

유자즙을 첨가하여 제조한 막걸리의 발효기간 중 이화학적 특성 및 제조된 막걸리의 관능적 특성

양희선 · 은종방*
전남대학교 식품공학과

Fermentation and Sensory Characteristics of Korean Traditional Fermented Liquor (*Makgeolli*) Added with Citron (*Citrus junos* SIEB ex TANAKA) Juice

Hee-Sun Yang and Jong-Bang Eun*

Department of Food Science and Technology, Chonnam National University

Abstract This study was performed to examine the physicochemical characteristics of Korean traditional fermented liquor added with citron juice and the levels (3, 6 and 9%) of citron (*Citrus junos*) juice during two-step-brewing. The pH of traditional Korean fermented liquor added with citron juice increased after 3 days of fermentation and then the pH values decreased from the sixth day. pH increased again at the end of fermentation. Total acidity increased after 5 days of fermentation until the sixth day, then decreased rapidly but increased slightly up to 12 days. Alcohol content increased to 12.76-14.32% after 12 days of fermentation. As the amount of added citron juice increased, alcohol content decreased. Amino acids increased after 12 days of fermentation. A sensory evaluation appearance, flavor, sourness, sweetness, bitterness and overall acceptance of Korean traditional fermented liquor added with 6% citron showed higher values than those of the control.

Keywords: *makgeolli*, citron juice, hesperidin, naringin

서 론

술이란 알코올 성분이 있는 기호음료로서 주류 또는 알코올음료를 말하며 탄수화물이 미생물의 분해 작용을 받아 알코올을 비롯한 여러 가지 성분이 생긴 일종의 발효 식품이다(1,2). 쌀, 보리, 감자, 옥수수, 당분을 주성분으로 하는 과일, 당밀 등 다양한 전분질 원료를 이용하여 만든 탁주는 우리나라를 비롯해 세계에서 가장 오래된 술 중 하나이다. 이러한 술은 수천 년 동안 만들어졌고 그 양조 공정은 여러 세대를 통하여 전달되었다. 우리나라에 탁주가 전래된 경위나 기원은 확실치 않으나 고삼국사기에 고구려 동명성왕의 건국 신화에 술이 등장하는 사실로 미루어 이미 삼국시대에 탁주를 비롯한 여러 가지 술에 관한 제조법이 있었던 것으로 추측되고 있다(1-3). 삼국시대 이전부터 발달된 이들 제조법은 오랜 세월을 거치는 동안 발전을 한 것으로 보이며, 탁·약주의 주종이 명문화가 되기 시작한 것은 고려 중기이다(4). 탁주가 전래된 예로부터 농경문화를 주제로 해 온 우리 민족에게 탁주의 하나인 막걸리는 서민층의 술로서 매우 중요한

발효식품이었으며, 특히 땀 흘려 일하는 농민들에게는 중요한 간식이 되어왔다(5,6). 오늘날 막걸리는 주로 쌀, 보리 등을 이용해 만들어지고 우유 같은 황백색과 감미, 산미, 고미, 샴미의 오미가 고루 조화 되어 있으며, 발효에 의해 생성되는 CO₂로 인한 청량감을 가진다. 막걸리는 맛이 뛰어나고 값이 싸기 때문에 일반대중과 농민 그리고 학생들에게 가장 인기 있는 음료 중 하나였다. 이렇듯 근래 우리나라의 식생활은 꾸준히 서구화 되어 왔으며, 이러한 경향은 음주기호에도 그대로 반영되어 한국에서 위스키와 맥주, 와인의 소비가 증가한 지난 10년 간 우리나라를 대표하는 전통 발효주 특히 막걸리의 대중성은 점차 하락했다. 그러나 최근 우리나라에서 막걸리는 새로운 유행을 선도하며 성, 연령, 국가를 초월하여 일본을 포함한 해외 여러 나라에서도 많은 사람들이 즐기고 있다. 막걸리나 동동주 같은 술을 크게 탁주라 하는데, 탁주는 앞에서 설명한 바와 같이 전분질 원료를 발효시킨 술덧을 혼탁하게 제성한 것을 말하며, 약주는 탁주를 걸러내고 혼탁이 없는 맑은 상태의 술을 말한다. 탁주의 국내 생산량은 2008년 140,161 kL, 2009년 214,069 kL, 2010년 352,573 kL로 최근 3년간 급격한 생산량 증가를 보이고 있다(7). 수출량은 2008년 4,538 kL, 2009년 6,084 kL, 2010년 14,236 kL로 3년 사이 약 3배 정도 급격히 증가했으며, 이는 막걸리의 인기 상승에 의한 것으로 보인다(7). 다른 술과는 달리 탁주는 각종의 풍부한 영양 성분이 많이 함유되어 있는데, 특히 인체 내의 신진대사에 관여하는 필수 아미노산이 많이 함유되어 있고 vitamines B₁, B₂와 fusel oil 등이 함유되어 있다. 또한 풍미물질인 ethyl acetate, amylacetate, ethylcaproate 등의 ester와 새콤한 맛을 내어 갈증을 해소시

*Corresponding author: Jong-Bang Eun, Department of Food Science and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

Tel: 82-62-530-0255

Fax: 82-62-530-2149

E-mail: paorijj@naver.com

Received January 28, 2011; revised March 8, 2011;

accepted May 16, 2011

켜주는 유기산, acetylcholine이 함유되어 있다(8).

