

Effect of varying the amount of water added on the characteristics of mash fermented using modified *Nuruk* for distilled-*Soju* production

Han-Seok Choi*, Eu-Gene Kim, Ji-Eun Kang, Ji-Ho Choi, Soo-Hwan Yeo,
Seok-Tae Jeong

Fermented Food Science Division, National Academy of Agricultural Science, RDA, Wanju 565-851, Korea

가수량 변화가 개량누룩으로 발효한 증류식 소주용 술덧의 특성에 미치는 영향

최한석* · 김유진 · 강지은 · 최지호 · 여수환 · 정석태
농촌진흥청 국립농업과학원 발효식품과

Abstract

This study was conducted to investigate the effects of varying the amount of water added on the characteristics of mash fermented using modified *Nuruk* for distilled-*Soju* production. As the amount of water added to the mash increased from 120 to 300%, the pH dropped from 4.6 to 4.2, resulting in reductions in the acidity from 6.0 to 5.2, in the amino acid level from 6.0 to 4.2, and in the soluble-solid content from 18.4 to 7.4 °Brix. The alcohol concentration of the mash was highest at 17.6%, when 150% water was added, while the alcohol yield showed water-content-dependent increases of 59.7, 74.5, 80.8, 82.8, 89.4, and 90.6% with 120, 150, 180, 200, 250, and 300% water added, respectively. The values of the organic-acid content in the mash were 207.85, 222.38, 222.06, 204.56, 194.34, and 204.34 mg/100 mL, showing the highest values when 150 and 180% water was added. The total amino-acid content showed water-content-dependent decreases at 474.60, 317.32, 241.89, 244.51, 189.00, and 208.12 mg/100 mL, with arginine, alanine, glutamic acid, glycine, isoleucine, leucine, lysine, phenylalanine, proline, serine, tyrosine, and valine as the major components. The concentrations of isobutanol, isoamyl alcohol, 1-propanol, and 2-phenylalcohol were 154.88~182.62, 320.59~394.47, 91.50~170.91, and 108.93~144.26 ppm, respectively, while ethyl acetate, acetaldehyde, furfural, and butyric acid were also detected.

Key words : *Soju*, *Nuruk*, distilled liquor, mash, amount of water

서 론

한국인 1인당 평균 알코올 소비량은 2012년 기준 9.16 L로 조사되었다. 주종별로는 증류주가 6.07 L, 맥주는 2.01 L, 와인 등 기타주류 1.04 L로 증류주로부터 약 66%의 알코올을 섭취하는 것으로 나타났다(1). 이는 2007년 71%에 비해 다소 낮아진 수치임에도 불구하고 증류식 소주의 수입량은 오히려 2009년 83.2 kL에서 2013년 139.5 kL로 증가하였고(2) 이 중 90% 이상이 일본의 증류식 소주로 파악되고 있다(3). 소비자의 건강에 대한 관심 증가로 저도주를 선호

하면서 희석식 소주의 섭취비중은 감소하고 새로운 주류에 대한 요구로 증류식 소주의 수입량 증가된 것으로 이해된다. 증류식 소주는 원료와 발효과정 중 생성되는 다양한 향미가 있어 마시는 사람들에게 깊은 인상을 줄 수 있는 술로 기존 희석식소주와 많은 차이가 있다.

우리나라 증류식 소주의 제법은 동의보감(1611년)을 비롯하여 지봉유설(1613년), 음식디미방(1670경), 주방문(1600말), 산림경제(1715년), 증보산림경제(1766년), 역주과방(1700말) 외에 1800년대 중반까지 다양한 문헌에 소개되어있으며 맵쌀, 물, 누룩, 찹쌀, 탕수, 나락, 홍곡, 계피, 사상, 기장쌀, 수수, 보리쌀, 옥수수, 백설기, 밀 등 다양한 원료를 사용하는 것을 특징으로 하고 있다(4). 그러나 1909년 일제의 주세법으로 1916년부터 주막이나 식당 등에서 주류제조가 금지되었고 양조장이 통폐합 되면서 누룩소주

*Corresponding author. E-mail : coldstone@korea.kr
Phone : 82-63-238-3618, Fax : 82-63-238-3843
Copyright © Korean Journal of Food Preservation. All rights reserved.

는 사라지고 흑국소주가 만들어 지기 시작하였다(5). 이후 1965년 양곡관리법이 시행되면서 쌀 등의 곡물로 주류를 제조할 수 없게 되자 증류식 소주는 사라지고 희석식 소주가 만들어 지기 시작하였다. 양곡관리법이 폐지되는 약 30년간 증류식 소주 제조기술은 퇴보 되어갔고 희석식 소주와 위스키, 브랜디 등에 시장을 내주면서 2012년 192 kL의 아주 낮은 출고량(6)을 보이고 있다. 또한, 지난 30년 동안 연구도 단절되면서 다양한 분야에 연구가 이루어지지 못하였고 상압과 감압증류에 따른 특성의 차이(7-9), 증류 공정 중 유기산의 에스테르화(10) 등 증류방법에 대한 접근이 조금 이루어 젤었을 뿐이다.

증류식 소주는 술덧의 제조, 증류, 숙성의 단계로 나누어 볼 수 있고 증류와 숙성과정을 거치면서 다양한 변화가 일어나기 때문에 술덧도 이에 맞추어 제조되어야 한다. 술덧에는 미생물의 대사 생성물, 원료 유래성분, 효소 반응이나 화학반응의 결과 생성되는 성분들이 복합적으로 함유되어 있으며, 원료, 미생물의 종류 및 제조공정이 이들 성분변화에 주요하게 작용하는 것으로 알려져 있다(11). 우리나라에서 비교적 규모가 있는 회사에서는 입국을 발효제로 사용하여 증류식 소주를 제조하고 있으나 입국제조에는 장비와 기술이 필요하기 때문에 중소기업에서 시도하는데 어려움이 있다. 따라서 중소기업에서 사용하고 있는 개량누룩을 사용하여 증류식 소주제조에 적합한 조건을 찾고자 하였으며, 그 첫 번째로 가수량이 쌀 증류식 소주용 술덧의 특성이 미치는 영향을 조사하여 보고하는 바이다.

