

가스 크로마토그래피에 의한 재래주 발효중 알코올과 유기산 분석

최선희·김옥경*·이명환

서울여자대학교 화학과, *식품과학과

A Study on the Gas Chromatographic Analysis of Alcohols and Organic Acids during *Takju* Fermentation

Sun-Hee Choi, Ok-Kyung Kim* and Myung-Whan Lee

Department of Chemistry and *Food Science, Seoul Woman's University

Abstract

Takju, a Korean traditional wine, was prepared by using *nuruk* and *Koji* which were inoculated with *Aspergillus kawachii* and *Aspergillus shirousamii*. Those chemical composition such as alcohols and organic acids were determined with gas chromatography to investigate the variation of its content by the fermentation. Alcohol such as methyl, ethyl, *n*-propyl, *i*-butyl, *i*-amyl alcohol were detected in the most *takju mash* samples. Alcohol contents in the groups fermented with KNR and SNR were slightly higher than KKR, SKR groups. Lactic acid were concentrated and organic acids such as pyruvic, oxalic, malonic, succinic, maleic, malic, α -keto glutaric acid were also detected in the most samples. The pH was lowest in the KKR group. The total acid content was slightly decreased at the later fermentation and was highest in KKR. The content of minerals were highest in the WNR and BNR groups. Throughout fermentation the content of potassium and magnesium varied greatly with the tested groups.

Key words: *Takju mash*, alcohol, organic acid, pH, total acid, mineral

서 론

탁주는 대표적인 우리나라 재래주로서 약주, 소주와 함께 가장 오랜 역사와 많은 소비량을 가진 주류이며 술의 형태는 원시시대부터 농경시대에 이르면서 과실주, 곡주가 제주되어 개량 전래되었을 것으로 생각되며 우리나라에서는 이미 단군시대에 술이 있었다는 기록⁽¹⁾이 있으며 이조시대로 들어와 주로 서울 이남에서 제조되기 시작한 탁주는 하층계급의 음료 및 식량으로서 소비되었으며 당시 제조법은 누룩과 찌쌀 그리고 물로 담금하여 그대로 방치하여 만드는 극히 간단한 방법으로 이후 300~400년간 거의 같은 방법으로 제조되어 왔던 것으로 추정된다⁽²⁾. 탁주에 관한 연구는 산야⁽³⁾, 산하⁽⁴⁾, 수곡⁽⁵⁾ 등이 한국산 누룩의 당화력, 당화생성물, 3종의 *Mucor*속 균주발견, 약·탁주의 일반성분 분석을 시초로 하여 최⁽⁶⁾, 홍⁽⁷⁾, 박⁽⁸⁾, 장⁽⁹⁾ 김^(10,11), 정 등⁽¹²⁾은 약·탁주 술덧 중의 일반성분과 당류, 비타민, GC에 의한 유기산 등에 대해 분석 보고하였고 정⁽¹³⁾, 김⁽¹⁴⁾, 장⁽¹⁵⁾, 최 등⁽¹⁶⁾은 대체원료로써 고구마, 감자, 타피오카, 옥수수를 이용한 주류 제조에 대하여 보고하였다. 이 외 탁주의 미생물학적

연구⁽¹⁷⁻²¹⁾, 방사선 조사에 의한 약·탁주의 shelf-life 연장에 관한 연구⁽²²⁾, 쌀 및 약주 등의 무기성분에 관한 연구⁽²³⁻²⁸⁾가 보고되었다.

이와 같이 탁주의 일반성분에 대한 많은 연구가 행하여 졌으나 균주와 원료를 달리하였을 때 alcohol류와 유기산류를 검토한 연구는 별로 없으므로 본 연구에서는 양조균으로 *Aspergillus kawachii*와 *Aspergillus shirousamii*를 사용하여 *Koji*와 누룩을 만들고 한편 자연상태에 존재하는 균류에 의해 양조한 탁주의 무기질 함량을 조사하고 gas chromatography로 alcohol과 유기산을 분석 비교하여 보고하는 바이다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 쌀(동진), 밀(올밀), 쌀보리(새쌀보리)는 1990년도산 시판품이며 공시균주는 서울여자대학교 화학과 실험실에 보관중인 *Aspergillus kawachii*(KFCC 35081), *Aspergillus shirousamii*(IFO 6082)를 사용하였다.

시료의 제조

*Koji*제조

쌀 1.35 kg을 탈 이온수에 2시간 침지시킨 후 1시간

Corresponding author: Myung-Whan Lee, Department of Chemistry, 126 Kong Reung 2-dong, Noh Won-Ku Seoul, Korea

Table 1. Mineral contents of cereal

(ppm)

Cereals	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn
Polished rice	70.00	0.21	37.54	1100.01	300.27	9.00	50.00	17.50
Wheat	340.21	4.35	62.58	5220.31	1050.34	7.70	55.21	31.51
Barley	220.54	3.02	42.44	2520.93	400.02	1.87	77.52	25.03

물빼기 한 다음 살균포로 싸서 증자통에 넣고 가열하여 증가발생 후 약 30분간 증자한 다음 냉각시켜 250 ml 삼각플라스크에서 4일간 배양한 *A. kawachii*, *A. shirousamii*의 국균 18g을 접종하고 25°C에서 4일간 배양하여 제조하였다.

