

백하주의 증류조작에 관한 연구

민용규* · 윤향식 · 정현상

충북대학교 식품공학과

초록 : 백하주의 증류현상을 살펴보기 위하여 전통약주인 백하주를 제조하고 압력(760, 460, 260 mmHg)과 환류비(3.1:1, 1:1) 및 충전물질의 유무에 따른 증류조작에 대하여 연구한 결과는 다음과 같다. 백하주의 alcohol 함량은 14.2%, 산도는 8.3 g/100 ml, ethyl acetate는 49 ppm, fusel oil은 657 ppm이었다. 증류가 진행됨에 따라 증류액의 alcohol 농도는 감소하였으며, 분액별 alcohol 농도는 상압이 감압 보다 높았다. Still액과 증기상의 alcohol 농도의 관계를 나타내는 기울기는 압력이 높을수록 크게 나타났다. 비환류시 증류종말점은 8분액이었지만 환류시는 5분액이었다. 또한 환류시 alcohol 평균농도는 환류비가 높을수록 증가하였으며, 상압상태에서 환류비가 3.1:1과 1:1일 때 각각 0.56, 0.54 mole이었다. 증류속도는 증류가 진행됨에 따라 감소하였으며, 상압보다 감압에서 빨랐고 충전상태의 260 mmHg에서 0.14 ml/sec로 가장 빨랐다. 환류시는 환류비가 높을수록 감소하였고 평균 증류속도는 상압 상태에서 환류비가 3.1:1과 1:1일 때 각각 0.05, 0.06 ml/sec이었다(1993년 11월 30일 접수, 1994년 2월 3일 수리).

서 론

우리 나라는 쌀을 이용하는 방법이 옛부터 다양하게 발달되어 왔으며, 특히 곡주 문화권을 형성하였기 때문에 쌀의 이용에 있어서 양조가 차지하는 위치는 매우 중요하다. 그러므로 쌀을 이용한 증류주의 개발은 쌀의 이용면에서나 주류개발의 측면에서 매우 가치있는 일이며, 이를 통한 민족문화의 계승면에서도 중요한 일이다.¹⁾

증류주에 관한 연구로 池²⁾은 보리쌀을 원료로 하여 증류식 소주를 제조 하였으며, 奇³⁾는 증류장치를 개선하여 2종 이상의 술덧으로 양질의 증류주를 만들기 위한 방법을 연구하였다. 위스키의 제조에 대해 池^{4,5)}는 증류시 alcohol 성분의 조정, 재증류시의 성분유출, 숙성시 향기성분의 동태, 숙성온도와 습도의 영향, 그리고 위스키의 국산화와 주질의 고급화에 대해서도 고찰하였다. 일본의 中山⁶⁾은 감자와 쌀의 술덧을 상압 및 감압증류하여 일반성분 및 비점성분을 분석하였으며, 西谷⁷⁾은 여러가지 증류방법에 따른 탐정온도, 유출액 온도, 냉각수 출구온도 등을 측정하였으며, 증류방법별로 각 성분의 유출상태, 저비점성분의 유출비 등에 대하여 연구하였고, 官田^{8,9)}은 증류식 소주의 감압증류에 대한 기초이론, 증류

장치, 증류조건에 따른 성분변화를 비교하였다. 그러나 기본적인 이론,¹⁰⁾ 증류탑에서의 주요변수,¹¹⁾ 에너지 비용을 줄이기 위한 증류탑 디자인의 개발,¹²⁾ 공정제어 등^{13,14)} 증류의 기초이론과 장치는 주로 화학공업과 석유화학공업을 중심으로 발달하여 왔기 때문에 쌀술을 이용한 증류주 제조용 증류장치를 설계하는데 필요한 각종 기본변수와 이들의 상호작용을 고려한 연구는 거의 찾아보기 어려운 실정이다.

