산·학·연 논단

2단계 발효법으로 생산된 과일식초의 이화학적 품질 비교

서지형† · 김영지 · 이경수

영남이공대학 식음료조리계열

Comparison of Physicochemical Characteristics of Fruit Vinegars Produced from Two-Stage Fermentation

Ji-Hyung Seo†, Yeung-Ji Kim and Kyung-Soo Lee

Division of Food, Beverage & Culinary Arts, Yeungnam College of Science & Technology, Daegu 705-037, Korea

서 론

경제성장과 더불어 식생활 수준이 향상되면서 각종 천연 기능성 식품의 개발 및 전통식품의 과학적 복원에 대한 연구가 활발한 추세이다.

식초는 동서양을 막론하고 대표적인 조미료로서 우리나라에서 장류 다음으로 많이 애용되고 있으며, 고유의 식품 방부기능 이외에 젖산분해 촉진, 콜레스테롤 저하 및 체지방 감소 효과가 있는 것으로 보고되고 있다(1,2). 식초의 소비형태도 과거 빙초산을 이용한 합성식초에서 주정을 이용한 양조식초로 변화했으며 최근에는 100% 과즙을 원료로 한 천연 양조식초 및 기능성 식초를 선호하는 양상이다. 이에 따라 외국산 고급식초의 수입이 꾸준히 증가하고 있어 국산 과일식초의 품질향상과 상품 차별화 대책이 시급한 실정이다.

과일식초에 관한 연구 대부분은 발효법이나 상품성이 저하된 과일의 활용에 대한 것으로, Kim 등(3)의 농가식 자가발효법과, Jeong 등(4)의 속성 발효법 등이 보고되었으며, 복숭아 낙과(5)나 유자 불량과(6)를 이용한 식초제조에 대한 연구도 있다. 약용식품으로서 매실의 효능이 알려짐에 따라 매실을 이용한 식초제조(7,8) 및 딸기 식초제조(9)에 대해서도 연구되고 있다.

현재 식초 시장은 연간 300억 원대 이상의 시장을 형성하고 있으며 건강식초의 대표로 인식되는 감식초 이외에 사과, 레몬, 유자 등 다양한 과일을 이용한 제품이 판매되고 있다. 과일식초에 대한 품질규격은 과일술덧, 과일착즙액(과즙함량 30% 이상, 감은 100%)을 원료로 주정 및 당류 등을 원료로 초산발효시킨 액으로, 총산함량이 4% 이상(감식초는 2.6% 이상)~29% 미만으로 규정하고 있다(16). 여러 업체에서 다양한 종류의 과일식초 제품이 출시됨에 따라 소비자의 선택폭은 넓어졌으나, 과일식초의 품질이나 기능성에 대한 비교 연구가 미진한 실정으로, 상품의 고급화나 세분화된 품질관리 효과는 낮은 형편이다.

본 연구는 대량생산 시스템에서 주로 이용되는 2단계 발효법으로 생산된 과일식초의 이화학적 특성을 비교하여, 과일식초의 품질향상을 위한 기초 자료를 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 이용된 과일식초(사과, 감, 포도, 매실식초)는 동일한 업체에서 2단계 발효법으로 생산되는 완제품을 구입하여 이용하였다.

일반성분 분석

산도는 식초 10 mL를 0.1N NaOH 용액으로 중화적정하여 초산함량(%)으로 환산하였으며, pH는 pH meter (Metrohm 632, Swiss)를 사용하여 측정하였다. 각 식초의 미량 알콜분석은 산화법(10)으로 측정하였으며, 탁도는 일정량의 시료를 취하여 660 nm에서 흡광도를 측정하였다. 색상은 색도계(Chromameter, Model CR-300, CT310, Minolta Co., Japan)에 의하여 L값(light), a값(redness), b값(yellow)으로 나타내었으며 표준 백색판의 L, a, b값은 각각 96.92, 0.02, 1.31이었다.

