

Quality characteristics of rice and rice starch-based *Yakju*

Ji-Eun Kang*, Jae-Woon Kim, Han-Seok Choi, Chan-Woo Kim, Soo-Hwan Yeo,
Seok-Tae Jeong

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

쌀 및 쌀 전분을 활용한 약주의 품질특성

강지은* · 김재운 · 최한석 · 김찬우 · 여수환 · 정석태

국립농업과학원 발효식품과

Abstract

Yakju, a Korean traditional alcoholic beverage, is made from rice and *Nuruk*. In this study, the fermentation characteristics of *Yakju* was investigated using rice and rice starch. Ingredients was classified into raw material (rice, rice starch) and starter (enzyme supplements, modified *Nuruk*, traditional *Nuruk*, and yellow rice koji) for fermentation. The crude protein content of rice, rice starch, and starter were determined as follows (%): rice 6.69, rice starch 0.44, enzyme supplements 7.84, modified *Nuruk* 15.29, traditional *Nuruk* 14.28, and yellow rice koji 7.28. The alcohol content of rice with traditional *Nuruk* ($20.13 \pm 0.12\%$) was higher than other *Yakju*. The concentration of organic acids of rice starch-based *Yakju* (389.83~538.34 mg%) was higher than that of rice *Yakju* (259.27~357.70 mg%). The concentration of nitrogen compound of rice *Yakju* (498.38~5976.93 ppm) was higher than that of rice starch-based *Yakju* (600.43~4463.79 ppm). In line with these findings, further studies will be necessary for the quality analysis of the rice, rice starch and fermented starter (enzyme supplements, modified *Nuruk*, traditional *Nuruk* and yellow rice koji).

Key words : rice, rice starch, *Yakju*, fermented starter

서 론

한국의 전통술은 탁주, 약주, 소주로 구분할 수 있는데 약주는 주로 찹쌀이나 멥쌀에 누룩을 넣고 발효한 다음 발효가 끝날 때쯤, 술덧에 용수를 박아 맑은 액체만을 걸러 내서 만든 것이 전통적인 방법이다(1). 우리나라 전통술은 대부분 당화와 알코올 발효가 동시에 일어나는 병행발효 주로 누룩을 사용하기 때문에 곰팡이와 효모에 의해 생성되는 당류, 유기산, 아미노산 이외에 젖산균 등에 의해서 만들어 지는 휘발성 풍미 성분들도 함유되어 있다(2). 이때 발효 원료로서는 전분질을 주성분으로 하는 곡류, 서류와 당분

을 주성분으로 하는 과실류 등이 이용된다. 전분질은 미생 물이나 맥아에 의해 생성되는 당화효소로부터 발효성 당으로 전환되고(3), 당분은 효모에 의하여 혐기적 상태에서 알코올과 탄산가스로 분해된다. 결국 알코올 생성에는 당 화작용과 알코올 발효과정이 필요한 것인데 전분질 원료를 사용하는 우리나라의 약주를 만들기 위해서는 두 과정이 모두 필요하다. 술을 만들려면 곡류 등의 전분질을 발효성 당으로 전환시켜야 하는데 여기에 필요한 것이 효소로, 이는 완성된 주류의 품질에 일차적인 영향을 미치는 요인이 된다(4). 이러한 효소 중 곡자는 원료곡물의 부착 미생물을 이용한 것이고, 일본 청주에 이용되는 koji는 증자한 원료곡 물에 미생물을 인공 접종한 것으로 양조에서 술덧의 pH를 산성으로 유지시켜 안전 발효를 가능케 하고 양조 시간의 단축과 알코올 수율을 높이는데 이용되고 있다(5). 생전분 은 물 분자나 효소와의 친화력이 약하여 당화가 어려운데 비하여 호화전분은 규칙적인 분자 배열이 없어 효소 작용이 쉽고 당화가 잘 이루어진다(6). 생전분의 단점에도 불구하고

*Corresponding author. E-mail : kje0516@korea.kr
Phone : 82-63-238-3617, Fax : 82-63-238-3843
Received 16 March 2015; Revised 14 April 2015; Accepted 1 June 2015.
Copyright © The Korean Society of Food Preservation. All rights reserved.

고 고려 시대 이후부터 애용되어 온 백하주는 그 원료를 증자하지 않고 뜨거운 물을 사용하는 것이 특징으로 현재 사용되고 있는 무증자법의 효시라고 할 수 있다(7). 이러한 약주는 숙성 중 품질이 저하될 수 있다. 주류의 숙성 중에는 산화, 가수분해, 탈수병합 등의 다양한 화학반응이 일어나는데 당과 아미노산의 Maillard reaction에 의해 생성된 일부 carbonyl 화합물 및 pyrazine류는 주류를 오래 저장했을 때 발생하는 숙성취(노추취), 탄내 등을 유발하며, 주류의 색도 변하게 만든다. 또한, 아미노산의 광산화에 의해서 생성된 indol 화합물 및 harmane 화합물은 주류의 색을 갈변시키고, 아미노산의 변화에 의해서 만들어지는 polysulfide 화합물은 주류에 좋지 않은 냄새를 부여하기도 한다(8). 따라서 본 연구에서는 우리나라 약주의 품질을 증대시키고자 쌀 및 쌀전분을 사용하여 원료별 특성을, 효소제, 개량누룩, 재래누룩, 황국을 사용하여 각 발효제가 약주에 미치는 성분변화를 살펴보고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 쌀은 강원도 철원군 갈말농협미곡종합처리장에서 생산된 오대품종(2011년 수확)을 사용하였고, 쌀전분은 starch(Yakuri pure chemicals Co., Ltd., Kyoto, Japan)을 사용하였다. 효모는 (주)비전바이오켐에서 구매한 라빠리장(S.I. Lesaffre Co., Marcq-en-Barœul, France)을, 효소제는 α -amylase와 gluco-amylase가 혼합되어 있는 당화력 15,000 SP(saccharogenic power)의 충무정제효소(Chung-Moo Fermentation Co., Ltd., Ulsan, Korea)를 사용하였다. 개량누룩(당화력 1,800 SP)은 주식회사 한국효소(Hwaseong, Korea)에서, 재래누룩(당화력 300 SP)은 농업회사법인 송학곡자(Gwangju, Korea)에서 판매하는 재래누룩을 구입하여 사용하였다. 쌀알누룩(황국)은 *Aspergillus oryzae*(당화력 30 SP)를 사용하여 직접 제작하였다.

