

전통 안동식혜의 유기산 및 향기성분

우희섭 · 최 청[†]

영남대학교 식품가공학과

Organic Acids and Volatile Flavor Compounds in Traditional Andong Sikhe

Hi-Seob Woo and Cheong Choi[†]

Dept. of Food Science and Technology, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

Abstract

Andong Sikhe in Korea was prepared and fermented at 5°C and the taste and flavor compounds were evaluated. Major flavor components were identified by gas chromatography-mass spectrometer as camphene, sabinene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexyl)-4-methyl-benzene, alpha-zingibirene, farnesene, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-metethyl-phenol, beta-sesquiphellandrene, calalene, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid, and 9,12-octadecanoic acid. The concentration of nonvolatile organic acid such as lactic acid, oxalic acid and citric acid were 18.10mg/100g, 1.04mg/100g and 1.37mg/100g, respectively, and those of other nonvolatile organic acid were a little. The pH and acidity of Andong Sikhe were 4.06 and 0.32 during fermentation and storage.

Key words : Andong Sikhe, volatile flavor compounds, organic acid

서 론

전통 안동식혜는 곡류의 밥에 무우절편과 고추가루, 생강즙을 넣어 엿기름물로 발효시켜 생성된 단맛과 산미, 그리고 향미가 잘 조화된 안동을 중심으로 경북 북부지방에 예로부터 널리 애용되고 있는 향토음식이다^{1,2)}. 안동식혜에 관한 연구로는 이^{3,4)}에 의하여 식혜가 한국식품문화사적인 측면에서 연구되어졌으며 윤⁵⁾은 조리법에 관하여 이 등¹⁻⁶⁾은 문헌에 기록된 식혜의 분석적 고찰을 보고한 바 있다. 최 등⁹⁾은 *Lactobacillus delbreuckii*를 이용한 전통 안동식혜의 저장안정성을 보고하였으며 임¹⁰⁾은 식혜의 숙성과정 중 성분 변화와 저장 안정성을 보고한 바 있으나 안동식혜에 관한 체계적이고 과학적인 연구가 아직 미비한 상태이다.

식품의 향기는 맛과 함께 식생활을 즐겁게 하는데 중요한 역할을 줄 뿐만 아니라 식품의 품질을 평가하는데 중요한 기점이 된다. 향기성분에 관하여 그 분석방법이 계속 개발되고 있으며^{11,12)} 次田과 加藤¹³⁻¹⁵⁾는 식품향기 성분의 분리, 농축 및 동정에 관하여 발표한 바 있다. 한국 전통 발효식품에 있어서 고추장^{16,17)}, 김치

^{18,19)}, 청국장²⁰⁾, 간장^{21,22)}, 메주^{23,24)}에 관한 향기성분의 변화에 관한 연구보고 등은 있으나 안동식혜의 향기성분에 관한 연구보고는 거의 알려져 있지 않다.

그러므로 본 연구에서는 안동식혜의 품질개선 및 제품의 표준화를 위한 합리적이고 과학적인 제조방법에 의한 기초자료를 얻고자 안동식혜의 유기산 및 휘발성 향기성분을 동정 하였다.

재료 및 방법

재료 및 안동식혜 제조

최 등^{25,26)}이 보고한 안동식혜의 최적의 제조방법에 따라 찰쌀 (*Japonica* type), 무우 (*Raphani semen*), 생강 (*Jingiberis rhizoma*), 고추가루 (*Capsicum annum* L.)는 1993년 2월에 대구시 농협공판장에서 구입한 것을 공시재료로 사용하였다. 안동식혜의 제조시 조성은 찰쌀(1.6kg), 엿기름가루(1kg), 물(10L), 무우(2kg), 생강(160g) 및 고추가루(80g)으로 하였다. 찰쌀은 12시간 침수하여 물 빼기를 한 다음 증자하여 식혜밥을 만든다. 미지근한 물에 엿기름 가루를 넣어 3시간 정착한 다음 체에 걸러서 찌꺼기는 버리고 침전된 옷물을 사용하였으며 고

[†]To whom all correspondence should be addressed

추가루는 면주머니에 넣어 엿기름 물에 넣어 끓여서 고추물을 추출한다. 이상과 같이 준비된 따뜻한 식혜 밥과 잘게 썰린 무우 각두기를 함께 넣어 섞은 다음 항아리에 담고 생강즙과 고추가루 추출물을 넣은 다음 엿기름 물을 넣어 조절하고 겨울철에는 방에서 담요를 싸서 4시간 두었다가 서늘한 곳에서 3시간 발효시킨다.

