

## 고량주粕酢 製造에 関한 研究

金海中, 曺哉銑\*

株式会社 一和, \*慶熙大學校 食品加工學科

(1981年 9月 24日수리)

## Studies on the production of Vinegar from Koryangju Distillers' Grain

Hae-Jung Kim and Jae-Sun Jo\*

Il HWa Co Ltd., Kyung Hee University.

(Received September 24, 1981)

### Abstract

In order to utilize the Koryangju distillers' grain for the acetic acid fermentation, the extracting methods and effects of the extracts on the fermentations were investigated.

The result obtained are as follows.

1. Cold extracting method by which the distillers grain is extracted with 3 times of water for 60 hours at room temperature was better than hot extracting method in terms of the fermentation rate and the quality of vinegar product.
2. Optimum conditions and some results of surface fermentation based on the medium added by the extracts are as follows, optimum amount of the extracts to be added to the medium is 20-30% of total media; acetic acid production rate at log phase was 0.16g/100ml, hr.; recovery was 91.17%; and the time of 40 hours was required for the completion of fermentation.
3. Organoleptic quality of the vinegar which is produced by adding the extracts was superior to two commercial products examined.

### 서 론

공업적으로 대량 생산되는 식초는 酒精과 營養物質의 회석액을 原料로 酸化시킨 酒精醋(spirit vinegar)가 주종을 이루고 있다.

식초생산비의 절감과 세계적인 자원난에 대처하기 위하여 식초생산의 경우에도 원료대체가 요구되고 있고 특히 고량주 제조에 있어서는 현재 전분의 이용율이 40~60%에 불과하므로<sup>(1)</sup> 고량주 제조시에 부생되는 粕을 이용하여 식초를 제조하는 것도 바람직하다고 생각된다. 따라서 본 연구에서는 고량주粕의 추출조건, 영양원으로써 배지에 첨가할 수 있는 最適濃度 및 Jar fermentor에 의한 工業的 生

産 가능성에 대하여 검토하였다.

### 재료 및 실험방법

#### 재료

고량주粕시료 : 동해양조공업(주) 製品의 고량주粕을 80mesh로 粉碎하여 温浸 및 冷浸抽出用 試料로 사용하였다.

供試菌株 : (株) 一和 研究室에 보관중인 *Acetobacter pasteurianus* 를 供試菌株로 하였다.

#### 실험방법

成分分析 : 수분, 회분, 조단백질 및 조지방 등 일반성분은 상법<sup>(2)</sup>에 따라 분석하였고, 총산도<sup>(3)</sup>는 발효액 10ml를 취하여 중류수로 희석하여 100ml로 하

고 그 액 20ml를 취하여 phenolphthalein 을 지시약으로 하여 0.1N-NaOH로 측정하였다. 휘발산 및 불휘발산은 발효액 20ml를 수증기 증류하여 그 증류액 500ml를 받고 그 중 20ml를 취하여 0.1N-NaOH로 측정하여 다음과 같이 각각 환산하였다.<sup>3)</sup>

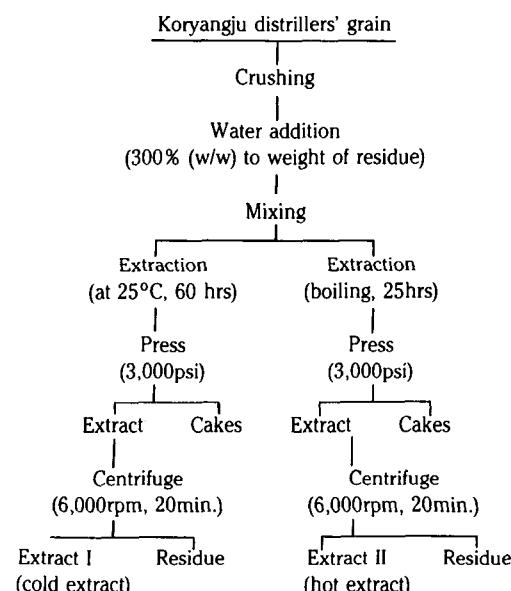
$$\text{휘발산 (\%)} = 0.1\text{N NaOH 소비 ml 수} \times 0.75$$

