

특집 : 식초산업의 현황

# 고산도식초의 산업적인 생산 A Manufacturing Process of High-strength Vinegar

이영철, 이재하 (Young-Chul Lee, Jae-Ha Lee)

(주)오뚜기 중앙연구소

## 산업적인 식초생산의 원리

산업적으로 응용이 가능한 식초의 생산방법에는 크게 정지된 액의 표면에 초산균막을 형성시켜 알코올을 기질로 식초를 만드는 수평발효(surface culture)와 초산균과 알코올의 혼합액을 통기 교반하여 식초를 만드는 침부발효(submerged culture)로 나눌 수 있다(1).

일반적으로 수평발효는 설비가 비교적 간단하고 소규모 생산에 용이하지만 발효온도나 통기량 같은 파라메타들이 과학적으로 관리되는 것이 아니기 때문에 발효시간이 침부발효에 비해 더 많이 소요되고 최종산도는 오히려 낮아 잡균에 의한 오염가능성이 상대적으로 높으므로 외관이나 풍미 등 식초고유의 품질을 저하시키는 원인이 되기도 한다(2)(그림 1). 이에 비해 침부발효는 19세기 후반부터 독일 Frings사에서 시도된 방법으로 보통 acetator라고 불리는 발효기로부터 유입되는 공기를 미세한 거품

으로 분사시켜 순양된 초산균과 섞이도록 하는 방식으로 수평발효에 비해 대량생산에 용이하고 발효시간이 짧으며 최종산도가 높아 현재 산업적으로 많이 이용되고 있다(3)(그림 2). 우리나라 식품공전에 따르면 식초의 산도는 4~19%로 규정되어 있고(4) 산도에 따른 시판제품의 경우만 보더라도 4~5%, 6~7%, 13~14%, 18~19%로 다양하게 나뉘어 있다. 현재 국내제품 중 일부 감식초나 포도식초, 쌀식초제품은 수평발효를 통해 생산되고 있으며 유럽의 일부국가에서는 수평발효를 응용하여 beechwood shaving이라는 대팻밥에 초산균을 고정화하여 이를 충전한 반응기로 산도 4~5%의 식초를 생산하는 trickling generator를 이용하고 있다.

## 식초시장 및 시판제품현황

우리나라의 식초시장은 연간 약 290~300억원 규모이고



그림 1. Trickling generator에 의한 수평발효의 응용

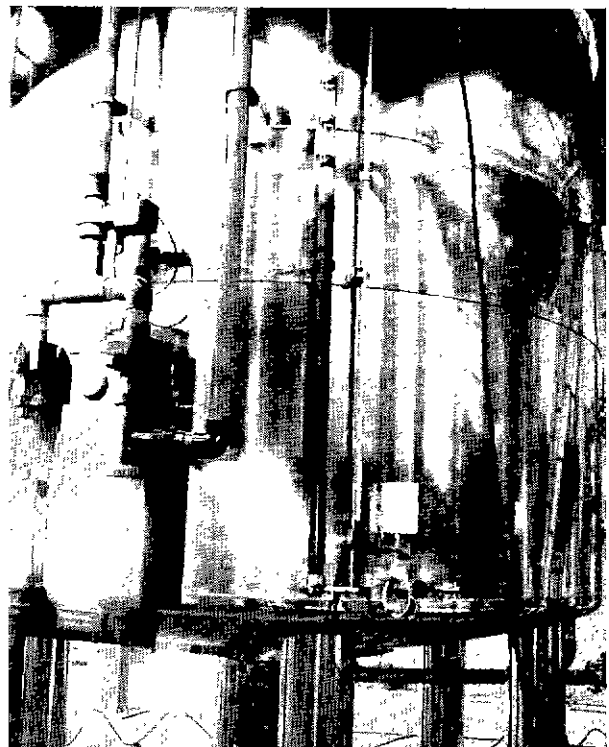


그림 2. Frings acetator에 의한 침부발효

최근 3년 동안의 변동추이는 조미식품으로서의 식초가 갖는 기본수요가 상존함에도 불구하고 표 1에서 보는 것처럼 정체상황에 있으며 이러한 현상은 앞으로도 당분간 더 지속되리라 추정된다.