누룩 제조

분쇄한 밀 1.35 kg과 쌀보리 1.35 kg을 각각 탈 이온수 450 ml와 550 ml로 침지시키고 분쇄한 밀 시료는 *A. kawachii*, *A. shirousamii*의 국균 18g을 접종한 후 살균포로 싸서 틀로 성형시켜 실온에서 8일간 배양하였다.

담금방법, 시료채취 및 각 시험구의 원료 배합량

탁주 담금은 20l의 원형플라스틱 용기를 사용하여 실온에서 10일간 발효하면서 담금 2, 5, 8, 10일의 발효 슬덧을 10,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 얻은 상정액을 분석시료로 사용하였다.

- KKR - *A. kawachii Koji* 1.35 kg : 쌀 4.05 kg 증자미 : 탈 이온수 9.5 l
- SKR - *A. shirousamii Koji* 1.35 kg : 쌀 4.05 kg 증자미 : 탈 이온수 9.5 l
- WNR - Wheat *nuruk* 1.35 kg : 쌀 4.05 kg 증자미 : 탈 이온수 9.5 l
- BNR - Barley *nuruk* 1.35 kg : 쌀 4.05 kg 증자미 : 탈 이온수 9.5 l
- KNR - *A. kawachii nuruk* 1.35 kg : 쌀 4.05 kg 증자미 : 탈 이온수 9.5 l
- SNR - *A. shirousamii nuruk* 1.35 kg : 쌀 4.05 kg 증자미 : 탈 이온수 9.5 l

Alcohol 분석

시료 상정액 20 ml를 A.O.A.C법⁽²⁹⁾에 따라 탈 이온수 200 ml를 가하고 수증기 증류하여 초기 유출액 20 ml를 받아 GC로 분석하였다. GC의 작동조건은 Hewlett Packard 5890 series II GC, 10% Carboxwax 20 M, 6 ft×2 mm packed column, oven temp. 70°C(hold 1 min)-5°C/min-180°C(hold 5 min), carrier gas : nitrogen at 20 ml/min, injection 2 µl, detector : FID at 1×4", injector temp. : 195°C, detector temp. : 200°C로 injection technique으로서는 splitless injection 방법을 사용하였고 3회 주입한 결과로 얻어진 chromatogram의 각 peak의 retention time으로부터 alcohol을 확인하고 *n*-butyl alco-

hol을 internal standard로 하여 그 peak의 area값으로부터 정량하였다.

Organic acid 분석

시료 상정액 2 ml를 Daniel⁽³⁰⁾의 방법에 따라 BF₃-methanol을 사용하여 methyl ester화 시킨 다음 GC로 분석하였다. 이때 GC의 작동조건은 alcohol 분석과 같으나 oven temp. 100°C(hold 1 min)-5°C/min-175°C(hold 5 min), carrier gas : nitrogen at 24 ml/min, injector, detector temp. : 200°C였으며 얻어진 chromatogram에서 각 peak의 ±5% 이내의 retention time으로 organic acid를 확인하고 calibration method를 사용하여 정량하고 그 함량을 표시하였다.

pH, 총산 및 무기질 함량 측정

시료 상정액을 pH meter(Orion Model : SA 520)로 24시간 간격으로 pH를 측정하였고, 총산은 상정액 10 ml를 100 ml 삼각플라스크에 취하고 CO₂를 구축한 후 탈 이온수 40 ml를 가해 1% P.P 지시약을 사용하여 0.1 N NaOH 표준용액으로 적정한 값에 0.009를 곱하여 lactic acid로 표시하였다.

무기질 함량은 시료 상정액 2 ml를 취하여 탈 이온수 18 ml로 희석한 다음 atomic absorption spectrometer (Instrumental Laboratory Inc., Model AASP 457)를 사용하여 측정하였으며, 실험에 사용한 곡류의 무기질 함량은 Table 1과 같다.

