

Membrane Filtration에 의한 약주의 저장성 증진

강미영 · 박영서 · 목철균 · 장학길
경원대학교 식품생물공학과

Improvement of Shelf-life of Yakju by Membrane Filtration

Mi-Young Kang, Young Seo Park, Chulkyoon Mok and Hak-Gil Chang
Department of Food and Bioengineering, Kyungwon University

Abstract

Quality changes of filter-sterilized Yakju were examined by filtration of Yakju through membranes followed by storing at 25°C for 50 days. To evaluate quality changes of filter-sterilized Yakju, pH, titratable acidity, turbidity, and viable cell numbers of total bacteria, lactic acid bacteria, and yeast were measured. Titratable acidity, turbidity and viable cell numbers of non-sterilized Yakju increased, but pH profile decreased during the storage. In filter-sterilized Yakju, titratable acidity and turbidity did not change, while viable cells of total bacteria, lactic acid bacteria, and yeast were not detected during the storage. Addition of chitosan at the concentration of 0.1% (w/v) decreased the viable cell numbers significantly showing similar pH and titratable acidity profiles with non-sterilized Yakju.

Key words: Yakju, membrane filtration, shelf-life

서 론

약주는 곡류와 누룩을 사용하여 전분의 당화와 효모의 알콜발효가 동시에 진행되는 병행발효로 제조하여 양조한 후 증류하지 않고 술덧을 음용하는 것으로서 발효된 술덧에 용수를 박아서 맑은 액을 취한 것이다⁽¹⁻⁴⁾. 우리나라 전통 주류의 명맥을 이어오고 있던 약주에 관한 연구는 그동안 거의 이루어지지 않았으며 결과적으로 약주의 시장 적응력이 상실되어 80년부터 90년까지 10년 사이에 약·탁주의 국내 소비동향이 50%에서 20%로 급격하게 감소되었다⁽⁵⁾. 특히 1987년 이래 연간 소비의 급격한 감소추세가 계속되고 있는데 이는 약주생산업체의 규모가 영세하여 주질의 개선, 저장성 향상, 포장용기의 개선 등 서구의 여러 가지 술에 대한 대응이 신속히 이루어지지 못함에 기인한다. 특히 현재 약주의 제조과정은 화입과정을 거치지 않기 때문에 발효에 관여하는 미생물이 그대로 존재함으로써 저장성이 매우 낮다는 문제점이 있다⁽⁶⁾.

약주는 원료성분의 발효대사물과 양조과정에서 생

산된 다양한 향미성분에 의하여 독특한 주류성분을 나타낼 수 있으나, 숙성과정과 후처리과정 및 보존기간 중 전통주 고유의 주류특성이 쉽게 훼손되거나 손실된다는 문제점이 제기되고 있다^(7,8). 발효대사과정중에 생성된 잔사부유물, 효모와 곰팡이 및 세균류 등의 미생물, 불용성 고형분 등이 최종제품에 혼입된다면 혼탁물질과 군내성분을 생성하게 되므로 약주고유의 향미특성이 변성되고 전통주로서의 관능적 품질과 상품적 가치가 훼손된다^(9,11).

최근 약주 제조업체에서 가열살균처리로 약주의 보존성을 향상시키기 위한 노력을 계속하고 있으나 가열살균은 약주를 고온에서 장기간 저장하는 것과 마찬가지로 열에 의해 약주 내용물의 산화 및 분해가 촉진되어 이취가 발생하고 단백질 등의 열변성에 의해 백탁의 생성과 더불어 맛에 영향을 미치며 향미성분의 손실 등을 야기한다. 한편 저온살균법 역시 혼탁물질과 이취물질의 생성을 피할 수 없고, 향미성분이 소실되므로 약주의 관능적 품질을 떨어뜨린다는 근본적인 문제점을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 가열살균공정이나 저온살균법 대신 약주의 유용한 발효성분은 보존하고 미생물과 변패성분들을 선택적으로 제거할 수 있는 막여과제균장치를 이용하여 약주내 미생물들을 제거시킴

Corresponding author: Young Seo Park, Department of Food and Bioengineering, Kyungwon University, Sungnam 461-701, Korea

로써 열에 의한 향미의 변성을 감소시켜 약주 본래의 향미를 유통과정중에도 장기간 지속시키기 위한 공정을 개발하고자 한다. 이를 위하여 약주를 막여과하여 제균한 후 막여과 약주의 제균정도와 저장중 품질변화를 측정하였다.

