

난지과실을 이용한 식초제조

김동한[†] · 이정성*

목포대학교 식품영양학과
*대전지방 식품의약품안전청

Vinegar Production from Subtropical Fruits

Dong-Han Kim[†] and Jung-Seung Lee*

Dept. of Food and Nutrition, Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea
*Taejon Regional Office Korea Food and Drug Administration, Taejon 302-713, Korea

Abstract

Optimum processing conditions for vinegar fermentation using fig, pear and persimmon were determined. Alcohol contents in the fermentation broth of crushed fruits of fig, pear and persimmon were 7.5%, 5.1% and 6.8%, respectively. Alcohol contents increased up to 14.3~15.1% by adding 24% of sugar to the fruit juices. The total acidity of 7.04%, 3.30% and 3.66% were obtained for fig, pear and persimmon, respectively, through acetic acid fermentation of fruit juices containing 8% ethanol. Acetic acid yield increased by shaking during fermentation for pear and persimmon broth. Acetic acid yield increased 1.80~1.92 times by adding 0.5% of yeast extract to the fermentation broth of pear and persimmon. After fermentation, each fruit vinegar was clarified up to 93.1~97.4% of light transmittance by using 0.6% of kaki shibu for 4 days at 10°C. After aging for 60 days at 10°C, the acidity of fruit vinegar decreased slightly. Tannin content of persimmon vinegar was remarkably higher than the others, while light absorbance of pear vinegar was higher than the other vinegars. Acetic acid was identified as the main volatile organic acid in the fruit vinegars, while propionic, isobutyric and isovaleric acids were identified as the minors. The content of non-volatile organic acids in the pear vinegar was higher than that in the persimmon vinegar. Sensory evaluation results indicate that the fig vinegar was preferred to the pear vinegar in the aspects of color, flavor and overall acceptability, but the fig vinegar had a strong background taste. Sensory scores of the persimmon vinegar increased significantly by pasteurization, but those of the fig and pear vinegars did not by pasteurization.

Key words: vinegar fermentation, clarification, aging

서 론

식초는 동서양을 막론하고 오랫동안 우리의 식생활과 밀접한 관계를 가져온 발효식품으로 산미료 이외에도 식품 보존효과와 의약품으로 이용되어 왔다. 최근에 발효식초는 소화액의 분비촉진, 피로회복, 당뇨병과 비만, 혈압상승, 노화방지 및 혈중 알콜농도 상승지연, 항종양 효과 등 그 기능성이 주목을 받고 있다(1). 더불어 독특한 풍미를 갖는 발효식초는 식생활의 다양화로 그 수요는 날로 증가 추세에 있다(2). 이에 따라 과실의 향이나 유효성분을 이용한 감(3,4), 매실(5), 밀감(6), 배(7), 사과(2) 등의 과실초 발효와 인삼성분(8)이나 마늘(9), 양파(10)를 이용한 기능성 식초의 제조가 시도되고 있다. 그러나 과실초 생산은 대부분 알콜 발효에 관여하는 효모와 초산 발효에 관여하는 초산균을 구분하여 관리하지 않고 경험에 의

하여 자연발효시키기 때문에 발효기간이 길고 산도가 낮으며 저장 중 변색되거나 침전물의 생성, 이취가 발생하여 저품질 식초의 원인이 된다(4). 그러므로 초산 발효시 발효 촉진물질의 첨가(11-13) 또는 통기(14)에 의해 초산 생성을 높이거나 고산도 식초 생산균의 개발(15,16)이 검토되고 있다. 식초의 발효에서 발효완료 후 이취나 침전물의 생성을 억제하기 위한 청정화(17)는 탄닌성분과 단백질의 소수성 결합(18,19)에 의해 주로 이루어지고 있는 것으로 알려져 있으며 식초의 품질특성으로 유기산 조성(20-23)과 이화학적 특성(24,25)에 대하여 검토되어 온 바 있다. 전남지역은 타지역에 비하여 난지과실(무화과, 배, 감)의 생산량이 많으나 수확 또는 저장 중에 발생하는 손상과나 저급품은 상품성이 떨어져 생과실로 사용하기 어렵기 때문에 대부분 폐기되고 있고 일부가 식초 제조에 이용되고 있다.

[†]To whom all correspondence should be addressed

따라서 본 연구는 무화과, 배, 감의 저급품과 손상과의 이용을 극대화하고 건강식품으로 이용되는 과실초 생산을 위하여 초산 발효조건과 숙성, 청정조건을 검토하고 그 품질특성을 비교하였다

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 무화과는 1998년 전남 영암군에서 수확한 것(승정 도우편품종)을, 배는 나주시(금춘추 품종), 감은 무안군(부유 품종)에서 1997년에 수확한 것을 냉동보관(-20°C)하면서 사용하였다.

균주

과실의 알콜 발효에 사용한 효모는 *Saccharomyces bayanus*를 사용하였으며, 초산균은 본 실험실에서 분리 보관하고 있는 *Acetobacter* sp. E (1)를 사용하였다.

알콜 발효

냉동 보관 중인 과실을 실내에서 해동한 후 무화과는 꼭지만 따고, 감은 꼭지와 씨를 제거하였으며, 배는 껍질을 벗기고 제심하여 waring blender (Waring Co., New Hartford, USA)로 3분 정도 가볍게 마쇄한 후(무화과는 당도 15±1%, 배는 11±1%, 감은 14±1%) 설탕으로 24%가 되게 보당하거나, 보당하지 않고 Na₂SO₃를 SO₂로 100 ppm 되게 첨가하여 1일 방치한 후 YM broth (peptone 0.5%, yeast extract 0.3%, malt extract 0.3% and glucose 1%)에서 27°C, 1일간 배양한 주모 5%를 접종하고 27°C에서 6일간 발효시켰다(1).