결과 및 고찰

발효과정중 alcohol 성분의 함량변화

각종 alcohol의 성분 함량은 Table 2와 같으며 methyl alcohol 함량은 담금 2일에는 소량만 나타났고 담금 5일에는 trace~192.66 ppm으로 각 시험구가 비교적 큰 차이를 보이고 있으며 담금 8일에는 20.62~235.99 ppm으로 증가 혹은 약간 감소하였고 마지막 담금 10일에는 21.10~213.59 ppm으로 전 시험구가 감소하는 경향을 나타내었으며, 시험구별로 보면 KNR구가 담금 8일에 235.99 ppm의 최고치를 나타내었다. 이는 김 등⁽¹⁴⁾의 300~600 ppm, 이⁽³¹⁾의 51~620 ppm의 methyl alcohol이 탁주 슬덧에 존재한다는 보고보다 다소 낮은 수치였다. Methyl alcohol은 슬덧 발효과정 중에 존재하는 미생물의 pectin esterase에 의하여 생성되는 것으로 우리나라 식

Table 2. Alcohol contents of *Takju mash* during fermentation

(ppm)

Samples	I.D. ¹⁾	Alcohols						
		MeOH	EtOH ²⁾	<i>n</i> -PrOH	<i>i</i> -BuOH	<i>n</i> -AmOH	<i>i</i> -AmOH	HOAc
KKR	2	—	1.05	5.26	—	—	—	2.48
	5	trace	59.98	7.68	3.63	—	—	6.38
	8	25.44	85.06	69.44	37.88	—	—	63.22
	10	24.94	96.69	70.95	32.87	—	—	54.62
SKR	2	trace	0.61	2.78	—	—	—	—
	5	34.15	47.91	49.51	28.61	—	—	33.83
	8	20.62	58.89	57.67	23.63	—	—	32.36
	10	21.74	79.35	68.69	30.26	—	—	42.81
WNR	2	6.20	3.82	12.36	3.66	—	—	6.41
	5	136.91	44.33	50.95	33.07	—	—	57.74
	8	38.24	52.18	27.43	16.96	—	—	25.42
	10	21.10	25.81	23.35	7.35	—	—	8.89
BNR	2	11.28	9.20	trace	2.12	—	—	4.25
	5	91.73	51.04	30.25	12.88	—	—	22.65
	8	48.32	38.58	24.45	5.46	—	—	13.84
	10	41.17	35.39	23.06	—	—	—	9.37
KNR	2	8.66	1.57	11.83	4.28	—	9.85	9.67
	5	192.66	82.12	52.21	32.97	—	11.02	80.89
	8	235.99	108.25	54.68	39.67	—	—	91.96
	10	213.59	103.95	54.18	33.07	—	—	80.86
SNR	2	—	0.95	10.28	—	—	14.95	2.89
	5	46.07	47.04	30.70	10.07	—	—	23.50
	8	60.72	94.43	52.95	18.84	—	18.52	42.46
	10	21.61	67.27	30.88	9.64	—	16.14	21.44

¹⁾I.D.: Incubation days, ²⁾Unit of EtOH: g/l

품 및 첨가물 규격에 500 ppm 이하로 규정되어 있는데 전 시험구가 전 발효기간에 걸쳐 생성된 양이 모두 규격이하로 존재하므로 별 문제가 없는 것으로 생각된다.

Ethyl alcohol 함량은 담금 2일까지는 별 차이가 없었으나 담금 5일부터는 급격히 증가하여 44.33~82.12 g/l의 범위를 나타내었고 담금 8일에는 38.58~108.25 g/l로 최고치를 나타내었으며, 담금 10일에는 KKR과 SKR를 제외한 나머지 시험구에서 25.81~103.95 g/l로 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 조 등⁽³²⁾이 담금 7일경에, 김⁽²⁸⁾은 담금 8일에 주정생성량이 급격히 증가 또는 최고치에 달하였다고 보고한 것과 비슷하였다. 시험구별로 보면 KKR과 SKR이 담금시간이 경과함에 따라 지속적인 ethyl alcohol 발효상태를 나타내지만, KNR과 SNR은 담금 8일에 가장 많은 함량을 나타내었다. 한편 국균을 사용치 않고 밀과 쌀보리로 누룩을 만든 WNR과 BNR은 생성량이 가장 낮았다. Ethyl alcohol 생성량이 많고 생성시기가 빨랐던 KNR구가 다른 구에 비하여 유리한 담금법으로 생각되며 *A. kawachii* 균주에 의한 시험구가 *A. shirousamii* 시험구보다 생성상태가 좋았다.

n-Propyl alcohol이나 *i*-butyl alcohol은 각 시험구가 별다른 특징없이 미량 함유되어 있으나 *n*-propyl alcohol의 경우, 담금 2일에 trace-12.36 ppm이고 담금 10일에는 23.06~70.95 ppm이었으며, *i*-butyl alcohol은 담금

2일에 0~4.28 ppm이고 담금 10일에는 0~33.07 ppm을 나타내었다. 이는 이⁽³¹⁾가 담금 술덧 중에 1.43~466 ppm의 *n*-propyl alcohol, 51~725 ppm의 *i*-butyl alcohol의 보고보다 낮은 수치를 나타내었고 KKR, SKR, KNR, SNR 시험구가 WNR, BNR구 보다 이들의 alcohol 함량이 비교적 높았다. *n*-Amyl alcohol과 *i*-amyl alcohol은 다른 alcohol과는 달리 *n*-amyl alcohol이 흔적만 나타났고 fusel oil의 주성분인 *i*-amyl alcohol은 KNR, SNR 시료에만 검출되고 그 외 시험구에서는 검출되지 않았다. 그 함량은 서로 비슷하여 최고치가 각각 11.02 ppm과 18.52 ppm이었다. 이는 홍⁽³³⁾의 75~104 ppm의 *i*-amyl alcohol의 보고보다 낮은 수치를 나타내었다.