재료 및 방법

약주

본 실험에 사용한 약주는 김포양조공사에서 제조한 것으로 발효 후 나일론백으로 여과한 약주를 실험재료로 사용하였다.

여과막의 선정

약주에 존재하는 미생물들을 효과적으로 제거하기 위하여 막의 재질과 pore size가 서로 다른 여과막을 사용하여 500 mL의 비살균 약주모액을 1000 mL vacuum flask와 vacuum aspirator를 이용하여 50 mmHg의 감압하에서 여과살균하였다. 사용된 여과막은 직경 47 mm의 0.45 µm nitrocellulose, 0.22 µm nitrocellulose, 0.45 µm polyvinylidene difluoride (PVDF), 0.22 µm PVDF, 0.45 µm nylon이었다.

여과속도는 비살균 약주모액 500 mL가 여과될 때의 총 여과시간을 측정한 후 단위시간(초)당 여과된 약주의 양으로 계산하였다.

막여과 약주의 저장성 실험

막여과 약주의 저장성은 25°C에서 일정기간동안 저장하면서 저장기간에 따른 약주의 pH, 적정산도, 탁도(420 nm에서의 흡광도), 세균수, 젖산균수, 효모수 등의 미생물수를 측정하여 평가하였다.

키토산 첨가에 의한 약주의 저장성 실험

약주의 살균과 동시에 약주에 기능성을 부여하기 위하여⁽¹²⁾ 비살균 약주에 일정농도의 키토산을 첨가한 후 25°C에서 일정기간동안 저장하면서 저장기간 동안의 젖산균수, 효모수, 총균수를 측정하여 키토산의 제균력을 조사하였다. 이때 사용된 키토산은 계꺽질에서 분리된 수용성 키토산으로서 중합도는 400이상이었다.

여과보조제에 의한 균체의 흡착력 실험

막여과의 전처리 단계로서 약주내에 존재하는 고분자 물질들을 흡착시킬 수 있는 여과보조제가 균체 흡착력을 지니고 있는지 조사하기 위하여 길이 8 cm, 내

경 2.5 cm의 celite 컬럼에 비살균 약주를 통과시켰다. Celite로 처리된 약주는 25°C에서 일정기간 동안 저장하면서 저장기간 동안의 젖산균수, 효모수, 총균수를 측정하여 여과보조제의 균체흡착력과 이에 따른 약주의 저장성을 조사하였다.

약주의 품질측정

약주의 pH는 pH meter (model 520A, Orion)를 사용하여 측정하였고, 적정산도는 시료 10 mL를 취하여 지시약으로 phenolphthalein을 사용하여 0.1 N NaOH (F=1.002)로 적정하고 소비된 NaOH 양으로부터 다음식에 의하여 %젖산으로 적정산도를 계산하였다⁽¹³⁾.

적정산도 (%젖산) =

$$\frac{\text{NaOH 소비량} \times \text{NaOH 역가}}{\text{시료부피}} \times 0.009$$

탁도는 분광광도계(UV-1201, UV-Visible spectrophotometer, Shimadzu)를 사용하여 420 nm에서 흡광도로 측정하였다.

미생물검사

약주의 미생물은 표준평판배양법⁽¹⁴⁾에 의해 세균수, 젖산균수, 효모수를 측정하였다. 약주시료를 멸균한 증류수에 희석하여 세균과 젖산균은 표준찬천배지 (Plate count agar, Difco Co.)와 Rogosa SL agar 배지 (Difco Co.)에 각각 분주하여 37°C에서 72시간 배양하였고, 효모는 Malt extract agar 배지(Difco Co.)에 분주하여 25°C에서 72시간 배양한 후 집락수 30~300개인 평판을 택하여 집락수를 측정하고 희석배수를 곱하여 미생물 생균수를 산출하였다.

