

Chitosan 처리로 청징화된 감식초의 저장중 품질 변화

이명희 · 노홍균*†

경북과학기술대학교 첨단발효식품과
*대구가톨릭대학교 식품공학과

Quality Changes during Storage of Persimmon Vinegar Clarified by Chitosan Treatment

Myung-Hee Lee and Hong-Kyoon No*†

Dept. of Fermented Food Science, Kyongbuk College of Science, Kyongbuk 718-850, Korea

*Dept. of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, Hayang 712-702, Korea

Abstract

Persimmon vinegar was clarified with 400 mg/L chitosans of two different molecular weights (MW 150 and 37 kDa), and its quality changes were investigated during storage at room temperature for 6 months. No significant changes in pH, acidity, and tannin content were observed. However, turbidity and browning slightly increased while protein content slightly decreased. Soluble solids content slightly decreased when treated with high MW chitosan. Color L* value decreased while a* and b* values increased with storage periods. The major organic acid in the persimmon vinegar after 6 months storage was acetic acid with minor lactic, malic, tartaric, galacturonic, and succinic acids. Overall, the quality of persimmon vinegar clarified by chitosan treatment, irrespective of molecular weight, was more stable without noticeable changes during storage than that of control group without chitosan treatment.

Key words: persimmon vinegar, chitosan, clarification, storage

서 론

식초는 동서양을 막론하고 오래 역사를 지닌 발효식품으로 우리 일상 생활에서 대표적 조미료로 널리 이용되고 있다. 식초는 총산이 4.0%(w/v) 이상으로 정의되며, 그 제조방법에 따라 크게 양조식초와 합성식초로 대별된다(1). 우리나라의 1980년대 식초시장은 주정을 희석하여 과즙, 무기염을 첨가한 양조식초가 주류를 형성하였으나 1990년대부터는 감식초를 시작으로 주정을 사용하지 않은 100% 과실을 원료로 한 천연양조식초가 소비자들의 선호를 받기 시작하였다(2).

식초는 동맥경화, 고혈압 등의 성인병 예방효과, 식중독균의 살균효과, 콜레스테롤 저하효과, 체지방 감소 및 피로회복 효과 등의 기능성에 관한 연구(1,3)가 보고되면서 식초의 용도는 다양화 되고 있다. 그러나 주정을 사용하지 않고 감을 원료로 2단계 발효(알코올 및 초산발효)로 생산되는 감식초는 유통 기간중에 펙틴질 및 감 고유의 부유물이 침전되어 상품성이 떨어지고 이를 제거하기 위한 장시간의 반복 여과 과정은 수율이 떨어질 뿐만 아니라 빠른 갈변화를 유발하여 감식초 생산업체에서는 여과공정의 개선이 절실히 요구되고 있다(4). 그럼에도 불구하고 지금까지 감식초의 청징화에

관한 연구는 거의 찾아 볼 수 없으며 다만 최근에 Jeong 등(4)이 pectinase 처리가 효과적이라고 보고한 바 있다. 한편 전보(5)에서는 감식초의 청징화를 위하여 분자량이 다른 두 종류의 chitosan(150 and 37 kDa)을 여과전 단계의 감식초에 농도별로 처리한 후 이화학적 성분변화와 관능적 평가를 비교해 본 결과 chitosan을 400 mg/L 농도로 처리하였을 때 가장 효과적임을 발견하였다.

따라서 본 연구에서는 분자량이 다른 두 종류의 chitosan을 여과전 단계의 감식초에 400 mg/L 농도로 각각 처리한 후 여과된 감식초를 6개월간 실온에 보관하면서 저장 중 품질의 변화를 연구하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 감식초는 경북과학기술대학교(칠곡) 식품공장에서 생산되고 있는 초산발효 완료 후 여과되지 않은 제품을 시료로 사용하였다. Chitosan은 평균분자량이 150 kDa(이하 고분자라 칭함)과 37 kDa(이하 저분자라 칭함)인 제품을 Primex(Avaldsnes, Norway)와 (주)바이오테크(목포)에서

†Corresponding author. E-mail: hkno@cuth.cataegu.ac.kr
Phone 82-53-850-3219, Fax. 82-53-850-3219

각각 구입한 후 1% 초산에 1%(w/v) 농도로 용해하여 사용하였다.

