

저온저장 중 품질이 저하된 단감을 이용한 식초의 제조

홍정화[†] · 이기민 · 허성호*

인제대학교 식품영양학과

*동의공업전문대학 식품공업과

Production of Vinegar Using Deteriorated Deastringent Persimmons during Low Temperature Storage

Jeong-Hwa Hong[†], Gi-Min Lee and Sung-Ho Hur*

Dept. of Food Science and Nutrition, Inje University, Kimhae 621-749, Korea

*Dept. of Food Technology, Donggeui Technical Junior College, Pusan 614-715, Korea

Abstract

The optimum processing conditions for persimmon vinegar fermentation were determined using deteriorated deastringent persimmon during low temperature storage. Acid production was significantly increased during fermentation at 30°C when starter was added as compared to the control. Addition of ethanol(4%) yielded the highest acidity during fermentation, whereas glucose and acetic acid addition resulted in vinegar of poor quality. Heat pretreatment of persimmon did not show any improvement in terms of acidity and quality of vinegar; however, chances of contamination during fermentation was higher in case of persimmon vinegar without heat pretreatment. Optimum temperature for vinegar production was 35°C; however, 30°C would be preferred, considering temperature fluctuation in process scale. Two acid producing bacteria were isolated from persimmon vinegar. AH-1 grew fast at the early stage of fermentation; in contrast, AH-2 grew and produced acid in later stage of fermentation. Therefore, AH-2 contributed to acid production in conjunction with AH-1.

Key words : persimmon, vinegar fermentation, processing conditions

서 론

경남 진영의 특산물인 단감은 주로 생식용으로 소비되고 있으며 나머지는 비수기에 대비하여 저온 창고에 저장하고 있다. 그 중 상당량이 부적합한 저장조건과 장기간 저장에 의하여 상품학적인 가치가 상실되고 있다. 이러한 저장 단감의 효율적인 이용 증대를 위한 수단으로 전통적인 감식초 생산을 산업화함으로써 농가소득 증대와 시장 개방에 대처할 수 있는 한가지 방안이 될 수 있을 것으로 본다.

단감은 조직 자체가 단단하여 연화가 느리게 일어나기 때문에 우선 조직의 연화가 선행되어야 한다. 조직의 연화과정은 감 조직 중 펙틴 분해효소의 작용으로 시작되며, 이에 따라 다량의 유리당이 생성된다. 이러한 당을 *Saccharomyces cerevisiae*와 같은 효모가 이용하여 알코올을 생성하게 되고, 초산균에 의한 알

코올 산화로 산을 생산하게 된다(1,2). 그러나 실제 감식초 발효에서는 이 두단계가 명확하게 구분되는 것이 아니고 복합적으로 진행되는 것으로 추정된다.

식초는 합성초와 양조초로 크게 구별되며, 소비자의 선호도가 높은 양조초에 대한 연구로는 클로버 꽃, 밀감과피, 배 그리고 감 등을 원료로 하여 식초를 생산하였다는 보고가 있다(3-8). 감식초의 원료는 재래종 감을 이용하였으며(7,8) 국내에서 시판되는 대부분의 감식초는 뚜껑을 개봉한 후 수일이내에 변색되거나 침전이 일어난다. 또한 저장기간이 길어지면 가끔 부패취가 발생하여 상품가치가 상실되므로 이에 대한 과학적인 공정관리가 시급히 요구되고 있는 실정이다.

현재 단감을 원료로 하여 식초를 생산한 연구는 일본(9)의 경우를 제외하고는 거의 없기 때문에 우선 생산조건을 설정할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 품질 저하가 일어난 단감에 알코올과 포도당 및 초산

[†]To whom all correspondence should be addressed

을 첨가하여 산도와 미생물의 변화, 열처리한 원료에 종초를 첨가한 발효효과 및 발효와 숙성에 미치는 온도조건 등을 조사하여 단감을 이용한 감식초 제조의 산업화에 대비한 가공조건을 비교 검토하였다.

재료 및 방법

원료

부유종 단감(*Diospyros kaki*, L)을 진영 농협직매장에서 구입하여 냉장저장(5°C)시켰다. 저장 중 연화된 단감을 씨와 꼭지를 제거한 다음 파쇄하여 식초의 원료로 사용하였다.