한편, 감귤류의 일종인 유자(*Citrus junos* SIEB ex TANAKA)는 분류학상으로 운향과(芸香科), 감귤속(柑橘屬), 후생감귤아속(後生柑橘亞屬)의 장귤과 밀감류와의 자연교잡종 과목이다. 유자와목은 기후 변화에 민감하여 연평균 기온이 13-15°C, 연평균 일교차가 15°C 내외, 일조량은 연간 2,400시간 이상 및 연평균 강수량은 1,500 mm 이상인 곳으로 재배지역이 제한된다(9). 또 내한성이 약해 국내에서는 전라남도 고흥, 완도, 장흥, 진도와 경상남도 거제, 남해, 통영 등지에서 재배되고 있다(9). 유자는 신맛과 향기가 강하여 당절입한 유자청 등의 음료로 많이 이용되어 왔고, 주로 과육만 이용하는 다른 감귤류와는 달리 과육과 과피를 모두 이용하는 과일이므로 과피 부분에 많이 함유되어 있는 유효성분을 귤이나 오렌지 같은 과일보다 용이하게 섭취할 수 있는 장점을 가지고 있다(10). 유자는 유기산과 비타민 A와 C의 함량이 풍부하고 항산화능, 항암효과가 있다고 알려져 있으며, 유자의 껍질에 다량 존재하는 정유성분인 limonene은 항균 작용을 갖고 있다(11,12). 유자를 포함하는 감귤류의 과피에 많이 함유되어 있는 flavonoid류의 하나인 naringin은 인체에 독성이 없으면서 다양한 미생물에 항균성을 보이는 천연 항균제로 알려져 있으며, 항산화 효과와 항염증 효과, 항고혈압 효과, 혈중지질저하 효과 등 다양한 생리 기능성을 가진다(13). 또, hesperidin은 naringin과 마찬가지로 감귤류의 과피에 다량 함유되어 있고, 혈압강화작용, 항알러지작용, LDL을 감소시켜 혈중 콜레스테롤 수치 개선 작용, 발암 억제 작용 등의 생리활성 물질이다(14). 유자는 수확기가 11월에서 12월로 한정되어 있고, 저장성이 좋지 않아 대부분이 수확 즉시, 생과나 당 절입 형태인 유자차의 원료로 사용되고 있다(11). 그러나 최근 유자 생산량이 해마다 증가되고, 유자의 건강 기능성에 관한 연구 결과, 그 기능성이 밝혀지면서 유자 소비를 활성화하기 위한 기술 및 상품이 개발되고 있다. 일반적으로 유자는 설탕을 첨가하여 만든 유자청이나 액으로 사용되고, 이를 직접 음용하는 방식이다. 그러나 이 경우에는 과다하게 설탕을 섭취하게 되고 휴대가 어렵다. 또 생활패턴의 서구화로 인한 성인병 발병률의 증가로 점차 기호식품에 대한 소비자의 인식이 바뀌기 시작함에 따라 성인병과 만성질환 예방을 위해 꾸준히 섭취할 수 있는 기능성 식품을 개발하고 확대하는 것 또한 중요하게 대두되고 있다(15). 따라서, 최근 유자의 과잉생산으로 인한 가격하락 문제로 생산량 조정제와 검사제도의 도입 등 수입자유화에 대응하는 방안을 모색 중에 있으나, 유자를 이용한 다양한 가공제품 생산에 대한 연구는 활발히 진행되고 있지 않고 있다(16).

본 연구에서는 해마다 생산량이 증가하는 유자의 소비를 촉진하고, 유자의 이용 방안 중의 하나를 제시하며, 소비자의 요구조건에 부합하는 새로운 식품으로서 유자즙을 첨가한 유자막걸리의 개발 가능성을 검토하고 발효기간 중의 이화학적 특성 변화에 대해서도 알아보았다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 막걸리 제조용 원료로 백미는 주청 품종으로 경기도 팽성농협에서 구입하여 사용하였다. 유자(*Citrus junos*)는 전남 고흥군에서 2009년 10-11월에 수확한 것을 구입하여 -20°C에서 냉동 보관하여 사용하였다. 효모는 송천효모개발연구소(Cheongyang, Korea)에서 구입하였고, 백국균(*Aspergillus kawachii*)은 수원발효식품연구소(Hwaseong, Korea)에서 구입한 것을 냉장

