

전통식초의 발효방식이 이화학적 특성에 미치는 연구

김경찬¹, 정경순¹, 손은심², 정철^{1*}
¹서울벤처대학원대학교, ²(주)요헤벳

Research on the effect of fermentation method of traditional vinegar on physicochemical properties

Kyoung-Chan Kim¹, Kyung-Sun Jung¹, Eun-Shim Son², Chul Cheong^{1*}

¹Dept. of Convergence Industry, Seoul Venture University

²Jochebed Co., Ltd.

요약 본 연구는 2022년 4월부터 2022년 10월까지 고정화발효와 표면발효 방식을 적용하여 현미 식초의 품질을 비교하고자 하였다. 현미식초의 총산도는 고정화발효에서 높게 나타났으며, 유기산 중에서 lactic acid, acetic acid는 고정화발효에서 높게 나타났다. 20종의 향기성분 중에서 ethyl acetate, ethyl palmitate, ethyl alcohol, acetic acid, isovaleric acid, ethyl caprate, ethyl caprylate는 고정화발효에서 더 높게 나타났다. 19종의 아미노산 중에서 aspartic acid, threonine, glutamic acid, tyrosine, phenylalanine, arginine는 고정화발효에서 더 높은 농도로 검출되었다. 특히 쓴맛을 주는 phenylalanine는 고정화발효에서 더 많은 비율이 나타났으며, alanine(단맛), histidine(짠맛, 신맛), threonine(단맛)는 표면발효에서 더 많은 비율로 나타났다. 항산화 측정 결과 총폴리페놀, ABTS, DPPH 모두 고정화발효가 표면발효에 비해서 높게 나타났고, 관능검사 결과 색 선호도, 신맛 선호도, 향 선호도, 종합 선호도 모두 고정화발효에서 유의미한 차이는 없지만 다소 높게 나타났다. 종합적으로 보면 고정화발효가 표면발효보다 총산도, 유기산 함량, 항산화 활성 측면에서 우수한 식초를 생산한다는 것을 보여주며, 관능 평가에서도 다소 높은 선호도를 보여 주었다.

Abstract The purpose of this study was to compare the quality of brown rice vinegar produced between April 2022 and October 2022 using fixed and surface fermentation methods. Total acidity was higher after fixed fermentation than surface fermentation, and this was reflected by higher lactic and acetic acid levels. Of the 20 aroma components detected, ethyl acetate, ethyl palmitate, ethyl alcohol, acetic acid, isovaleric acid, ethyl caprate, and ethyl caprylate levels were higher after fixed fermentation. Similarly, of 19 amino acids detected, aspartic acid, threonine, glutamic acid, tyrosine, phenylalanine, and arginine were present at higher concentrations after fixed fermentation. In particular, phenylalanine, which imparts a bitter taste, was present at higher levels after fixed fermentation, while alanine and threonine, which both impart sweetness, and histidine, which has a salty, sour taste, were present at higher levels after surface fermentation. Finally, total polyphenol, ABTS, and DPPH levels were higher after fixed fermentation. Sensory testing and color, sourness, aroma, and overall preferences favored fixed fermentation. Overall, the study shows that fixed fermentation is superior to surface fermentation in terms of total vinegar acidity, organic acid content, and antioxidant activity and sensory evaluation results.

Keywords : Traditional Vinegar, Organic Acids, Total Acidity Content, Fixed Fermentation, Surface Fermentation

*Corresponding Author : Chul Cheong(Seoul Venture Univ.)

email: chulcheong@hotmail.com

Received May 10, 2024

Revised June 26, 2024

Accepted August 2, 2024

Published August 31, 2024

1. 서론

식초는 초산을 3~4% 함유하고 기타 휘발성 및 비휘발성의 유기산, 아미노산, 당, 알코올, 에스테르 등이 있어서 독특한 신맛과 향미가 있는 발효 조미료이다. 그러한 이유로 여러 나라에서 유사한 형태의 기초 산미료로, 방부제로, 식품의 보존 및 저장기간 동안 산패로 인한 품질 저하를 막기 위한 항산화제로, 세포 산화를 억제하는 의약품으로 사용되어왔다[1]. 또한 짠맛, 단맛 등의 음식 맛을 부드럽게 하고 특유의 향미를 더해 줄 뿐만 아니라, 생선의 비린내를 감소시키고 육류를 연하게 하는 등 조리에도 다양하게 이용되고 있으며, 식초의 산미와 다양한 풍미 성분은 소스, 마요네즈, 드레싱, 케찹의 원료, 향미제로도 이용되고 있다[2]. 서양의 식초는 주로 과실을 원료로 발효된 술을 원료로 사용하는 반면에 동양에서는 곡류 등과 누룩의 발효산물인 곡주로부터 식초를 제조하였다. 최근에는 과일, 곡류, 감자 등 다양한 소재로부터 발효된 술 또는 주정 등을 원료로 하여 초산 발효시킨 다양한 식초들이 있다. 식초는 발효과정 중 초산균의 작용으로 생성되는 초산이 총산 함량을 좌우하여 품질판정의 지표로 이용되며, 이외에 다양한 유기산이 함께 함유되어 식초의 산미를 형성한다[3]. 또한 다양한 농산물을 이용하여 식초를 얻고자 하는 연구들이 많이 이루어져 왔으며 원료에 따른 초산발효 최적조건들이 다르게 나타난다[4]. 즉 당 함량이 높은 원료인 과일, 곡물의 경우에는 온도는 25°C-30°C, pH는 5.0-6.0, 에탄올 농도는 4%-6%이지만, 당 함량이 낮은 경우 아세트산균의 성장과 활동에 불리하여 식초제조가 어렵다. Kang 등[5]은 시판되는 식초를 사용하여 *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* 등의 식품 유해 세균에 대한 생육억제 효과를 보고하였으며, Kim 등[6]은 충치 유발균인 *Streptococcus mutans*에 대한 식초의 억제 활성을 보고하였다. 조미료로서의 식초는 대부분 합성식초 중심이었으나 건강한 삶을 위한 사회적인 관심의 증가와 함께 전통적인 방법으로 발효과정을 통하여 생산하는 식초에 대한 수요가 지속적으로 증가하고 있다[7]. 이는 과일, 곡류 등을 이용하여 전통 발효방식으로 생산한 식초는 초산뿐만 아니라 유기산, 아미노산 등의 기능성 성분이 풍부하여 피로해소, 성인병, 소화촉진, 변비 예방 등의 기능을 나타내는 것으로 보고되었기[8] 때문이다. 또한 식초는 또한 미네랄과 비타민의 흡수를 도와주며 부신피질호르몬의 생성과 간의 해독 작용을 도와준다는 것으로 널리 알려져 있다[7].