재료 및 방법

시험재료

쌀은 강원도 철원군에서 생산된 오대품종 쌀을 사용하였다. 개량누룩은 주식회사 한국효소(Hwaseong, Korea)에서 구입하여 사용하였고 효모는 라빠리장(S.I. Lesaffre Co., Marcq-en-Barœul, France)을 사용하였다.

술덧제조

백미 2 kg을 10회 이상 깨끗하게 씻어 1시간 동안 수침한 다음, 2시간 동안 물빼기를 수행하였다. 쌀을 증자기(MS-30, Yaegaki Food & System Inc., Himeji, Japan)에 넣고 김이 올라오기 시작한 후부터 1시간 수증기를 더 가해 고두밥을 제조하였다. 여기에 물 3 L, 개량누룩 80 g, 효모 10 g을 넣어 25°C incubator(VS-1203PFHLN, Vision Scientific Co., Daejeon, Korea)에서 48시간 동안 발효하여 주모를 제조하였다. 쌀 18 kg을 주모제조와 동일한 방법으로 고두밥을 만들고 백미 3 kg에 상당량인 4015 g씩 무게를 달아 발효용기에 넣었다. 각각의 용기에 개량누룩 60 g을 첨가한 다음 물을 3.6 L(120%), 4.5 L(150%), 5.4 L(180%), 6.0

L(200%), 7.5 L(250%), 9.0 L(300%)씩 부어 가수량을 조절하였다. 여기에 효모 0.1%와 주모 5.0%를 넣어 25°C에서 7일간 발효한 후 80 mesh로 여과하여 소주제조용 술덧으로 사용하였다.

이화학성분

pH는 pH meter(Orion 3-Star, Thermo Scientific Co., MA, USA)를 이용하여 측정하였다. 산도, 아미노산도, 알코올 함량은 주류분석 규정(12)에 준하여 측정하였으며, 산도는 시료 10 mL를 중화시키는데 필요한 0.1 N NaOH 용액이 소비된 mL수로, 아미노산도는 총산을 측정할 시료에 formalin 용액 5 mL를 첨가한 다음 0.1 N NaOH로 적정함으로써 나타내었다. 가용성 고형분 함량은 굴절당도계(Atago Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다.

유기산

유기산 분석을 위해서 HPLC(LC-20A, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)를 이용하였으며 post column방법을 사용하여 분석하였다. 유기산분석용 column은 Shodex Rspack KC-G(6.0 mm×50.0 mm) guard column에 RSpak KC-811(8.0 mm×300 mm, Showa Denko Co., Tokyo, Japan) 2개를 연결하여 사용하였다. 이동상은 3 mM perchloric acid를 이용하였으며, flow rate는 0.8 mL/min, column oven의 온도는 63°C로 하였다. 분리물은 반응용액(0.2 mM bromothymol blue, 15 mM Na₂HPO₄, 2 mM NaOH)과 반응한 후 UV 440 nm에서 검출하였다. 이때 반응용액의 flow rate는 1.0 mL/min, 반응온도는 30°C로 하였다. 시료는 여과(0.2 µm, Millipore Co., Cork, Ireland)후 사용하였다.

유리아미노산

유리아미노산은 아미노산 자동분석기(L-8900, Hitachi Co., Tokyo, Japan)를 사용하였다. 시료 5 mL에 5% trichloroacetic acid 5 mL를 첨가한 후 원심분리(4°C, 12,000×g, 15 min)하였다. 상등액을 회수한 다음 0.02 N HCl로 5배 희석하고 여과(0.2 µm, Millipore Co., Cork, Ireland)한 것을 분석하였으며, 분석조건은 제조사의 매뉴얼을 따랐다(13).

휘발성분

휘발성 향기성분은 GC(GC2010, Shimadzu Co.)을 사용하여 분석하였다. 분석용 column은 HP-INNOWAX(60 m×0.25 mm i.d.×0.25 µm film thickness, J&W Scientific, Agilent Co., CA, USA)를 사용하였으며 FID로 검출하였다. Column oven의 온도는 45°C(5 min holding), 5°C/min 승온, 100°C(5 min), 10°C/min 승온, 200°C(10 min)로 프로그램 하였다. Carrier gas는 N₂가스를 이용하였으며 flow rate는 22.0 cm/sec(linear velocity), split ratio는 50:1로 설정하였고

injector의 온도는 250°C, detector의 온도는 280°C로 하였다. 시료는 여과(0.2 µm, Millipore Co., Cork, Ireland)한 다음 바로 주입하였다.

통계처리

통계처리는 유의수준 5%($p < 0.05$)로 설정하여 one way ANOVA분석을 하였으며 Minitab 16(Minitab Inc., PA, USA) 프로그램을 사용하였다.

