

식혜주에 관한 연구 -2보. 찹쌀식혜 올리고당주-

안용근 · 김승겸* · 신철승*

大阪市立大學 理學部 生物學科, *충남대학교 식품공학과

Studies on Sikhye Wine -2. Glutinous Rice Sikhye Wine-

Yong-Geun Ann, Seung-Kyeom Kim* and Cheol-Seung Shin*

Lab. of Enzyme Chemistry, Dept. of Biology, Faculty of Science, Osaka City University,

Sugimoto 3-3-138, Sumiyoshi, Osaka, 558, JAPAN

*Dept. of Food Science and Technology, Chungnam National University,

Gungdong, Yuseonggu, Taejeon 305-764, R. O. Korea

Abstract

Glutinous rice Sikhye was fermented by *Saccharomyces cerevisiae* for 10 day at 29°C. Fermentable sugars such as maltose and maltotriose in glutinous rice Sikhye were converted into ethanol by the yeast, but limit dextrin was remained after the fermentation. Fermentation rate of sugars in glutinous rice Sikhye was lower than that in rice Sikhye. Glutinous rice Sikhye wine was found to contain 7.3% of limit dextrin, 3.6% of ethanol, 0.35 μ mol/ml of amino acid, 100 μ g/ml of protein, and the acidity of the Sikhye showed 3.2, respectively, and its pH was 3.23. Limit dextrin in glutinous rice Sikhye wine showed both signal of α -1,4- and α -1,6- glucosidic linkage with its estimation ratio of 5.6:1 by ¹H-NMR analysis. The taste of rice Sikhye wine was similar that of wine.

Key words : Sikhye wine, glutinous rice Sikhye wine

서 론

찰쌀식혜에는 비피두스균 활성인자인 한계텍스트린이 다량 함유되어 있다.

본 연구자는 시판식혜를 분석하여 전통식혜로 볼 수 없다고 하였다¹⁾. 그에 대하여 한이 설탕식혜도 전통식혜라고 하였다^{2,3)}. 그러나, 본 연구자는 설탕식혜는 전통식혜가 아니기 때문에 전통방식 대로 식혜를 만들어 한의 주장이 사실무근인 것을 밝혔다⁴⁻⁹⁾. 그리고, 전통식혜 제조법을 체계화, 과학화시키고⁵⁻⁹⁾ 전통식혜에는 α -1,4-글루코시드 결합 다섯에 α -1,6-글루코시드 결합이 하나인 한계텍스트린이 5.3% 들어 있고⁷⁾, 한계텍스트린과 밥알은 소화성이 낮은 비피두스 활성인자로 밝혔

다⁸⁾. 그러나 시판식혜에는 한계텍스트린이 미량 밖에 들어 있지 않고, 함유된 α -1,6- 결합도 전통식혜의 1/3에 지나지 않는다는 사실도 밝혔다⁹⁾. 나아가 비피두스균 활성화 효과^{10,11)}를 증가시키기 위해 찹쌀로 식혜를 제조하여 한계텍스트린을 7.3%로 증가시키고¹²⁾ 한계텍스트린의 구조도 밝혔다¹³⁾.

식혜는 성장율이 저하하고 있기 때문에 수율을 증가시키기 위하여 본 연구자는 전보¹⁴⁾에서 찹쌀식혜를 효모로 발효시켜서 식혜주를 만들고, 성분을 분석하였다. 그 결과 비피두스균 활성인자인 한계텍스트린은 발효되지 않고 식혜주에 그대로 포함된다는 사실을 밝혔다. 그리고 찹쌀식혜는 한계텍스트린을 가장 많이 함유하기 때문에 찹쌀식혜로 만든 술은 비피두스균 활성화 효과가 가장 높아진다¹²⁾.

Corresponding author : Yong-Geun Ann

본 연구는 비피두스균 활성화 효과가 높은 술을 만들기 위해 찹쌀식혜를 재료로 식혜주를 만들어서 분석한 결과이다.

재료 및 방법

1. 찹쌀식혜 제조

전보의 방법¹²⁾에 따라 쌀 20%, 엿기름 4% 농도로 하여 60℃에서 7시간 당화시켜 제조하였다.