이처럼 식초시장이 정체된 주된 원인은 지난 3년간 전반적인 국민소득 감소에 따른 식초구매력의 저하를 들 수 있지만 보다 근본적으로 기존식초제품에 대한 소비자들의 선호도가 매우 강하여 신제품 출시로 시장확대를 피하고자 하더라도 소비자들은 신제품에 관심을 갖기보다는 오히려 기존에 사용하던 제품에 대한 반복구매의 행태를 되풀이하는 보수적 속성을 나타내기 때문으로 풀이된다. 또한 외국에서는 시판식초의 대부분이 포도를 발효시킨 와인식초(wine vinegar)가 주종을 이루지만 우리나라에서는 와인식초대신에 사과식초가 50%이상의 높은 시장 점유율을 나타내는 것도 특기할 만 하다.

시판식초의 유기산을 분석하면 초산, 젖산, 호박산, 사과산, 구연산, 주석산 등이 제품종류에 따라 다양하게 검출되는데 이 중에서 특히 초산은 식초의 제조과정중 초산균에 의해 생성되는 대표적인 유기산으로 발효관리의 중요한 기준이 된다(5). 식초에 존재하는 모든 유기산들의 총합을 총산도(total acidity)라 하고 그 중 특히 초산의 농도만을 가리킬 때에는 산도(acidity)라고 정의하는데 시판식초의 경우 총산에 대한 초산의 함량비율이 0.90 내지 0.99 정도로 계산되는 것으로 보아 시판식초중에 존재하는 여러 유기산 중에서 적어도 90% 이상은 초산으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 식초제조과정중 산도의 관리는 보통 수산화나트륨을 이용한 중화적정법에 의해 총산도를 측정하는 것이 보통이고 이 때 완제품의 총산이 4~5%인 것을 저산도식초, 6~7%인 것을 일반식초, 12~14%인 것을 2배식초, 18~19%인 것을 3배식초라 구분하기도 한다. 한편 식품공전에서는 양조식초를 사용하는 원료의 종류에 따라 세가지로 구분하였는데 여기에는 사과, 감, 포도, 레몬 등을 원료로 한 과실식초와 현미, 쌀, 맥아 등을 원료로 한 곡물식초, 주정, 당류 등을 원료로 한 주정식초가 있다. 이처럼 시판제품을 산도에 따라 분류하면 다음의 표 2와 같다

우리나라에서 2배식초가 소개된 것은 1993년, 3배식초가 소개된 것은 1997년이고 현재 2배식초는 3개사, 3배식초는 1개사가 시판중이며 그 시장은 약 30억내지 40억으로 추정된다.

표 1. 우리나라 식초시장 규모

부문별	1997년	1998년	1999년
식초류	24,000kl (300억원)	21,800kl (288억원)	22,000kl (290억원)

표 2. 산도에 따른 시판제품의 분류

산도 구분	제품명
저산도(4-5%)	감식초
일반산도(6-7%)	사과식초, 양조식초, 현미식초, 흑미식초, 레몬식초, 포도식초
2배산도(12-14%)	사과식초, 양조식초, 현미식초, 레몬식초
3배산도(18-19%)	사과식초, 양조식초

### 2배식초 제조공정

고산도 식초의 한 종류인 2배식초의 제조공정은 그림 3, 그림 4에서 보는 바와 같이 보통 초발산도를 7~10%, 알코올을 5%로 조정한 나음, 사과과즙, 현미, 맥아엑기스 등의 특정성분과 초산균의 생육에 필요한 영양원(nutrient)을 혼합하여 일정온도를 유지하면서 발효를 시작한다.

