

전통안동식혜의 유기산 및 휘발성 향기성분의 변화

최 청 · 우희섭 · 안봉전* · 조영제 · 김 성

영남대학교 식품가공학과

*동국전문대학교 향장공업과

(1994년 12월 15일 접수)

Changes of Organic Acids and Volatile Flavor Compounds of Traditional Andong Sikhe

Cheong Choi, Hi-Seob Woo, Bong-Jeun An,
Young-Je Cho and Seung Kim

Department of Food Science and Technology, Yeungnam University

*Department of Cosmetic Engineering, Tongkuk Junior College

(Received December 15, 1994)

Abstract

The changes in life style these days appear in many ways. Many housewives turn away from home preparation of the time consuming traditional foods, such as Andong Sikhe. The importance, however, of succeeding the traditional cuisines is getting appreciated widely now a days. A traditional Andong Sikhe in Korea, was prepared and fermented at 5°C in order to analyze the taste and flavor compounds. Major flavor components were identified as camphene, sabinene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexyl)-4-methyl-benzene, α -zingibirene, farnesene, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol, β -sesquiphellandrene, calalene, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid and 9,12-octadecanoic acid by GC and GC/MS. Lactic acid increased from 0.49 mg/100 g in the initial stage to 19.37 mg/100 g at the 6 days of storage. The pH of product decreased to 3.7 from 5.4 after the 6 days of storage but the total acidity reached to 0.41% during fermentation and storage at 5°C.

I. 서 론

전통 안동식혜는 독특한 맛과 향을 지닌 안동지방의 전통음식으로 옛부터 이용되어 온 독특한 향토 음식 중의 하나이다^{1,2)}. 엿기름과 찹쌀을 주 원료로 만들어진 안동식혜는 고추가루, 생강 및 무우 등 여러가지 향신료를 첨가시킨 것으로 발효과정중 생성된 유기산, 유리아미노산 등³⁾과 향신료에 의한 향미가 조화를 이루어진 독특한 맛과 향을 생성한다. 최 등⁴⁾은 안동식혜의 전통적인 맛을 되살리기 위해 성분분석과 제조된식혜의 관능검사를 한 바 있으나 안동식혜의 향기성분의 변화에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 그러나 식생활 양식의 변화에 수반되어 경상도 가정에서의 안동식혜에 대한 관심이 점차 높아지는 실정이므로 안동지방의 전통식혜 제조법을 보존하고 나아가 그 품질 향상을 위한 연구가 이루어져야 할 것이다. 따라서 본 연구에서는 안동식혜를 제조하여 숙성, 저장 기간에 따른 유

기산 및 향기성분의 변화를 살펴보고 이들 성분의 형성과정을 이해하므로써 일반 가정의 안동식혜 뿐만 아니라 산업화 과정에서 품질의 균질화와 고급화의 기초자료를 얻고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 안동식혜의 제조

안동식혜의 제조는 찹쌀(*Japonica type*), 무우(*Raphani semen*), 생강(*Zingiberis rhizoma*), 고추가루(*Capiscum annum L.*)를 1993년 2월에 대구시 농협공판장에서 구입하여 최 등⁴⁾이 보고한 방법에 따라 Fig. 1과 같이 하였으며 제조된 식혜의 고형분과 액상분의 비율은 약 1 : 2였다.

2. 산도측정

안동식혜 100 ml를 Waring blender에 넣고 80%

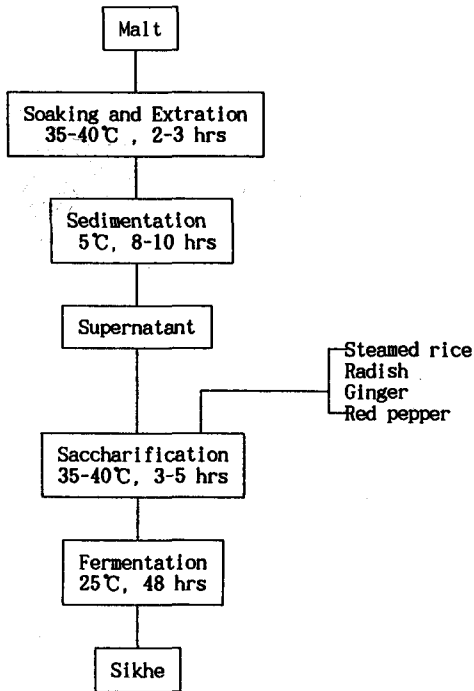


Fig. 1. The preparation of traditional Andong Sikhe.

