KOREAN J. FOOD & NUTR.
Vol. 10, No. 3, 360~364(1997)

식혜주에 관한 연구
-1보. 멥쌀식혜 올리고당주-

안용근 · 김승겸* · 신철승*
大阪市立大學 理學部 生物學科, *충남대학교 식품공학과

Studies on Sikhye Wine
-1. Rice Sikhye Wine-

Yong-Geun Ann, Seung-Kyeom Kim* and Cheol-Seung Shin*
Lab. of Enzyme Chemistry, Dept. of Biology, Faculty of Science, Osaka City University, Sugimoto 3-3-138, Sumiyoshi, Osaka, 558, Japan
** Dept. of Food Science and Technology, Chungnam National University, Gungdong, Yuseonggu, Taejeon 305-764, R.O.Korea.*

Abstract

Rice Sikhye was fermented by *Saccharomyces cerevisiae* for 10 day at 29℃. Fermentable sugars such as glucose, maltose and maltotriose in rice Sikhye were converted into ethanol by the yeast, but limit dextrin was remained after the fermentation. Rice Sikhye wine was found to contain 5.3% of limit dextrin, 6.5% of ethanol, 2.9 μmol /ml of amino acid, 457μg /ml of protein, and the acidity of the Sikhye showed 3.1, respectively, and its pH was 3.67. Limit dextrin in rice Sikhye wine showed both signal of α-1,4- and α-1,6- glucosidic linkage with its estimation ratio of 5.6:1 by ^{1}H-NMR analysis. The taste of rice Sikhye wine was similar that of wine.

Key words : Sikhye wine, rice Sikhye wine

서 론

본 연구자는 시판식혜를 분석하여 설탕이 주성분이기 때문에 시판식혜는 전통식혜로 볼 수 없다고 하였다[1]. 그에 대하여 업체를 대변하는 한이 설탕식혜도 전통식혜라는 주장을 폈다[2,3]. 그러나, 본 연구자는 설탕 들어간 식혜에 대한 기록은 최근에 등장하므로 설탕식혜는 전통식혜가 아니라는 점과, 전통방식 대로 엿기름과 쌀만으로 식혜를 만들어 한의 주장이 사실무근이라는 점을 밝혔다[4~9]. 그리고, 전통식혜 제조법을 체계화, 과학화시키고[5~9], 전통식혜(멥쌀식혜)에는 α-1,4-글루코시드 결합 다섯에 α-1,6-글루코시드 결합이 하나인 한계덱스트린이 5.3% 들어 있고[7], 함유된 한계덱스트린과 밥알은 아밀라아제 소화성이 낮은 비피두스균 활성인자로 밝혔다[8]. 그리고 시판식혜에는 한계덱스트린이 미량밖에 들어 있지 않고, 함유된 α-1,6- 결합도 전통식혜의 1/3에 지나지 않는다는 사실도 밝혔다[9]. 나아가 비피두스균 활성화 효과[10,11]를 증가시키기 위해 참쌀로 식혜를 제조하여 한계덱스트린을 7.3%로 증가시키고[12], 한계덱스트린의 구조도 밝혔다[13].

식혜는 성장율이 둔화 내지 저하하고 있기 때문에 수요를 창출할 새로운 발상의 제품을 만들어야 한다. 본 연구는 식혜의 새로운 수요 창출과, 한국인의 입맛에 맞는 고품질의 전통 민속주를 개발하기 위하여 멥쌀식혜를 효모로 알코올 발효시켜서 비피두스균 활성인자인 한계덱스트린의 효과를 그대로 간직한 식혜주를 만들어서 분석한 결과이다.

Corresponding author : Yong-Geun Ann

재료 및 방법

1. 식혜 제조

전보의 방법[6]에 따라 쌀 20%, 엿기름 4% 농도로 하여 60℃에서 7시간 당화시켜 제조하였다.

2. 식혜주 제조

상기 방법으로 조제한 식혜 500ml에 *Saccharomyces cerevisiae* 균주 1g을 가하여 29℃에서 10일간 정치발효시켰다.

3. 단백질 및 아미노산 함량

단백질 함량은 시료를 10배 희석하여 Lowry-Folin법[14]으로 측정하였다. 단백질 표준품으로는 소혈청 알부민을 사용하였다. 아미노산 함량은 시료를 10배 희석하여 ninhydrin법[15]으로 측정하였다. 아미노산 표준품으로는 L-leucine을 사용하였다.

