

## 좁쌀약주의 청징화

김효선 · 양영택\* · 정용현 · 고정삼\* · 강영주  
제주대학교 식품공학과, \*농화학과

### Clarification of Foxtail Millet Wine

Hyo-Sun Kim, Young-Taik Yang, Yong-Hyun Jung, Jeong-Sam Koh and Yeung-Joo Kang

Department of Food Science and Technology, Cheju National University, Cheju

\*Department of Agricultural Chemistry, Cheju National University

#### Abstract

We investigated the clarification effects of foxtail millet wine, a traditional wine in Cheju island, by centrifugation, protease treatment and ultrafiltration(UF). It was difficult to remove completely cloudy substances in foxtail millet wine only by centrifugation. With protease concentration of  $5 \times 10^{-4}\%$  (w/v) at 35°C, for 2 hrs, foxtail millet wine was clarified effectively. Papain and bromelain appeared similar effects to the clarification of wine, but ficin was inferior to those. Ultrafiltration with pore size 100 K and 0.22  $\mu\text{m}$  membranes had appeared better clarification effects than the best result of enzyme treatment, and then was considered as a simple and economic method.

Key words: foxtail millet wine, clarification of wine, protease, ultrafiltration

## 서 론

우리나라 전통술인 약주와 탁주는 역사적으로 민족문화의 발달과 함께 오랜 세월동안 서민생활과 밀접한 관계를 맺어왔다. 양조원료는 대부분 쌀이었으나 제주도는 기상·토양 등 자연환경에 의하여 발농사가 주로 이루어져 왔기 때문에 좁쌀, 수수, 맥류 등을 원료로 한 토속주가 양조되어 왔다. 그러나 이런 양조주들은 숙성 저장 중에 혼탁물질이 생기게 된다. 이 혼탁물질은 외견상의 상품가치 및 풍미를 저하시키며 저장성에 영향을 주어 그 발생을 방지하거나 또는 생성된 혼탁물질을 제거하여야 할 필요가 있다. 양조주의 혼탁물질은 단백질을 주축으로 하고 있는데<sup>(1-3)</sup>, 이러한 혼탁물질 제거 방법으로서 celite 첨가 후 여과에 의해 제거하는 물리적 방법과 algin, tannin, gelatin 등을 가하여 공침 제거하는 화학적 방법이 행해져 왔다. 그러나 이 방법들은 대부분 여과를 곤란하게 하거나, 향미 또는 상품 가치를 떨어뜨리는 경우가 있기 때문에 이러한 결점을 극복하기 위한 여러 방안들이 모색되었다. 이 중에서 단백분해효소를 이용한 방법<sup>(4,5)</sup>이 오래 전부터 사용되어 왔는데, 이 단백분해효소를 이용하여 혼탁물질을 제거하는 방법은 약간의 시간이 소요되기는 하지만 사용법이 간단하여 많이 이용되고 있다. 그러나 단백분해효소는 혼탁물질을 분

해하여 가용화시키는 것이 아니라 응집 침전시키는 작용을 하기 때문에 여과나 원심분리 등이 병행되어야 한다<sup>(5)</sup>. 또한, 최근에는 한외여과(ultrafiltration, UF)기법의 발전으로 UF에 의한 청징화 방법<sup>(6-11)</sup>이 큰 효과를 보고 있다. 따라서 본 연구는 제주지역 토속주인 좁쌀 약주의 상품성 향상을 위하여 원심분리에 의한 청징화 방법, 단백분해효소에 의한 청징화 방법과 한외여과에 의한 청징화 방법들을 검토하여 최적조건을 규명함으로써 가장 효과적인 좁쌀 약주의 청징화 방안을 찾는 데 그 목적이 있다.

## 재료 및 방법

### 재료

양조원료로는 제주지역에서 생산되는 1990년산 좁쌀(*Setaria itarica*), 쌀(*Oryza sativa*)을 사용하였으며, 양조용수로는 지하수를 사용하였다. 단백분해효소는 papain(Sigma, 2.8 units/mg solid, USA), bromelain(Sigma, 1.87 units/mg solid, USA), ficin(Sigma, 1.3 units/mg solid, USA)을 사용하였다.