결과 및 고찰

술덧의 일반 특성

가수량에 따른 pH, 산도, 아미노산도 및 가용성 고형분 함량을 조사한 결과(Table 1) 가수량이 120%에서 300%로 증가하면서 pH는 4.6에서 4.2로 산도는 6.0에서 5.2로, 아미노산도는 6.0에서 2.5로, 가용성 고형분 함량은 18.4에서 7.4 °Brix로 낮아졌다. 가수량별 산도는 각각 6.0, 5.5, 5.5, 5.1, 4.9, 5.2로 통계적 유의성은 없었으나 가수량 180%까지는 가수량 증가에 따라 감소되다가 200% 이상에서는 일정한 경향이 없이 변화하였다. 산도의 감소에도 불구하고 pH가 낮아졌는데 이는 아미노산도가 각각 6.0, 4.5, 3.1, 3.3, 2.3, 2.5로 가수량에 증가에 따라 낮아지면서 pH에 영향을 주었기 때문으로 해석된다. 아미노산도는 180% 이상의 가수율에서 120% 대비 유의적인 감소가 확인 되었다. 가용성 고형분 함량은 각각 18.4, 13.2, 11.2, 9.5, 8.6, 7.4 °Brix로 가수율에 의존적으로 낮아졌으며 180%까지는 비교적 급격하게 감소되다가 그 이상에서는 감소폭이 둔해지는 것으로 나타났다. 가수율의 증가는 발효대사산물이 희석되는 결과로 이어지기 때문에 성분들의 감소는 예측가능한 일이나 가수량 증가 폭과 일대일 대응하지는 않았다.

주류제조에 있어 각각의 성분들은 발효관리 및 제품의 품질에 다양한 영향을 미친다. 산은 술덧의 pH를 낮추어 발효과정 중 유해세균의 번식을 억제시키고 야생효모의 증식을 제어하기 때문에 발효초기 lactic acid를 첨가하여 발효하기도 한다(14). 이외에 알코올류와 반응하여 방향성을 가진 에스테르 화합물을 생성하는 것으로 알려져 있어 (10) 일본 등 동아시아에서는 산 생성량이 많은 백국(*Aspergillus luchuensis*)을 소주제조에 사용하여왔다(15). 백국을 사용한 쌀 소주용 술덧의 산도는 6~9이며, pH는 3.8~4.3인 것에(16) 비교하여 개량누룩으로 제조한 술덧의 산도가 비교적 낮은 것으로 나타났다. 소주에 함유되어 있는 fusel oil은 미량으로도 풍미에 많은 영향을 미치는데 아미노산이 fusel oil생성에 관련이 깊다(11). 그러나 현재까지 증류식소주 제조에 적합한 술덧의 산 및 아미노산 함량은 밝혀져 있지 않기 때문에 개량누룩을 사용한 술덧의 성분조성비가 소주의 향미에 미치는 영향을 지속적으로

확인할 필요가 있다. 가용성 고형분 함량은 알코올을 포함한 발효 대사산물에 영향을 받아 나타난 값으로 당 함량을 의미하는 것은 아니다. 가용성 고형분 함량이 높을수록 술덧에 포함된 가용성 성분의 총량이 많다고 이해될 수 있으며, 여러 성분들이 적정함량으로 조화롭게 분포되어 있을 때 증류식 소주의 품질도 높아질 수 있을 것으로 기대된다.

Table 1. Changes in basic components of mash based on amount of water added

Amount of water (%)	pH	Acidity (mL)	Amino acidity (mL)	Soluble solid (°Brix)
120	4.6±0.2 ^a	6.0±0.5 ^a	6.0±0.8 ^a	18.4±1.3 ^a
150	4.5±0.0 ^a	5.5±0.1 ^a	4.5±0.4 ^{ab}	13.2±2.1 ^b
180	4.5±0.1 ^a	5.5±0.4 ^a	3.1±0.3 ^b	11.2±0.4 ^{bc}
200	4.4±0.1 ^a	5.1±1.2 ^a	3.3±0.5 ^b	9.5±0.8 ^{bc}
250	4.2±0.0 ^a	4.9±0.2 ^a	2.3±0.5 ^b	8.6±0.1 ^c
300	4.2±0.0 ^a	5.2±0.3 ^a	2.5±0.7 ^b	7.4±0.1 ^c

Values represent means±standard deviations.

Within-the-column values indicated by lowercase letters (a-c) are significantly different ($p < 0.05$).

알코올 발효

각 가수량별 술덧의 알코올 농도(Fig. 1)는 150%(17.6%) > 180%(16.8%) > 120%(16.3%) > 200%(15.5%) > 250%(14.6%) > 300%(12.8%) 순으로 150% 가수율에서 가장 높은 알코올 함량을 보였으며, 이후 가수량 증가에 의존적으로 감소하는 경향으로 나타났다. 술덧제조에 사용한 오대 품종 쌀의 탄수화물 함량이 약 75% 이므로(17) 모두 분해되었다고 가정하면 백미 1 kg으로부터 약 833 g의 glucose를 얻을 수 있고 효모에 의한 알코올 변환율(발효효율) 97% 조건에서 각 가수량별 이론적인 알코올 생산량은 23.6, 20.8, 19.3, 16.3, 14.1%(v/v)로 계산된다. 이에 따른 가수량

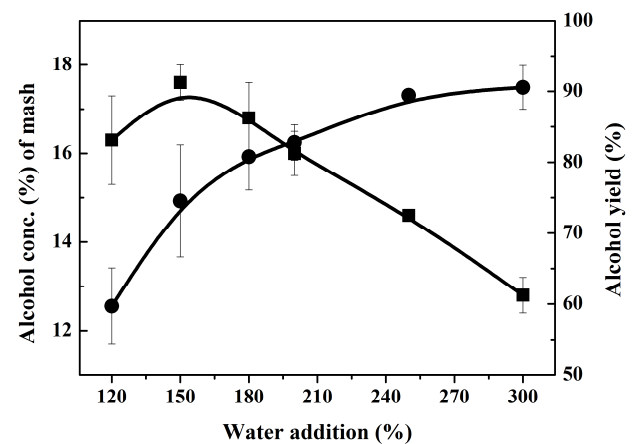


Fig. 1. Changes in alcohol content (■) and alcohol yield (●) of mash based on amount of water added.