4. pH 및 산도

pH는 Horiba F-22 pH 미터로 측정하였다. 산도는 원액 10ml를 pH 7.0으로 중화하는데 소요된 0.1N NaOH의 ml 수로 표시하였다.

5. 당함량 및 에탄올함량

HPLC로 측정하였다. 펌프는 Shimadzu LC-6A, 적산기는 Shimadzu Chromatopak G-R3A, 검출기는 굴절율 검출기 Knaur 98.00, 컬럼은 Shimpack SCR 101N, 컬럼오븐은 Shimadzu CTO-6A를 사용하여 유속 1ml/min, 60℃에서 증류수를 이동상으로 하여 분석하였다.

6. 한계덱스트린의 정제

식혜주 50ml에 에탄올 150ml를 가해 4℃에서 24시간 정치한 다음 상징액을 버리고 침전물을 물 25ml에 녹여서 에탄올 75ml를 가하여 4℃에서 24시간 정치한 후 상징액을 버리고 침전물을 회수하였다. 여기에 물 25ml를 가해 녹여서 에탄올 75ml를 가하여 4℃에서 24시간 정치한 다음 4,500rpm에서 20분간 원심분리하여 침전물을 회수하여 동결건조하였다.

7. TLC

실리카겔 유리판(20×20cm)에 당시료 1~5 μg을 찍어서 *n*-propanol-ethylacetate-water(8:1:1) 용매로 37℃에서 3시간 30분동안 전개시킨 다음 1% orcinol을 함유한 50% 황산 용액을 분무하여 100℃에서 5분간 발색시켰다.

8. ^{1}H-NMR

시료 2mg을 D_2O 1ml에 녹여서 JEROGX-400 NMR spectrometer로 40℃, 400MHz에서 분석하였다. 표준물질로 sodium-4,4-dimethyl-4-sila-pentane sulfonate를 사용하여 화학적 시프트를 측정하였다.

결 과

멥쌀식혜에 효모를 가하여 발효시키면서 당성분의 변화를 TLC로 분석한 결과 Fig. 1과 같이 글루코오스가 가장 먼저 발효되어 없어지고, 그 다음 말토오스, 말토트리오스의 순으로 발효되었다. 그러나, 말토옥타오스 이상의 올리고당과 한계덱트린은 발효되지 않았다(Fig. 1).

HPLC 분석 결과, Fig. 2, Fig. 3과 같이 글루코오스는 하루, 말토오스는 4일, 말토트리오스는 6일까지만 존재하였다. 에탄올은 2일째부터 생성되어 증가하였다. 이 결과는 식혜주 제조에 사용한 *Saccharomyces cerevisiae*는 식혜의 글루코오스, 말토오스, 말토트리오스만 영양원으로 사용한다는 사실을 나타내고 있다(Fig. 2, Fig. 3).

분자량이 큰 말토올리고당과 한계덱스트린은 발효되지 않고 HPLC상으로는 오히려 증가하고 있다. 그러나 한계덱스트린 자체가 증가하는 것이 아니고, HPLC상에 한계덱스트린과 같은 위치를 나타내는 다른 물질이 생성되기 때문으로 보인다. 곰팡이는 글루코아밀라아제

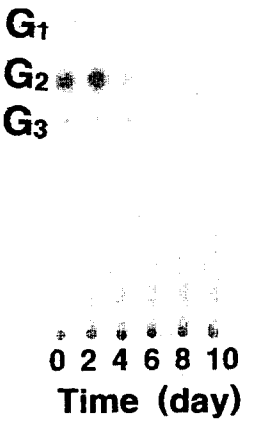

Fig. 1. TLC of sugars in rice Sikhye for wine brewing. Solvent, *n*-propanol-ethylacetate-water(8:1:1) ; development, 4 hour at 37℃.