산도측정

안동식혜 100ml를 waring blender (Osterizer)에 넣고 80% ethanol 100ml를 가해서 5분간 마쇄한 후, Buchner funnel상에서 흡입 여과하고 여기에 80% ethanol을 더 가해서 250ml로 하였다. 이 용액을 냉장 온도에서 1일간 방치한 후 이 중 10ml를 취하여 0.1% phenolphthalein을 지시약으로 하고, 0.01N NaOH로 적정하였다²⁷⁾. 적정값을 lactic acid로 환산하고 함량 %농도로 표시하였다.

Alcohol의 정량

Alcohol의 정량²⁸⁾은 시료 200g을 감압 증류하여 이 증류액 중 5μl를 취하여 polyethylene glycol로 충전된 column을 사용하여 gas chromatography (GC)로 분석하였으며 column은 PEG 1500M/celite 545 (60/80)을 carrier gas는 N₂를 사용하였다. 표준 alcohol로는 ethyl alcohol, methyl alcohol, n-propyl alcohol, n-butyl alcohol과 n-amyl alcohol을 사용하였다.

비휘발성 유기산의 분석

Turkelson와 Richards²⁹⁾과 Buslig 등³⁰⁾의 방법에 따라 일정량의 시료를 waring blender로 마쇄하고 원심분리 (10,000g×10min)한 후 그 상등액 10ml를 음이온 교환수지 (Amberite IRA-900, Sigma) column (300×15mm)에 흡착시킨 후 증류수로 수회 세척하여 당류를 제거한 후 6N formic acid로 유기산을 용출하여 감압 농축기로 건조시킨 후 인산용액으로 5ml로 정용하고 이를 0.45μm filter로 여과한 후 그 여액은 HPLC로 분석하였다.

이때 분석조건은 Instrument는 Young-In HPLC 9500 system (영인과학상사, 서울)을 사용하였고, column은 supelco C-610H를 injection은 20μl를 detector는 UV 210nm로 하였고 mobile phase는 0.1% H₃PO₄, Flow rate는 0.5ml/min, AUFS는 0.05이었다. 표준 유기산으로는 lactic, succinic, oxalic, fumaric, malonic, malic 그리고 citric acid를 각 10mg씩 사용하였으며 internal sta-

ndard로는 glutaric acid를 사용하였다.

향기성분의 분리

안동식혜 1kg에 증류수 1000ml를 넣고 waring blender로 10분간 마쇄하고 이를 분석용 시료로 사용하였다. 향기성분의 추출은 Fig. 1와 같이 Thoms 등³¹⁾의 방법에 따라 시료를 환저 flask (A)에 넣고 추출용매 ethyl ether를 flask (B)에 100ml 넣었다. 그리고 상단 (D)에는 진공 pump를 사용하여 감압시키고 수욕조는 70°C를 초과하지 않는 상태에서 가온하였다. 냉각관 (E)쪽의 순환냉매는 -3°C로 유지시키고 flask (B)의 용매는 항온 수조에서 37°C로 비등시켜 2시간 동안 수증기 연속증류에 따른 휘발성 성분을 연속적으로 포집하여 Na₂SO₄로 약 24시간 탈수시키고 Kudera-Danish 농축기로 질소기류 중에서 용매를 유거시켜 휘발성 성분을 얻었다.

향기성분의 동정

향기성분의 동정은 gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS)를 이용하여 분석하였다. 이때 GC의 분석조건으로는 column은 0.2mm (I.d.)×50m, ultra-2 capillary colum (0.11μm film, HP-5 fused silica)을 사용하였고 carrier gas는 Helium을 30ml/min의 유속으로 통과시켰으며, ion source temp.는 250°C였고, ionization voltage는 70eV (EI)였다. Colum temp.는 60°C에서는 2°C/min로 상승시키고 110°C에서는 5°C/min로 168°C에서는 5min isotherm, 10°C/min로 상승시켰으며

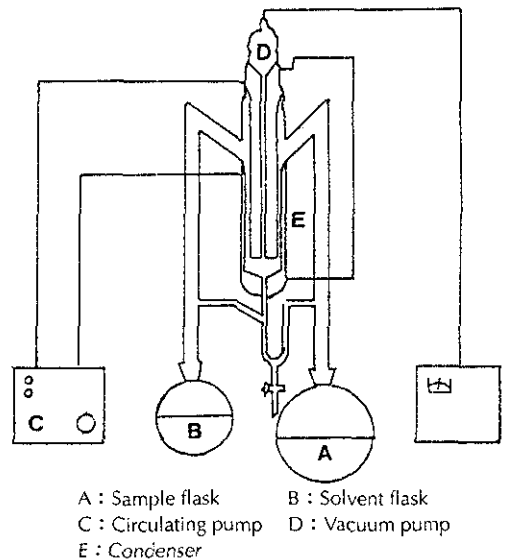


Fig. 1. Likens-Nickerson continuous distillation-extraction apparatus.

