

## 백일주 양조중 알코올, 유리아미노산, 비휘발성유기산 및 지방산조성의 변화

박석규, 박필숙\*, 김귀영\*, 강우원\*, 이영근\*\*

순천대학교 식품영양학과, \*상주산업대학교 식품영양학과

\*\* 부산보건환경연구원

### Changes of Alcohol, Free Amino Acid, Non-Volatile Organic Acid and Fatty Acid Composition during Brewing of Backilju

Seok-Kyu Park, Pil-Sook Park\*, Gwi-Young Kim\*, Woo-Won Kang\* and Young-Guen Lee\*\*

*Dept. of Food and Nutrition, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea*

*\* Dept. of Food and Nutrition, Sangju National Polytechnic University, Sangju 742-170, Korea*

*\*\* Busan Institute of Health and Environment, Busan 608-104, Korea*

#### Abstract

Changes in taste components of Backilju, an traditional alcoholic beverage of Korea, were investigated. Ethanol(17%) was the most abundant, and then isoamylalcohol(23mg%) and methanol(8mg%) were also detected in a small amount in Backilju. Major non-volatile organic acids were lactic and malic acid, followed by citric, fumaric and succinic acid. Arginine, phenylalanine and glutamic acid were major free amino acids and essential amino acid content was 230~560 mg%, which was 45~48% of total free amino acids. The major fatty acid of total lipid was palmitic acid(37~43%). It has been found that the Backilju contained more free amino acids and alcohols than other Korean Yokjus.

Key word : Backilju, alcohol, free amino acid, non-volatile organic acid, fatty acid.

#### 서 론

전통약주는 국민소득의 향상과 맥주, 양주, 소주 등의 주류 판매 증가 등으로 소비량이 점차 감소되어가는 한국의 무형문화재로서, 국내 및 외래관광객들에게 적극적으로 홍보하고 지속적으로 판매할 수 있는 관광토산품으로 복원, 개발해야 할 가치가 있는 관광자원이다<sup>1)</sup>. 약주는

쌀과 누룩으로 제조하는 우리 민족의 고유의 전통 술로서 갈색 혹은 담황색으로 투명하며, 제조방법에 따라 독특한 산미와 감미가 강한 다양한 풍미를 갖고 있는 알코올이 10~20%를 함유한 술이다<sup>2,3)</sup>. 최근 외국 양주 등의 수입개방화에 대처하고, 또한 우리나라의 민속 전통 약주를 보존, 발전시키기 위해서도 꾸준한 발굴 및 연구가 필요하다고 본다<sup>4,5)</sup>.

현재까지 전해 오는 약주는 많이 있지만, 주로 백설주, 동동주, 청명주의 향기 성분 연구와 소곡주, 과하주, 두견주, 벽향주, 삼해주 등의 술덧성분 및 미생물변화 등에 관한 연구가 일부 되어 있다<sup>9,10</sup>. 아직 연구되지 않은 특색있는 민속주 중의 하나로 경북 상주, 달성지역에서 오래 전부터 제조되고 있는 百日酒라는 술이 있다.

백일주의 유래에 대한 자세한 기록은 없으나 19세기 중엽의 것으로 추정되는 저자, 연대 미상의 酒方이란 책명의 한글 조리서와 1800년대 중엽의 것으로 추정되는 한글 조리서인 洪氏酒方文에 백일주의 제조방법이 나온다. 酒方에서술된 방법<sup>11</sup>으로는 “백미 두말을 백세작말하여 끓인 물 서말에 누룩 너되진가루 두되를 한데 교합하여 향에 넣어 찬탕에 두어 익을 때를 기다려 백미 여덟말을 백세하여 썬 끓인 물 열서말을 처음 빚은 술에 함께 교합하여 빚어 70일이 지난 후에 먹되 술맛이 독하거든 찬물에 타서 사월에 쓴다”고 되어 있는 반면 洪氏酒方文<sup>12</sup>에는 “밀술, 덧술을 모두 찹쌀을 이용해서 밀술을 구멍떡을 만들고 덧술은 지에밥의 형태로 하여 약 100일이 경과한 후 떠 쓴다”고 되어 있다.

