

## 보리 食酢 製造에 關한 研究

金海中 · 朴世浩 · 朴昌熙\*

(株)一和 技術研究所 · \*샘표食品 研究室

### Studies on the Production of Vinegar from Barley

Hai-Jung Kim, Sae-Ho Park and Chang-Hee Park\*

IL Hua Co., Ltd., Technical Research Institute

\*Sampyo Foods Co., Ltd

#### Abstract

For the purpose of studying the possibility to use the barley as a raw material in vinegar manufacturing process, several factors related to the fermentation of acetic acid were investigated. The optimum quantity of sweet liquor prepared by koji method in medium was 30-40%. When koji of *A. oryzae*, commercial enzyme products and malt were used for the saccharification of the barley, the production rates of acetic acid during log period were 0.056%/hr, 0.025%/hr, 0.038%/hr and lag period were 22 hours, 48.5 hours and 25 hours, respectively. These results indicate that the saccharifying method using koji of *A. oryzae* is superior to that by the commercial enzyme products or malt for the acetic acid fermentation. The optimum initial acidity was 2% and the proper initial ethanol degree were 4-6% in medium. In a submerged culture process using a jar fermentor, lag period was 15 hours, and acetic acid fermentation period was about 45 hours. In the sensory test of barley vinegar and commercial vinegar of the market, barley vinegar was superior to the vinegar in market with respect to tastes.

#### 序 論

食酢는 東西洋을 막론하고 오랫동안 食用되어온 醱酵 酸味食品으로 산미료 이외에도 食品保存效果와 醫藥用으로 利用되어 왔다. 食酢의 製造방법도 근래에 와서는 表面醱酵 및 Generator法에서 항생물질제조등에 이용된 全面醱酵法이 Hromatka<sup>(1,2)</sup> 등의 기초연구결과 食酢 생산에 응용하게 됨에 따라서 製造방법, 생산규모 및 원료의 종류에 큰 변화를 가져오게 되었다. 여러가지 원료 중에서 보리를 利用한 食酢에 대하여는 明宗 9년에 刊行된 放事撮要에 기술<sup>(3)</sup>되어 있어서 보리食酢는 대표적인 전래식초의 하나로서 알려져 있으나 보리를 이용한 식초제조에 관한 科學的인 研究가 아직 불충분한 실정므로 필자들은 보리의 건강식품으로서의 有用性과 國內에서 과잉생산되는 보리쌀의 소비를 促進하기 위하여 몇가지 醱酵條件을 검토하여 그 결과를 보고하는 바이다.

#### 材料 및 方法

##### 原料 및 使用 菌株

原料보리는 1983년 국내산을 사용하였고, 供試麴菌은 *A. oryzae* 長毛型의 菌株를 사용하였으며, 酢酸菌은 (株)一和 研究所에서 分離同定한 *A. pasteurianus*를 使用하였다.

##### 種菌의 培養

Table 1의 中山<sup>(4)</sup>의 액체배지(200ml)를 500ml用 삼각플라스크에 넣어 酢酸菌 1白金耳를 接種하여 30℃에서 2일간 정치배양하고 형성된 菌膜을 진탕하여 액중에 혼탁시킨 후 즉시 使用하였다.

##### 보리의 糖化處理

가. 보리쌀의 製麴糖化

보리쌀을 5시간 물에 침지하고 1時間동안 물에기

Table 1. Medium for Acetobacter

Component	Content (%)
glucose	0.5
glycerin	1.0
peptone	0.2
yeast ext.	0.2
MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	0.01
ethanol	4.0
acetic acid	2.0

를 한 후에 有蓋麴箱子(35×23×6 cm)에 담아 1.8kg/cm<sup>2</sup>으로 30분간 증자한 후 30℃로 냉각하여 미리 밀기울을 살균하고 *A. oryzae* 1백균이를 접종하여 30℃에서 3일간 배양한 종균을 0.5% 접종하고, 30℃의 항온실에서 배양한 麴 1kg을 수도물 5l에 넣어 65℃, 24시간 당화하고(6) 원심분리하여 얻은 당화액에 물을 가하여 Brix 11.0으로 조제하였다.