300°C에서는 10min 동안 유지시켰다. GC-MS의 전자 충격 ion화법과 화학 ion화법으로 분석된 mass spectrum을 Connell과 Jordan³²⁾, Stenhagen 등³³⁾ 및 Jening과 Shibamoto³⁴⁾의 mass spectral data에 준하여 동정하였다.

결과 및 고찰

pH 및 산도

전통 안동식혜의 숙성과정 중에 있어서 pH, 산도는 Table 1과 같다. pH 및 산도는 최 등^{25,26)}의 보고에 따라 식혜의 맛이 가장 좋다고 보고한 숙성 3일째 각각 4.06, 0.32이었다. 이 등²⁵⁾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. 또한 김치의 맛이 가장 좋았을 때의 pH 및 산도가 각각 4.30, 0.33 정도라고 이와 양²⁶⁾이 보고한 것 보다 pH와 산도가 낮았다. 신²⁷⁾은 쌀을 이용한 젖산음료를 개발함에 있어서 젖산 발효과정의 숙성적기인 그 3일째에 pH가 3.45로써 전통 안동식혜의 숙성적기의 pH 보다 훨씬 낮았다.

알콜 및 유기산의 함량

안동식혜의 숙성 3일째의 알콜 및 유기산의 함량은 Table 1, 2와 같다 알콜 함량은 ethyl alcohol을 포함하여 3종류가 동정되었고, ethyl alcohol의 함량이 가장 많았으며 methyl alcohol의 함량은 미미하였다. 이와 같은 결과는 유 등¹⁹⁾이 보고한 재료의 종류에 따른 알콜 함량의 변화에 있어서 고추가루와 생강의 알콜 함량은 숙성이 진행됨에 따라 증가한다는 결과와 비슷하였으며 이러한 결과는 ethyl alcohol은 효모에 의하여 당이 분해되어 acetaldehyde를 거쳐 생성되기도 하며 젖산균에 의하여 acetylphosphate를 통하여 생성되기 때문이라 생각된다.

유기산의 함량은 lactic acid를 포함하여 7종류가 동정되었고 lactic acid 함량이 18.10mg/100g으로 가장 많았다. Lactic acid와 다른 유기산들 간에는 차이점이 나타나는데 lactic acid는 충분한 발효과정이 진행되면

서 생성되는 반면 유기산들은 충분히 발효가 일어나기 전에 이미 상당량 존재하고 있는 것으로 생각되어 이러한 결과는 유와 이¹⁸⁾이 보고한 김치의 유기산 함량의 변화에서도 비슷한 결과를 얻었다. 김 등²⁸⁾의 연구보고를 보면 발효되기 이전에는 유기산이 free acid의 형태보다 염의 형태로 많이 존재하며 충분한 발효에 의해 free acid의 함량이 증가하였으므로 lactic acid는 거의 유기산으로 존재한다고 볼 수 있다. 또한 산도변화의 경향이 lactic acid의 함량 변화와 유사한 점으로 보아 안동식혜의 산도는 주로 lactic acid의 생성과 상관이 있을 것으로 생각된다.

향기성분의 동정

Nickerson과 Niken형의 개량형의 연속수증기 유출장치로 포집한 안동식혜의 향기성분의 gas chromatogram은 Fig. 2과 같고 GC-MS에 의한 향기성분을 동정한 결과는 Table 3과 같다. 숙성 3일째에서 분리동정한 안동식혜의 향기성분은 기능별로 살펴보면 camphene, sabinene 등을 포함하는 hydrocarbon류 21종, 2-furan carboxaldehyde, 2,4,6-octatrienal을 포함하는 aldehyde류 6종, farnesol, D-nerdiol 등을 포함하는 alcohol류 8종, tetradecanoic acid, alpha benzene propanoic acid 등을 포함하는 acid류 6종, alpha zingibirene를 포함하는 keton류 1종 그리고 기타 1종 등 총 43종을 확인하였다.