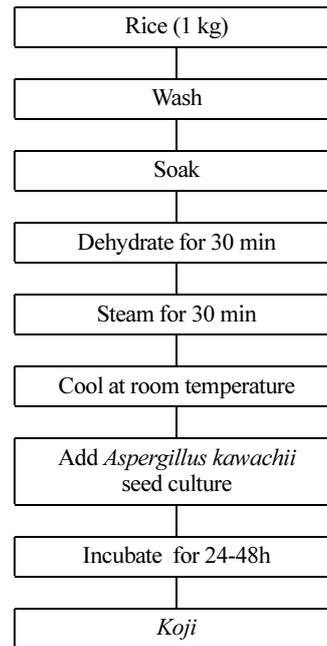


Fig. 1. A flow diagram for koji preparation.

(4°C) 보관하여 사용하였다. 막걸리 제조를 위해 사용된 유자즙은 에덴식품 영농조합(Goheung, Korea)에서 2008년 10-11월에 수확한 유자를 착즙기로 압착한 후 -10°C 정도의 냉동고에서 보관된 주스 형태의 유자원액(4.8°Bx)을 구입하여 사용하였다.

입국제조

멥쌀 1 kg을 세척하여 24±2°C에서 2시간 동안 물에 침지 시킨 후 물을 빼고 찜통에서 100°C로 끓는 물의 수증기로 30분간 증자하고 25-30°C로 방냉하였다. 방냉한 쌀에 백국균(*Aspergillus kawachii*) 3 g을 섞어 23-35°C에서 48시간 동안 배양하여 제조하였다.

유자즙을 첨가한 막걸리 제조

막걸리의 술덧은 멥쌀로 만든 입국으로 술덧을 담금하였다. 담금 원료의 사용 비율은 입국 1 kg, 효모 3 g, 물 1.3 L를 발효용기에 넣어 잘 혼합한 후, 품온을 20±3°C로 유지시키며 5일 동안 발효시켰다. 그 후, 발효된 술덧에 쌀 1.5 kg을 세척하여 24±2°C에서 2시간 동안 물에 침지 시킨 다음, 물을 빼고 찜통에 30분간 증자하여 25-30°C로 방냉한 고두밥과 누룩, 물(1.8 L), 유자즙(덧술 시 쌀 첨가량의 3, 6, 9%)을 각각 가한 후 술덧과 마찬가지로 품온을 20±3°C로 유지시키며 7일 동안 발효한 후, 40 mesh의 체에 걸러 술지게미를 제거하여 최종적으로 유자즙을 첨가한 막걸리를 얻었다.

시료 채취

유자막걸리의 발효과정 중 이화학적 특성을 조사하기 위한 시료 채취는 다음과 같이 실시하였다. 발효과정 중 발효액을 40 mesh의 체로 불용물질을 제거한 다음 얻어진 여액으로 알코올 함량, 총당을 측정하였고, 여액을 3,000 rpm으로 30분간 원심분리기(UNION 32R PLUS, HANIL, Gangneung, Korea)를 이용, 원심분리 한 후 상등액을 취하여 pH와 총산, 아미노산 함량을 측정하였다.

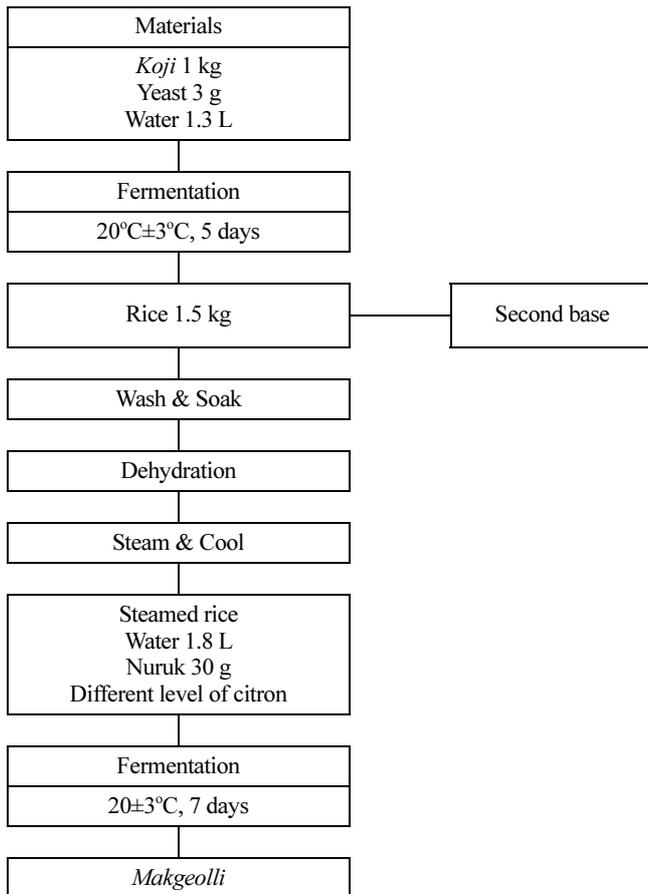


Fig. 2. A flow diagram for makgeolli preparation.