식초제조 시 원료와 제조방법 등 여러 가지 요소에 따라 식초의 특성이 달라진다. 특히 제조방법이 영향을 많이 주며 일반적으로 표면발효법, 속양법 및 심부발효법 등으로 구분된다. 전 세계적으로 고품질의 식초는 대부분 장시간의 초산발효를 표면발효법을 통해 제조한다. 표면발효법(表面醱酵法 surface fermentation)은 술덧 표면에서 초산균의 자연적인 번식으로 초산균이 항상 공기와 접촉되어 술덧 표면의 용존 산소를 잘 이용할 수 있는 방법이다. 이러한 공법은 동서양에서 사용되어 왔던 고전적인 초산발효공법으로 우리나라(미초)를 비롯하여 중국(미초), 일본(혹초) 및 이탈리아(발사믹식초) 등지에서 이 공법을 주로 이용한다. 그러나 이 방법은 투자비가 적게 들고 품질이 우수한 식초를 제조하는 장점은 있으나 초산발효 공정이 오래 걸리고 공정상 잡균의 오염에 노출되는 문제점과 수율저하의 문제도 안고 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 이미 산업적으로는 단기간에 식초제조가 가능한 심부발효법이 대중화되어 있다[9]. 심부발효법(submerged fermentation method)은 알코올을 식초 발효기에 채운 후 미세한 공기를 지속적으로 불어넣어 초산발효를 3일 이내의 단시간에 종료하는 방식이다. 그러나 이 방법은 대규모 식초제조에 적합하고 또한 고품질의 식초제조에는 한계를 갖고 있다. 고품질 식초는 유기산이 풍부하고 이미 이취가 없으며 원료의 특징이 잘 나타나야 한다. 또한 현대 소비자 기호도에 맞는 향미가 우수한 식초를 의미한다. 따라서 표면발효법과 심부발효법의 장점을 유지[10]하면서 단점을 보완할 수 있는 새로운 방법으로 고정화발효법을 새로 국내에 도입하여 고품질의 식초를 제조하고자 하는 연구는 의미가 있다 하겠다. Malle과 Schmickl[11]의 연구에서 고정화발효방식을 통하여 초산발효를 진행할 때 고정화물체에 초산균이 붙은 상태로 있어 발효가 신속히 이루어지며, 이때 고정화물체 제올라이트를 사용하는데, 이는 초산균을 고정시키는데 적합하며 음전하를 띠고 있어 혼탁 물질인 단백질, 중금속 및 화학물질 등을 제거하므로 이미 이취를 줄이는데 많은 도움을 준다고 한다[7]. 본 연구에서는 특히 소규모 식초제조에 적합한 고정화발효법과 표면발효법에 따른 현미식초의 이화학적 특성을 분석비교하고 현장 실무에 활용될 수 있는 기초자료를 확보하는데 그 목적을 두고 있다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

현미식초를 제조하기 위해 현미주는 용인 현미와 누룩(송화곡자)을 이용해서 알코올 발효 3주, 숙성 4주 기간을 거쳐 완성한 현미주(14%)를 사용하였다. 종초는 아세트박터 파스퇴리아누스(*A. pasteurianus*)를 접종하여 초산발효를 진행 중인 식초(총산도 3%)를 사용하였다 [12]. Table 1은 현미약주의 이화학적 특성과 유기산 함량, 항산화 활성에 대해서 나타내었다.

Table 1. Physicochemical properties of brown rice yakju

Division	Brown rice Yakju	
pH	3.8	
Total acidity(%)	0.47	
Alcohol content(%)	8.01	
Organic acid	Citric acid	10.83
	Malic acid	5.82
	Succinic acid	0.00
	Latic acid	13062.78
	Acetic acid	3238.42
Antioxidant	ABTS+(%)	99.95
	DPPH(%)	30.56
	Total polyphenols (mg/100ml)	294.50

2.2 발효 방법

표면발효는 8L 유리병(Fig. 1)에 시료 5.5 L를 넣고 면보로 덮은 후 고무줄로 고정하고 외부온도 28℃로 맞추고, 초막은 3~5일에 한 번씩 초막이 깨질 정도로 흔들어 주었다.



Fig 1. Surface fermentation (left) and fixed fermenter (right)

고정화 발효를 위해 제올라이트를 깨끗한 물로 세척한 후, 제올라이트를 산성화시키기 위해 식초(총산도 5%) 2 L에 알코올(40%) 100 mL를 넣어 3시간 잠기게

둔다. 체에 걸러 액을 충분히 제거 한 후 고정화발효기(Fig. 1) 윗부분 투명 통에 넣는다. 8% 원주 5 L와 증추 500 mL를 밑 통에 넣고 3시간 순환시킨다. 알코올이 0.2% 미만이 될 때까지 3시간 간격으로 15분씩 순환시킨다(약 10일 정도 걸림). 고정화 발효가 끝나면 밑 통의 식초를 제거하고, 각 시료를 밑 통에 넣어 3시간 순환한 후 알코올이 0.2% 미만이 될 때까지 3시간 간격으로 15분씩 순환시킨다[13].