그 다음 작업자가 원하는 산도에 도달하고 알코올농도 0%에 근접했을 때 초산발효액의 일부를 배출하고 그 양만큼 알코올과 특정성분 및 영양원을 함유한 새로운 배지로 보충하여 다음 단계의 발효를 시작함으로써 초산균의 유도기(lag phase)를 줄이고 생산성을 향상시키는 반연속적인(semi-continuous)방식으로 이루어진다(6). 발효가 종결된 식초는 숙성과정 및 여과와 살균공정을 거쳐 완제품으로 충전된다.

상기의 제조공정을 통해 생산된 2배식초의 특징은 우선 산도가 일반식초에 비해 2배 높은 13~14%이기 때문에 신맛이 깨끗하고 이미, 이취가 없어 요리적성이 개선되며 특히 식초를 대량으로 소비하는 식품공장이나 요식업소에서는 운송비용의 절감이나 저장공간의 감소 등 실제적인 잇점을 가져다 줄 것으로 기대된다.

### 고산도발효의 발달

2배식초 제조의 기초가 되는 고산도발효는 1970년대 말에

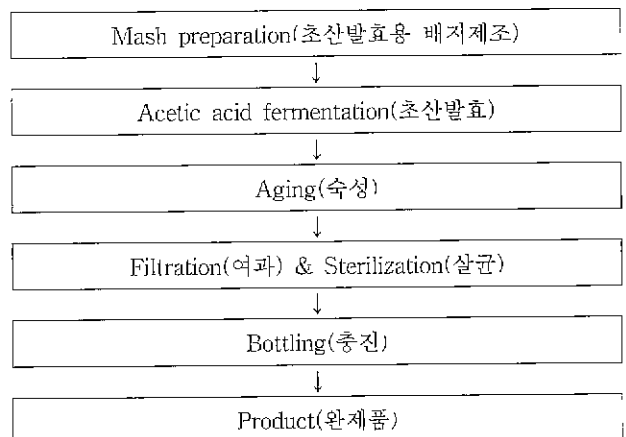


그림 3. 2배식초제조공정도

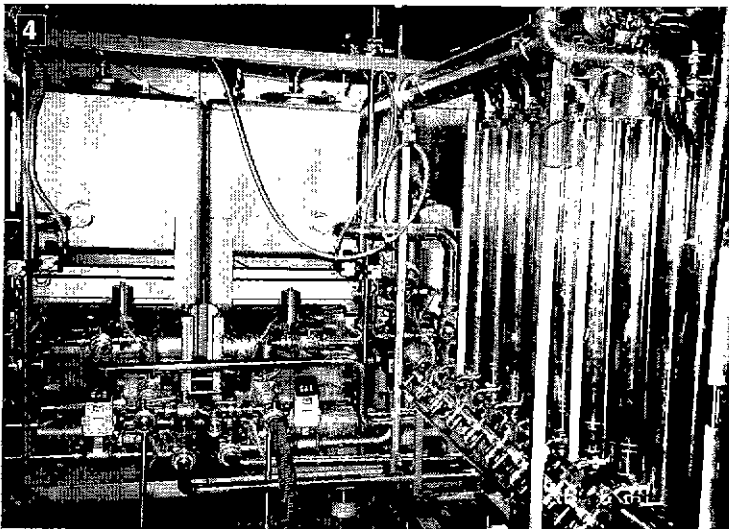