유기산 및 유리당의 분석

유기산 및 유리당은 각 식초원액을 hexane으로 유지성

†Corresponding author. E-mail: seojh@ync.ac.kr
Phone: 053-650-9346, Fax: 053-625-6247

분을 제거한 후 0.45 um membrane filter와 Sep-pak C_{18}로 여과하여 Table 1의 조건으로 분석하였다(11).

유리아미노산 분석

유리아미노산의 정량은 시료 10 mL에 ethanol 30 mL를 가한 다음 하룻밤 실온에 방치시켜 단백질을 제거한 다음 상징액을 3000 rpm에서 10분간 원심분리 시킨 후 상징액만 취하여 중탕 가열하여 건조시켰다. 이것을 pH 2.2의 citrate buffer 10 mL를 가하여 희석시킨 후 0.45 μm membrane filter로 여과한 여액을 amino acid autoanalyzer (LKB 4150, alpha autoanalyzer, Ultrapac 11 cation exchange resin)를 이용해서 분석하였다(11).

결과 및 고찰

일반성분

Table 2에서 과일식초의 pH는 2.83~3.58이었으며, 산도는 4.02~5.92 %였다. 산도는 포도식초가 5.92 %로 가장 높았고, 매실식초에서 4.02 %로 조금 낮았다. 잔류알콜 함량은 매실식초에서 0.16%였고, 사과식초, 감식초, 포도식초에서는 확인되지 않았다. 색상은 포도식초에서 a값 27.81, b값 39.94로 외관상 구분되었으며(Table 3), 탁도는 감식초에서 가장 높고 그 뒤로 포도식초, 매실식초, 사과식초 순으로 나타나서(Fig. 1), 원료 과일의 탄닌 함량에 영향을 받는 것으로 생각되었다. Jeong 등(11,12)에 따르면 시판 식초의 산도는 감식초가 4.20~5.92 %, 사과식초가 5.88~14.13 %로, 감식초는 전통방식의 발효제품보다 2단계 발효 감식초의 산도가 높은 반면 사과식초의 경우에는 2단계 발효제품의 산도가 낮은 경향이었다. 이 같은 총산 함량의 차이는 발효법 이외에 과즙 첨가량에 영향을 받는 것으로 추측되었으며, 천연과즙식초에 대한 세분화된 품질기준이 확립되어야 하겠다. 매실식초의 경우에는 과즙 첨가량, 발효법 이외에 설탕 첨가량에 의해 품질이 결정되는 것으로 나타났다. Kim 등(7)은 매실즙을 최적조건으로 발효시킨 매실식초의 산도가 6.5 %라고 보고하였으나, Son 등(8)에 따르면 2단계 발효법으로 제조한 매실식초의

Table 1. Operating conditions of HPLC

Items	Conditions	
	Free sugars	Organic acids
Instrument	Waters HPLC	Waters HPLC
Colum	Aminex Carbohydrate HPX 42-A	Shimpak ODS
Solvent	Distilled water	10 mM KH_2PO_4(pH 2.32)
Flow rate	0.6 mL/min	0.8 mL/min
Chart speed	0.25 cm/min	0.25 cm/min
Detector	RI	UV
Injection volume	5 μL	5 μL

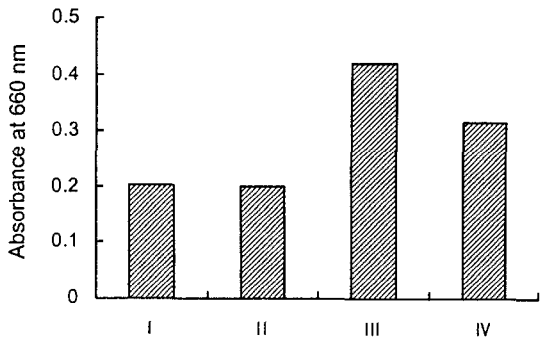

Fig. 1. Comparison of turbidity in various fruit vinegars. Abbreviation is the same as in Table 2.