2. 식혜주 제조

찹쌀식혜 500ml에 *Sacchareomyces cerevisiae* 1g을 가하여 29℃에서 10일간 정지발효시켰다.

3. 단백질 및 아미노산 함량

단백질 함량은 시료를 10배 희석하여 Lowry-Folin 법¹⁵⁾으로 측정하였다. 단백질 표준품으로는 소혈청 알부민을 사용하였다. 아미노산 함량은 시료를 10배 희석하여 ninhydrin법¹⁶⁾으로 측정하였다. 아미노산 표준품으로는 L-leucine을 사용하였다.

4. pH 및 산도

pH는 Horiba F-22 pH 미터로 측정하였다. 산도는 원액 10ml를 pH 7.0으로 중화하는데 소요된 0.1N NaOH의 ml 수로 표시하였다.

5. 당함량 및 에탄올함량

HPLC로 측정하였다. 펌프는 Shimadzu LC-6A, 적산기는 Shimadzu Chromatopak G-R3A, 검출기는 굴절율 검출기 Knauer 98.00, 컬럼은 Shimpack SCR 101N, 컬럼오븐은 Shimadzu CTO-6A를 사용하여 유속 1ml/min, 60℃에서 증류수를 용매로 하여 분석하였다.

6. 한계덱스트린의 정제

식혜주 50ml에 에탄올 150ml를 가해 4℃에서 24시간 정치한 다음 상정액을 버리고 침전물을 물 25ml에 녹여서 에탄올 75ml를 가하여 4℃에서 24시간 정치한 후 상정액을 버리고 침전물을 회수하였다. 여기에 물 25ml를 가해 녹인 후 에탄올 75ml를 가하여 4℃에서 24시간 정치한 다음 4,500rpm에서 20분간 원심분리하여 침전물을 회수하여 동결건조하였다.

7. TLC

실리카겔 유리판(20×20cm)에 당시료 1~5μg을 찍

어서 *n*-propanol-ethylacetate-water(8:1:1) 용매로 37℃에서 세 시간 전개시킨 다음 1% orcinol을 함유한 50% 황산 용액을 분무하여 100℃에서 5분간 발색시켰다.

8. ¹H-NMR

시료 2mg을 D₂O 1ml에 녹여서 JEROGX-400 NMR spectrometer로 40℃, 400MHz에서 분석하였다. 표준물질로 sodium-4,4-dimethyl-4-sila-pentane sulfonate를 사용하여 화학적 시프트를 측정하였다.

결 과

찹쌀로 만든 식혜에 효모를 가하여 발효시키면서 당성분의 변화를 TLC로 분석한 결과 Fig. 1과 같이 말토오스와 말토트리오스가 시간 경과와 함께 감소하였다. 본 결과도 멍쌀식혜주와 같이 말토옥타오스 이상의 올리고당과 한계덱스트린은 발효되지 않고 남았다(Fig. 1).

HPLC 분석 결과, Fig. 2, Fig. 3과 같이 말토오스가 가장 급격히 감소하였다. 그러나 말토트리오스는 천천히 감소하였다. 글루코오스는 이틀째에 완전히 없어지는데 반해 말토오스와 말토트리오스는 10일까지도 약간 남아 있으며, 멍쌀식혜에 비해 발효속도가 느리다. 분자량이 큰 말토올리고당과 한계덱스트린은 발효되지 않았다. 이것은 멍쌀식혜주와 같은 결과이다(Fig. 2, Fig. 3).

에탄올은 2일째 0.5%를 나타낸 다음 서서히 증가하여 10일째에는 3.6%를 나타냈다. 말토오스 및 말토트

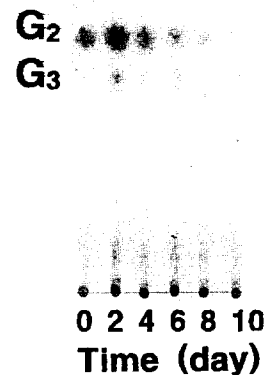


Fig. 1. TLC of sugars in glutinous rice Sikhye for wine brewing. Solvent, *n*-propanol-ethylacetate-water(8:1:1); development, 4 hour at 37℃.