그러나 상주지방 백일주는 낙동면 승곡리에 있는 한 가문에서 가주로 전래되고 있다. 양조방법이 문헌에 기록된 것과는 다소 차이가 있으나 본 연구자들은 상주 지방에서 전래되고 있는 민속주이기 때문에 그 가문의 할머니가 구술한 방법에 따라 백일주를 재현하였다. 본 연구에서는 이와 같은 백일주의 지속적이고 일관된 맛을 과학적인 측면에서 개발·전승시키기 위하여, 우선 백일주의 양조과정에 있어서 몇가지 맛성분의 변화를 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 백일주의 담금 및 발효

백미 1.6kg을 잘 씻어 샘물에 하룻밤 담근 후 물기를 빼고, 시루에 넣어 수증기로 1시간 정도 증자하여 지에밥을 만든다. 잘 증미된 지에밥을

넣어 미지근하게 식힌 후 소독한 술독에 담는다. 누룩 1.6kg(상주곡사조합품, 수분함량 12%, 당화력이 300)을 대충 짠 후 끓여 식힌 우물물 9리터를 가하여 잘 이기고 풀어서 하룻밤 물에 담구었다가 체로 걸러서 누룩을 제거하고, 다시 잔사를 끓여서 식힌물로 재추출, 여과를 반복하여 누룩물을 만든다. 누룩물의 양금을 가라앉히기 위하여 큰 그릇에 부어 하룻밤 방치시키고, 최종적인 맑은 누룩물 9.5리터를 술독에 붓고 배보를 덮어 방안에서 밀술발효를 시킨다(1단 담금). 약 5일 후 밀술의 발효가 끝나면 밀술을 체에 걸러 찌거기는 버리고, 걸러 나온 밀술에 다시 찹쌀 0.9kg으로 만든 지에밥을 넣은 후, 다시 엇기름 가루 약 100g을 이미 준비된 누룩물 1리터와 함께 항아리에 넣어 덧술을 만든다(2단 담금). 숙성 중에 공기이동을 필요로 하기 때문에 韓紙로 봉한 후 서늘한 땅속에 묻고 100일간 발효시킨 후 後水를 가하지 않고 精酒를 뜬다.

### 알코올류의 분석

알코올류의 분석은 A.O.A.C법<sup>13</sup>에 따라 시료 상정액 100ml에 n-amylalcohol을 internal standard(IS)로 1ml 가한 다음 탈이온수 100ml를 가하여 수증기 증류하고 초기유출액 20ml를 받아 Table 1과 같은 조건으로 GC분석하였다. Chromatogram의 retention time으로 알코올을 확인하고 IS의 peak의 area값으로 부터 정량하였다.

### 지방산의 분석

지방산의 분석은 시료 20ml와 Folch용액<sup>14</sup>(chloroform : methanol = 2 : 1, v/v) 100ml를 250ml 삼각플라스크에 넣고 질소가스를 충전하여 밀봉하고, 실온에서 30분간 진탕혼합하여 추출하였다. 추출액을 분액여두에 옮기고 증류수 70ml를 가한후 서서히 혼합한 다음, 냉장고(5°C)에서 두층이 분리될 때까지 방치하였다. 아래층을 취해서 회전진공농축기(35°C)에서 농축시킨 후, 시험관으로 옮겨서 질소가스로 건조시킨 다음, 5% sulfuric acid-methanol 3ml를 가하고 질

Table 1. Conditions for operating gas liquid chromatograph in analysis of alcohol