청정화 및 저장 실험

초산발효가 종료된 감식초에 고분자 및 저분자 chitosan을 각각 400 mg/L로 첨가한 실험구와 무첨가 대조구를 24시간 방치한 후, 10,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 얻은 상층액 500 mL씩을 각각 유리병에 넣은 후, 밀봉하여 실온에서 6개월간 보관하면서 1개월 간격으로 분석하였다. 실험은 3회 반복으로 행하였으며 그 결과는 평균치로 나타내었다.

pH 및 총산

pH는 pH meter(Metrohm 691, Swiss)를 사용하여 측정하였으며, 총산은 0.1 N NaOH 용액으로 pH가 8.0이 될 때까지 중화적정하여 초산함량으로 환산하였다(5).

탁도, 갈색도 및 단백질 함량

탁도는 일정량의 시료를 spectrophotometer(Shimadzu UV-1601 PC, Japan)를 사용하여 660 nm에서, 갈색도는 420 nm, 단백질 함량은 280 nm에서 각각 흡광도를 측정하였다(6).

탄닌 함량

탄닌 함량은 AOAC 방법(7)에 따라 시료용액 1 mL에 Folin-Denis 시약 5 mL를 가하여 혼합한 후 포화 Na₂CO₃ 용액 5 mL를 넣어 진탕한 다음 30분간 실온에서 방치하고 760 nm에서 흡광도를 측정할 것을 미리 작성한 표준곡선의 흡광도 값과 비교하여 함량을 산출하였다

가용성 고형분

가용성 고형분 함량은 시료용액 20 mL를 수기에 취하여 105°C에서 증발 건조시킨 후 그 무게를 측정하였으며, 백분율로써 고형분 수율(%)을 나타내었다(8).

색상

색상은 색차계(Model CR-200, CT-210, Minolta Camera Co, Japan)를 이용하여 측정하였으며 그 결과는 L*, a*, b* 값으로 표시하였다.

유기산

유기산 분석은 Jeong 등(6)의 방법에 따라 시료를 hexane으로 유지성분을 제거한 후 0.45 µm membrane filter의 여과와 Sep-pak C₁₈로 색소 및 단백질 성분을 제거한 다음 분석하였다. 사용된 기기 및 조건은 HPLC(Water-600, Waters Co, USA), µ-Bondapak C₁₈ column, column oven 온도 40 °C, mobile phase로 distilled water, flow rate 0.6 mL/min., injection volume 5 µL, RI detector를 이용하였다.

결과 및 고찰

pH 및 총산의 변화

Chitosan 처리로 청정화된 감식초의 저장 중 pH의 변화를

측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 저장 초기 대조구의 pH는 3.13, 고분자 및 저분자 chitosan을 처리한 실험구는 pH 3.10으로 저장 6개월동안 모두 변화가 없었다. Fig. 2는 총산의 변화를 나타낸 것으로 pH에서와 마찬가지로 대조구(4.20%)와 실험구(4.10%) 모두 저장기간동안 변화가 나타나지 않았다. 따라서 chitosan 처리로 청정화된 감식초의 pH 및 총산은 저장 중 변화가 없이 매우 안정한 것으로 나타났다.

본 실험에서 키토산 처리구의 pH 및 총산은 Jeong 등(6)이 시판 유통되고 있는 4종 감식초의 pH(3.10~3.22) 및 총산(2.58~4.20%)을 분석한 결과와는 유사하거나 동일범주에 속하였다. 그러나 Kim과 Lee(9)가 60일간 숙성시킨 감식초에서 분석한 산도(5.91%)와는 약간의 차이가 있었다.