결과 및 고찰

여과막의 선정과 막여과 약주의 저장중 변화

약주의 저장성을 증진시키기 위해서는 약주의 변화에 관여하는 약주내 미생물들을 사멸 또는 제거해야 한다. 약주의 미생물을 사멸 또는 제거시키기 위한 방법으로 가열살균 또는 저온살균 방법이 많이 사용되고 있지만 미생물의 완전제거가 어렵고 향미성분의 소실, 이취발생 등 관능적 품질을 떨어뜨리는 문제점을 지니고 있다. 따라서 약주의 관능적 품질을 유지시키고 변패미생물을 효과적으로 제거하기 위하여 본 연구에서는 막여과에 의한 약주의 살균실험을 실시하였다. 약주의 저장성을 증진시키기 위하여 비살균 약주를 재질과 세공의 크기가 서로 다른 5가지의 여과막

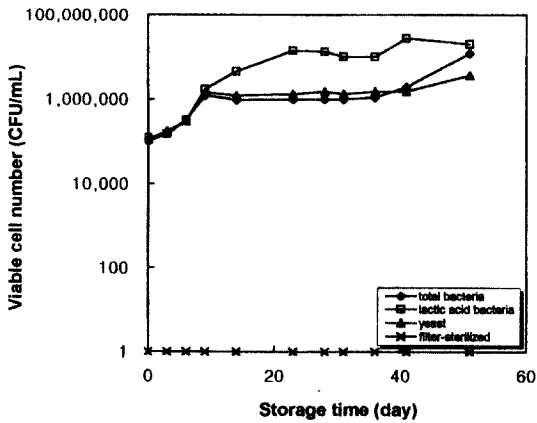


Fig. 1. Changes of viable cell number of total bacteria, lactic acid bacteria, and yeast in non-sterilized and filter-sterilized Yakju during the storage at 25°C. Membranes used in filter sterilization were 0.45 µm nitrocellulose, 0.22 µm nitrocellulose, 0.45 µm PVDF, 0.22 µm PVDF, 0.45 µm nylon. All membranes showed the sterilization effects.

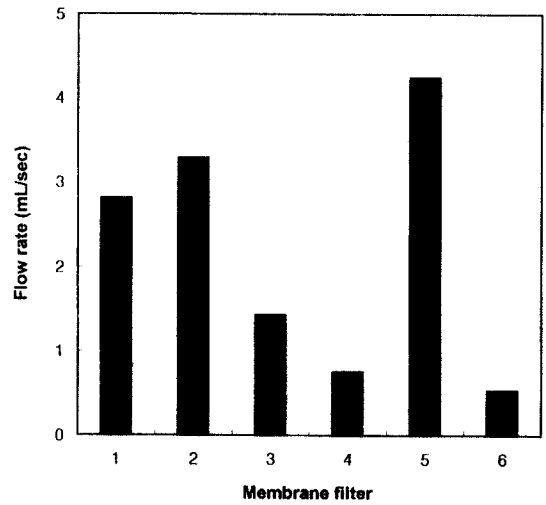


Fig. 2. Comparison of flow rates in filter-sterilized Yakju during the membrane filtration. 1: Celite+0.45 µm Nitrocellulose, 2: 0.45 µm Nitrocellulose, 3: 0.22 µm Nitrocellulose, 4: 0.22 µm PVDF, 5: 0.45 µm PVDF, 6: 0.45 µm Nylon

