

국균을 달리한 탁주 양조 중 유리아미노산 및 유기산의 소장

이원경 · 김정림 · 이명환*

서울여자대학 식품과학과, 화학과*

(1987년 9월 4일 수리)

Studies on the Changes in Free Amino Acids and Organic Acids of Takju Prepared with Different Koji Strains

Won-Kyoung Lee, Jung-Rim Kim and Myung-Whan Lee*

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

Abstract

Takju, a Korean traditional rice wine, was prepared using Koji and Nuluk which were inoculated with single or combination culture of *Aspergillus niger*, *Aspergillus shirous-amii*, and *Aspergillus kawachii* to investigate changes in mineral, amino acid and organic acid during fermentation. The mineral content showed a range of 1.50~15.20ppm for Ca, 0.22~0.25ppm for Cu, 1.60~2.10ppm for Fe, 0.17~0.55ppm for Mn, 0.68~1.00ppm for Zn, 3.00~40.50ppm for K, 5.25~19.50 for Mg, 1.43~2.95ppm for Na, and 3.00~63.0ppm for P. It has been found that Takju had 16 kinds of amino acid including aspartic acid. *A. niger* Nuluk showed the highest contents in total amino acids, while *A. kawachii* Koji was the lowest in amino acids. The major amino acids were glutamic acid, alanine, leucine, and phenylalanine. The order of organic acids from the highest content in Takju were citric acid>tartaric acid> pyruvic acid> malic acid> lactic acid> acetic acid.

서 론

한국 고유의 술인 탁주는 옛부터 담그어 마셨던 것으로 현재에도 일반 대중이 널리 즐기고 있는 술이지만 국민소득 향상과 맥주, 양주 등 고급 주류의 범람으로 차차 감소되어 가고 있다. 술의 역사는 확실하지 않으나 약 3000년전 箕氏조선때 중국에서 전래되었으며¹⁾, 누룩²⁾은 삼국시대 이전부터 있었던 것으로 추정되며 고려시대에 와서 술의 淸濁구별이 생기기 시작하여 맑은 것을 청주라 하고 탁한 쪽을 탁주라 하였다.

그동안 탁주에 대하여는 많은 연구가 있었다. 이등³⁾은 *Aspergillus kawachii*를 이용한 약주

양조법에 따른 Ca, Mg의 소장에 관하여 보고하였으며 쌀의 무기질 함량에 대해서는 Abdollah등⁴⁾ 여러 학자들⁵⁻¹²⁾에 의한 보고가 있었다. 아미노산 소장에 관한 연구로 한¹³⁾은 우량곡자 및 효모중에서, 박¹⁴⁾은 한국산 蛇酒에서, 조등¹⁵⁾과 홍등¹⁶⁾은 막걸리에서, 양¹⁷⁾, 김¹⁸⁾은 술덧 중에서 각각 검출하였다. 김¹⁹⁻²¹⁾은 탁주 중 효소, 유리 아미노산, 휴젤유, 유기산, 당류 및 비타민 등 성분 분석에 관하여, 서²²⁾는 유기산 발효에 관하여, 정²³⁾은 원료를 달리하는 탁주 숙성료 중 유기산과 당류의 변화에 관하여, 조²⁴⁾는 막걸리에 함유된 유기산검색에 관하여, 장등²⁵⁾은 소탁주와 시편약주 중 유기산등의 성분변화에 관하여 각각 보고하였다. 그러나 국균을 달리한 유기산과 유리아미노산에 관한

연구는 별로 보고된 바 없으므로 본 연구에서는 *Aspergillus niger*, *Aspergillus shirousamii*, *Aspergillus kawachii*를 선정하여 Koji와 누룩을 제조하고 이들을 단용 혹은 혼용 당금한 술덧 발효증의 무기질과 아미노산, 유기산의 성분 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

1. 탁주의 제조

실험재료 및 균주 : 실험재료는 1985년도산 시판 쌀(아끼바리, 경기도 안성)과 밀(경기도 안평)을, 용수는 탈이온수를 사용하였고, 공시균주로는 서울여자대학 식품과학과에 보관중인 *Aspergillus niger*, *Aspergillus shirousamii*, *Aspergillus kawachii*를 사용하였다.