종초 첨가

연화된 단감을 유리 용기에 넣어 30°C로 2개월간 정지 발효시킨 후 발효액을 여과하여 종초로 사용하였다. 파쇄한 감의 중량에 대하여 종초 10%를 첨가한 첨가구와 종초를 첨가하지 않고 발효시킨 대조구로 구분하여 발효 중의 산도변화를 측정하였다.

알코올과 포도당 및 초산의 첨가

초산 발효의 주요 기질인 포도당과 ethanol은 원료 감에 대하여 2%, 4% 및 6%를 첨가한 첨가구와 첨가하지 않은 대조구로 구분하였다. 그리고 유해미생물의 증식억제와 감식초 품질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 초산의 첨가량은 0.5%, 1% 및 2%로 하여 첨가구로 하였다. 각각의 첨가구에는 감 중량에 대한 종초 10%를 첨가하여 30°C로 발효시키면서 발효액의 산도변화를 측정하였다.

연화 단감의 열처리

연화된 단감을 파쇄한 후 열처리하지 않은 대조구와 열처리구로 나누어 각각 30°C에서 발효시키면서 산도의 변화와 산생성균 및 효모의 생육변화를 조사하였다. 열처리구는 파쇄한 감을 담은 용기를 70°C 항온수조에 넣어 중심 온도 70°C를 유지하면서 10분간 열처리한 후 흐르는 수돗물로 냉각하였다. 원료감 중량에 대하여 종초와 ethanol을 각각 10%와 4%로 첨가하여 30°C로 발효시키면서 발효액의 산도변화를 측정하였다.

발효 및 숙성온도

적정 발효온도를 결정하기 위하여 열처리한 감에

종초와 ethanol을 첨가하여 25, 30 및 35°C에서 각각 배양하여 산도의 변화를 비교하였으며, 적정온도에서 발효된 감식초를 5, 15 및 25°C에서 각각 숙성시켜 산도의 변화를 조사하였다.

산생성균 및 효모의 분리

산생성균의 계대배양과 생균수 측정에 사용한 배지의 조성은 3% glucose, 0.5% yeast extract, 3% ethanol, 1% CaCO₃ 및 2% agar로 하였다(6). 감식초 발효액을 멸균생리 식염수로 단계별로 희석한 다음 희석액 1ml를 petri dish에 넣고 배지를 molten agar의 형태로 가하여 30°C에서 48시간 배양하였다. 이때 집락중에서 CaCO₃의 용해로 인한 투명환을 보이는 것을 산생성균으로 계수하였다. 분리된 산생성균주의 액체배지로는 Henneberg 배지(9)를 이용하였고 그 조성은 3% glucose, 1% peptone, 4% ethanol이었다. 효모의 균수 측정은 2% glucose, 0.5% yeast extract, 0.072% ammonium sulfate, 0.026% ammonium dihydrogen phosphate 및 2% agar를 조성으로 하여 pH 3.7로 조정(5% citric acid)된 배지를 사용하였다(10).

성분 분석

발효액 중의 산도는 시료 10ml를 증류수로 희석하고 1% phenolphthalein 지시약을 가한 후 0.1N NaOH 용액으로 적정하여 초산으로 환산하였다. 유기산의 분석은 Lee의 방법(11)에 따라 C₁₈ column(Finapak SIL C18-5, 4.6×250mm)을 사용하여 20mM KH₂PO₄(pH 2.81)용액을 이동상으로 유속 0.7ml/min, 파장 214nm로 검출하여 정량하였다. 또한 tannin은 Hagerman과 Butler의 방법(12)에 따라 tannin-protein complex를 형성하여 정량하였으며, 이때 표준물질은 tannic acid를 사용하였다.