별 알코올 생산수율(이론적 생산량 대비 술덧의 알코올 생성량 비율)은 각각 59.7, 74.5, 80.8, 82.8, 89.4, 90.6%로 가수량에 의존적으로 증가하였다. 가수량 120%에 대한 알코올 생산수율의 상승폭은 각각 19.9, 26.1, 27.9, 33.3, 34.1%로 180%까지는 비교적 가파르게 상승하다가 그 이상에서는 둔화되는 경향을 보였다.

쌀과 옥수수 전분 혼합원료에 조효소제를 사용하여 가수량별로 발효한 결과(18) 150% 처리구가 15.9%, 200%가 17.6%, 250%가 16.5%로 200% 급수율에서 가장 높은 알코올 함량이 나타났다. 위의 시험에서는 쌀 1/3에 옥수수 전분 2/3를 사용하였으므로 쌀의 전분 0.75, 전분의 순도 100% 조건에서 가수량별 전분 함량은 각각 36.67, 30.56, 26.19%로 계산된다. 본 시험에서는 쌀만을 사용하였기 때문에 120~300%까지 각 가수량별 전분 함량은 각각 34.09, 30.00, 26.79, 25.00, 21.43%이며, 옥수수 전분 혼합발효 200% 가수구와 쌀 150% 가수구의 전분 함량이 유사하므로 비슷한 결과로 해석될 수 있다.

높은 알코올 농도는 효모의 세포성장과 생존율을 억제하고 한계량에 도달하면 세포의 사멸을 가져오게며 효모의 알코올 내성은 열, 삼투압, 산화 등의 스트레스가 존재할 경우 더욱 많은 영향을 받는다(19). 쌀과 옥수수 전분을 사용한 술덧의 환원당 함량은 각각 약 140, 30, 5 mg/L로(18) 120%에 상당하는 가수량에서의 환원당 함량이 150% 상당량 대비 16배 이상 높게 나타났다. 120% 가수구에서는 당에 대한 삼투압 스트레스로 알코올 내성이 낮아지면서 술덧의 알코올 함량이 150% 처리구 보다 낮아진 것으로 생각된다. 급수비율은 발효에 다양한 영향을 미칠 수 있기 때문에 종합적인 판단이 필요하다. 경제적인 면에서 급수비율을 높이면 알코올 생산수율과 술덧량이 증가하여 동일한 원료

량에서 더 많은 제품을 생산할 수 있어 이득이 될 수 있지만 발효탱크의 용량, 증류기의 용량 및 증류폐액량 등도 증가하기 때문에 손실 측면도 고려해야 한다. 발효공정 면에서는 술덧의 잔당비율이 적어지기 때문에 발효가 왕성한 기간이 짧아지고 이로 인해 술덧의 온도가 장시간 지속되지 않는 단점이 있지만 최고온도를 억제하기 쉬운 장점도 있다 (16).

유기산 변화

가수량별 술덧의 유기산 총량은(Table 2) 각각 207.85, 222.38, 222.06, 204.56, 194.34, 204.34 mg/100 mL로 150%와 180%에서 높았으나 유의성은 없었다. 개별 유기산 함량은 succinic acid 77.68~91.76, lactic acid 61.25~80.24, malic acid 29.81~40.80, citric acid 10.00~11.52, acetic acid 4.01~19.02 mg/100 mL의 함량으로 나타났으며 oxalic, tartaric, fumaric, formic acid 및 pyroglutamic acid는 검출되지 않았다. 술덧의 산도를(Table 1) succinic acid에 상당하는 총산 함량으로 환산하면 각각 355.77, 325.09, 323.91, 299.43, 288.22, 307.39 mg/100 mL로 가수량 증가에 따라 감소하는 경향은 유기산 총량의 변화와 유사하였으나 함량에 있어서는 다소 차이를 보였다. 쌀과 누룩을 주원료로 제조한 술에 함유되어 있는 유기산은 효모에 의해서 약 73%가 생성되며, 주모로 부터 17.2~17.4%, 쌀과 코지로부터 10%가 유입되는 것으로 보고하고 있다(20). Lactic acid는 효모의 해당과정에서 생성되며, 유해세균 및 야생효모의 증식 억제능력이 높고 당화저해 작용이 낮기 때문에(14) 청주 및 막걸리 발효에서 사용되는데 180% 첨가구에서 80.24 mg/100 mL로 가장 높게 나타났다. 이외에 citric, succinic, malic acid는 TCA cycle에서, acetic acid는 알코올

Table 2. Changes in organic acid content of mash based on varying amount of water added

Compounds	Organic acid concentration (mg/100 mL)					
	120%	150%	180%	200%	250%	300%
Oxalic	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Citric	n.d. ^b	11.52±0.79 ^a	11.54±0.52 ^a	10.97±1.66 ^a	10.00±2.48 ^a	11.48±0.56 ^a
Tartaric	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Malic	35.87±0.37 ^a	40.80±4.02 ^a	37.72±1.95 ^a	34.05±8.88 ^a	29.81±4.21 ^a	37.64±15.39 ^a
Succinic	91.71±6.70 ^a	87.95±1.37 ^a	88.34±5.00 ^a	82.80±2.46 ^a	80.53±3.91 ^a	77.68±4.47 ^a
Fumaric	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lactic	61.25±13.44 ^a	75.70±1.44 ^a	80.24±0.01 ^a	72.10±5.79 ^a	69.99±1.63 ^a	71.06±8.39 ^a
Formic	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acetic	19.02±15.50 ^a	6.41±3.36 ^a	4.22±2.09 ^a	4.64±0.85 ^a	4.01±1.16 ^a	6.52±0.08 ^a
Pyroglutamic	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	207.85±5.01 ^a	222.38±8.10 ^a	222.06±0.43 ^a	204.56±19.65 ^a	194.34±1.71 ^a	204.37±27.75 ^a

n.d. means not detected.

Values represent means±standard deviations.

Within-the-column values indicated by lowercase letters (a,b) are significantly different ($p<0.05$).