$$\text{불휘발산 (\%)} = (\text{총산} - \text{휘발산}) \times \frac{0.009}{0.006}$$

고량주박의 추출 : 냉수침출액의 제조는 粕500g에 증류수 1,800ml를 가하고 25, 40, 60, 90 및 120시간 방치한 후 가끔 교반하면서 압착기로 압착하여浸出液을 얻었다. 이 액을 6,000rpm으로 20분간 원심분리하여 그 상동액을 초산균 배지의 영양액으로 사용하였다. 또한 액침배양용 침출액은 粕 3.0kg에 증류수 9.0ℓ를 가한 다음 Fig. 1의 extract I fraction의 方法에 따라 처리하였다. 温水浸出液 제조의 경우는 粕500g을 3 ℥들이 round flask에 넣고 증류수 1,800ml를 가한 다음 Fig. 1의 extract II fraction의 추출방법에 따라 처리하였다. 즉 환류냉각하면서 2.5시간 비등시켜抽出하고 30℃로 냉각한 다음 압착 및 원심분리하여 침출액을 얻었다.

#### 발효시험

종균의 배양 : Table 1과 같은 조성의 中山培地<sup>(4)</sup> 200ml를 500ml容 삼각flask에 조제한 다음 초산균 1백금이를 접종하고 30℃에서 2일간 표면배양하여



**Fig. 1. Extraction Procedures of Koryangju dictillers' Grain.**

**Table 1. Medium for Acetic Acid Fermentation**

Ingredients	Content (%)
Glucose	0.5
Glycerin	1.0
Peptone	0.2
Yeast extract	0.2
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	trace
Ethyl alcohol	4.0
Acetic acid	2.0

균막을 형성시킨 다음 충분히 진탕하여 혼탁시 키고 이 혼탁액 일정량씩을 種菌으로 사용하였다.

표면발효 : 초산균의 영양물질로써 냉수침출액과 온수침출액을 각각 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 및 90% 첨가하고 初發alcohol 濃度를 4%, 初發酸度를 2.1%가 되도록 200ml의 초산발효 배지를 조제하였다. 이 액을 500ml容 삼각flask에 각각 넣고 종균현탁액 1ml씩을 첨가하여 30℃에서 표면발효시키면서 경시적으로 산도를 측정하였다.

液浸培養에 依한 초산발효 : 고량주粕冷水浸出液 30%, 初發alcohol 농도 4%로 조정한 배지 15ℓ를 30ℓ들이 Jar fermentor에 넣고 종균현탁액 200ml를 첨가한 후 Table 2의 조건으로 배양하면서 경시적으로 酸度, 溶存酸素 및 균체량을 측정하였다. 균

**Table 2. Conditions of Submerged Acetic Acid Fermentation**

Instrument	: 30L-Marubishi MSJ-U Jar fermentor.
Volume of media	: 15ℓ
Initial acidity	: 2.1% as acetic acid.
Aeration volume	: 0.1 vvm
Agitation speed	: 500 rpm
Fermentation temp.	: 30°C±0.5°C

체량은 660nm에서 흡광도로 측정하였으며 용존산소의 측정에는 Galvano metric type 용존산소 전극을 사용하였다.

판능시험<sup>5,6)</sup> : (주)一和연구실 연구원 15명으로 구성된 판능검사자들에 의해 본 실험에서 제조된 고량주粕酢, 시판의 S社 식초 및 H社 식초에 대하여順位法으로 판능적 품질을 비교평가하였다.