으로 여과하여 25°C에서 50여일 동안 저장하면서 약주의 품질변화와 균체수를 측정하였다. 약주의 보존성 증진연구에 관한 전년도 실험결과⁽¹⁵⁾에 의하면 비살균 약주의 온도별 저장성은 4, 37, 25°C순으로 감소하여 25°C에서 저장성이 가장 낮았기 때문에 본 연구에서는 저장성이 가장 낮은 조건인 25°C를 저장온도로 선택하였다. 저장중 미생물 수의 변화를 보면 Fig. 1에서 보는 바와 같이 대조구의 세균수와 젖산균수는 초기 약 1.0×10⁵ CFU/mL에서 1.0×10⁷ CFU/mL 수준으로 증가하는 경향을 보였고 효모의 경우에도 초기 1.1×10⁵ CFU/mL에서 3.6×10⁶ CFU/mL 수준으로 증가하였다. 이러한 증가 경향은 젖산균과 효모에서 비슷한 반면, 세균의 경우 약간의 차이를 보여 저장기간 중 초기 10일간은 모두 빠른 속도로 증가하였지만, 그 이후에는 젖산균과 효모는 완만한 속도로, 세균은 지속적인 속도로 증가하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 초기 10일간의 균체수의 증가가 전체 저장기간중의 반수 이상을 차지하는 것은 저장초기에 약주에는 균의 성장요소가 많이 존재하고 있기 때문이라 추측된다. 또한 약주내에 존재하는 미생물은 젖산균이 주종을 이루고 있음을 알 수 있었다. 반면에 모든 막여과 약주는 여과막의 재질과 세공의 크기에 관계없이 저장기간 동안 세균, 젖산균, 효모가 전혀 검출되지 않아 완벽한 제균력을 지니고 있음을 알 수 있었고 보존성 또한 완전함을 알 수 있었다.

막여과 동안의 여과속도는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 0.45 µm PVDF가 4.24 mL/sec로 여과속도가 가장

빨랐고 그 다음으로 0.45 µm nitrocellulose였는데 경제적인 면을 고려할 때 0.45 µm nitrocellulose가 가장 적당한 여과막으로 판단되었다.

저장기간에 따른 약주의 pH는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 대조구는 초기 4.15에서 50일 저장 후 2.66으로, 시험구는 저장 초기 4.20에서 50일 저장 후 2.64로 감소되어 대조구와 시험구 모두에서 비슷하게 약간 감소되는 경향을 나타내었다. 적정산도의 경우에는 25°C에서 50여일간 측정된 결과 Fig. 4와 같이 대조구

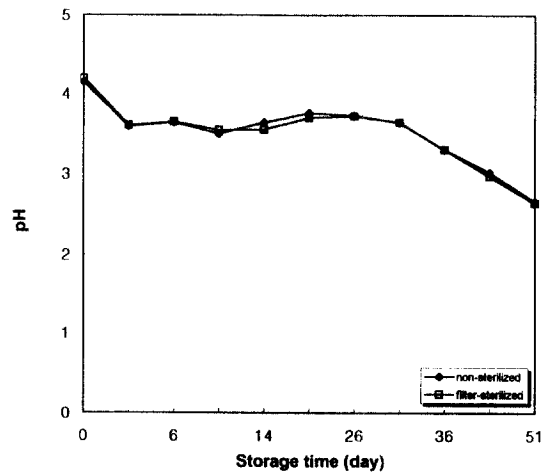


Fig. 3. Changes of pH in non-sterilized and filter-sterilized Yakju during the storage at 25°C.

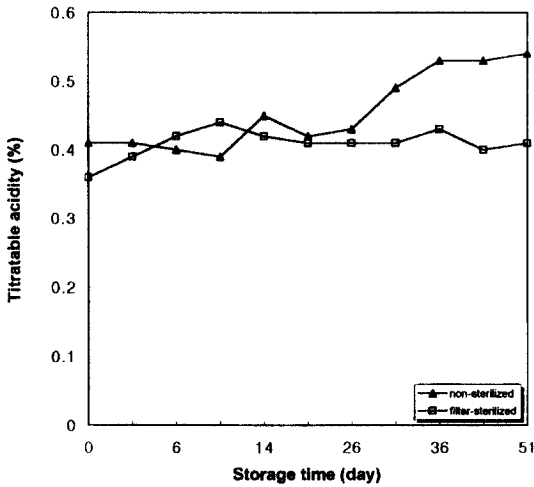


Fig. 4. Changes of titratable acidity in non-sterilized and filter-sterilized Yakju during the storage at 25°C.