과 알데히드 산화에 의해서 생성되며(11,20), acetic acid는 영양, 삼투압, 알코올 스트레스 등에 의해서 생성량에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(21). 각 가수량별 처리구의 acetic acid 함량은 각각 19.02, 6.41, 4.22, 4.64, 4.01, 6.62 mg/100 mL로 나타나 120% 가수구에서 비교적 높은 함량을 보인 이유는 당 스트레스 때문에 acetic acid 함량이 증가된 것으로 생각된다. Pyroglutamic acid는 glutamic acid의 일부가 비효소적으로 변한 것으로 특이적인 맛은 없으나(11) pyroglutamic acid 함량이 높다는 것은 아미노산의 함량이 상대적으로 높을 수 있다고 해석될 수 있으나 모든 처리구에서 검출되지 않았다.

유기산류는 효모의 대사과정 중 alcohol류와 결합하면서 방향족 에스테르물질로 변화하여(reviewed in 22) 소주의 풍미에 기여하며 acetic, propionic, formic acid와 같은 탄소수가 작은 저비점 유기산류는 증류과정 중 소주에 유입되어 소주의 맛에 영향을 미친다. Citric, malic, succinic, lactic acid와 같은 분자량이 비교적 큰 고비점 유기산류는 소주로 이행되지 않으나 술덧의 pH를 낮춤으로서 발효과정 중 잡균의 오염을 방지하고 증류과정 중 에스테르 화합물 생성을 촉진시켜 flavor 생성을 돕는 것으로 생각되고 있다(11,20). 따라서 일본의 증류식 소주는 citric acid를 다량 생산하는 백국(16)을 주로 사용하고 있으며 브랜디는 총산 함량이 0.8~1.0% 이상인 Ugni blanc 품종을 이용해 왔다(11). 유기산 결과만을 가지고 분석해보면 총유기산 함량과 lactic acid의 함량이 다소 높고, acetic acid 함량이 낮았던 150~180%가 소주 제조에 좀 더 유리할 것으로 생각된다.

유리아미노산 변화

가수량별 유리아미노산 총량은(Table 3) 각각 474.60, 317.32, 241.89, 244.51, 189.00, 208.12 mg/100 mL로 가수량 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났다. Table 1의 아미노산도를 glycine 함량으로 환산하면 각각 450.00, 334.13, 235.13, 245.25, 174.38, 184.13 mg/100 mL으로 계산되는데 유리아미노산 총량과 서로 유사결과로 나타나 아미노산도가 총 유리아미노산의 함량을 비교적 잘 설명하고 있음을 알 수 있다. 주요 유리아미노산을 살펴보면, 대부분의 처리구에서 arginine과 alanine이 전체 함량의 13% 및 10% 이상을 차지하면서 가장 높은 함량으로 분포되어 있었고 glutamic acid, glycine, isoleucine, leucine, lysine, phenylalanine, proline, serine, tyrosine, valine 등이 3% 이상씩 함유되면서 뒤를 이었다. 이들 성분들의 함량은 가수량에 따라 감소하는 경향으로 나타났다.

아미노산은 원료 쌀에 함유된 protein body-II(PB-II)의 분해와 발효후반 효모의 자가분해에 의해서 주로 생성된다(20). 아미노산은 비점이 높아 증류주에 유입되지 않지만 발효과정 중 효모의 대사에 의하여 고급알코올(fusel oil)로 변환되어 소주의 향기를 부여하는 한편, 증류 시 술덧에

함유된 당, aldehyde, ketone류 등과 aminocarbonyl 반응을 일으키면서 acetaldehyde, isovaleraldehyde 및 가열취 성분인 furfural 화합물을 생성시킨다(20). 합황아미노산 중 methionine은 효모에 의하여 dimethyl sulfide(DMS), dimethyl disulfide(DMDS), dimethyl disulfide(DMTS)로 변화하여(23) 쌀 증류주에 sweet flavor(20)을 주기도 하나 적정량에서 벗어날 경우 효모취(11)를 부여한다. 이외에 cysteine은 증류과정 중에 황화수소로, methionine은 methyl mercaptan으로 분해되어(20) 증류주에 강한 자극취를 주게 된다. 가수량에 따른 술덧의 cysteine 함량은 각각 9.08, 8.56, 7.20, 3.36, 2.63, 1.83 mg/100 mL, methionine 함량은 9.18, 7.21, 5.72, 6.08, 4.88, 4.34 mg/100 mL으로 가수량에 의존적으로 낮아져 가수량 증가에 의해 증류주의 자극취(가스향)를 낮출 수 있을 것으로 생각된다. 술덧에 glutamic acid가 비교적 높은 농도(15.01~41.93 mg/100 mL)로 함유되어 있음에도 pyroglutamic acid가 검출되지 않았는데(Table 3), 이는 발효기간이 비교적 짧아 glutamic acid의 분해가 아직 진행되지 않았기 때문으로 분석된다.

