

## 마늘식초 제조공정을 위한 최적발효조건의 설정

고은정 · 허상선\* · 최용희†

경북대학교 식품공학과

\*경북대학교 농업과학기술연구소

## The Establishment of Optimum Cultural Conditions for Manufacturing Garlic Vinegar

Eun-Jung Ko, Sang-Sun Hur\* and Young-Hee Choi†

Dept. of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*Institute of Agricultural Science and Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

### Abstract

This study was performed to establish manufacturing of garlic vinegar which has medical action component of garlic and functionality of vinegar. Optimum alcohol concentration, and garlic juice concentration for the manufacturing of garlic vinegar were 5%, 10%, respectively, and the optimum conditions were obtained when the fermentation was carried out at agitation of 120rpm and temperature of 30°C. The acetic acid content of optimum condition was 4.87% and thiosulfinate content was 37.5mg after 20days fermentation. The major organic acid compositions in garlic vinegar were oxalic acid, citric acid, malic acid and acetic acid, and free amino acid compositions were aspartic acid, threonine, serine, glutamic acid, alanine etc.

**Key words:** garlic vinegar, optimal condition, thiosulfinate

### 서 론

인간이 만든 가장 오래된 조미료인 식초는 동·서양을 막론하고 여러나라에서 기초 조미료, 식품방향제 또는 치료제로 널리 사용되고 있는 공통된 발효식품으로서(1) 우리 식생활과 밀접한 관계를 가져왔다. 양조식초가 국내에서 생산되기 시작한 것은 60년대말 공업용 빙초산을 회색하여 만든 사과식초를 효시로 하여 곡류나 주박이 주원료로 이용되었다. 그러나 최근 경제수준의 향상, 전통식품에 대한 인식의 변화 및 식생활과 건강에 대한 관심도로 인해 국내 과일류를 이용한 식초생산의 연구가 활발하게 이루어지고 있다(2-5).

마늘(*Allium sativum* L.)은 식품과 향신료로서 뿐만 아니라 구급약으로 세계적으로 널리 재배되는 작물로서 국내의 경우 김치류의 부재료 및 양념료로 오랫동안 애용되어지고 있는 우리 나라 고유의 전통식품 중의 하나이다. 이러한 마늘은 allicin, diallyl disulfide 등의 1, 2차 생성물인 thiosulfinate가 생리적으로 중요한 -SH

기와 강하게 반응하여 각종 효능을 나타낼 뿐만 아니라 thiamine과 반응하여 allithiamine을 생성, thiamine의 체내작용을 높여 주는 독특한 생리적 활성(6)으로 인해 마늘을 이용한 부가가치가 높은 고차적 가공품의 개발과 생산이 요구되어지고 있다. 더욱이 건강증진에 대한 소비자들의 관심이 고조되면서, 마늘을 이용한 다양한 제품이 상품화되고 있으며, 특히 allicin 함량을 줄인 무취마늘이 일본을 중심으로 제품화되어 있다(7). 현재 우리 나라의 마늘 가공비율은 1980년대 0.03% 수준에서 1990년대에는 0.3% 수준으로 증가하고 있으나 그 가공품목이 마늘다데기 및 마늘분말 형태로 국한되어 있고 그 가공수준 또한 매우 저조한 실정이다(8).

따라서 본 연구에서는 마늘을 이용한 식초제조에 관한 과학적인 연구가 아직 불충분한 실정으로 새로운 기능성 식품의 개발과 건강식품으로서의 유용성을 제시코져 몇가지 발효조건을 고찰하여 마늘식초 제조공정을 위한 기초자료로 제시하고자 한다.

† To whom all correspondence should be addressed

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 마늘(*Allium staviium L.*)은 1994년 6월 초순경에 수확한 경상북도 의성산 마늘을 원료로 하여 한 측의 길이가 1~2mm 정도의 직육면체 형태의 세절마늘로 가공하여 사용하였다.