나. 보리쌀의 효소 및 맥아제조법 당화

증자보리쌀에 시판효소제(T화학공업)를 常法(6)에 따라 복합효소제 5000( $\alpha$ -amylase 150,000  $\mu$ /g,  $\beta$ -amylase 5,000  $\mu$ /g) 0.15%와 복합효소제 1,000( $\alpha$ -amylase 30,000  $\mu$ /g,  $\beta$ -amylase 3,000  $\mu$ /g) 0.3%를 가하고 60℃에서 24시간 당화하고 원심분리하여 당화액에 물을 가하여 Brix 11.0의 당화액을 조제하였다. 또한 보리를 常法(7)에 따라 맥아를 만들고 맥아 1kg에 수도물 5l를 가하여 55℃에서 당화하고 물을 가하여 Brix 11.0의 당화액을 조제하였다. 이 당화액들을 사용한 식초의 표면 배양법은 500ml의 삼각플라스크에 각각의 배지 200ml를 넣고 배양된 종균액 2ml를 가하여 30℃에서 정치발효하였다.

最適條件에서 深部培養에 의한 醱酵 Jar fermentor(30l用 Marubishi MSJ-U, Japan)에 당화액 40% 함유, 초발산도 2%, ethanol 농도 5%의 배지 15l를 넣고 표면배양한 종균 200ml를 심하게 진탕하여 접종하고, 교반속도 500 r. p. m, 통기량 0.1VVM, 발효온도 30℃에서 酢酸醱酵의 경과를 검토하였다.

官能檢査

선발된 20명의 검사원으로 선택법(8)에 의하여 관능검사를 실시하였다.

Acidity의 測定

검체 10ml를 취하여 여기에 물을 가하여 100ml로 하고 그 20.0ml를 페놀프탈린시액을 지시약으로 하여 0.1N-NaOH로 적정하였다. (1ml = 0.006g CH<sub>3</sub>COOH)

Turbidity의 測定

발효액을 취하여 즉시 660nm에서 흡광도를 측정하였다.

結果 및 고찰

糖化方式과 糖化液의 濃度の 영향

Brix 11.0 환원당 8.0%인 당화액을 배지에 첨가하여 各各의 濃度別로 배지를 초발산도 2%, 초발 ethanol 4%로 조제하여 酢酸醱酵時 經時的인 酢酸醱酵의 경과는 Fig. 1과 같이 *A. oryzae*로 製麴하여 당화한 酢酸醱酵區에서는 당화액 첨가농도 20% 이상에서 醱酵개시 120시간내에 最高酸度に 도달하였고 시간당 酢酸의 증가속도는 40% ≧ 30% > 20% > 70% 순였고, 30-40%의 영양액을 첨가한 시험구에서 발효진행 경과는 양호하였다.

또한 유도기 소요시간 및 대수기에서의 시간당 酢酸증가속도는 당화액 30-40% 첨가구에서 맥아당화액區 (Fig. 2) 25시간, 0.025% / Hr. 시판효소제 당화액區 (Fig. 3) 48.5시간 0.038% / Hr였으며 *A. oryzae* 제국당화액區는 22시간, 0.056% / Hr로 발효속도가 가장 높았다. 발효시간의 단축 및 醱酵液의 香味등을 고려할 때 *A. oryzae* 제국에 의한 당화방식이 酢酸菌의 영양원으로서 30-40%의 당화액을 사용할 때 초산 발효가 양호하였다.

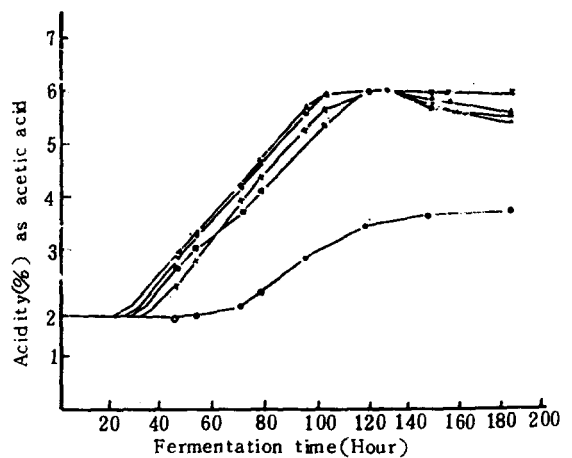
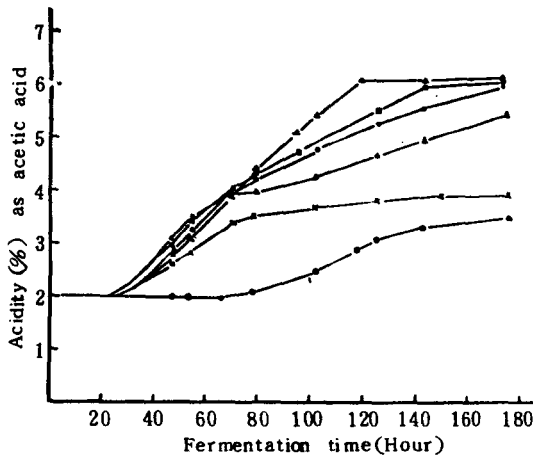
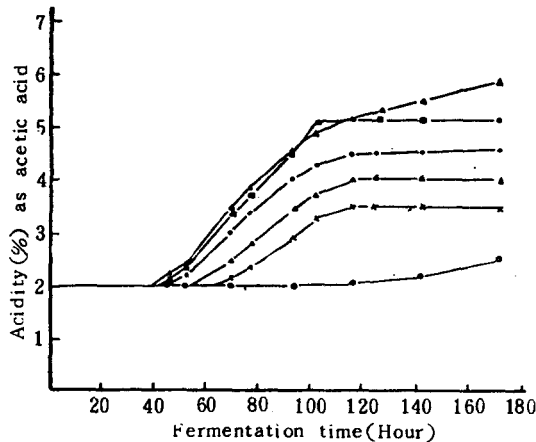