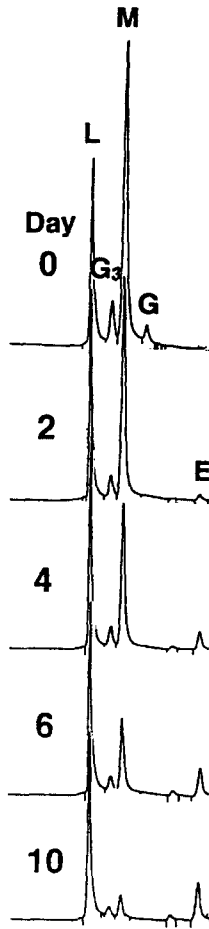


Fig. 2. HPLC of sugars in glutinous rice Sikhye for wine brewing. Detector, RI Knaur 98.00 ; column, Shimpack SCR 101N ; elution, distilled water ; flow rate, 1ml/min. L, limit dextrin ; G₃, maltotriose ; M, maltose ; G, glucose ; E, ethanol.

리오스의 소비속도와 에탄올의 생성속도는 멥쌀식혜보다 느렸다(Fig. 2, Fig. 3).

아미노산 함량은 Fig. 4와 같이 2일째 가장 높다가 감소한 다음 8일째 다시 증가하였다가 감소하여 0.35 μ mol/ml을 나타냈다. 이 결과는 멥쌀식혜의 1/8.2에 지나지 않는 값이다(Fig. 4).

단백질 함량은 2일까지 증가하다가 계속 저하하여 100 μ g/ml을 나타냈다. 이 결과는 멥쌀식혜의 1/4.6에 지나지 않는 결과이다. 멥쌀식혜에 비해 발효가 느린 이유는 아미노산과 단백질 함량이 적는데 원인이 있는 것으로 보인다(Fig. 4).

pH는 처음 6.2에서 점차 떨어져서 마지막으로 3.23

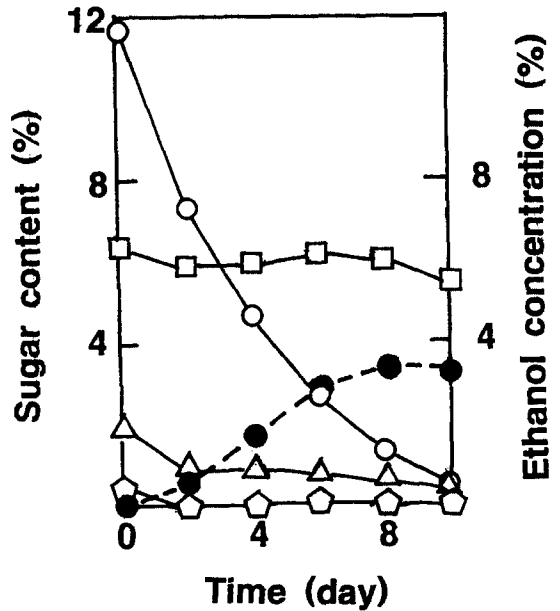


Fig. 3. Changes in sugars of glutinous rice Sikhye for wine brewing. ○, maltose ; □, limit dextrin ; △, maltotriose ; ◇, glucose ; ●, ethanol.

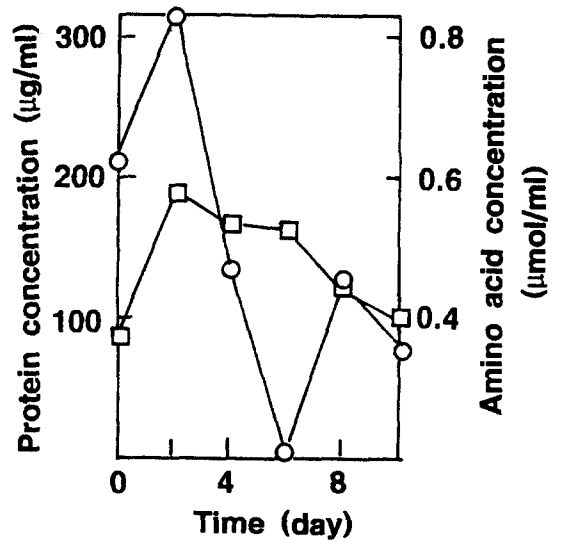


Fig. 4. Changes in amino acid and protein of glutinous rice Sikhye for wine brewing. ○, amino acid ; □, protein.