ethanol 100 ml를 가해서 5분간 마쇄한 후, Buchner funnel 상에서 흡입 여과하고 여기에 80% ethanol을 더 가해서 250 ml로 하였다. 이 용액을 냉장 온도에서 1일간 방치한 후 이중 5 ml를 취하고 여기에 0.1% phenolphthalein을 지시약으로 넣어 0.01N NaOH로 적정하였다⁵⁾. 적정값을 lactic acid로 환산하고 함량을 % 농도로 표시하였다.

3. Alcohol의 정량

Alcohol의 정량⁶⁾은 시료 200 g을 감압 증류하여 이 증류액 중 5 μ 를 취하여 polyethyleneglycol로 충전된 column을 사용하여 gas chromatography(GC)로 분석하였으며 이때 분석조건은 Instrument : Varian 3700 gas chromatography(U.S.A), Detector temp. : 200°C, Detector type : FID, Column : PEG 1500 m/celite 545 (60/80), 1/8 \times 4 m s.s column, Inject type : Universal, Inject temp. : 150°C, Oven temp. : 90°C, Carrier gas : N₂, Flow rate : 30 ml/min.로 하였다. 표준 alcohol로는 methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, n-butyl alcohol과 n-amyl alcohol을 사용하였다.

4. 비휘발성 유기산의 분석

Turkelson 등⁷⁾과 Buslig 등⁸⁾의 방법에 따라 일정량의

시료를 Waring blender로 마쇄하고 원심분리(10,000 g, 10 min.)한 후 그 상정액 10 ml를 음이온 교환수지(Amberlite IRA-900, Sigma) column(300 \times 15 mm)에 흡착시킨 후 증류수로 수회 세척하여 당류를 제거하였다. Column에 남아 있는 유기산은 6N formic acid로 용출하여 감압 농축기로 건조시킨 후 인산용액 5 ml로 정용하고 이를 0.45 μ memberane filter로 여과한 후 그 여액은 high performance liquid chromatography로 분석하였다. 이때 분석조건은 Instrument : Young-in HPLC 9500 system(Young-In Scientific Instrument Co. Seoul), Column : Supelco C-610H, Mobile phase : 0.1% H₃PO₄, Flow rate : 0.5 ml/min, Detector : UV 210 nm, Injection volume : 20 μ l, AUFS : 0.05로 하였다. 표준 유기산으로는 lactic, succinic, oxalic, fumaric, malonic, malic, citric acid를 각 10 mg/5 ml 씩 사용하였으며 internal standard로는 glutaric acid를 사용하였다.

5. 향기성분의 추출

안동식혜 1000 g에 증류수 1000 ml를 넣고 Waring blender로 10분간 마쇄하고 이를 분석용 시료로 사용하였다. 향기성분의 추출은 Wada 등의 방법⁹⁾을 응용한 Likens-Nickerson형¹⁰⁾의 계량형인 연속수증기증류추출(SDE : Simultaneous steam distillation-extraction) 장치¹¹⁾를 사용하여 분석하였다.

6. 향기성분의 동정

향기성분의 동정은 gas chromatography-mass spectrometer(GC-MS)로 분석하였으며 이 때 분석조건은 Instrument : Hewlett-packard 5988 MS, Column : Ultra-2(HP-5), 50 m \times 0.2 mm \times 0.11 μ m, Inject temp. : 300°C, Detector temp. : 320°C, Carrier gas : Helium 30 ml/min., Ion source temp. : 250°C, Ionization voltage : 70 eV(EI), Colum temp. : 60°C(2°C/min.)~110°C(5°C/min.)~168°C(5 min. isotherm, 10°C/min.)~300°C(10 min.)로 하였다. GC-MS의 전자충격 ion화법과 화학 ion화법으로 분석된 mass spectrum을 Cornu와 Massot¹²⁾, Stenhagen 등¹³⁾ 및 Jennings와 Shibamoto¹⁴⁾의 Mass spectral data에 준하여 동정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. pH 및 산도의 변화

