

## 산딸기와 해당화를 이용하여 제조한 식초의 발효 특성

한우철 · 지설희 · 서정희 · 김미현 · 이재철 · 장기효<sup>†</sup>

강원대학교 식품영양학과

### Characterization of Vinegar using *Rubus crataegifolius* and *Rosa rugosa* Thunb

Woo-Cheul Han, Seol-Hee Ji, Jeonghee Surh, Mi-Hyun Kim, Jae-Cheol Lee and Ki-Hyo Jang<sup>†</sup>

Dept. of Food and Nutrition, Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea

#### Abstract

Production of vinegar by fermentation using *Rubus crataegifolius* (Korean raspberry) and *Rosa rugosa* Thunb (Haedanghwa) were investigated. At the first step, ethanol fermentation performed for 12 days on Haedanghwa wine containing 17.6°Brix sugar concentration, 6.2% ethanol concentration, and pH 2.9, and on Korean raspberry-Haedanghwa wine containing 7.0°Brix sugar concentration, 11.4% ethanol concentration, and pH 3.4. In the second step, after supplementation of 1% acetic acid to Haedanghwa wine and Korean raspberry-Haedanghwa wine which adjusted their ethanol concentration to 6%, aerotropic acetic acid fermentation was carried out using *Acetobacter aceti* at 30°C and 200 rpm for a period of 12 days. Korean raspberry-Haedanghwa vinegar contained a 3.7% concentration of acetic acid. Total phenolic compounds and color in Korean raspberry-vinegar was higher than that in *Rosa rugosa* Thunb vinegar. This result demonstrates that use of Korean raspberry and Haedanghwa mixture for vinegar fermentation improves the color and taste of the final product.

Key words : Acetic acid fermentation, Korean raspberry, *Rosa rugosa*, *Rubus crataegifolius*, vinegar.

#### 서 론

양조 식초는 희석된 주정을 사용하는 발효 식초, 과즙 3% 이상을 포함하는 과일 식초, 곡물 함량 4% 이상을 함유하는 곡물 식초 등으로 분류된다(Jeong YJ 2009). 식초는 과거의 단순 조미료의 기능에서 고농도 과즙 원료 식초 및 곡물 함량이 높은 고품질 발효 식초로 시장이 확대되고 있다(Jeong YJ 2009). 과일 식초의 개발 사례를 살펴보면, 참다래(Woo et al 2007), 감(Jeong et al 1996), 딸기(Lee et al 2003a), 양파(Park et al 1999), 사과(Seo et al 2001), 귤(Kim & Choi 2005), 마늘(Keum JH 1999), 매실(Ko et al 2007) 등이 있으며, 사용한 과일의 종류에 따라서 식초 발효 조건이 상이하다. 식초 발효에서는 acetic acid가 식초의 품질 판정의 지표로 이용되지만, 이외에도 lactic acid 등의 유기산을 포함한 다양한 생리활성 물질들이 함께 식초의 맛과 향에 영향을 준다. 사과 식초는 위장 장애, 관절염, 비만 예방 등에 효과가 있다고 알려진 반면, 쌀을 원료로 하는 흑초는 아미노산이 풍부하고 콜레스테롤을 억제하는 효능이 알려져 있다(Seo et al 2001, Jeong YJ 2009). 식초 제조를 살펴보면, 당분 원료액에 효모균을 접종

하여 ethanol 발효를 유도하고, 생성된 발효액의 ethanol 함량과 산도를 조절한 후 초산균을 접종하는 2단 발효 과정을 사용한다(Jeong et al 1996, Lee et al 2003a, Park et al 1999, Seo et al 2001, Woo et al 2007).

산딸기(*Rubus crataegifolius*, Korean Raspberry)는 복분자(*Rubus coreanus*) 등과 함께 장미과 산딸기속에 포함된다. 산딸기는 6~7월에 붉은색 열매를 맺는 다년생 식물로서 중국, 일본 및 남한 전역에서 널리 분포되어 있으며, 계통적, 영양학적 측면에서 복분자와는 다소 차이점을 보인다(National Rural Living Science Institute 2001). 복분자는 발효주로 산업화되어 있으나, 복분자 식초와 산딸기 발효 식초 개발 사례는 미비한 상태이다. 산딸기는 육질이 약하고 저장성이 좋지 못하여 수확, 운송, 보관 도중 부패 가능성이 높아서 수익성 개선을 위해서는 생과로서 유통되기 보다는 가공 식품 형태나 발효 식품 형태로 변화시키는 것이 유리하다(Lee et al 2003a, Lee et al 2003b).