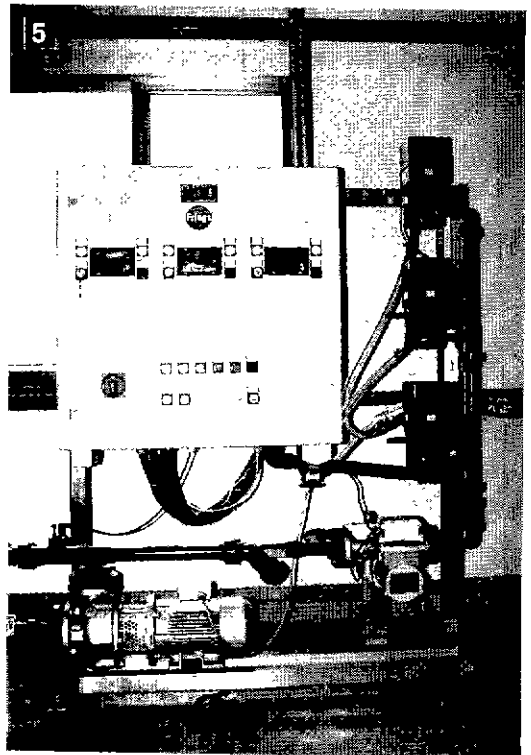
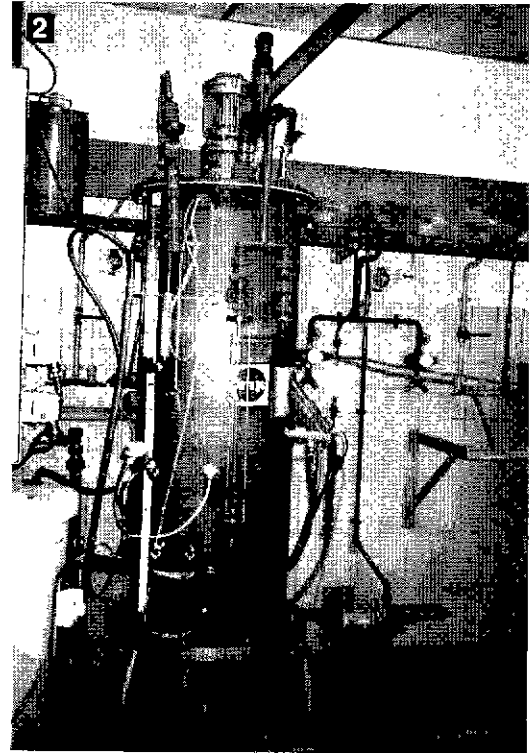
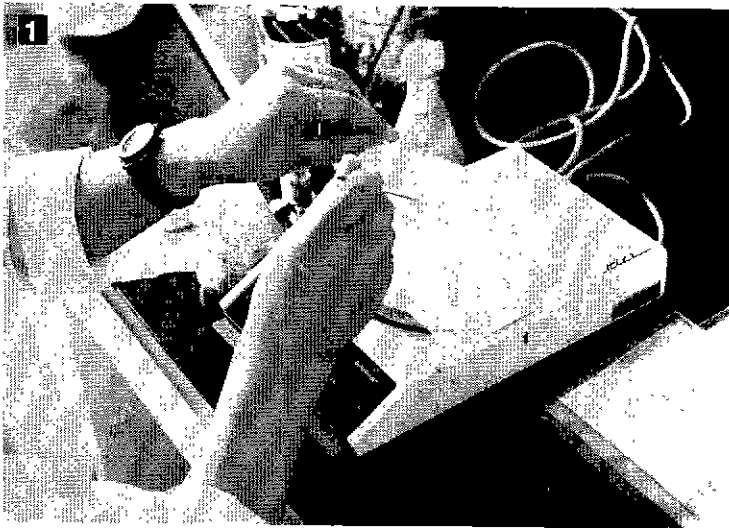


그림 4. 2배식초의 제조공정  
1. 배지제조 2. 발효 3. 숙성 4. 여과 5. 살균

Ebner(7)에 의해 2단계발효로 산도 15%이상의 식초를 생산하기 시작한 이후 여러 연구자들에 의해 관심을 갖게 되기 시작하였는데, 1981년에 Kunimatsu(8,9)에 의하면 초산발효의 최적온도는 산도가 증가함에 따라 낮아진다는 사실에 착안하여 2단계발효를 실험실 규모로 설계하여 first stage는 27~32°C로 유지시키면서 조업하고, second stage는 18~24°C로 조업한 결과 산도 20% 이상의 고산도 발효가 가능하다고 보고했다. 1984년에 Marselli(10)는 반연속식과 회분식(batch-type)이 조합된 과일롯트규모의 2단계발효를 수행하되 그 중간단계에 여과농축된 초산균체를 첨가하여 cell density를 증가시킴으로써 산도 18% 이상의 고산도발효가 가능하다고 보고했다.