을 나타냈다. 산도는 계속 증가하여 3.2를 나타냈다(Fig. 5).

한계텍스트린을 알코올 침전법으로 정제하여 ¹H-NMR로 분석한 결과 Fig. 6과 같이 찹쌀식혜와 변화가

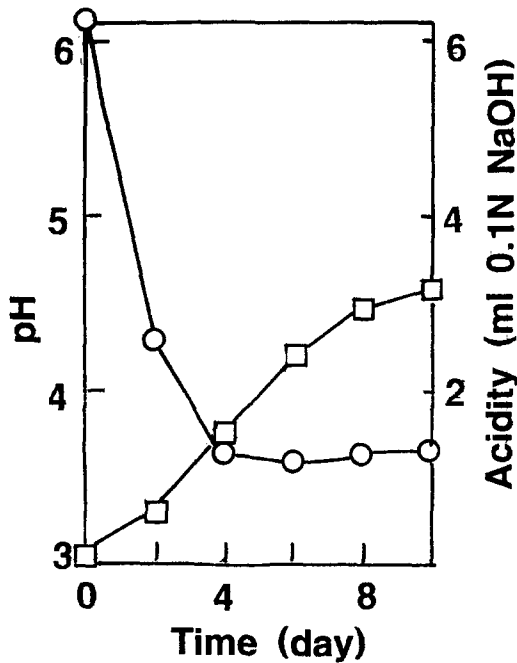


Fig. 5. Changes in pH and acidity of glutinous rice Sikhye for wine brewing. Total acidity was expressed as a titration volume of 0.1N NaOH required to neutralize 10ml aliquot of fermented products ○, pH ; □, acidity

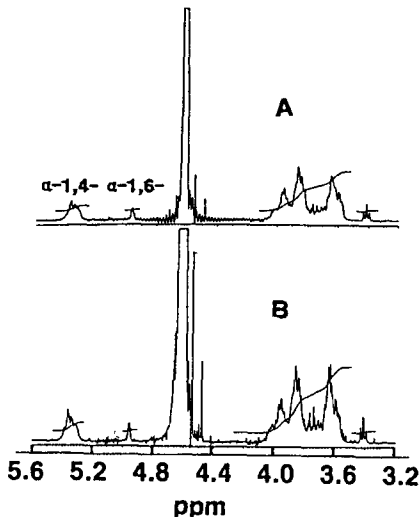


Fig. 6. ¹H-NMR analysis of limit dextrin from glutinous rice Sikhye wine. The samples were analyzed by Varian-UNITY plus 500 NMR spectrometer operating at 500MHz in D₂O at 40°C. Chemical shifts were measured with sodium-4,4 dimethyl-4-silapentane sulfonate (DSS) as a internal standard. A, glutinous rice Sikhye wine ; B, glutinous rice Sikhye

없었다. α-1,4- 결합에 대한 α-1,6- 결합의 비율도 5.6:1 을 나타냈다. 찹쌀식혜의 경우는 5.9:1이였기 때문에 구조 변화는 없는 것으로 나타났다(Fig. 6).

관능검사 결과 전체적인 맛은 와인과 비슷하였고, 첫 맛은 부드럽고, 뒷맛은 산미가 남았다.

고 찰

전통주 복원과 우리 술 개발에 관심을 갖는 사람들이 많아지고 있으나 오랫동안 자가양조를 금했기 때문에 맥이 끊겨서 복원이 어렵고, 복원하여도 옛맛이 아닌 경우가 많다.

전통주는 과학적 양조학 지식을 바탕으로 더 나은 품질을 지향해야 하며, 여지껏 존재하던 전통주에 국한하지 말고, 한국인에게 어울리는 새로운 대상을 찾아 우리 술로 만들어야 할 것이다.