해당화(*Rosa rugosa* Thunb. Haedanghwa)는 동해안과 서해안 등 해안가의 모래 토질에서 잘 자라는 장미과의 낙엽관목으로, 5~7월에 붉은 열매가 수확되고 항산화력이 높으며, 당노와 심혈관계 질환에 효능이 있다(Hashidoko et al 2002, Lee et al 2004). 해당화의 뛰어난 향 특성을 이용하여 화장품 개발을 시도한 예는 있지만, 이를 식품에 적용한 사례는

<sup>†</sup> Corresponding author : Ki-Hyo Jang, Tel : +82-33-570-6882, Fax : +82-33-570-6889, E-mail : kihyojang@kangwon.ac.kr

해당화를 이용한 차와 음료 등으로 제한적이다(Kong *et al* 2003, Kim *et al* 2007, Lee & Seo 2008, Choi SY 2009).

해당화로 제한하여 식초를 만들 경우의 문제점으로는 해당화의 부족한 탄소원과 질소원으로 발효 기간이 연장되거나 발효가 실패하는 어려움이 있다. 이에 본 연구는 산딸기-해당화를 혼합한 조성물을 사용하여 ethanol 발효와 acetic acid 발효를 진행하고 완성된 식초의 이화학적 특성을 분석하여 산딸기-해당화 식초 제조를 위한 연구를 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료 준비

해당화(*Rosa rugosa* Thunb)는 2007년도 강원도 삼척에서 열매를 수확하여 간단한 수세와 건조 후에 사용하였다. 산딸기(*Rubus crataegifolius*)는 2007년도 6월말 채집된 것을 구매하여 간단한 수세와 건조 후에  $-80^{\circ}\text{C}$  냉동고에서 보관하였다. Ethanol 발효에 사용된 효모(*Saccharomyces cerevisiae*)는 Red Star Premier Cuvee(LeSaffre, France)를 사용하였다. 초산균은 한국생명공학연구원(Daejeon, Korea)에서 분양받은 *Acetobacter aceti* KCTC 1010를 사용하였다. 설탕과 메타중아황산칼륨( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )은 각각 제일제당(Icheon, GyeongGi-Do, Korea)과 Sigma사(St. Louis, MO., U.S.A.) 제품을 사용하였다.

### 2. 배지

초산균 배양을 위한 배지는 nutrient broth(Difco, St. Louis, MO, USA)를 사용하였으며, 진탕 배양( $30^{\circ}\text{C}$ , 200 rpm)에 사용하였다. 고체 배지(nutrient agar) 제조를 위하여 nutrition broth에 한천을 1.5%(w/v) 농도로 첨가하였다.

### 3. 산딸기-해당화 혼합 발효주 제조

산딸기-해당화 혼합 발효주 과정은 선행 연구 결과에 보고된 방법에 준하여 실시되었으며 다음과 같다(Han *et al* 2010). 해당화 열매 1 kg에 증류수 1,000 mL를 첨가하여 mixer로 1분간 처리 후  $80^{\circ}\text{C}$ 로 조절된 항온 수조에서 액화 효소인 Termamyl 120L(Novo, Denmark) 4 mL를 첨가한 후 저어주면서 2시간 동안 처리하였다. 항온 수조의 온도를  $65^{\circ}\text{C}$ 로 조절한 후에 당화 효소제인 AMG300L(Novo) 4 mL를 가한 후에 이를 해당화 당즙으로 사용하였다. 냉동된 산딸기는 실온에서 해동 후 믹서기로 전체를 마쇄하여 균질화한 후, 이를 산딸기 파쇄액으로 사용하였다. 해당화 당즙액과 산딸기 파쇄액을 1,500 mL:0 mL, 1,500 mL:7,500 mL의 비율로 혼합하고, 설탕 또는 설탕물을 첨가하여 초기 당도  $24^{\circ}\text{Brix}$ 인 시료액 9 L를 준비하였으며, pectinase 0.5 g과  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  0.2 g을

첨가한 후 상온에서 16시간 방치하였다(Table 1). 효모를 5 g 접종한 후,  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 ethanol 발효하였다.

### 4. 산딸기-해당화 혼합 식초 제조

Ethanol 발효를 12일 진행 후에 해당화 단독 발효주와 산딸기-해당화 복합 발효주의 ethanol 농도는 각각 6.3%와 11.4%였으며, 이를 여과한 후 살균한 증류수를 사용하여 6%로 조절하였다. 다시 여기에, 1% 초산을 첨가하고 *A. aceti* 균을 종초로 10%(v/v) 수준으로 접종하고  $30^{\circ}\text{C}$ , 200 rpm에서 12일 동안 호기적으로 발효시켰다. 발효조는 2 L 규모에 발효액은 500 mL였다. 접종 초기의 발효액 내의 초산균의 생균수는  $1.1 \times 10^7$  cfu/mL의 값을 보였다.