휘발성분 변화

가수량별 휘발성 성분의 변화를 Table 4에 나타내었다. 휘발성 성분의 총량은 각각 1354.05, 1263.64, 1123.31, 1015.66, 829.27, 838.85 ppm으로 가수량에 의존적으로 감소하는 것으로 조사되었다. 고급알코올류 중 iso-butanol은 가수량에 따라 154.88~182.62 ppm, iso-amylalcohol은 320.59~394.47 ppm, 1-propanol은 91.50~170.91 ppm, 2-phenylalcohol은 108.93~144.26 ppm농도로 변화했으며 각각 180%, 180%, 200%, 200%에서 가장 높게 나타났다. 그러나 n-butanol, 2-butanol, n-hexanol은 모든 처리구에서 검출되지 않았다. 고급알코올류는 효모로부터 생성되며 아미노산 생합경로와 균체외부의 아미노산이 균 내부로 흡수되어 만들어지는 Enrich경로 및 acetic acid의 축합에 의해서 소량 생성된다(20). Iso-butanol은 알코올향을 가지고 있고 valine이 생합성에 관련이 있는데, 술덧의 valine 함량은(Table 3) 각각 22.86, 12.75, 8.91, 11.86, 8.31, 10.70 mg/100 mL으로 조사되었다. 각 가수량별 valine의 총량을 120% 가수량에 함유되어 있는 양으로 환산하면 22.86, 15.94, 13.37, 19.77, 17.31, 26.75 mg/100 mL으로 계산되어 180% 처리구의 valine이 가장 낮은 함량을 보이고 있다. 이는 180% 가수구의 valine이 더욱 많이 이용되었기 때문으로 추측하고 있지만 명확하지 않다. Iso-butanol은 알코올향과 sweet flavor를 가지고 있으며, leucine이 생성에 관련이 있고 1-propanol은 알코올향으로 threonine이 탈아미노반응에 의해서 만들어지며, 2-phenethylalcohol은 장미향으로 phenylalanine이 변환되어 생성된다. 각 가수량별 leucine, threonine, phenylalanine의 총량은 180% 가수구에서 가장 낮은 함량으로 나타내고 있다.

Table 3. Changes in free amino acid content of mash based on varying amount of water added

Compounds	Free amino acid concentration (mg/100 mL)					
	120%	150%	180%	200%	250%	300%
Alanine	52.74(11.1)	33.44(10.5)	24.38(10.1)	24.20(9.9)	19.62(10.4)	24.33(11.7)
Ammonia	2.93(0.6)	2.23(0.7)	2.00(0.8)	1.99(0.8)	1.74(0.9)	1.60(0.8)
Anserine	n.d.	n.d.	n.d.	0.85(0.3)	n.d.	n.d.
Arginine	62.76(13.2)	42.79(13.5)	33.98(14.0)	32.30(13.2)	26.36(13.9)	21.85(10.5)
Aspartic acid	18.90(4.0)	9.09(2.9)	4.81(2.0)	5.49(2.2)	3.63(1.9)	4.93(2.4)
α -Aminoadipic acid	2.44(0.5)	2.25(0.7)	2.14(0.9)	1.94(0.8)	0.89(0.5)	1.17(0.6)
α -Aminobutyric acid	0.24(0.1)	0.22(0.1)	1.64(0.7)	0.44(0.2)	0.73(0.4)	0.18(0.1)
β -Alanine	1.40(0.3)	1.49(0.5)	1.54(0.6)	1.20(0.5)	1.33(0.7)	1.38(0.7)
β -Aminoisobutyric acid	1.04(0.2)	6.30(2.0)	5.80(2.4)	3.25(1.3)	2.99(1.6)	3.59(1.7)
γ -Aminobutyric acid	6.16(1.3)	5.74(1.8)	2.50(1.0)	3.98(1.6)	2.09(1.1)	3.61(1.7)
Carnosine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cystathionine	5.74(1.2)	4.75(1.5)	4.08(1.7)	4.38(1.8)	3.61(1.9)	3.89(1.9)
Cysteine	9.08(1.9)	8.56(2.7)	7.20(3.0)	3.63(1.5)	2.63(1.4)	1.83(0.9)
Ethanolamine	0.37(0.1)	0.26(0.1)	0.22(0.1)	0.24(0.1)	0.12(0.1)	0.17(0.1)
Glutamic acid	41.93(8.8)	26.01(8.2)	19.31(8.0)	21.19(8.7)	15.01(7.9)	20.94(10.1)
Glycine	20.31(4.3)	12.49(3.9)	8.14(3.4)	8.04(3.3)	5.49(2.9)	5.45(2.6)
Histidine	7.58(1.6)	6.11(1.9)	4.91(2.0)	4.71(1.9)	4.12(2.2)	3.67(1.8)
Hydroxylysine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hydroxyproline	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Isoleucine	17.16(3.6)	10.91(3.4)	8.14(3.4)	9.30(3.8)	6.56(3.5)	8.65(4.2)
Leucine	35.84(7.6)	21.81(6.9)	15.57(6.4)	17.96(7.3)	12.51(6.6)	15.68(7.5)
Lysine	33.69(7.1)	25.21(7.9)	20.43(8.4)	20.62(8.4)	16.70(8.8)	16.63(8.0)
Methionine	9.18(1.9)	7.21(2.3)	5.72(2.4)	6.08(2.5)	4.88(2.6)	4.34(2.1)
1-Methylhistidine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3-Methylhistidine	1.24(0.3)	0.48(0.1)	n.d.	n.d.	0.28(0.1)	n.d.
Ornithine	5.06(1.1)	2.22(0.7)	1.37(0.6)	1.16(0.5)	1.06(0.6)	1.27(0.6)
Phenylalanine	26.54(5.6)	15.47(4.9)	11.00(4.5)	12.27(5.0)	8.87(4.7)	10.06(4.8)
Phosphoethanolamine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Phosphoserine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Proline	24.15(5.1)	23.46(7.4)	21.22(8.8)	20.81(8.5)	18.76(9.9)	17.44(8.4)
Sarcosine	0.84(0.2)	1.60(0.5)	1.65(0.7)	1.59(0.6)	1.12(0.6)	0.93(0.4)
Serine	22.99(4.8)	12.51(3.9)	7.10(2.9)	8.27(3.4)	4.82(2.6)	6.93(3.3)
Taurine	3.78(0.8)	n.d.	3.14(1.3)	n.d.	2.73(1.4)	2.08(1.0)
Threonine	13.01(2.7)	6.84(2.2)	4.05(1.7)	5.07(2.1)	3.02(1.6)	4.91(2.4)
Tyrosine	24.28(5.1)	14.70(4.6)	10.48(4.3)	11.39(4.7)	8.58(4.5)	9.20(4.4)
Tryptophan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.45(0.2)
Urea	0.36(0.1)	0.41(0.1)	0.48(0.2)	0.33(0.1)	0.44(0.2)	0.24(0.1)
Valine	22.86(4.8)	12.75(4.0)	8.91(3.7)	11.86(4.8)	8.31(4.4)	10.70(5.1)
Total	474.60	317.32	241.89	244.51	189.00	208.12

n.d. means not detected.