Item	Condition
Instruments	Hewlett Packard Gas Chromatograph 5890 HP 3860-A Integrator
Column	HP-20M (Polyethylene glycol, 25 m, length, 0.32 mm, i.d., 0.3 m, film thickness)
Carrier gas	Helium (1.5ml/min. at 180°C)
Split ratio	1 : 70
Septum purge	3ml/min
Auxiliary gas	Helium (30ml/min)
Air	350ml/min
Hydrogen gas	30ml/min
Column temp.	40°C (holding 7 min)
Injection port temp.	200°C
Detector	FID
Detector temp.	220°C
Injection volume	1µl

소충진하여 밀봉하고 90°C에서 90분간 methylester화하였다<sup>15)</sup>. 5% NaHCO<sub>3</sub> 3ml를 가하고 석유에테르 3ml로 3회 추출하여 질소가스로 건조시키고 다시 석유에테르 100ml로 녹여서 Table 2와 같은 조건으로 GC 분석하였다.

#### 비휘발성 유기산의 분석

백일주 50ml를 회전진공 농축기(70°C)에서 농축시킨 후, methanol 15ml로 재용해하여 그 중 5ml를 cap test tube에 넣고 진한황산을 5% (v/v)되게 넣은 다음 90°C에서 30분간 반응시켜 methyl ester화하였다. 다시 5% NaHCO<sub>3</sub> 3ml를 가하고 chloroform 3ml로 3회 추출하여 질소가스로 건조시키고 chloroform 1ml로 녹여서 GC 주입용 시료로 사용하였다. 분석조건은 Table 2에서와 같이 하며 column temp. 100°C(5 min. holding), 10°C/min. 200°C; injection port temp. 200°C; detector temp. 230°C; injection vol. 0.2µl만 달리하였다.

#### 유리아미노산의 분석

시료 15ml에 탈이온 증류수 100ml를 가하고 혼합한 후 여과하고, 그 여액에 20% trichloroacetic acid(TCA)를 15ml가 한 다음 하룻밤 냉장

고에서 방치시켜 침전된 단백질을 원심분리(8000rpm, 15min.)하여 제거시켰다. 상정액을 Dowexanion exchange(2×8 Cl<sup>-</sup>)column에 통과시켜 TCA를 흡착·제거시킨 다음, 용출액에 다시 diethylether 40ml를 가하여 지용성물질 등을 분액여두에서 제거하였다. 수용액층을 40°C이하에서 감압농축시키고 0.2 N-citric acid buffer(pH 2.2) 용액으로 전체 양이 25ml되게 정용한 다음, 0.2 µ membrane filter로 여과한 후 그 40µl를 Table 3과 같은 조건으로 분석하였다.

$$\text{아미노산의 양(mg\%)} = [A \text{ 시료}/A \text{ 표준아미노산}] \times [\text{아미노산 분자량}/1000] \times [100 / \text{최초시료량}] \times [\text{회석배수}/\text{주입용량}] \times 1000$$

A 시료 : 시료의 피크면적

A 표준아미노산 : 표준아미노산의 피크면적

## 결과 및 고찰

#### 알코올의 변화

백일주 양조 중 알코올함량의 변화는 Table 4와 같다. Ethanol양은 시일이 경과함에 따라 지속적으로 약간씩 증가하여 최종적으로 17~18%

Table 2. Conditions for operating gas liquid chromatograph in analysis of fatty acid

Item	Condition
Instruments	Hewlett Packard Gas Chromatograph 5890 HP 3860-A Integrator
Column	HP-20M (Polyethylene glycol, 25 m, length, 0.32 mm, i.d., 0.3 m, film thickness)
Carrier gas	Helium (1.5 ml/min. at 180°C)
Split ratio	1 : 70
Septum purge	3 ml/min.
Auxiliary gas	Helium (30 ml/min).
Air	350 ml/min.
Hydrogen gas	30 ml/min.
Column temp.	180°C(2 min. holding), 1°C/min. 200°C
Injection port temp.	210°C
Detector	FID
Detector temp.	250°C

Table 3. Conditions for operating amino acid autoanalyzer in analysis of amino acids