## 결과 및 고찰

### 고량주粕의 추출조건

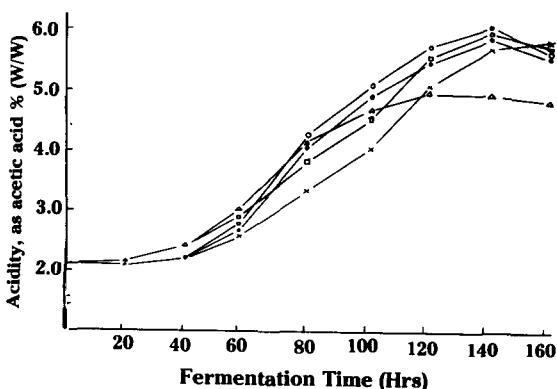
試料 수분함량 8.57%인 고량주粕의 吸水量을 측정한 결과 최대흡수량은 粕50g당 증류수 100ml였다. 酒粕製造의 경우 대개 酒粕 1kg에 1.9~2.4ℓ의 급수가 요구된다고 알려져 있는데<sup>(7)</sup> 고량주粕의抽出에도 粕의 完全흡수를 위해서는 약 2倍量의 급수가 적당한 것으로 판단되었다. 冷浸의 경우 약 20시간이 경과한 때부터 液面에 백색의 균막이 형성되

**Table 3. Effect of Extraction Time on Acidity and the Amount of Water Soluble Solids in Extracts of Koryangju Distillers' Grain**

Item	Time (Hrs)	0	20	40	60	90	120
Acidity		0.71	0.87	0.97	1.04	1.06	1.11
Extracts (%)		2.74	3.35	4.44	4.51	4.38	4.37

\* Extracted at room temperature

었다. 추출시간에 따른 산도변화 및 추출물함량은 Table 3과 같다. 즉 산도증가는 침지시 60시간까지는 현저하였으나 그 이후는 완만하였으며 추출물함량 역시 60시간에 최대치를 이루었고 60시간이 지난 후에는 오히려 감소하였다. 한편 Fig. 2에서 보는 바와 같이 초 생산성 영양원으로서는 60시간 침출이 가장 이상적이었다. 60시간 冷浸의 경우 1,800 ml의 증류수에 500g의 주박을 섞가시 원심분리하여 투명한 액 1,480ml을 얻을 수 있었으나 温浸의 경우에는 높은 온도 때문에 미생물번식이 없어서 변패취가 나지 않았고 원심분리후에도 약간 혼탁되어 있는 액을 네침의 경우와 같은 양에서 1,475ml를 얻을 수 있었다. 이 혼탁물질은 전분질을 비롯한 고분자물질이 추출되었기 때문인 것으로 생각된다.



**Fig. 2. Influence of Extraction Time of Distillers' Grain of Koryangju with Water on Acetic Acid Fermentation by Surface Culture.**

Media : 30% Koryangju distillers' grain extract.

Extract time: - □ - 25hr. - △ - 40hr.  
- ○ - 60hr. - × - 90hr.  
- ● - 120hr.

이들 고량주粕 冷水浸出 및 温水浸出液의 일반성분 분석 결과는 Table 4와 같다. 즉, 供試고량주粕中에는 조단백질 10.91%, 가용성무질소물이 56.89%였으며 특히 조지방이 8.92%나 되는 것은 고량주 제조시 증류에 의해 alcohol 만 제거되고 지방성분은 잔류하기 때문인 것으로 생각된다. 추출액의 경우 수분 및 회분은 冷水浸出液과 温水浸出液의 그 함량이 비슷하나 조단백질과 가용성무질소물의 경우는 温水浸出液이 冷水浸出液에 비해 약간 많고 특히 조지방은 2.6배나 많았다. 또한 산도는 冷水浸出液이 1.02%로 温水浸出液(0.97%)보다 약간 높았는데 이것은 清酒粕의 경우와 마찬가지로 冷水浸出과정에서 미생물의 번식에 의해 酸度가 증가된 것으로 생각된다.