전통안동식혜의 숙성 및 저장과정중에 있어서 pH 및 산도의 변화는 Table 1과 같다. pH 및 산도는 숙성적기 각각 4.06, 0.32이었으며 pH는 숙성저장기간

Table 1. pH and total acidity changes of Andong Sikhe during fermentation and storage at 5°C

	Fermentation and Storage (day)			
	0	1	3	6
pH	5.40	4.72	4.06	3.70
Total acidity (%, as lactic acid)	0.20	0.27	0.32	0.41

동안 차가 감소하는 반면에 산도는 차차 증가하였다. 이 등¹⁵⁾은 가자미 식혜의 경우 숙성적기 때의 pH가 5.5인 것과 비교해 볼 때 낮은 수치인데 이러한 현상은 숙성과정에 있어 젖산 생산이 보다 왕성하게 이루어진 영향이라 생각된다. 김치의 맛이 가장 좋았을 때의 pH 및 산도가 각각 4.30, 0.33 정도라고 이와 양¹⁶⁾이 보고한 pH와 산도보다 낮았다. 신¹⁷⁾은 쌀을 이용한 젖산음료를 개발함에 있어서 젖산 발효과정의 숙성적기가 그 3일째에 pH가 3.45로써 전통안동식혜의 숙성적기의 pH보다 훨씬 낮았다.

2. Alcohol의 변화

안동식혜의 숙성 및 저장과정에 있어서 alcohol의 함량의 변화는 Table 2에서 보는 바 같이 ethyl alcohol을 포함하여 3종류가 동정되었다. Ethyl alcohol의 함량은 숙성 및 저장이 진행됨에 따라 증가하였고 amyl alcohol의 함량은 차차 감소하였으며 methyl alcohol의 함량은 trace로 나타났다. 이와 같은 결과는 유 등¹⁸⁾이 재료의 종류에 따른 김치의 alcohol 함량의 변화에 있

Table 2. Contents of alcohol in Andong Sikhe during fermentation and storage at 5°C ppm (w/v)

	Fermentation and Storage (day)			
	0	1	3	6
Ethyl alcohol	2.02	4.90	10.69	11.28
Amyl alcohol	2.52	0.62	0.48	0.43
Methyl alcohol	trace	trace	trace	trace

Table 3. Contents of organic acid in Andong Sikhe during fermentation and storage at 5°C (mg/100 g)

	Fermentation and Storage (day)			
	0	1	3	6
Lactic acid	0.49	6.25	18.10	19.37
Oxalic acid	1.24	1.18	1.04	0.99
Succinic acid	0.41	0.51	0.72	0.88
Citric acid	1.27	1.32	1.37	1.50
Malic acid	0.17	0.15	0.12	0.13
Fumaric acid	0.03	0.17	0.26	0.45
Malonic acid	1.35	1.03	0.70	0.65

어서 비슷한 결과를 얻었으며 이러한 결과는 ethyl alcohol은 효모에 의하여 당이 분해되어 acetaldehyde를 거쳐 생성되기도 하며 젖산균에 의하여 acetylphosphate를 통하여 생성되기 때문이라 생각된다.