종초 제조

전보(1)에서와 같이 보관 중인 균주를 액체 배지(glucose 0.5%, glycerin 1.0%, peptone 0.2%, yeast extract 0.2%, MgSO₄·7H₂O 0.01%, ethanol 4.0% and acetic acid 2.0%)에 접종하여 30°C, 72시간 정지 배양하여 종초로 사용하였다

초산 발효

24%로 보당하여 알콜 발효가 완료된 발효액을 여과하여 주박을 분리하고 여과액을 알콜 농도 8%(v/v)로 조절하여 사용하였다. 보당하지 않은 대조구는 여과액을 그대로 65°C에서 30분간 저온 살균하여, 종초 5%를 접종하고 30°C에서 발효시켰다.

숙성 및 청정제 처리

발효가 완료된 과실초에 gelatin, bentonite는 Junsei

Chemical Co., Ltd. (Japan)의 시약 1급을, charcoal, kaki shibu, sake light는 Masashino Syoji Co., Ltd. (Japan)의 양조용 식품첨가물을 0.05~1%범위로 첨가하여 10°C에서 4일간 청정화시켜 상정액을 여과지(동양여지 No. 2)로 여과시키고 그 청정도를 610 nm에서 투과도로 측정하였다(19). 또한 양급질 후 과실초는 65°C에서 30분간 저온 살균하거나(2) 10°C에서 60일간 숙성시켰다(4).

성분 분석

과실의 일반 성분은 전보(1)에서와 같이 pH는 pH-meter (Orion 920A, Boston, USA)를 이용하여 직접 측정하였고 환원당은 Somogyi방법, 알콜은 수증기 증류하여 산화법으로 정량하였으며 총산은 시료 10 mL를 취하여 bromthymol blue와 neutral red 혼합 지시약을 첨가하여 0.1 N NaOH로 적정하고 초산으로 환산하였다. 색도는 색차계(Minolta Chromameter CR 200, Osaka, Japan)를 이용하여 reference plate를 백색판을 기준으로 L값 96.46, a값 +0.01, b값 +2.10으로 한 Hunter scale에 의해 L (lightness), a(redness), b(yellowness)값으로 표시하였다(25). 탄닌은 시료 3 mL에 0.08 M K₃Fe(CN)₆ 용액 200 μL와 0.1 M CaCl₂-0.1 M HCl 용액 200 μL를 첨가하고 5분 후에 700 nm에서 비색 정량하였다(26).

유기산

과실초의 휘발성 유기산은 시료 50 mL를 원심분리(5,000 rpm, 10 min)한 후 상정액 5 mL를 분액깔대기에 취하고 포화 식염수 2 mL와 diethyl ether 5 mL를 가한 다음 3분간 격렬히 흔들고 정지하여 ether층만 2회 반복하여 취한 후 N₂ gas하에서 농축하여 2 mL로 정용하고, 소량의 무수황산나트륨을 가하여 탈수한 후 GC/MSD(Hewlett Packard 6890 Series, California, USA)로 분석하였다. Column은 HP-FFAP column (60 m × 0.32 mm × 0.17 μm film thickness)를 사용하여 oven온도는 70°C에서 2분 후에 분당 5°C씩 승온하여 220°C에서 3분간 유지하였다. 시료 주입은 150°C, 검출기 온도는 280°C, carrier gas는 He gas를 분당 0.9 mL, split mode는 1 : 5, 검출기는 HP 5972 mass selective detector를 selected ion monitoring mode로 하고 ion source로 EI(70eV)를 이용하였다(23).

비휘발성 유기산은 시료 1 mL에 chloroform 2 mL, 1 N H₂SO₄ 1 mL, NaCl 0.5 g과 14% BF₃/MeOH 1 mL를 25 mL 둥근바닥 flask에 취하고 환류 냉각기를 부착하여 60°C에서 25분간 methylation시킨 후 chloroform층을 0.5 g Na₂SO₄으로 탈수시켜 GC로 분석하였다.

GC(Hewlett Packard 6890, California, USA) 분석시 column은 HP-INNOWax column(25 m × 0.20 mm × 0.2 μm)을 사용하였으며, 시료주입은 splitless type liner를 사용하여 2 μL를 주입하였고, 시료 주입과 검출기 온도는

270°C로 하였다. Oven온도는 70°C에서 분당 10°C씩 승온하며 185°C에서 30초간 유지한 후 분당 70°C씩 승온하여 250°C에서 4분간 유지하였고, 검출기는 FID로, carrier gas는 N₂ gas를 사용하였다.

관능검사

발효가 완료된 식초는 kaki shibu 0.6%를 첨가하여 청정화시킨 후 60일간 숙성시킨 것을 10배로 희석하여 여대생 30명을 대상으로 하여 색, 신맛 강도, 후미, 향기, 종합적인 기호도 5가지 항목에 대하여 5점 만점으로 채점법에 의하여 평가하고(25), 얻은 성적을 SAS package(27)로 분산분석과 Duncan's multiple range test에 의해 통계 처리하였다.

결과 및 고찰

알콜 발효

과실초 생산을 위하여 무화과와 배, 감을 마케하고 마셰액을 그대로 또는 24%되게 설탕으로 보당한 후 Na₂SO₃로 SO₂가 100 ppm되게 첨가하여 알콜 발효한 결과는 Table 1과 같다.

보당을 하지 않은 경우 당함량이 높은 무화과에서 알콜함량 7.5%로 가장 많이 생산되었고, 배의 경우 보당하지 않을 경우 과즙 중에 당함량이 11%로 낮아 알콜 생산량이 5.1%로 낮았으나 24%로 보당한 경우에는 발효율이 97.7%로 무화과의 92.5%에 비하여 높았다. pH는 보당하지 않은 구가 보당한 구에 비하여 낮았으며 산도도 보당하지 않은 구가 보당한 구보다 높았다. 즉 보당하지 않을 경우 가열 살균하지 않고 SO₂첨가에 의해 잡균번식을 억제시켰으나 과실의 손상이 높고 알콜 농도가 낮기 때문에 초산 발효가 일부 진행되어 보당구보다 pH가 낮고 산도도 높았다.