Thiosulfinate 정량분석

Iberl 등(9)의 방법으로 합성한 후 thiosulfinate의 검량선을 구하고, 시료의 thiosulfinate추출은 마쇄한 마늘 1g에 10ml의 증류수를 가하고 2분간 vortex mixer로 교반한 다음 10ml의 핵산을 가하여 5분간 다시 교반한 후, 3,000rpm에서 10분간 원심분리를 행한 뒤 핵산층 2ml를 취하여 5배 희석하여 정량하였다.

pH 및 산도 측정

pH는 pH meter(DMS model DP-215)를, 산도는 시료액 5ml를 취하여 증류수 15ml 가하고 페놀프탈레인 지시약 2~3방울을 가해 0.1N NaOH로 적정한 후 acetic acid 함량으로 환산하였다.

유기산 및 유리아미노산의 정량

시료액을 원심분리시킨 후 Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge (Water Associate, U.S.A)에 통과시키고 0.45µm membrane filter로 여과한 다음 여액 10µl를 취해 HPLC로 분석하였다(4,5). 각각의 분석조건은 Table 1, 2에 나타난 바와 같다.

Table 1. The operating conditions of HPLC for the analysis of organic acids

Items	Condition
Instrument	Waters model 510
Column	Organic acid analysis column (Aminex HPX-87H, 300×7.8mm)
Column temp.	62°C
Detector	RI
Mobile phase	0.005M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Flow rate	0.5ml/min.

Table 2. The operating conditions of HPLC for the analysis of free amino acids

Items	Condition
Instrument	Waters model 510
Column	Amino acid analysis column (P/N 80002, Waters)
Detector	RI
Flow rate	0.5ml/min.
Mobile phase	Buffer A: sodium citrate pH 3.05 Buffer B: sodium nitrate pH 9.60

혼합 마늘액의 제조 및 사용균주

마늘 첨가액의 종류에 따른 식초발효의 영향을 고찰하고자 마늘 착즙액, 에탄올로 추출한 마늘추출액 및 에탄올 추출 후 잔사액 등 세가지 종류의 첨가액을 사용하였으며, 초산발효에 사용된 초산균은 S 식초공장으로 부터 분양받은 *Acetobacter aceti*를 공시균주로 하였다.

종초배양

초산발효를 위한 종초는 Table 3의 액체배지에 접종하고 30°C에서 4일간 확대 배양시켜 종초로 사용하였다.

초산발효

일반적인 식초제조공정에 있어 식초 원료의 당분 함량이 9% 이상이면 100ml에 4g 이상의 초산을 함유하는 식초제조가 가능하다고 알려져 있으나, 본 연구의 경우 마늘의 당분 함량이 0.2%에 지나지 않아 알콜을 첨가하여 초산발효실험을 수행하였다(10-12).

즉, Table 4의 액체배지를 기준으로 하여 마늘 착즙액, 에탄올로 추출한 마늘추출액, 에탄올 추출 후 잔사액 각각을 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10% 첨가하여 종초를 2% 접종하고 30°C, 120rpm으로 진탕배양하면서 혼합비 조건 설정시험을 행하였으며, 에탄올 첨가 농도에 따른 적정 발효 조건의 시험은 알콜 농도 5, 6, 7%의 3가지 조건으로 120rpm, 30°C으로 진탕배양하여 수행하면서 발효 시간에 따른 thiosulfinate 함량 변화를 조사하였다.