코오지 및 누룩제조 : 코오지는 공시 쌀에다 *A. niger*, *A. kawachii*, *A. shirousamii*를 접종한 다음 상법으로 4일간 배양하여 제조하였고 누룩은 분쇄한 밀에 물을 첨가하고 코오지를 접종하여 실온에서 10일간 배양 제조하였다.

담금방법 : 코오지 단용구는 4일간 배양한 *A. niger*, *A. shirousamii*, *A. kawachii*의 코오지 1.5kg, 누룩 단용구는 10일간 배양한 누룩 1.5kg에 상법²⁰⁾으로 증자한 증자미 4.5kg, 탈이온수 10l을 가하여 담금하였고, 코오지 및 누룩 혼용구는 *A. kawachii* 코오지 0.75kg과 누룩 0.75kg에 단용구 담금법과 같은 양의 증자미와 탈이온수를 혼합하여 담금하고 이를 실온에서 15일간 발효시켰다. 담금에 사용한 각 코오지 및 누룩의 화학성분은 Table 1과 같다.

2. 분석방법

무기질 : 발효 7일된 술덧 상정액 2ml을 취하여

0.1N HCl 18ml로 분해 여과한 것과 습식 분해법²⁷⁾으로 전처리한 쌀과 밀의 Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Zn은 원자흡광분석기로, 무기인은 molybden blue 비색법²⁸⁾으로 각각 정량하였다.

유리 아미노산 : 발효 7일된 술덧 상정액 5ml을 100배로 희석한 다음 cartridge C₁₈을 사용하여 단백질, 지방산, 색소 등을 제거한 후 아미노산 자동분석기로 정량하였다.

유기산 : 발효 7일된 술덧 상정액 20ml을 취하여 50ml로 정용한 후 Amberlite IR 128B column (1×7cm)에 통하여 초기의 유출액을 버리고 최종 유출액을 취하여 membrane filter(millex GS 0.22 μm milipore)로 여과한 다음 HPLC로 정량하였다

결과 및 고찰

1. 무기질

원료인 쌀과 밀, 그리고 발효 7일된 탁주 술덧 상정액을 원자흡광법으로 측정된 무기질 함량은 Table 2, 3과 같다. 쌀의 무기질 함량은 Mg>K>Ca>Mn>Fe>Cu>P>Na>Zn의 순으로 나타났고 밀은 Mg>K>Ca>Fe>Mn>Cu>Na>P>Zn의 순이었으며 술덧은 P>K>Mg>Ca>Na>Fe>Zn>Mn>Cu의 순이었다. 술덧중 Ca 함량은 누룩구보다 코오지구로 만든 것이 훨씬 많았는데 이 결과는 밀보다 쌀에 Ca가 많기 때문이라 생각된다. 또한 Cu, Fe, Mn, Zn은 모든 시험구에서 거의 비슷하게 나타났으며, K, Mg, Na, P는 코오지구보다 누룩구가 많았다. P를 제외하고 모든 무기물의 함량 순서가 원료인 쌀과 밀 및 술덧에서 거의 비슷한 비율로 나타났다.

2. 유리 아미노산

발효 7일된 탁주 술덧을 아미노산 자동분석기로

Table 1. Comparison of some chemical properties of Koji and Nuluk

Materials	Moisture (%)	Reducing sugar (%)	Titration acidity (0.1N NaOH, ml)	pH
<i>A. niger</i> koji	29.15	7.04	13.90	4.45
<i>A. niger</i> nuluk	11.47	1.48	2.86	6.50
<i>A. shirousamii</i> koji	32.17	10.60	7.03	6.20
<i>A. shirousamii</i> nuluk	10.88	5.90	9.15	5.98
<i>A. kawachii</i> koji	29.35	0.74	5.26	4.52
<i>A. kawachii</i> nuluk	10.34	5.62	5.15	6.40

Table 2. Mineral content in polished rice and wheat

(unit : ppm)

Cereals	Mineral content								
	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Zn
Polished rice	71.00	3.12	26.00	167.50	490.00	28.00	0.95	10.40	0.94
Wheat	11.00	1.90	10.25	190.75	690.00	7.70	1.35	2.90	0.78

Table 3. Mineral content in Takju mashes after 7-days fermentation

(unit : ppm)