2.3 총산도

총산도는 검체 10 mL를 취하고, 이에 끓여서 식힌 물을 가하여 100 mL로 하고, 그 20 mL를 페놀프탈레인시액을 지시약으로 하여 0.1 NaOH 로 중화 적정하였다.

$$\text{Total acidity (w/v\%)} = \frac{0.006 \times V \times f \times D}{s} \times 100$$

0.1 N NaOH 1 mL = 0.006 g CH₃COOH
 V: 0.1 mol/L consumption of NaOH (mL)
 f: 0.1 mol/L factor of NaOH
 D: Dilution factor
 S: Sample volume (mL)

2.4 유기산

시료는 HPLC (High Performance Liquid Chromatography) 조건에서 정량하였다. 분석기기로는 Agilent 1100 series (Agilent, Palo Alto, CA, USA)를 검출기로는 UV detector @210 nm를 사용하였으며, column은 Aminex HPX-87H /300x7.8 mm을 사용하여 분석하였다. 분석조건으로 이동상으로 0.008N Sulfuric acid를 사용하였으며, 유속 1 mL/min에서 column의 온도를 35℃에서 유지하였고, 분석 시간 25분으로 설정하여 정량하였다.

2.5 향기성분 분석

GC/ MS (Agilent 7890A gas chromatography coupled with 5975C mass selective detector, Agilent Co., Palo Alto, Ca, USA)로 정성 분석하였다. 분석을 위한 column은 Stabilwax®-DA (30 m length×0.25 mm i.d.×0.25 μm film thickness: Restek, Bellefonte, PA, USA)를 사용하였다. 오븐 온도는 40℃에서 5분간 유지한 후 200℃까지 4℃/min의 속도로 승온하여 5분간 유지시켰다. Injector 온도는 250℃로 분석하였으며, carrier gas는 helium을 이용하여 유속을 2 mL/min으로 유지하였다. MSD (Agilent 5975C) 조건은 capillary

direct interface 온도 250°C, ion source 온도 230°C, EI ionization voltage 70 eV, mass range 40~550 a.m.u 그리고 scan rate 2.2 scans/s였다.

추출은 60°C에서 20분 동안 교반하면서 평형 시킨 후 20분 동안 100 μm polydimethyl siloxane fiber에 포집하여 GC에 주입하였다[1].

2.6 아미노산 분석

유리 질소화합물은 아미노산 자동분석기 (L-8900, Hitachi Co., Tokyo, Japan)를 사용하였다. 시료 5 mL에 5% trichloroacetic acid (Junsei Chemical Co., Ltd, Japan) 5 mL를 첨가한 후 원심분리(4°C, 12,000×g, 15 min)하였다. 상등액을 회수한 다음 여과 (0.2 μm, Millipore Co., Cork, Ireland)한 것을 분석하였으며, 분석조건은 제조사의 매뉴얼을 따랐다 (Hitachi high-Technologies corporation(2014) L-8900 Amino Acid Analyzer).

2.7 향산화

DPPH 라디칼 소거능

Jeong 등[4]의 방법에 따라 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) 라디칼 소거 활성을 평가하였다. 시료 0.5mL 에 0.2mM DPPH 용액 2mL를 혼합하고 실온에서 30분간 방치시킨 후 517nm에서 흡광도를 측정하였으며, 시료 첨가군과 비첨가군의 흡광도 차이를 아래와 같이 계산하여 백분율로 나타내었다[4].

$$\text{DPPH radical scavenging activity(\%)} = \frac{(1 - \text{absorbance of sample added group})}{\text{absorbance of sample non-added group}} \times 100$$

ABTS 라디칼 소거능

ABTS(2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt) 라디칼 소거활성을 이용한 향산화력 측정은 시료 20 μl에 ABTS 양이온 (ABTS+) 용액 980 μl를 가하여 실온에서 6분간 방치한 후 734 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 시료 첨가군과 비첨가군의 흡광도 차이를 아래와 같이 계산하여 백분율로 나타내었다[4].

$$\text{ABTS+ radical scavenging activity(\%)} = \frac{(1 - \text{absorbance of sample added group})}{\text{absorbance of sample non-added group}} \times 100$$

총 폴리페놀

시료는 증류수 10 mL를 넣은 시험관에 0.1 mL, 0.5 mL를 각각 넣고, 부피를 일정하게 하기 위해 시료 0.1 mL 넣은 시험관에는 0.9 mL를 0.5 mL 넣은 시험관에는 0.5 mL의 증류수를 넣은 후 각 시험관에 2N Folin-Ciocalteu 시약을 1 mL씩 넣은 후 실온에서 3분간 방치, 각 시험관에 10% 탄산나트륨 1 mL씩을 넣고 암소에서 1시간 방치한 후 760 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선은 탄닌산 용액으로 이용하고[4], 시료의 폴리페놀함량을 계산하였습니다.

2.8 관능검사

식초발효방법(표면발효와 고정화발효)에 따라 달리 준비한 현미식초 2종의 기호도를 확인하기 위해 관능평가를 실시하였다. 관능평가는 참여 연구원 및 서울벤처대학원대학교 발효식품·양조학과 석사, 박사과정의 학생으로 양조 전문패널 10명이 참여하였고, 검사에 관하여 충분히 사전 숙지를 시켰다. 관능평가 기준은 시각적 평가, 후각적 평가, 미각적 평가, 종합 평가 항목으로 5점 척도법(매우 좋다 : 5점, 좋다 : 4점, 보통이다 : 3점, 좋지 않다 : 2점, 매우 좋지 않다 : 1점)에 의해 실시하였으며, 평가점수를 합산하여 점수가 높을수록 기호도가 높은 것으로 판단하였다.