pH, 산도, 아미노산 함량 측정

pH는 원심분리한 시료의 상층액을 pH meter(VWR Scientific, West Chester, PA, USA)를 이용해서 측정하였다. 총산함량은 국세청의 주류분석규정(17)을 약간 변형하여 행하였다. 원심분리한 시료의 상층액 10 mL를 취하여 0.1 N 수산화나트륨 용액으로 pH 8.3이 될 때까지 중화 적정한 후 호박산 함량(%)으로 나타내었다. 아미노산 함량은 국세청의 주류분석규정(17)에 따라 시료를 원심분리한 후 그 상층액 10 mL를 취하여 페놀프탈렌지시약 3방울을 가하고 0.1 N 수산화나트륨 용액으로 pH 8.3이 될 때까지 중화한 후 여기에 중성포르말린용액 5 mL를 가하여 유리된 산을 0.1 N 수산화나트륨 용액으로 pH 8.3이 될 때까지 적정하였다. 그 적정량을 a라고 하고 다음식에 의하여 아미노산을 글라이신으로 환산하였다.

$$\text{아미노산 함량(g/100 mL)} = a \times f \times 0.0075 \times 10$$

총당 함량 측정

막걸리 증의 총당 함량은 phenol-sulfuric acid법(18)으로 측정하였다. 발효액을 40 mesh의 체로 불용물질을 제거한 다음, 얻어진 여액 0.5 mL에 5% phenol용액 0.5 mL, 황산 2.5 mL를 가하여 잘 섞어준 후, 20분간 실온에 방치하였다. 그 후 (주)메카시스의 UV Spectrophotometer(Optizen 2120UV, Daejeon, Korea)를 이용해서 490 nm에서 흡광도를 측정하고 0, 50, 100, 150, 200 ppm 농도의 glucose solution(Daejung Co., Siheung, Korea)을 사용해 표준 곡선을 작성하여 산출하였다.

Table 1. HPLC conditions for analysis of hesperidin and naringin in makgeolli added with citron (*Citrus junos* SIEB ex TANAKA)

A) Operation conditions

Item	Condition
Instrument	JASCO PU-980 intelligent HPLC Pump
Detector	JASCO UV-975 intelligent UV/VIS Detector
Wave length	280 nm
Column	Synergi 4 μ Fusion-RP80 column (4.6 \times 250 mm, 4 μ m, Phenomenex, USA)
Mobile phase	Solvent A: Water Solvent B: Acetonitrile
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	20 μ L
Oven temperature	Room temperature

B) Mobile phase

Time (min)	Solvent A (%)	Solvent B (%)
0-10	80	20
10-14	63	37
14-25	63	37
25-30	80	20

알코올 함량 측정

알코올 함량 측정은 국세청의 주류분석규정(17)에 따라 행하였다. 15°C에서 검정한 100 mL 메스플라스크의 눈금까지 막걸리를 취하고 이것을 약 300-500 mL 플라스크에 옮긴 다음, 이 메스플라스크를 약 15 mL의 물로 2회 씻은 액을 플라스크에 합치고 냉각기에 연결한 후, 메스플라스크를 받는 용기로 하여 증류하였다. 유액이 70 mL(소요시간은 약 20분 내외)가 되면 증류를 중지하고, 물을 가하여 15°C에서 메스플라스크의 눈금까지 채운 다음, 잘 흔들어 실린더에 옮긴 후, 주정계를 사용하여 값을 읽고, 온도측정을 한 후 Gay-Lussak의 주정환산표로 주정분을 결정하였다(19).

Hesperidin, naringin 함량 측정

유자를 이용하여 제조한 막걸리의 발효기간 중 hesperidin 함량의 변화는 HPLC를 이용하여 분석하였다(Table 1). Synergi 4 μ Fusion-RP80 column(Phenomenex, 4.6 \times 250 mm, 4 μ m)이 장착된 HPLC(Jasco, Tokyo, Japan)를 사용하였으며, 이동상은 water와 100% acetonitrile을 80:20(v/v)의 비율로 10분간 유지한 후, 14분까지는 63:37의 비율이 되도록 liner gradient system으로 용출한 다음, 14분에서 25분 동안은 water와 acetonitrile을 63:37의 비율로 일정하게 유지시켜 용출시켰다. 그 후 5분 동안 다시 80:20의 비율이 되도록 용출시켰다. 유속은 분당 1 mL, 검출기(UV/VIS detector)의 파장은 280 nm, 컬럼은 실온(18°C)으로 유지되었다(20). 각 성분들의 정성분석은 Naringin(Sigma Co., St. Louis, MO, USA), Hesperidin(TCI Co., Tokyo, Japan)을 표준물질의 retention time(t_R)과 비교하여 동정하였으며, 정량은 각각 0, 50, 100, 150, 200 ppm으로 메탄올에 용해하여 제조한 표준물질로 검량선을 작성하여 행하였다. 분석에 사용한 모든 시료는 Whatman(Maidstone, UK)사의 0.45 μ m의 나일론 필터(PURADISC NYL 25 FILTER)로 여과하여 준비하였다(21).