초산 발효

과실 알콜 발효액의 알콜을 8%로 조절하고 65°C에서 30분간 저온살균한 후, 3일간 배양한 증축를 5% 첨가하여 30°C에서 초산 발효시킨 결과는 Fig 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of raw fruit wine

| | Wine | pH | Acidity (%) | Alcohol (v/v%) |
|-------------|-----------|------|-------------|----------------|
| Control | Fig | 4.07 | 0.46 | 7.5 |
| | Pear | 4.03 | 0.45 | 5.1 |
| | Persimmon | 3.88 | 0.62 | 6.8 |
| Added sugar | Fig | 4.14 | 0.43 | 14.3 |
| | Pear | 4.30 | 0.37 | 15.1 |
| | Persimmon | 4.03 | 0.56 | 14.6 |

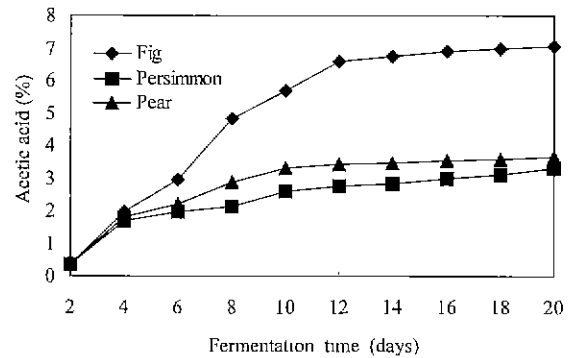


Fig. 1. Changes in acetic acid during fermentation of fig, persimmon and pear vinegar.

초산 발효는 무화과 알콜 발효액에서 가장 왕성하여 12일까지 산도가 급격하게 증가하였고 20일 발효후에는 산도가 7.04%에 달했으나, 감과 배는 초산 발효가 서서히 진행되어 20일 발효후에도 감은 2.94%, 배는 3.66% 생성에 그쳤고 그 이상의 발효에서도 산도의 증가는 극히 미미하였다. 감과 배 알콜 발효액에서 초산 발효가 저조하였던 것은 초산 발효에 필요한 영양원이 부족하여 무화과보다 초산 발효가 지연되었던 것으로 생각되며 Oh(7)는 배의 초산 발효시 질소원을 첨가하지 않으면 초산 발효가 거의 진행되지 않았다고 보고한 바 있다.

진탕 효과

알콜에서 초산의 생성은 호기적으로 진행되기 때문에 발효시 진탕에 의한 초산 발효의 효과를 검토한 결과는 Fig. 2와 같이 무화과의 경우 정치 배양보다 진탕 배양시 초산의 생성은 억제되어 20일 발효 후 산도는 정치 배양은 7.04%이나 60 strokes/min에서 5.01%, 120 strokes/min에서 5.88%로 낮았다. 배와 감의 경우에는 정치 배양보다 진탕 배양시 산도의 증가가 높았고 60 strokes/min 보다는 120 strokes/min에서 배양하는 것이 발효 초기에는 조금 낮으나 발효 후기에 산도의 증가가 높아 20일 발효 후 배는 산도가 4.17%, 감은 3.54%에 달하였다 따라서 초산 발효시 정치 배양보다는 진탕 배양이 초산균 증식의 유도기가 단축되고 균생육이 촉진되어 산생성량도 증가되나(5) 무화과의 경우에는 과실 중에 존재하는 chitinase, ficin 등 효소작용에 의해(28) 진탕 배양할 경우 초산균의 세포벽 손상이 심하게 일어나 생육이 억제되었던 것이 아닌가 생각되었다. 그러나 초산 발효시 무화과는 초산 생성율이 이론치의 85%이었고 배와 감은 진탕 배양하여도 초산 생성율이 이론치의 각각 50%, 43%수준으로 낮았다.

영양원 첨가효과

초산 발효에 효과적이었던 yeast extract와 proteose peptone(1)을 농도별로 첨가한 경우 Table 2와 같이 무화

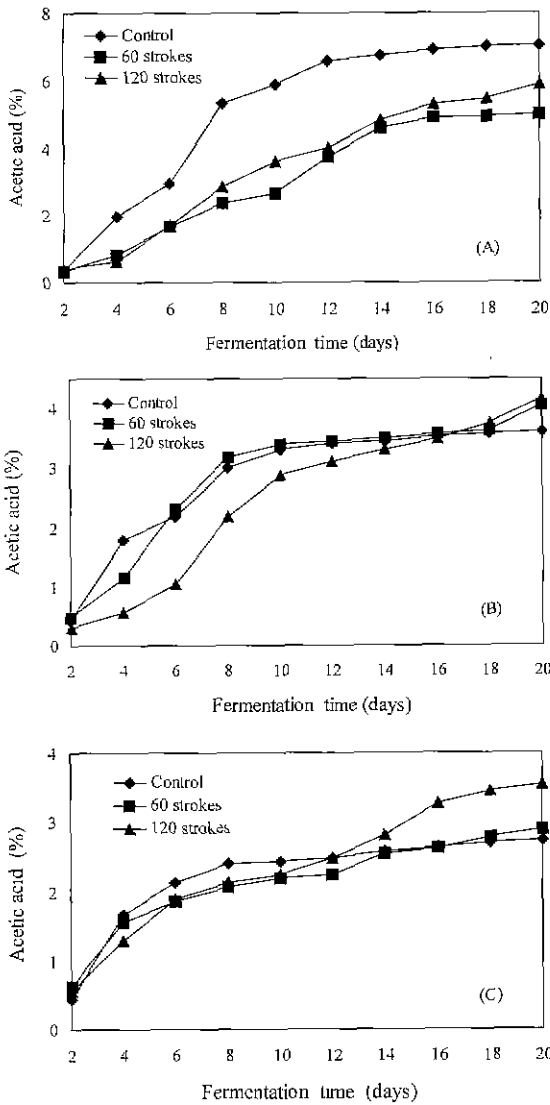


Fig 2 Influence of shaking culture on acetic acid fermentation of fig (A), pear (B), and persimmon (C).