따라서 본 연구에서는 쌀을 이용하여 발효주를 제조하고 그 술의 증류주를 제조하는데 필요한 증류장치의 설계를 위하여 증류시 발생하는 증류현상을 몇 가지 증류조건에 따라 관찰하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

1986년산 정부미와 누룩(중앙곡자주식회사)을 사용하여 전통주 제조법¹⁵⁾에 따라 멍쌀로 백하주를 제조하여¹⁶⁾ 원심분리한 후 그 상정액만을 공시시료로 하였다.

Key words : Baikha-ju, distillation operation, reflux ratio, alcohol concentration, rate of distillation

*Corresponding author : Y.-K. Min

증류방법

민^{16,17}의 증류장치를 이용하여 압력별(760, 460, 260 mmHg), 환류비별(1 : 1, 3.1 : 1), 충전유무별(충전컬럼은 유리관(외경 8 mm, 내경 6 mm, 길이 24 mm) 160 g 충전)로 각 조건마다 발효주를 2l씩 증류하였으며, 각 조건마다 원료의 alcohol 함량이 0 mole이 될 때를 증류종말점으로 하여 증류액을 75 ml씩 분할하여 8개의 분액으로 채취하였으며, 환류시엔 충전컬럼에 대하여 5개의 분액으로 채취하였다.

분석방법

시료의 성분은 민¹⁶⁻¹⁷과 같은 방법으로 분석하였고, still액과 증기상의 alcohol 농도변화를 증류조건에 따라 분액별로 관찰하였으며, 증류시간이 경과함에 따라 증류되는 양을 측정하여 증류속도로 나타내었다.

결과 및 고찰

시료의 성분 분석

백하주의 성분은 Table 1과 같다. Alcohol 함량은 정동¹⁸이 보고한 약주와 비슷한 수준이었으나 향기성분은 낮은 값을 보였다. 또한 민 등¹⁷이 보고한 삼일주에 비하여 fusel oil의 함량은 높았지만 산도는 낮게 나타났다.

Alcohol 농도

증류조건에 따른 분액별 alcohol 농도는 Table 2에서

보는 바와 같이 증류가 진행되면서 alcohol을 비롯한 휘발성분이 증류되어 나감에 따라 still액의 비점은 상승하였고 alcohol의 농도는 감소하였다. 또한 증기상의 온도는 증가하였으며, alcohol 농도는 감소하였다. 증류종말점까지의 still액과 증기상의 평균 alcohol 농도를 보면 비충전 상태에서는 760 mmHg이 각각 0.03, 0.29, 460 mmHg이 0.02, 0.26, 260 mmHg이 0.02, 0.18 mole이었으며, 충전상태에서는 760 mmHg이 각각 0.03, 0.31, 460 mmHg이 0.03, 0.28, 260 mmHg이 0.02, 0.27 mole로 압력이 낮아질수록 감소하는 경향을 나타내었다. Table 3의 still액의 분액별 alcohol 농도와 증기상의 alcohol 농도 변화와의 관계를 나타내는 기울기는 비충전상태 760 mmHg에서 9.15, 460 mmHg에서 8.62, 260 mmHg에서 6.99이었으며, 충전상태 760 mmHg에서 9.49, 460 mmHg에서 8.92, 260 mmHg에서 8.65으로 비충전과 충전상태 모두 압력이 낮아질수록 분액별 alcohol 농도 또한 감소하는 경향을 나타내었다.