3. 비휘발성 유기산의 변화

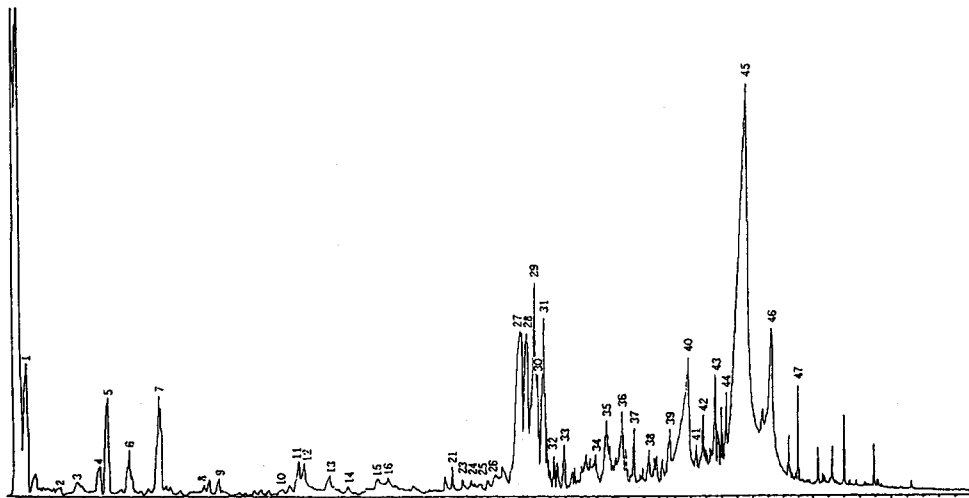


Fig. 2. Gas chromatogram of volatile compounds obtained from *Andong Sikhae* at 0 day.

전통안동식혜의 숙성 및 저장과정에 있어서 비휘발성 유기산 함량의 변화는 Table 3과 같다. Lactic acid와 fumaric acid의 함량 증가가 관찰되었고, 특히 lactic acid의 증가는 다른 유기산 보다 현저 하였다. 이러한 양상으로 보아 lactic acid는 충분한 발효과정이 진행되면서 생성되는 반면 다른 유기산들은 충분히 발효가 일어나기 전에 이미 상당량 존재하고 있는 것으로 생각되며 이러한 결과는 유 등¹⁹⁾이 보고한 김치의 유기산 함량의 변화에서도 비슷한 결과를 얻었다. 산도변화의 경향이 lactic acid의 함량변화와 유사한 점으로 보아 안동식혜의 산도는 주로 lactic acid의 생성과 상관이 있을 것으로 생각된다.

4. 향기성분의 동정 및 변화

안동식혜의 향기성분을 Nickerson과 Niken 형의 개량형의 연속 수증기 유출장치로 포집하여 측정된 gas chromatogram은 Fig. 2, 3, 4 및 5와 같고 GS/MS에 의해 향기성분을 동정한 결과는 Table 4와 같다. 안동식혜의 숙성과정 중 분리 동정한 향기성분을 기능별로 살펴보면 camphene, sabinene 등을 포함하는 hydrocarbon류 24종, 2-furan carboxaldehyde, 2,4,6-octatrienal을 포함하는 aldehyde류 6종, fanesol, d-nerdiol 등을 포함하는 alcohol류 9종, tetradecanoic acid, α -benzene propanic acid 등을 포함하는 acid류 6종, α -zingibirene을 포함하는 ketone류 1종 기타 1종 등 총 47

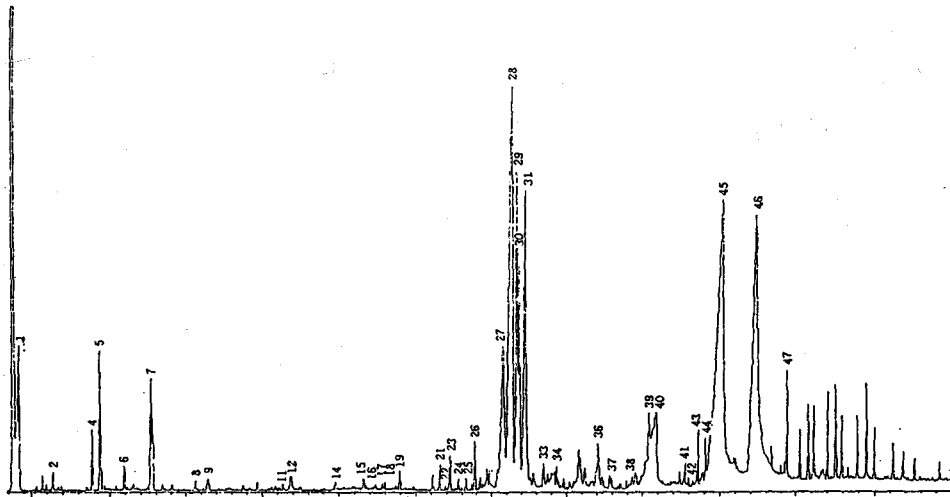


Fig. 3. Gas chromatogram of volatile compounds obtained from *Andong Sikhae* at 1 day.