Table 2. Comparison of pH, acidity and alcohol content in various fruit vinegars

Physicochemical properties	Vinegars[1]			
	I	II	III	IV
pH	2.83±0.23	3.14±0.18	2.98±0.09	3.58±0.14
Acidity (%)	4.02±0.15	5.88±0.27	5.81±0.10	5.92±0.15
Alcohol (%)	0.16±0.01	ND[2]	ND	ND

[1]I: Japanese apricot vinegar, II: Apple vinegar, III: Persimmon vinegar, IV: Grape vinegar.
[2]Not detected.

Table 3. Comparison of color values in various fruit vinegars

Physicochemical properties	Vinegars[1]			
	I	II	III	IV
L	65.20±4.23	72.63±3.43	56.08±2.80	25.53±3.51
a	1.90±0.95	-0.36±1.02	0.33±0.51	27.81±2.35
b	15.90±1.58	30.15±2.27	1.09±0.63	39.94±4.60
ΔE	34.97±5.02	25.67±5.57	40.84±4.11	85.80±13.58

[1]I: Japanese apricot vinegar, II: Apple vinegar, III: Persimmon vinegar, IV: Grape vinegar.

최고 총산 함량이 3.23%에 불과하여 차이가 있었다.

유리당

Table 4는 4종의 과일식초에 대한 유리당 함량을 조사한 결과이다. 사과식초와 포도식초는 glucose와 fructose로 구성되어 있었으며, 매실식초와 감식초는 glucose, fructose 이외에 sucrose 성분을 확인할 수 있었다. 특히 매실식초는 sucrose 함량이 1325.82 mg%로 다른 과일 식초에 비해 높았으며, 이는 매실즙의 특성상 발효기질에 설탕을 첨가하거나 당절임한 매실농축액 등을 원료로 이용하기 때문으로 사료된다. Glucose 함량은 포도식초(102.87 mg%)에서, fructose는 매실식초(234.61 mg%)에서 가장 높았으며, 전반적인 유리당 함량은 매실식초가 높은 경향이었다.

유기산

Table 5에서 4종의 과일식초 모두 acetic acid 함량이 가장 높았으나, 과일식초의 종류에 따라 유기산의 구성 및 함량에 차이가 있었다. 매실식초는 citric acid 함량이 580.17 mg%로 특이적으로 높았으며, 사과식초는 malic acid(427.19 mg%), 감식초는 galacturonic acid(446.32 mg%), 포도식초는 tartaric acid(340.01mg%) 함량이 특이적으로 높았다. 이처럼 과일식초별 특정 유기산의 함량이 높은 것은 과일 자체의 유기산 구성에 영향을 받은 것으로, Lee 등(13)의 한국산 과일의 화학성분에 대한 보고와 일치하였으며, 과일식초의 성분에 대한 Jeong 등(11,12), Kim 등(14), Jo(15)의 보고와 유사하였다. Acetic acid를 비롯한 유기산은 과일식초의 산미와 지미를 형성할 뿐만 아니라, TCA회로를 활성화하여 젖산분해 촉진 등 기능성이 있는 것으로 보고되었다(1). 앞서 매실식초를 비롯한 4종의 과일식초의 유기산 구성에 차이가 있었던 점을 감안할 때 각 식초의 생리활성에도 차이가 있을 것으로 추측된다.