관능검사

유자즙을 첨가하여 제조한 막걸리의 관능검사는 전남대학교 식품공학과 대학생, 대학원생 50명을 패널로 선정하여 발효 후 여과하여 시중에 판매하는 막걸리와 같이 알코올 함량을 6%로 보정한 다음, 감미료를 첨가한 막걸리의 외관, 향, 신맛, 단맛, 쓴맛, 종합적 기호도에 대해 7점 평점법으로 평가하여 최고로 좋다 7, 가장 싫다 1의 점수로 표시하였다.

품온

유자즙을 첨가하여 제조한 막걸리의 술덧은 20°C로 유지되는 배양기에서 발효되었으며, 밀술 제조 후 발효 5일 동안은 배양기의 온도를 20°C로 설정하였고 덧술 제조 후 최종 발효인 12일째까지는 배양기의 온도를 18°C로 설정하여 막걸리 제조 중 술덧의 품온이 20±3°C에서 유지 되도록 하였다.

통계분석

모든 값은 SPSS Version 18.0 package program을 이용하여 각 시험구의 평균과 표준편차를 산출하고 Duncan법을 이용하여 각 시험구간의 유의차를 5%($p < 0.05$) 유의수준에서 검증하였다.

결과 및 고찰

발효기간 중 pH 변화

술덧 발효 중 pH를 1일 간격으로 총 12일 동안 측정한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 담금 직후에는 2.73-2.88의 값을 나타내고 그 후부터 모든 실험구가 3일째까지 점차 증가하다 감소하는 경향을 보였다. 덧술 직후인 6일째에 대조군 2.91, 유자즙 3% 첨가군 2.84, 6% 첨가군 2.83, 9% 첨가군 2.79로 모든 실험구가 최저치를 나타냈고 이후 소폭 증가하였다. 발효 7일째부터 발효 마지막 날인 12일째까지는 큰 증가 없이 거의 일정한 수준의 pH를 나타내었고 최종 pH는 3.16-3.54로 발효 마지막 날인 12일째에 가장 높은 값을 나타냈다. 최종 pH는 대조군에 비해 유자즙의 첨가량이 많을수록 낮은 경향을 나타냈으나 유자즙 3% 첨가군의 경우 대조군과 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 막걸리의 pH는 발효과정 중 생성되는 산성 물질에 의해 영향을 받는다. 이는 탁주의 성분변화를 알 수 있는 요인이고 알코올 생성과정에서 복합적으로 생성되어 탁주의 발효진행 상황도 짐작할 수 있는 중요한 지표성분이다(6,7). 담금 직후부터 발효 3일째까지 pH가 증가하다 6일째까지 감소하는 이유는 발효 기간이 경과함에 따라 원료나 술덧에 생육하는 미생물이 작용하여 유기산의 생성량이 점차 증가되어 담금 직후보다 pH가 저하된 것으로 보인다(1). 쌀입국으로 담근 막걸리는 누룩을 이용해서 담근 누룩에 비해 담금 초기 술덧의 pH가 낮고 총산함량이 높는데 이것은 쌀입국 제조 시 집중하는 *A. kawachii*가 생산한 구연산 때문이다(22). 또한 백미와 같은 도정미는 산성을 띠고 현미, 보리, 울무, 조 등과 같은 통곡물의 경우는 중성을 띠므로 백미로 이루어져 있는 입국을 사용한 막걸리의 경우 누룩을 사용한 막걸리 보다 담금 초기의 pH는 더 낮은 것으로 예상된다. 밀술 발효 5일 후 고두밥과 물 유자즙을 첨가하는 6일째에 막걸리의 pH는 2.79-2.91로 샘플들 간의 유의적 차이는 나타나지 않으나 발효기간 중 가장 낮은 pH를 보였다. 이후 서서히 증가하다 8일째부터는 거의 일정한 pH를 유지하고 발효 마지막 날인 12일째에 대조군 3.54, 유자즙 3% 첨가군 3.36, 유자즙 6% 첨가군 3.20, 유자즙 9% 첨가군 3.16으로 나타났다. 대조군에 비해 유자즙을 첨가한 실험군의 pH가 더 낮았고 이는 실험군 중에서도 유자즙의 첨가량이 늘

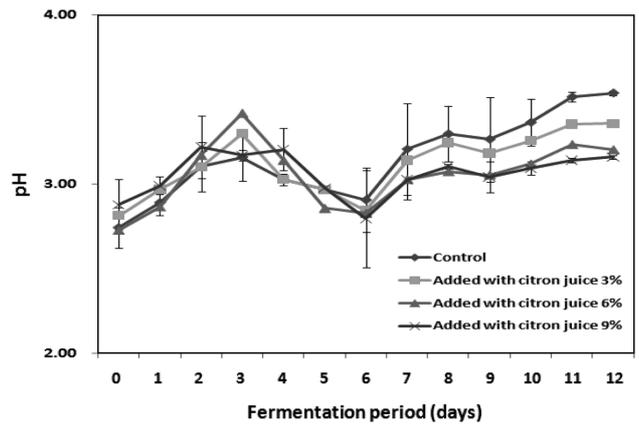


Fig. 3. Changes in pH of makgeolli added with different level of citron juice during fermentation period.