### 5. 발효액의 특성 분석

#### 1) Ethanol 함량 분석

냉동 원심 분리기를 이용하여  $4^{\circ}\text{C}$ 에서  $10,000 \times \text{g}$ 로 10분간 원심분리하여 취한 상등액을  $0.45 \mu\text{m}$ 의 필터로 여과한 후, 여과액  $10 \mu\text{L}$ 를 gas chromatography(6890, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, U.S.A.)를 이용하여 정량하였다. GC의 작동 조건은 HP-INNOWax column( $0.25 \mu\text{m}$ , 30 m  $0.25 \text{ mm}$ , Agilent Technologies Inc.)을 사용하여 오븐 온도  $35^{\circ}\text{C}$ 에서 5분, 그리고  $150^{\circ}\text{C}$ 까지  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  속도로 상승시킨 후,  $250^{\circ}\text{C}$ 까지  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  속도로 증가시킨 후,  $250^{\circ}\text{C}$ 에서 2분간 유지되도록 프로그래밍 하였다. 주입기와 검출기의 온도는 각각  $225^{\circ}\text{C}$ 와  $260^{\circ}\text{C}$ 이었고, carrier gas는  $\text{N}_2$ , 검출기는 flame ionization detector, split ratio는 10:1로 하였다.

#### 2) pH 측정

발효액의 pH 측정을 위하여 pH meter(Istek사, model 725p, Seoul, Korea)를 사용하였다.

**Table 1. Proportion of Korean Raspberry-Haedanghwa for wine brewing**

	Haedanghwa wine	Korean Raspberry-Haedanghwa wine
<i>Rosa rugosa</i> (mL)	1,500	1,500
<i>Rubus crataegifolius</i> (mL)	0	7,500
Water(mL)	7,500	0
Sucrose(g)	2,153	1,740
Pectinase(g)	5	5
Dry yeast(g)	5	5
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (g)	2	2

### 3) 초산균의 생균수 측정

초산 발효에 집중한 초산균의 생균수 측정을 위하여 nutrient agar를 사용하였다. 시료를 적절한 농도로 희석한 후, 고체 배지의 표면에 평판 배양법으로 도포하였으며, 30°C에서 호기적인 조건으로 2일 배양 후, 콜로니의 수를 측정하였다. 각 수치는 오차를 줄이기 위하여 3회의 독립적인 실험 결과에서 평균값을 취하였다.

### 4) 색도 검사

발효액을 냉동 원심 분리기를 이용하여 4°C에서 10,000×g로 10분간 원심분리하여 취한 상등액을 spectrophotometer(UV-visible spectrophotometer UV-1650 PC, Shimadzu, Japan)로 분석하였다. 흡광도는 파장 280, 320, 420, 520 nm에서 10 mm 석영 cuvette를 사용하였으며, 증류수를 blank로 사용하였다. A<sub>280</sub>는 총 phenol양을, A<sub>320</sub>는 hydroxycinnamate양을, A<sub>420</sub>는 갈색도를, A<sub>520</sub>는 anthocyanin으로, A<sub>420</sub>+A<sub>520</sub>은 색도로, A<sub>420</sub>/A<sub>520</sub>는 명도로 표시하였다.

### 5) 초산 검사

초산 함량은 발효액을 10,000×g에서 10분간 원심분리하고, Sep-pak C<sub>18</sub> cartridge(Waters Co., Milford, MA, USA)로 색소, 지방, 단백질을 제거 후, 여과액을 C-610 column(30 cm 7.8 mm ID, Sulpeco Co., Bellafonte, PA, U.S.A.)을 장착한 HPLC에 주입하였으며, 이동상은 0.1% phosphoric acid를 사용하였고, 유속은 0.5 mL/min였다. 210 nm 부근의 흡광도를 측정하여 초산 함량을 분석하고, 검량 곡선으로부터 정량하였다.

### 6) 아미노산 검사

발효액을 10,000×g에서 10분간 원심분리하고, 상층액을 0.45 μm 여과막으로 여과한 다음, 여액 20 μL를 amino acid analyzer(L-8800, Hitachi, Tokyo, Japan)에 주입하여 정량하였다.

### 6. 관능검사

숙성 기간이 끝난 발효 식초를 관능검사 전에 냉장고에서 16시간 보관하였다. 훈련된 관능검사원인 식품영양학과 2년 여학생 15명에 대하여 맛, 색, 향에 대한 점수를 9점 척도법으로(1=매우 나쁨, 9=매우 좋음) 평가시켰다.