Type of Takju	Mineral content								
	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Zn
<i>A. niger</i> koji	5.60	0.22	1.60	3.00	5.25	0.20	1.65	10.00	0.95
<i>A. niger</i> nuluk	1.80	0.25	1.83	40.50	18.75	0.52	2.17	62.40	0.83
<i>A. shirousamii</i> koji	10.60	0.22	1.60	4.00	5.75	0.50	1.43	3.00	0.62
<i>A. shirousamii</i> nuluk	1.60	0.25	1.83	37.00	17.75	0.50	2.29	59.60	1.00
<i>A. kawachii</i> koji	15.20	0.22	1.48	4.50	5.77	0.17	2.09	10.00	0.68
<i>A. kawachii</i> nuluk	1.50	0.25	2.10	38.00	19.50	0.55	2.95	63.00	0.90
<i>A. kawachii</i> koji-nuluk	5.60	0.22	1.78	16.00	11.75	0.28	2.17	34.50	0.77

각종 유리 아미노산을 분석한 결과는 Table 4와 같이 16종이 검출되었다. Table 4에서 보는 바와 같이 *A. niger* Koji구에서는 phenylalanine이 58.69mg%로 가장 많았으며 *A. niger* nuluk구는 glutamic acid가 143.97mg%로, *A. kawachii* koji nuluk구는 phenylalanine이 69.58mg%로, *A. kawachii* Koji구, *A. kawachii* nuluk구, *A. shirousamii* Koji구도 phenylalanine이 각각 31.66, 70.20, 41.20mg%로 가장 많았고 *A. shirousamii* nuluk구는 threonine이 79.64mg%로 높게 나타났다. Serine, tyrosine, lysine, histidine은 각각 3.00~23.52mg%, 0~30.02mg%, 5.73~18.58mg%, 0~21.51mg%로 다른 아미노산에 비해 적었다. 전체 아미노산 함량으로 볼 때 코오지구에 비하여 누룩구가 현저하게 많은 것은 담금원료의 처리, 숙성온도, 기간 등이 상이하고 단백질분해효소 활성과 아미노산의 생합성에 관여하는 미생물상이 상이한데 그 원인이 있는 것으로 생각된다.

한편, 일본 청주 술덧에 함유된 주 아미노산으로 大場²⁹⁾은 arginine, alanine, leucine, glutamic acid, serine 및 glycine이라 하였고 大高³⁰⁾는 glutamic acid, glycine, alanine, valine, leucine 및

arginine이라 하였으며 田村³¹⁾은 arginine, aspartic acid, glutamic acid, leucine, serine이라 하였다. 본 실험에서 *A. niger* Koji, *A. kawachii* Koji, *A. shirousamii* Koji 및 *A. shirousamii* nuluk구는 大高³⁰⁾의 보고와 *A. niger* nuluk, *A. kawachii* nuluk, *A. kawachii* Koji-nuluk구는 大場²⁹⁾의 보고와 거의 비슷하였으나 threonine과 phenylalanine은 더 많았다. *A. kawachii*를 균주로 하고 미곡을 원료로 한 탁주의 유리아미노산 소장에 관한 조등²⁴⁾의 보고와 비교해 볼 때 본 실험에서는 proline은 검출되지 않았고, glycine과 alanine도 161.87mg%, 163.00mg%에 비해 22.55mg%, 48.15mg%로 현저하게 낮았으며 총아미노산 함량도 낮았다. 이와같은 결과는 단백질 분해효소의 결여로 충분한 가수분해가 이루어지지 않은 것으로 생각된다.

또한 *A. niger* nuluk구에서 유리 아미노산 총함량은 811.86mg%로서 가장 많았으며, *A. kawachii* Koji구가 106.93mg%로서 가장 적었는데 결과는 *A. niger* nuluk구의 탁주가 단백질분해효소 활성이 강하기 때문에 단백질의 가수분해가 빨리 진행되었고 *A. kawachii* Koji구가 적게 나타난 것은 강등³²⁾의 보고와 같이 효소제 중의 단백질 분

Table 4. Comparison of free amino acid compositions of Takju mashes after 7-days fermentation
(unit : mg% (w/v))