안동식혜의 주된 향기성분은 camphene, sabinene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexyl)-4-methyl-benzene, alpha-zingibirene, farnesene, 2,6-bis-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol, beta-sesquiphellandrene, calalene, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid 및 9,12-octadecanoic acid 등 11종류이었다.

안동식혜의 향기성분은 예측한 바 같이 생강, 무우, 고추가루가 첨가된 향신료에 의하여 생성된 camphene, alpha-zingiberene이 상당히 검출되었다^{18,28)}. 이와같이 안동식혜의 향기성분은 주로 생강, 무우, 고추가루 및 엿기름의 원료에 의한 향기성분으로 고추가루에 의한

Table 2. Contents of organic acid in traditional Andong Sikhe (mg/100g) after 3days of fermentation

Lactic acid	18.10
Oxalic acid	1.04
Succinic acid	0.72
Citric acid	1.37
Malic acid	0.12
Acetic acid	0.26
Malonic acid	0.70

Table 1. Contents of alcohol (ppm, w/v) in traditional Andong Sikhe after 3 days of fermentation

pH	4.06
Total acidity	0.32
Methanol	tr
Ethanol	10.69
Amyl alcohol	0.48

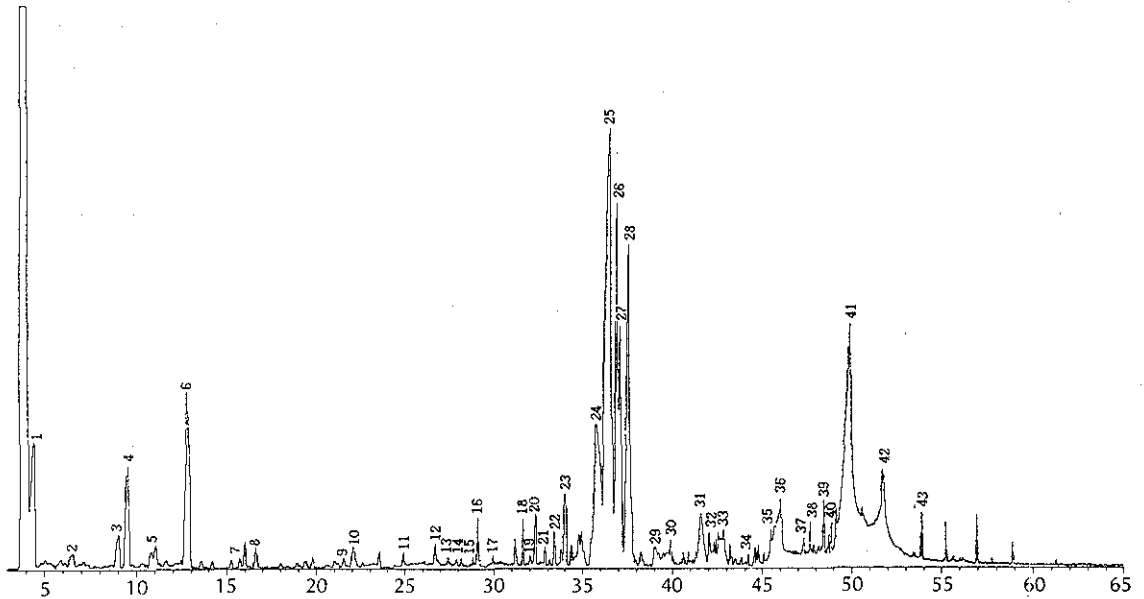


Fig. 2. Gas chromatogram of volatile compounds obtained from Andong Sikhe.

Table 3. Volatile compounds in traditional Andong Sikhe after 3 days of fermentation

Peak number	RT	Compounds identified	Relative peak area (%) 3
1.	4.491	Acetic acid	3.24
2.	6.523	2-Furan carboxaldehyde	0.32
3.	9.014	L-limonene	0.93
4.	9.565	Camphene	2.20
5.	10.890	4-isothiocyanato-1-butene	0.30
6.	12.853	Sabinene	4.37
7.	15.699	Alpha-Terpinolene	0.14
8.	16.652	Linalool	0.33
9.	21.797	Endo-Borneol	0.13
10.	22.518	1-alpha-terpineol	0.44
11.	24.956	Z-citral	0.24
12.	26.916	E-citral	0.43
13.	27.559	Allocimene	0.14
14.	27.821	2,4-Undecadienal	0.13
15.	28.006	1H-Indole	0.13
16.	28.969	2,4-decadienal	0.34
17.	29.947	Isoterpinolene	0.09
18.	31.658	Alpha-Copaene	0.34
19.	31.958	D-Nerdiol	0.11
20.	32.320	Beta-Elemene	0.57
21.	32.857	Alpha-Pinene	0.17
22.	33.408	Calarene	0.31
23.	33.970	Gamma Elemene	1.21
24.	36.187	1-(1,5-dimethyl-4-hexyl)-4-methyl-benzene	6.40
25.	36.545	Alpha-Zingibirene	16.72