### 7. 통계처리

자료는 1-way analysis of variance(ANOVA) 방법으로 통계처리 하였다(Albright *et al* 1999). 분석 결과를 평균값과 표준편차로 나타내었다.

## 결과 및 고찰

### 1. 발효중 산딸기-해당화 발효액의 특성 변화

산딸기와 해당화의 함량을 달리한 2개의 그룹을 Table 1과 같은 조성으로 준비 후에 12일 동안 ethanol 발효하였다. 해당화 단독 발효주에서는 발효 기간에 따른 당도의 감소가 느리게 진행되어, 초기 당도 24°Brix에서 12일 후에는 당도는 17.6°Brix로 감소하였으며, pH 2.9, ethanol 농도 6.2%였다(Table 2). 산딸기-해당화 복합 발효주에서는 당도의 감소가 빠르게 일어나, 발효 12일 후에는 7.0°Brix였으며, pH 3.4, ethanol 농도 11.4%였다.

### 2. 발효중 산딸기-해당화 식초의 특성 변화

해당화 단독 발효주와 산딸기-해당화 복합 발효주의 ethanol 농도를 6%로 조절하고 acetic acid를 1% 농도로 첨가 후에 초산 발효하였다. 발효 기간 중, 발효가 진행될수록 해당화 단독 발효 식초(이하, 해당화 식초)에서는 발효 1일의 pH가 2.8에서 12일 후에는 pH 2.4로 감소하는데 비교하여, 산딸기-해당화 복합 발효 식초(이하 산딸기-해당화 식초)에서는 발효 기간 내내 초기 pH인 3.1~3.2로 유지되었다(Fig. 1). 발효액 중의 에탄올 농도는 발효가 진행되면서 급격하게 감

Table 2. Component of Haedanghwa wine and Korean raspberry-Haedanghwa wine after fermentation at 25°C for 12 days

	Haedanghwa wine	Korean raspberry-Haedanghwa wine
Ethanol(% v/v)	6.2	11.4
pH	2.9	3.4
°Brix	17.6	7.0

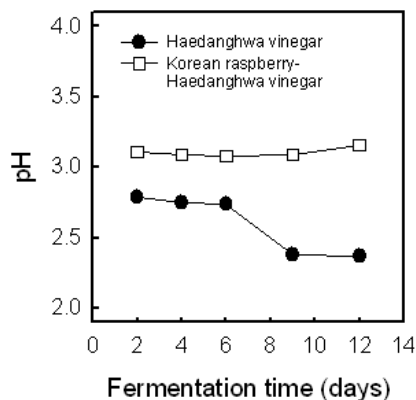


Fig. 1. Changes in pH during fermentation at 30°C for 12 days.

소하여 발효 6일째에 해당화 식초와 산딸기-해당화 식초에서 0.2% 이하로 거의 소모되는 결과를 보였다(Fig. 2). 이러한 결과는 초기의 ethanol이 초산균의 작용에 의하여 소모되어, 초산을 포함한 다른 성분으로 변환하게 된 것을 보여 준다. 해당화 식초에서는 발효 기간에 따른 초산 농도 증가가 미비하여 발효 9일째 1.5%인 반면, 산딸기-해당화 식초에서는 크게 증가하여 발효 12일째에는 3.7%의 초산 농도를 보였다(Fig. 3).

Lee *et al*(2003b)은 산딸기 식초를 제조하기 위하여 1차 단계로 14°Brix로 조정된 딸기 과즙에 효모균을 접종한 후 28°C에서 50시간 동안 발효시켜 딸기 ethanol 발효액을 얻은 후 이를 2차 단계로 acetic acid 발효에 사용하였다. 초기 산도가 1.5%, 교반 속도 196 rpm에서 176시간 발효함으로써 산도 4% 이상의 식초를 얻었다. 참외 식초 제조 시에는 발효 시간 250시간, 교반 속도 200 rpm에서 가장 높은 산도의 식초를 얻었다(Lee *et al* 2002). Jeong *et al*(1996)은 감식초 제조에서, 초기 산도를 1%로 조절하여, 발효 온도 30°C, 발효 시간

7일, 교반 속도 200 rpm에서 발효 시, 최종 초산 농도 4.0~5.1%의 식초를 완성하였다. Park *et al*(1999)은 양파 식초 제조 시, 발효한 양파 착즙액의 ethanol 함량 4%, 초기 산도 2%, 발효 온도 30°C에서 20일 동안 발효 시에 총산도 6.7% 제품을 얻었다. 본 연구에서는 발효한 산딸기-해당화액으로 ethanol 함량 6%, 초기 산도 1.2%, 발효 온도 30°C에서 12일 동안 acetic acid 발효하였으므로, 대체로 다른 연구자들의 발효 조건(초기 산도, 균 배양 온도, agitation speed, 배양 기간)과 유사한 실험 조건이었다.