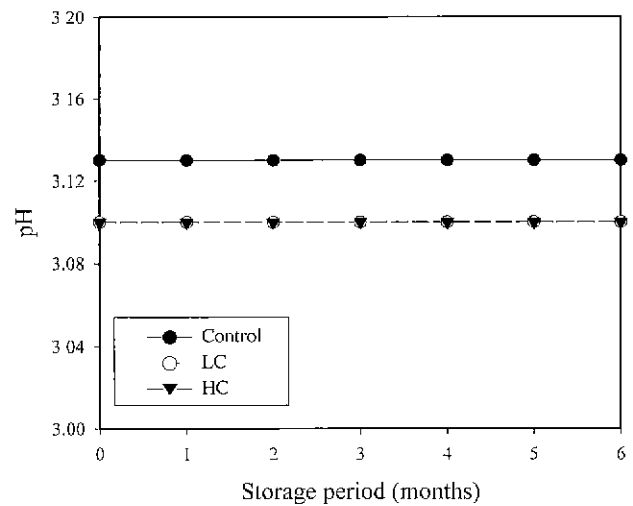


Fig. 1. Changes in pH of persimmon vinegar clarified without and with 400 mg/L chitosan during storage. LC Low molecular weight chitosan, HC High molecular weight chitosan

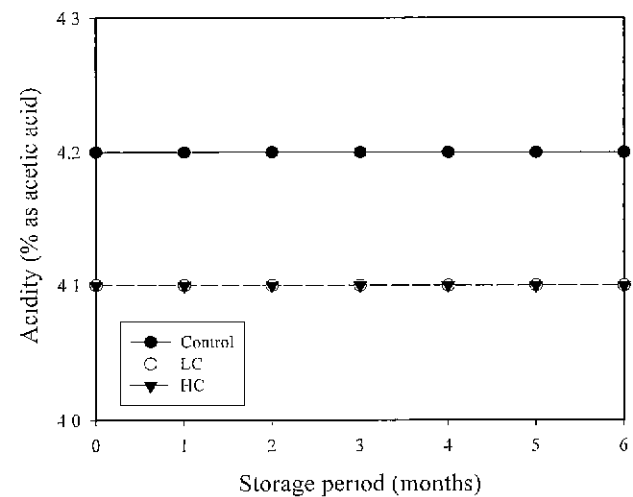


Fig. 2. Changes in acidity of persimmon vinegar clarified without and with 400 mg/L chitosan during storage. Abbreviations are the same as in Fig. 1.

탁도의 변화

감식초의 저장기간중 탁도의 변화를 흡광도(OD)로 나타낸 결과는 Fig. 3과 같다. 탁도는 저장기간이 경과함에 따라 약간 증가하여, 대조구는 초기 탁도 1.70에서 저장 6개월후 1.90을 나타내었으며 고분자 및 저분자 chitosan 처리구는 각각 0.90 및 0.89에서 6개월후 모두 1.03을 나타내었다. 따라서 6개월간 저장시 탁도의 변화폭은 대조구(0.20)에 비해 키토산 처리구(0.13~0.14)가 적어 감식초의 유통과정에서 상품성이 떨어지는 가장 큰 요인이 되는 탁도 변화를 방지하는데 chitosan 처리가 효과적이었음을 잘 나타내고 있다. 본 실험에서 키토산 처리구의 탁도는 시판 유통되고 있는 감식초의 탁도(0.52~0.95)(6)와 비교시 유사하거나 다소 높은 경향을 나타내었다.

갈색도의 변화

Fig. 4는 갈색도(OD)의 변화를 나타낸 것으로, 대조구는 초기 갈색도 0.51에서 저장기간에 따라 꾸준히 증가하여 6개월후에는 0.89를 나타내었다. 한편 고분자 및 저분자 chitosan 처리구는 초기 갈색도 0.21에서 6개월후에는 각각 0.29와 0.28을 나타내어, 갈색도의 변화는 대조구에 비하여 현저히 낮았다. 이러한 결과는 chitosan 처리에 따른 갈변물질의 제거 또는 여과 시간의 단축에 따라 갈변이 최소화된 것으로 간주되었다.