한편 이 등(11)은 2단계발효를 좀 더 구체적으로 세분하여 고산도발효시 최종대사산물인 식초의 저해농도는 대개 산도 12% 이상으로 높아짐에 따라 저해현상이 발생하기 시작하여 16%가 되면 식초의 생산성이 현저하게 낮아짐을 규명하고 대사산물인 초산에 의한 초산발효의 저해현상을 어느 정도 해소하기 위해 발효기를 2단계(two stage)로 연결하여 그 첫단계에서는 반연속적으로 최종산도 14%까지 조업하고 발효액의 일부를 두번째 단계의 발효기로 이송한 다음 여기에서는 에탄올을 유가적으로(fed-batch) 첨가하여 잔류 에탄올농도를 0.5~1.0%로 일정하게 유지함으로써 초산균에 대한 기질의 저해현상을 해소하고 고농도의 초산에 대한 초산균의 저항성을 증대시킴으로써 176%의 높은 산도를 가진 식초를 얻을 수 있었다. 또한 그들은 초산균에 대한 에탄올의 저해현상을 해소하고 설비적인 측면에서 2단계발효보다 더 경제적으로 조업하기 위해 기존의 2단계발효가 갖는 반연속식과 유가식의 기능을 1단계로 통합하고 시간이 경과함에 따라 발효온도를 낮춤으로써 산도16% 이상의 고산도 식초생산이 가능하다고 보고했다(12).

일반적으로 고산도발효로 조업시 목표로 하는 최종산도는 조업시간, 싸이클릿수, 생산성(productivity), 산도측정방법, 초산균의 상태에 따라 차이가 날 수 있지만 현재까지의 여러 연구결과를 종합해 볼 때 모든 발효조건이 안정하다면 2단계발효개시 후 50~60시간이 경과하면 최종산도 18~20%의 식초생산이 가능하리라 추정된다(11).

### 고산도식초의 향후전망

산업적으로 고산도식초의 안정적인 생산이 이루어지기 위해서는 무엇보다도 고산도발효가 매 사이클마다 발효시간, 생산성 및 최종산도가 실패 없이 일정하게 도달하도록 발효조건을 만들어 주는 것이 필수적이다. 특히 2단계 발효에 있어서는 알코올을 유가적으로 첨가하여 산도를

증가시키는 second stage에서 실시간 변화하는 알코올의 농도를 모니터링함은 물론 이 수치를 토대로 투입해야 할 알코올의 양을 수동, 혹은 자동으로 계산해야 하기 때문에 이 임무를 숙련된 작업자가 수행할 경우에는 생산비용이 완제품의 원가에 그대로 반영되어 고산도식초의 가격경쟁력을 약화시키는 요인이 된다.

이러한 문제는 굳이 고산도식초에서 뿐만 아니라 일반 식초의 산업적인 생산에 있어서도 매우 중요한 요인으로 작용하며 발효공정을 자동화 혹은 무인화하여 완제품의 원가를 낮추려는 노력은 산도 10%의 초산발효를 컴퓨터에 의해 실험실규모로 자동화한 Hekmat와 Vortmeyer(13)의 연구에서 보는 것처럼 현재 여러 연구자들에 의해 활발히 수행되고 있다. 그러나 초산발효를 자동화시키기 위해서는 무엇보다도 발효시간의 경과에 따른 알코올농도를 신속하고 정확하게 측정할 수 있는 설비, 즉 알코올 센서의 개발이 필수적이다. 초산발효에 알코올농도를 측정하기 위한 센서에 관한 연구는 초산발효 자동화에 관한 연구가 수행되기 훨씬 전인 1966년에 Ebner(14)에 의해 시작되어 1983년에 Heider(15)에 의해 제안된 막(membrane) 형태의 센서가 현재 산업적으로 응용되고 있다.