식초 발효에 사용한 초기 ethanol 농도는 연구자들에 따라서 다소 차이가 있다. Seo *et al*(2001)은 acetic acid 발효에서 주된 기질인 ethanol과 미량 성분이 부족하게 되면 acetic acid 발효의 억제 또는 정지 현상을 보고하였다. 양파 식초의 제조에서는 최적 ethanol 농도는 4~6%였으며, 이 농도 이상의 에탄올 농도에서는 초산 생성이 저해되었다(Park *et al* 1999). 참다래 식초 제조에서는, 초기 ethanol 농도 6%, 초기 산도 1%에서 7일 동안 발효 시 총산이 가장 높았으며(Woo *et al* 2007), 감귤 식초 제조 시에는 초기 ethanol 농도 6%, 초기 산도 1%에서 16일 동안 발효 시 산도 5.8~6.2%의 감귤 식초를 제조하였으나, ethanol 잔류량이 2.5%를 상회하는 문제점이 발견되었다(Kim & Choi 2005). 본 연구의 결과(Fig. 2와 Fig. 3)에서는 기질로 사용된 ethanol의 농도는 발효 2~4일 이내에 급격하게 농도가 감소하고, 초산 농도는 초산 발효 후 10일 이후에 증가하므로, 기질인 ethanol을 fed-batch 형식으로 발효 도중에 추가로 공급하거나, 종초의 첨가량을 증가시켜 acetic acid 발효의 진행을 가속화시키는 방법, 또는 발효 초산균의 교체에 의한 초산 발효수율 향상이 가능할 것으로 판단된다.

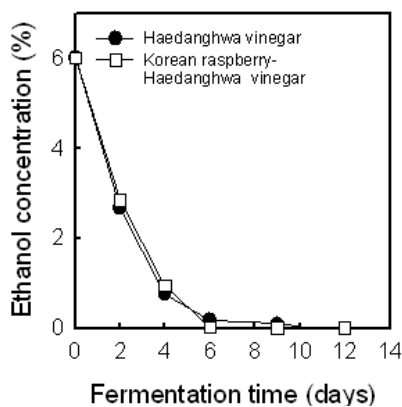


Fig. 2. Changes in ethanol concentration during fermentation at 30°C for 12 days.

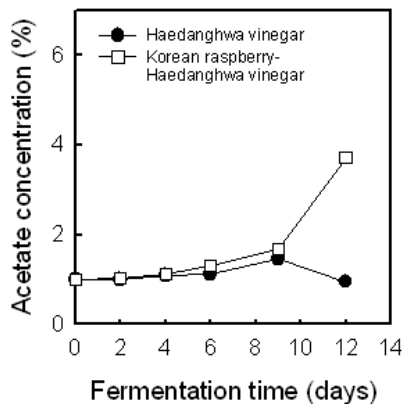


Fig. 3. Changes in acetic acid concentration during fermentation at 30°C for 12 days.

### 3. 숙성 후 발효 식초의 성분 분석

Acetic acid 발효 12일후의 식초를 분석 시에, 해당화 식초와 산딸기-해당화 식초의 특성은 다음과 같다(Table 3). 해당화 식초보다는 산딸기-해당화 식초에서 total phenolic 화합물량, 색의 강도, hydroxycinnamate 등에서 높은 수치를 보였다(Table 3). 발효 음료의 색상은 발효에 사용한 술에 포함된 성분들이 절대적으로 최종 제품에 반영되는 특성이 있는데, 안토시아닌 함량을 반영하는 갈색도( $A_{520}$ )과, 색의 강도( $A_{420} + A_{520}$ ), 오렌지색의 경향성을 보여주는 명도( $A_{420}/A_{520}$ ) 등의 정보를 알 수 있다(Kim SK 1996). 특정 파장(280 nm)의 흡광도 값은 total phenolic 화합물량을, 320 nm 값은 hydroxycinnamate의 농도와 밀접한 관계가 있다. Phenolic 성분은 non-flavonoids와 flavonoids으로 구분되며, flavonoid 성분은 flavonols, catechins, anthocyanins, leucoanthocyanins 등으로 구성되어 있으며, 발효 음료의 색, 맛, 향, 입안에서의 촉감,

**Table 3. Color of Haedanghwa vinegar and Korean raspberry-Haedanghwa vinegar after fermentation at 30°C for 12 days**

Absorbances	Haedanghwa vinegar	Korean raspberry-Haedanghwa vinegar
A <sub>280</sub>	12.50	67.30
A <sub>420</sub>	0.86	1.51
A <sub>520</sub>	0.27	0.30
A <sub>320</sub>	3.94	11.60
Color intensity	1.13	1.81
Shade	3.13	5.03

그리고 향균성 등의 특징을 부여한다(Hwang & Ahn 1975, Sarneckis *et al* 2006).