과는 yeast extract와 proteose peptone첨가에 의해 초산 생성은 소량 증가되어 yeast extract는 0.7% 첨가시 산도 7.35%로 초산 생성율이 이른치의 89%, proteose peptone 0.5% 첨가시 87%로 상승되었으나 0.01%의 Ca-pantothenate를 더 첨가하여도 초산 생성은 증가하지 않았다. 배의 경우 proteose peptone은 0.7% 첨가 또는 proteose peptone 0.5%에 Ca-pantothenate 0.01%를 첨가한 경우에도 초산 생성은 양호하였으나 yeast extract 0.5% 첨가시 초산 생성은 현저히 증가하여 산도 6.58%로 대조구에 비하여 초산 생성이 1.8배 증가하여 초산 생성율이 80%에 달하였다. 감의 경우 yeast extract는 0.5% 첨가로 산도는 6.39%에 달하여 초산 생성은 대조구보다 1.9배 증가하여 초산 생성율이 77%이었다. Proteose peptone은 0.7% 첨

가로 초산 생성은 5.95%이었으며 proteose peptone 0.5%에 0.01% Ca-pantothenate를 첨가하여도 초산 생성은 증가하였다. Nanba와 Takeuchi(12)는 yeast extract가 초산균 생육의 유도기를 단축시키고 초산 생성을 증가시킨다고 보고한 바 있어 본 실험 결과와 유사하였다. 그러나 배나 감은 이들 영양원을 첨가하여도 무화과에 미하여 초산의 생성율은 적었다. 따라서 과실의 종류에 따라 초산 발효에 미치는 영양원의 첨가효과는 차이가 있었으며, yeast extract첨가는 과실초 발효시 과실초의 색을 어두운 갈색으로 변화시키고 발효 후에도 약간의 효모취가 잔존하는 경향이 있어 이하 실험에서는 초산 생성이 비교적 양호하였던 proteose peptone을 0.5% 첨가하여 초산 발효를 시행하였다.

보당의 효과

과실초 생산을 위한 알콜 발효시 과실의 당함량은 무화과 15±1%, 배 11±1%, 감 14±1% 수준으로 이를 보당하여 24%로 조절하거나 과실 파쇄물을 그대로 알콜 발효시킨 후, 보당구는 알콜 농도를 8%로 조정하고 보당하지 않은 대조구는 알콜 발효액 그대로에 각각 proteose peptone 0.5%를 첨가하여 초산 발효시킨 결과는 Table 3과 같다.

발효 초기에는 대조구에서 초산 생성이 빨랐으나 증기 이후의 초산 생성량은 보당구에 비하여 알콜 농도가 낮기 때문에 초산 생성량도 20일 발효후 대조구는 무화과 6.76%, 감 6.30%, 배 4.86% 수준으로 낮았다. 식초의 기준 산도는 4~20% 이내이며(24), 최근에 시판되는 양조식초의 산도가 5.45~5.70%, 사과식초가 5.32~6.11%, 감식초가 1.46~3.91%이었던 보고(25)에 비해서는 이들 과실초의 산도는 높은 편이었다. 그러나 보당하지 않고 알콜 발효시키는 경우에는 살균 처리하는 경우를 제외하고는 발효 중 잡균 오염의 가능성이 많고 더구나 과실초가 손상과나 미숙과 등 생식용으로 적당치 않은 과실을 사용하는 경우가 많기 때문에 잡균 오염 이외에도 야생 초산균에 의하여 생성된 초산이 재산화될 염려가 있었다. 따라서 알콜 발효시 보당하여 이들의 오염을 최소화하는 것이 품질이 균일한 과실초 생산에 유리할 것으로 사료되었었다.

청징화

발효가 완료된 과실초를 청징제의 종류를 달리하여 10°C에서 4일간 처리하여 청징효과를 검토한 결과는 Table 4와 같다.

과실초의 청징화는 배와 감식초의 경우 청징효과가 뛰어난 kaki shibu 1% 첨가시 투과도 95% 수준으로 맑은 식초를 얻을 수 있었고 다음으로 bentonite 처리가 양호하였다. 그러나 무화과 식초의 경우 kaki shibu를 1% 처리하여도 투과도는 74.5%로 청징효율이 낮았다.

Table 2. Effect of nutrient concentration on acetic acid fermentation

(unit %)