2.9 자료 분석

수집된 자료는 SPSS 프로그램(SPSS Inc. ver. 25.0)을 이용하여 각 실험군의 평균과 표준편차를 구하고, 각 군들 간의 유의차 검증은 t-test와 시료간의 차이 검증은 일원 배치 분산 분석(ANOVA)을 사용하였으며 Duncan's multiple range test에 따라 p<.05 수준에서 유의성을 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 발효방식에 따른 현미식초의 이화학 분석

현미주의 고정화발효와 표면발효의 발효기간에 따른 총산도 함량변화는 다음과 같다(Fig. 2). 현미주의 원주 총산도 함량은 0.47%인데 표면발효의 경우 발효 3일째 1.38%의 총산도 함량을 보인 반면 고정화발효는 1.8%로 고정화발효가 더 높은 총산도 함량을 보여주었다. 발효기간에 따라 표면발효는 급격한 증가를 보였으며 발효

33일째 총산도 함량은 5.7%로 나타났으며 고정화발효는 발효 12일째 6.6%로 나타났으며 그 이후 일정한 것으로 나타났다. 고정화발효와 표면발효를 비교했을 때 총산도의 함량은 고정화발효의 경우가 높은 것으로 나타났다.

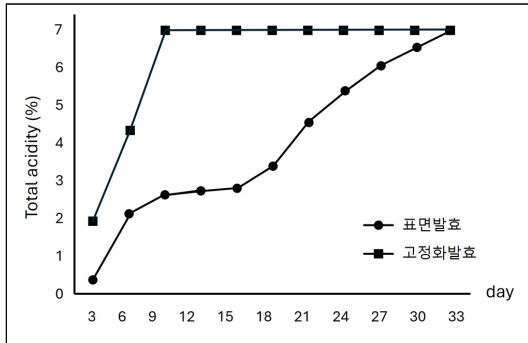


Fig. 2. Changes in total acidity due to surface fermentation and fixed fermentation

3.2 발효방식에 따른 현미식초의 유기산

현미로 만든 원주의 유기산은 citric acid 10.83±0.18 ppm, malic acid 5.82±2.60 ppm, lactic acid 13062.78±905.65 ppm, acetic acid 3238.42±243.69 ppm로 측정되었으며 초산발효 끝난 직후 현미 표면발효와 고정화발효의 유기산은 citric acid, lactic acid, acetic acid로 측정되었다(Table 1, Table 2).

현미 표면발효와 고정화발효의 유기산을 비교해보면 citric acid의 경우 각각 15.18±0.28 ppm, 133.11±0.89 ppm로 현미 고정화발효가 높게 나타났으며($p < .001$), malic acid는 원주에서는 생성되었으나 발효 후에는 생성되지 않은 것으로 나타났다. Lactic acid는 각각 808.48±285.07 ppm, 4176.77±336.62 ppm로 고정화발효가 높게 나타났고, acetic acid도 표면발효(37243.41±157.32 ppm)보다 고정화발효(43815±489.01 ppm)

에서 높게 나타났다($p < .001$). 식초의 유기산 종류와 함량은 원료는 물론 미생물의 종류나 발효기법 등에 따라 변화되므로 발효공정이 매우 중요한 영향 요인이라 할 수 있다[14]. Jeong 등[15]의 정치발효에 따른 현미식초의 유기산 함량은 발효가 진행됨에 따라 malic acid 및 citric acid는 검출되지 않았는데 본 연구결과에서도 표면발효와 고정발효에서도 malic acid는 검출되지 않았다. 곡물식초에서 나타나는 lactic acid는 곡류식초 제조 시 발효초기단계에서 젖산균이 생육하여 lactic acid를 생성하는 것으로 추정되며[15], 맥아식초와 쌀식초에는 다른 유기산에 비해 lactic acid의 함량이 높다고 보고되었다[16]. 특히 곡류식초에서 lactic acid의 함량이 높으면 균냄새의 원인이 되기도 하는 것으로 알려져 있다[16].

3.3 발효방식에 따른 현미식초의 향기성분

현미의 초산발효 후의 표면발효와 고정화발효의 향기성분을 비교한 결과는 다음과 같다(Table 3). 에스테르류를 비교해보면 ethyl acetate, vinyl acetate, isobutyl acetate, isoamyl acetate, ethyl lactate, ethyl phenylacetate, diethyl succinate, phenethyl acetate는 현미 표면발효가 고정화발효보다 높은 수준으로 나타났으며, ethyl palmitate는 현미 고정화발효가 표면발효보다 높게 나타났다($p < .001$). 총 에스테르류의 경우 현미 고정화발효(24.04±0.16 ppm)가 표면발효(23.68±0.11 ppm)보다 높은 수준으로 나타났다($p < .05$).

고급알코올의 경우 phenylethyl alcohol ($p < .001$)는 현미 표면발효가 현미 고정화발효보다 높은 수준으로 나타났으며, isoamyl alcohol과 isobutanol은 표면발효와 고정화발효 간에 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다. Ethyl alcohol($p < .001$)의 경우 현미 표면발효보다 고정화발효가 높은 수준으로 나타났다. 총 고급알코올의 경우 현미 표면발효(13.10±0.05 ppm)가 고정화발효

Table 2. Comparison of organic acids according to surface fermentation and fixed fermentation (unit: ppm)

Division	Won-ju(raw makgeolli)	Surface fermentation	Fixed fermentation	t	p
Citric acid	10.83±0.18	15.18±0.28 ¹⁾	133.11±0.89	-216.810	<.001 ³⁾
Malic acid	5.82±2.60	²⁾ ND	ND	-	-
Succinic acid	0.00	ND	ND	-	-
Lactic acid	13062.78±905.65	808.48±285.07	4176.77±336.62	-13.226	<.001
Acetic acid	3238.42±243.69	37243.41±157.32	43815±489.01	-22.160	<.001

* Each value is expressed as mean±SD¹⁾

* ²⁾ND is not detected.