의 경우 초기 0.41%에서 저장기간에 따라 증가하는 경향을 보였으며 28일 경과 후에는 급속한 증가를 나타내어 50일 저장 후 0.60%으로 증가하였다. 반면 막여과 약주의 경우에는 별다른 산도변화를 보이지 않아 높은 저장성을 나타내었는데 이로부터 비살균 약주는 저장기간중 약주내 미생물에 의해 산이 생성됨을 알 수 있었다.

저장중 약주의 탁도(420 nm에서의 흡광도)는 Fig. 5와 같이 대조구의 경우 초기 0.130에서 0.720으로 증가한 반면 여과막을 사용하여 여과한 약주에서는 모두 초기 0.07에서 0.15로 거의 증가하지 않음이 관찰

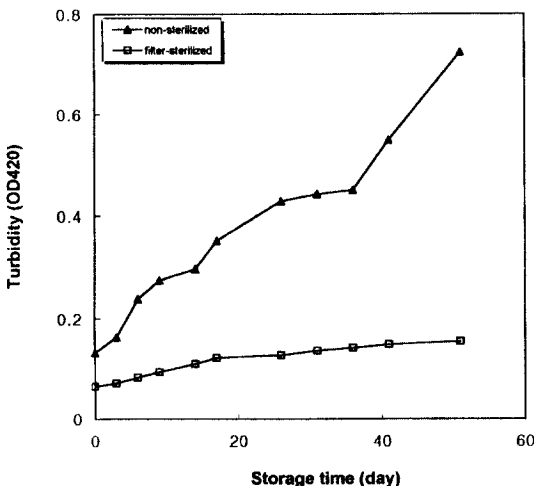


Fig. 5. Changes of turbidity in non-sterilized and filter-sterilized Yakju during the storage at 25°C.

되었다. 특히, 비살균 약주는 초기 약 3주간의 저장 중에 탁도가 빠른 속도로 증가하였으며, 약주의 백탁의 형성은 육안으로도 관측이 가능하였다. 막여과 약주의 경우 탁도의 변화가 적은 것은 약주내의 고분자 물질과 변패미생물이 여과과정 중에 대부분 제거되었기 때문으로 판단되었다.

키토산의 제균력 실험

키토산은 키틴의 탈아세틸화물로서 낮은 용해성과 반응성 때문에 오랫동안 이 물질에 대한 연구나 이용이 거의 이루어지지 않았으나 최근 이에 대한 물성과 각종 기능에 대한 연구가 행해진 결과 키틴 및 키토산은 항균작용, 제산작용, 궤양 억제작용, 콜레스테롤 저하작용, 항종양활성, 면역부활작용 등 다양한 생리적 기능을 나타내는 것으로 알려지고 있다⁽¹⁶⁻¹⁸⁾. 이러한 생리적 작용을 나타내는 키토산을 약주에 첨가하여 기능성 및 저장성을 향상시키기 위한 목적으로 비살균 약주에 키토산을 각각 0.1, 0.01, 0.001% 첨가하여 25°C에서 50여일간 저장한 뒤 약주의 품질을 측정된 결과 Fig. 6, Fig. 7과 Fig. 8에서 보는 바와 같이 세균수와 젖산균수, 효모수는 키토산을 0.1% 첨가했을 경우가 대조구나 다른 키토산 농도의 시험구보다 미생물의 수가 현저히 감소하여 키토산이 항균효과가 있음이 입증되었다. Fig. 6에서와 같이 키토산의 첨가농도가 증가할수록 저장기간 동안의 세균수의 증가속도가 감소되었으며 키토산의 첨가량이 클수록 항균효과가 큰 것으로 나타났다. 한편 키토산 함유량이 0.001%인 약주의 경우에 예상외로 키토산을 첨가하지 않은 약주보다 세균의 증식이 높은 것으로 나타났는데 이