| Vinegar days | Yeast extract (%) | | | | | Protease peplone (%) | | | | | |
|--------------|-------------------|------|------|------|------|----------------------|------|------|------|------------------------------|------|
| | 0 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 0.5+0.01% Ca-pantothenate | |
| Fig | 2 | 0.33 | 0.33 | 0.33 | 0.39 | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.36 |
| | 4 | 1.90 | 1.78 | 2.13 | 2.22 | 2.04 | 2.00 | 2.03 | 2.03 | 2.03 | 2.15 |
| | 6 | 2.86 | 2.57 | 3.24 | 3.24 | 2.86 | 3.09 | 3.09 | 3.12 | 3.10 | 3.24 |
| | 8 | 4.68 | 4.31 | 4.73 | 4.85 | 4.40 | 4.81 | 4.70 | 4.81 | 4.91 | 4.74 |
| | 10 | 5.60 | 5.70 | 5.71 | 5.90 | 5.81 | 5.68 | 5.78 | 5.94 | 6.06 | 5.85 |
| | 12 | 6.38 | 6.52 | 6.73 | 6.76 | 6.61 | 6.56 | 6.59 | 6.75 | 6.79 | 6.47 |
| | 14 | 6.50 | 6.58 | 6.88 | 6.94 | 6.82 | 6.84 | 6.90 | 6.95 | 6.98 | 6.79 |
| | 16 | 6.81 | 7.01 | 7.10 | 7.23 | 7.00 | 6.90 | 6.99 | 7.08 | 7.05 | 6.97 |
| | 18 | 6.93 | 7.13 | 7.14 | 7.29 | 7.27 | 6.96 | 7.05 | 7.23 | 7.18 | 7.10 |
| | 20 | 7.00 | 7.14 | 7.20 | 7.30 | 7.35 | 7.11 | 7.17 | 7.25 | 7.18 | 7.20 |
| Pear | 2 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.54 | 0.48 | 0.39 | 0.39 | 0.42 | 0.39 | 0.39 |
| | 4 | 1.80 | 1.85 | 1.99 | 2.01 | 1.90 | 1.86 | 1.90 | 1.90 | 1.77 | 2.07 |
| | 6 | 2.19 | 2.61 | 3.06 | 3.54 | 3.03 | 2.45 | 2.72 | 2.95 | 2.68 | 3.09 |
| | 8 | 3.10 | 3.90 | 4.35 | 4.44 | 4.83 | 3.23 | 3.72 | 3.92 | 3.54 | 3.98 |
| | 10 | 3.30 | 4.29 | 4.83 | 5.10 | 5.19 | 3.72 | 4.77 | 5.06 | 4.92 | 5.07 |
| | 12 | 3.42 | 4.41 | 4.95 | 5.40 | 5.47 | 4.02 | 5.01 | 5.27 | 5.37 | 5.37 |
| | 14 | 3.45 | 4.74 | 5.13 | 5.88 | 5.74 | 4.21 | 5.10 | 5.42 | 5.46 | 5.64 |
| | 16 | 3.54 | 4.85 | 5.22 | 6.16 | 6.06 | 4.52 | 5.19 | 5.50 | 5.58 | 5.67 |
| | 18 | 3.63 | 4.89 | 5.52 | 6.30 | 6.15 | 4.65 | 5.43 | 5.65 | 5.81 | 5.95 |
| | 20 | 3.66 | 5.06 | 6.18 | 6.58 | 6.40 | 4.74 | 5.73 | 5.80 | 5.97 | 6.17 |
| Persimmon | 2 | 0.42 | 0.49 | 0.48 | 0.60 | 0.60 | 0.39 | 0.39 | 0.42 | 0.39 | 0.39 |
| | 4 | 1.69 | 1.96 | 1.77 | 1.74 | 1.73 | 1.76 | 1.94 | 1.82 | 1.78 | 2.00 |
| | 6 | 2.16 | 2.96 | 3.04 | 3.30 | 3.42 | 2.46 | 2.65 | 2.70 | 2.32 | 2.79 |
| | 8 | 2.46 | 3.53 | 4.71 | 4.75 | 4.92 | 3.03 | 3.72 | 3.99 | 3.54 | 3.93 |
| | 10 | 2.84 | 3.60 | 4.98 | 5.13 | 5.52 | 3.72 | 4.77 | 4.96 | 4.92 | 5.07 |
| | 12 | 2.96 | 3.99 | 5.13 | 5.49 | 5.88 | 4.02 | 5.01 | 5.28 | 5.10 | 5.31 |
| | 14 | 3.11 | 4.65 | 5.40 | 6.03 | 6.01 | 4.11 | 5.10 | 5.34 | 5.37 | 5.47 |
| | 16 | 3.20 | 4.77 | 5.52 | 6.15 | 6.21 | 4.32 | 5.13 | 5.43 | 5.46 | 5.58 |
| | 18 | 3.22 | 4.83 | 5.67 | 6.36 | 6.27 | 4.42 | 5.37 | 5.52 | 5.82 | 5.95 |
| | 20 | 3.33 | 5.01 | 5.88 | 6.39 | 6.36 | 4.47 | 5.73 | 5.82 | 5.95 | 6.08 |

Table 3. Changes in acetic acid content of acetic acid fermentation in different alcohol concentration (unit %)

| Days | Fig | | Pear | | Persimmon | |
|------|---------|---------------------------|---------|-------------|-----------|-------------|
| | Control | Added sugar ¹⁾ | Control | Added sugar | Control | Added sugar |
| 2 | 0.63 | 0.36 | 1.23 | 0.45 | 0.99 | 0.42 |
| 4 | 1.77 | 1.78 | 2.25 | 1.77 | 1.89 | 1.68 |
| 6 | 3.00 | 3.17 | 3.45 | 3.06 | 3.10 | 3.02 |
| 8 | 4.26 | 4.32 | 4.50 | 3.81 | 4.25 | 3.99 |
| 10 | 5.28 | 5.72 | 5.01 | 5.01 | 4.95 | 4.96 |
| 12 | 5.88 | 6.48 | 5.01 | 5.61 | 5.10 | 5.49 |
| 14 | 5.99 | 6.64 | 5.01 | 5.79 | 5.67 | 5.38 |
| 16 | 6.20 | 7.01 | 4.95 | 6.26 | 6.11 | 6.15 |
| 18 | 6.48 | 7.13 | 4.89 | 6.41 | 6.25 | 6.33 |
| 20 | 6.76 | 7.15 | 1.86 | 6.44 | 6.30 | 6.33 |

¹⁾ Alcohol concentration of sugar added group was adjusted to 8%

청정효과를 높이기 위하여 발효가 완료된 과실초를 10°C에서 20일간 2~3회 양금질한 후 청정효과가 높았던 kaki shibu와 bentonite의 농도를 0~0.8%로 달리하여 청정도를 검토한 결과는 Table 5와 같이 kaki shibu는 감식초에서 0.4%, 무화과와 배식초에서 0.6% 첨가로 부과도

Table 4. Effect of various clarifiers on clarification of fruit vinegar (unit % transmittance)

| Vinegar | Clarifier | Clarifier concentration (%) | | | | | |
|-----------|------------|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| | | 0 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 1.0 |
| Fig | Gelatin | 5.5 | 5.8 | 6.8 | 5.8 | 7.3 | 5.8 |
| | Kaki shibu | - | 24.5 | 27.0 | 27.5 | 29.5 | 74.5 |
| | Sake light | - | 13.6 | 29.9 | 25.5 | 31.8 | 46.6 |
| | Charcoal | - | 10.5 | 10.8 | 12.1 | 12.8 | 14.0 |
| | Bentonite | - | 7.4 | 6.5 | 14.9 | 34.7 | 68.9 |
| Pear | Gelatin | 7.6 | 6.8 | 6.7 | 6.9 | 7.3 | 6.5 |
| | Kaki shibu | - | 26.8 | 36.5 | 43.5 | 80.2 | 94.5 |
| | Sake light | - | 13.7 | 29.8 | 25.1 | 22.0 | 36.4 |
| | Charcoal | - | 10.6 | 10.9 | 12.2 | 15.1 | 28.5 |
| | Bentonite | - | 9.2 | 12.0 | 17.9 | 36.1 | 86.5 |
| Persimmon | Gelatin | 13.6 | 7.3 | 16.3 | 11.5 | 9.9 | 8.3 |
| | Kaki shibu | - | 37.8 | 67.3 | 86.1 | 90.8 | 96.6 |
| | Sake light | - | 13.5 | 18.4 | 18.3 | 19.9 | 31.8 |
| | Charcoal | - | 6.9 | 8.8 | 16.6 | 15.1 | 8.0 |
| | Bentonite | - | 9.8 | 8.7 | 16.3 | 30.8 | 69.7 |