Acetic acid는 술덧 상징액의 전처리 과정인 수증기 증류시 휘발되어 GC상에서 각종 alcohol과 함께 검출되었다. 담금 5~8일까지 증가하다가 감소하는 경향을 나타내며 시험구별로 보면 그 함량에 큰 차이는 없으나 BNR이 전 발효기간에 걸쳐 4.25~22.65 ppm으로 비교적 낮은 함량을 나타내었다. 산, 특히 휘발산의 경우는 여러 휘발성 향기성분과 함께 술의 맛과 냄새와 관계되는 것으로 실제 탁주 소비에 많이 고려되므로 검토할 문제라고 생각된다.

발효과정중 organic acid 성분의 함량변화

Table 3. Organic acid contents of *Takju mash* during fermentation

(ppm)

Samples	I.D. ¹⁾	Organic acids							
		Lactic ²⁾	Pyruvic	Oxalic	Malonic	Succinic	Maleic	Malic	α -keto glutaric acid
KKR	2	0.50	1.8	2.2	1.9	1.6	8.6	trace	—
	5	0.57	1.8	2.2	2.5	2.1	1.2	—	—
	8	0.69	0.5	—	3.5	3.3	—	—	—
	10	0.75	0.4	3.0	4.2	3.9	—	—	trace
SKR	2	0.79	3.2	1.5	2.6	1.4	—	—	—
	5	0.79	3.4	4.8	2.7	1.9	4.1	—	trace
	8	0.82	0.4	—	3.7	2.3	—	—	—
	10	0.92	0.2	3.5	5.0	2.6	1.4	trace	—
WNR	2	0.43	1.1	—	1.6	1.2	6.0	—	—
	5	0.62	0.4	—	2.3	2.3	2.2	—	—
	8	0.75	—	—	3.8	2.5	—	—	—
	10	0.74	0.4	—	4.6	3.8	—	—	trace
BNR	2	0.64	0.3	—	2.5	10.0	—	0.1	—
	5	0.97	0.3	—	2.8	1.7	—	0.2	—
	8	1.26	0.4	—	3.5	10.0	—	0.1	—
	10	1.47	0.9	4.9	4.0	2.3	—	—	trace
KNR	2	0.60	1.9	2.8	2.2	1.2	1.8	—	—
	5	0.73	0.9	—	2.5	1.4	2.5	—	0.1
	8	0.85	0.8	—	4.7	2.6	7.4	—	0.5
	10	0.77	0.7	—	3.9	2.2	—	—	0.3
SNR	2	0.55	1.4	—	2.2	1.2	4.0	0.1	—
	5	0.76	1.1	—	2.7	1.5	—	0.1	—
	8	1.11	0.8	3.4	4.4	2.5	0.6	—	trace
	10	1.34	0.7	3.8	2.0	1.2	—	—	—

¹⁾I.D.: Incubation days, ²⁾Unit of lactic acid: ppm

각종 유기산의 성분 함량은 Table 3과 같으며 lactic acid의 함유량은 담금 2일에 0.43~0.79 ppm에서 담금 10일에 0.74~1.47 ppm으로 전체적으로 증가하는 경향을 보이며, 시험구별로 보면 BNR과 SNR이 각각 1.47, 1.34 ppm의 최대치를 나타내었다. 특히 lactic acid는 발효가 활발히 진행되어 다른 유기산보다 그 함량이 가장 많았다. 이는 장⁽⁹⁾, 이⁽³⁴⁾, 강 등⁽³⁵⁾이 약·탁주 술덧을 GC, HPLC로 분석한 결과 lactic acid가 가장 많이 함유되어 있다는 보고와 비슷하였으나 그 함량은 본 실험보다 많은 함량이었는데 이는 담금 방법과 배합 비율 등의 차이에 의한 것으로 생각된다. Pyruvic, malonic, succinic acid는 oxalic, maleic, malic acid와는 달리 발효과정 중 모든 시험구에서 검출되었다. Pyruvic acid는 담금 2일에 0.3~3.2 ppb에서 담금 5일에는 0.3~3.4 ppb이며, 담금 10일에 0.2~0.9 ppb 범위로 시험구마다 다소 차이를 보이지만 담금 5일 또는 담금 8일까지는 증가하다가 그 후는 소량 감소하였고 함유량은 시료마다 차이가 있고 WNR, BNR 보다 KKR, SKR, KNR, SNR가 그 함량이 많았다. Malonic acid와 succinic acid는 서로 비슷한 경향을 보이는데 malonic acid는 KKR, SKR, WNR, BNR 시험구에서 담금 10일에 4.0~5.0 ppb의 최대치를 나타내었고, succinic acid는 2.3~3.8 ppb의 최대치를 나타내었으며, KNR과