### 좁쌀약주의 제조방법

약주의 제조방법은 Fig. 1과 같다. 좁쌀을 15시간 동안 침지(浸漬)시켜 충분히 흡수하도록 한 다음 증자기에서 120°C, 30분간 증자하여 전분질의 호화를 유도하였다. 증자 후 고두밥이 잘 풀어지도록 하여 혼합곡류(차조9 : 쌀1) : 물 : koji를 1 : 2 : 0.15의 비율로 혼합하여 발

Corresponding author: Yeung-Joo Kang, Department of Food Science and Technology, Cheju National University, Cheju 690-756

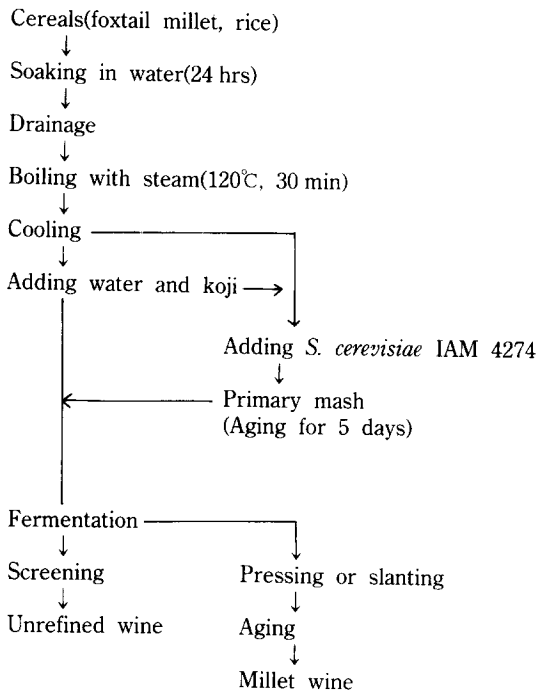


Fig. 1. Flow sheet of foxtail millet wine-making

효조에 넣고 24시간 동안 재운 후 발효마개를 한 다음 배양한 효모(*Saccharomyces cerevisiae* IAM 4274)를 가지고 20°C에서 5일간 숙성시켜 술밧(primary mash)을 제조하였으며, 술밧의 함량은 20%로 하였다. 같은 방법으로 제조한 좁쌀 고두밥에 2배량의 물을 가하여 술밧 담글을 하여 단사입 발효를 하였다. 발효실내의 평균온도는 23±1°C를 유지하도록 하였으며, 발효종료는 발효조내에 탄산가스 발생이 매우 완만해지고 고형물이 침전되어 층이 분리되는 시기로 하였으며, 200 mesh 나일론포를 사용하여 압착 여과한 다음 다른 용기에 옮겨 실온에서 숙성시켰다. 청징도 조사는 압착여과한 약주를 사용하여 실시하였다.

원심분리에 의한 청징

200 mesh 나일론포로 압착여과한 약주를 10,000×g와 5,000×g에서 5~30분 동안 상온에서 원심분리를 행하였다.

단백효소제에 의한 청징

정제된 단백분해효소 papain, bromelain, ficin을 좁쌀약주에 일정량(1×10<sup>-4</sup>~7×10<sup>-3</sup> w/v%)씩 가하여 30초간 교반 후 25~55°C의 항온수조에서 1~4시간 동안 각각 반응시켰다. 반응 후 90°C에서 10분 동안 효소를 불활성화시킨 다음 5,000×g에서 5분간 원심분리를 행하였다. 이때 원심분리로 인한 청징효과를 배제하고 순

수한 효소작용에 의한 청징효과만을 알아보기 위하여 압착여과한 약주를 효소처리 없이 5,000×g에서 원심분리만 행한 처리구를 대조구로 하여 비교하였다.

한외여과에 의한 청징

한외여과기 Pellicon Lab. Cassette System(Japan Millipore, Tokyo)에 Pellicon 막(pore size 0.45 μm, 0.22 μm, 100 K dalton cut-off)을 장치하여 여과면적 240 cm<sup>2</sup>, 여과 압력 1 kg/cm<sup>2</sup>로 운용하였다.

청징도 조사

원심분리, 효소처리, UF처리를 행한 시료를 일정량 취하여 분광광도계(PYE Unicam PU 8650, England)를 이용하여 660 nm에서 흡광도를 측정하여 비교하였다.