일반성분

쌀 및 쌀전분, 발효제의 일반성분은 AOAC 방법(9)에 준하였으며, 수분은 105°C 상압가열건조법, 조단백질은 micro-Kjeldal법, 조지방은 Soxhlet 추출법, 조회분은 회로 분석법으로 분석하였다.

쌀알누룩 제조

쌀 10 kg을 깨끗하게 씻어서 2시간 동안 수침한 다음, 1시간 동안 물빼기를 수행하였다. 쌀을 증자기(MS-30, Yaegaki Food & System Inc., Himeji, Japan)에 넣고 김이 올라오기 시작한 후부터 60분간 수증기를 더 가해 고두밥을 제조하였다. 종국은 황국을 사용하였고, 이후 38°C에서 48시간동안 배양시킨 다음 45°C에서 24시간 동안 건조하여 쌀알누룩을 제조하였다. 완성된 쌀알누룩의 전분 당화력 측정은 당화력 측정 kit(No.60211, Kikkoman Co., Noda, Japan)을 활용하였다. 4-nitrophenyl O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranoside(G2-PNP, MW=463)를 기질로 이용하는 방법으로 기질용액 0.5 mL에 공여효소액(β -glucosidase 28 unit/mL) 0.5 mL를 첨가하고 37°C에서 5분간 예열(Eyela NTT-2200, Tokyo rikakikai Co., LTD, Tokyo, Japan)하였다. 이후 효소액 0.1 mL를 넣고 37°C에서 정확히 10분간 반응시킨 후 반응정지액 2.0 mL를 첨가한 다음 400 nm에서 흡광도를 측정(UV spectrophotometer, JP/UV-2450, Shimadzu, Kyoto, Japan)하였고 이를 국제청 주류분석규정(10)의 당화력(saccharogenic power, SP)으로 환산한 다음 술덧에 30 SP가 되도록 첨가하였다.

약주 제조

쌀 4 kg을 깨끗하게 씻어서 하루 전날 수침한 다음, 다음 날 1시간 동안 물빼기를 수행하였다. 쌀을 증자기(MS-30, Yaegaki Food & System Inc., Himeji, Japan)에 넣고 김이 올라오기 시작한 후부터 40분간 수증기를 더 가해 고두밥을 제조하였다. 10 L 플라스틱 병에 수침 전 백미 무게기준 150% 물과 0.2%의 효모를 순서대로 넣은 다음, 각각의 처리구에 30 sp/g에 맞게 효소제, 개량누룩, 재래누룩, 쌀알누룩을 첨가하고 증자미 혹은 쌀전분을 1 kg 씩 담았다(Table 1). 발효온도는 incubator(VS-1203PFHLN, Vision Scientific, Co., Ltd., Daejeon, Korea)를 이용 25°C로 설정하여 14일간 발효시켜 시료를 제작하였다.

이화학성분

pH는 pH meter(Orion 3 star, Thermo Scientific Co., Singapore)를 이용하여 측정하였다. 총산, 총아미노산, 알코올 함량은 주류분석 규정(10)에 준하여 측정하였으며, 총산은 시료 10 mL를 중화시키는데 필요한 0.1 N NaOH(Yakuri

Table 1. Rice and rice starch *Yakju*

Type	Rice (1 kg)			Rice starch (1 kg)		
	Starter (30 sp/g)	Water (kg)	Yeast (0.2%/g)	Starter (30 sp/g)	Water (kg)	Yeast (0.2%/g)
Enzyme supplements	2	1.5	2	2	1.5	2
Modified <i>Nuruk</i>	16.6	1.5	2	16.6	1.5	2
Traditional <i>Nuruk</i>	100	1.5	2	100	1.5	2
Yellow rice koji	1,000	3	4	1,000	3	4

pure chemicals Co., Ltd, Kyoto, Japan) 용액이 소비된 mL수를 succinic acid로 환산하였고, 총아미노산은 총산을 측정 한 시료에 formalin(Yakuri pure chemicals Co., Ltd, Kyoto, Japan) 용액 5 mL를 첨가한 다음 0.1 N NaOH로 적정한 값을 glycine으로 나타내었다. 알코올 함량은 원심분리한 시료 100 mL에 증류수 100 mL를 혼합하여 증류하였다. 증류액 약 80 mL를 받고 증류수로 100 mL로 정용한 후 증류액을 15°C로 조정 한 다음 주정계(동명계기계작소, 한국)를 이용하여 측정하였다. 착색도는 국세청 주류 분석기준에 따라 시료를 50 mm셀(측정 검체용기)에 넣어 광전광도계(UV spectrophotometer, JP/UV-2450, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하여 파장 430 nm의 흡광도를 측정하여 착색도를 산출하였다. 증류수의 흡광도를 0으로 하고 50 mm셀 대신 30 mm의 셀을 사용하여도 무방하다(10).

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, Tokyo, Japan) 2개를 연결하여 사용하였다. 이동상은 3 mM perchloric acid(Kanto chemical, Tokyo, Japan)를 이용하였으며, flow rate는 0.8 mL/min, column oven의 온도는 63°C로 하였다. 분리물은 반응용액 (0.2 mM bromothymol blue(Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA), 15 mM Na₂HPO₄(Sigma Chemical Co., St.

Louis, MO, USA), 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.

유리 질소화합물

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(11).