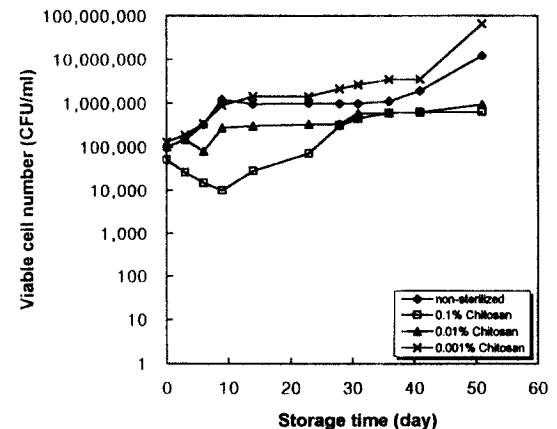


Fig. 6. Changes of viable cell number of total bacteria in Yakju supplemented with chitosan at various concentrations during the storage at 25°C.

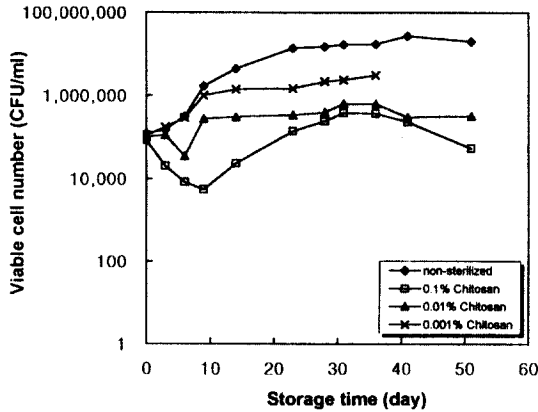


Fig. 7. Changes of viable cell number of lactic acid bacteria in Yakju supplemented with chitosan at various concentrations during the storage at 25°C.

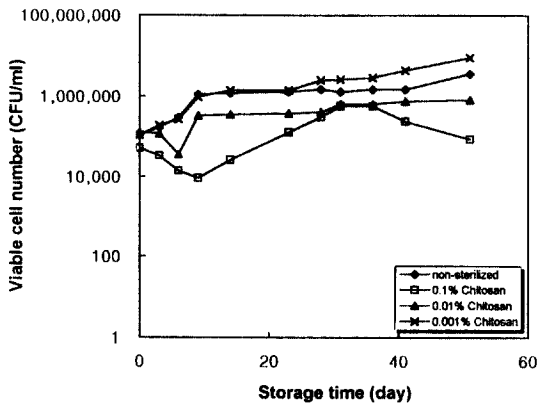


Fig. 8. Changes of viable cell number of yeast in Yakju supplemented with chitosan at various concentrations during the storage at 25°C.

는 미량의 키토산이 세균의 사멸작용보다는 증식인자로 작용했기 때문으로 생각된다. Fig. 7과 Fig. 8의 젖산균이나 효모의 경우에도 마찬가지로 키토산의 첨가량이 많을수록 항균효과가 커짐을 나타내었다. 특히 키토산의 첨가량이 고농도일수록 초기 10일간의 항균 효과가 월등함을 알 수 있었다.

Fig. 9와 Fig. 10에서와 같이 pH와 적정산도는 키토산을 첨가한 시험구와 첨가하지 않은 대조구가 비슷한 양상을 보여 키토산의 첨가여부가 pH와 적정산도의 변화에는 별다른 영향을 주지 않음이 관찰되었다. 이는 키토산의 첨가가 약주내 미생물의 증식억제에 어느정도 효과가 있지만 약주내 산생성을 억제할 정도로 미생물이 사멸되지 않음을 알 수 있었다.

저장중 약주의 탁도(420 nm에서의 흡광도)는 Fig.