Jeong 등(4)은 감식초의 대량생산과정에서 청징화를 위한 장시간의 반복 여과는 빠른 갈변화를 유발하여 감과실 고유의 색상이 사라지고 갈변에 의한 변색이 감식초의 품질 저하의 주된 원인이라고 보고하였으며, Kang(10)은 감식초의 저장중 갈색도 변화는 감과실의 품종과 포장재질 등에 따라 다른 것으로 보고하였다. 본 실험에서 6개월간 저장한 chitosan 처리구의 갈색도(0.28~0.29)는 Jeong 등(6)이 발표한 시판 감

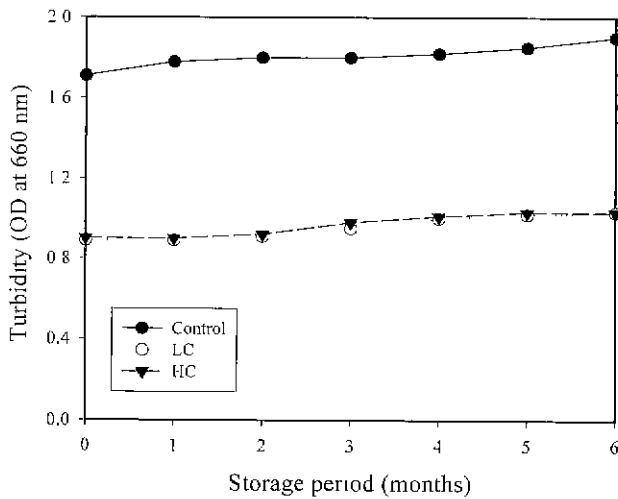


Fig. 3. Changes in turbidity of persimmon vinegar clarified without and with 400 mg/L chitosan during storage. Abbreviations are the same as in Fig. 1.

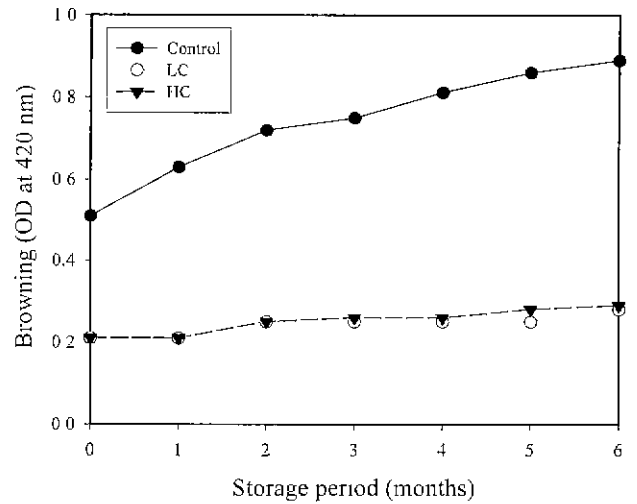


Fig. 4. Changes in browning of persimmon vinegar clarified without and with 400 mg/L chitosan during storage. Abbreviations are the same as in Fig. 1.

식초의 갈색도(0.17~0.36)와 유사하였다. 따라서 chitosan 처리에 의한 감식초의 청징화 방법은 감식초의 유통과정에서 발생하는 갈변현상을 억제하는데 상당히 효과가 있는 것으로 나타났다

단백질 함량의 변화

Fig. 5는 단백질 함량의 변화를 나타낸 결과이다 대조구는 초기 단백질 함량(OD) 0.39에서 저장 3개월째 0.32를 나타내어 다소 감소하였으나 그 이후로는 별 변화가 없어 저장 6개월째는 0.30을 나타내었다. 한편 고분자 및 저분자 chitosan 처리구의 초기 단백질 함량은 각각 0.15 및 0.13으로 대조구에 비하여 훨씬 낮았으며, 저장 6개월후에는 모두 0.09를 나타내어 저장기간동안 감소하는 경향이었으나 전반적으로 안정하였다.

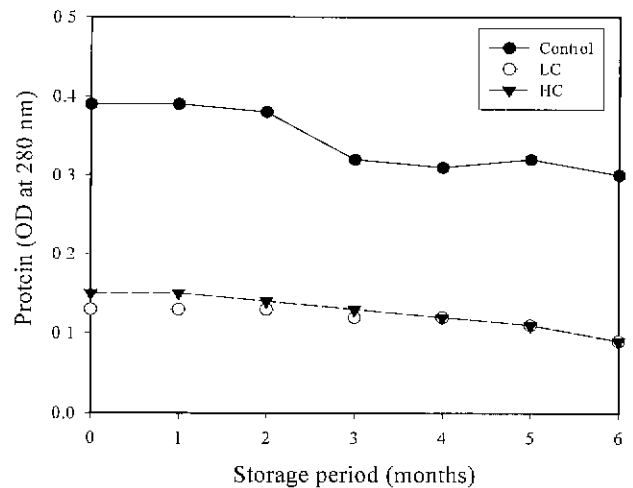


Fig. 5. Changes in protein content of persimmon vinegar clarified without and with 400 mg/L chitosan during storage. Abbreviations are the same as in Fig. 1.