결과 및 고찰

종초 첨가효과

원료단감 중량에 대하여 종초 10%를 첨가한 종초 첨가구와 대조구의 발효기간에 따른 산도의 변화를 비교한 결과, 종초 첨가구는 발효 2일째 산도가 1.3%까지 증가하였고 발효 7일째에는 1.9%에 달하였다. 반면 대조구는 발효속도가 비교적 느렸으며 발효 7일째의 산도가 1.5%로 종초 첨가구에 비하여 산도가 낮았다(Fig. 1). 즉 종초의 첨가효과는 초기에 산도를 급격히 증가시켜 잡균을 억제하고 발효균의 증식을 일으켜 발

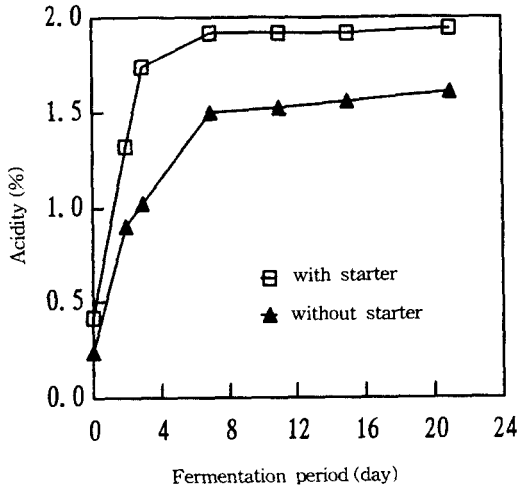


Fig. 1. Changes in acidity during vinegar fermentation of persimmon with or without starter addition.

효기산을 단축시킬 뿐 아니라 산생성능도 향상되는 것으로 생각된다. 이때 사용된 종초 1ml당의 균수는 산생성균 7.7×10^5 CFU/ml, 효모 4.3×10^4 CFU/ml였다.

알코올과 포도당 및 초산의 첨가효과

초산 발효의 기질인 알코올은 일정량의 알코올을 첨가하면 초기에 빠른 산의 증가에 따른 pH의 감소로 인한 잡균의 증식억제와 함께 산생성이 촉진될 것이다. 따라서 파쇄 단감 배지에 알코올을 첨가하여 감식초 발효에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 2a와 같았다. 알코올 2%와 4% 첨가구에서는 발효 2일에서 10 일째까지 산생성이 급격히 증가하였고, 알코올 4% 첨가구의 최종 산도는 4.86%로서 관능적인 향미가 우수하였다. 이와는 달리 알코올 6% 첨가구는 산생성이 저해되어 대조구 보다 산도가 낮았고, 강한 자극취와 관능적인 향미가 부적합하였으므로 알코올을 4% 첨가시키는 방법이 효과가 좋은 것으로 나타났다.

알코올 발효의 기질인 포도당을 첨가하여 효모의 생육과 산도를 증진시키고자 단감 파쇄 배지에 포도당을 농도별로 첨가하여 그 효과를 조사한 결과는 Fig. 2b와 같았다. 포도당을 첨가한 최종 제품에서 2%와 4% 첨가구는 대조구에 비하여 대체로 산도의 차이가 없었으며 6% 첨가구의 산도는 이들보다 낮게 나타났다. 이것은 첨가된 당의 일부만 알코올로 전환되고 나머지는 유해균의 증식과 이취 발생 및 착색에 관여하여 상품성을 저하시키므로 포도당 첨가효과는 부적합한

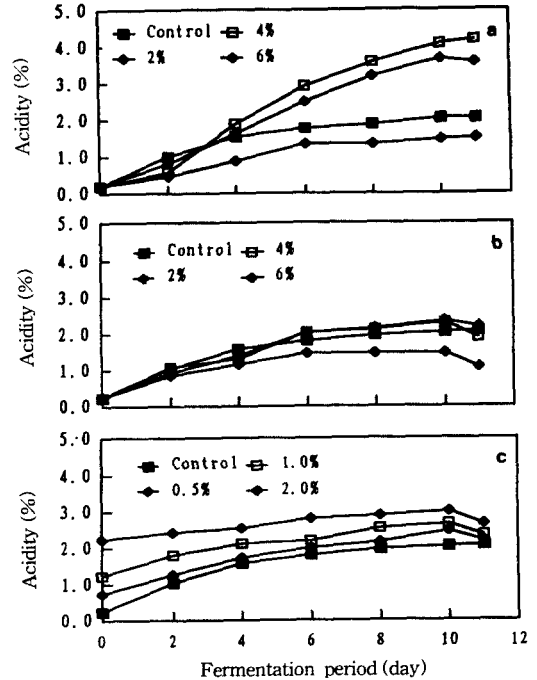


Fig. 2. Changes in acidity during vinegar fermentation of persimmon as affected by the addition of ethanol(a), glucose(b) or acetic acid(c) at different levels.