통계처리

각 약주의 성분차이는 Minitab(16, Minitab Inc., PA, USA) 프로그램을 이용하여 분석하였다. 성분의 함량은 유의수준 5%(p<0.05)로 설정하여 one way ANOVA분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

일반성분

쌀 및 쌀전분, 발효제의 일반성분을 분석한 결과는 Table 2와 같다. 쌀과 쌀전분의 수분함량은 각각 12.80, 10.75%였고, 발효제는 황국 5.57, 효소제 6.21, 개량누룩 6.80, 재래누

Table 3. Changes in the chemical characteristics of rice and rice starch *Yakju* (25°C, 14 days)

Type	Rice <i>Yakju</i>				Rice starch <i>Yakju</i>			
	Enzyme supplements	Modified <i>Nuruk</i>	Traditional <i>Nuruk</i>	Yellow rice koji	Enzyme supplements	Modified <i>Nuruk</i>	Traditional <i>Nuruk</i>	Yellow rice koji
Alcohol (%)	19.27±0.12 ^{c1)}	19.67±0.12 ^b	20.13±0.12 ^a	17.67±0.12 ^d	17.80±0.20 ^c	18.93±0.23 ^a	18.47±0.12 ^b	14.93±0.23 ^d
pH	4.50±0.08 ^b	4.61±0.09 ^b	4.57±0.03 ^b	4.88±0.03 ^a	4.46±0.02 ^a	4.34±0.02 ^c	4.49±0.04 ^a	4.40±0.00 ^b
Titratable acidity (succinic acid,%)	0.27±0.02 ^c	0.32±0.00 ^b	0.35±0.00 ^a	0.34±0.01 ^{ab}	0.32±0.01 ^c	0.33±0.00 ^c	0.36±0.00 ^b	0.48±0.01 ^a
Total amino acid (glycine,%)	0.59±0.09 ^d	2.26±0.15 ^b	1.75±0.05 ^c	4.28±0.13 ^a	0.63±0.10 ^d	1.16±0.07 ^c	1.54±0.02 ^b	4.45±0.10 ^a
Optical density (430nm)	0.23±0.00 ^d	0.26±0.00 ^b	0.35±0.00 ^a	0.24±0.00 ^c	0.10±0.00 ^d	0.15±0.00 ^c	0.20±0.00 ^b	0.28±0.00 ^a

¹⁾Values are mean±SD (n=3), different letters within the same column differ significantly (p<0.05).

Table 2. Nutrition element analysis of rice, rice starch and starter

Type	Rice	Rice starch	Enzyme supplements	Modified <i>Nuruk</i>	Traditional <i>Nuruk</i>	Yellow rice koji
Moisture (%)	12.80	10.75	6.21	6.80	8.15	5.57
Crude protein (g/dry base)	76.90	4.90	0.17	2.66	15.42	77.10
Crude fat (g/dry base)	3.90	2.20	ND ¹⁾	0.39	1.02	1.40
Ash (g/dry base)	5.10	3.90	1.46	0.57	1.85	3.60

록 8.15% 순으로 나타났다. 이는 Kwon 등(12)이 분석한 찹쌀가루와 찹쌀전분의 수분함량 10.40, 9.29%보다 다소 높은 수치를 나타내었다. 조단백질 함량은 각각 건조중량과 발효제 총 중량으로 환산한 결과 쌀이 76.90, 쌀전분이 4.90 g로 약 15 배의 차이를 나타내었다. 발효제별로는 효소제 0.17, 개량누룩 2.66, 재래누룩 15.42, 황국 77.10 g 순으로 나타났다. 각 시료에 따른 조지방은 쌀 3.90, 쌀전분이 2.20 g로 나타나 약 1.7 배 가량의 차이를 보였고, 발효제별로는 효소제 0, 개량누룩 0.39, 재래누룩 1.02, 황국 1.40 g 순으로 나타났다. 주류의 무기질의 양을 나타내는 조회분 함량은 쌀과 쌀전분의 범위가 각각 5.10, 3.90 g였으며, 개량누룩 0.57, 효소제 1.46, 재래누룩 1.85, 황국 3.60 g 순이었다.

이화학적 성분

쌀 및 쌀전분 약주의 발효 종료 후 이화학적 성분 결과는 Table 3과 같다. 알코올 함량은 쌀을 사용한 약주(17.67±0.12~20.13±0.12%)가 쌀전분을 사용한 약주(14.93±0.23~18.93±0.23%)보다 다소 높게 나타났으며, 전체적으로 황국을 사용한 쌀전분약주가 14.93±0.23%로 가장 낮고, 재래누룩을 사용한 쌀약주가 20.13±0.12%로 가장 높은 함량을 보였다. 이는 쌀전분에 비하여 단백질 함량이 많이 함유된 쌀(12)이 효모의 생육에 더 용이하여 이로 인해 활발한 발효가 일어난 결과라고 볼 수 있다. 쌀약주에서 발효제별로는 최소 17.67±0.12(황국)%에서 최대 20.13±0.12(재래누룩)%, 쌀전분 약주에서는 최소 14.93±0.23(황국)%에서 최대 18.47±0.12(재래누룩)%의 범위를 나타냈으며 각각의 유의적인 차이가 관찰되었다(p<0.05). 발효제별 전분 함량이 30 sp로 동일함에도 각각의 알코올 함량이 다르게 나타난 것에 대해서는 명확하지 않으나 유리아미노산 함량에 따라 (Table 5) 이에 삼투압의 영향을 받은 것으로 추정된다. pH는 쌀약주가 4.50±0.08~4.88±0.03, 쌀전분 약주가 4.34±0.02~4.49±0.04로 모두 4.00 이상의 값을 나타내었다. 이는 단백질, 지질 등의 성분이 함유된 쌀이 발효됨에 따라 생성된 유기산과 알코올이 상호 반응하여 ester 같은 flavor 형성에 이용되어(13-15) 쌀전분보다 높은 값을 나타낸 것으로 사료된다. 발효제별로 쌀약주에서는 4.50±0.08(효소제)~4.88±0.03(황국), 쌀전분약주에서는 4.34±0.02(개량누룩)~4.49±0.04(황국)순으로 나타나 이는 각 발효제별 조단백질 함량(table 2)과 유사한 결과를 나타내었다. 총산(succinic acid, %)은 쌀약주(0.27±0.02~0.35±0.00)보다 쌀전분약주(0.32±0.01~0.48±0.01)가 다소 높게 나타났고, 발효제별로는 쌀약주에서는 효소제(0.27±0.02)~황국(0.35±0.00), 쌀전분약주에서는 효소제(0.32±0.01)~황국(0.48±0.01) 순으로 나타나 이 또한 발효제별 조단백질 함량이 총산 함량에 영향을 주었음을 알 수 있다. 주류의 산은 술덧의 pH를 낮추어 발효과정 중 유해세균의 번식을 억제시키고 야생효모의 증식을 제어하기 때문에 발효초기 lactic acid를 첨가하