#### 4. 아미노산 함량 변화

유기산, 향기 성분 등과 더불어, 아미노산 조성은 식초의 관능적인 맛과 품질에 영향을 준다. 아미노산은 사용 원료가 분해되어 생성되거나, 미생물의 발효에 의하여 생합성되거나, 또는 원료 자체의 아미노산 성분이 최종 제품에 반영될 수 있다(Cho & Rhee 1979). 해당화 당즙액의 주요 아미노산은 arginine, glutamine, leucine인 반면에 발효 초기의 해당화-산딸기 혼합액에서 주요 아미노산은 alanine, serine, tyrosine의 순으로 나타났다(data not shown). 해당화 식초에는 leucine, arginine, glutamic acid, phosphoserine, carnosine 등이 주성분이었다. 산딸기-해당화 식초에서는 leucine, lysine, phenylalanine, alanine, glutamic acid, arginine 등이 주요 성분으로 분석되었다(Table 4). 산딸기-해당화 식초에서는 단맛과 관련된 alanine, glycine, serine, threonine 등의 아미노산과 leucine, phenylalanine, valine 등의 쓴맛을 부여하는 아미노산도 높은 수준으로 함유되어 산딸기-해당화 식초에서는 복잡한 맛을 보여주었다(Cho & Rhee 1979).

한편, 산딸기-해당화 식초에서  $\gamma$ -amino-n-butyric acid(GABA) 함량이 해당화 식초와 비교 시 10배 정도 높게 나타났다. GABA는 비단백태 아미노산으로 동물의 중추신경계의 주된 억제성 신경 전달 물질로서, 뇌세포의 대사 기능 향진, 혈압 강하 및 통증 완화 등에도 효능이 있다(Jeong YJ 2009). GABA의 함량은 식물에서는 낮은 수준으로 포함되어 있으나, 발효차 속에 포함된 GABA 성분은 인체 내에서 항고혈압성 효능을 있음이 입증되었으나(Oh & Oh 2003), 해당화나 산딸기의 원료 물질과 초산균 발효액 속에 포함된 GABA 성분에 대한 연구 결과는 전무한 실정이다. 최근의 연구 결과에 의하면, 조미료 성분인 mono sodium glutamate(MSG)를

**Table 4. Changes in free amino acids and related compounds (mg/100 g of vinegar) in Haedanghwa vinegar and Korean raspberry-Haedanghwa vinegar after fermentation at 30°C for 12 days**

Amino acid	Haedanghwa vinegar	Korean raspberry-Haedanghwa vinegar
Isoleucine	0.86	6.44
Leucine	2.63	22.70
Lysine	1.72	16.29
Methionine	0.45	5.92
Cystine	0.03	4.26
Phenylalanine	1.81	13.48
Tyrosine	1.00	8.94
Ammonia	4.62	19.65
Threonine	0.71	6.35
Valine	1.72	7.75
Arginine	3.69	20.07
Histidine	0.46	4.15
Alanine	1.27	19.50
Aspartic acid	0.49	10.19
Glutamic acid	1.85	20.44
Glycine	0.89	8.09
Proline	0.29	2.54
Serine	0.64	7.16
Phosphoserine	4.09	12.39
$\alpha$ -Amino adipic acid	0.08	N.D.
Sarcosine	0.28	1.09
$\alpha$ -Amino-n-butyric acid	0.06	0.07
Cystathionine	0.12	0.18
$\beta$ -Alanine	0.03	2.67
$\beta$ -Amino-isobutyric acid	N.D. <sup>1)</sup>	1.87
$\gamma$ -Amino-n-butyric acid	0.12	13.40
Ethanolamine	0.02	6.93
Hydroxy lysine	0.09	0.33
Ornithine	0.02	1.84
1-Methyl histidine	N.D.	N.D.
3-Methyl histidine	N.D.	0.39
Carnosine	4.83	12.74
Hydroxy proline	0.14	0.33
Anserine	0.98	3.89
Urea	N.D.	2.65
Citrulline	0.02	0.30
Total amino acid	37.17	271.68

<sup>1)</sup> N.D. : Not detected.