압력 및 충전의 효과

Table 2에서 보는 바와 같이 압력이 감소함에 따라 분액별 alcohol 농도는 감소하였는데 이는 감압장치에 의한 alcohol 성분의 손실때문으로 생각할 수 있다. 비충전 460 mmHg에서는 상압에 비해 1분액이 0.02, 2분액이 0.06, 3분액이 0.08 mole 그리고 260 mmHg은 각각 0.14, 0.15, 0.16 mole 감소하였으며, 8분액은 460 mmHg이 0.00, 260 mmHg이 0.03 mole 감소하였다. 충

Table 1. Composition of Baikhaju

Components	Content	Components	Content
Alcohol (%)	14.2	Acetaldehyde (ppm)	2.0
Acidity (g/100 ml)	8.3	Ethyl acetate (ppm)	49.0
pH	4.2	Propanol (ppm)	95.0
Reducing sugar (%)	7.9	Iso-Butyl alcohol (ppm)	127.0
Total sugar (%)	8.4	Iso-amyl alcohol (ppm)	435.0

Table 2. Alcohol content (mole fraction) of each fractions at different column conditions

Column	Pressure (mmHg)	Fractions							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Unpacked Column	760	0.55	0.51	0.44	0.33	0.25	0.17	0.05	0.03
	460	0.53	0.45	0.36	0.28	0.22	0.14	0.05	0.03
	260	0.42	0.37	0.28	0.19	0.11	0.06	0.03	0.01
Packed Column	760	0.59	0.53	0.43	0.40	0.24	0.17	0.08	0.03
	460	0.55	0.50	0.40	0.33	0.23	0.17	0.06	0.03
	260	0.57	0.50	0.37	0.29	0.21	0.14	0.04	0.02

전의 경우 460 mmHg에서는 1분액이 0.04, 2분액이 0.03, 3분액이 0.03, 4분액이 0.07 mole 그리고 260 mmHg에서는 각각 0.02, 0.03, 0.07, 0.11 mole 감소하였으며, 8분액은 460 mmHg이 0.01, 260 mmHg이 0.01 mole 감소하여 비충전보다 충전상태가 감압에 의한 alcohol 감소량이 적게 나타났다.

증기상의 alcohol 평균농도 Ac와 압력 P는 다음 관계가 성립되었다.

비충전컬럼 $A_c = 0.009P + 39.96$ ($r^2 = 0.93$)
 충전컬럼 $A_c = 0.01P + 40.51$ ($r^2 = 0.92$)

위의 식으로부터 압력이 감소함에 따라 alcohol 농도도 감소함을 알수 있으며, 충전상태가 alcohol 함량이 높았는데 이러한 현상은 충전물질에 의한 분축 때문이라 생각된다.

환류의 효과

비충전컬럼의 환류비에 따른 alcohol 농도변화는 Table 4와 같다. 비환류시 비충전 컬럼의 alcohol 농도의 변화를 나타내는 Table 2와 비교해 보면, 비환류시의 증류종말점은 8분액이었으나 환류시는 5분액이었다. 초기 1분액에서의 alcohol 농도는 비환류시가 0.42~0.55 mole이었

고, 환류비가 3.1:1과 1:1에서는 각각 0.50~0.64, 0.57~0.64이었다. 마지막 분액에서는 비환류시가 0.01~0.03 이었고, 환류비가 3.1:1과 1:1에서는 각각 0.00~0.32 및 0.25~0.40으로 환류시의 alcohol 농도가 비환류시 보다 높게 나타났는데 이러한 농도 차이는 환류에 의해 alcohol이 농축되기 때문이라 생각된다. 또한 환류비에 따른 변화를 보면 환류비가 3.1:1과 1:1일 경우 모두 압력이 낮아질수록 alcohol 농도는 감소하였다. 압력별 alcohol의 평균농도는 환류비가 3.1:1과 1:1에서 각각 0.25~0.56, 0.41~0.54범위였으며, 상압과 460 mmHg에서는 환류비 3.1:1일 경우가 높았으나 260 mmHg에서는 1:1이 높게 나타났다.

증류속도

각각의 증류조건에서 증류속도를 분액별로 측정된 결과는 Table 5에서 보는 바와 같이 증류가 진행됨에 따라 증류속도는 감소하는 경향을 보였으며, 비충전과 충전 상태 모두 상압보다는 감압에서 증류속도가 빨랐다. 증류완료에 소요된 시간은 비충전상태의 상압이 약 114분, 460 mmHg이 76분, 260 mmHg이 72분 이었으며, 충전 상태의 상압이 99분, 460 mmHg이 79분 그리고 260 mmHg이 65분으로 증류시간은 감압이 적게 나타났다.