국내에서는 1995년에 김 등(16)이 막형태의 가스센서를 이용하여 실험실규모의 자동화된 초산발효를 통해 산도 15%의 식초를 생산했다는 보고가 있어 향후 고산도발효의 자동화에 관한 연구는 전자통신 및 제어계측기술의 발달과 함께 다양한 형태로 이루어지리라 기대된다.

### 결론

고산도식초는 운송비용의 절감과 저장공간의 감소라는 커다란 잇점을 갖고있음에도 불구하고 식초자체가 갖는 용도의 한계성으로 인해 생산자나 사용자 모두에게 그다지 큰 메력을 갖지 못한 것이 사실이다. 더구나 제조공정은 비록 다르지만 초산함량이 월등히 높은 합성식초의 국내사용이 법적으로 가능한 상황에서 초기 투자비용이 짧고 지속적인 유지, 보수가 필요한 고산도발효를 산업적으로 이용하려 하는 것은 오히려 무모한 작업일지도 모른다. 그러나 현재 분리정제 및 농축과 같은 downstream 기술뿐만 아니라 각종 센서 및 PLC를 이용한 발효상태의 모니터링과 제어계측 관련기술들이 비약적인 발전을 보이고 있어 좀더 생산원가가 덜한 식초생산기술의 개발이 기대된다. 또한 현재 가정에서 식초의 소비는 정제상태이지만 식초를 대량으로 소비하는 업소들이 그 수와 사용량에 있어 점차 증가추세에 있으므로 적어도 산도 6~7%의 식초를 원료로 사용하여 제품을 만들던 구매자들에게는 가격경쟁력이 있고 산업적인 대량생산공정에도 적용이 용이

한 고산도식초로의 대체가 점차 활발히 이루어지리라 전망된다.

## 문헌

1. 이영철, 장원영, 김현위, 최춘언, 윤숙경 : 안동지역전통식초의 이화학적특성. 한국식생활문화학회지, **14**, 17(1999)
2. Hong, J.H, Lee, M and Hur, S.H : Production of vinegar using deteriorated deastringent persimmons during low temperature storage. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **25**, 123-128(1996)
- 3 Frings, H. : US patent 3813086(1963)
4. 식품공전. 한국식품공업협회, p.401-402(1999)
5. 문수연, 정희철, 윤희남 · 식초의 종류별 미량성분과 관능적 특성 비교. 한국식품과학회지, **29**, 663-670(1997)
6. Frings, H. · US patent 4503078(1982)
7. Ebner, H. : US patent 4076844(1978)
8. Kunimatsu, Y. · US patent 4282257(1981)
9. Kunimatsu, Y. : US patent 4364960(1982)
10. Marselli, J.A. : US patent 4456622(1984)
11. 이영철, 이금용, 김형찬, 박기범, 유익제, 안평옥, 최춘언, 손세형 : Two stage 발효에 의한 고산도식초생산. 한국산업미생물학회지, **20**, 663(1992)
12. 이영철, 박민선, 김형찬, 박기범, 유익제, 안인구, 손세형 : 1단계 유가식배양에 의한 고산도식초 생산. 한국산업미생물학회지, **21**, 511-512(1993)
13. Hekmat, D. and Vortmeyer, D. : Measurement, control and modeling of submerged acetic acid fermentation. *J. Ferment. Bioeng.*, **73**, 26-30(1992)
- 14 Ebner, H. : US patent 3262252(1966)
15. Heider, M. · US patent 4404284(1983)
- 16 김형찬, 박민선, 이영철, 박기범, 유익제, 유무영 : 막가스센서에 의한 에탄올농도의 온라인측정. 한국생물공학회지, **10**, 126-130(1995)