SNR는 담금 8일에 4.7~4.4 ppb의 malonic acid, 2.6~2.5 ppb의 succinic acid의 최대치를 각각 나타내었다. 그 외에 oxalic, maleic, malic, α -keto glutaric acid 등은 시험구에 따라 차이를 보이며 WNR은 oxalic, malic acid가, BNR은 maleic acid가, 그리고 KNR은 malic acid가 각각 검출되지 않았다. Lactic acid 이외의 유기산은 WNR, BNR 시험구보다 KKR, SKR 시험구에서 더 생성되는 것으로 추정된다. 조⁽²⁾와 정⁽¹²⁾이 탁주 중에 lactic, oxalic, malonic, fumaric, succinic, maleic, malic, citric acid 등이 존재한다고 보고한 결과와 거의 유사한 경향을 나타내었다.

pH

술덧 발효 중의 pH를 24시간 간격으로 10일간 측정 한 결과는 Fig. 1과 같다. 담금 직후 1일에는 3.82~5.26의 값을 나타내고, 담금 2일에는 모든 시험구가 3.67~4.05로 급격히 감소하는 경향을 나타내며, 담금 5.6일에는 3.20~3.57로 가장 낮았으며, 그후 담금 7일부터는 다소 증가하여 담금 10일에는 3.42~3.69를 나타내었다. 이는 이⁽³¹⁾, 홍⁽³³⁾ 등의 보고와 비슷한 pH값을 나타내었다. 시험구별로 보면 KKR과 SKR가 전반적으로 다른 구보다 낮은 pH값을 나타내었다.

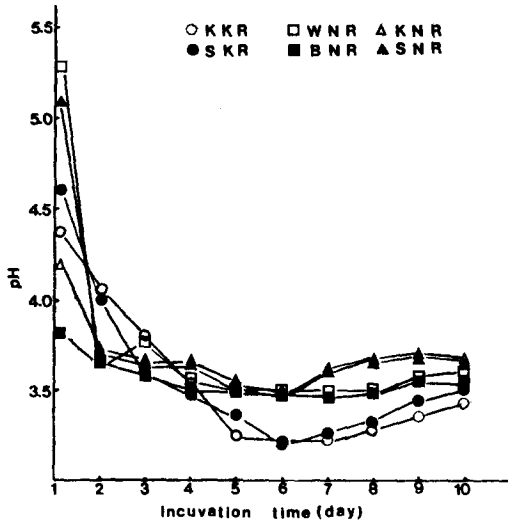


Fig. 1. Changes in pH of takju mash during fermentation

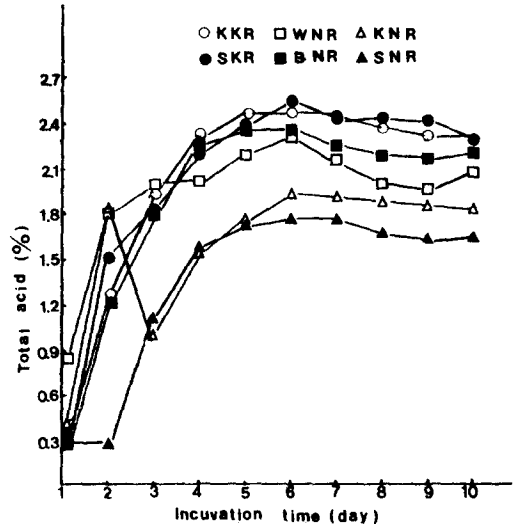


Fig. 2. Changes in total acid of takju mash during fermentation

총산

술덧 발효 상징액의 총산을 측정한 결과는 Fig. 2와 같다.

담금 1일에는 0.29~0.82%로서 발효기간이 경과함에 따라 전 구간이 증가하여 담금 6일에는 1.75~2.53%로 최대치를 나타내고, 담금 7일부터 10일까지는 조금씩 감소하거나 일정값을 유지하고 있다. 이는 고⁽¹⁹⁾, 신⁽¹⁸⁾, 이 등⁽³⁴⁾이 담금 2, 5, 7일에 최고치를 나타내고 그 후 다소 감소한다는 보고와 같은 경향을 보였다. 시험구별로 보면 KKR과 SKR이 비교적 높은 값을 나타내었다.

무기질 함량

술덧 발효 상징액을 기간별로 채취하여 원자흡광법으로 측정한 무기질 함량은 Table 4와 같다.