좁쌀약주의 성분분석

비중은 비중계<sup>(12)</sup>로, 에탄올 함량은 증류법에 의하여 측정 후 15°C에서의 주정도로 환산<sup>(13)</sup>하였다. 총산 및 휘발산, 휴젤유는 각각 국세청 기술연구소 주류분석법<sup>(13)</sup>에 준하여 분석하였다. 총산은 시료 10 ml에 혼합 지시약(bromothymol blue와 neutral red)을 가한 후 0.1 N NaOH 용액으로 적정하여 succinic acid로 환산하였으며 휘발산은 시료 20 ml를 수증기 증류하여 증류액을 약 150 ml 받아서 0.1 N NaOH 용액으로 적정하여 acetic acid로 산출하였다. 메탄올 함량은 A.O.A.C 방법<sup>(14)</sup>에 준하여 분석하였다. 즉, 에탄올 함량을 약 5.5%로 조절한 시료 2 ml를 flask에 취하여 ice bath에서 냉각한 후 예냉하여 놓은 3% KMnO<sub>4</sub> 2 ml를 가하여 30분간 정지한 다음 극소량의 NaHSO<sub>3</sub>로 탈색하여 5% chromotropic acid 용액 1 ml와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 ml를 가하여 60~75°C 항온수조에서 15분간 반응시킨 후 냉각하고 여기에 증류수를 가하여 50 ml로 정용한 다음 575 nm에서 비색정량하였다. 가용성 고형물(Brix)은 Abbe 굴절계(Atago, Japan)에 의하여 측정하였으며, 총당은 25% HCl 용액을 가하여 산가수분해한 다음 2.5 N NaOH 용액으로 중화후 환원당을 정량하였으며, 환원당은 Somogyi-Nelson 법<sup>(15)</sup>으로 측정하였다. 또한, 좁쌀약주의 색은 색차계(TC-I, Tokyo Denshoku, Co.)를 사용하여 L, a, b 및 ΔE 값을 측정하였다.

결과 및 고찰

우리나라의 전통주류는 대부분 탁주계통이지만 현재의 기호성면을 고려해 볼 때 전통주류의 청징도 개선은 그 상품화에 중요한 요소로 작용된다. 따라서 제주도 토속주인 좁쌀약주의 상품성 향상을 위하여 여러가지 청징화 방법들을 검토하여 그 최적조건과 청징 정도를 조사하여 보았다. 좁쌀 약주를 청징화시키기 위하여 원심분리를 행하였을 때, 원심분리 정도에 따른 청징도를 Fig. 2에 나타냈다. 10,000×g에서 원심분리한 약주는 5,000×g에

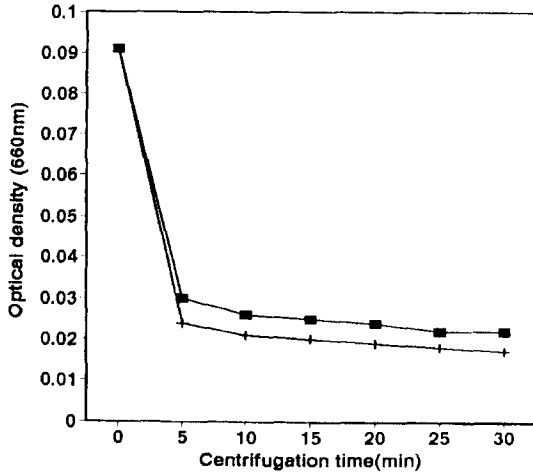


Fig. 2. Clarification effect of foxtail millet wine by centrifugation  
 ■—■; 5,000×g, +—+; 10,000×g

서 원심분리한 약주보다 약 10% 내외로 청징효과가 개선되는 경향이였다. 원심분리 시간에 따른 청징 효과는 30분간 원심분리한 시료가 5분간 원심분리한 시료에 비하여 5,000×g인 경우 660 nm에서의 흡광도가 0.022로 약 33%, 10,000×g인 경우 0.018로 약 22% 정도 원심분리 시간이 길어질수록 개선되기는 하였으나 원심분리 시간을 더 이상 연장하더라도 청징효과는 그다지 크지 않았으며 10,000×g에서 30분간 원심분리한 경우 원래 시료에 비하여 약 80% 정도의 청징효과만을 나타내어 원심분리만으로는 충분한 청징효과를 얻기 어려웠다.