* ³⁾is significant

Table 3. Volatile aromatic compounds contents according to surface fermentation and fixed fermentation (unit: ppm)

Division		Surface fermentation	Fixed fermentation	t	p
Ester	Ethyl acetate	2.34±0.04 ¹⁾	16.54±0.03	-459.475	<.001 ²⁾
	Vinyl acetate	0.33±0.03	0.07±0.01	13.720	<.001
	Isobutyl acetate	0.35±0.01	0.19±0.01	14.546	<.001
	Isoamyl acetate	3.89±0.03	1.86±0.04	62.482	<.001
	Ethyl lactate	3.80±0.02	1.82±0.01	136.044	<.001
	Ethyl phenylacetate	0.16±0.01	0.10±0.01	5.376	<.001
	Diethyl succinate	7.07±0.02	1.61±0.04	198.637	<.001
	Ethyl palmitate	0.00±0.00	0.55±0.04	-20.750	<.001
	Phenethyl acetate	5.71±0.04	1.26±0.04	115.413	<.001
Total		23.68±0.11	24.04±0.16	-3.137	.035 ³⁾
High quality alcohol	Ethyl alcohol	0.11±0.01	8.34±0.04	-294.863	<.001
	Isoamyl alcohol	2.14±0.01	2.10±0.03	2.401	.074
	Isobutanol	0.19±0.01	0.20±0.01	-1.225	.288
	Phenylethyl alcohol	10.65±0.04	3.96±0.05	158.509	<.001
Total		13.10±0.05	14.60±0.05	-36.581	<.001
Acid	Acetic acid	51.66±0.06	53.84±0.25	-14.523	<.001
	Isobutyric acid	0.00±0.00	0.02±0.00	-8.000	.001 ⁴⁾
	Isovaleric acid	0.00±0.00	0.23±0.01	-26.458	<.001
Total		51.66±0.05	54.10±0.25	-16.136	<.001
Etc	Acetoin	7.89±0.04	5.32±0.02	89.027	<.001
	Benzaldehyde	2.12±0.02	1.55±0.02	27.901	<.001
	Ethyl caprate	0.00±0.00	0.25±0.02	-21.356	<.001
	Ethyl caprylate	0.00±0.00	1.71±0.07	-39.192	<.001

* Each value is expressed as mean±SD¹⁾
²⁾is significant, ³⁾is significant p<.05, ⁴⁾is significant p<.01

(14.60±0.05 ppm)보다 낮은 수준으로 나타났다(p<.001). 산류의 경우 acetic acid, isobutyric acid, isovaleric acid에서 현미 고정화발효가 표면발효보다 높은 수준으로 나타났으며 총 산류 비교 시 표면발효(51.66±0.05 ppm)보다 고정화발효(54.10±0.25 ppm)에서 높은 수준으로 나타났다(p<.001). 기타성분 비교 시 acetoin, benzaldehyde는 현미 표면발효가 고정화발효보다 높은 수준으로 나타났으며, ethyl caprate, ethyl caprylate는 현미 고정화발효가 표면발효보다 높은 수준으로 나타났다(p<.001).

향기 성분은 식초 발효 방식에 따라 그 성분 프로파일 구성이 달라지지만, Jung [17]의 연구에 의하면 가장 많은 종류의 향기성분이 동정된 ester류는 일반적으로 식품에서 양적인 면에서는 함유량이 적으나 방향(芳香)을 가지므로 미량 향기성분으로도 중요시되며 기호도에 기여도가 큰 것으로 알려져 있다고 하였다. 본 실험에서 발효방식에 따른 식초의 에스터류를 보면, 고정화발효방식

에 의해 제조한 식초에서 에스터류가 유의적으로 많이 검출되었다(p<.05). 고급 알코올류는 효모의 아미노산 대사에 의해 형성된 것으로 본 연구에서는 4종의 고급 알코올류가 검출되었고 총 고급 알코올 농도는 표면발효 13.10 ppm, 고정화발효 14.60 ppm을 보였다. 식초의 향기성분은 식초의 품질에 큰 영향을 미치는 성분이지만, 본 연구에서 검출된 향기성분은 식초에서 보통 검출되는 대표적인 성분들로서 각기 다른 원료와 발효방식 및 숙성정도가 상이한 타 연구와의 향기 성분 간의 직접 비교는 어렵다. 다만 본 연구에서 검출된 각 식초간의 향기 성분 특성 차이와 그로 인한 각 식초의 품질평가가 중요한 것으로 판단된다.

3.4 발효방식에 따른 현미식초의 아미노산

현미의 초산 발효 후 아미노산 결과는 다음과 같다(Table 4). 생성된 아미노산 중에 aspartic acid, glutamic acid, arginine은 표면발효보다 고정화발효에서 더 많

Table 4. Amino Acid Comparison of organic acids according to surface fermentation and fixed fermentation (unit: ppm)