원료로 이용한 유산균 발효 시 GABA로 생전환되어(Kang MS 2002), 일부 미생물은 GABA 생성능이 있는 것으로 알려져 있다. 현미 식초의 경우, 필수아미노산인 threonine, valine, methionine, isoleucine, leucine, phenylalanine, lysine의 7종이 풍부하게 함유되어 있으며, 특히 GABA의 함량이 높게 나타났다(Jeong YJ 2009).

전반적으로, 해당화 식초는 산딸기-해당화 식초와 비교 시, 아미노산 함량이 매우 낮게 나타났다. 이는 발효에 사용된 해당화에서 단백질과 아미노산이 결핍되어 있어서 발효를 통하여 최종 산물에 반영된 결과로 여겨진다. 따라서, 아미노산 함량을 고려할 때, 해당화를 이용한 식초를 제조 시에는 아미노산이 풍부한 다른 소재와 함께 혼합하여 사용하여야 할 것으로 생각된다.

### 5. 관능 특성

15명의 관능검사원을 통하여 검사한 결과, Table 5와 같이 해당화 첨가는 산딸기 발효 식초의 색상, 향, 맛에 대한 유의적인 차이는 없는 것으로 나타났다. 아마도 관능검사에 참여한 여학생들이 식초의 강한 신맛에 대한 선호도가 낮을 것으로 예상되며, 이러한 경향이 식초의 관능 평가에도 반영되었을 것으로 생각된다. 딸기 발효주의 경우에는 완성된 발효주에 복분자 과즙 등을 첨가함으로써 관능 평가 결과가 유의적으로 개선되는 결과를 보고하였다(Shin *et al* 2009). 따라서, 산딸기-해당화 식초 제품의 개발을 위해서는 acetic acid 발효 후에 소비자들이 선호하는 향이나 감미료를 첨가하여 맛을 조절한 제품 개발이 필요한 것으로 나타났다.

### 요약 및 결론

본 연구는 해당화를 단독 또는 산딸기와 혼합하여 ethanol 발효하고 이를 원료로 acetic acid 발효한 후 생성된 식초의 이화학적 특성을 분석하였다. 구체적으로, 해당화 단독 발효주에서는 당도 17.6°Brix, pH 2.9, ethanol 농도 6.2%였으며,

산딸기-해당화 복합 발효주에서는 당도 7.0°Brix, pH 3.4, ethanol 농도 11.4%였다. 두 가지의 발효주를 ethanol 농도 6%로 조절하고 acetic acid를 1% 농도로 첨가한 후 acetic acid 발효를 시작하였다. 해당화 식초는 12일 후 pH가 2.8에서 2.4로 감소하고, 산딸기-해당화 식초에서는 pH 3.2였다. Ethanol 농도는 두 그룹에서 발효 12일째에는 거의 소모되었으며, acetic acid의 경우 발효 9일까지는 변화가 미비하다가 12일에서 증가하여, 산딸기-해당화 식초에서는 3.7%의 acetic acid 농도를 보였다. 해당화 단독 발효주와 비교 시, 산딸기-해당화 식초에서 total phenolic 화합물이 높게 평가되었다. 해당화 식초와 산딸기-해당화 식초 양쪽에서 leucine, arginine, glutamic acid가 주요 아미노산으로 확인되었고, 산딸기-해당화 식초에서 GABA 함량이 특이적으로 높게 나타났다.

### 문헌

- Albright SC, Winston WL, Zappe C (1999) Data analysis and decision making with Microsoft Excel. Pacific Grove, Calif. Brooks/Cole Publishing Co. California, USA.
- Cho Y, Rhee HS (1979) A study on flavorful taste components in kimchi-on free amino acids. *Korean J Food Sci Technol* 11: 26-31.
- Choi SY (2009) The method for making wild strawberry wine. *Korean patent (unexamined)* 2009-0076201.
- Han WC, Ji SH, Surh JH, Kim MH, Lee JC, Kim SH, Jang KH (2010) Effect of supplementation of *Rubus crataegi-folius* on fermentation characteristics of *Rosa rugosa* wine. *J East Asian Dietary Life* 20: 321-327.
- Hashidoko Y, Itoh E, Yakota K, Yoshida T, Tahara S (2002) Characterization of five phyllosphere bacteria isolated from *Rosa rugosa* leaves, and their phenotypic and of metabolic properties. *Biosci Biotechnol Biochem* 66: 2474-2478.
- Hwang IK, Ahn SY (1975) Studies on the anthocyanins in wild vines (*Vitis amurensis* Ruprecht) (II) - Identification of anthocyanins in wild vines. *J Korean Soc Appl Biol Chem* 18: 188-193.
- Jeong YJ (2009) Current trends and future prospects in the Korean vinegar industry. *Food Sci Ind* 42: 52-59.
- Jeong YJ, Shin SR, Kang MJ, Seo CH, Won CY, Kim KS (1996) Preparation and quality evaluation of the quick fermented persimmon vinegar using deteriorated sweet persimmon. *J East Asian Dietary Life* 6: 221-227.
- Kang MS (2002) GABA production by *Lactobacillus sakei* isolated from kimchi. *Proc Symp Kor Soc Microbiol Biotechnol*. p. 176.