Table 3. Medium composition for isolation of acetic acid bacteria

Components	Concentration(%)
Glucose	0.5
Yeast extract	0.5
Glycerin	1
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.02
Ethanol	5
Acetic acid	1

Table 4. Composition of basal medium on acetic acid fermentation

Components	Concentration(%)
Glucose	0.5
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2.5
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	2
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> K <sub>3</sub> O <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O	3
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2
Pantotenic acid	0.5
Acetic acid	1
Ethanol	6

결과 및 고찰

혼합비 및 혼합 마늘액 설정 시험

마늘 에탄올 추출액, 추출하고 남은 추출잔사액, 마늘 착즙액 각각을 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10%씩 첨가한 시료와 전혀 첨가하지 않은 배지를 대조구로 사용하여, 마늘 첨가액의 종류와 그 첨가량에 따른 초산발효의 적정조건을 결정하였다.

마늘 첨가액의 종류에 따른 산도변화는 에탄올 추출 후 잔사액을 첨가한 배지가 발효기간에 따른 산도 증가가 가장 저조하게 나타났으며, thiosulfinate량도 상당히 낮은 수치를 보였다. 따라서 본 연구에서는 초산발효에 첨가되는 마늘 첨가액의 종류를 마늘 에탄올 추출액과 마늘 착즙액으로 결정하였다.

한편 혼합비에 따른 산도 증가는 혼합비 범위가 조밀하여 첨가한 마늘액의 양에 따라 뚜렷한 차이가 나지 않아 보통의 식초에 첨가되는 양인 10%내로 하여 3, 5, 10% 구간으로 결정하였다(13).

에탄올 농도에 따른 산도변화

마늘 첨가액 종류에 대한 에탄올 농도 5, 6, 7%에 따른 각각의 산도변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 1~7에 나타내었다.

마늘 무첨가의 경우 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 에탄올 첨가량 6%의 경우 발효기간이 증가함에 따라 산 생성능이 지속적으로 증가함을 나타내었으나 5, 7% 첨

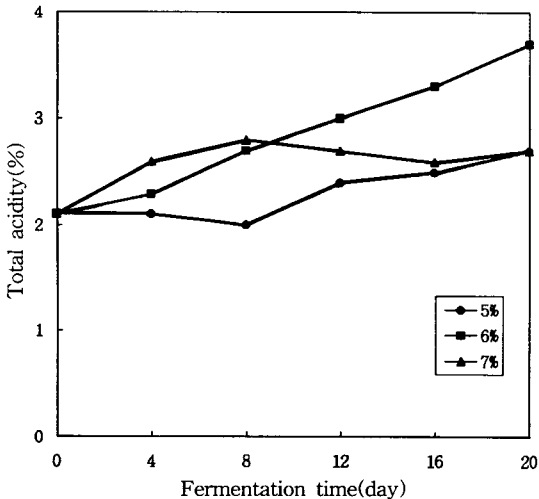


Fig. 1. Changes of total acidity upon ethanol concentration in basal medium (data from Table 4) without addition of garlic juice.

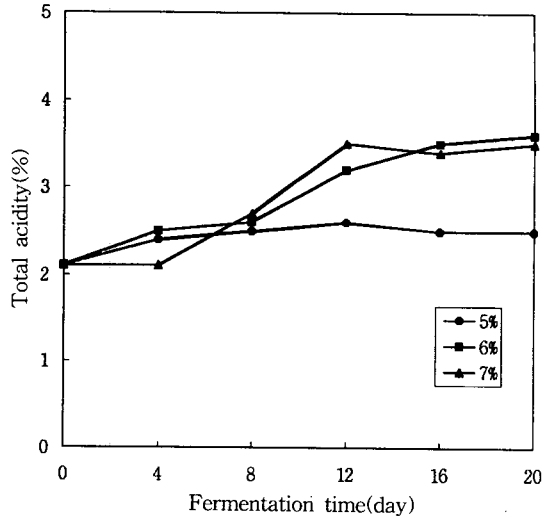


Fig. 2. Changes of total acidity upon ethanol concentration in 3% garlic juice and basal medium (data from Table 4).