**Table 4. General Composition of Koryangju Distillers' Grain and its Extracts**

	Moisture	Ash	Crude protein	Crude lipids	Cellulose	Nitrogen free extract	unit (%)
Koryangju distillers grain	8.57	5.11	10.91	8.92	9.60	56.89	
Extract I*	95.35	0.75	0.78	0.05	—	3.07	
Extract II**	94.84	0.71	0.81	0.13	—	3.51	

\* Extracted with water at 25°C for 60 hrs.

\*\* Extracted with boiling water for 2.5 hrs.

### 粕抽出液이 表面酵酶에 미치는 영향

表面酵酶法<sup>(3)</sup>에 의한 초산발효는 생산설비의 간편성과 소규모생산이 가능하고 향미가 좋기 때문에 공업적으로 이용되고 있다. 中山<sup>(4)</sup>는 表面酵酶法에 의한 초산발효 시험결과 영양액을 5.5%첨가하는 현장조업에서 *Mycoderma* 및 산막효모의 번식을 방지

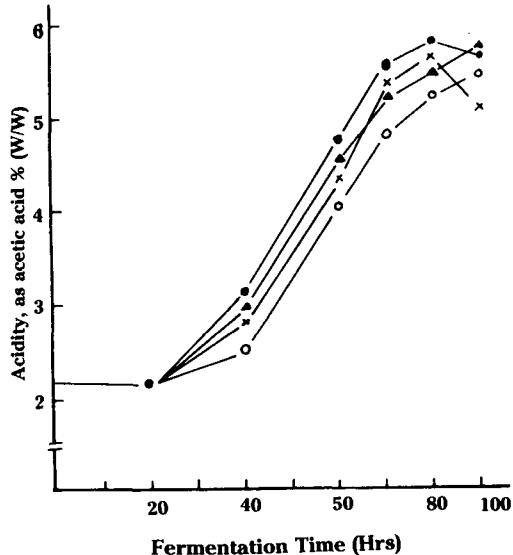


Fig. 3. Influence of Cold Extract of Koryangju Distiller's Grain.

○—○, △—△, ●—●, x—x : media containing 5, 20, 30, 70% of the extract, respectively

하기 위하여 초발산도는 2%로 초발alcohol농도는 4%, 발효온도는 30°C가 바람직하다고 하였다. 본実験에서도 배양액을 이와같은 조건으로 하고 고량주粕의冷水浸出液 및 温水浸出液을 각각 5~90%첨가한 다음 발효를 진행하면서 경시적으로 발효액의 산도를 측정하였으며 그중 5, 20, 30 및 70% 첨가구의 酸度變化를 図示한 결과는 Fig. 3 및 Fig. 4 와 같다. 즉冷水浸出液의 경우 5% 첨가구는 30%첨가구보다 약 18시간 이상 유도기가 걸어졌다. 또 70%이상 첨가한 시험구에서는 20~30% 첨가구 보다 유도기가 약간 연장되었다. 더욱이 alcohol 1%첨가배지에서는 1,034%의 초산이 생성되는데<sup>(5)</sup> 70%첨가한 시험구는 alcohol에 대한 발효율이 89%로써 오히려 30%첨가구의 발효율 93.3%보다 4.3%정도 떨어지는 것으로 나타났다. 이것은 中山<sup>(4)</sup>의 실험결과 영양액 첨가량이 5~11% 범위일때는 첨가량이 증가함에 따라 발효액의 산도가 높아지는