Table 3. Continued

Peak number	RT	Compounds identified	Relative peak area (%) 3
26.	37.070	Farnesene	6.86
27.	37.229	2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol	2.19
28.	37.666	Beta-sesquiphellandrene	6.99
29.	38.981	Farnesol	0.43
30.	40.315	2,4,6-Octatrienal	0.57
31.	41.639	Calalene	2.10
32.	42.624	Alpha-Gurjunene	0.76
33.	43.410	2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	0.21
34.	44.336	2-ethyl-1,4-dimethyl-benzene	0.07
35.	45.757	1,3-Diphenyl-1,3,5,5-tetramethyl-cyclotrisi	0.44
36.	46.862	Tetradecanoic acid	2.80
37.	47.155	6-methyl-2-methyl-bicyclo(3,1,1)heptane	0.46
38.	47.804	Endo-Farnesol	0.34
39.	48.732	Benzen propanoic acid	0.57
40.	49.390	1-methyl, 4-(1-methylethyl)-benzene	0.70
41.	50.721	Hexadecanoic acid	13.77
42.	52.281	9,12-Octadecanoic acid	4.39
43.	54.011	Hexanedic acid	0.90
44.		Unknowns	15.55

pyrazine계통³⁹⁾의 성분들이 검출되지 않는 것은 첨가량이 적기 때문으로 생각된다.

요 약

전통 안동식혜를 제조하여 5°C에서 보관하면서 숙성 3일 짜의 시료를 채취하여 GC와 GC-MS를 이용하여 향기성분의 원인 물질을 분석, 동정하였고 맛성분의 원인물질인 유기산을 검토했었다. 안동식혜의 주요 향기 성분으로는 camphene, sabinene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexyl)-4-methyl-benzene, alpha-zingibirene, farnesene, 2,6-bis-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol, beta-sesquiphellandrene, calalene, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid 및 9.12-octadecanoic acid 등을 들 수 있다. 비휘발성 유기산의 함량을 보면 lactic acid 18.10 mg/100g, oxalic acid 1.04mg/100g, citric acid 1.37 mg/100g이었고 다른 유기산들은 그 함량은 적었다. 안동식혜의 pH와 산도는 4.06, 0.32이었다.

감사의 글

이 연구는 산학협동재단 1993년도 연구비의 지원으로 이루어진 내용의 일부로서 이에 감사를 드립니다.

문 헌

1. 윤숙경 : 안동민속자료지-식생활 (안동군) (1981)
2. 윤숙경 : 안동식혜의 조리법에 관한 연구 (1)-조리법의 유래에 따른 사적 고찰. 한국식문화학회지, 3, 101 (1988)
3. 이성우 : 한국식품문화사. 향문사, p.136 (1978)
4. 이성우 : 조선왕조 궁중식의 문헌학적 연구. 한국식문화학회지, 1, 7 (1986)
5. 이성우 : 한국식생활연구. 향문사, p.193 (1987)
6. 이성우, 조준하 : 요록 해결편. 한국생활과학연구소, 한양대학교, 1, 35 (1983)
7. 이효지 : 요록의 조리학적 고찰. 한국생활과학연구소, 한양대학교, 2, 73 (1984)
8. 이효지, 윤서식 : 조선시대 궁중연회음식중 餅餌類의 분석적 연구. 한국식문화학회지, 1, 32 (1986)
9. 최청, 손규목, 우희섭 : *Lactobacillus delbreuckii*를 이용한 전통안동식혜의 저장 안정성. 한국식문화학회지, 7, 329 (1992)
10. 임성일 : 전통안동식혜의 숙성과정 중 성분변화와 저장 안정성에 관한 연구. 영남대학교 대학원 (1990)
11. 山西貞 : フレーバー研究の進歩. 化學と生物, 20, 13 (1982)
12. 次田陸志, 加藤博通 : フレーバーに関するこれまでの學說とフレーバー分析の概要. 食品工業, 26 (2), 57 (1983)
13. 次田陸志, 加藤博通 : 食品からのフレーバー成分の採取・濃縮. 食品工業, 26 (4), 57 (1983)
14. 次田陸志, 加藤博通 : ガスクロマトグラフィーによるフレーバー成分の分析. 食品工業, 26 (4), 57 (1983)
15. 次田陸志, 加藤博通 : ガスクロマトグラフィー質量分析