90% 이상으로 맑은 식초를 얻었다. Bentonite 처리는 무화과 식초에서 0.8% 첨가로 투과도 90% 이상에 도달하였으나 배식초의 청정효과는 미미하였다. Tannin은 탄닌질과 소수성 결합의 이온강도를 증가시켜 흡착되기 때문에

Table 5. Effect of clarifiers concentration on the clarification of fruit vinegar¹⁾ (unit % transmittance)

| Clarifier | Vinegar | Clarifier concentration (%) | | | | | |
|------------|-----------|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| | | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
| Kaki shibu | Fig | 43.9 | 45.4 | 53.6 | 87.9 | 93.1 | 95.9 |
| | Pear | 10.3 | 32.5 | 30.8 | 40.2 | 94.3 | 96.4 |
| | Persimmon | 53.5 | 74.5 | 87.6 | 97.0 | 97.4 | 98.0 |
| Bentonite | Fig | 43.9 | 35.9 | 38.8 | 45.1 | 71.2 | 94.9 |
| | Pear | 10.3 | 9.9 | 9.1 | 9.5 | 9.4 | 9.7 |
| | Persimmon | 53.5 | 57.6 | 60.8 | 62.6 | 63.9 | 62.4 |

¹⁾Clarifier treated after racking for 20 days at 10°C

(18) 과실초가 청징화되는 것으로 생각되며, 감식초의 경우 가수분해되는 tannin에 의해 탁도가 감소되었다고 보고된 바 있다(19) 이를 Table 4와 비교하여 볼 때 무화과와 감식초는 앙금질에 의해 1차 청징효과를 기대할 수 있었으나 배식초는 오히려 앙금질 과정에서 갈변에 의하여 퇴색되는 경향이 있어 bentonite처리에 의한 청징화는 어려우나 kaki shibu의 경우 감 탄닌성분에 의한 갈변물질의 흡착으로 청징화가 가능하였던 것으로 사료되었다.

이화학적 특징

발효가 완료된 과실초를 20일간 앙금질한 후 10°C에서 60일간 숙성시켜 이화학적 특성을 비교한 결과는 Table 6과 같다. pH는 2.98~3.05 수준이었고 산도는 무화과식초에서 6.53%로 제일 높고 감식초는 5.91%로, 발효 직후 무화과식초 7.15%, 감식초 6.33%에 비하여 저하하였는데 이는 앙금질 후 저온살균 처리하지 않았기 때문에 숙성 중 초산균에 의해 초산이 서서히 재산화되어 분해되었던 것으로 생각되었다. 알콜은 0.13~0.32%, 잔류 환원당은 0.22~0.48%로 감에서 알콜과 잔류 환원당이 높아 무화과와 배에 비하여 발효가 지연되었음을 알 수 있었다. 탄닌함량은 감식초에서 1858 mg%로 높고 무화과식초에서 4.62 mg%로 낮았으며 Moon 등(25)의 감식초에서 170.8~1216.0 ppm이었던 보고에 비하면 본 감식초는 탄닌함량이 낮아 감종류에 따라 탄닌함량 차이가 심함을 알 수 있었다. 식초의 흡광도는 0.131~0.277로 배식초가 투명도가 낮았으며 색도는 큰 차이는 없으나 L값의 경우 무화과식초에서 높았고 a값은 감식초, b값은 무화과식초에서 조금 높게 나타나 배식초가 청징도가 낮고 어두운 색을 띠는 반면에 감식초는 연한 주황색을 띠었다. 그러나 감식초의 흡광도가 1.15~1.20이었던 보고(19)에 비하여 본

식초는 투명도가 높은 편이었으나, L값은 시판 식초에서 대부분 80 이상이었던 Moon 등(25)의 보고에 비하여 낮아 더욱 청징화 조치가 필요하였다.

유기산

60일간 숙성시킨 과실초의 향기성분으로 중요한 휘발성 유기산을 GC로 분석한 결과는 Table 7과 같이 무화과식초에서 휘발성 유기산의 종류가 많았으며 휘발성 유기산의 양은 배식초에서 많았고 감식초에서 제일 적었다. 초산 이외의 주된 유기산으로 무화과와 배식초는 propionic acid, isobutyric acid, isovaleric acid 이었으나 감식초의 경우 propionic acid함량이 적었다. 또한 무화과식초는 배나 감식초와는 달리 n-butyric acid와 n-valeric acid, heptanoic acid가 소량 존재하였다.

비휘발성 유기산은 Table 8과 같이 배식초에서 유기산 함량이 많았고 감식초에서 적었다 종류별로는 무화과와 배식초에서 malic acid와 fumaric acid가 많았으나 감식초에서는 이들 유기산이 검출되지 않았고 succinic acid는 비교적 다량 함유하였으나 lactic acid와 oxalic acid는 소량 존재하였다. 이러한 경향은 매실식초(5)에서 citric acid가 1.38%, 사과식초(24)에서 malic acid가 0.0372~0.4271%이었던 보고에 비하여 유기산 함량이 적었고, 감식초에서도 lactic acid가 0.02~1.07%(25), 0.0326%(4)이었던 보고 등으로 미루어 볼 때 과실초는 과실의 종류뿐만 아니라 초산 발효조건에 따라서도 유기산 조성의 차이가 심함을 알 수 있었다.