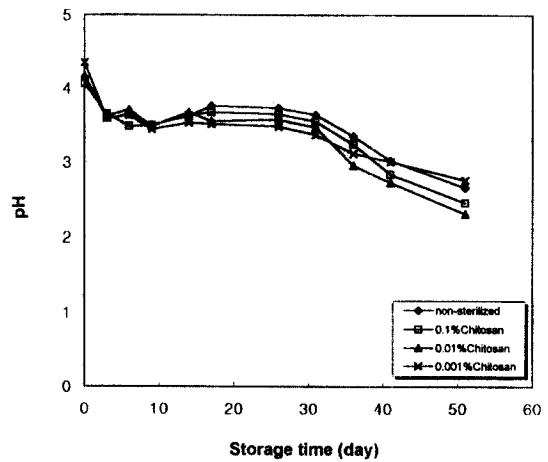


Fig. 9. Changes of pH in non-sterilized and chitosan-added Yakju during the storage at 25°C. Chitosan was added to the non-sterilized Yakju with various concentrations as indicated.

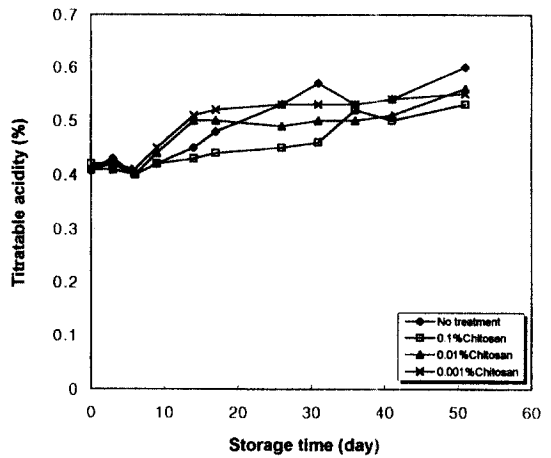


Fig. 10. Changes of titratable acidity in non-sterilized and chitosan-added Yakju during the storage at 25°C. Chitosan was added to the non-sterilized Yakju with various concentrations as indicated.

11에서 보는 바와 같이 키토산을 0.1% 첨가한 시험구는 저장초기 1.312에서 50일 저장 후 1.691로 탁도가 다른 대조구와 시험구에 비해 매우 높음을 알 수 있었는데 0.1%의 키토산 첨가가 세균에는 어느 정도 효과가 있지만 탁도가 매우 높아 관능적인 면에서 좋지 않음을 알 수 있었다. 대조구의 경우 키토산을 첨가한 시험구보다 저장기간 초기에 탁도가 낮았으나 저장기간중의 지속적인 균수의 증가로 탁도의 증가폭이 키토산 함유 약주보다 커짐을 관찰할 수 있었다.

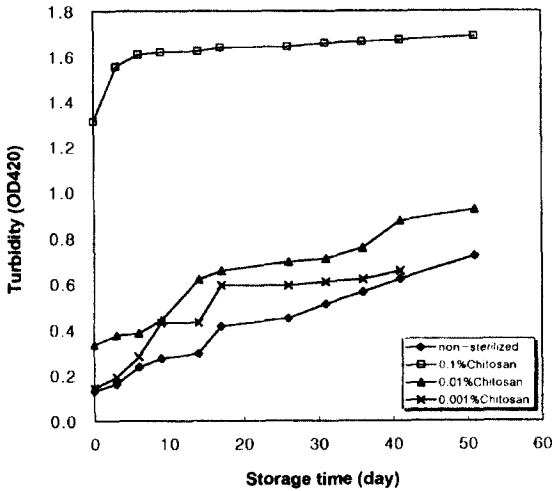


Fig. 11. Changes of turbidity in non-sterilized and chitosan-added Yakju during the storage at 25°C. Chitosan was added to the non-sterilized Yakju with various concentrations as indicated.

여과보조제에 의한 균체의 흡착력 실험과 약주의 품질변화

여과보조제인 celite를 유리관(8×2.5 cm)에 충전하여 약주를 통과시킨 뒤 25°C에서 50여일 동안 저장한 뒤 균체흡착력을 조사한 결과 세균, 젖산균, 효모의 생균수가 비살균 약주와 비슷한 양상을 나타내었고, pH, 적정산도, 탁도 또한 비슷한 경향을 보여 여과보조제로 사용한 celite는 균체흡착력을 지니고 있지 않음을 알 수 있었다(data not shown).