Division	Surface fermentation	Fixed fermentation	t	p
Aspartic acid	24.55±9.95 ¹⁾	184.93±83.62	-82.710	<.001 ²⁾
Threonine	185.93±98.95	131.871±86.42	27.753	<.001
Serine	168.41±71.34	170.82±93.36	-1.241	.282
Glutamic acid	51.93±5.32	429.43±149.01	-194.684	<.001
Glycine	243.07±115.07	150.05±96.62	47.974	<.001
Alanine	725.84±257.32	475.06±119.21	129.335	<.001
Valine	274.22±95.07	217.85±66.62	29.073	<.001
Cysteine	26.45±3.15	26.88±6.16	-0.220	.837
Methionine	66.97±5.07	65.17±9.92	0.930	.405
Isoleucine	195.15±62.21	142.13±34.89	27.345	<.001
Leucine	331.74±107.89	325.41±155.21	3.266	.031 ³⁾
Tyrosine	161.11±17.32	170.86±45.52	-5.027	.007 ⁴⁾
Phenylalanine	19.28±5.19	75.48±2.10	1.961	.121
g-ABA	215.94±17.32	18.06±9.23	102.053	<.001
NH ₃	194.82±88.17	16.44±7.33	91.996	<.001
Ornithine	412.66±219.21	73.03±19.01	175.157	<.001
Lysine	259.54±115.83	133.40±69.56	65.055	<.001
Histidine	147.31±57.93	58.93±12.89	45.581	<.001
Arginine	1.80±0.95	160.52±28.03	-81.854	<.001

* Each value is expressed as mean±SD¹⁾

* ²⁾is significant, ³⁾is significant $p<.05$, ⁴⁾is significant $p<.01$

이 생성된 것으로 나타났으며($p<.001$), threonine, g-ABA, glycine, alanine, valine, isoleucine, NH₃, ornithine, lysine, histidine은 표면발효가 고정화발효보다 더 많이 생성된 것으로 나타났다($p<.001$).

Serine, cysteine, methionine, phenylalanine은 고정화발효와 표면발효 간에 유의적인 차이가 없으므로 나타났다. 아미노산은 효모 발효 시 질소원으로서 매우 중요한 영양물질이며 아미노산이 알코올 발효 시 적을 경우 효모가 생합성을 하면서 고급 알코올류가 다량 생성하거나 반대로 아미노산이 많을 경우 잉여 아미노산이 고급 알코올로 분해되는 대사를 거치게 된다[17]. Jung[7]은 아미노산이 다량 함유된 원주를 이용하여 식초 제조시에 식초에 전이되어 식초의 맛과 품질에 영향을 미칠 수 있다고 하였다. 특히 aspartic acid은 신맛을 주는 주요 요소 중의 하나로 혀에 있는 신맛 수용체를 자극하여 신맛을 느끼게 하면서 짠맛 또한 증진시키는 역할을 한다고 하였으며, glycine, alanine, valine은 식초의 맛에 달콤함을 더하는 역할을 한다고 하였다. 본 연구에서는 표면발효와 고정화발효 방식에 따른 각 아미노산 함량의 차이가 있지만, 아미노산 종류에 따른 함량 차이에 따라 식초의 품질평가에 긍정적으로 작용할 수 있

다고 본다.

3.5 발효방식에 따른 현미식초의 항산화 성분

현미 표면발효와 고정화발효의 항산화 측정 결과는 다음과 같다(Table 5). 총 폴리페놀 함량을 비교한 결과 표면발효 ($324.43±0.47$ mg/100ml)가 고정화발효 ($344.20±0.26$ mg/100ml) 보다 낮게 나타났음($p<.001$)을 보여주었다. ABTS는 표면발효($97.21±0.21\%$)가 고정화발효($98.46±0.39\%$)보다 더 낮게 나타났고($p<.01$), DPPH도 표면발효($43.31±0.32\%$)가 고정화발효($59.07±0.21\%$)보다 낮게 나타났다($p<.001$).

폴리페놀은 녹색식물이 광합성을 할 때 생성된 탄수화물의 일부가 변화된 2차대사 화합물로 주로 식물체 내에서 색과 쓴맛, 떼은맛을 나타내는데, 이러한 폴리페놀 화합물은 활성산소에 노출되어 손상되는 DNA의 보호나 세포구성 단백질 및 효소를 보호하는 역할을 하여 항산화능에 크게 기여하는 물질이라고 보고된 바 있으며, ABTS+ 와 DPPH도 다양한 천연소재로부터 항산화 물질을 탐색하기 위해 많이 이용되고 있다[13]. Kim과 Park [18]은 식초의 항산화 활성에 관여하는 주요 물질은 폴리페놀 및 플라보노이드 성분이고 그 양에 비례해

Table 5. Comparison of antioxidant ingredients of organic acids according to surface fermentation and fixed fermentation

Division	Surface fermentation	Fixed fermentation	t	p
Total polyphenol content (mg/100ml)	324.43±0.47 ¹⁾	344.20±0.26	-63.214	<.001 ²⁾
ABTS (%)	97.21±0.21	98.46±0.39	-4.781	.009 ³⁾
DPPH (%)	43.31±0.32	59.07±0.21	-70.325	<.001

* Each value is expressed as mean±SD¹⁾

* ²⁾is significant, ³⁾is significant p<.01

Table 6. Sensory evaluation comparison of surface fermentation and fixed fermentation

Division	Surface fermentation	Fixed fermentation	t	p
Color preference	3.80±0.78 ¹⁾	3.90±0.56	-0.325	.749
Sour preference	3.50±0.85	3.70±0.67	-0.583	.567
Sweetness preference	3.60±0.84	3.50±0.85	0.264	.795
Scent Preference	3.20±0.69	3.50±0.98	-0.709	.487
Overall preference	3.50±0.84	3.80±0.63	-0.896	.382

* Each value is expressed as mean±SD¹⁾

서 항산화 활성이 높게 나온다고 보고하였는데, 본 연구 결과 역시 총 폴리페놀 함량이 많은 화합물이 강한 항산화 활성을 가지고 있다는 기존의 사실과 일치하였음을 보여주었다.

3.6 발효방식에 따른 현미식초의 관능검사

현미 표면발효와 고정화발효 후의 관능검사를 한 결과는 다음과 같다(Table 6).

