobacter* sp. PA97을 이용한 감자식초(I)은 citric acid, oxalic acid, succinic acid의 비율이 높았으며, *Acetobacter pastorianus* JK99의 경우(감자식초 III)에는 lactic acid 함량이 특이적으로 높았다. *Acetobacter* sp. PA96을 이용한 감자식초(II)는 감자식초(I,III)에 비해서 malic acid 비율이 높았으며, acetic acid 함량은 3종의 감자식초에서 3644.28~3943.56mg%이었다. 이는 Svitel 등(12)이 *Acetobacter pastorianus*를 이용한 발효시 2-ketogluconic acid를 생산한다는 보고와는 차이가 있었다.

유리아미노산

Table 4에서 감자식초의 총 유리아미노산 함량은 71.37 ~ 105.51mg%로, 초산발효균주에 따른 차이는 나타나지 않았다. 또한 각각의 감자식초에서 glutamic acid, alanine, histidine, proline 등이 높은 함량을 나타내었으며, leucine, isoleucine, phenylalanine 등은 미량이었다. 식초의 아미노산은 초산발효 중 자화되어 38~60%가 감소하며, 본 연구의 결과도 pilot system을 이용한 감자의 알콜발효 중 성분변화에 대한 정 등의 보고(9)와 비교할 때 초산발효 중 유리아미노산 함량이 크게 감소된 것을 확인할 수 있었다.

Table 4. Comparison of free amino acid contents in potato vinegars (mg%)

Amino acid	Potato vinegars*		
	I	II	III
Aspartic acid	3.842	0.647	1.713
Threonine	4.995	3.493	5.633
Serine	7.190	0.721	6.121
Glutamic acid	17.481	1.798	13.259
Proline	12.610	12.526	9.776
Glycine	5.309	4.781	4.906
Alanine	23.777	20.727	25.254
Cystine	5.563	1.065	3.150
Valine	0.337	0.006	0.014
Methionine	0.353	0.073	0.205
Isoleucine	0.373	0.045	0.030
Leucine	0.192	-	0.128
Tyrosine	0.577	0.093	0.329
Phenylalanine	0.021	0.178	0.364
Histidine	15.056	17.404	16.814
Lysine	4.003	3.809	4.236
Arginine	3.832	4.008	4.657
Total amino acid	105.511	71.374	96.589

* Abbreviations are the same in Table 1.

휘발성 성분

Table 5에서 각각의 감자식초에 대한 휘발성 성분으로 acetic acid가 66.19 ~ 71.54 peak area(%)로 가장 높은 비율을 나타내었으며, 이외에 isoamyl acetate, isobutyl acetate, phenethyl alcohol, 3-methyl-1-butanol, 3-methyl-butanoic acid 등의 비율도 높았다. 3종의 감자식초 중 감자식초(I)은 isobutyl acetate, isoamyl acetate, phenethyl acetate 등 ester류의 비율이 비교적 높았으며, *Acetobacter pastorianus* JK99를 이용한 감자식초(III)의 경우에는 2-furaldehyde, phenol, benzoic acid이 확인되지 않았다. 3-Methyl-1-butanol과 2-phenyl ethanol 등은 민속 소주의 휘발성 성분으로 보고(13)되었으며, isoamyl acetate 및 isobutyl acetate 비율이 높은 것은 초산균이 생산하는 esterase의 작용에 기인하며, Kashima 등(14)도 *Acetobacter pastorianus*로부터 분리되는 esterase에 대해 보고하였다.

Table 5. Comparison of volatile compounds in potato vinegars peak area

Volatile compound	Potato vinegars*		
	I	II	III
Ethanol	0.25	0.15	0.32
Isobutyl acetate	1.52	0.99	1.02
Isobutyl alcohol	0.73	0.64	0.35
Isoamyl acetate	6.92	5.33	5.82
2-Methyl-1-butanol	1.02	0.98	0.47
3-Methyl-1-butanol	2.79	3.12	3.58
3-Hydroxy-2-butanone	1.03	0.47	0.62
Acetic acid	66.19	71.54	70.13
2-Furaldehyde	-	0.13	-
Benzaldehyde	0.89	1.06	2.08
Propionic acid	0.05	0.19	0.12
Isobutyric acid	0.27	0.39	0.33
3-Methyl-1-butanolic acid	1.93	2.28	2.97
Benzeneacetic acid	0.63	0.25	0.37
Phenethyl acetate	3.02	2.54	1.95
Hexanoic acid	0.23	0.44	0.10
Phenethyl alcohol	1.97	1.85	0.27
Octanoic acid	0.80	1.13	0.18
Decanoic acid	0.35	0.58	0.80
Phenol	0.12	0.21	-
Benzoic acid	0.08	0.14	-
Lauric acid	0.16	0.28	0.25
Myristic acid	0.05	0.14	0.12

* Abbreviations are the same in Table 1.