단백분해효소(papain, bromelain, ficin)의 청징도 개선효과를 알아보기 위하여 35°C에서 1시간 동안 단백질분해효소를 처리하였을 때 효소 처리량에 따른 청징도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 좁쌀약주의 청징도는 효소 처리량에 따른 변화가 그다지 크지 않아서 papain, bromelain, ficin 모두 0.0005~0.001%에서 거의 비슷한 정도의 청징효과를 보였으나 그 이상의 효소농도에서는 오히려 청징도가 떨어졌다. 이와 같이 0.001% 이상의 효소농도에서 청징력이 떨어지는 원인은 청징작용을 행하고 남은 효소들이 약주 중에 남아서 혼탁을 일으키는 미세물질로 작용하기 때문인 것으로 추측된다. 따라서 효소제에 의한 좁쌀약주의 청징효과는 papain, bromelain, ficin 모두 0.0005% 농도에서 효율적이었다.

Fig. 4는 35°C에서 0.0005%의 단백질분해효소(papain, bromelain, ficin)로 처리된 좁쌀약주의 처리시간별 청징도 변화를 나타낸 것이다. Papain과 bromelain 모두 2시간 처리시 매우 우수한 청징효과를 보였는데 이 때의 청징도는 0.011로 효소처리없이 원심분리만 행한 대조구(OD<sub>660</sub> 0.030) 보다는 약 66%, 어떤 처리도 않은 원래의 약주(OD<sub>660</sub> 0.091) 보다는 약 88%의 청징도 개선을 보이고 있으며 2시간 이상 처리시 청징도는 오히려 떨어

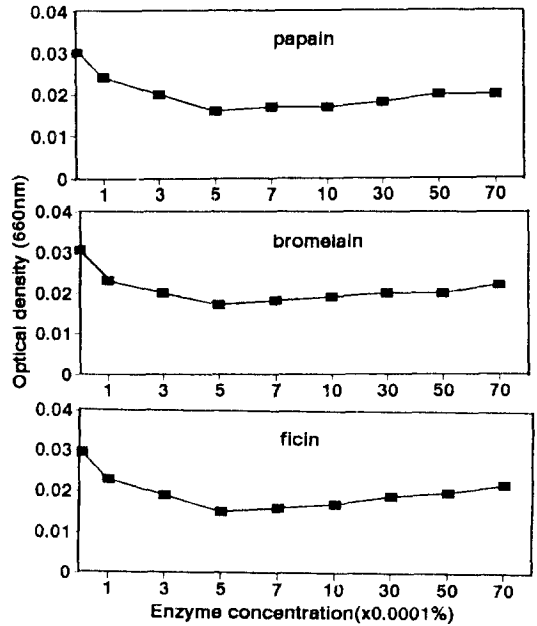


Fig. 3. Clarification effect of foxtail millet wine treated by different enzyme concentration for 1hr at 35°C

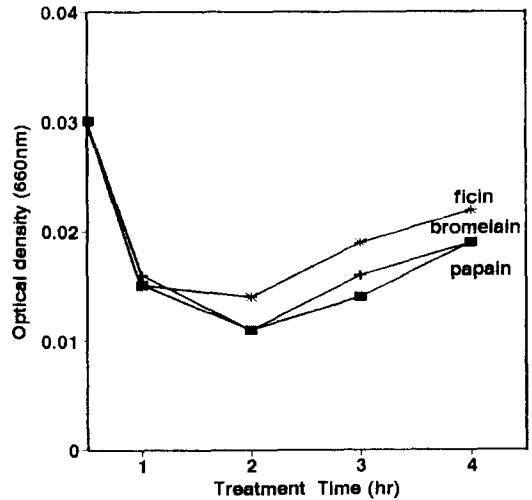


Fig. 4. Clarification effect on enzyme treatment time of foxtail millet wine treated by 0.0005% enzyme concentration at 35°C

졌다. Ficin은 1시간 처리시의 청징도와 2시간 처리시의 청징도가 모두 비슷하게 좋았으나 papain이나 bromelain에 비하여 청징효과는 떨어졌다.