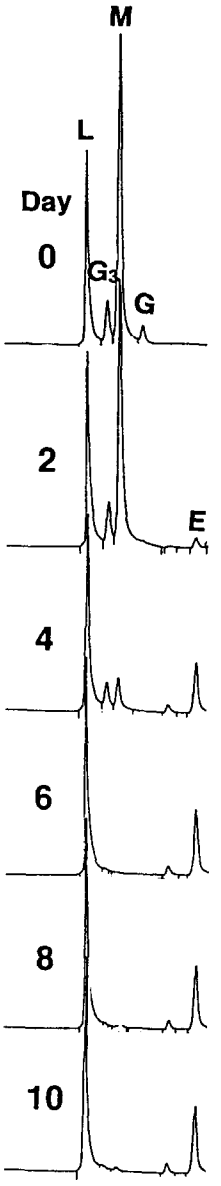

Fig. 2. HPLC of rice Sikhye for wine brewing. Detector, RI Knaur 98.00 ; column, Shimpack SCR 101N ; elution, distilled water, flow rate, 1ml/min. L, limit dextrin ; G_3, maltotriose ; M, maltose ; G, glucose ; E, ethanol

를 분비하므로 곰팡이를 사용하여 발효하면 알코올 함량은 증가하지만 비피두스균 활성인자인 한계덱스트린은 저하된다.

에탄올은 2일째 1.0%를 나타낸 다음 급격히 증가하여 4일째에 5.2%를 나타내고, 서서히 증가하여 10일째에는 6.5%를 나타냈다(Fig. 2, Fig. 3).

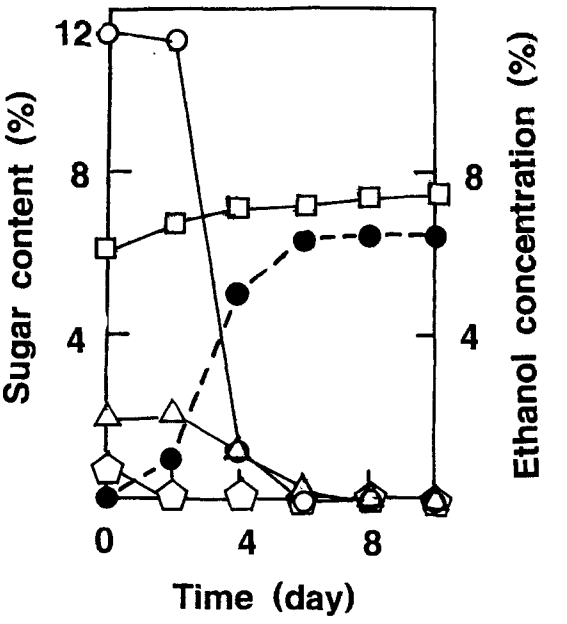

Fig. 3. Changes in sugars and ethanol of rice Sikhye for wine brewing. ○, maltose ; □, limit dextrin ; △, maltotriose ⬠, ; glucose ; ●, ethanol

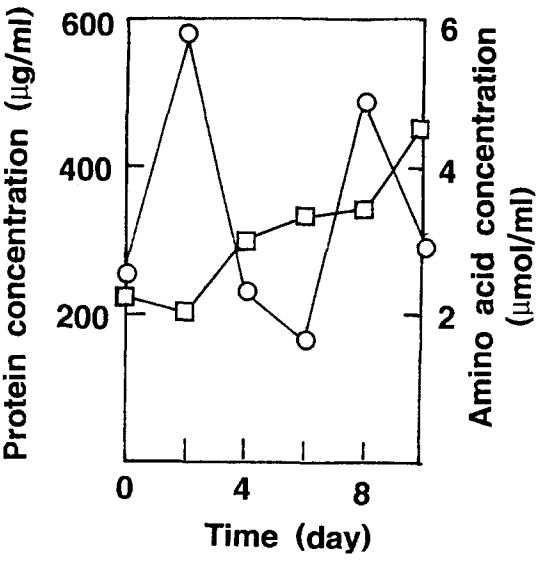

Fig. 4. Changes in amino acid and protein of rice Sikhye for wine brewing. ○, amino acid ; □, protein

아미노산 함량은 Fig. 4와 같이 2일째 가장 높다가 감소한 다음 8일 째 다시 증가하였다가 감소하여 2.9μmol /ml을 나타냈다(Fig. 4).

단백질 함량은 2일 이후 계속 증가하여 457μg /ml을 나타냈다(Fig. 4).

pH는 처음 5.9에서 4일까지 떨어지다가 그 이후 머물러서 마지막으로 3.67을 나타냈다. 산도는 2일 이후 6일까지 증가하여 3.1ml를 나타냈다(Fig. 5).