Table 3. Regression of alcohol concentration between still liquid and vapour

Column	Pressure	Regression
Unpacked Column	760	$Y = 9.15X + 0.05^{1)}$
	460	$Y = 8.62X + 0.06$
	260	$Y = 6.99X + 0.03$
Packed Column	760	$Y = 9.49X + 0.05$
	460	$Y = 8.92X + 0.05$
	260	$Y = 8.65X + 0.08$

¹⁾Y: Alcohol concentration of still liquid
 X: Alcohol concentration of vapour

Table 4. Alcohol content (mol fraction) of each fractions at different reflux ratio

Reflux Ratio	Pressure (mmHg)	Fractions				
		1	2	3	4	5
(3.1 : 1)	760	0.64	0.69	0.63	0.53	0.32
	460	0.62	0.65	0.61	0.45	0.19
	260	0.50	0.55	0.21	0.01	-
(1 : 1)	760	0.64	0.63	0.54	0.51	0.40
	460	0.62	0.54	0.38	0.34	0.25
	260	0.57	0.50	0.36	0.30	0.30

Table 5. Rate of distillation (ml/sec) at different column conditions

Column	Pressure (mmHg)	Fractions							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Unpacked Column	760	0.12	0.11	0.10	0.09	0.08	0.07	0.07	0.06
	460	0.17	0.17	0.15	0.13	0.12	0.10	0.10	0.09
	260	0.16	0.15	0.15	0.15	0.12	0.12	0.10	0.10
Packed Column	760	0.16	0.13	0.12	0.11	0.09	0.08	0.07	0.07
	460	0.17	0.17	0.16	0.12	0.12	0.11	0.10	0.07
	260	0.18	0.18	0.15	0.14	0.13	0.10	0.10	0.10

Table 6. Rate of distillation (ml/sec) at different reflux ratio

Reflux Ratio	Pressure (mmHg)	Fractions				
		1	2	3	4	5
(3.1 : 1)	760	0.06	0.07	0.07	0.04	0.02
	460	0.07	0.07	0.08	0.06	0.03
	260	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04
(1 : 1)	760	0.09	0.08	0.08	0.04	0.03
	460	0.11	0.10	0.08	0.07	0.04
	260	0.14	0.13	0.10	0.09	0.08

460 mmHg와 260 mmHg의 감압상태를 비교하여 보면 전체적으로는 260 mmHg가 빨랐으며, 충전상태의 260 mmHg에서 2분액이 가장빠른 0.18 ml/sec 값을 보였다. 그러나 비충전 460 mmHg에서 1분액과 2분액은 오히려 260 mmHg 1분액과 2분액보다도 더 높은 값을 보였는데 이러한 현상은 증류장치의 회수능력에 따른 것으로 생각되며, 이에 대해서는 더 연구 할 필요가 있다고 생각된다. 평균 증류속도는 비충전상태의 상압이 0.09, 460 mmHg이 0.13, 260 mmHg이 0.13 ml/sec, 충전상태는 각각 0.10, 0.13, 0.14 ml/sec로 압력이 낮아질수록 증류속도가 증가하였다. 환류비에 따른 증류속도를 나타내는 Table 6과 비환류시 비충전 컬럼의 증류속도의 변화를 나타내는 Table 5와 비교해 보면, 초기 1분액에서의 증류속도는 비환류시가 0.12~0.17 ml/sec이었고, 환류비가 3.1 : 1과 1 : 1에서는 각각 0.06~0.07, 0.09~0.14이었으며, 마지막 분액에서의 증류속도는 비환류시가 0.06~0.10이었고, 환류비가 3.1 : 1과 1 : 1에서는 각각 0.02~0.04, 0.03~0.08으로 환류를 시키지 않았을 때가 빨랐다. 증류가 진행됨에 따라 증류속도는 감소하였으며, 환류비 3.1 : 1일 때 평균속도는 상압이 0.05, 460 mmHg이 0.06로 압력이 낮아짐에 따라 증가하였지만 260 mmHg에서는 0.05로 감소하였다. 환류비가 1 : 1일 때 평균속도는 상