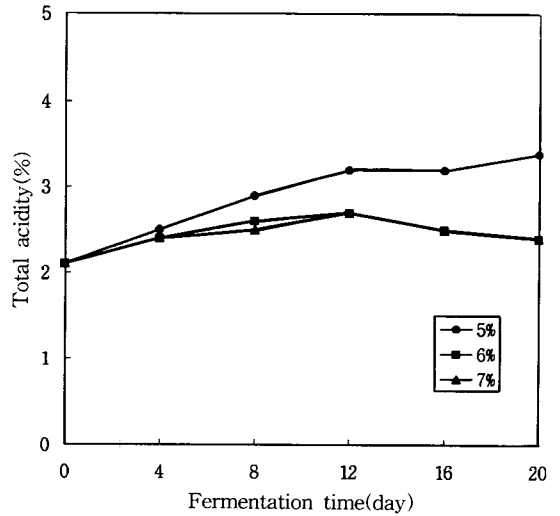


Fig. 3. Changes of total acidity upon ethanol concentration in 5% garlic juice and basal medium (data from Table 4).

가구에서는 전 발효기간 동안 산 생성능이 저조함을 보였다.

마늘 착즙액 비율에 따른 산도 변화는 마늘 착즙액 3, 5%의 경우 에탄올 농도에 따라 거의 발효가 진행되지 않는 경향을 띄었고 전반적으로 산 생성능이 저조한 것으로 나타났으나, 마늘 착즙액 10%의 경우 에탄올 함량 5%에서 초산 함량이 4.87%로 가장 높게 나타났다. 따라서 Fig. 5~7에서 알 수 있듯이 마늘 에탄올 추출액을 첨가한 경우 첨가량에 관계없이 발효기간에 따

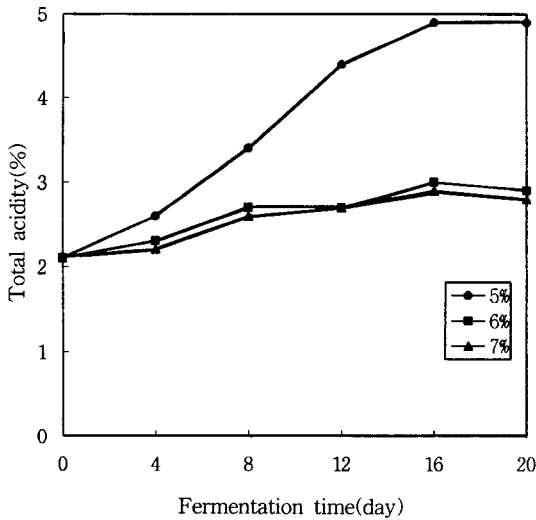


Fig. 4. Changes of total acidity upon ethanol concentration in 10% garlic juice and basal medium (data from Table 4).

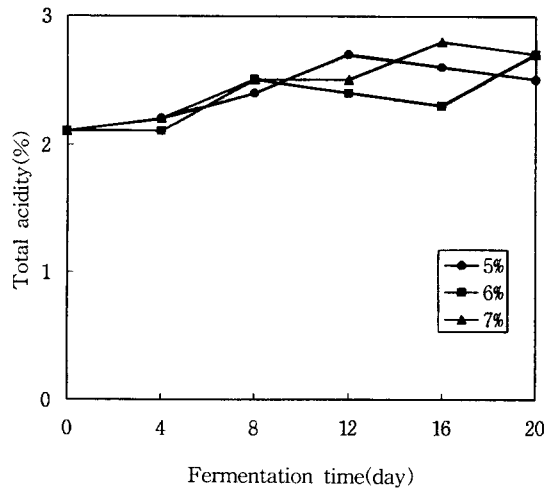


Fig. 6. Changes of total acidity upon ethanol concentration in 5% garlic ethanol extract and basal medium (data from Table 4).