- およびその他の機器分析法によるフレーバー成分の同定. 食品工業, 26(8), 50(1983)
16. 안철우, 김종규, 성낙계 : 한국 재래식 고추장의 향기 성분동정. 한국영양식량학회지, 16, 27(1987)
 17. 김영수, 오훈일 : 재래식과 공장산 고추장의 향기성분. 한국식품과학회지, 25, 494(1993)
 18. 허우덕, 하재호, 석호문, 남영중, 신동화 : 김치의 저장 중의 향미성분. 한국식품과학회지, 20, 511(1988)
 19. 유재정, 이혜성, 이혜수 : 재료의 종류에 따른 김치의 유기산 및 휘발성 향미성분의 변화. 한국식품과학회지, 16, 2(1984)
 20. 최성희, 지영애 : 청국장 숙성 중의 향기성분의 변화. 한국식품과학회지, 21, 229(1989)
 21. 김종규, 김성영, 기우경, 정승용 : 한국 재래식 간장의 휘발성분 중의 증성분해. 경상대 농어촌개발연구 8, 41(1990)
 22. 장호근 : *Aspergillus oryzae*를 이용한 개량식 메주로 제조한 간장의 풍미성분. 영남대학교 대학원 논문집(1983)
 23. 양성호, 최명락, 김종규, 정영건 : 한국 재래식 된장의 맛성분 조성의 최적화. 한국영양식량학회지, 21, 449(1992)
 24. 안호선, 고정설, 이택수 : 메주균을 달리한 숙성된장의 유리아미노산, 유리당 및 유기산 조성비교. 한국농화학회지, 30, 345(1987)
 25. 최청, 석호문, 조영제, 임성일, 이우제 : 전통 안동식혜의 제조공정 확립에 관한 연구. 한국식품과학회지, 22, 724(1990)
 26. 최청, 석호문, 임성일, 이우제, 조영제 : 전통 안동식혜의 저장 안정성에 관한 연구. 한국식품과학회지, 23, 546(1991)
 27. A.O.A.C. : *Official methods of analysis*. 13th ed. Association of official analytical chemists. Washington, D. C., p.460(1980)
 28. 주현규, 이종근 : 영지의 수용성 유출물이 *Saccharomyces cerevisiae*의 고급 Alcohol 생성에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 20, 52(1988)
 29. Turkelson, V. T. and Richards, M. : Separation of the citric acid cycle acids by liquid chromatography. *Anal. Chem.*, 50, 1420(1978)
 30. Buslig, B. S., Wilson, C. W. and Shaw, P. E. : High-performance liquid chromatographic separation of carboxylic acid with anion-exchange and reverse-phase columns. *J. Agric. Food Chem.*, 30, 342(1982)
 31. Thoms, H. S., Robert A. F., Richard M., Sue, B. E. and Roy, T. : Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 446(1977)
 32. Connell, D. W. and Jordan, R. A. : Composition and distinctive volatile flavor characteristics of essential oil from Australian grown ginger (*Zingiber officinale*). *J. Scie. Food Agric.*, 22, 93(1971)
 33. Stenhagen, E., Abrahamsson, S. and McLafferty, E. W. : Registry of mass spectral data. Vol.1, 2, John Wiley and Sons, New York, p.278(1974)
 34. Jenning, W. and Shibamoto, T. : Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. Academic Press, New York, p.115(1980)
 35. 이철호, 조택숙, 임무현, 강주희, 양한철 : 가자미 식혜에 관한 연구. 산업미생물학회지, 11, 53(1983)
 36. 이양희, 양익환 : 우리나라 김치의 포장과 저장방법에 관한 연구. 한국농화학회지, 13, 207(1970)
 37. 신동화 : 쌀을 이용한 젖산발효음료개발. 한국식품과학회지, 21, 686(1989)
 38. 유진숙, 이혜숙 : 김치의 휘발성향미성분에 관한 연구. 한국식품과학회지, 9, 116(1977)
 39. 김영수, 석호문, 오상룡 : 특허공개 제 7892호(1986)
(1994년 10월 28일 접수)