Type of Takju	<i>A. niger</i> koji	<i>A. niger</i> nuluk	<i>A. shiro-</i> <i>usamii</i> koji	<i>A. shir-</i> <i>ousamii</i> nuluk	<i>A. kaw-</i> <i>achii</i> koji	<i>A. kaw-</i> <i>achii</i> nuluk	<i>A. kaw-</i> <i>achii</i> koji-nuluk
Aspartic acid	15.19	53.66	9.02	26.29	2.55	27.48	26.92
Threonine	19.88	80.81	12.43	79.64	4.39	40.11	35.99
Serine	11.66	23.52	3.00	22.14	3.89	13.30	13.92
Glutamic acid	29.19	143.97	28.80	87.08	9.06	31.10	23.42
Glycine	14.15	35.65	9.42	32.03	2.83	22.55	21.66
Alanine	38.10	67.87	26.41	60.98	4.29	48.15	45.27
Cystine	12.78	23.51	14.30	19.61	12.78	25.80	26.01
Valine	27.52	65.19	14.23	50.61	7.77	48.26	44.89
Methionine	14.91	30.20	11.59	21.32	9.98	22.21	21.11
Isoleucine	14.42	41.73	6.74	33.15	3.37	27.52	26.12
Leucine	28.26	95.54	10.42	70.58	4.20	60.29	57.85
Tyrosine	25.62	9.50	8.53	30.02	ND	5.38	4.66
Phenylalanine	58.69	85.44	41.20	66.21	31.66	70.20	69.58
Lysine	14.19	18.32	13.00	15.14	5.73	18.58	18.70
Histidine	11.68	21.51	5.93	18.79	ND	14.80	14.56
Arginine	39.19	15.44	38.89	14.82	4.43	12.03	11.13
Total	375.43	811.56	253.91	648.41	106.93	487.76	461.79

해효소의 기여로 적게 나타내었다. 따라서 *A. kawachii* 구는 탁주 양조시 품질면에서 불리하다고 생각한다.

3. 유기산

발효 7일된 탁주 술덧의 유기산을 HPLC로 분석한 결과는 Table 5와 같이 citric acid와 tartaric acid, pyruvic acid, malic acid, lactic acid, acetic

acid가 검출되었다. 이 중에서 lactic acid가 701.3~1423mg%로서 가장 많이 함유되어 있으며 특히 코오지구보다 누룩구에서 많았는데 이는 강등²⁵⁾ 장등²⁶⁾이 보고한 것과 비슷하였다.

Acetic acid는 32.7~87.5mg%로 시험구간에 따라 약간의 차이를 보였으며 강등²⁵⁾, 장등²⁶⁾, 정²⁷⁾의 보고와는 달리 소량 검출되었고 malic acid는 *A. niger* Koji 구에서 135.0mg%, *A. niger* nul-

Table 5. Comparison of organic acids composition of Takju mashes after 7-days fermentation
(unit : mg%)

Type of Takju	Citric acid and tartaric acid	Pyruvic acid	Malic acid	Lactic acid	Acetic acid
<i>A. niger</i> koji	182.5	—	135.0	701.3	65.0
<i>A. niger</i> nuluk	—	—	70.4	1375.0	87.5
<i>A. shirousamii</i> koji	395.0	—	—	1137.5	32.5
<i>A. shirousamii</i> nuluk	—	105	—	1425.0	50.0
<i>A. kawachii</i> koji	575.0	—	—	1232.5	77.5
<i>A. kawachii</i> nuluk	637.5	—	—	592.5	40.0
<i>A. kawachii</i> koji-nuluk	80.0	—	—	1340.0	72.5

uk 구에서 70.4mg%였고 다른 시험구에서는 검출되지 않았다.

Citric acid와 tartaric acid는 *A. niger* nuluk, *A. shirousamii* nuluk에서 검출되지 않았으며, pyruvic acid는 *A. shirousamii* nuluk 구에서 만 105mg%가 검출되었다.

또한 上田等³³⁾, 小本等³⁴⁾, 森等³⁵⁾은 일본 청주와 그 효모중에서 16종의 유기산을 column chromatograph법으로 분리정량할 때 그 주요한 산으로서 lactic acid가 전함량의 10%에 달한다고 하고 기타 acetic, pyruvic, succinic, malic, aconitic acid 등을 들고 있는데, 본 실험에서도 lactic acid 함량이 가장 많았으며 4종의 유기산이 검출된 것 외에 더 많은 유기산이 있으리라 추정되며, 앞으로 계속적인 연구가 요망된다.