색에 대한 관능검사 결과를 살펴보면 표면발효(3.80±0.78)가 고정화발효(3.90±0.56)보다 덜 좋다고 하였으나 유의적인 차이는 나타나지 않았으며, 신맛 선호도에 대한 관능검사 결과 역시 표면발효(3.50±0.85)가 고정화발효(3.70±0.67)보다 낮게 나타났으나 유의적인 차이는 없었다.

단맛 선호도에 대한 관능검사 결과를 살펴보면 표면발효(3.60±0.84)가 고정화발효(3.50±0.85)보다 더 높게 나타났으나 유의적인 차이는 없었다. 향 선호도에 대한 관능검사 결과를 살펴보면 표면발효(3.20±0.69)가 고정화발효(3.50±0.98)보다 더 낮게 나타났으나 유의적인 차이는 없었다. 종합 선호도에 대한 관능검사 결과를 살펴보면 고정화발효(3.80±0.63)가 표면발효(3.50±0.84)보다 높게 나타났으나 유의적인 차이는 없었다.

결론적으로 5가지 항목에 대한 관능검사 결과 표면발효에 비해 색 선호도, 신맛 선호도, 향 선호도, 종합 선호도는 고정화발효의 점수는 높았지만 유의적인 차이는 나

타나지 않았다. 이는 관능검사 평가자의 식초 선호도가 다양하고 복합적인 요인에 영향을 받기 때문이며, 색, 신맛, 향 외에도 다른 요소들이 관여할 수 있기 때문이라고 여겨진다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 식초를 제조하는 과정의 발효방식에 따라 식초의 맛, 향 그리고 소비층의 기호도를 감안한 고부가 가치를 가진 식초의 개발이 필요하여 고정화발효와 표면발효를 통한 식초의 품질을 비교하고자 하였다. 총산도 함량을 비교해보면 고정화발효와 표면발효를 비교했을 때 총산도의 함량은 고정화발효가 6.6%로 표면발효 5.7%보다 높은 것으로 나타났다. 유기산 함량의 경우 lactic acid, acetic acid가 각각 표면발효(808.48 ppm, 37243.41 ppm)보다 고정화발효(4176.77 ppm, 43815 ppm)가 더 높은 것으로 나타났다. 향기성분 총 20종 중에서 ethyl acetate, ethyl palmitate, ethyl alcohol, acetic acid, isovaleric acid, ethyl caprate, ethyl caprylate와 총 19종의 아미노산 중에서 aspartic acid, threonine, glutamic acid, tyrosine, phenylalanine, arginine는 고정화발효에서 더 높은 농도로 검출되었다. 특히 쓴맛을 주는 phenylalanine는 고정화발효에서 더 많은 비율이 나타났으며, alanine(단맛), histidine(짠맛,

신맛), threonine(단맛)는 표면발효에서 더 많은 비율로 나타났다. 항산화 측정 결과 총폴리페놀, ABTS, DPPH 모두 고정화발효가 표면발효에 비해서 높게 나타났고, 관능검사 결과 색 선호도, 신맛 선호도, 향 선호도, 종합 선호도 모두 고정화발효에서 유의미한 차이는 없지만 다소 높게 나타났다.

종합적으로 보면 고정화발효가 표면발효보다 총산도, 유기산 함량, 항산화 활성 측면에서 우수한 식초를 생산한다는 것을 보여준다. 또한, 고정화발효 식초가 소비자 관능 평가에서도 다소 높은 선호도를 보여주었지만, 두 발효 방식 모두 소비자의 기호에 맞는 식초를 생산할 수 있는 가능성을 가지고 있다고 본다. 고정화발효의 경우 풍부한 맛과 향, 높은 항산화 활성을 원하는 소비자에게 적합할 것으로 판단되며 표면발효는 부드러운 단맛과 젓산 풍미를 원하는 소비자에게 적합할 것으로 판단되어 소비자 기호에 따라 적합한 발효방식을 선택할 필요가 있다고 본다.