The numbers in parentheses indicate the percentage distribution of each compound.

Table 4. Changes in volatile, aromatic compound content of mash based on varying amounts of water added

Compounds	Volatile compounds concentration (ppm)					
	120%	150%	180%	200%	250%	300%
Methanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
n-Butanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Butanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Iso-butanol	118.23	174.98	182.62	155.01	161.64	154.88
Iso-amylalcohol	346.18	389.22	394.37	351.59	339.54	320.59
n-Hexanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1-Propanol	91.50	163.71	168.17	170.91	119.22	93.42
2-Phenylethanol	108.93	135.84	138.50	144.26	135.32	135.40
Ethyl acetate	233.46	114.41	57.19	48.11	55.24	52.28
Ethyl carproate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ethyl caprylate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ethyl caprate	1.12	4.92	3.29	2.28	1.56	n.d.
Isoamyl acetate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acetaldehyde	267.67	164.63	90.28	72.39	79.76	82.28
Furfural	1.15	1.31	0.73	n.d.	n.d.	n.d.
Butyric acid	185.81	114.62	88.17	71.11	n.d.	n.d.
Total	1354.05	1263.64	1123.31	1015.66	892.27	838.85

n.d. means not detected.

Ester화합물중 과일향을 가지고 있는 ethyl acetate의 함량은 각각 233.46, 114.41, 57.19, 48.11, 55.24, 52.28 ppm으로 가수량에 의존적으로 낮아졌다. 꼬냑향과 과일향을 가지고 있는 ethyl caprate는 가수량에 따라 0~4.92 ppm의 분포를 보이고 있었으며, 150% 가수구에서 최대 함량을 나타낸 반면 300% 처리구에서는 검출되지 않았다. Ester화합물은 바나나, 파인애플, 장미향 등 특유의 향을 가지고 있어 주류에 중요한 성분으로 생각되어 지고 있으나 ethyl carproate, ethyl caprylate, isoamylacetate 등은 검출되지 않았다. 이들 화합물들은 효모의 alcohol acetyltransferase의 활성화와 관련이 깊은데(24) 개량누룩을 이용한 발효환경에서는 효소활성에 변화가 있어 생성량이 검출한계 이하로 낮아진 것으로 추정하고 있으나 명확하지 않다. Carbonyl화합물중 강한 자극취를 가지고 있는 acetaldehyde의 함량은 각각 267.67, 164.63, 90.28, 72.39, 79.76, 82.28 ppm으로 가수량에 많은 영향을 받았다. Acetaldehyde 함량의 증가원인은 아직 밝혀지지 않았으나 pyruvic acid에서 alcohol로 변환되는 과정 중 alcohol의 생성이 중지되면서 acetaldehyde가 축적되는 것으로 생각되어 지고 있다(20). 술덧의 acetaldehyde 함량을 120% 가수율에 상당하는 양으로 환산하면 각각 267.67, 205.79, 135.41, 120.64, 166.17, 205.71 ppm으로 200% 가수구에서 가장 낮게 나타났다. 이는 200% 가수율까지는 가수량 증가에 따라 알코올내성, 삼투압 등의 스트레스가 감소되면서 알코올대사가 비교적 잘 이루어졌으나 그 이상의

가수율에서는 영양적인 스트레스가 작용하면서 acetaldehyde 함량이 증가한 것으로 생각된다. Furfural은 증류시 aminocarbonyl 반응에 의해서 생성되거나, 장기 숙성주에서 관찰되는 화합물(20)로서 술덧에 함유되어 있는 이유는 좀 더 조사가 필요하다. 버터의 산패취와 유사한 향을 가지고 있는 butyric acid는 200% 가수율 까지만 검출되고 그 이상에서는 검출되지 않았다.

지금까지의 결과를 요약하면 발효관리 측면에서는 잡균의 오염방지를 위해 술덧의 알코올 농도가 비교적 높은 180% 이하의 가수율이, 알코올 생산 수율에서는 180% 이상, 유기산에서는 acetic acid 함량이 낮은 150~180% 가수율이, 휘발성 향기성분에서는 acetaldehyde 함량이 낮고 고급알코올의 함량이 높은 180~200%의 가수율이 좋을 것으로 판단된다. 그러나 증류식 소주의 품질은 다양한 성분에서 의해서 영향을 받으며, 증류시 많은 성분변화가 일어나므로 종합적인 평가가 필요하며 각 가수량별 증류주의 품질특성에 대해서 추가적인 조사가 요구된다.

요 약

가수량이 120%에서 300%로 증가하면서 pH는 4.6에서 4.2로 산도는 6.0에서 5.2로, 아미노산도는 6.0에서 2.5로, 가용성 고형분 함량은 18.4에서 7.4°Brix로 낮아졌다. 술덧

의 알코올 농도는 150%에서 17.6%로 가장 높았고 알코올 생산수율은 각각 59.7, 74.5, 80.8, 82.8, 89.4, 90.6%로 가수량에 의존적으로 증가하였다. 술덧의 유기산 총량은 각각 207.85, 222.38, 222.06, 204.56, 194.34, 204.34 mg/100 mL로 150%와 180%에서 높게 나타났다. 유리아미노산 총량은 각각 474.60, 317.32, 241.89, 244.51, 189.00, 208.12 mg/100 mL로 가수량에 의존적으로 감소하였고 arginine, alanine, glutamic acid, glycine, isoleucine, leucine, lysine, phenylalanine, proline, serine, tyrosine, valine이 주요 성분이었다. Iso-butanol은 154.88~182.62 ppm, iso-amylalcohol은 320.59~394.47 ppm, 1-propanol은 91.50~170.91 ppm, 2-phenylalcohol은 108.93~144.26 ppm 농도로 분포하고 있고 ethyl acetate, acetaldehyde, furfural, butyric acid가 검출되었다.