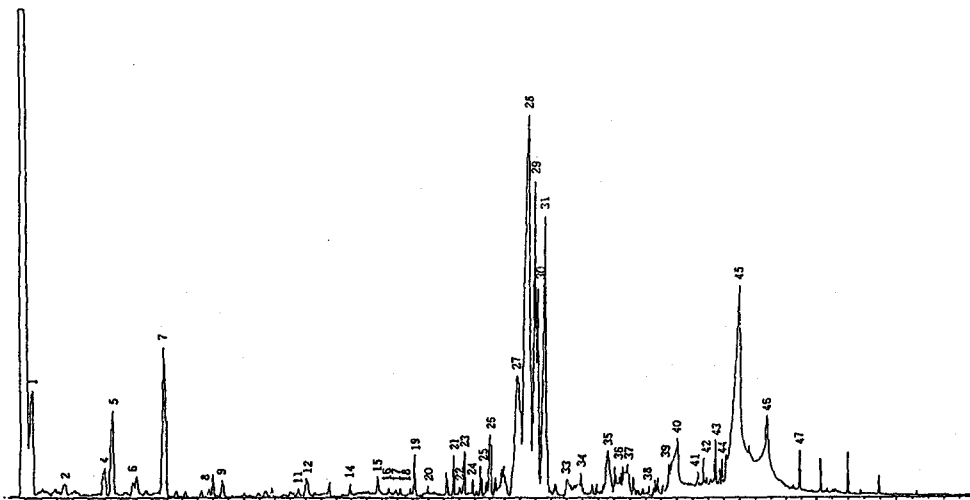


Fig. 4. Gas chromatogram of volatile compounds obtained from *Andong Sikhae* at 3 day.

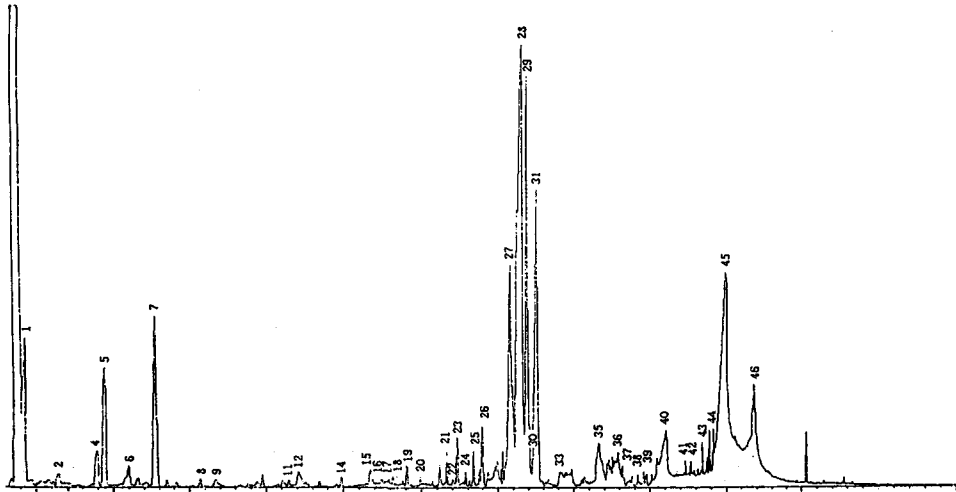


Fig. 5. Gas chromatogram of volatile compounds obtained from *Andong Sikhae* at 6 day.