유리아미노산

Table 6에서 총 유리아미노산의 함량은 사과식초(220.13 ug/mL)에서 현저히 높았고, 감식초(18.09 ug/mL), 포도식초(25.53 ug/mL), 매실식초(31.55 ug/mL)는 유사한 수준이었다. 사과식초의 경우 tyrosine함량이 59.89 ug/mL로 특히 높았고, glutamic acid, alanine, leucine 등의 함량도 높았다. 매실식초와 포도식초는 alanine, 감식초는 glycine의 함량이 높은 편이었다. 식초의 아미노산은 초산발효 중 자화되어 38~60%가 감소하며 glutamic acid, aspartic acid, proline의 감소가 크다고 보고되었다(2). Jo(15)에 따르면 식초 종류에 따라 유리아미노산의 함량에 큰 차이가 있어서 일반 양조식초 59.01~116.41 mg%, 현미식초 8.99~40.30 mg%, 사과식초 81.3~112.98 mg%, 고산도 식초 55.15~122.35 mg%이지만, 화이트 식초는 5 mg% 수준에 불과하다. 또한 국내산 시판 사과식초(15)는 arginine이나 histidine이, 감식초(11)는 ornithine, threonine, glycine의 함량이 높다고 하였으나, 본 연구에서 과즙으로 2단계 발효시킨 과일식초와는 차이가 있었으며 이는 발효법이나 재료 배합비의 차이로 사료되었다. 한편 과일식초 간에 아미노산 조성 및 함량의 차이는 확인되었으나, 매실식초나 포도식초의 경우 시판 제품에 대한 자료가 미진한 상황으

Table 4. Comparison of free sugar contents in various fruit vinegar (mg%)

Free sugar	Vinegars[1]			
	I	II	III	IV
Glucose	81.26±17.82	72.69±13.89	34.70±9.14	102.87±35.53
Fructose	234.61±28.01	202.84±49.50	180.29±20.12	62.51±10.70
Sucrose	1325.82±187.02	ND[2]	52.44±18.46	ND

[1]Abbreviation are the same as in Table 2.
[2]Not detected.

Table 5. Comparison of organic acid contents in various fruit vinegars (mg%)

Organic acids	Vinegars[1]			
	I	II	III	IV
Oxalic acid	ND[2]	64.83±18.90	ND	28.29±9.30
Galacturonic acid	ND	ND	446.32±52.90	ND
Tartaric acid	ND	38.34±5.71	ND	340.01±48.07
Malic acid	59.15±12.40	427.19±74.19	38.24±9.11	ND
Lactic acid	ND	42.16±6.24	ND	186.31±29.71
Acetic acid	3205.62±309.18	4601.71±283.51	4725.45±278.66	5305.63±386.99
Citric acid	580.17±92.49	89.93±19.62	29.82±6.17	141.45±31.24
Succinic acid	79.10±16.83	67.86±10.84	47.91±8.52	21.97±7.73

[1]Abbreviation are the same as in Table 2.
[2]Not detected.

Table 6. Comparison of free amino acid contents in various fruit vinegars (μg/mL)

Amino acids	Vinegars[1]			
	I	II	III	IV
Aspartic acid	1.72±0.82	5.13±2.39	0.04±0.02	5.01±1.20
Threonine	1.21±1.01	9.72±3.02	2.66±1.58	1.60±0.70
Serine	1.81±0.60	12.31±2.47	2.08±0.95	1.42±0.53
Glutamic acid	3.97±1.23	22.80±5.12	1.79±0.34	ND[2]
Glycine	0.99±0.38	8.52±2.68	6.29±1.76	1.33±0.28
Alanine	9.52±1.87	32.34±10.27	ND	11.55±2.03
Valine	3.52±0.95	17.94±5.92	0.12±0.09	1.12±0.23
Cystine	ND	ND	1.04±0.36	1.83±0.39
Methionine	ND	6.02±1.23	1.14±0.29	0.84±0.18
Isoleucine	6.97±2.06	15.26±4.28	1.35±0.39	0.41±0.11
Leucine	1.86±0.45	26.22±5.69	0.73±0.22	0.42±0.09
Tyrosine	ND	59.89±9.72	0.13±0.09	ND
Phenylalanine	ND	3.98±1.24	0.72±0.27	ND
Total	31.55±6.83	220.13±36.72	18.09±3.60	27.53±4.89

[1]Abbreviation are the same as in Table 2.
[2]Not detected.

로 비교 분석에 제약이 있었다.