요 약

막여과 약주의 저장 중 품질변화를 관찰하기 위하여 여러 가지 종류의 여과막으로 여과한 약주를 25°C에서 50일간 저장하면서 약주의 pH, 적정산도, 탁도 및 총균수, 젖산균수, 효모수를 측정하였다. 비살균 약주는 저장 중 적정산도, 탁도, 생균수가 증가한 반면 pH는 감소하였다. 막여과 약주의 경우 적정산도와 탁도의 변화가 관찰되지 않았으며 약주내 미생물들이 관찰되지 않아 높은 저장성을 보여주었다. 키토산을 0.1% (w/v) 첨가하였을 경우에는 생균수의 급격한 감소현상을 나타내어 높은 살균력을 지니고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 시행한 선도기술개발사

업의 지원으로 수행된 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

문 헌

1. 김찬조, 김교창, 김도영, 오만진, 이석진, 이수오, 정순택, 정지훈 : 발효공학 선진문화사, 서울, p. 80-103 (1990)
2. So, M.H. and Yu, T.J.: The effect of medium-cooked rice on the production of Korean traditional Yakju (in Korean). *Korean J. Food & Nutrition*, **6**, 189-198 (1993)
3. 이한창 : 발효식품, 신광출판사, 서울, p. 122-141 (1991)
4. 송형익, 신중엽 : 현대발효공학, 지구문화사, 서울, p. 193-204 (1995)
5. Lee, C.H. and Kim, G.M.: Determination of the shelf-life pasteurized Korean rice wine, *Yakju*, in aseptic packaging (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **27**, 156-163 (1995)
6. Lee, C.Y., Kim, T.W. and Sung, C.K.: Studies on the souring of *Hansan Sogokju* (Korean traditional rice wine) (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**, 117-121 (1996)
7. Tae, W.T.: Effects of heating conditions on the quality of pasteurized Takju. *M.S. Thesis*, Korea University, Seoul (1989)
8. 전기선 : 부패되지 아니하는 병약탁주의 저장법. 특허공보 제237호 (1972)
9. Lee, K.B. and Kim, J.H.: Studies on radiation preservation of fermented Korean rice-wine (Tak Joo and Yak Joo) (in Korean). *Kor. J. Microbiol.*, **7**, 45-56 (1969)
10. Yang, J.Y. and Lee, K.H.: Shelf-life and microbiological study of *Sansung Takju* (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**, 779-785 (1996)
11. Chang, K.J. and Yu, T.J.: Studies on the components of *Sokokju*, and *Commercial Yakju* (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **13**, 307-313 (1981)
12. 전유진, 이용호, 김세권 : 키틴, 키토산의 생리기능성. 한국키틴키토산연구회지, **1**, 4-10 (1996)
13. 구영조, 박완수, 김인호, 이인선, 유진영, 정건섭, 최신양, 이성우, 정지훈 : 쌀을 이용한 명주 개발 연구. 한국식품개발연구원 보고서, G1009-0196 (1992)
14. 보건복지부 : 식품공전 (별책) 제 7 일반시험법, p. 81-110 (1997)
15. 민용규 : 전통주의 품질향상 및 산업화 기술 연구. 제 1차년도 중간보고서, 과학기술처 (1996)
16. Muzarelli, R.A.A.: In *Chitin*, Pergamon Press, Oxford, p. 1 (1977)
17. Hong, S.P. and Kim, D.S.: About application of chitosan (in Korean). *Bull. Food Tech.*, **8**, 49-60 (1995)
18. Hong, S.P., Hwang, J.K. and Kim, D.S.: Functional properties of chitin/chitosan and its oligosaccharide production (in Korean). *Food Sci. Ind.*, **30**, 44-52 (1997)

(1998년 5월 13일 접수)