탄닌 함량의 변화

감식초의 저장중 탄닌 함량의 변화를 나타낸 결과는 Fig 6과 같다. 초기 탄닌 함량은 대조구는 0.36 mg/mL, 고분자 및 저분자 chitosan 처리구는 모두 0.33 mg/mL로 저장 6개월 까지 거의 변화가 없었다. Seo 등(11)은 감식초를 제조할 때 원료에 이용되는 감과실의 품종 및 탈삼 정도에 따라 탄닌성분의 함량이 좌우되며, 이들 탄닌성분은 시판 감식초의 혼탁의 주된 원인이라고 보고하였다. 따라서 chitosan 처리에 의한 청징화 방법은 감식초의 탄닌함량을 감소시켜 저장 중 일어나는 혼탁 방지에 효과적인 것으로 간주되었다.

본 실험에서 키토산 처리구의 탄닌 함량은 Jeong 등(6)과 Hong 등(12)이 각각 보고한 시판 감식초의 탄닌함량(0.70~0.76 mg/mL, 71.9~99.2 mg%)보다는 훨씬 낮았으며 이는 chitosan의 효과와 감식초를 제조할 때 원료에 이용된 감과실의 품종의 차이(11)에서 기인하리라 여겨진다 그러나 Kim과 Lee(9)가 60일간 숙성시킨 감식초에서 분석한 탄닌함량(18.58 mg%)보다는 다소 높았다.

가용성 고형분 함량의 변화

감식초의 저장중 가용성 고형분의 함량 변화는 Fig. 7과 같다. 대조구는 초기 함량 1.50%에서 6개월후에는 1.48%로 저장기간에 따른 고형분 함량의 변화는 거의 나타나지 않았다. 한편 고분자 및 저분자 chitosan 처리구에서는 초기 함량 1.21%와 1.13%에서 6개월후에는 각각 1.06%와 1.09%로 고분자 chitosan 처리구에서는 다소 낮아지는 경향을 나타내었다.

색상의 변화

감식초의 저장중 색상 변화는 Table 1과 같다. 대조구와 chitosan 처리구 모두 변화 경향은 동일하였으며, L*값은 저장기간이 경과함에 따라 약간씩 감소한 반면 a*와 b*값은 증

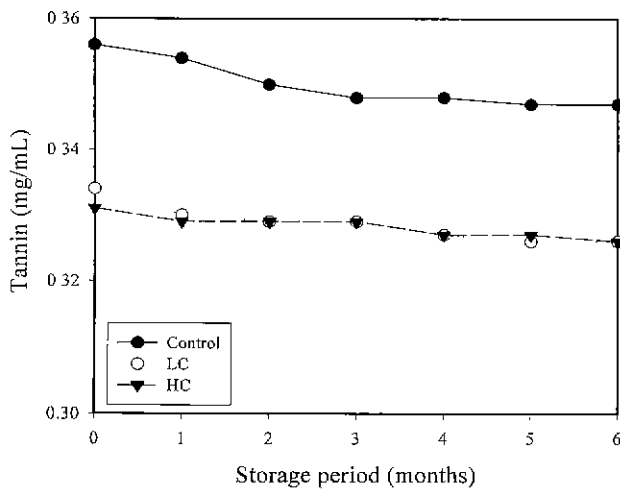


Fig. 6. Changes in tannin content of persimmon vinegar clarified without and with 400 mg/L chitosan during storage. Abbreviations are the same as in Fig. 1