이상의 결과로 4종의 과일식초에 대한 이화학적 품질 특성을 확인할 수 있었다. 과일식초의 외관상 품질은 포도식초를 제외한 3종의 식초가 유사하였으나 유기산 및 유리아미노산의 구성과 함량에 차이가 컸으며, 이에 따라 미각적 특성 및 생리활성이나 기능성에도 차이가 있을 것으로 추측되었다. 과일식초의 품질향상을 위해서는 차후 이에 대한 계속적인 연구가 있어야 하겠다.

요 약

2단계 발효를 거쳐 생산된 4종의 과일식초에 대한 이화학적 특성을 비교한 결과, 산도는 포도식초에서 높았고, 유리당 함량은 매실식초에서 가장 높았다. 또한 과일식초의 종류에 따라 유기산 조성 비율에 현저한 차이를 나타내어, 원료 과일의 특성을 확인할 수 있었다. 매실식초의 경우 citric acid, 사과식초는 malic acid, 감식초는 galacturonic acid, 포도식초는 tartaric acid의 비율이 높았다. 총 유리아미노산 함량은 사과식초에서 현저히 높았고, 감식초, 포도식초, 매실식초는 유사한 수준이었다.

참 고 문 헌

1. Nakanc S. 1988. Food useful for preventing alcohol intoxication containing persimmon-vinegar and optimum fruits, with blood alcohol concentration reducing action. *Japan patent* 63: 562-566.
2. Yukimichi K, Yasuhiro U, Fujiharu Y. 1987. The general composition inorganic cations free amino acids and organic acid of special vinegars. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 34: 592-596.
3. Kim SD, Jang KS, Kim MK. 1994. Fermentation of apple vinegar in the farmhouse. *J East Asian Society of Dietary Life* 4: 75-86.
4. Jeong YJ, Lee GD, Kim KS. 1998. Optomization for the fermentation condition of persimmon vinegar using response surface methodology. *Korean J Food Sci Technol* 30: 1203-1208.
5. Kim SD, Lee JS, Kim MK. 1994. Fermentation of acidic beverage with dropped peach. *J East Asian Society of Dietary Life* 4: 135-146.
6. Kim YT, Seo KI, Jung YJ, Lee YS, Shim KH. 1997. The production of vinegar using citron (*Citrus junos* Seib.) juice. *J East Asian of Dietary Life* 7: 301-307.
7. Kim YD, Kang SH, Kang SK. 1996. Studies on the acetic acid fermentation using maesil juice. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 25: 695-700.
8. Son SS, Ji WD, Chung HC. 2003. Optimum condition for acetic acid fermentation using mume (*Prunus mume Sieb.* et Zucc) fruits. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 544-548.
9. Lee GD, Kim SK, Lee JM. 2003. Optimization of the acetic acid fermentation condition for preparation of strawberry vinegar. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 812-817.
10. Won CY. 1994. Studies on the fermentation process and quality of persimmon vinegar. *MS Thesis*. Yeungnam University.
11. Jeong YJ, Seo KI, Kim KS. 1996. Physicochemical properties of marketing and intensive persimmon vinegars. *J East Asian of Dietary Life* 6: 355-363.
12. Jeong YJ, Seo JH, Lee GD, Park NY, Choi TH. 1999. The quality comparison of apple vinegar by two stages fermentation with commercial apple vinegar. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 353-358.
13. Lee DS, Woo SK, Yang CB 1972. Studies on the chemical composition of major fruits in Korea. *Korean J Food Sci*

Technol 4: 134-139
14. Kim CJ, Park YJ, Lee SK, Oh MJ. 1981. Studies on the induction of available mutant of acetic acid bacteria by UV light irradiation and NTG treatmeat - on the organic acids composition of apple wine vinegar. *Korean J Appl Microbiol Bioeng* 9: 139-143.
15. Jo BH. 1987. Studies on quality characteristics of commercial vinegars. *MS Thesis*. Seoul Woman's University.
16. 한국식품공업협회. 2002. 식품공전. 문영사. p 389.