Table 4. Identified volatile compounds in traditional Andong Sikhe during fermentation and storage at 5°C

Peak number	RT	Compounds identified	Relative peak area Days			
			0	1	3	6
1.	4.491	Acetic acid	2.68	2.71	3.24	3.28
2.	6.523	2-furan carboxaldehyde	0.17	0.17	0.32	0.10
3.	7.546	1,4-hexadien	0.43	---	---	---
4.	9.014	L-limonene	0.75	0.74	0.93	1.07
5.	9.565	Camphene	2.21	1.85	2.20	3.33
6.	10.890	4-isothiocyanato-1-butene	0.91	0.42	0.30	0.19
7.	12.853	Sabinene	3.04	2.57	4.37	4.69
8.	15.699	α -terpinolene	0.17	0.14	0.14	0.11
9.	16.652	Linalool	0.32	0.18	0.33	0.29
10.	20.745	1-dodecyne	0.12	---	---	---
11.	21.797	Endo-borneol	0.66	0.07	0.13	0.10
12.	22.518	1- α -terpineol	0.79	0.54	0.44	0.43
13.	23.798	2,3,4-trimethyl-3-Pentanol	0.46	---	---	---
14.	24.956	Z-citral	0.14	0.14	0.24	0.14
15.	26.916	E-citral	0.39	0.31	0.43	0.49
16.	27.559	Allocimene	0.20	0.14	0.14	0.23
17.	27.821	2,4-undecadienal	---	0.06	0.13	0.13
18.	28.006	1H-indole	---	0.06	0.13	0.19
19.	28.969	2,4-decadienal	---	0.21	0.51	0.34
20.	29.947	Isoterpinolene	---	---	0.09	0.10
21.	31.658	α -copaene	0.26	0.21	0.34	0.32
22.	31.958	D-nerdidol	---	0.04	0.11	0.11
23.	32.320	β -elemene	0.21	0.30	0.57	0.56
24.	32.857	α -pinene	0.17	0.16	0.17	0.16
25.	33.408	Calarene	0.10	0.11	0.31	0.41
26.	33.970	γ -elemene	0.24	0.50	1.21	0.96
27.	36.187	1-(1,5-dimethyl-4-hexyl)-4-methyl-Benzene	7.27	6.57	6.40	7.64
28.	36.545	α -zingibirene	4.24	13.53	16.72	18.97

Table 4. Continued

Peak number	RT	Compounds identified	Relative peak area Days			
			0	1	3	6
29.	37.070	Farnesene	5.66	5.21	6.86	11.11
30.	37.229	2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol	0.91	2.30	2.19	0.20
31.	37.666	β -sesquiphellandrene	3.61	6.37	6.99	8.03
32.	37.807	3,4-difluoro-4-methoxy-biphenyl	0.59	---	---	---
33.	38.981	Farnesol	0.66	0.54	0.43	0.56
34.	40.315	2,4,6-octatrienal	0.90	0.71	0.57	---
35.	41.639	Calalene	0.43	---	2.10	1.61
36.	42.624	α -gurjunene	1.93	0.61	0.76	0.74
37.	43.410	2,4-bis-(1, 1-dimethylethyl)-phenol	0.83	0.29	0.21	0.27
38.	44.336	2-ethyl-1, 4-dimethyl-benzene	0.69	0.06	0.07	0.13
39.	45.757	1,3-diphenyl-1,3,5,5-tetramethyl-cyclotrisi	0.28	2.17	0.44	0.50
40.	46.862	Tetradecanoic acid	7.49	3.39	2.80	2.81
41.	47.155	6-methyl-2-methyl-bicyclo(3,1,1)-heptane	0.26	0.26	0.46	0.49
42.	47.804	Endo-farnesol	2.14	0.04	0.34	0.49
43.	48.732	α -benzen propanic acid	0.81	0.63	0.57	0.44
44.	49.390	1-methyl-4-(1-methylethyl)-benzene	0.14	1.19	0.70	0.80
45.	50.721	Hexadecanoic acid	27.06	17.71	13.77	14.00
46.	52.281	9,12-octadecanoic acid	6.34	12.63	4.39	3.67
47.	54.011	Hexanedic acid	0.66	0.97	0.90	---
		Unknowns	12.68	13.19	15.55	9.94