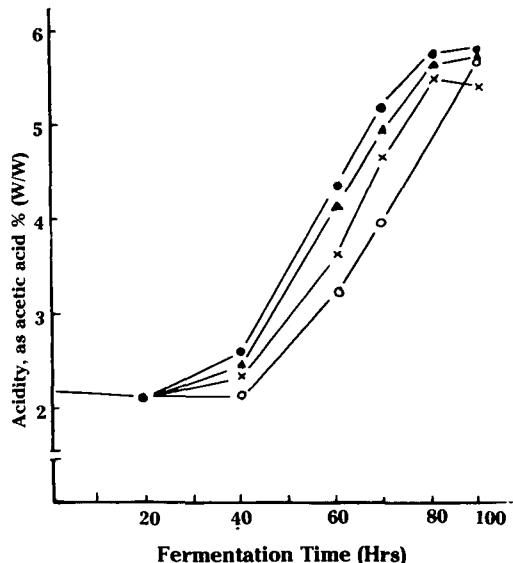


Fig. 4. Influence of Hot Extracts of Koryangju Distillers' Grain on Acetic Acid Fermentation by Surface Culture.

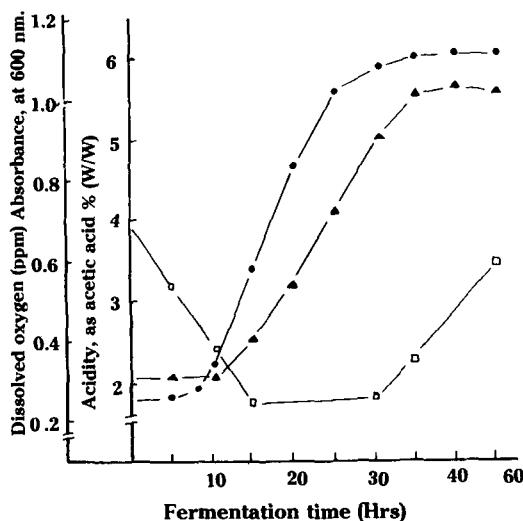
○—○, ▲—▲, ●—●, x—x : media containing 5, 20, 30, 70% of the extract, respectively.

것으로 보고했는데 本実験결과에서도 5~30%까지의 범위내에서는 유도기의 단축과 발효성적이 양호함을 나타내므로써 고농도로 冷水浸出液을 첨가하는 것 보다는 20~30% 범위내에서 첨가하는 것이 바람직하다고 판단되었다. 한편 Fig. 4에 나타난 바와 같이 温水浸出液을 영양원으로 사용한 경우도 Fig. 3의 冷水浸出液을 사용한 경우와 전체적으로 유사한 경향을 보였다. 특이한 것은 温水浸出液의 단백질 가용성무질소물 및 지방등 배지중의 일반성분 함량이 冷水浸出液보다 높음에도 불구하고 冷水浸出液의 경우보다 유도기가 길었다. 전체적으로 冷水浸出液을 사용할 때가 温水浸出液을 사용한 경우보다 발효가 잘 진행되는 것으로 나타났는데 이것은 同一한 고량주粕을 사용했더라도 温浸 또는 冷浸과정中 加熱 또는 酵解에 의해 서로 다른 변화가 일어났기 때문인 것으로 추정되지만 보다 구체적인 원인은 앞으로 구명되어야 하겠다. 正井博之<sup>(10)</sup> 등은 初發酸度 및 alcohol 농도를 3.0%로 조정하고 alcohol을 数回 첨가하므로써 총산도 9%이상의 양조식초를 표면발효에 의하여 얻었다고 보고했는데 *A. pasteurianus*의 最大 산생성량이 6.7%라고 보고하였으나 저자등의 실험<sup>(11)</sup>으로도 *A. pasteurianus*

균주로 총산도 8.5%까지의 고농도초를 얻을 수 있었다. 이러한 면에서 고량주粕의 추출액을 영양원으로 한 초산발효는 공업적으로 가능한 것으로 생각된다.