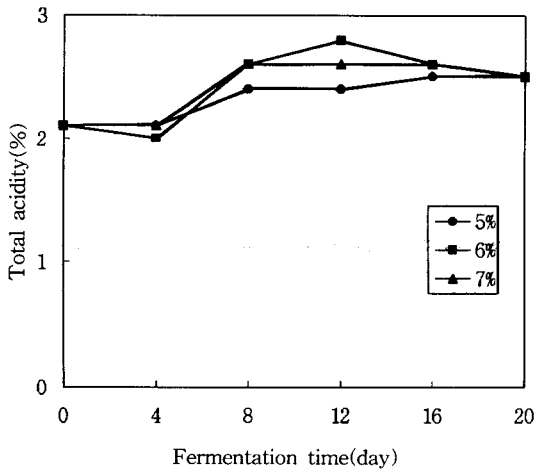


Fig. 5. Changes of total acidity upon ethanol concentration in 3% garlic ethanol extract and basal medium (data from Table 4).

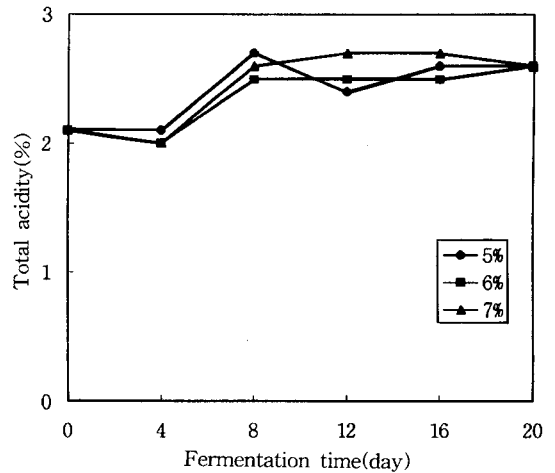


Fig. 7. Changes of total acidity upon ethanol concentration in 10% garlic ethanol extract and basal medium (data from Table 4).

른 산생성능이 비슷한 것으로 나타났으며 에탄올 함량의 변화도 산생성능에 그다지 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 나타났다.

일반적으로 초산배지의 경우 발효의 정도는 에탄올 함량에 큰 영향을 받기 때문에 (14) 배지에 따른 초산발효에 요구되는 에탄올 최적 농도의 설정은 매우 중요하다고 할 수 있다. 본 연구의 경우 마늘무침가의 경우 에탄올 농도 6%, 마늘 착즙액 10%의 경우 에탄올 농도 5%, 마늘 착즙액 5%의 경우 에탄올 농도 6%가 각각의 초산 발효배지에 따른 최적 에탄올 농도임을 알 수 있었다.

특히, 마늘 착즙액 10%, 에탄올 농도 5%의 경우 20일 정도 발효시켰을 때 초산 함량이 4.87%로 가장 높게 나타나 마늘식초 제조시의 최적 조건으로 사료되어졌다.

#### 발효기간에 따른 thiosulfinate 함량변화

침가된 마늘액, 즉 무침가, 마늘 에탄올 추출액, 마늘 착즙액의 최적 에탄올 농도로 발효시킨 식초의 thiosulfinate 함량 변화를 발효기간에 따라 측정하여 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 알 수 있듯이 각 시료의 thiosulfinate 함량은 발효기간에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

Table 5. Change of thiosulfinate content in garlic vinegar

(mg/ml)

Sample	Fermentation time(days)					
	0	4	8	12	16	20
No addition	3.43	3.38	3.01	3.42	2.17	2.86
Garlic juice <sup>1)</sup>	45.26	45.09	45.26	41.63	39.34	37.48
Garlic ethanol-extract <sup>2)</sup>	32.05	30.73	31.98	30.55	31.25	30.21

<sup>1)</sup>Garlic juice 10%, alcohol conc. 5%<sup>2)</sup>Garlic ethanol-extract 10%, alcohol conc. 5%

대조구로 사용된 마늘 무침가시료의 경우 thiosulfinate 함량이 3mg내외, 마늘 착즙액은 40mg, 에탄올 마늘 추출액은 30mg로 각각 나타나 마늘식초 제조를 위한 최적의 혼합마늘액은 마늘 착즙액으로 선정하는 것이 타당한 것으로 사료되었다.