압이 0.07, 460 mmHg이 0.09, 260 mmHg이 0.11로 압력이 낮아질수록 증가하였다. 환류비 3.1 : 1의 260 mmHg에서 증류속도가 현저하게 감소한 것은 Table 4에서와 같이 감압과 환류에 의한 영향이라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 과학기술처 특정연구개발과제의 연구비 지원에 의해 수행된 연구결과의 일부로 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 전양배: 국세청 기술연구소보, 4 : 147(1979)
2. 지일선, 권상일, 김충동: 국세청 기술 연구소보, 4 : 85 (1979)
3. 기우경: 특허공보 제 2738호(1961)
4. 지일선: 주류공업, 5 : 49(1985)
5. 지일선: 주류공업, 4 : 37(1984)
6. 中山貴三他宮崎工業詩驗場: 釀協, 74 : 484(1979)
7. 西谷尚道: 本格燒酒懇談會發表, 6(1983)
8. 宮田章: 釀協, 81 : 169(1986)
9. 宮田章: 釀協, 81 : 218(1986)
10. MaCabe and Thiele, E. W.: Ind. and Engng. Chem., 17 : 605(1925)
11. Kuk, M. S.: CEP, May, 68(1979)
12. Dolan, M. j. and Strigle: CEP, October, 78(1980)
13. Longwell: CEP, September, 63(1979)
14. Takama, N., Kuriyama, T., Niida, K., Kinoshita, A., Shiroko, K. and Umeda, T.: CEP, September, 83 (1982)
15. 이서래: 한국의 발효식품, p. 270, 이화여자대학교 출판부(1986)
16. 민용규: 과학기술처 연구보고(1991)
17. 민용규, 윤향식, 정현상, 장윤식: 한국식품과학회지, 24 : 440(1992)
18. 정지훈, 정순덕: 한국농화학회지, 30 : 264(1987)

Studies on the Distillation Operation of Baikha-ju

Young-Kyoo Min*, Hyang-Sik Yun and Heon-Sang Jeong (Department of Food Science and Technology, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea)

Abstract : Baikhaju, the traditional Korean rice wine was brewed and distilled at various conditions-at different pressure (760, 460, 260 mmHg), different reflux ratio (3.1 : 1, 1 : 1) and different column conditions (packed and unpacked), and distillation operation was investigated. The sample wine, Baikhaju showed alcohol content of 14.2%, acidity 8.3 (g/100 ml), ethyl acetate 49 ppm, fusel oil 657 ppm. As the distillation was proceeded, alcohol concentration of distillate was decreased and that was higher in atmospheric pressure rather than reduced pressure. When the pressure was increased, the slope showed the relation of alcohol concentration between still liquid and vapour was increased, and also as the reflux ratio was increased, alcohol concentration of distillate was increased, and that was 0.56 mole at the reflux ratio 3.1 : 1 at atmospheric pressure, where 0.54 mole at 1 : 1 reflux ratio. As the distillation was proceeded, the rate of distillation was decreased, and that was higher values in the reduced pressure than atmospheric pressure. The maximum value (0.14 ml/s) of rate of distillation was observed in the packed column at 260 mmHg. As the reflux ratio was increased, the rate of distillation was decreased, and that was 0.05 ml/sec at reflux ratio 3.1 : 1 at atmospheric pressure, where 0.06 ml/sec at 1 : 1 reflux ratio.