것으로 나타났다.

초산균의 특성을 연구한 결과 중 *Acetobacter acetosus* CAU-15는 초산을 2% 첨가하였을 때 산생성이 가장 좋았다고 보고하였다(13). 이는 초기 pH를 산성화 시킴으로서 잡균의 생육을 초기 단계부터 억제하여 우수한 품질의 감식초를 제조할 수 있을 것으로 사료되므로 본 실험에서는 초산을 농도별로 첨가하여 그 변화를 조사하였다(Fig. 2c). 그러나 초산 첨가구는 오히려 산생성능이 저해되었으며 강한 초산취로 인한 감식초 고유의 향미가 상실되어 초산의 첨가효과는 부적합한 것으로 나타났다.

열처리 효과

단감에 부착된 미생물은 발효 미생물 뿐 아니라 부패 미생물도 존재하고 있으므로 원료 단감을 파쇄한 후 열처리하여 품질의 안정성을 조사하였다. 파쇄 감 원료를 수조에 넣고 중심 온도를 70°C로 유지하면서 10분간 열처리한 후 냉각하여 알코올과 종초를 각각 4%와 10% 농도로 첨가한 열 처리구와 종초만 10% 첨가한 대조구를 서로 비교하면서 산도의 변화를 조사

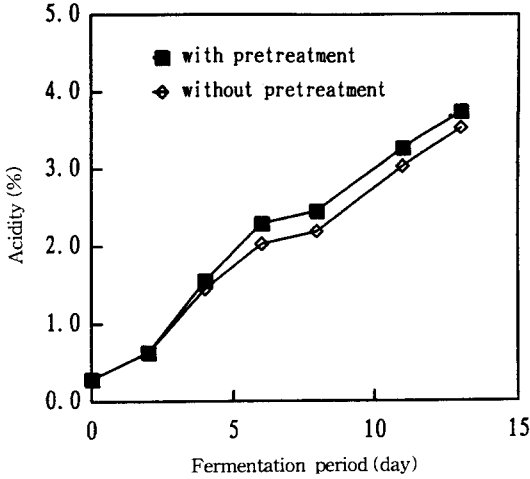


Fig. 3. Changes in acidity of persimmon vinegar as affected by pretreatment of persimmon by heating at 70°C for 10min.

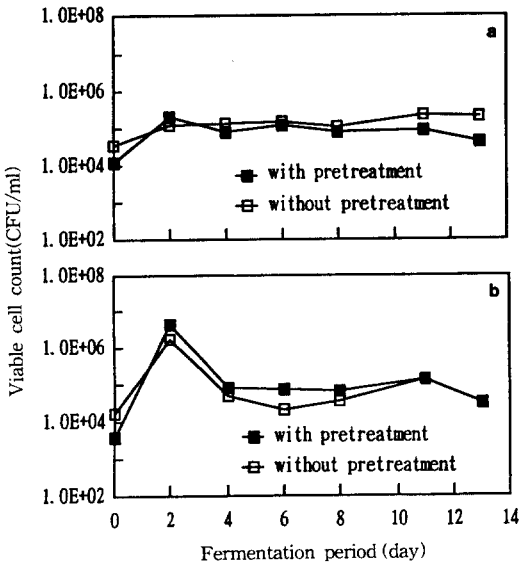


Fig. 4. Changes in viable cell count of acid producing bacteria(a) and yeast(b) during fermentation of persimmon with or without pretreatment of persimmon by heating at 70°C for 10min.

하였다(Fig. 3). 발효가 진행됨에 따라 산도는 발효 6일째 부터 열 처리구가 대조구 보다 다소 높은 산도를 나타냈으나 그 차이는 거의 없었다. 산생성균의 증식에 미치는 열처리 효과는 Fig. 4a에 나타난 바와 같이 대조구는 열처리구 보다 발효 후기에 균수가 다소 높게 나타났다. 그리고 효모에 대한 열처리 효과는 Fig.