감사의 글

본 연구는 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업 (과제번호: PJ008600)의 지원에 의해 이루어진 것입니다.

References

1. Kalia. Alcohol consumption in Korea. Available from: http://www.kalia.or.kr/customer_support/k_notice.html?b_idx=823&view=view. Accessed Aug, 15, 2014.
2. Korea Wines & Spirits Importers Association. Alcohol imports in 2103 of Korea. http://www.kwsia.or.kr/notice/view.php?tb=tb_news&no=42&page=1&sd=&sg=&st=&search_yes. Accessed Aug, 15, 2014.
3. Oh HC, Park JM, Baek JH (2014) Import and export trends of alcoholic beverages in 2013. In: Trend analysis, Korea Custom & Trade Development Institute, Seoul, Korea, Vol. 81, p 1-27
4. Kim YT, Kim JH, Yeo SH, Lee DH, Im JU, Jeong ST, Choi JH, Choi HS, Hwang HJ (2011) Urisul Bomulchang-go (The treasure houses of Korean liquor). The Foundation of Agricultural Technology Commercialization and Transfer, Suwon, Korea, p 146-181
5. Jo HC (2010) Uli Sul Bijgi (Korean traditional liquor-making). Nexus, Seoul, Korea, p 96-103
6. Statistics Korea. Delivered quantity of traditional liquors. Available from: http://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=133&tblId=TX_13301_A197&conn_path=I2. Accessed Aug, 15, 2014.
7. Lee DH, Lee YS, Cho CH, Park IT, Kim JH, Ahn BH (2014) The qualities of liquor distilled from *ipguk* (koji) or *nuruk* under reduced or atmospheric pressure. Korean J Food Sci Technol, 46, 25-32
8. Yi HC, Moon SH, Park JS, Jung JW, Hwang KT (2010) Volatile compounds in liquor distilled from mash produced using koji or *nuruk* under reduced or atmospheric pressure. J Korean Soc Food Sci Nutr, 39, 880-886
9. Jeong YJ, Seo JH (2012) Volatile compounds of potato *sojues* produced by different distillation condition. Korean J Food Preserv, 19, 433-437
10. Ryu LH, Kim YM (2002) Esterification of alcohols with organic acids during distilled spirit distillation. Korean J Food Nutr, 15, 295-299
11. Yoshizawa Y, Ishikawa TA, Tadenuma M, Nagasawa M, Nagami K (2004) Encyclopedia of brewing and fermentation food. Asakura Publishing Co. Ltd., Tokyo, Japan, p 70-366
12. NTSTSI (2005) Manufacturing guideline of *takju* and *yakju*. National Tax Service Technological Service Institute, Seoul, Korea, p 195-198
13. Hitachi High-Technologies Corporation. L-8900 Amino Acid Analyzer. Available from: <http://www.hitachi-hitec.com/global/science/lc/18900.html#jump2>. Accessed Aug, 2, 2014.
14. Bae SM (eds.) (2008) Sake manufacturing technology. Design Plus Co., Seoul, Korea, p 166-217
15. Hong SB, Lee MA, Kim DH, Varga J, Frisvad JC, Perrone G, Gomi K, Yamada O, Machida M, Houbraken J, Samson RA (2013) *Aspergillus luchuensis*, an industrially important black *Aspergillus* in East Asia. PLoS ONE e63769
16. Bae SM (eds.) (2003) Japanese distilled beverage manufacturing technology. Juya Print Planning Co., Seoul, Korea, p 114-209
17. Kyoun OY, Oh SH, Kim HJ, Lee JH, Kim HC, Yoon WK, Kim HM, Kim MR (2006) Analyses of nutrients and antinutrients of rice cultivars. Korean J Food Cookery Sci, 22, 949-956
18. Bae SM, Jung SY, Jung IS, Ko HY, Kim TY (2003) Effect of the amount of water on the yield and flavor of Korean distilled liquor based on rice and corn starch. J East Asian Soc Dietary Life, 13, 439-446
19. Stanley D, Bandara A, Fraser S, Chambers PJ, Stanley GA (2010) The ethanol stress response and ethanol tolerance of *Saccharomyces cerevisiae*. J Appl Microbiol,

- 109, 13-24
20. Brewing Society of Japan (1999) Component of the alcoholic beverages. Shin Nippon Printing Co. Ltd., Tokyo, Japan, p 50-62
21. Erasmus DJ (2005). Production of acetic acid by *Saccharomyces cerevisiae* during icewine fermentations. PhD thesis, University of British Columbia, Vancouver, Canada
22. Iwami A, Kajiwara Y, Takashita H, Okazaki N, Omori T (2006) Factor analysis of the fermentation process in barley *shochu* production. J Inst Brew, 112, 50 - 56
23. Tamaki T, Takamiya Y, Takaesu C, Nishia T (1986) Changes in sulfur compounds of *Awamori* during aging. J Ferment Technol, 64, 129-136
24. Fujii T, Nagasawa N, Iwamatsu A, Bogaki T, Tamai Y, Hamachi M (1994) Molecular cloning, sequence analysis, and expression of the yeast alcohol acetyltransferase gene. Appl Environ Microbiol, 60, 2786-2792

(Received August 29. 2014; Revised October 28. 2014; Accepted October 28. 2014)