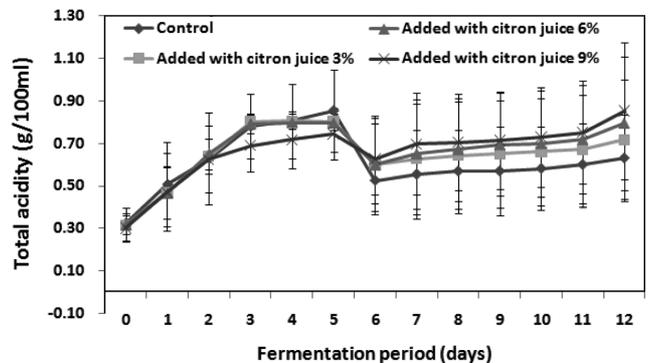


Fig. 4. Changes in total acidity of makgeolli added with different level of citron juice during fermentation period.

어날수록 pH가 더 낮아지는 경향을 보였다. 발효 후기에 pH가 증가하는 이유는 발효가 진행되면서 생성된 유기산과 알코올이 반응하여 ester등과 같은 향미성분 형성 등에 이용되므로 pH가 증가된 것으로 보인다(23,24).

발효기간 중 총산 변화

총산 함량은 탁주의 풍미와 보존성에 영향을 주는 중요한 성분 중의 하나이다(25,26). Fig. 4는 유자즙을 첨가하여 발효한 막걸리의 총산 함량을 나타낸 그림으로 총산 함량은 12일간의 발효기간 동안 1일 간격으로 측정하여 나타내었다. 총산 함량은 담금 직후에 0.30-0.32 g/100 mL로 각 샘플들 간에 유의적 차이는 없었으며, 비교적 낮은 함량을 보이다가 발효 5일까지 꾸준히 증가하는 경향을 보였다. 덧술 시 첨가되는 고두밥, 물 등에 의해서 희석되어 발효 6일째 급격히 저하되어 대조군 0.53 g/100 mL, 유자즙 3%첨가군 0.60 g/100 mL, 유자즙 6%첨가군 0.60 g/100 mL, 유자즙 9%첨가군 0.63 g/100 mL의 함량을 보였다. 발효 7일째까지 총산함량이 증가하고 11일째까지 완만한 수준을 유지하다 11일 이후로 소폭 증가하여 최종 12일째는 대조군 0.63 g/100 mL, 유자즙 3%첨가군 0.72 g/100 mL, 유자즙 6%첨가군 0.80 g/100 mL, 유자즙 9%첨가군 0.85 g/100 mL로 나타났다. 막걸리 제조 시 총산함량은 담금 직후에는 원료 중의 유기산이 주로 관여하지만 발효가 점차 진행되면서 젖산이나 효모의 발효로 생성되는 유기산의 영향으로 인해 총산 함량이 점차 증가하게 된다(24). 이렇게 생성된 유기산이 생성된 알코올 등과 반응하여 ester와 같은

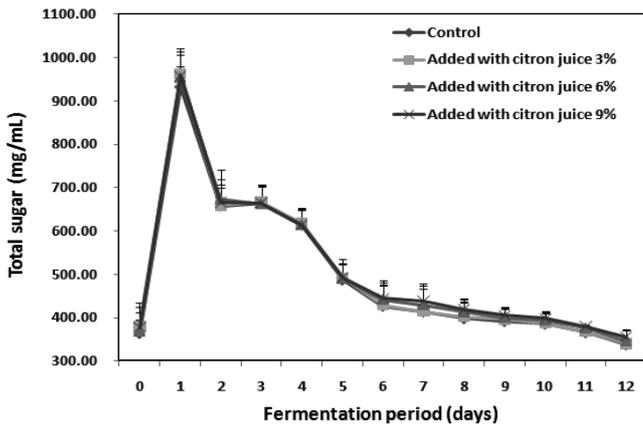


Fig. 5. Changes in total sugar contents of *makgeolli* added with different level of citron juice during fermentation period.