효소량 0.0005%를 첨가하여 2시간 처리한 좁쌀약주의 온도별 청징도는 Fig. 5에 나타낸 바와 같다. 35°C에서의 효소처리가 가장 우수하였으며, 청징효과는 45, 55, 25°C 순으로 좋았다. 또한, 각 온도에서의 청징효과를 보면

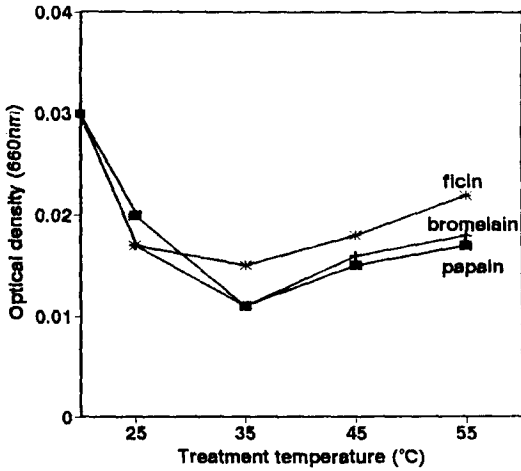


Fig. 5. Clarification effect on enzyme treatment temperature of foxtail millet wine treated by 0.0005% enzyme concentration for 2 hrs

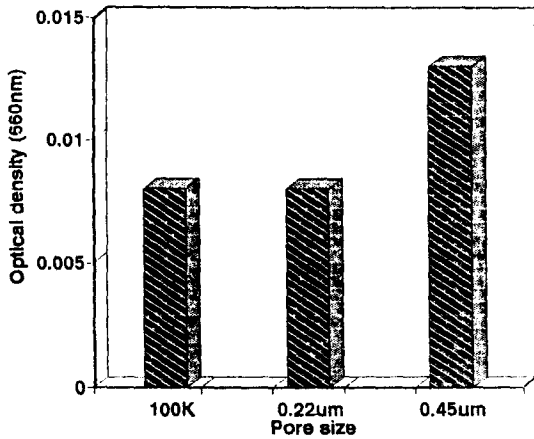


Fig. 6. Clarification effect of foxtail millet wine by ultrafiltration

papain과 bromelain의 차이는 거의 없었으나, ficin은 papain이나 bromelain에 비하여 청정효과가 다소 떨어짐을 알 수 있었다.

한외여과에 의한 좁쌀약주의 청정효과는 Fig. 6과 같다. 막크기(pore size) 100 K와 0.22 μm로 여과하였을 때의 청정도는 0.008로 같게 나타났는데 이것은 원래 약주보다 약 91% 개선된 매우 우수한 청정효과였다. 또한, 0.22 μm 보다 작은 막크기에서는 큰 효과가 없는 것으로 나타났고, 막크기 0.45 μm의 경우도 0.013으로 비교적 우수한 청정효과를 보였다. 유속은 100 K막이 28.8 l/m<sup>2</sup>·hr, 0.22 μm막이 37.5 l/m<sup>2</sup>·hr, 0.45 μm막이 53.57 l/m<sup>2</sup>·hr을 나타내어(Fig. 7) 0.22 μm막에 의한 청정화가 청정효과 및 청정시간면에서 가장 우수하였다.

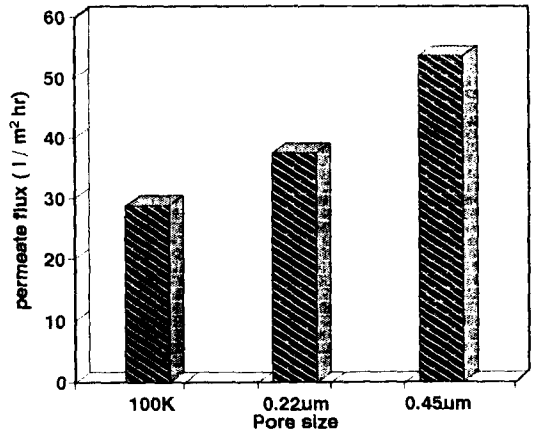


Fig. 7. Permeate flux on pore size of foxtail millet wine by ultrafiltration

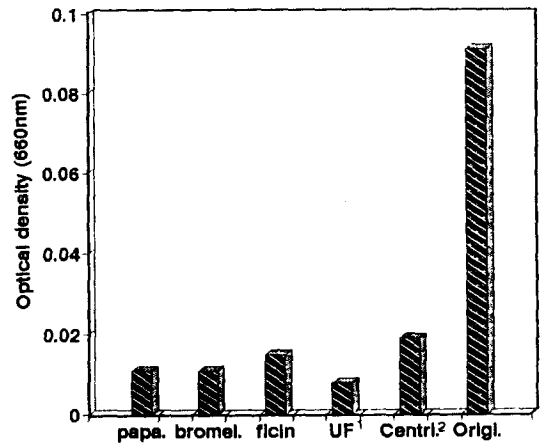


Fig. 8. Comparison of maximum clarity with treatment methods

<sup>1</sup>membrane pore size is 100 K and 0.22 μm  
<sup>2</sup>at 10,000×g for 30 min