4b와 같으며 열처리구는 대조구에 비하여 효모의 증식이 다소 높게 나타났다. 이는 발효 초기에 효모가 잠균과 환원당을 공유하지 않아 생육 속도가 빨랐던 것으로 사료된다. 이상의 결과에서 열처리 효과는 크게 없는 것으로 나타났다지만 실제 비열처리 한 대조구에서는 배양 초기에 일어난 잠균의 오염으로 인하여 제품의 안정성이 상실된 경우가 발생하였기 때문에 품질의 안정성을 유지하기 위해서는 열처리를 하는 것이 타당한 것으로 생각된다.

최적 발효온도

발효 온도는 미생물의 생육을 조절하는 중요한 환경인자이다. 전통적으로 생산되고 있는 감식초는 실온에서 발효를 시키므로 외부 기온의 변화에 따라 품질의 차이가 나타날 수 있을 것으로 본다. 따라서 균일한 제품의 감식초 생산과 산인화를 위한 중요한 요인은 온도 조절이므로 열처리에서 시행한 방법대로 감 배지를 조제하여 각각 25, 30 및 35°C의 발효 온도별로 산도를 측정 한 결과는 Fig. 5와 같다. 온도가 높을수록 발효 후기의 산 생성량이 높게 나타났으며 35°C의 경우 발효 초기부터 급격히 증가하였다. 반면 25 및 30°C 발효에서는 8일 이후에 산 생성량이 크게 증가하였고, 발효 12일 이후에는 큰 변화가 없었다. 즉 발효시의 산도는 35°C에서 가장 높았지만 실제 공정에서 온도의 증감 폭이 ±5°C인 점을 고려하면 온도 조절에 실패하여 40°C에 달할 경우 제품이 부패하기 쉬우므로 최적 발효는 30°C가 적합한 것으로 생각된다.

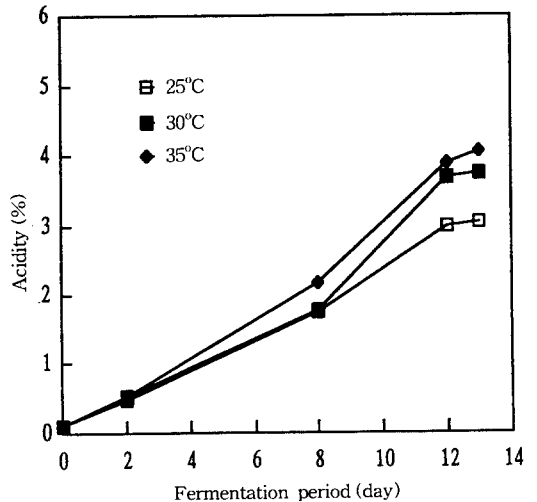


Fig. 5. Effect of fermentation temperature on the acid production during vinegar fermentation of persimmon.

Table 1. Changes in acidity of persimmon vinegar as affected by aging temperature and time (%)

Temp.(°C)	Aging period(day)			
	0	7	14	21
5	4.95	5.46	5.25	5.19 ¹⁾
15	4.95	5.34	5.36	5.52
25	4.95	5.88	5.12 ¹⁾	4.68 ¹⁾

¹⁾Pellicle was formed

최적 숙성온도

발효가 끝난 식초는 용기에 가득 채워 6개월 내지 1년 정도 저장시키면 초산의 거친 향이 소실되고 더불어 mild flavor가 형성된다고 보고(14)된 바와 같이 감식초 제조공정 중 숙성과정은 침전물에 의하여 발효액이 투명하게 되므로 고유한 감식초의 색상을 형성하여 제품으로서 안정성을 갖게 된다고 볼 수 있다. 따라서 발효가 끝난 감식초를 여과한 후 5, 15 및 25°C의 각 온도별로 3주간 숙성시키면서 1주일 단위로 산도의 변화를 조사한 결과는 Table 1과 같다. 최적 숙성온도는 15°C임을 알 수 있었고 다른 숙성온도에서는 숙성 후기에 산도가 감소되었으며 특히 25°C에서는 제품에 피막형성과 함께 산이 소모되는 현상이 나타났다. 또한 숙성용기는 유리용기 보다 나무통이 좋다는 보고(14)에 따라 앞으로 숙성용기와 숙성기간에 대한 연구도 아울러 진행되어야 할 것으로 사료된다.