여 발효하기도 한다(16). 이외에 알코올류와 반응하여 방향성을 가진 에스테르 화합물을 생성하는 것으로 알려져 있다(17). 단백질의 peptide 분해로 생성되는 아미노산을 나타내는 총아미노산(glycine, %)은 쌀전분약주(0.59±0.09~4.28±0.13)보다 쌀약주(0.63±0.10~4.45±0.10)에서 높게 나타났다. 이는 알코올 함량과 마찬가지로 쌀 단백질 함량이 쌀전분에 비하여 높은 것에서 기인한 것으로 사료된다. 발효제별로는 쌀약주에서 효소제(0.59±0.09)~황국(4.28±0.13), 쌀전분약주에서도 마찬가지로 효소제(0.63±0.10)~황국(4.45±0.10)의 범위로 나타나 각 발효제별로 유의적인 차이가 있었다(p<0.05). 약주의 색을 나타내는 착색도는 누룩 자체의 색이 발효 중 용출되어 약주의 색에 기인한 것으로 사료되는데(12), 착색도가 높을수록 주류의 색이 짙은 갈색으로 변하였다고 해석될 수 있다. 주류의 색에 영향을 미치는 요소는 다양하나 아미노산 중 tyrosine과 tryptophan은 일광조건에서 Mn²⁺의 촉매작용 또는 촉매작용 없이 phenol 화합물과 반응하여 착색물질을 형성하는 반응체가 있으며, 환원당과 amino carbonyl reaction에 의해서 melanoidine계의 착색물질인 3-deoxyglucosone 및 3-deoxy-D-pentosone을 생성시킨다(18). 따라서 주류의 아미노산 함량이 높으면 색이 진하게 변하는 것이 일반적이다. 쌀전분약주(0.10±0.00~0.28±0.00)보다 쌀약주(0.23±0.00~0.35±0.00)가 높게 나타났다. 쌀약주에서는 효소제(0.23±0.00)~재래누룩(0.35±0.00), 쌀전분약주에서는 효소제(0.10±0.00)~황국(0.28±0.00)순으로 나타나 발효제별 조단백질 함량과 유사한 결과를 보였으며 각각의 유의적인 차이가 있었다(p<0.05).

유기산

쌀 및 쌀전분 약주의 유기산 함량은 Table 4와 같다. 유기산 총 함량은 쌀약주에서 각각 259.27(효소제), 274.42(개량누룩), 323.60(재래누룩), 357.70(황국) mg%순으로 나타났고, 쌀전분약주에서는 389.83(재래누룩), 443.22(황국), 455.47(개량누룩), 538.34(효소제) mg%순으로 검출되었다. 유기산 총량은 쌀약주(259.27~357.70 mg%)보다 쌀전분약주(389.83~538.34 mg%)에서 높게 나타났다. 이는 Kwon 등(12)에서 찹쌀가루를 사용한 약주보다 찹쌀전분을 전분질 원료로 사용한 약주에서 유기산 함량이 높게 나타난 연구결과와 일치한다. 쌀과 누룩을 주원료로 제조한 술에 함유되어 있는 유기산은 효모에 의해서 약 73%가 생성되며, 주모로부터 17.2~17.4%, 쌀과 코지로부터 10%가 유입되는 것으로 보고되고 있다(18). 본 연구에서 유기산 중 와인과 맥주의 common taste로 짠맛, 쓴맛, 신맛의 복합체인 succinic acid(쌀약주 79.29±1.89~152.59±13.36 mg%, 쌀전분약주 79.08±1.86~158.09±2.27 mg%)의 함량이 가장 높게 나타난 연구결과는 So 등(19)에서 개량누룩 술덧의 주요 유기산으로 succinic acid의 함량이 가장 높게 나타난 결과와 일치한다. 그 다음으로 citric acid(쌀약주 9.58±0.37

~118.79±0.34 mg%, 쌀전분약주 84.07±1.27~141.57 ±1.03 mg%)가 높게 나타났으며 두 종의 유기산 모두 쌀약주보다 쌀전분을 이용한 약주에서 높게 나타났다. 이는 Huh 등(20)에서 멥쌀 일반계통으로 제조한 약주의 citric acid 함량 146.49±7.64~180.95±0.71 mg%와 비교하여 쌀약주(효소제)를 제외한 나머지 발효제를 사용한 약주에서 유사하게 관찰되었다. Acetic acid는 알코올과 알데히드 산화에 의해서 생성되며(21), 영양, 삼투압, 알코올 스트레스 등에 의해서 생성량에 영향을 받는 것(22)으로 알려져 있는데 각각 쌀약주에서 21.34±0.73~97.30±5.02 mg%, 쌀전분약주에서 44.11±5.97~203.43±22.66 mg% 검출되었다. 이는 Huh 등(20)에서 멥쌀 일반계통으로 제조한 약주의 acetic acid 함량이 106.17±0.13~124.54±6.35 mg%의 범위와 유사하게 나타났다. 쌀약주보다 쌀전분약주에서 비교적 높은 함량을 보이는 이유는 단백질 부족으로 인한 효모의 영양 스트레스 때문에 acetic acid 함량이 증가된 것으로 사료된다. Lactic acid는 효모의 해당과정에서 생성되며, 유해세균 및 야생효모의 증식 억제능력이 높고 당화저해 작용이 낮기 때문에(16), 청주 및 막걸리 발효에서 사용되는데 본 연구에서는 쌀약주에서 23.14±0.92~61.47±3.59 mg%, 쌀전분약주에서 38.04±2.39~118.21±1.34 mg%으로 나타났다. Pyroglutamic acid는 glutamic acid의 일부가 비효소적으로 변한 것으로 특이적인 맛은 없으나(21), pyroglutamic acid 함량이 높다는 것은 아미노산의 함량이 상대적으로 높을 수 있다고 해석될 수 있는데 쌀약주에서는 황국을 사용한 약주에서 20.23±1.17 mg%, 쌀전분약주에서는 효소제를 사용한 약주에서 20.63±1.42 mg%로 가장 많이 검출되었다. 그 외 fumaric acid 및 formic acid는 모든 술에서 미량으로 검출되었다. 유기산 총량을 살펴보면 쌀약주보다는 쌀전분약주에서 많