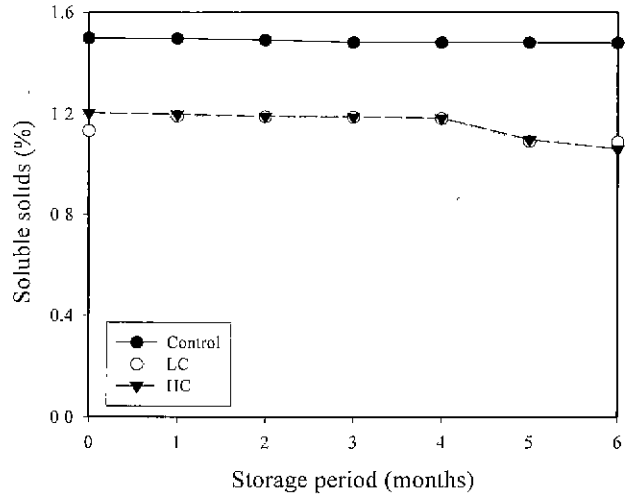


Fig. 7. Changes in soluble solids content of persimmon vinegar clarified without and with 400 mg/L chitosan during storage. Abbreviations are the same as in Fig. 1.

Table 1. Changes in color values of persimmon vinegar during storage

Storage period (month)	Control			Chitosan treatment ¹⁾					
	L*	a*	b*	HC		LC			
0	64.1	4.6	23.5	78.5	-0.4	14.3	79.1	-0.6	14.0
1	64.1	4.1	23.9	77.6	-0.1	15.0	78.0	-0.4	14.0
2	63.1	4.2	24.0	76.0	0.2	15.3	77.1	0.0	15.1
3	62.0	4.6	24.9	76.0	0.9	16.2	75.4	0.4	16.0
4	61.0	5.0	25.0	75.4	0.9	17.6	75.0	0.8	17.1
5	60.1	5.4	25.4	74.1	1.0	18.1	74.5	0.9	18.2
6	59.1	6.0	26.0	73.1	1.1	19.2	74.0	1.0	19.0

¹⁾Persimmon vinegar was clarified with 400 mg/L HC and LC, respectively, before storage. HC: High molecular weight chitosan, LC Low molecular weight chitosan.

가하는 경향이였다. 저장 6개월후 색상을 비교해볼 때, chitosan 처리구가 대조구보다 L*값은 높은 반면 a*와 b*값은 낮았으며 고분자와 저분자간의 차이는 없었다. 본 연구의 결과는 감식초의 저장 중 색상 변화를 측정된 Seo(13)의 논문에서 저장기간이 경과함에 따라 L*값은 감소하고 a*와 b*값은 증가하였다는 결과와 일치하였다. 본 실험에서 키토산 처리구의 색상은 Jeong 등(6)이 보고한 시판 감식초의 색상(L* 15.75~26.22, a* -0.98~1.69, b* -0.97~1.42)과 Kim과 Lee (9)가 보고한 감식초의 색상(L* 20.90, a* 1.40, b* 1.40)과는 상당한 차이를 나타내었으며 이는 chitosan 처리로 갈변유발물질이 제거된 때문으로 생각된다.

유기산

Table 2는 대조구와 고분자 및 저분자 chitosan 처리로 청징화된 감식초를 6개월간 실온에서 보관한 후 유기산 함량을 측정된 결과이다. 유기산 함량은 고분자 및 저분자 chitosan 처리구간에는 유사하였으며 대조구에 비해서는 약간 낮은 경향이였다. 감식초의 주요 유기산은 acetic acid로 이는 전

Table 2. Organic acid contents of persimmon vinegar after 6 month storage (unit: mg%)

Organic acid	Control	Chitosan treatment ¹⁾	
		HC	LC
Galacturonic	30	27	27
Tartaric	81	30	31
Malic	77	72	72
Lactic	195	205	204
Acetic	3829	3546	3545
Succinic	10	10	11
Total	4222	3890	3890

¹⁾Persimmon vinegar was clarified with 400 mg/L HC and LC, respectively, before storage. HC: High molecular weight chitosan, LC Low molecular weight chitosan.

제 유기산 함량의 90.7%(대조구)와 91.1%(chitosan 처리구)를 차지하였으며 그 외 lactic, malic, tartaric, galacturonic, succinic acid의 순으로 검출되었다.