#### 추출액이 초산발효에 미치는 영향

表面醣酵実験 결과 冷水浸出液 最適 참가농도는 20 ~30%인 것으로 나타났기 때문에 浸出液 참가농도를 30%로 조정하여 Jar fermentor를 이용하여 애침배양하면서 경시적으로 산도, 용존산소 및 흡광



**Fig. 5. Change of Acidity, Absorbance and Dissolved Oxygen Contents of Media Containing 30% of the Cold Extracts of Koryangju Distillers' Grain in the Course of Acetic Acid Fermentation by Submerged Culture.**

- △- Acidity
- Absorbance
- Dissolved oxygen

도를 측정한 결과는 Fig. 5와 같다. 中山<sup>(12)</sup>는 液浸 배양 실험 결과 初發酸度를 2%로 조정하여 실험 하였으며 本実験에서도 잡균오염을 방지하기 위하여 조발산도를 2%로 하였다. 배양시간에 따른 산도 증가는 전형적인 산도증가곡선을 나타내었는데 12시간의 유도기가 소요되었고 약 22시간의 유도기가 지나서 산도의 증가속도가 완만해졌다. 유도기에서의 酸生成速度는 약 0.16g /100ml·hr로써 中山<sup>(12)</sup>의 최고치 0.14g /100ml·hr보다 약간 높게 나타났으며 발효수율은 91.17%였고 酸酵時間은 약 40시간이었다. 또한 中山<sup>(12)</sup>은 alcohol 참가량이 많아 질수록 유도기가 걸어지기 때문에 初發alcohol濃度를 4%로 하였는데 正井等<sup>(10)</sup>의 실험결과와 본 실험결과를 비추어 볼 때 유도기의 단축 및 고농도식초를 제조하기 위하여는 初發alcohol농도를 낮추고 총 4%에 해당하는 나머지 alcohol은 분할첨가 또는 流加하면서 발효를 진행시키는 것이 바람직한 것으로 생각된다. 한편 균체의 증식정도를 측정하기 위하여 배양액의 흡광도를 측정한 결과 산도의 증가에 따라 흡광도도 함께 증가하였다. 또 종균의 사용량이  $1 \times 10^2 / ml$  일때 유도기가 55시간이었으나  $1 \times 10^4 / ml$ 이면 24시간으로 단축할 수 있다는 실험 보고<sup>(12)</sup>에 비추어 볼 때 本 실험에서 소요된 12시간의 유도기도 종균접종량을 증가시키면 더욱 단축될 수 있을 것으로 판단된다. 溶存酸素은 酸酵開始 당시 0.7PPM이었으나 균체증식이 활발하고 alcohol의 산화가 왕성한 對數增殖期에서는 0.3PPM으로 급속히 저하 하였다가 발효후기에는 다시 급속히 0.6PPM으로 증가되었다. 이 현상은 中山<sup>(12)</sup>의 실험결과와 같은 양상을 보이는데 이것은 호기성 세균인 초산균이 alcohol의 산화에 다양한 산소를 소비한 것을 의미하는 것으로써 비교적 발효가 왕성하지 못한 발효후기에는 통기량을 적절히 감소시켜서 잔유alcohol 및 생성된 초산의 휘발을 방지하는 것이 바람직하다고 생각된다.

**Table 5. Analytical Data of Vinegar Based on the Medium with Koryangju Distillers' Grain**

Sample	Total acidity	Volatile acidity	Non-volatile acidity	Ash (100ml)	Alkalinity (ml 0.1N-HCl) (%)
I	5.63	4.64	1.47	0.22	3.85
II	4.74	4.24	0.49	0.19	—

I : Vinegar based on the medium with Koryangju distillers' grain  
II: Data from reference (13)

**Table 6. Sensory Evaluation on Vinegar Based on the Koryangju Distillers' Grain and other Commercial Samples**

S*	Vinegar from Koryangju distillers'	H*	Coefficient of concordance	Result of analysis
Color	31	20	39	$X^o = 12.1 \quad X^2(\phi=2, 0.05)=5.99$
Flavor	30	21	39	$X^o = 10.8 \quad X^2(\phi=2, 0.05)=5.99$
Taste	29	30	31	$X^o = 0.31 \quad X^2(\phi=2, 0.05)=5.99$