References

- [1] N. H. Lee, H. S. Jang, U. K. Choi, "Comparison of antioxidant activities of aronia vinegar (*Aronia melanocarpa*) according to fermentation time", *Food Science and Preservation*, Vol. 30, No.6, pp.991-998, Oct. 2023.
DOI: <https://doi.org/10.11002/kjfp.2023.30.6.991>
- [2] E. J. Yim, S. W. Jo, H. J. Kang, H. B. Oh, Y. S. Kim, D. Y. Jeong, "Quality characteristics and physiological activities of mulberry (*Morus alba*) vinegar", *Food Science and Preservation*, Vol. 30, No.4, pp.691-702, Aug. 2023.
DOI: <https://doi.org/10.11002/kjfp.2023.30.4.691>
- [3] K. O. Kim, S. M. Kim, S. M. Kim, D. Y. Kim, D. J. Jo, "Physicochemical Properties of Commercial Fruit Vinegars with Different Fermentation Methods", *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, Vol. 42, No.5, pp.736-742, May. 2013.
DOI: <https://doi.org/10.3746/jkfn.2013.42.5.736>
- [4] M. E. Jeong, S. A. Kang, C. Cheong, "Physicochemical Characteristics of the Mash Quality of Cheongju Prepared Using Different Nuruks", *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, Vol. 15, No.8, pp.5150-5158, Aug. 2014.
DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2014.15.8.5150>
- [5] J. R. Kang, M. K. Lee, S. M. Kang, "Anti-oxidant Property and Tyrosinase Inhibition Activity of Various Extracts from plants in Compositae plants", *Applied Biological Chemistry*, Vol.51, No. 4, pp.321-328, Dec. 2008.
- [6] O. M. Kim, D. J. Ha, Y. J. Jeong, "Antibacterial activity of vinegars on *Streptococcus mutans* caused dental caries", *Korean Journal of Food Preservation*, Vol.10, No. 4, pp.565-568, Dec. 2003.
- [7] K. S. Jung, *A study on the quality characteristics of vinegar according to fermentation methods*, Published doctoral's thesis, Seoul Venture University, Department of Fermented Foods Science, Seoul, Korea, pp.5-30, 2020.
- [8] D. S. Kim, B. S. Hurh, K. S. Shin, "Chemical characteristics and immuno stimulatory activity of polysaccharides from fermented vinegars manufactured with different raw materials", *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, Vol.44, No.2, pp.191-199, Feb. 2015.
DOI: <https://doi.org/10.3746/jkfn.2015.44.2.191>
- [9] N. E. Song, "Market Trends and Research Status of Fermented Vinegars", *Food Industry and Nutrition*, Vol. 25, No.2, pp.50-57, Dec. 2020.
- [10] M. J. Kang, J. H. Ha, E. C. Shin, H. W. Choi, Y. S. Lee, "Physicochemical Properties, Volatile Components, Sensory Characteristics, and Consumer Acceptability of Commercially Available Grape Vinegars", *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, Vol. 48, No.8, pp.868-878, Aug. 2019.
DOI: <https://doi.org/10.3746/jkfn.2019.48.8.868>
- [11] B. Malle, H. Schmick, *The artisanal Vinegar Marker's Handbook*, p.178, Austine: Spikehorn Press, 2015, pp.15-50.
- [12] H. B. Lee, H. H. Oh, H. I. Jun, D. Y. Jeong, "Functional Properties of Tomato Vinegar Manufactured Using Makgeolli Seed Culture", *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, Vol. 47, No.9, pp.904-911, Sep. 2018.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3746/jkfn.2018.47.9.904>
- [13] S. K. Choi, M. J. Kim, T. G. Kim, T. J. Lee, "Removal of Heavy Metals (Fe, Mn and Cd) from Aqueous Solutions by Natural Zeolite and FeS Media", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 43, No.7, pp.524-536, July. 2021.
DOI: <https://doi.org/10.4491/KSEE.2021.43.7.524>
- [14] J. Y. Hwang, Y. H. Pyo, "Comparison of Organic Acid Contents and Xanthine Oxidase Inhibitory Activities of Commercial Fruit Juices and Vinegars", *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, Vol. 45, No.11, pp.1685-1690, Nov. 2016.
DOI: <https://doi.org/10.3746/jkfn.2016.45.11.1685>
- [15] Y. J. Jeong, J. H. Kwon, J. H. Lee, S. H. Yeo, "Properties of Organic Acids and Volatile Components in Brown Rice Vinegar Prepared Using Different Yeasts and Fermentation Methods", *Food Science and Preservation*, Vol. 17, No.5, pp.733-740, 2010.
- [16] J. C. Lee, W. C. Han, J. H. Lee, K. H. Jang, "Quality Evaluation of Vinegar Manufactured using Rice and *Rosa rugosa* Thunb", *Korean Journal of Food Science and Technology*, Vol. 44, No.2, pp.202-206, April.

2012.

DOI: <https://doi.org/10.9721/KJFST.2012.44.2.202>

- [17] Y. J. Jung, *The study of quality characteristics of grain vinegar according to types of starter*, Published doctoral's thesis, Seoul Venture University, Department of Fermented Foods Science, Seoul, Korea, pp.60-70, 2021.
- [18] M. J. Kim, E. Park, "Feature analysis of different in vitro antioxidant capacity assays and their application to fruit and vegetable samples", *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, Vol.40, No.7, pp.1053-1062, July, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.3746/ikfn.2011.40.7.1053>

김 경 찬(Kyoung-Chan Kim)

[정회원]



- 1998년 2월 : 서울시립대 경영대학원
- 2002년 2월 ~ 2020년 2월 : KT 비즈니스부분 과장
- 2022년 2월 : 서울벤처대학원대학교 융합산업학과(경영학 석사)

<관심분야>
양조학, 발효식품학

정 경 순(Kyung-Sun Jung)

[정회원]



- 2024년 ~ 현재 : 전통주 및 식초 강사(프리랜서)
- 2022년 5월 : (주)술생 교육 및 관리이사
- 2021년 2월 : 서울벤처대학원대학교 융합산업학과(경영학 박사)
- 2023년 3월 : 술샘 전통주교육훈련기관 과장장
- 2015년 2월 : 혜전대학교 외래교수

<관심분야>
양조학, 발효식품학

손 은 심(Eun-Shim Son)

[정회원]



- 1996년 2월 : 이화여자대학교 식품영양학과 졸업(이학사)
- 1999년 2월 : 이화여자대학교 식품영양학과 (이학석사)
- 2011년 2월 : 수원대학교 식품영양학과 (이학박사)
- 2006년 1월 ~ 2019년 12월 : 안산대학교 식품영양학과 겸임교수
- 2019년 8월 ~ 2020년 5월 : 네이처센스농업법인 연구소장
- 2020년 6월 ~ 2023년 4월 : ㈜리하베스트 연구소장
- 2023년 5월 ~ 현재 : ㈜요해벳 대표이사

<관심분야>
식품개발, 발효식품학, 관능검사

정 철(Chul Cheong)

[정회원]



- 1996년 2월 : 독일 뮌헨공대 식품학
- 2002년 2월 : 독일 베를린공대 생명공학과 (이학박사)
- 2006년 2월 ~ 현재 : 서울벤처대학원대학교 융합산업학과 교수
- 2010년 3월 ~ 현재 : 한국식품연구원 주류품질인증 심사위원
- 2022년 2월 ~ 현재 : 한국주류안전협회 부회장
- 2023년 2월 ~ 현재 : 한국식품과학회 양조분과위원회 간사

<관심분야>
양조학, 발효식품학, 커피학, 식초학