단백효소제, 한외여과, 원심분리 등 여러가지 방법에 의해 좁쌀약주를 처리하였을 때 각 방법들의 최적 청정효과를 Fig. 8에 비교하여 놓았다. 100 K막과 0.22 μm 막에 의한 한외여과 방법이 660 nm에서의 흡광도가 0.008로 가장 우수한 청정효과를 보였고, 다음으로는 papain과 bromelain 처리에 의한 방법이 0.011로서 우수한 청정효과를 나타냈다. 그러나 효소처리에 의한 청정화 방법은 시간이 오래 걸리고, 세심한 처리가 요구되기 때문에 청정방법이 간단하며 청정시간이 짧은 한외여과에 의한 청정화 방법이 효과적일 것으로 판단된다.

여러가지 처리에 의하여 청정화된 좁쌀약주의 성분분석 결과는 Table 1에서 보는 바와 같다. 비중은 0.9860으로 모든 시료들이 같았으며, 주정농도(ethanol concen-

Table 1. Physical and chemical properties of foxtail millet wine

	Original Wine	Centrifugation (10,000×g, 30 min)	Enzyme treatment wine <sup>a</sup>			UF treatment wine		
			papain	bromelain	ficin	0.45 μm <sup>b</sup>	0.22 μm <sup>b</sup>	100 K <sup>b</sup>
Specific gravity	0.9860	0.9860	0.9860	0.9860	0.9860	0.9860	0.9860	0.9860
Ethanol(15°C, %)	13.50	13.45	13.10	13.10	13.10	13.00	13.00	13.00
Reducing sugar (mg/100 ml)	17.53	15.55	10.34	10.64	10.64	14.24	12.13	11.61
Total sugar(mg/100 ml)	1022.0	937.3	943.2	955.1	970.9	1019.0	1017.8	1007.0
Total acidity as succinic acid(%)	0.419	0.410	0.413	0.413	0.413	0.407	0.398	0.394
Volatile acid as acetic acid(%)	0.025	0.023	0.015	0.015	0.015	0.018	0.018	0.015
Fusel oil(%)	0.031	0.031	0.030	0.030	0.030	0.029	0.029	0.029
Methanol(%)	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace
Soluble solid(°Brix)	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.0
Color L	60.26	62.32	59.70	60.46	59.77	61.29	60.80	62.06
a	-8.01	-9.16	-8.31	-8.20	-8.28	-7.98	-8.64	-8.24
b	10.51	12.26	9.06	9.55	9.26	10.35	9.24	9.97
ΔE	38.26	36.89	38.50	37.86	38.47	37.24	37.57	36.47

<sup>a</sup>Foxtail millet wine treated with 0.0005% enzyme concentration at 35°C for 2 hr and then centrifugation at 5,000×g for 5 min

<sup>b</sup>membrane pore size

tration)는 13.50~13.00으로 큰 차이는 없었으나 효소 처리구와 UF 처리구에서 약간 낮은 값을 보였다. 이것은 처리가 완전한 밀봉상태에서 행한 것이 아니었으므로 에탄올이 일부 휘발된 결과라고 생각된다. 환원당과 총당은 모든 처리구에서 약간 감소하였으며, 특히 UF 처리구에 비하여 효소처리구의 함량감소가 커서 좁쌀약주를 청징화시킬 때 효소처리 보다는 UF 처리가 좀 더 나은 향미를 지닌 약주를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 총산은 UF 처리구에서 약간의 감소를 보였으나 휘발산은 원심분리구를 제외한 모든 처리구에서 약 40%의 감소를 나타내어서 청징화 처리시 밀폐시켜야 할 것으로 여겨진다. 각 처리별 색차는 그다지 크지 않았으나, 효소처리구 보다는 UF 처리구 특히 100 K막에 의한 처리가 약간 옅은 색을 띄었다. 이상의 결과에 의하면 좁쌀약주의 청징화 작업시 휘발성분의 감소가 일어나기 때문에 이들 휘발성분의 변화억제에 대한 주의가 요구되며, 효소처리 보다는 UF 처리에 의한 청징화가 당이나 산과 같은 향미성분의 손실이 적으며 색도 좀더 옅은색을 띄는 것으로 나타났다.