**Table 5. Sensory component of Haedanghwa vinegar and Korean raspberry-Haedanghwa vinegar after fermentation at 30°C for 12 days**

Sensory score	Haedanghwa vinegar	Korean raspberry-Haedanghwa vinegar
Taste	3.0±1.5 <sup>1)</sup>	2.8±1.9
Color	4.1±1.9	3.2±1.7
Aroma	1.9±1.1	2.1±1.5

<sup>1)</sup> Mean±S.D. without the letter are not significantly different ( $p < 0.05$ ).

- Keum JH (1999) Studies on garlic and pumpkin vinegar. *Korean J Food & Nutr* 12: 518-522.
- Kim ML, Choi KH (2005) Sensory characteristics of citrus vinegar fermented by *Gluconoacetobacter hansenii* CV1. *Korean J Food Cookery Sci* 21: 263-269.
- Kim SK (1996) Deacidification of new wild grape wine. *Korean J Food Nutr* 9: 265-270.
- Kim SN, Kim SH, Lee SH, Choi YJ, Lee BG, Jang IS (2007) Skin external composition containing Korean medicinal flower extracts. *Korean Patent (unexamined)* 2007-32520.
- Ko YJ, Jeong DY, Lee JO, Park MH, Kim EJ, Kim JW, Kim YS, Ryu CH (2007) The establishment of optimum fermentation conditions for *Prunus mume* vinegar and its quality evaluation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 36: 361-365.
- Kong YJ, Hong KP, Kwon HJ, Hong JK (2003) Manufacturing method for tea and beverage using *Rosa rugosa* Thunberg. *Korean Patent* 414393.
- Lee GD, Kim SK, Lee JM (2003a) Optimization of the acetic acid fermentation condition for preparation of strawberry vinegar. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 812-817.
- Lee GD, Kwon SH, Lee MH, Kim SH, Kwon JH (2002) Monitoring on alcohol and acetic acid fermentation properties of muskmelon. *Korean J Food Sci Technol* 34: 30-36.
- Lee HJ, Ahn JW, Lee BJ, Moon SG, Seo YW (2004) Antioxidant activity of *Rosa rugosa*. *Korean J Biotechnol Bioeng* 19: 67-71.
- Lee JM, Kim SK, Lee GD (2003b) Monitoring on alcohol fermentation characteristics of strawberry. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 679-683.
- Lee YJ, Seo HJ (2008) Fragrance composition reproducing the fragrance of *Rosa rugosa* Thunb. var. *rugosa*. *Korean patent (unexamined)* 2008-0103741.
- National Rural Living Science Institute (2001) Food composition table. 6th ed. Rural Development Administration, Republic of Korea.
- Oh SH, Oh CH (2003) Brown rice extracts with enhanced levels of GABA stimulate immune cells. *Food Sci Biotechnol* 12: 248-252.
- Park YK, Jung ST, Kang SG, Park IB, Cheun KS, Kang SK (1999) Production of a vinegar from onion. *Kor J Appl Microbiol Biotechnol* 27: 75-79.
- Sarneckis C, Dambergs RG, Jones P, Mercurio M, Herderich MJ, Smith P (2006) Quantification of condensed tannins by precipitation with methyl cellulose: Development and validation of an optimized tool for grape and wine analysis. *Aust J Grape and Wine Res* 12: 39-49.
- Seo JH, Lee GD, Jeong YJ (2001) Optimization of the vinegar fermentation using concentrated apple juice. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 30: 460-465.
- Shin DH, Kim YS, Choi HS, Jeong EJ (2009) Process for preparing wine using strawberry. *Korean patent* 897188.
- Woo SM, Kim OM, Choi IW, Kim YS, Choi HD, Jeong YJ (2007) Condition of acetic acid fermentation and effect of oligosaccharide addition on kiwi vinegar. *Korean J Food Preserv* 14: 100-104.

---

접 수: 2010년 7월 6일  
 최종수정: 2010년 8월 6일  
 채 택: 2010년 8월 21일