Fig. 1. Effect of initial concentration of the sweet liquor of barley prepared with *A. oryzae* koji on acetic acid fermentation by surface culture. The concentration of sweet liquor (%); 10% (-O-), 20% (-X-), 30% (-▲-), 40% (-●-), 70% (-□-).



**Fig. 2. Effect of initial concentration of the sweet liquor from malt on acetic acid fermentation by surface culture**

The concentration of sweet liquor(%); 10% (-○-), 20% (-×-), 30% (-▲-), 40% (-●-), 50% (-□-), 70% (-△-)

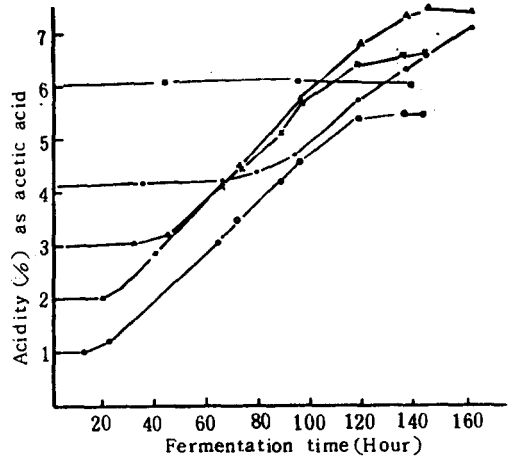


**Fig. 3. Effect of initial concentration of the sweet liquor from barley converted commercial enzyme products on acetic acid fermentation by surface culture**

The concentration of sweet liquor(%); 10% (-○-), 20% (-×-), 30% (-▲-), 40% (-●-), 50% (-□-), 70% (-△-).

**初發酸度の 영향**

초발산도의 농도를 1~6%로 각각 달리하고, ethanol농도 4%, 당화액 40%를 가하여 배지를 조제하고 30℃에서 배양하는 경우 酢酸醱酵경과는 Fig. 4와 같다. 즉 초발산도가 증가할 수록 유도기가 점차 길어졌고, 초발산도 6%에서는 전혀 발효가 일어나지 않았다. 初發酸도를 2%, 3%, 4%로 하였을 때 유도기는 22시간, 40시간 및 65시간으로 증가하였고, 대수기



**Fig. 4. Effect of initial acetic acid concentration on the acetic acid fermentation by surface culture**

Initial acetic acid(%); (-○-)1%, (-×-)2%, (-▲-)3%, (-●-)4%, (-□-)6%

에서 발효속도는 초발산도 2%, 3%区에서는 비슷하였다. 따라서 대수기에서의 3%区는 2%区에 비하여 20시간 이상이 더 지연되므로 초발산도를 2%로 하는 것이 타당하다고 판단되었다. *Mycoderma* 등의 酸膜醱母는 酸度 2%이상에서는 증식하지 못하므로<sup>(9)</sup> 초발산도를 2%로 하는 것이 최적으로 생각되며 中山<sup>(1)</sup>의 실험결과 初發酸도가 높을 경우 유도기가 길어진다고 보고하였는데 본 실험결과와 일치하였다.