향미성분의 형성 등에 이용되므로 후기에는 감소된다고 보고되어 있다(24). 그러나 본 실험에서 그러한 결과가 관찰되지 않은 것은 발효기간이 다른 연구에 비해 2일 정도 짧았고 첨가된 유자즙에 함유되어 있는 항균작용을 하는 naringin, hesperidin 등과 같은 플라보노이드의 영향으로 인해 술덧의 발효가 저해되었기 때문이라고 생각된다. 총산 함량이 증가함에도 불구하고 pH가 증가하는 이유는 술덧의 미생물과 효모의 발효작용으로 단백질과 유기산 등이 분해되어 생성된 아미노산이 증가되어 완충작용을 함으로써 pH가 낮아지지 않은 것으로 생각된다(23,27).

발효기간 중 총당 변화

유자즙을 첨가하여 제조한 막걸리 술덧의 발효과정 중 총당 함량의 변화는 Fig. 5와 같았다. 술덧 담금 직후 총당 함량은 대조구 364.28 mg%, 유자즙 3%첨가구 381.47 mg%, 6%첨가구 368.69 mg%, 9%첨가구 377.89 mg%로 나타났으며 각 샘플간의 유의차는 없었다. 이후 발효 1일째에 대조구 932.37 mg%, 유자즙 3%첨가구 961.89 mg%, 6%첨가구 953.79 mg%, 9%첨가구 958.39 mg%로 최고 함량을 보였고 발효 2일째까지 급격하게 감소했다가 최종 발효일인 12일까지 계속해서 감소했다. 최종 발효일에 총당 함량은 대조구 338 mg%, 유자즙 3%첨가구 340 mg%, 6%첨가구 346 mg%, 9%첨가구 356 mg%로 나타났으며 샘플들 간의 유의차는 없었다. 당은 환원당과 비환원당으로 나눌 수 있으며 이를 합하여 총당이라고 한다(28). 발효기간 중의 당도 측정결과는 첨가된 당이 효모에 의하여 이용되나, 당의 이용 속도에 차이가 있음을 보여준다(29). 총당 함량이 발효 1일까지 증가하다 2일에 급격히 감소하는 것은 팽화미분 첨가에 따른 탁주의 양조 중 pH, 산도, 색도, 환원당, 총당, 알코올 그리고 관능 성질 변화에 대한 연구에서의 보고와 일치하였다(26). 본 연구결과 술덧의 알코올 함량이 가장 급격하게 증가하는 발효 2일째에 총당 함량이 급격하게 감소함을 알 수 있었다. 또한 당화 *amylase* 작용으로 원료의 전분질은 당분으로 분해되고 동시에 효모의 영양원이거나 발효기질로 이용되므로 발효 후기의 총당 함량이 감소했다는 선행 연구 결과와 일치하였다(23).

발효기간 중 알코올 변화

알코올 농도는 탁주의 주질을 결정하는데 중요한 요소 중 하나이다. 알코올 발효는 당분을 에탄올과 CO₂로 분해한 것으로 담금 후 기포 발생의 이유로 알코올을 발효가 진행되고 있음을 알 수

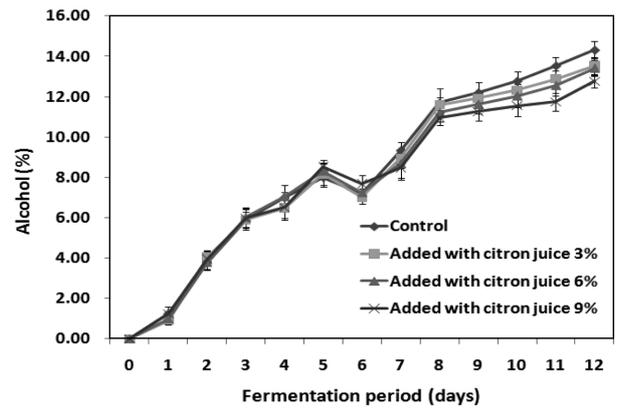


Fig. 6. Changes in alcohol contents of *makgeolli* added with different level of citron juice during fermentation period.