관능검사

앙금질이 끝난 과실초를 저온살균하거나 살균처리하지 않고 10°C에서 60일간 숙성시킨 후 색, 신맛, 후미, 향기, 전체적인 기호도 5개 항목을 관능평가한 결과는 Table 9와 같다

색은 무화과식초와 살균 처리한 감식초가 배식초 비하여 유의적으로(p<0.05) 양호하였고, 신맛은 무화과식초가 감식초에 비하여 유의적으로 강했으며 후미는 무화과식초가 배나 감식초에 비하여 강하게 느껴졌다. 향기와 전체적인 기호도는 무화과식초가 배나 감식초에 비하여 유의적으로(p<0.05) 양호하여 전반적으로 무화과식초가 관능적으로 우수하였고 배식초가 좋지 않은 평가를 받았다. 그러나 저온살균 처리와 살균 처리하지 않은 구간에

Table 6. Physicochemical characteristics of fruit vinegar¹⁾

| Vinegar | pH | Acidity (%) | Alcohol (%) | Reducing sugar (%) | Tannin (mg%) | Absorbance (610 nm) | Color | | |
|-----------|------|-------------|-------------|--------------------|--------------|---------------------|-------|------|------|
| | | | | | | | L | a | b |
| Fig | 2.98 | 6.53 | 0.13 | 0.36 | 4.62 | 0.186 | 21.74 | 0.78 | 1.60 |
| Pear | 3.05 | 5.94 | 0.18 | 0.22 | 14.10 | 0.277 | 21.08 | 1.00 | 1.01 |
| Persimmon | 3.04 | 5.91 | 0.32 | 0.48 | 18.58 | 0.131 | 20.90 | 1.40 | 1.40 |

¹⁾Vinegar aged for 60 days at 10°C.

Table 7. Contents of volatile organic acid in fruit vinegar¹⁾
(unit: %)

| Components | Vinegar | | |
|-----------------|---------|--------|-----------|
| | Fig | Pear | Persimmon |
| Acetic acid | 6.8363 | 6.1529 | 6.0824 |
| Propionic acid | 0.0098 | 0.0091 | 0.0033 |
| Isobutyric acid | 0.0088 | 0.0103 | 0.0067 |
| n-Butyric acid | 0.0005 | - | - |
| Isovaleric acid | 0.0073 | 0.0130 | 0.0073 |
| n-Valeric acid | 0.0004 | - | - |
| Isocaproic acid | 0.0004 | 0.0007 | - |
| n-Caproic acid | 0.0015 | 0.0010 | - |
| Heptanoic acid | 0.0020 | - | - |

¹⁾Vinegar aged for 60 days at 10°C and clarifier treated.

Table 8. Contents of non-volatile organic acid in fruit vinegar¹⁾
(unit: %)

| | Vinegar | | |
|---------------|---------|--------|-----------|
| | Fig | Pear | Persimmon |
| Lactic acid | 0.0029 | 0.0009 | 0.0014 |
| Oxalic acid | 0.0044 | 0.0044 | 0.0042 |
| Fumaric acid | 0.0196 | 0.0291 | - |
| Succinic acid | 0.0257 | 0.0146 | 0.0228 |
| Malic acid | 0.030 | 0.0897 | - |

¹⁾Vinegar aged for 60 days at 10°C and clarifier treated.

는 무화과식초와 배식초에서는 평가항목에 따라 일정하지 않았으나 감식초의 경우 살균 처리한 구가 살균 처리하지 않은 구에 비하여 양호한 편이었다

요 약

난지과실(무화과, 배, 감)의 이용성 향상을 위하여 과실초 발효와 청정 조건을 검토하였다. 과실의 알콜 발효시 보당하지 않으면 알콜은 5.1%~7.5%이나 24%로 보당하면 14.3~15.5%로 초산 발효를 위해서는 보당하는 것이 과실초의 산도가 높고 균일한 식초를 생산할 수 있었다. 과실주의 초산 발효시 산도는 감과 배는 3.30~3.66%로 무화과의 7.04%에 비하여 초산 생성율이 저조하였다. 감과 배는 초산 발효시 진탕배양(60~120 strokes/min)이 효과적이었으나 무화과는 정지 배양이 양호하였다. 감

과 배는 yeast extract 0.5% 첨가로 초산 생성은 각각 91.9%, 79.8% 증가하여 초산 생성이 증가되었으나 무화과는 4.3% 증가하였다. 과실초는 kaki shibu 0.6% 첨가로 청정도 93.1~97.4%의 맑은 과실초를 얻을 수 있었다. 10°C에서 60일간 숙성시킨 과실초의 산도는 감소하여 5.91~6.53%로 무화과식초에서 높았으며 탄닌함량은 감식초에서 18.58mg%로 높았고 배식초는 홉광도 0.277로 투명도가 낮았다. 과실초의 휘발성 유기산은 초산 이외에 미량의 propionic acid, isobutyric acid, isovaleric acid이었다. 비휘발성 유기산 함량은 배식초에서 많았고 감식초에서 낮았다. 60일간 숙성시킨 과실초는 색, 향기, 전체적인 기호도에서 무화과식초가 배식초에 비하여 유의적(p<0.05)으로 양호하였으나 무화과식초는 후미가 강하였다. 무화과와 배식초는 살균 처리효과가 미미하나 감식초는 숙성전 살균처리가 관능적으로 효과적이었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국과학재단지정 식품산업기술 연구센터의 지원 지역협력연구 과제인 "난지과실을 이용한 식초제조 기술개발과 산업화(과제번호: 97-15-01-03-A-9)"의 연구 결과의 일부로써 이에 감사드립니다

문 헌

1. Kim, D.H. . Studies on the production of vinegar from fig. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **28**, 53-60 (1999)
2. Hwang, O.S, Park, H.J., Chun, H.K and Chang, C.M. : A study on the manufacturing of vinegar from fallen apples *Res. Rept. RDA*, **32**, 40-47 (1990)
3. Kim, M.C., Cho, K.T and Shim, K.H. The manufacture of vinegar from fallen persimmons. *Kor. J. Appl. Microbiol. Bioeng.*, **8**, 103-111 (1980)
4. Hong, J.H., Lee, G.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)
5. Kim, Y.D., Kang, S.H and Kang, S.K. : Studies on the acetic acid fermentation using maesil juice. *J. Korean*