**初發 Ethanol 濃度の 영향**

初發 ethanol농도를 2~8%로 각各 달리하고 초발산도 2%, 당화액을 40% 첨가 배지를 조제하여 30℃에서 배양하며 酢酸醱酵의 경과를 비교하면 Fig. 5와 같다. 즉 초발 ethanol농도가 증가할 수록 유도기가 점차 길어졌으며 初發 ethanol濃度 10%区에서는 전혀 발효가 일어나지 않았다. 대수기에서의 농도별 발효속도는 비슷한 양상을 보였으며 初發 ethanol농도 4~6% 첨가구에서는 발효진행에 뚜렷한 차이를 보이지 않았으므로 初發 ethanol첨가 농도에 따라서 최종산도를 조절할 수 있다고 생각된다. 正井<sup>(10)</sup>은 ethanol 耐性を 완화하기 위하여 ethanol의 분할 첨가방식을 택하였으나, 필자의 실험결과 분할 첨가시 발효가 약간씩 지연됨을 보여주었다.

**醱酵温度的 영향**

醱酵温度를 25℃, 30℃, 35℃로 하였을 때 초발산도 2%, 초발 ethanol농도 4%, 당화액 40%첨가하여 조제한 배지에서의 초산발효경과는 Fig. 6과 같다. 醱酵

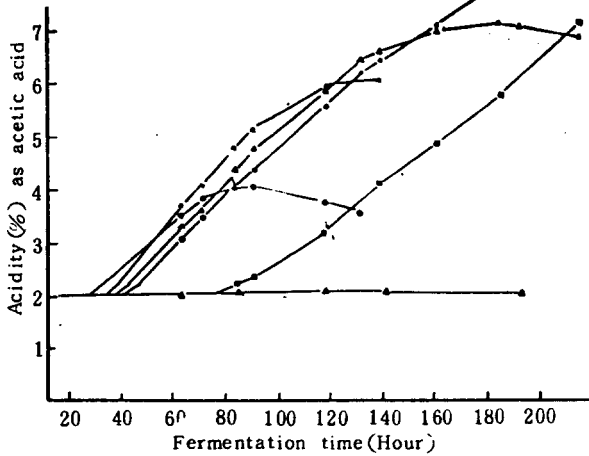


Fig. 5. Effect of initial alcohol concentration on the acetic acid fermentation by surface culture

Initial ethanol(%); (-○-) 2%, (-×-) 4%, (-▲-) 5%, (-●-) 6%, (-□-) 8%, (-△-) 10%

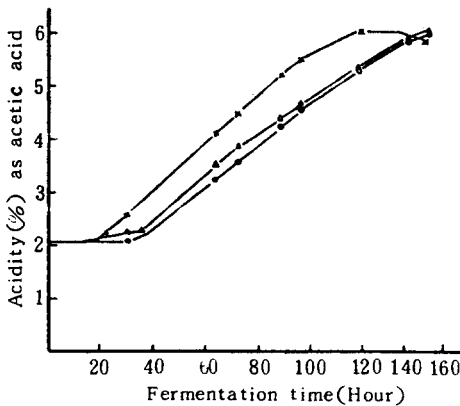


Fig. 6. Effect of temperature on the acetic acid fermentation by surface culture

Temperature(C); (-○-) 25°C, (-×-) 30°C, (-▲-) 35°C

溫度가 35°C 일때 유도기는 15시간 25°C 일때 30시간 소요되었으며 30°C의 경우는 18시간으로 발효온도의 영향이 큰 것으로 나타났다. 대수기에서의 시간당 초산증가율은 25°C의 경우 0.037%/hr, 30°C의 경우 0.043%/hr, 35°C의 경우는 0.035%/hr로 30°C가 가장 빨랐으며 균막의 형성도 가장 평활하였다. 35°C의 경우 유도기가 가장 빨랐음에도 발효경과가 순조롭지 못하였다.

深部培養에 의한 食酢의 제조

A. oryzae 에 의한 糖化液으로 조제한 배지를 사용하여, 통기하며 심부배양 할때 酢酸發酵경과는 Fig. 7 과

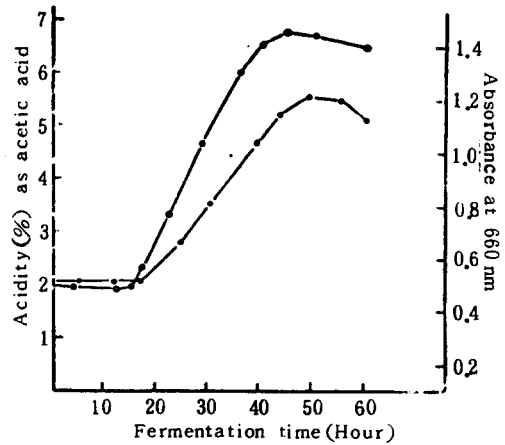


Fig. 7. Time course of acetic acid fermentation by submerged culture

(-○-) acidity, (-●-) optical density at 660nm.