\*Commercial products

### 醸酵製品의 품질

液浸培養후 生成된 식초의 성분분석 결과는 Table 5와 같다. 즉 회발산은 4.65% 불휘발산은 1.47%로써 山田<sup>(13)</sup> 및 西田<sup>(14)</sup>의 보고와 유사하였다. 또한 회분은 0.22%로써 alkali 反応을 나타내었다.<sup>(15)</sup> 발효가 완료된 식초는 저장기간이 길어질수록 여과성이 좋아졌는데 이것은 혼탁물질의 응집 또는 침전현상에 기인한다고 판단되며 bentonite와 규조토를 여과조제로 사용하였을 때<sup>(9)</sup> 여과에 어려움은 없었다. 한편 본실험에서 제조된 고량주粕酢, 시판되고 있는 일반제품인 S社식초 및 H社식초에 대하여 각각 관능검사한 결과는 Table 6과 같다. 즉, 각 시료의順位를 집계하여 분석한 결과 色相에 있어서는 일치도 0.42로 위험율 5% 수준에서 시료間의 차이는 유의적이며 고량주粕으로 제조한 식초가 가장 좋은順位인 것으로 나타났다. flavour에서는 일치도 0.36이지만 역시 고량주粕酢의順位가 1位였다. 그러나 taste項에서는 일치도가 0.004로써 관능검사자간에 뚜렷한 기호상의 차이가 없는 것으로 나타났다. 이상의 결과 관능적인 면에서 고량주粕의冷水浸出液으로 제조한 식초가 色相과 香이 좋은 기호성을 나타내고 맛에서는 다른 제품과 비슷한 성격을 얻었으므로 상품으로써의 가치가 충분하다고 판단되었다.

### 要 約

고량주粕을 원료로한 식초생산 조건을 검토 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 고량주粕의 抽出物을 사용하여 제조한 식초의 품질은 冷水浸出方法에 의한 추출물이 溫水浸出方法의 경우보다 色, 香 및 발효속도 면에서 우수하였다.

2. 고량주粕의 추출조건은 고량주粕량에 대하여 가수량 3배, 냉침 60시간 추출이 최적이다.

3. 表面醸酵에서 냉수침출액의 최적 첨가량은 20

~30%였다.

4. 液浸培養의 경우 대수기의 초산 생성속도는 0.16g/100mL·hr.였고 발효수율은 91.17%, 발효소요시간은 약40시간이었다.

5. 본 시제품은 관능검사결과 色과 향취면에서 市販品에 비교하여 우수하였고 工業的 生産性이 있다고 판단되었다.

### 参考文献

- 劉太鍾: 食品微生物學, 文運堂, 177 (1977)
- 鄭東孝, 張賢基, 金明燦, 朴商憲: 最新食品分析, 三中堂, 84 (1976).
- 朴奉相: 食品衛生法 解說, 第3版, 藥社研究社 24 (1972).
- 中山重德: 醸協誌 31 (2) 24~29 (1973).
- 한국공업규격 KSA 7001, 한국규격협회 1~35 (1976).
- 川北兵藏, 山田光江: 食品의 官能検査, 醫齒藥出版社, 47~52 (1975).
- 鄭東孝: 醤酵와 微生物工學, 先進文化社 323~339 (1976).
- 金浩植: 醤酵工學, 鄭文社 222~223 (1973).
- 강진형, 김성렬, 최우영: 과실채소가공학 下卷, 文教部 889~918 (1971).
- 正井博之, 川村吉也, 山田弘毅: 日農化 52(8) 103~109 (1978).
- 金海中: 未発表 (1980).
- 中山重德: 醤協誌, 31 (3), 26~29 (1973).
- 山田正一: 酿造分析法, 產業図書株式会社 235~238 (1969).
- 西田孝太郎, 山田有朝: 醤協誌, 11, 721~724 (1973).
- Pearson D.: The chemical Analysis of food, Churchill Livingstone, 354~362 (1976).