### 최적공정도

일반적으로 식초제조공정에 있어 초기 산도가 증가할수록 초산발효의 유도기가 길어지고 낮을수록 산막 유해균의 오염으로 초산발효가 잘 진행되지 않는 경향을 나타낸다. 따라서 본 연구에서 마늘식초 제조를 위한 최적의 공정을 Fig. 8과 같이 설정하였다. 즉 최적 산도는 초산 1%로, 영양원은 glucose와 무기염을 Table 4의 조성으로 첨가한 액체배지에 마늘 착즙액 10%, 초기 발효 에탄올 농도 5%를 첨가하여 최적 온도 30°C에서 120 rpm으로 진탕배양하면서 20일 발효시킴으로써 초산 함량은 4.87%, thiosulfinate 함량 37.5mg의 마늘식초를 제조할 수 있을 것으로 사료되어졌다.

### 시판식초와 품질비교

#### pH와 산도

시판되고 있는 식초와 본 연구에서 최적 조건으로 제조한 마늘 식초의 pH 및 산도의 비교결과는 Table 6과 같다. Table 6에서 보는 바와 같이 시판식초 중 양조식

Table 6. Comparison of pH and total acidity in commercial vinegars and garlic vinegar

Sample	pH	Total acidity(%)
A	1.30	6.96
B	1.24	6.66
C	1.26	6.57
D	3.57	4.87

A: Brewed vinegar B: Rice vinegar  
C: Apple vinegar D: Garlic vinegar

초, 사과식초, 현미식초의 pH는 각각 1.30, 1.26, 1.24이었으며 마늘식초의 pH는 3.85로 마늘식초의 pH가 시판식초의 pH보다 더 높게 나타났다.

총 산은 시판식초 즉, 양조식초 6.96%, 사과식초 6.57%, 현미식초 6.66%로 마늘식초는 시판식초보다 낮은 4.87%로 나타났다. 이러한 산도의 차이는 각 식초의 품질특성, 양조방법 및 제조시 종류 및 회석도가 다르기 때문으로 사료되었다(15).

식초에 있어서 총 산은 양조과정 중 초산균의 작용으로 생성되는 초산이 대부분이며 이는 품질 판정에 중요한 성분의 하나로 일반적으로 국내 식초규격은 초산 함량으로 4% 이상으로 규정하고 있다. 따라서 본 연구에서 제조한 마늘식초의 총 산은 시판되어지고 있는 식초와의 총 산값이 다소 낮으나 식초의 규격에 적합한 것으로 여겨져 마늘식초 제조의 타당성이 고려되어지는 것으로 사료되어졌다.

#### 유기산

식초의 주성분인 아세트산이 식초의 맛을 결정해주는 중요한 성분이나 그의 휘발성이거나 비휘발성인 유기산류가 미량이 존재하여 식품의 조리시 이런 성분들이 풍미의 양부에 크게 영향을 미치며, 숙신산, 말산 및 글루콘산을 함유하는 식초는 풍미가 좋다고 하였다. 일반적으로 양조식초 중의 총 산량의 5~10%는 비휘발성 유기산이 차지하는 것으로 보고되어지고 있다(11).

Table 7의 결과에 의하면 시판식초에 함유되어 있는 유기산은 oxalic acid, citric acid, acetic acid였으며 각 유기산의 함량의 차이는 원료에서 유래된 것으로 추정

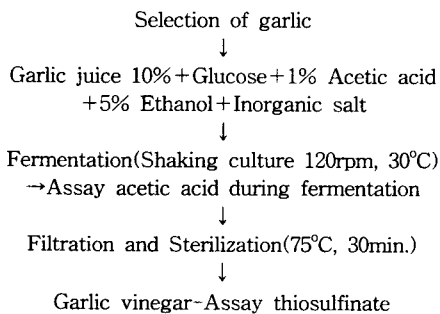


Fig. 8. Optimum process for production of garlic vinegar.