Ca는 발효시간이 경과함에 따라 비교적 증가하는 경향을 나타내고 시험구별로는 KNR과 SNR이 2.95~6.33 ppm, 2.95~9.71 ppm을 나타내어 가장 낮았으며, WNR과 BNR은 29.99~36.76 ppm, 26.61~36.76 ppm으로 타 시험구에 비해 높은 함량을 나타내었다. 이는 이 등⁽²³⁾이 담금 술덧 중에 72.4~84.1 µg/ml이 존재한다는 보고보다는 낮은 수치였다. Cu는 각 시험구들이 서로 특별한 차이없이 비슷한 함량을 나타내며, 최소 0.01 ppm에서 최대 0.14 ppm을 나타내고 WNR이 0.14 ppm으로 다소 높은 값을 나타내고 있다. 이는 이⁽³⁴⁾의 0.22~0.25 ppm, 김⁽²⁸⁾의 27.8~50.2 ppm 보다는 다소 낮은 수치였다. Fe는 0.71~3.23 ppm을 나타내고 있으며 WNR과 BNR이 1.07~2.60 ppm, 1.61~3.23 ppm으로 타 시험구에 비해 높은 수치를 나타냈다. 이는 이⁽³⁴⁾가 담금 술덧에 1.60~2.10 ppm을 나타내는 것과 비슷한 함량을 나타내

었다. K는 110.89~517.33 ppm으로 발효시간이 경과함에 따라 계속 증가하는 경향이었으며 시험구별로 보면 KKR, SKR구가 110.89~182.61 ppm, 110.98~177.82 ppm으로 가장 낮은 함량을 나타내었고, BNR, KNR에서는 455.17~517.33 ppm으로 최대치를 나타내었다. Mg는 발효시간이 증가함에 따라 계속 증가하며 시험구별로는 KKR, SKR구가 34.78~37.03 ppm, 38.15~46.01 ppm으로 가장 낮았으며 WNR, BNR구가 78.59~122.40 ppm, 105.55~119.03 ppm으로 최대치를 나타내었다. 특히 누룩을 만들어 담금한 시험구에서 Ca, K, Mg의 함량이 높았는데 이는 Table 3과 같이 쌀에 비해 쌀보리나 밀이 이들의 함량이 상당히 많았으며, 최⁽³⁶⁾가 쌀보리나 밀이 쌀보다 약 2~5배의 Ca, K, Mg가 많이 함유되었다는 실험의 보고와 같이 탁주 담금 원료의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

Mn는 0.56~5.98 ppm으로 발효시간이 경과함에 따라 계속 증가하는 경향이이며 시험구별로는 WNR, BNR이 2.65~5.98, 1.40~5.56 ppm으로 최대치를 나타내었다. 이는 김⁽²⁸⁾의 보고와 비슷한 함량을 나타내었다. Na는 0.19~14.36 ppm으로, 다른 무기함량과는 달리 WNR, RNR의 함량이 타 시험구에 비해 극히 적은 0.19~0.33, 0.19~0.31 ppm이었다. 이는 담금 원료에서 Na가 술덧 중으로 잘 이행되지 못한 것으로 생각된다. Zn은 0.90~5.71 ppm으로 발효시간이 경과할수록 다소 증가하는 경향을 나타내며 시험구별로는 WNR, BNR이 1.22~5.71 ppm, 2.50~5.40 ppm으로 최대치를 나타내었다.

이상의 결과를 종합하면 무기질 함량은 WNR, BNR구가 Na를 제외한 다른 무기함량이 많았으며 그 함량 순서는 대체로 K>Mg>Ca>Na>Mn>Zn>Fe>Cu.으로