Table 9. Results of sensory evaluation score of fruit vinegar¹⁾

| Vinegar | | Color preference | Sour intensity | Background taste intensity | Flavor | Overall acceptability |
|-----------|-----------------|------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------|------------------------|
| | | Fig | Pasteurized | 3.98±0.83 ^{2b,3)} | 3.58±0.87 ^d | 3.75±0.84 ^a |
| | Non-pasteurized | 4.33±1.07 ^a | 3.60±0.93 ^d | 3.98±1.88 ^d | 3.30±1.16 ^{b)} | 3.80±1.24 ^d |
| Pear | Pasteurized | 1.93±0.97 ^c | 3.20±1.27 ^b | 3.13±1.78 ^b | 2.55±1.28 ^c | 2.85±1.17 ^c |
| | Non-pasteurized | 1.75±0.87 ^c | 3.45±0.90 ^d | 2.60±1.10 ^b | 2.68±1.12 ^c | 2.45±1.08 ^c |
| Persimmon | Pasteurized | 3.95±0.83 ^a | 3.13±1.04 ^b | 3.00±0.72 ^b | 3.05±1.18 ^d | 3.33±0.92 ^c |
| | Non-pasteurized | 2.83±0.96 ^b | 2.75±1.01 ^b | 2.95±0.90 ^b | 2.85±0.89 ^c | 2.98±0.73 ^d |

¹⁾Vinegar aged for 60 days at 10°C and clarifier treated.

²⁾Values are mean±standard deviation.

³⁾Mean with the same letter in column are not significantly different at p<0.05 level by Duncan's multiple range test.

- Soc. Food Sci. Nutr.*, **25**, 695-700 (1996)
6. Kim, Y.H., Park, Y.J. and Sohn, C.B. : Studies on the utilization of orange peel in the spirit vinegar brewing *Res. Rep. Agric. Sci. Tech*, Chungnam Univ. Korea, **8**, 108-116 (1981)
 7. Oh, Y.J. : A study on cultural conditions for acetic acid production employing pear juice *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **21**, 377-380 (1992)
 8. Nam, S.H. and Yu, T.J. : Studies on the effect of Korean ginseng components on acetic acid fermentation (1). *Korean J. Ginseng Sci.*, **4**, 121-132 (1980)
 9. Ko, E.J., Hur, S.S. and Choi, Y.H. : The establishment of optimum cultural conditions for manufacturing garlic vinegar. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **27**, 102-108 (1998)
 10. Park, Y.K., Jung, S.T., Kang, S.G., Park, I.B., Cheun, K. S. and Kang, S.K. : Production of vinegar from onion. *Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **27**, 75-79 (1999)
 11. Hijikata, Y., Takano, M. and Terui, G. : Studies on factors to promote acetic acid fermentation by *Acetobacter rancens*(1) *J. Ferment. Technol.*, **48**, 79-83 (1970)
 12. Nanba, T. and Takeuchi, T. : Separation of the substances from yeast extract to accelerate acetic acid production. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **28**, 534-541 (1981)
 13. Nanba, T. and Kato, H. : Stimulative effects of miso and soy sauce for acetic acid fermentation *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **30**, 191-199 (1983)
 14. Nakayama, S. : Effect of stationary and aerated brewing methods on qualities of rice vinegar *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **27**, 627-630 (1980)
 15. Yoo, Y.J., Ahn, P.U., Choi, C.U. and Son, S.H. : Production of high acetic acid vinegar using two stage fermentation *Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **20**, 663-667 (1992)
 16. Park, K.S., Lee, M.S., Mok, J.S. and Chang, D.S. : Investigation of the condition of acetic acid fermentation with high concentration ethanol resistant *Acetobacter* sp FM-10 *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **23**, 845-848 (1994)
 17. Yamazaki, K. : Studies on clarification of the acetic acid fermentation liquid (Part 1). A froth flotation and treatment of the concentrated cell suspension *J. Brew. Soc. Japan.*, **75**, 533-539 (1980)
 18. Oh, H.I., Holf, J.E., Armstrong, G.S. and Haff, L.A. : Hydrophobic interaction in tannin - protein complexes. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 394-398 (1980)
 19. Alcasabas, M.D.D., Chung, K.S., Ahn, B.H. and Choi, S.Y. : Relationship between the combination level of tannin and protein, and the turbidity of persimmon vinegar. *Foods and Biotechnology*, **4**, 75-78 (1995)
 20. Kahn, J.H., Nickol, G.B. and Corner, H.A. : Identification of volatile components in vinegars by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Agr. Food Chem.*, **20**, 214-218 (1972)
 21. Furukawa, S., Takenaka, N. and Ueda, R. : Conversion of non-volatile organic acids to acetic acid in acetic acid fermentation. *J. Ferment. Technol.*, **51**, 327-334 (1993)
 22. Horike, S., Ohkuma, H. and Akahoshi, R. : Thermal properties of aqueous acetic acid solutions and aged vinegars at low temperature. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **58**, 1203-1210 (1984)
 23. Yoon, H.N., Moon, S.Y. and Song, S.H. : Volatile compounds and sensory odor properties of commercial vinegars *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 299-305 (1998)
 24. Jeong, Y.J., Seo, J.H., Lee, G.D., Park, N.Y. and Choi, Y.H. : The quality comparison of apple vinegar by two stages fermentation with commercial apple vinegar. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **28**, 353-358 (1999)
 25. Moon, S.Y., Chung, H.C. and Yoon, H.N. : Comparative analysis of commercial vinegars in physicochemical properties, minor components and organoleptic tastes. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **29**, 663-670 (1997)
 26. Rolando, B., Domenica, T. and Stefano, G. : Analysis of total phenols using the prussian blue method. *J. Agr. Food Chem.*, **28**, 1230-1241 (1980)
 27. SAS *SAS User's Guide to the Statistical Analysis System*. SAS Institute Inc., Cary, NC (1985)
 28. Kim, J.S. and Kim, J.P. : Studies on the digestion of beef by ficin treatment. *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **30**, 210-218 (1987)

(1999년 11월 23일 접수)