종을 확인 동정하였다. 안동식혜의 주된 향기성분은 camphene, sabinene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexyl)-4-methyl-benzene, α -zingibirene, farnesene, 2,6-bis-(1,1-dimethyl-ethyl)-4-methyl-phenol, β -sesquiphellandrene, calalene, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid, 9,12-octadecanoic acid 등 11종류이었다. 안동식혜의 숙성 및 저장에 있어서 생성된 향기성분은 2,4-undecadienal, 1 H-indol, 2,4-decadienal, isoterpinolene 및 D-nerdiol 5종류이었고 대조구(0 day)에 비하여 사라진 향기 성분은 1,4-hexadiene, 1-dodecyne, 2,3,4-trimethyl-1,3-pentanol 및 3,4-difluoro-4-methoxy-biphenyl 4종류이었다. 안동식혜의 향기성분은 예측한 바와 같이 첨가된 향신료에 의하여 생성된 camphene, α -zingiberene이 상당히 검출되었으며, 고추가루에 의한 pyrazine 계통의 성분들이 검출되지 않는 것은 첨가량이 적은 이유로 생각된다⁹⁾.

IV. 요 약

전통안동식혜를 제조하여 5°C에서 보관하면서 GC와 GC-MS를 이용하여 향기성분의 원인 물질들을 분석, 동정하였고 맛성분의 원인물질인 유기산의 변화를 검토하였다. 안동식혜의 주요 향기성분으로는 camphene, sabinene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexyl)-4-methyl-benzene,

α -zingibirene, farnesene, 2,6-bis-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol, β -sesquiphellandrene, calalene, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid 및 9,12-octadecanoic acid 등을 들 수 있었다. 안동식혜의 숙성 및 저장중에 있어서 생성된 향기성분은 2,4-undecadienal, 1 H-indole, 2,4-decadienal, isoterpinolene 및 D-nerdiol 5종류이었다. 비휘발성 유기산 함량의 변화를 보면 저장 초기에는 젖산 0.49 mg/100 g이던 것이 19.37 mg/100 g으로 증가하였고 다른 유기산들의 함량 변화는 거의 없었다. 안동식혜의 숙성 및 저장 기간중의 pH의 변화는 차차 감소하였고 산도는 차차 증가하여 저장 6일째 0.41이었다.

감사의 글

이 논문은 산학협동재단 1993년도 학술연구비에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 이미영, 이효지. 한국식문화학회지 4: 39, 1989.
2. 윤숙경. 한국식문화학회지 3: 101, 1988.
3. 손규목. 영남대학교 박사학위논문, 1992.
4. 최청, 석호문, 조영제, 임성일, 이우제. 한국식품과학

- 회지 **22**: 7, 1990.
5. Association of official analytical chemists. *Methods of Analysis*, 13th ed., Washing, D.C., p. 804, 1980.
 6. 주현규, 이종근. *한국식품과학회지* **20**: 1, 1988.
 7. V.T. Turkelson and M. Richards. *Anal. Chem.* **50**: 11, 1978.
 8. B.S. Buslig, C.W. Wilson and P.E. Shaw. *J. Agric. Food Chem.* **30**: 342, 1982.
 9. S. Wada, H. Nakatani and K. Morita. *J. Food sci.* **32**: 559, 1967.
 10. G.B. Nickerson and S.T. Likens. *Proc. Am. Soc. Brew. Chem.* **5**, 1964.
 11. H.S. Thoms, A.F. Robert, T.M. Richard, S.B. Egging and R. Teranishi. *J. Agric, Food Chem.* **25**: 3, 1977.
 12. A. Cornu and R. Massot. *Compilation of mass spectral data*, 2nd Ed. Heyden Son Limited, 16, 82.
 13. E. Stenhagen, S. Abrahamsson and E.W. Mclafferty. *Registry of mass spectral data 1: 2*, John Wiley and Sons, New York, 1974.
 14. W. Jenning and T. Shibamoto. *Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography*, Academic Press, New York, p. 115, 1980.
 15. 이철호, 조택숙, 임무현, 강주희, 양한철. *산업미생물학회지* **11**: 53, 1983.
 16. 이양희, 양익환. *한국농화학회지* **13**: 3, 1970.
 17. 신동화. *한국식품과학회지* **21**: 5, 1989.
 18. 유재정, 이혜성, 이혜수. *한국식품과학회지* **16**: 2, 1984.
 19. 유진숙, 이해숙. *한국식품과학회지* **9**: 2, 1977.