요 약

제주도 전통주인 좁쌀약주를 청징화시키기 위하여 원심분리에 의한 청징화 방법, 단백효소제(papain, bromelain, ficin)에 의한 청징화 방법과 한외여과에 의한 청징화 방법들을 검토하여 좁쌀청주의 가장 효과적인 청징화 방법을 모색하고자 하였다. 원심분리에 의해서만은 혼탁물질의 완전한 제거는 불가능하였으며, 단백효소제를 이용한 경우에는 효소농도 5×10<sup>-4</sup>%(w/v), 작용

시간 2시간, 작용온도 35°C에서 매우 우수한 청징효과를 나타냈다. 효소별 청징도는 papain과 bromelain은 거의 비슷한 효과를 보였으나, ficin의 청징력은 약간 떨어졌다. 한외여과(여과막 크기 100 K와 0.22 μm막)에 의한 청징화는 효소에 의한 최고의 청징화 수준보다 약간 우수한 청징효과를 보였으며, 효소처리에 비하여 향미성분의 손실이나 색도가 좀더 나아서 UF에 의한 청징화 방법이 간단하고 경제적인 방법이었다.

감사의 말

본 연구는 1990년 한국식품개발연구원의 연구비 지원에 의하여 수행된 연구결과의 일부로 이에 감사를 드립니다.

문 헌

1. 堀江 雄：蛋白分解酵素と核酸との相互反應に關する電氣泳動法的 研究. 日本農化學會誌, 35, 1365(1961)
2. 堀江 雄：パパインのカゼイン, 卵白アルブミン及びヘモグロビン凝集作用. 日本農化學會誌, 36, 186(1962)
3. 堀江 雄：パパインのカゼイン凝集作用. 日本農化學會誌, 36, 183(1962)
4. 長谷川 忠男, 相澤 孝亮, 月岡 榮子：食品, 酵素, 高分子學(下). 地人書館, 東京, p.92(1975)
5. 秋山 裕一, 原山 雅之：清酒の蛋白混濁に關する研究. 日本醸造協會誌, 52, 642(1957)
6. Kirk, D.E., Montgomery, M.W. and Kortekaas, M.G.: Clarification of Pear Juice by Hollow Fiber Ultrafiltration. *J. Food Sci.*, 48, 1663(1983)
7. Willson, E.L. and Burns, D.J.W.: Kiwifruit Juice Proce-

- ssing Using Heat Treatment Techniques and Ultrafiltration. *J. Food Sci.*, **48**, 1101(1983)
8. McLellan, M.R., Kime, R.W. and Lind, L.R.: Apple Juice Clarification with The use of Honey and Pectinase. *J. Food Sci.*, **50**, 206(1985)
  9. 福谷敬三, 小川浩史: 限外濾過法に温州よるミカン果汁の清澄化. 日本食品工業會誌, **33**, 108(1986)
  10. 大谷敏郎, 安藤一嘉, 殿原慶三, 太田英明, 名和義彦: 無機材質膜を利用したナシ果汁の清澄化. 日本食品工業會誌, **36**, 448(1989)
  11. 小川浩史, 福久一馬, 福本治次, 福谷敬三: 温州ミカン透明果汁製造に關するヘスベリジンの舉動. 日本食品工業會誌, **37**, 214.
  12. 小原哲二郎, 鈴木降雄, 岩尾裕之: 食品分析ハンドブック. 建帛社, p.17(1977)
  13. 한국세정신보사: 주세실무요람, p.181(1975)
  14. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., p.77 (1975)
  15. Hatanaka, C. and Kobara, Y.: Determination of glucose by a modification of Somogyi-Nelson Method. *Agri. Biol. Chem.*, **44**, 2943(1980)
- 
- (1991년 12월 23일 접수)