Item	Condition
Instrument	LKB 4150, alpha autoanalyzer Ultrapac 11 cation exchange resin (11 $\mu$ m + 2 $\mu$ m) 220mm
Buffer solution	pH 3.20 0.2M Na-citrate pH 4.25 0.2M Na-citrate pH 10.00 0.2M Na-citrate
Buffer flow rate	40ml/hr.
Ninhydrin flow rate	25ml/hr.
Column temp.	50 ~ 80°C
Chart speed	2mm/min.
Injection volume	40 $\mu$ l

(w/v)함량을 나타내었으며, 미량으로 iso-amylalcohol(22mg%), acetaldehyde(17mg%), methanol(8mg%)등이 확인되었다. 백일주의 ethanol은 張과 劉<sup>7)</sup>의 소곡주(11.0%), 鄭과 鄭<sup>8)</sup>의 백하주, 녹과주, 동동주, 청명주(13.3~14.8%)보다는 많았으나, 蘇<sup>6)</sup>의 경우 (18.8%)와는 비슷한 경향이였다. 또한 iso-butanol과 iso-amylalcohol은 다른 전통 약주에 비하여 상당히 낮은 함량을 나타내었다<sup>2)</sup>. Methanol양은 탁주와 비슷한 함량이였고 iso-butanol은 대체로 낮게 나타났다<sup>16)</sup>. 술에 따라 알코올류의 약간 씩의 함량차이는 재료의 배합비율, 발효기간, 온도, 누룩의 당화

역가, 담금시의 물함량 및 원료의 처리 등이 상이한 때문으로 생각된다.

#### 유리 아미노산의 변화

백일주 양조 중 유리아미노산 함량의 변화는 Table 5와 같다. 총 유리아미노산은 17가지가 확인되었으며 그 함량의 변화는 476~1230mg% 범위였고, 65일경까지 증가하다가 100일에 급격히 떨어지는 경향이였다. 양조 중에 나타나는 주요 유리 아미노산은 phenylalanine, arginine, glutamic acid, leucine 등으로 총 유리아미노산에

Table 4. Changes of alcohols during brewing of Backilju

Alcohols	Brewing time (days)				
	2	35	50	65	100
Ethanol(g%)	8.42	12.64	14.60	18.27	17.31
Acetaldehyde(mg%)	9.01	13.25	13.64	18.18	17.54
Methanol(mg%)	4.14	7.61	7.33	8.01	7.93
n-Propanol(mg%)	4.87	5.99	5.54	6.11	6.12
i-Butanol(mg%)	5.05	6.01	6.51	6.16	6.13
i-Amylalcohol(mg%)	10.41	13.17	15.24	21.65	22.67

Table 5. Changes of free amino acids during brewing of Backilju

Amino acids	Brewing time (days)					(mg%)
	2	35	50	65	100	
Aspartic acid	20.2	29.7	54.1	76.0	42.5	
Threonine	27.4	35.6	52.5	65.3	38.2	
Serine	18.9	21.3	34.1	45.4	25.4	
Glutamic acid	35.7	75.6	98.3	126.1	62.2	
Proline	10.2	17.5	13.9	10.7	7.4	
Glycine	15.8	29.2	38.7	50.7	27.0	
Alanine	23.1	36.9	64.4	84.1	43.3	
Cystine	25.7	48.0	46.0	53.3	30.8	
Valine	31.1	46.0	55.6	71.2	39.1	
Methionine	16.9	21.3	35.5	46.0	19.8	
Isoleucine	12.4	22.7	33.6	44.4	23.9	
Leucine	40.2	51.1	74.0	101.2	56.8	
Tyrosine	37.8	51.6	52.3	66.8	37.7	
Phenylalanine	73.6	99.0	101.2	132.4	73.8	
Histidine	10.5	13.2	59.0	18.5	11.8	
Lysine	18.2	45.7	14.0	82.6	48.4	
Arginine	58.5	79.3	110.4	156.2	87.4	
TAA <sup>1</sup>	476.2	723.7	937.6	1230.9	675.5	
EAA <sup>2</sup>	230.3	334.6	425.4	561.6	311.8	
EAA/ TAA (%)	48.4	46.2	45.4	45.6	46.2	