같다. 즉, 발효개시 후 약 15시간의 유도기가 있었으며 45시간 발효 후에 최고산도를 나타내었다. 한편 발효경과에 따른 발효액의 혼탁도의 변화는 대부분 균체증식에 의한 것이었으며 酢酸증가곡선과 같은 증가의 양상을 보였다. 대수기에서의 시간당 초산증가율은 0.18%/hr로 中山<sup>(11)</sup>의 실험 0.14%/hr, 金<sup>(12)</sup> 등의 0.16%/hr보다 높았으며 전면발효<sup>12)</sup>에 의한 발효경과도 우수함을 보여주었다.

官能檢査

食酢를 즐겨먹는 사람 20명을 선발하여 시판식초(곡물酢) 2점과 보리당화액을 사용하여 深部培養한 食酢를 選擇法으로 비교하였을 때의 결과는 Table 2과 같다. 관능검사결과 맛에 있어서는 위험수준 5% 수준에서 유의성있게 보리식초를 선택하였고 색및향에 있어서는 그 選擇에 유의성이 없었다. 대체적으로 검사원들은 보리식초를 선호하였으므로 상업적가치도 있다고 생각된다.

要 約

보리를 이용한 食酢製造時 糖化方式을 달리하여 몇가지의 발효조건을 檢討하고 관능검사를 실시한 결과는 A. oryzae 製麹에 의한 보리당화액, 맥아제조에 의한 보리당화액 및 시판효소제에 의한 보리당화액을 30~40% 영양원으로 食酢製造時 유도기는 각 22시간, 25시간 및 48.5시간이었고 대수기에서의 시간당 초산생성율은 각 0.056%/Hr, 0.025%/hr 및 0.038%/hr로 A. oryzae 제국에 의한 보리당화액을 영양원으로 사용한 것이 우수하였다. 유도기는 초발산도 2%배지에서

Table 2. Sensory evaluation on vinegar from barley and other commercial products

	A*	B*	Vinegar from barley	Result of analysis
Taste (number of pannel)	8	5	17	$X^* - 7.9 (\phi = 20, 0.05) - 5.99$
Color	7	12	11	$X^* - 1.4 (\phi = 20, 0.05) - 5.99$
Flavor	8	10	12	$X^* - 0.4 (\phi = 20, 0.05) - 5.99$

\* Commercial vinegar products

acidity : A → 6.6 (%)

B → 6.7 (%)

vinegar from barley → 6.6 (%)

22시간, 3%배지에서 46시간으로最適初発酸도는 2%였다. 初発 ethanol濃도를 증가시키에 따라 유도기는 길어졌고, 4~6%가 적당하였으며, 醱酵温度는 30°C가 적당하였다. 表面醱酵에 의한最適醱酵조건에 따라 全面醱酵한 결과 유도기는 15시간 酢酸醱酵종료는 45시간으로 酢酸도는 6.7%로 발효의 진행이 양호하였다. 熟成 1개월된 보리食酢와 市販食酢를 비교하여 官能検査한 結果 맛에 있어서 보리食酢를 선호하였다.

### 文 献

1. D. Hromatka und Ebner; *Enzymologia*, 13, 369 (1949)
2. O. Hromatka and Ebner; *U. S. patent*, 2707683 (1955)
3. 魚叔權; 放事撮要(1554) [張智鉉; 食品科学17(1) 11 (1984)]
4. 中山重徳; 醱酵協會誌 31(2)64 (1973)
5. 주현규; 농산식품가공학, 유림문화사 p. 228 (1977)
6. 金浩植; 醱酵工学, 향문사 p. 222 (1974)
7. 金載勛; 農産加工学, 향문사 p. 129 (1979)
8. 川北兵藏, 山田光江; 食品의 官能検査 医歯薬出版(株) p. 44 (1975)
9. 강진형, 김성열, 최우영; 과실채소가공학, 하권 문교부(1971)
10. 正井博之, 川村吉也, 山田弘毅; 일본농화학회지, 52 (8) 103 (1978)
11. 中山重徳; 醱酵協會誌, 31 (3) 108 (1973)
12. 金海中, 曹哉銑; 산업미생물학회지, 9(4)191 (1981) (1985년 6월15일 접수)