한계덱스트린을 알코올 침전법으로 정제하여 ^{1}H-NMR로 분석한 결과 Fig. 6과 같이 변화가 없었다. α-1,4- 결합에 대한 α-1,6-결합 비율은 5.6:1을 나타냈다. 식혜의 경우 4.5:1을 나타냈었다. 이 차이는 정제 조건 차이에 원인이 있을 뿐 한계덱스트린은 알코올 발효에 따른 구조변화가 없는 것으로 판단된다(Fig. 6).

관능검사 결과, 전체적인 맛은 와인과 비슷하며, 첫맛과 뒷맛이 강하고, 뒷맛은 엷은 떫은 산미가 강하였다.

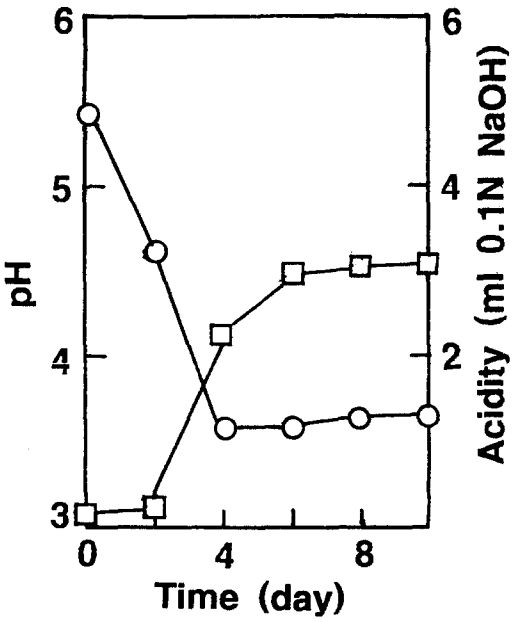

Fig. 5. Changes in pH and acidity of rice Sikhye for wine brewing. Total acidity was expressed as a titration volume of 0.1N NaOH required to neutralize 10ml aliquot of fermented products. ○, pH ; □, acidity

고 찰

경제성장에 따른 음주패턴의 변화로 수입주류가 국내

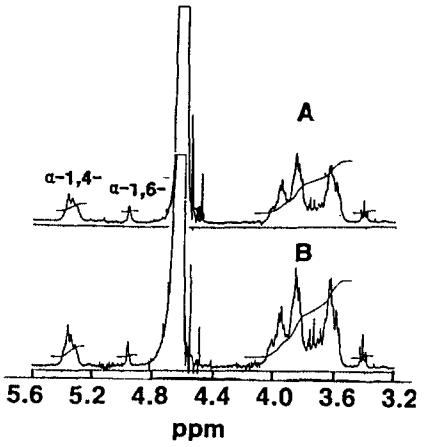

Fig. 6. ^{1}H-NMR anlysis of limit dextrin from rice Sikhye wine. The samples were analyzed by Varian-UNITY plus 500 NMR spectrometer operating at 500MHz in D_2O at 40℃. Chemical shifts were measured with sodium-4,4-dimethyl-4-sila-pentane sulfonite (DSS) as a internal standard. A, rice Sikhye wine ; B, rice Sikhye

시장을 잠식하고 있고, 막걸리는 사양길에 들어서서 면허를 반납하거나 면단위마다 있던 양조장을 없애고 군단위의 공동 양조장으로 운영하는 곳이 많다. 이것은 막걸리가 저장성이 없고, 맛과 품질이 균일하지 않고, 뒷맛이 개운하지 않은 등 품질상의 문제가 크기 때문이다. 이를 극복하기 위해서는 현대인의 입맛에 맞도록 품질을 개선하고, 변화를 모색해야 한다.

본연구자는 이를 극복하기 위한 개선책으로 발효인삼주[17]와 호박술[18]에 대하여 연구하여 새로운 가능성을 제시한 바 있다.

식혜도 성장율이 저하하고 있기 때문에 다른 활성화 방법을 찾아야 한다. 맥주는 엿기름의 아밀라아제로 전분을 당화시켜서 효모로 알코올 발효시킨 제품이다. 식혜도 엿기름으로 쌀을 당화시킨 것이므로 효모를 가하면 알코올 발효되어 술이 된다.