Table 4. Changes in mineral contents (ppm) of takju mash during fermentation

Samples	I.D ¹⁾	Minerals							
		Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn
KKR	1	16.47	0.05	0.80	110.89	34.78	0.56	6.85	1.41
	3	19.85	0.07	0.80	144.36	35.91	1.40	8.04	1.86
	5	19.85	0.07	0.89	149.14	35.91	2.23	9.62	2.50
	8	26.61	0.07	1.07	173.05	37.03	3.06	10.08	3.14
	10	29.99	0.08	1.25	182.61	37.03	3.90	12.78	4.43
SKR	1	16.47	0.03	0.71	110.89	38.15	0.56	4.49	1.86
	3	19.85	0.05	0.71	130.01	40.40	1.40	4.88	1.86
	5	23.23	0.05	0.89	153.92	43.77	2.23	6.85	2.18
	8	23.23	0.07	0.98	163.49	43.77	3.06	8.04	2.19
	10	26.61	0.08	1.07	177.82	46.01	3.48	11.36	2.50
WNR	1	29.99	0.03	1.07	311.72	78.59	2.65	0.19	1.22
	3	29.99	0.05	2.15	316.50	99.93	3.06	0.24	3.79
	5	29.99	0.07	2.33	345.19	110.04	3.48	0.27	4.11
	8	33.38	0.12	2.51	359.54	120.15	5.56	0.39	5.07
	10	36.76	0.14	2.60	359.54	122.40	5.98	0.33	5.71
BNR	1	26.61	0.05	1.61	326.07	105.55	1.40	0.19	2.50
	3	29.99	0.07	1.70	335.63	111.16	2.65	0.24	3.47
	5	29.99	0.07	2.33	383.45	113.41	3.90	0.28	3.79
	8	36.76	0.08	2.87	407.35	116.78	4.31	0.29	5.20
	10	36.76	0.10	3.23	455.17	119.03	5.56	0.31	5.40
KNR	1	2.95	0.01	0.98	287.81	61.74	0.15	10.01	0.90
	3	2.95	0.03	1.34	311.72	68.48	1.40	11.20	1.54
	5	6.33	0.05	1.34	359.54	69.83	1.81	12.00	1.54
	8	6.33	0.07	1.61	512.55	81.06	1.81	12.78	1.86
	10	6.33	0.08	2.15	517.33	99.93	3.48	13.96	2.18
SNR	1	2.95	0.01	0.71	168.27	53.44	0.98	8.82	1.22
	3	6.33	0.01	0.89	278.25	59.49	1.81	9.62	1.35
	5	6.33	0.03	0.98	302.16	60.62	2.23	10.65	1.54
	8	6.33	0.03	1.25	335.62	71.85	2.23	13.96	1.86
	10	9.71	0.05	1.43	373.88	82.41	5.14	14.36	1.99

¹⁾I.D.: Incuvation days

나타났다.

요 약

*A. kawachii*와 *A. shirousamii*를 사용하여 *Koji*와 누룩을 만든 것과 자연상태에 존재하는 균류에 의해 담금한 탁주 발효과정 중 alcohol, 유기산 및 무기질 함량을 분석 비교하였다.

Alcohol류는 ethyl alcohol이 0.61~108.25 g/l이었고 methyl alcohol은 0~235.99 ppm이었으며 시험구별로는 KNR구가 ethyl, methyl alcohol 함량이 많았다. 그외 *n*-propyl, *i*-butyl, *i*-amyl, *n*-amyl alcohol, acetic acid는 trace-70.95, 0~39.67, 0~18.52, 0, 0~91.96 ppm으로 소량 함유되어 있었다.

유기산은 lactic acid가 0.43~1.47 ppm으로 다른 유기산에 비해 많이 함유되어 있었고, 이외에 pyruvic, oxalic, malonic, succinic, maleic, malic, α -keto glutaric acid가 시험구에 따라 다소 차이는 있으나 대체로 0~3.3, 0~4.9, 1.6~5.0, 1.0~3.8, 0~8.6, 0~0.2, 0~0.5 ppb로 소량

함유되어 있었으며, lactic acid 이외의 유기산은 *A. kawachii*, *A. shirousamii*를 사용한 구에서 더 생성되는 경향을 나타내었다.

pH는 담금 1일에 3.82~5.26이었으며, 점차 감소, 다시 증가하여 담금 10일에는 3.42~3.69이었다. 시험구별로는 KKR이 가장 낮았다.

총산은 담금 1일에 0.29~0.82%였으며 담금 6일에 1.75~2.53%로 최고값을 나타내었으며 그후 감소하여 담금 10일에는 1.61~2.34%였다. 시험구간에는 KKR, SKR이 비교적 높은 값을 나타내었다.

무기질 함량은 발효기간이 경과할수록 증가하였고 Ca는 2.95~36.76, Cu는 0.01~0.14, Fe는 0.71~3.23, K는 110.89~517.33, Mg는 34.78~122.40, Mn은 0.56~5.98, Na는 0.19~14.36, Zn은 0.90~5.71 ppm을 나타내었으며, 시험구별로 보면 WNR, BNR구가 Na만 제외한 다른 무기성분 함량이 가장 높았다.

문 헌

1. 김호식 : 발효공학. 향문사, pp.102-106(1980)