이 검출되었고, 성분은 succinic, citric, acetic, lactic acid 순으로 나타났다. 발효제별로는 쌀약주에서는 황국이, 쌀전분약주에서는 효소제의 유기산 함량이 가장 높게 나타났다.

유리 질소화합물

쌀 및 쌀전분 약주의 유리 질소화합물은 Table 5와 같다. 유리 질소화합물의 총량은 각각 쌀약주에서는 498.38(효소제), 900.65(개량누룩), 3029.18(재래누룩), 5976.93(황국) ppm, 쌀전분약주에서는 600.43(효소제), 1699.12(개량누룩), 2094.3(재래누룩), 4463.79(황국) ppm 순으로 나타났다. 전체적으로 쌀전분약주(600.43~4463.79 ppm)보다 쌀약주(498.38~5976.93 ppm)의 질소화합물이 많이 검출되었는데 이는 앞서 쌀과 쌀전분의 조단백 함량(Table 1) 및 glycine 함량으로 환산한 총아미노산(Table 2)과 유사한 결과로 나타나 총아미노산 함량이 유리질소화합물 함량을 비교적 잘 설명하고 있음을 알 수 있다. 주요 유리 질소화합물의 함량을 살펴보면 쌀약주 및 쌀전분약주 모두에서 alanine, leucine, glutamic acid, arginine 순으로 전체 함량의 9.58, 8.99, 8.61, 7.51%를 차지하면서 가장 높은 함량으로 분포되어 있었고, 그 외 aspartic acid, lysine, phenylalanine, valine, prolin, serine, glycine 등이 4~6%씩 함유되면서 뒤를 이었다. 쌀약주와 쌀전분약주에서 주요 함유되어있는 아미노산의 함량에는 차이가 있지만 원료에 따른 아미노산 분포에는 영향을 미치지 않았다. 주류에 있어 아미노산은 원료 쌀에 함유된 protein body-II(PB-II)의 분해와 발효후반 효모의 자가분해에 의해서 주로 생성된다(18). 아미노산은 주류의 맛, 색, 향 등에 관여하기 때문에 중요한 성분이다. Aspartic acid와 glutamic acid는 감칠맛이 있으며, alanine, glycine,

Table 4. Concentration of organic acids in rice and rice starch *Yakju* (mg%)

Compounds	Rice <i>Yakju</i>				Rice starch <i>Yakju</i>			
	Enzyme supplements	Modified <i>Nuruk</i>	Traditional <i>Nuruk</i>	Yellow rice koji	Enzyme supplements	Modified <i>Nuruk</i>	Traditional <i>Nuruk</i>	Yellow rice koji
Oxalic	1.47±0.16 ^{ab1)}	1.43±0.49 ^{ab}	1.21±0.16 ^b	1.79±0.12 ^a	21.61±1.04 ^d	47.74±1.30 ^b	45.13±0.17 ^c	51.04±0.82 ^a
Citric	9.58±0.37 ^d	70.32±4.49 ^c	84.61±12.28 ^b	118.79±0.34 ^a	122.85±3.13 ^b	141.57±1.03 ^a	104.71±2.26 ^c	84.07±1.27 ^d
Tartaric	0.02±0.03 ^b	4.41±1.82 ^a	1.42±2.11 ^b	ND	0.05±0.08 ^b	ND	2.94±3.45 ^b	10.51±1.28 ^a
Malic	28.28±8.41 ^a	19.18±1.36 ^{ab}	13.41±4.66 ^b	17.15±0.31 ^b	5.79±1.72 ^a	5.38±0.61 ^a	9.21±0.67 ^a	9.83±5.69 ^a
Succinic	152.59±13.36 ^a	112.39±4.00 ^b	125.34±5.79 ^b	79.29±1.89 ^c	79.08±1.86 ^d	136.26±3.19 ^c	141.22±0.48 ^b	158.09±2.27 ^a
Fumaric	ND ²⁾	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Lactic	32.49±2.00 ^c	38.48±0.61 ^b	61.47±3.59 ^a	23.14±0.92 ^d	118.21±1.34 ^a	68.33±5.62 ^{ab}	38.04±2.39 ^b	38.547±5.86 ^b
Formic	0.04±0.06 ^a	ND	ND	ND	0.03±0.05 ^a	0.09±0.16 ^a	ND	ND
Acetic	34.24±4.78 ^b	21.34±0.73 ^c	29.98±3.75 ^b	97.30±5.02 ^a	203.43±22.66 ^a	52.46±12.41 ^c	44.11±5.97 ^c	91.09±3.60 ^b
Pyroglutamic	0.56±0.98 ^c	6.98±1.00 ^b	6.17±1.46 ^b	20.23±1.17 ^a	20.63±1.42 ^a	3.64±0.83 ^b	4.47±1.49 ^b	ND
Total	259.27	274.42	323.60	357.70	538.34	455.47	389.83	443.22

¹⁾Values are mean±SD (n=3), different letters within the same column differ significantly (p<0.05).

²⁾ND means not detected.