초 록

A. niger, *A. shirousamii*와 *A. kawachii*로 제조한 코오지와 누룩을 단용 또는 혼용하여 담금한 탁주 발효 과정 중 무기질, 아미노산 및 유기산의 소장을 검토한 결과 무기질 함량(ppm)은 Ca이 1.50~15.20으로 누룩구보다 코오지구가 많았으며 Cu, Fe, Mn, Zn은 각각 0.22~0.25, 1.60~2.10, 0.17~0.55, 0.68~1.00으로 모든 구에서 비슷하였고 K, Mg, Na, P는 각각 3.00~40.50, 5.25~19.50, 1.43~2.95, 3.00~63.00으로 코오지구보다 누룩구에서 많았다. 유리 아미노산의 조성은 aspartic acid를 비롯한 16종이 검출되었다. 총유리 아미노산의 함량은 *A. niger* 누룩구가 811.86mg%로 가장 높았으며 주된 아미노산은 glutamic acid, alanine, leucine, phenylalanine 이었고, *A. kawachii* 코오지구는 106.93mg%로 가장 낮은 함량을 나타냈다.

각 시험구의 유기산은 citric acid와 tartaric acid, pyruvic acid, malic acid, acetic acid 등의 함량이 각각 80.0~637.5, 0~105.0, 70.4~135.0, 592.5~1425.0, 32.5~87.5mg%이었고 이 중에서 lactic acid, citric acid와 tartaric acid가 높은 함량을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 유태중, 주진순, 심재철, 박용세 : 고려대학교 부설 한국영양문제연구소 실험논문 (1985)

2. 김호식 : 발효공학, p.102~106, 향문사(1980)
3. 이상영, 임동식, 박계인 : 미생물학회지 13 : 116 (1975)
4. Abdollah Bassiri and Aratoonanaz Nahapetian: J. Argic. Food Chem., 25 : 1118 (1977)
5. 김명인, 심기환, 하영래 : 한국식품과학회지, 15 : 90 (1983)
6. Tom, R.B. and Tabekhia, M. Mo: J. Food Sci., 44 : 619 (1979)
7. 이종숙, 김성곤, 김춘수, 조만희 : 한국식품과학회지, 15 : 90 (1983)
8. 김성곤, 김일환, 한양일, 박흥현, 이규환, 김울상, 조만희 : 한국영양학회지, 13 : 372 (1984)
9. 박종식 : 한국영양학회지, 8 : 61 (1975)
10. 이동근, 임경택 : 한국영양학회지, 6 : 73 (1977)
11. 홍영숙, 신정래 : 한국영양학회지, 8 : 39 (1975)
12. 정수연, 이서래 : 한국식품과학회지, 18 : 264 (1986)
13. 한용석, 이기중 : 중앙공연보, 10 : 119 (1960)
14. 박윤증, 정무량 : 한국식품과학회지, 1 : 74 (1969)
15. 조용학, 성낙계, 정덕화, 윤한대 : 산업미생물학회지, 4 : 217 (1979)
16. 홍순우, 하영철, 윤권상 : 국제청 기술연구소보, 2 : 46 (1969)
17. 양병호, 중앙대학 논문집, 4 : 477 (1959)
18. 김남조 : 한국농화학회지, 9 : 59 (1959)
19. 김남조, 최우영 : 한국농화학회지, 13 : 105(1970)
20. 김남조, 최우영 : 한국농화학회지, 13 : 209 (1970)
21. 김남조 : 한국농화학회지, 4 : 33 (1963)
22. 서경원 : 주류공업, 8 : 90 (1978)
23. 정지훈 : 한국농화학회지, 8 : 39 (1967)
24. 조덕현, 신용두 : 국제청기술연구소보, 2 : 1 (1969)
25. 장기중, 유태중 : 한국식품과학회지, 13 : 307 (1981)
26. 신용두, 조덕현 : 미생물학회지, 8 : 53 (1970)
27. 권신한 : 농학실험법, p.223, 선진문화사 (1981)
28. 정동효, 장현기 : 식품분석, 진로연구사 p.176, 204 (1979)
29. 大場, 來間布川 : 日農協誌, 59 : 993 (1964)
30. 大高洋一 : 日農化誌, 24 : 366 (1950)
31. 田村, 角田等 : 日農化誌, 26 : 480 (1952)
32. 강호원, 권태중, 이일근 : 산업미생물학회지, 3 : 55 (1975)
33. 大田, 林田, 北川 : 日醸工誌, 38 : 336 (1960)
34. 小本銀三 : 日農化誌, 26 : 114 (1953)
35. 森渡邊, 上田, 北川 : 日醸工誌, 38 : 581 (1960)