이상의 결과로 초산균을 달리한 각각의 감자식초는 pH나 총산 함량은 큰 차이가 없으나, 외관 품질은 *Acetobacter* sp. PA97이나 *Acetobacter pastorianus* JK99를 이용한 경우 좀더 투명하고 밝은 색상의 제품을 생산할 것으로 기대된다. 또한 유기산과 휘발성 성분은 초산발효 균주에 따라 영향을 받는 것으로 나타났으며, 이들의 상관관계에 대해서는 차후 계속적인 연구가 있어야 하겠다.

요 약

초산균을 달리하여 제조한 감자식초의 품질을 상호 비교하여, 초산균에 따른 품질 특성을 조사하였

다. 3종의 감자식초에 대한 pH는 2.90~3.09, 총산 함량은 5.30~5.60%로 큰 차이를 나타내지 않았으나, *Acetobacter* sp. PA96을 이용한 감자식초(II)의 색상은 감자식초(I, III)과 구별되었다. 또한 acetic acid를 제외한 유기산 조성은 *Acetobacter* sp. PA97을 이용한 감자식초(I)에서 citric acid, oxalic acid, succinic acid, *Acetobacter pastorianus* JK99를 이용한(감자식초 III)에서 lactic acid, *Acetobacter* sp. PA96을 이용한 감자식초(II)에서 malic acid 비율이 높았다. 3종의 감자식초에서 유리아미노산은 glutamic acid, alanine, histidine, proline 등이 높은 함량을 나타내었으며, 주요 휘발성 성분으로는 acetic acid, isoamyl acetate, isobutyl acetate, 3-methyl-1-butanol, 3-methyl-butanolic acid, phenethyl alcohol 등이 확인되었고, 초산균에 따라 구성비율에 차이가 있었다.

감사의 글

본 연구는 98 한국학술진흥재단 대학부설연구소 과제 '발효균주의 개발 및 발효부산물물의 기능성 검색(98-005- G00328)'에 의하여 수행된 결과입니다.

참고문헌

1. 신용서, 성현주, 김동한, 이갑상 (1994) 감자를 첨가한 요구르트의 제조와 특성. 한국식품과학회지, 26, 266-271
2. 김향숙, 이영은 (1996) 가교결합 감자 전분의 이화학적 특성. 한국식품과학회지, 28, 573~579
3. 정용진, 이명희, 서권일, 김주남, 이용수 (1998) 2 단계 발효에 의한 포도식초와 재래식 포도식초의 품질 비교. 동아시아식생활학회지, 8, 462-468
4. 정용진, 김옥미, 서지형, 이명희, 정소형, 김대현 (2000) 감자에서 분리한 알콜발효 효모의 특성. 한국농산물저장유통학회지, 7, 228-232
5. 박권삼, 장동석, 조학래, 박옥연 (1994) 고농도에 탄을 내성 초산균의 개발 및 배양특성. 한국영양

- 식량학회지, 23, 666-670
6. Kittelmann, M., Stamm, W.W., Follmann, H. and Truper, H.G. (1989) Isolation and classification of acetic acid bacteria from high percentage vinegar fermentations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 30, 47-52
 7. Sokollek, S.J. and Hammers, W.P. (1997) Description of a starter culture preparation for vinegar fermentation. *Syst. Appl. Microbiol.*, 20, 481-491
 8. Park, Y.S., Ohtake, H., Fukaya, M., Okumura, H., Karamura, Y. and Toda, K. (1989) Effects of dissolved oxygen and acetic acid concentrations on acetic acid production in continuous culture of *Acetobacter aceti*. *J. Fermentation & Bioengineering*, 68, 96-101
 9. 정용진, 서지형, 이주백, 장상문, 신승렬, 김광수 (2000) Pilot system을 이용한 감자의 알콜발효중 성분변화. *한국농산물저장유통학회지*, 7, 233-239
 10. 정용진, 서권일, 김광수 (1996) 시판 및 숙성 감식초의 이화학적 특성. *동아시아식생활학회지*, 6, 355-363
 11. Ng, L.K., Hupe, M., Harnois, J. and Moccia, D. (1996) Characterization of commercial vodkas by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry analysis. *J. Sci. Food Agric.* 70, 380-388
 12. Svitel, J. and Sturdik, E. 2-Ketogluconic acid production by *Acetobacter pasteurianus*. *Appl. Biochem. Biotech.*, 53, 53-63
 13. Lee, D.S., Park, H.S., Kim, K., Lee, T.S. and Noh, B.S. (1994) Determination and multivariate analysis of flavour component in the Korean folk sojues using GC-MS. *Korean J. Food Sci. Technol.* 26, 750-758
 14. Kashima, Y., Lijima, M., Okamoto, A. Koizumi, Y., Udaka S. and Yanagida, F. (1998) Purification and characterization of intracellular esterases related to ethylacetate formation in *Acetobater pasterianus*. *J. Ferm. Bioeng.*, 85, 584-588

(접수 2001년 1월 10일)