Table 5. Nitrogen compound concentrations in rice and rice starch *Yakju* (ppm)

Compounds	Rice <i>Yakju</i>				Rice starch <i>Yakju</i>			
	Enzyme supplements	Modified <i>Nuruk</i>	Traditional <i>Nuruk</i>	Yellow rice koji	Enzyme supplements	Modified <i>Nuruk</i>	Traditional <i>Nuruk</i>	Yellow rice koji
Alanine	51.1 (10.25) ¹⁾	349.11 (9.77)	283.86 (9.37)	498.75 (8.34)	71.91 (11.98)	150.56 (8.86)	202.19 (9.65)	374.48 (8.39)
Ammonia	7.64 (1.53)	20.56 (0.58)	18.59 (0.61)	20.28 (0.34)	7.54 (1.26)	13.77 (0.81)	12.95 (0.62)	70.39 (1.58)
Anserine	ND ²⁾	ND	ND	69.45 (1.16)	ND	25.24 (1.49)	ND	ND
Arginine	44.06 (8.84)	379.68 (10.62)	274.55 (9.06)	12.52 (0.21)	64.17 (10.69)	168.61 (9.92)	186 (8.88)	83.7 (1.88)
Aspartic acid	33.61 (6.74)	183.04 (5.12)	130.92 (4.32)	467.89 (7.83)	25.96 (4.32)	91.56 (5.39)	112.45 (5.37)	339.98 (7.62)
α-Aminoadioic acid	ND	21.67 (0.61)	7.36 (0.24)	37.21 (0.62)	ND	10.19 (0.6)	2.35 (0.11)	19.14 (0.43)
α-Aminobutyric acid	1.35 (0.27)	45.84 (1.28)	29.02 (0.96)	36.71 (0.61)	ND	10.75 (0.63)	13.36 (0.64)	23.93 (0.54)
β-Alanine	3.3 (0.66)	17.54 (0.49)	11.84 (0.39)	21.37 (0.36)	5.54 (0.92)	6.57 (0.39)	5.48 (0.26)	16.62 (0.37)
β-Aminoisobutyric acid	3.58 (0.72)	36.55 (1.02)	71.18 (2.35)	58.88 (0.99)	1.06 (0.18)	21.99 (1.29)	19.21 (0.92)	24.59 (0.55)
γ-Amino-n-butyric acid	18.25 (3.66)	48.89 (1.37)	47.02 (1.55)	142.6 (2.39)	6.09 (1.01)	21.66 (1.28)	29.66 (1.42)	167.43 (3.75)
Carnosine	ND	ND	ND	5.29 (0.09)	ND	ND	ND	ND
Citrulline	ND	ND	24.03 (0.79)	ND	ND	ND	12.82 (0.61)	9.7 (0.22)
Cystathionine	2.04 (0.41)	39.64 (1.11)	26.23 (0.87)	39.56 (0.66)	4.66 (0.78)	31.79 (1.87)	23.56 (1.13)	16.54 (0.37)
Cysteine	9.12 (1.83)	39.65 (1.11)	0 (0)	122.1 (2.04)	12.25 (2.04)	37.15 (2.19)	32.15 (1.54)	66.89 (1.5)
Ethanol amine	2.02 (0.4)	3.6 (0.1)	7.11 (0.23)	38.51 (0.64)	0.19 (0.03)	2.25 (0.13)	5.19 (0.25)	20.57 (0.46)
Glutamic acid	34.4 (6.9)	330.06 (9.24)	262.26 (8.66)	595.43 (9.96)	47.61 (7.93)	128.37 (7.56)	174.01 (8.31)	460.89 (10.33)
Glycine	16.93 (3.4)	168.8 (4.72)	134.07 (4.43)	291.67 (4.88)	22.48 (3.74)	63.49 (3.74)	80.47 (3.84)	241.14 (5.4)
Histidine	4.46 (0.89)	49.78 (1.39)	42.95 (1.42)	131.55 (2.2)	6.98 (1.16)	28.99 (1.71)	31.27 (1.49)	97.63 (2.19)
Hydroxylysine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Isoleucine	15.12 (3.03)	117.05 (3.28)	109.21 (3.61)	274.28 (4.59)	16.31 (2.72)	57.37 (3.38)	78.72 (3.76)	209.54 (4.69)
Leucine	54.92 (11.02)	282.71 (7.91)	264.95 (8.75)	505.25 (8.45)	55.22 (9.2)	136.63 (8.04)	187.64 (8.96)	429.1 (9.61)
Lysine	20.41 (4.09)	212.37 (5.94)	184.98 (6.11)	295.39 (4.94)	62.38 (10.39)	144.29 (8.49)	144 (6.88)	238.08 (5.33)
Methionine	7.64 (1.53)	82.59 (2.31)	68.2 (2.25)	124.55 (2.08)	10.51 (1.75)	44.6 (2.63)	52.44 (2.5)	84.11 (1.88)
1-Methylhistidine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-Methylhistidine	ND	7.81 (0.22)	ND	3.53 (0.06)	ND	ND	ND	ND
Ornithine	16.95 (3.4)	72.98 (2.04)	65.18 (2.15)	24.94 (0.42)	17.34 (2.89)	43.18 (2.54)	46.15 (2.2)	155.53 (3.48)
Phenylalanine	41.63 (8.35)	212.71 (5.95)	191.19 (6.31)	368.46 (6.16)	44.98 (7.49)	96.41 (5.67)	129.6 (6.19)	230.1 (5.15)
Phosphoethanolamine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.31 (0.11)	ND
Phosphoserine	3.65 (0.73)	8.23 (0.23)	10.16 (0.34)	14.12 (0.24)	4.48 (0.75)	7.72 (0.45)	9.22 (0.44)	ND
Prolin	11.67 (2.34)	73.38 (8.15)	166.1 (5.48)	415 (6.94)	9.92 (1.65)	107.87 (6.35)	131.97 (6.3)	243.53 (5.46)
Sarcosine	ND	ND	ND	ND	ND	2.88 (0.17)	1.04 (0.05)	10.64 (0.24)
Serine	21.46 (4.31)	184.09 (5.15)	148.4 (4.9)	358.03 (5.99)	27.98 (4.66)	63.23 (3.72)	91.02 (4.35)	249.16 (5.58)
Taurine	ND	ND	ND	5.48 (0.09)	ND	ND	ND	4.07 (0.09)
Threonine	11.13 (2.23)	97.66 (2.73)	89.89 (2.97)	213.76 (3.58)	14.61 (2.43)	39.43 (2.32)	57.86 (2.76)	150.22 (3.37)
Tryptophan	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tyrosine	28.79 (5.78)	200.75 (5.62)	170.86 (5.64)	393.09 (6.58)	28.9 (4.81)	78.29 (4.61)	111.46 (5.32)	148.83 (3.33)
Urea	0.42 (0.08)	2.01 (0.06)	4.9 (0.16)	ND	1.08 (0.18)	ND	3.49 (0.17)	ND
Valine	32.76 (6.57)	168.22 (4.71)	177.59 (5.86)	391.28 (6.55)	30.16 (5.02)	63.84 (3.76)	104.24 (4.98)	277.26 (6.21)
Total	498.38 (100)	900.65 (100)	3029.18 (100)	5976.93 (100)	600.43 (100)	1699.12 (100)	2094.3 (100)	4463.79 (100)