**Table 7. Comparison of organic acid content in commercial vinegars and garlic vinegar**

Orgainc acid	A	B	C	D
Oxalic acid	0.23	0.45	0.24	0.24
Citric acid	0.60	nd	nd	1.24
Tartaric acid	nd <sup>1)</sup>	nd	0.02	nd
Malic acid	0.09	0.66	1.22	0.90
Succinic acid	nd	nd	0.03	nd
Acetic acid	5.37	5.59	5.08	2.19

A: Brewed vinegar B: Rice vinegar  
C: Apple vinegar D: Garlic vinegar

<sup>1)</sup>Non detective

된다. 특히 사과식초에는 malic acid가 많았고 마늘식초에는 시판식초와 달리 citric acid가 검출되었으며 시판식초 뿐 아니라 마늘식초에서도 acetic acid가 가장 많은 비중을 차지하는 것으로 나타났다.

유리아미노산

식초에 함유된 아미노산은 식초의 맛에 영향을 주며 그 종류에 따라 맛의 품질이 다르게 형성되어진다. 따라서 식초 제조 원료의 선정, 원료의 처리방법, 배합비율 결정, 발효형식, 숙성방법에 따라 식초로서의 독특한 특성을 가지게 된다.

본 실험의 시료로 사용된 시판 및 마늘식초에서 검출된 유리아미노산은 약 10종이었으며 Table 8에 나타내었다. 양조식초의 경우 threonine, glutamic acid, isoleucine, histidine, tryptophan이 검출되었으며 사과식초의 경우 glycine, histidine이 특히 많이 존재하였으며 현미식초는 glutamic acid가 많이 검출되었다(15,16). 마늘식초의 경우 aspartic acid 뿐 아니라 시판식초에 검출된 아미노산 거의 모두를 함유하고 있었으며 함량 또한 많은 것으로 나타났는데 이는 마늘에 존재하는 아미

**Table 8. Comparison of free amino acid content in commercial vinegars and garlic vinegar**

Free amino acid(mg/ml)	A	B	C	D
Aspartic acid	nd <sup>1)</sup>	7.99	nd	8.33
Threonine	7.37	7.68	nd	8.09
Serine	nd	nd	nd	4.49
Glutamic acid	16.91	nd	16.72	16.97
Glycine	nd	13.68	13.68	13.97
Alanine	nd	nd	6.02	6.32
Isoleucine	13.53	nd	nd	nd
Histidine	38.58	13.98	7.44	11.91
Tryptophan	1.82	2.95	2.15	2.87
Lysine	nd	1.19	1.04	1.14

A: Brewed vinegar B: Rice vinegar  
C: Apple vinegar D: Garlic vinegar

<sup>1)</sup>Non detective

**Table 9. Comparison of thiosulfinate content in commercial vinegars and garlic vinegar**

	A	B	C	D
Thiosulfinate(mg/ml)	1.75	2.05	2.25	37.48

A: Brewed vinegar B: Rice vinegar  
C: Apple vinegar D: Garlic vinegar

노산에 기인하는 것으로 추정되어진다.

Thiosulfinate 함량

마늘의 경우 thiosulfinate는 주로 diallyl thiosulfinate가 상당부분을 차지하고 있으며 이들 성분들은 체내에서 세포대사에 저해작용을 함으로써 항균작용, 항암작용, 저혈당작용, 혈압강하작용 등 각종 효능을 나타내는 것으로 밝혀지고 있다(17). 특히 마늘의 diallyl thiosulfinate는 vitamin B<sub>1</sub>과 동일한 생리작용을 가지고 있는 것으로 보고되어지고 있다.