2. 조재선 : 한국발효식품연구. 기전사, pp.1-46(1980)
3. 上野金太郎 : 日藥學雜誌, 227, 203(1906)
「日化總. 1(2), 230(1906)」 「김찬조, 한국농화학회지, 10, 69(1968)」
4. 山下肇吉 : 日研瑠, 70, 13(1907)
「日化總. 1(2), 295(1907)」 「김찬조, 한국농화학회지, 10, 69(1968)」
5. 水谷梅太郎 : 日陸軍醫, 162, 562(1908)
「日化總. 1(2), 448(1909)」 「홍혜경, 서울여자대학교, 석사학위논문 (1984)」
6. 최병권, 김영배 : 효모와 고오지 곰팡이의 혼합배양에 의한 주정 생산. 한국식품과학회지, 22, 696(1990)
7. 홍순우, 하영철, 민경희 : 탁주 및 탁주료의 화학성분과 그 변화에 관한 연구. 한국미생물학회지, 8, 107-115 (1970)
8. 박윤중, 이석건, 오만진 : 탁주 효모에 관한 연구(제 2보). 한국농화학회지, 16, 2(1973)
9. 장기중, 유태중 : 소곡주와 시판 약주의 성분에 관한 연구. 한국식품과학회지, 13, 307(1981)
10. 김찬조, 최우영 : 탁주 양조중 Thiamin의 소장에 관한 연구. 한국농화학회지, 13, 105(1981)
11. 김찬조, 최우영 : 탁주 양조중 Riboflavin의 소장에 관한 연구. 한국농화학회지, 13, 219(1970)
12. 정지훈 : 원료를 달리하는 탁주숙성료 중의 유기산 및 당류의 검색에 관한 연구. 한국농화학회지, 8, 39(1967)
13. 정기택, 유대식 : 고구마 전분질 원료를 이용한 주류제조에 관한 연구. 한국미생물학회지, 9, 103(1971)
14. 김성렬, 오만진, 김찬조 : 감자를 이용한 탁주제조에 관한 연구. 한국농화학회지, 17, 81(1974)
15. 장두성 : 타피오카 주정박을 이용한 국의 제조방법. 특허공보, 제 293호, 공고번호, 76-336(1976)
16. 최경환, 김덕치, 서인보 : 탁·약주원료 대체에 관한 시험양조. 국제청기술연구소보, 제 3호 (1975)
17. 김찬조 : 탁주양조에 관한 미생물학적 및 효소학적 연구. 한국농화학회지, 10, 69(1968)
18. 신용두, 조덕현 : 탁주발효에 있어서 발효미생물군의 변동에 대하여. 한국미생물학회지, 8, 53-64(1970)
19. 고춘명, 최대주, 유 준 : 한국 고유주의 일종인 탁주(막걸리)에 대한 미생물학적 연구. 한국미생물학회지, 11, 167-174(1973)
20. 김명걸, 성탁제, 장덕화, 강인수 : 쌀막걸리의 미생물학적 연구. 한국식품과학회지, 15, 3(1983)
21. 이주식, 이태우 : 탁주의 microflora에 관한 연구. 한국미생물학회지, 8, 116(1970)
22. 김중협, 이근배 : 방사선 조사에 의한 한국산 탁주 및 약주의 Shelf-life 연장에 관한 연구. 한국산업미생물학회지, 7, 45(1968)
23. 이상영, 임형식, 박계인 : *Aspergillus kawachii*를 이용한 탁주 양조법에 따른 무기질의 변화. 한국미생물학회지, 13, 116(1975)
24. Abdollah Bassiri and Aratoonnaz Nahapetian : Differences in concentrations and interrelationships of phytate, phosphorus, magnesium, calcium, zinc, and iron in wheat varieties grown under dryl and irrigated conditions. *J. Agric. Food. Chem.*, 25(5), 1118(1977)
25. 김명걸, 심기환, 하영래 : 미곡중의 중금속 함량에 관하여. 한국식품과학회지, 10, 299(1978)
26. 이종숙, 김성근, 김춘수, 조만희 : 결보리 및 쌀보리의 무기질과 아미노산 함량. 한국식품과학회지, 15, 90 (1983)
27. R.B. Toma and M.M. Tabekhia : Changes in mineral elements and phytic acid contents during cooking of three California rice varieties. *J. Food. Sci.*, 44, 619 (1979)
28. 김정림 : 탁주양조중 Amine 및 무기성분의 소장에 관한 연구. 서울여자대학교 석사학위논문 (1985)
29. A.O.A.C: *Official Methods of analysis*, 14th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C., p.220(1984)
30. Daniel, R. Knapp: Hand book of analytical derivarization reaction, *Medical University of South Carolina*. pp. 146-224(1979)
31. 이 정 : 국균의 종류가 탁주품질에 미치는 영향에 관한 연구. 서울여자대학교 석사학위논문 (1982)
32. 조용학, 성낙계, 정덕화, 윤한대 : 쌀막걸리의 미생물학적 연구(제 1보). 한국산업미생물학회지, 7, 4(1979)
33. 홍혜경 : 조건을 달리한 누룩의 첨가가 탁주의 성분에 미치는 영향. 서울여자대학교 석사학위논문 (1984)
34. 이원경 : 국의 종류를 달리한 탁주 특성에 관한 연구. 서울여자대학교 석사학위논문 (1986)
35. 강효원, 권태중, 이일근 : 시판 정제효소제를 이용한 탁주양조에 관한 연구. 한국산업미생물학회지, 3, 35(1975)
36. 최현미 : 발효에 따른 곡류중 피트산의 함량변화에 관한 연구. 서울여자대학교 석사학위논문 (1984)

(1992년 3월 31일 접수)