<sup>1</sup> TAA, total amino acid

<sup>2</sup> EAA, total essential amino acid(Thr + Val + Met + Ile + Leu + Phe + His + Lys)

대하여 약 33%를 차지하였으며, proline, histidine, serine, isoleucine, methionine 등은 함량이 적었다. 양조 중 필수아미노산의 함량은 230~560mg% 범위로 변화되었으며 65일경까지는 증가되다가 100일경에는 감소되었고, 총아미노산에 그 비율은 45~48%로 상당히 높은 수치였으며 양조 중에는 큰 변화의 폭은 없었다. 백일주의 유리아미노산 함량은 이 등<sup>17)</sup>의 탁주 양조 7일째(107~812 mg% 범위) 보다는 많았으나, 주요 유리아미노산의 종류는 비슷하였다.

#### 비휘발성 유기산의 변화

백일주 양조 중 비휘발성 유기산 함량은 Table 6과 같다. 시일이 경과함에 따라 대부분 큰 변화는 나타나지 않았으며, lactic acid>malic acid>citric acid>fumaric acid>succinic acid 순으로 함량이 많았다. 특히 succinic acid만 약간씩 감소하는 현상을 보였으며, fumaric acid는 50일경까지 계속 증가하다가 약간씩 감소하였다. 특히 백일주의 lactic acid는 張과 劉<sup>7)</sup>의 소곡주와 崔 등<sup>16)</sup>의 탁주에서와 마찬가지로 다른 유기산보다 가장 많은 함량을 차지하였다.

Table 6. Changes of non-volatile organic acids during brewing of Backilju

Organic acids	Brewing time (days)					(area %)
	2	35	50	65	100	
Succinic acid	1.82	1.47	1.21	0.99	1.03	
Fumaric acid	2.03	2.78	2.99	2.51	2.14	
Malic acid	5.14	7.20	7.10	7.65	7.26	
Lactic acid	7.97	8.48	8.99	8.69	9.24	
Citric acid	1.65	2.58	2.89	3.53	2.90	
Total	18.61	22.51	23.18	23.37	22.57	

Table 7. Changes of fatty acid composition during brewing of Backilju

Fatty acids	Brewing time (days)					(area %)
	2	35	50	65	100	
8 : 0	1.7	1.9	4.2	3.6	4.4	
10 : 0	4.8	4.9	4.5	4.1	1.7	
12 : 0	2.9	3.3	5.2	5.2	3.1	
14 : 0	1.1	1.1	2.0	1.8	1.2	
16 : 0	37.4	36.6	40.6	38.0	42.8	
16 : 1	2.3	3.0	1.1	1.3	1.8	
18 : 0	8.5	8.3	8.2	7.8	11.3	
18 : 1	8.2	9.4	4.5	4.7	4.5	
18 : 2	17.1	16.7	16.0	19.4	16.2	
others	16.0	14.8	13.7	14.1	13.0	
SFA	56.4	56.1	64.7	60.5	64.5	
UFA	27.6	29.1	21.6	25.4	22.5	
MUFA	10.5	12.4	5.6	6.0	6.3	
PUFA	17.1	16.7	16.0	19.4	16.2	
PUFA/SFA	0.30	0.30	0.25	0.32	0.25	
UFA/SFA	0.49	0.52	0.33	0.42	0.35	

SFA, Saturated fatty acid; MUFA, Monounsaturated fatty acid; PUFA, Polyunsaturated fatty acid; UFA, Unsaturated fatty acid

#### 지방산의 변화

백일주 양조 중 총지질을 구성하는 지방산조성은 Table 7과 같다. 주요 지방산 조성비를 보면 포화지방산은 palmitic acid, stearic acid가 주었으며 불포화지방산은 linoleic acid 및 oleic acid가 다량 함유되어 있었다. 포화 및 불포화지방산은 각각 56.4~64.5%, 27.6~22.5%로 포화지방산이 2배이