한편, Jeong 등(6)은 시판 감식초의 주요 유기산은 acetic acid (2268~3843 mg%)이며 다음으로는 galacturonic acid(174~483 mg%)가 많았고 ascorbic, citric 및 malic acids도 미량씩 검출되었다고 보고하였다. Hong 등(12)은 저온저장중 품질이 저하된 단감을 이용하여 제조한 감식초의 유기산을 분석한 결과 acetic acid(4233 mg%)와 galacturonic acid(290 mg%)가 높은 함량을 보였으며 그 외 tartaric, lactic, citric 및 fumaric acids도 검출되었다. 한편 Kim과 Lee(9)도 주된 유기산으로 acetic acid 외에 lactic, oxalic, succinic acids 등이 소량 존재함을 발견하였다. 이와 같이 연구자마다 결과가 다소 차이가 나는 것은 감 자체의 성분 및 제조방법에 의한 차이로 여겨진다(6).

요 약

감식초의 청징화를 위하여 고분자 및 저분자 chitosan을 400 mg/L씩 여과전 단계의 감식초에 각각 처리한 후 여과하여 6개월간 실온에 보관하면서 품질변화를 비교하였다. 그 결과 저장중 pH 및 총산, 탄닌 함량은 거의 변화가 없었으며, 탁도 및 갈색도는 약간 증가하는 반면 단백질 함량은 약간 감소하는 경향이였다. 한편 가용성 고형분 함량은 고분자 chitosan 처리시 약간 감소하는 경향이였다. L*값은 저장기간에 따라 약간씩 감소한 반면 a*와 b*값은 증가하는 경향이였다. 감식초의 주요 유기산은 acetic acid이었으며 그 외 lactic, malic, tartaric, galacturonic, succinic acids가 검출되었다. 이상의 결과에서 chitosan 처리구는 대조구에 비해 저

장 중 품질 변화가 적어 안정하였으며 고분자와 저분자간의 차이는 거의 나타나지 않았다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 한국과학재단 지정 대구대학교 농산물 저장 가공 및 산업화 연구센터의 일부 지원에 의한 것입니다.

문 헌

1. Kwon, S.H., Jeong, E.J., Lee, G.D and Jeong, Y.J. Preparation method of fruit vinegars by two stage fermentation and beverages including vinegar. *Food Ind. Nutr.*, **5**, 18-24 (2000)
2. Jeong, Y.J and Lee, M.H. A view and prospect of vinegar industry. *Food Ind Nutr.*, **5**, 7-12 (2000)
3. Jeong, Y.J., Lee, G.D and Kim, K.S. : Optimization for the fermentation condition of persimmon vinegar using response surface methodology *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 1203-1208 (1998)
4. Jeong, Y.J., Lee, G.D., Lee, M.H., Yea, M.J., Lee, G.H. and Choi, S.Y. : Monitoring on pectinase treatment conditions for clarification of persimmon vinegar. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **28**, 810-815 (1999)
5. Lee, M.H. and No, H.K. : Clarification of persimmon vinegar using chitosan *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **30**, 277-282 (2001)
6. Jeong, Y.J., Seo, K.I. and Kim, K.S. Physicochemical properties of marketing and intensive persimmon vinegars. *J. East Asian Diet. Life*, **6**, 355-363 (1996)
7. AOAC: *Official Methods of Analysis*. 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA (1990)
8. Nam, K.J. : Application to orange juice of prepared chitosan from red crab shell *M.S. Thesis*, Gyeong-Sang University (1995)
9. Kim, D.H. and Lee, J.S. : Vinegar production from subtropical fruits. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**, 68-75 (2000)
10. Kang, M.J. Stability and isolation of carotenoid pigments from persimmon for improvement of persimmon vinegar. *M.S. Thesis*. Yeungnam University (1996)
11. Seo, J.H., Jeong, Y.J., Shun, S.R. and Kim, K.S. : Effects of tannins from astringent persimmons in alcohol fermentation for persimmon vinegars. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**, 407-411 (2000)
12. 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 Sci. Nutr.*, **25**, 123-128 (1996)
13. Seo, J.H. : Characteristics of persimmon tannins and their effects on persimmon vinegars *Ph.D. Dissertation*. Yeungnam University (1998)

(2001년 1월 17일 접수)