전보¹⁴⁾에서 멥쌀식혜를 사용한 식혜주를 제조하고, 제조된 제품을 분석하였다. 쌀을 재료로 하는 술로는 막걸리, 청주 등이 있으며, 막걸리는 말 그대로 막 거른 것이기 때문에 여러 물질이 현탁되어 있다. 그중에 발효되지 않은 전분질도 함유되어 있으나 곰팡이를 사용하기 때문에 한계덱스트린은 생성되지 않는다. 마찬가지로 청주도 곰팡이를 사용하기 때문에 한계덱스트린은 남지 않는다. 곰팡이는 글루코아밀라아제를 분비하여 α-1,6-글루코시드 결합을 가수분해하기 때문이다. 마찬가지로 민속주도 모두 곰팡이를 사용하기 때문에 한계덱스트린의 비피두스균 활성화 효과를 기대할 수 없다.

시판주 중에는 올리고당을 첨가하였다고 선전하는 것이 있다. 그러나 본 연구 결과와 같이 비피두스균 활성 인자인 올리고당을 7.3%나 함유한 것은 없다. 나아가, 찹쌀식혜에 함유된 올리고당은 인공적으로 첨가하는 것이 아니라는 점에서 영양적 가치가 높다.

요 약

찹쌀식혜에 *Saccharomyces cerevisiae*를 가해 28°C에서 10일간 발효시켜서 식혜주를 제조하였다. TLC 및 HPLC 분석 결과 발효에 따라 말토오스가 가장 급격히 감소하였다. 말토티리오스의 감소 속도는 낮다. 분자량이 큰 말토올리고당과 한계덱스트린은 전혀 발효되지 않았다. 에탄올은 3.6%를 나타냈다. 찹쌀식혜주의 아미노산 함량은 0.35μmol/ml, 단백질 함량은 100μg/ml를 나타냈다. pH는 3.23, 산도는 3.2ml를 나타냈다. 한계덱스트린은 ¹H-NMR로 분석 결과 식혜에 존재하는 것과 구조상 변화가 없었다. α-1,4- 결합에 대

한 α -1,6- 결합의 비율은 5.6:1을 나타냈다. 관능검사 결과, 전체적인 맛은 와인과 비슷하였다.

참고문헌

1. 안용근, 이석건 : 시판 식혜에 관한 연구, *한국식품영양학회지*, 8, 165~171 (1995).
2. 한 역 : 쌀이용 전통음료의 산업화와 발전방향, 전통식품의 현황과 품질개선 심포지움논문집, 한국식품과학회, 169~196 (1995. 11. 15).
3. 한 역 : 소위 설탕물 식혜에 관한 의견, 한국식품개발연구원 (1995. 11. 15).
4. 안용근, 이석건 : 전통식혜 및 시판식혜의 역사적 고찰 및 정의, *한국식품영양학회지*, 9, 37~44 (1996).
5. 안용근, 이석건 : 식혜산업의 문제점과 품질향상방안, *한국식품영양학회지*, 9, 41~51 (1996).
6. 안용근 : 전통식혜 제조, (주) 비락 위탁연구 결과보고서 (1996).
7. 안용근, 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구 - 1보 정제 및 구조해석 -, *한국식품영양학회지*, 10, 82~86 (1997).
8. 안용근 : 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구 - 2보 효소적 분석 -, *한국식품영양학회지*, 10, 87~91 (1997).
9. 안용근 : 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구 - 3보 시판식혜 -, *한국식품영양학회지*, 10, 92~96 (1997).
10. 北畑壽美雄 : 糖質の機能, 糖質の科學, 新家龍, 南浦能至, 北畑壽美雄, 大西正健編, 朝倉書店 p69~105 (1996).
11. 菅野智榮 : 分枝オリゴ糖, 天然添加物と新食品素材, 食品化學新聞社, p89~92 (1988).
12. 안용근 : 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구 - 4보 찹쌀식혜 -, *한국식품영양학회지*, 10, 180~185 (1997).
13. 안용근, 이석건 : 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구 - 5보 구조해석 -, *한국식품영양학회지*, 10, 309~313 (1997).
14. 안용근, 김승겸, 신철승 : 식혜주에 관한 연구 - 1보. 뽕쌀식혜 올리고당주 -, *한국식품영양학회지*, 10, 360~364 (1997).
15. Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr., A. L. and Randall, R. J. : *J. Biol. Chem.*, 193, 265 (1951).
16. Yemm, E. M. and Cocking, E. C. : *Analyst*, 80, 209 (1955).

(1997년 8월 29일 접수)