상 함량이 많았다. 특히 palmitic acid는 전체 지방산중 43%를 차지하였다. 원료인 백미의 경우는 불포화 지방산이 많지만 백일주 중에는 오히려 포화지방산이 상당히 많은 부분을 차지하였는데, 이는 누룩과 술덧의 발효과정 중에 미생물의 작용에 의한 재료의 고도불포화지방산 분해 및 저급 포화지방산의 생성때문인 것으로 생각된다.

## 요 약

전통민속 약주인 백일주의 양조 중 주요 맛 성분의 변화를 조사하였다. 알코올은 ethanol(17%)이 가장 많았으며, isoamylalcohol(23mg%)과 methanol(8mg%)이 소량 포함되어 있었다. 주요 유리아미노산은 arginine, phenylalanine 및 glutamic acid였으며, 필수아미노산의 함량은 230~560mg%였으며 총 유리아미노산의 45~48%를 차지하였다. 주요 비휘발성유기산은 lactic 및 malic acid였으며, 다음으로 citric, fumaric 및 succinic acid 순으로 많았다. 주요 지방산은 palmitic acid (37.43%)로 가장 많이 차지하였다. 백일주는 다른 약주에 비하여 비교적 유리아미노산 및 알코올 함량이 많았다.

## 참 고 문 헌

- 문화재관리국, 전통민속주, 무형문화재 지정 조사 보고서, 제163호, 1985.
- 정지훈, 정순택. 전통 약주의 향기성분 비교, 한국농화학회지, 30, 264-271, 1987.
- 유태중, 한국의 명주, 중앙일보, 서울, 43-173, 1978.
- 배상면, 약주제조와 판매현황, 배한산업부설 연구소, 1989.
- 장지현. 한국식품연구문헌 총람(1), 한국식품과학회, 서울, 528-534, 1971.
- 소명환. 소곡주의 양조과정중 술덧성분과 미생물의 변화, 한국식품영양학회지, 5, 69-76, 1992.
- 장기중, 유태중. 소곡주와 시판약주의 성분에 관한 연구, 한국식품과학회지, 13, 307-313, 1981.
- 정지훈, 정순택. 약주 향기성분의 역치와 쾌감도, 한국농화학회지, 30, 272-276, 1987.
- 김천문화원. 김천과하주의 양조공정기술 및 그 품질의 과학기술적 자료정립에 관한 연구, 영남대학교 공업기술연구소 용역연구보고서, 84-91, 1992.
- 한국음식문화연구원. 주류(VII. 주류 및 관련 물질의 성분 및 성분변화), 한국 음식문화연구원논문집, 46-52, 1989.
- 김성미, 이성우. 주방(酒方)의 조리가공에 관한 분석적 고찰, 한국식문화학회지, 5, 415-423, 1990.
- 손정렬, 김성미, 이성우. 洪氏酒方文의 주조에 관한 분석적 고찰, 동아시아식생활학회지, 1, 4-7, 1991.
- A.O.A.C. Official Methods of Analysis, 14th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., 220-226, 1984.
- Folch, J., Lees, M. and Solane-Stanley, G.H. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissue, J. Biol. Chem., 226, 497-509, 1957.
- 박석규, 조영숙, 박정로, 전순실, 문주석. 들산갯의 비휘발성 유기산, 무기질, 지방산 및 섬유소 조성, 한국영양식량학회지, 22, 53-57, 1993.
- 최선희, 김옥경, 이명환. 가스 크로마토그래피에 의한 재래주 발효중 알코올과 유기산 분석, 한국식품과학회지, 24, 272-278, 1992.
- 이원경, 김정림, 이명환. 국균을 달리한 탁주 양조 중 유리아미노산 및 유기산의 소장, 한국농화학회지, 30, 323-327, 1987.