¹⁾The numbers in parentheses indicate the percentage distribution of each compound.²⁾ND means not detected.

lysine, prolin, serine, threonine은 단맛이 arginine, histidine, isoleucine, leucine, methionine, phenylalanine, threonine, valine은 쓴맛이 있는 것으로 알려져 있다(22). 주류에 아미노산이 적으면 맛이 가볍고, 많으면 잡미가 증가하여 품질을 저하시키기 때문에 적절한 함량을 유지하는 것이 중요하나 최적 함량에 대해서는 아직 밝혀진 바는 없다. 아미노산은 발효과정 중 효모의 대사에 의하여 고급알코올(fusel oil)로 변환되어 주류의 향기를 부여하기도 하며, 아미노산 산화효소 및 아미노산 탈수효소에 의하여 oxo acid로 변하여 맛의 변화를 주기도 한다(23). 또한 아미노산은 주류의 숙성 과정에도 관여하는데, methionine은 dimethyl disulfide (DMDS)로 변하여 주류에 숙성취(노주취)를 발생시키고, 환원당과의 메일라드 반응에 의하여 furfural, aldehyde류 등으로 변하면서 숙성주의 향에 영향을 끼친다. 이에 질소 화합물의 총량을 살펴보면 쌀전분약주보다 쌀약주의 함량이 높았으며, 발효제별로는 효소제, 개량누룩, 재래누룩, 황국 순으로 질소화합물의 함량이 높게 나타났다. 이에 질소화합물 함량에 따라 쌀 및 쌀전분약주의 색과 향, 맛에 각각 영향을 미쳤을 것이라고 사료된다.

요 약

본 연구에서는 한국의 전통주인 약주를 쌀과 쌀전분, 그리고 4개의 발효제(효소제, 개량누룩, 재래누룩, 황국)를 사용하여 제조하였다. 쌀과 쌀전분의 원료차이와 발효제에 따른 발효 특성을 조사하였다. 우선 일반성분을 살펴보면 수분함량은 쌀 12.80, 쌀전분 10.75%, 발효제별로는 황국 5.57~재래누룩 8.15%로 나타났으며, 조단백은 쌀 76.90, 쌀전분 4.90 g, 발효제별로는 효소제 0.17~황국 77.10 g의 범위로 나타났다. 조지방은 쌀 3.90, 쌀전분 2.20 g이며, 발효제별로는 효소제 0~황국 1.40 g으로 나타났으며, 회분은 쌀 5.10, 쌀전분은 3.90 g, 발효제별로는 개량누룩 0.57~황국 3.60 g으로 관찰되었다. 이화학성분 결과는 다음과 같다. 알코올 함량(%)을 살펴보면 쌀약주(황국 17.67±0.12~재래누룩 20.13±0.12%)가 쌀전분약주(황국 14.93±0.23~재래누룩 18.47±0.12%) 보다 높게 나타났는데 이는 각 원료 및 발효제별로 함유하고 있는 단백질 양의 차이에서 오는 것으로 단백질이 많을수록 효모의 생육에 더 용이하여 활발한 발효가 일어나기 때문인 것으로 사료된다. pH는 각각 쌀약주는 효소제 4.50±0.08~황국 4.88±0.03, 쌀전분 약주는 개량누룩 4.34±0.02~황국 4.40±0.00의 범위로 나타났는데 이 또한 원료 및 발효제별로 함유된 단백질, 지질 등의 성분이 각각 발효됨에 따라 생성된 유기산과 알코올이 상호 반응하여 ester 같은 flavor 형성에 이용되기 때문인 것으로 사료된다. 이와 관련하여 총산(succinic acid, %)은 쌀약주(효소제 0.27±0.02~황국 0.34±0.01)보다 쌀전