본 연구에서 제조된 마늘식초의 thiosulfinate 함량은 37.5mg으로 일반식초 보다 월등히 높은 수치를 나타내었는데 이는 마늘에 존재하는 함황화합물에 기인되어진다. 따라서 본 연구에서 수행한 마늘식초와 일반 시판식초와의 품질을 비교한 결과 마늘식초의 제조타당성은 건강식품 및 새로운 식품의 개발차원에서 그 가능성과 전망이 밝은 것으로 사료되어진다.

요 약

본 연구는 마늘의 약리작용 성분과 식초의 기능성을 갖는 마늘식초를 제조하기 위한 마늘식초의 발효조건 및 최적 공정을 수립하고자 하였다. 초산발효의 기본배지에 마늘 착즙액, 에탄올 추출액, 추출잔사를 각각 첨가했을 때의 산 생성능과 알콜 농도에 따른 산 생성능 실험을 수행하였다. 실험결과 마늘 착즙액 10%, 초기 에탄올 농도 5% 첨가하여 30°C, 120rpm에서 배양했을 때 초산 생성능이 가장 좋았으며 또한 thiosulfinate 함량도 가장 높게 나타나 이러한 배지 조성을 마늘식초 제조를 위한 최적 조건으로 설정하였다. 한편 시판식초와의 품질비교결과 마늘식초의 pH는 시판식초에 비해 다소 높게 산도는 낮은 것으로 나타났다. 유기산 및 유리아미노산은 시판식초와 큰 차이를 나타내지 않았으나, thiosulfinate 함량은 마늘에 존재하는 함황화합물로 인해 매우 높은 수치를 나타내었다.

문 헌

1. 임의규 : 식초의 역사. 식품과학, 17, 16(1984)
2. 오영준 : 배를 이용한 식초의 발효조건에 관한 연구. 한

- 국영양식량학회지, **21**, 377(1992)
3. 정기태, 이공준, 류정, 라종성, 박건호, 최봉주 : 매실을 이용한 식초제조 방법연구. 농시농문집, **34**, 65(1992)
  4. 정석태 : 2단계 발효에 의한 감식초의 품질향상. 경북대학교 농학석사 학위논문(1995)
  5. 김미경, 김미정, 김소연, 정대성, 정용진, 김순동 : 복발효 감식초의 품질. 한국영양식량학회지, **4**, 3(1992)
  6. Stoll, A. and Seebeck, E. : Chemical investigations on alline, the specific principle of garlic. *Advan. Enzymol.*, **11**, 377(1951)
  7. Sakai, I. : Efficiency of garlic ingredients and methods for deodorized effect. *Shokuhin to Kaihatsu*, **27**, 19 (1992)
  8. 농림수산부 : 과일 및 채소류 가공현황(1992)
  9. Iberl, B., Winkler, G., Muller, B. and Knobloch, K. : Quantitative determination of allicin from garlic by HPLC. *Iberl Plantta Med.*, **56**, 320(1994)
  10. 임억규 : 식초의 제조방법. 식품과학, **17**, 16(1984)
  11. 김해중, 박세호, 박창희 : 보리식초에 관한 연구. 한국식품과학회지, **17**, 350(1985)
  12. Crews, W. V. : 과일 채소가공학. 대한교과서, 서울, p.889(1971)
  13. 하덕모 : 발효공학. 문운당, p.412(1990)
  14. 조재선 : 식초의 종류와 특성. 식품과학, **17**, 38(1984)
  15. 송철 : 식초의 규격. 식품과학, **17**, 60(1984)
  16. 심길형 : 식초의 체내대사 및 건강. 식품과학, **17**, 51(1984)
  17. Abdullah, T. H., Kandil, O., Elkadi, A. and Carter, J. : Garlic revisited: Therapeutic for the major diseases of our times? *J. Nat. Med. Asso.*, **80**, 439(1988)

(1997년 10월 10일 접수)