산생성균주의 배양특성

종초로 사용된 감식초에서 산생성능이 우수한 2균주를 분리하여 AH-1 및 AH-2로 표시하였다. Henneberg 배지에서의 이들 균주의 증식 경향은 매우 특이하였고, 흡광도에 의한 생육상태를 경시적으로 나타낸 것이 Fig. 6a이다. AH-1균주는 배양 3일째까지는 생육의 증가가 빨랐으나 그 이후 부터는 거의 변화가 없었다. AH-2 균주의 초기 생육상태는 AH-1에 비하여 매우 낮았지만 4일에서 6일 까까지 급격히 증가하였고 그 이후 균체의 응집현상과 더불어 발효액이 투명하게 변하면서 흡광도가 크게 감소하였다. 그리고 산생성 균주인 AH-1과 AH-2의 산생성 양을 조사한 것이 Fig. 6b이다. AH-1 균주는 증식 속도와 비례하여 산이 생성되었으며 증식이 정지된 뒤에도 계속하여 산을 생성하였다. 그러나 AH-2 균주는 생육도가 최대로 된 시점에서 산을 생성하기 시작하여 배양 9일째까지 증가하였다. 산생성 균주의 증식과 산도를 비교하여 볼 때 AH-1 균주는 발효 초기의 산생성에 관여하였고, AH-2 균주는 발효 후기의 산생성에 관여하는 것으로

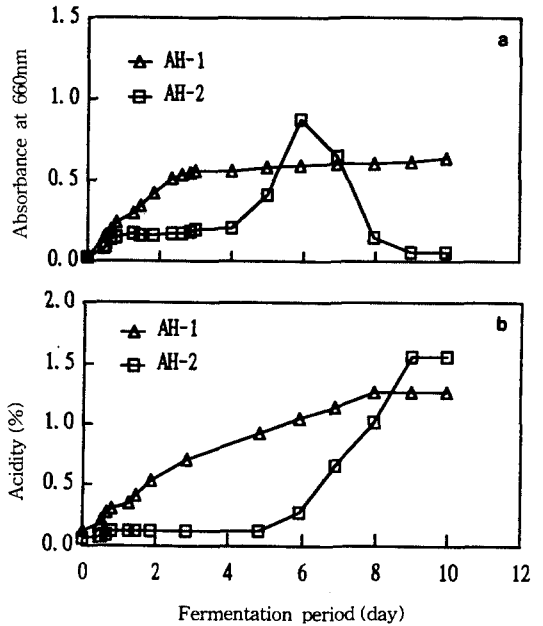


Fig. 6. Growth curve(a) and acid production(b) of AH strains isolated from persimmon vinegar.

Table 2. Tannin content in persimmon vinegar

Brand name ¹⁾	Concentration(mg%)
Lab brand	55.1
A	75.4
B	71.9
C	99.2
D	74.9

¹⁾A ~ D : Commercial brand

추정된다.

감식초의 성분 분석

본 실험에서 제조한 감식초의 tannin 성분을 분석한 결과는 Table 2와 같았다. 시판 감식초의 tannin 함량이 71.9~99.2mg%인데 비하여 본 제품은 55.1mg%로 낮게 검출되었으며 이러한 결과로 본 제품의 식초에서는 떫은맛이 거의 나타나지 않았다. 또한 tannin 함량이 높은 제품들은 일반적으로 저장 또는 소비 중 변색과 침전 현상이 두드러져 일정 농도 이하로 tannin 함량이 조절되어야 할 것으로 사료된다.

감식초의 유기산 성분을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 감식초의 유기산은 주로 초산으로 이루어져 있으며 펙틴에서 분해된 것으로 믿어지는 β-galacturonic

Table 3. Organic acid profile of deastringent persimmon vinegar

Components	Concentration(mg%)
Acetic acid	4233.0
Tartaric acid	47.3
Lactic acid	32.6
Citric acid	20.5
Fumaric acid	0.6
β -Galacturonic acid	290.0

acid가 290mg%로서 높은 함량을 보였다. 그 외 tartaric acid, lactic acid, citric acid 및 fumaric acid 등이 어우러져 감식초의 독특한 맛과 향을 생성하는 것으로 볼 수 있었다.