분약주(효소제 0.32±0.01~황국 0.48±0.01)가 높게 나타났으며, 총아미노산(glycine, %)은 쌀약주(효소제 0.59±0.09~황국 4.28±0.1)가 쌀전분약주(효소제 0.63±0.10~황국 4.45±0.1)보다 높게 나타나 발효제별로 각각의 유의적인 차이가 있었다(p<0.05). 누룩 자체의 색이 발효 중 용출되어 약주의 색에 기인하는 착색도는 쌀약주(효소제 0.23±0.00~재래누룩 0.35±0.00)가 쌀전분약주(효소제 0.10±0.00~황국 0.28±0.00)보다 높게 나타나 약주 자체의 색이 진할 것으로 사료되고 발효제별 각각의 유의적인 차이가 있었다(p<0.05). 유기산 함량은 쌀약주(효소제 259.27~황국 357.70 mg%)보다 쌀전분 약주(재래누룩 389.83~효소제 538.34 mg%)에서 높게 나타났는데 이는 쌀보다 전분함량이 많은 쌀전분에서 효모의 작용이 활발하게 일어나 유기산이 생성된 것으로 사료된다. 유기산 중 와인과 맥주의 짠맛, 쓴맛, 신맛의 복합체인 succinic acid와 TCA cycle로부터 생성되는 citric acid의 함량이 쌀약주와 쌀전분약주 모두에서 가장 높게 나타났다. 유리 질소화합물의 함량은 쌀약주(효소제 498.38~황국 5,976.93 ppm)가 쌀전분약주(효소제 600.43~황국 4,463.79 ppm)보다 높게 나타났다. 주요 유리 질소화합물 성분으로는 alanine, leucine, glutamic acid, arginine이 7.51~9.58%의 범위로 가장 높게 나타났는데 쌀 및 쌀전분에 따른 질소화합물의 분포에는 차이가 나타나지 않았다. 지금까지의 결과를 요약하면 쌀약주와 쌀전분약주의 발효 특성을 비교해본 결과 주류의 전체적인 맛, 향, 색 등에 관여하는 아미노산 함량이 약 15.7배 많은 쌀약주가 쌀전분약주에 비해 감칠맛, 단맛, 쓴맛 등 풍미가 많을 것으로 사료된다. 하지만 아미노산이 너무 많으면 잡미가 증가하고 숙성취(노주취)를 발생시키기 때문에 적정 함량을 유지하기 위해서 알맞은 원료와 발효제를 사용하는 것이 중요하다. 그러나 약주의 품질은 다양한 성분에 의해서 영향을 받으며, 발효과정에서 많은 변화가 일어나므로 종합적인 평가가 필요하며 각 원료 및 발효제별 품질특성에 대해서 추가적인 조사가 요구된다.

감사의 글

이 논문은 국립농업과학원 기관고유사업(과제번호 : PJ009464)의 지원에 의해 이루어진 것이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

References

1. Kim YT, Kim JH, Yeo SH, Lee DH, Im JU, Jeong ST, Choi JH, Choi HS, Hwang HJ (2011) *Urisul* Bomulchang-go. The Foundation of Agri Tech

- Commercialization and Transfer, Suwon, Korea, p 146-181
2. Seo MY, Lee JK, Ahn BH, Cha SK (2005) The Changes of microflora during the fermentation of *takju* and *yakju*. Korean J Food Sci Technol, 37, 61-66
 3. Park JH, Bae SM, Yook C, Kim SJ (2004) Fermentation characteristics of *hongkukju* prepared with various hongkuk. Korean J Food Sci Technol, 35, 943-950
 4. Han EH, Lee ST, Noh BS, Lee DS (1997) Quality characteristics in mash of *takju* prepared by using different *nuruk* during fermentation. Korean J Food Sci Technol, 29, 555-562
 5. Lee DY (1968) The ecological studies on *Aspergillus kawachii* Kitahara. Korean J Microbiol, 6, 113-121
 6. Kohlwey DE, Kendall JH, Mohindra RB (1995) Using the physical properties of rice as a guide to formulation. Cereal Foods World, 40, 728-404
 7. Jo JH (1999) The recovery of our traditional liquor. Seohaemunjib, Seoul, Korea, p 104
 8. Isogai A (2014) Aged flavor of sake and its precursor. Available from: http://www.kitasangyo.com/e-Academy/b_tips/back_number/BFD_28.PDF. Accessed Aug.2
 9. AOAC (1995) Official Methods of Analysis. Association of official analytical chemists, Washington DC, p 950
 10. National tax service (2009) Analysis of liquor regulatory. Seoul, Korea, p 41-42
 11. Hitachi high-Technologies corporation (2014) L-8900 Amino Acid Analyzer. Available from: <http://www.hitachi-hitec.com/global/science/lc/18900.html#jump2>
 12. Kwon YH, Jo SJ, Kim JH, Ahn BH (2010) Fermentation characteristics and volatile compounds in *yakju* made with various brewing condition glutinous rice and pre-treatment. Korean J Microbial Biotechnol, 38, 46-52
 13. Encyclopedia chimica (1964) Kyolis Publishing & Printing Co., Ltd., Tokyo, Japan, p 11, 110, 811, 847
 14. Jin TY, Kim ES, Wang SJ, Wang MH (2007) Changes in physicochemical and sensory characteristics of rice wine, *yakju* prepared different amount of red yeast rice. Korean J Food Sci Technol, 39, 309-314
 15. NTSTS Institute (1997) Textbook of alcoholic beverage making. National Tax Service Technical Service Institute. Seoul, Korea, p 195-198
 16. Bae SM (2008) Sake manufacturing technology. Design plus Co, Seoul, Korea, p 166-217
 17. Ryu LH, Kim YM (2002) Esterification of alcohols with organic acids during distilled spirit distillation. Korean J Food Nutr, 15, 295-299
 18. Brewing society of Japan (1999) Component of the alcoholic beverages. Shin nippon printing Co., Ltd., Tokyo, Japan, p 50-62
 19. So MW, Lee YS, Han SH, Noh WS (1999) Analysis of major flavor compounds in *takju* mash brewed with a modified *nuruk* Korean J Food Nutr, 12, 421-426
 20. Huh CK, Lee JW, Kim YD (2013) Comparison of organic acids, fusel oil contents and antioxidant activities of *yakju* with the additions of various rice cultivars. Korean J Food Preserv, 20, 365-371
 21. Yoshizawa Y, Ishikawa TA, Tadenuma M, Nagasawa M, Nagami K (2004) Eencyclopedia of brewing and fermentation food. Asakira publishing Co., Ltd., Tokyo, Japan, p 70-366
 22. Kato H, Rhue MR, Nishimura T (1989) Role of free amino acids and peptidies in food tasted. American Chemical Society, Washington, DC, USA, p 158-174
 23. Erasmus DJ (2005) Production of acetic acid by *Saccharomyces cerevisiae* during icewine fermentations. Ph D Thesis, University of British Columbia, Vancouver, Canada