전통주는 곰팡이로 발효시키기 때문에 곰팡이 냄새가 나서 기호성이 떨어진다. 식혜주 제조에 과학적, 체계적인 공정을 도입하여 품질을 향상시키고 균일화시키면 현대인의 기호에 맞는 새로운 전통주로 자리잡을 것으로 생각한다. 나아가, 본 방법으로 제조한 식혜주는 비피두스균 활성화인자인 한계덱스트린을 다량 함유하기 때문에 [올리고당 식혜주]라고 할 수 있다. 그러나, 곰팡이를 사용하면 올리고당을 분해하기 때문에 비피두스균 활성화 효과가 없어진다.

제품을 살균 여과하여 병포장하면 청주와 같이 오랜 기간 유통하여도 문제없고, 투명한 노란 색상을 띈다. 또, 걸러 살균한 제품에 식혜 밥알을 그대로 띄워서 동동주로 만들 수도 있다.

요 약

멥쌀식혜에 *Saccharomyces cerevisae*를 가해 28℃에서 10일간 발효시켜서 식혜주를 제조하였다. TLC 및 HPLC 분석 결과 발효에 따라 글루코오스는 하루, 말토오스는 4일, 말토트리오스는 6일까지만 존재하였다. 그러나, 분자량이 큰 말토올리고당과 한계덱스트린은 발효되지 않았다. 에탄올은 6.5%를 나타냈다. 식혜주의 아미노산 함량은 2.9μmol/ml, 단백질 함량은 457 μg/ml를 나타냈다. pH는 3.67, 산도는 3.1ml를 나타냈다. 한계덱스트린은 ^{1}H-NMR로 분석 결과 식혜에 존재하는 것과 구조상 변화가 없었다. α-1,4- 결합에 대한 α-1,6-결합의 비율도 5.6:1을 나타냈다. 관능검사 결과, 맛은 와인과 비슷하였다.

참고문헌

1. 안용근, 이석건 : 시판 식혜에 관한 연구, *한국식품영양학회지*, **8**, 165~171 (1995).
2. 한 억 : 쌀이용 전통음료의 산업화와 발전방향, 전통식품의 현황과 품질개선 심포지움논문집, 한국식품과학회, 169~196 (1995. 11. 15).
3. 한 억 : 소위 설탕물 식혜에 관한 의견, 한국식품개발연구원 (1995. 11. 15).
4. 안용근, 이석건 : 전통식혜 및 시판식혜의 역사적 고찰 및 정의, *한국식품영양학회지*, **9**, 37~44 (1996).
5. 안용근, 이석건 : 식혜산업의 문제점과 품질향상방안, *한국식품영양학회지*, **9**, 41~51 (1996).
6. 안용근 : 전통식혜 제조, (주) 비락 위탁연구 결과보고서 (1996).
7. 안용근, 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구 - 1보 정제 및 구조해석 -, *한국식품영양학회지*, **10**, 82~86 (1997).
8. 안용근 : 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구 - 2보 효소적 분석 -, *한국식품영양학회지*, **10**, 87~91 (1997).
9. 안용근 : 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구 - 3보 시판 식혜 -, *한국식품영양학회지*, **10**, 92~96 (1997).
10. 北畑壽美雄 : 糖質の機能, 糖質の科學, 新家龍, 南浦能至, 北畑壽美雄, 大西正健編, 朝倉書店 p69~105 (1996).
11. 菅野智榮 : 分枝オリゴ糖, 天然添加物と新食品素材, 食品化學新聞社, p89~92 (1988).
12. 안용근 : 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구 - 4보 찹쌀식혜 -, 한국식품영양학회지, **10**, 180~185 (1997).
13. 안용근, 이석건 : 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구 - 5보 구조해석 -, *한국식품영양학회지*, **10**, 309~313 (1997).
14. Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr., A. L. and Randall, R. J. : *J. Biol. Chem.*, **193**, 265 (1951).
15. Yemm, E. M. and Cooking, E. C. : *Analyst*, **80**, 209 (1955).
16. 안용근, 이석건 : 발효인삼주에 관한 연구, *한국식품영양학회지*, **9**, 151~159 (1996).
17. 안용근, 이석건 : 호박술에 관한 연구, *한국식품영양학회지*, **9**, 160~166 (1996).

(1997년 8월 29일 접수)