결론적으로 저온저장 중 연화가 일어난 단감을 파쇄한 원료에 종초 10%와 알코올 4% 농도로 첨가하여 30°C에서 발효시킨 결과 2주 이내에 감식초가 발효되었으며, 그 후 15°C에서 3주 정도 숙성시킨 후의 제품에서 감식초 고유의 향미가 형성되었다. 또한 산업화 공정으로 생산할 경우 오염된 잡균을 제거하기 위한 방법으로서 파쇄 단감을 70°C로 10분간 열처리하는 것이 바람직한 것으로 나타났다. 이상과 같은 방법을 이용하면 단기간에 고품질의 감식초를 생산할 수 있어 저장 중에 품질 열화가 일어난 단감으로도 고부가 가치를 창출할 수 있을 것이다. 그리고 시장개방에 대비한 전통식품의 산업화 기반 마련과 아울러 새로운 농가 소득원이 될 수 있을 것으로 기대한다.

요 약

저온저장 중 품질 열화가 일어난 단감의 산업적 이용성을 증진하기 위한 감식초의 가공조건을 조사한 결과, 연화된 단감을 파쇄하여 종초 10%와 알코올 4%를 첨가한 후 발효온도 30°C에서 2주 이내에 산도 4% 이상인 감식초가 발효되었으며, 15°C에서 3주간의 숙성 조건에서 식초 고유의 향미가 형성된 반면 포도당과 초산의 첨가는 최종 제품의 품질을 저하시키는 결과를 얻었다. 연화된 단감의 열처리 효과는 잡균에 의한 오염 가능성을 제거시킬 수 있었기 때문에 품질의 안정화를 위한 필수적인 공정으로 볼 수 있었다. 종초에서 분리된 산생성균주의 생육과 산생성능을 조사한 결과, AH-1은 발효 초기에 증식한 반면 AH-2는 발효 후기에 증식하면서 산을 생성하였다. 따라서 이러한 균주들이 서로 어우러져 최종적인 감식초의 품질을 결정하

는 것으로 사료되었다. 감식초의 유기산 성분은 대부분이 acetic acid로 구성되어 있었고, 그다음은 β -galacturonic acid였다. 그리고 tannin 함량은 시판제품에 비하여 16~44mg% 정도 적게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1994년 산학협동재단과 (주)비락의 matching fund로 지원받은 결과이며 이에 감사드립니다.

문 헌

- Adams, M. R. : Vinegar in microbiology of fermented food. Vol. I, Wood, B. J. B.(ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London, p.1(1985)
- 錦木智雄 : 微生物工學技術ハンドブック. 朝倉書店, p. 185(1990)
- 양희천, 최동성 : 클로버꽃 식초에서 분리한 초산균의 생리학적 연구. 한국농화학회지, 22, 1501(1979)
- 김용호, 박용중, 손천배 : 식초양조에 있어 밀감파괴증 이용에 관한 연구. 충남대 농업기술연구보고, 8, 108 (1981)
- 오영준 : 배를 이용한 식초의 발효조건에 관한 연구. 한국영양식량학회지, 21, 377(1992)
- Junior, O. Z. and Aquarane, E. : The effect of some variables in the acetification of persimmon wine (*Diospyros kaki*). *Arq. Biol. Technol.(Brazil)*, 24, 353 (1981)
- 김명찬, 조기택, 심기환 : 낙과시를 이용한 식초제조. 한국산업미생물학회지, 8, 103(1980)
- 차원섭, 박준취, 김진구 : 감식초 생산에 관한 연구. 상주전문대 논문집, 20, 29(1981)
- Nakasima, M., Nakagawa, H., Motoe, K., Yamasita, I. and Aoki, S. : Changes in the composition of persimmon vinegar induced by *Acetobacter* sp. isolated from 'Sanja' persimmon fruits during the fermentation. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 34, 818(1987)
- Davis, J. G. : Unhopped beer wort as a medium for yeast and mould count. *Laboratory Practice*, 31, 219 (1982)
- Lee, H. S. : HPLC method for separation and determination of nonvolatile organic acid in orange juice. *J. Agr. Food Chem.*, 41, 1991(1993)
- Hagerman, A. C. and Butler, L. E. : Protein precipitation method for the quantitative determination of tannins. *J. Agr. Food Chem.*, 26, 809(1978)
- 정동효 : 식초 발효에 관한 연구. 중대논문집, 24, 181 (1980)
- 正井博之 : 食品の熟成(佐藤信 監修). 光琳, p.218(1984)

(1995년 10월 15일 접수)