있다(25,26). 3, 6, 9%의 유자즙을 각각 첨가하여 제조한 막걸리의 발효기간 중 알코올 함량 변화는 Fig. 6에 나타내었다. 술덧 담금 직후에는 모든 집단에서 0%로 나타났고 담금 후 하루가 지난 뒤부터 0.92-1.24%의 함량을 보였다. 발효 5일째까지 알코올 함량은 모든 실험군에서 급속한 증가를 보여 8.00-8.52%의 함량을 보였으며 통계적 유의차는 없었다. 담금 6일째는 덧술 시 첨가되는 고두밥, 물 등으로 인해서 희석되어 6.48-7.06% 사이의 알코올 함량을 보였다. 덧술 후 6일부터 담금 8일째까지 급격히 증가하다 9일째부터 최종 담금일인 12일째까지는 완만한 상승을 보였다. 최종 알코올 함량은 대조구 14.32%, 유자즙 3%첨가구 13.54%, 유자즙 6%첨가구 13.42%, 유자즙 9%첨가구 12.76%로 대조군과 유자즙이 첨가된 막걸리의 최종 알코올 함량은 유자즙이 첨가된 막걸리에서 유의적으로 낮게 나타났다. 또한 유자즙 3%첨가구와 6%첨가구는 유의적인 차이가 없었으나 9%첨가구는 3, 6%첨가구에 비해 유의적으로 낮은 함량을 보였다. 대조구에 비해서 유자즙을 첨가한 실험군의 알코올 함량이 낮은 이유는 유자즙에 함유된 naringin과 같은 폴리페놀류의 항균활성으로 발효가 억제되었기 때문으로 보인다(28,30-32). 이와 비슷한 유자과즙을 이용한 식초제조에 대한 연구에서는 유자과즙의 농도가 높을수록 완만한 초산발효가 이루어지지 않았고, 잔류 알코올 함량이 적은 것을 알 수 있었다(33). 또, 유자 요구르트의 항산화능과 품질특성에 관한 연구에서 유자 추출물을 넣어 제조한 요구르트의 생균수를 측정할 결과 저장기간 중 젖산균의 수가 미미하게 감소함을 알 수 있었고, 이는 유자 추출물 성분 중 플라보노이드 함량이 많아 유산균의 생육을 억제하기 때문으로 보인다(12). 특히 플라보노이드류는 박테리아와 곰팡이, 그람양성균 등 여러 균에 다양한 항균활성을 나타내므로 막걸리의 발효 또한 억제할 수 있을 것으로 예상된다(31).

발효기간 중 아미노산 변화

아미노산은 술의 영양적 가치뿐 아니라 술의 향, 맛, 외양에 기여한다(34). 아미노산은 술에 담백한 맛을 부여하는 성분으로 지나치게 많이 생성될 때는 느끼한 맛을 내며 주질을 하락시킨다(28). 유자즙을 첨가하여 발효시킨 막걸리의 발효기간 중 아미노산의 변화는 Fig. 7에 나타내었다. 담금 직후의 아미노산 함량은 0.05-0.06 g/100 mL의 수준을 보였고 이는 담금 직후에 첨가한 효모에 기인한 것으로 보인다. 이후 1일째까지 급격하게 증가하여 0.14-0.17 g/100 mL의 함량을 보이다 일정한 함량을 유지하고, 담금 5일째가 지난 후 덧술 시 첨가한 고두밥, 물 등에 의해 희석

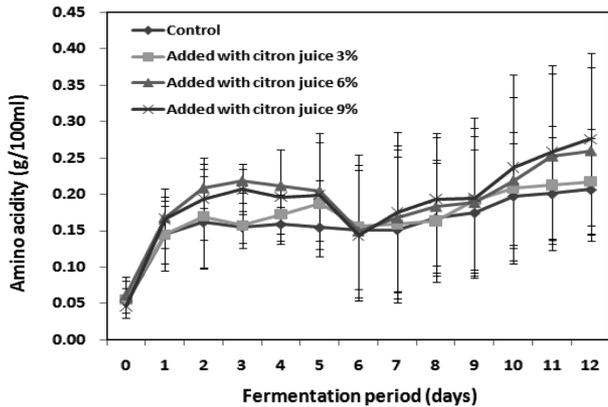


Fig. 7. Changes in amino acidity of *makgeolli* added with different level of citron juice during fermentation period.

되어 0.14-0.16 g/100 mL의 수준을 보이다 서서히 증가하여 최종 담금일에 대조구 0.21 g/100 mL, 유자즙 3% 첨가구 0.22 g/100 mL, 유자즙 6%첨가구 0.26 g/100 mL, 유자즙 9%첨가구 0.28 g/100 mL의 값을 보였고 샘플간 유의차는 없었다. Kim(27)은 아미노산은 술에 담백한 맛을 부여하는 성분이나 지나치게 많은 양이 생성될 때에는 술의 술덧이 노주화된 것처럼 느끼는 맛을 부여해 주질을 하락시킨다고 하였다. 또한, 술덧의 적정 아미노산 함량을 1.5 g/100 mL 이하라고 제시하였는데, 본 연구에서는 술덧 중 아미노산 함량이 1.5 g/100 mL 이하로 나타나 술맛을 상승시키는 효과 범위였다(27,28). 그러나 전통주의 경우 그 맛이 전통주 중에 함유되어 있는 아미노산 한가지에 달려있다고 볼 수 없으며, 현재 국내에서 통용되는 주류분석규정은 일본의 주류분석규정을 참조한 것으로 좀 더 우리 전통주의 특성에 맞는 새로운 주류분석규정의 확립이 필요하다고 생각된다.

발효기간 중 hesperidin 변화

Fig. 8은 유자즙을 첨가하여 제조한 막걸리의 발효기간 중 hesperidin 함량을 덧술 후 1일 간격으로 측정하여 나타내었다. 덧술 제조 시 유자즙을 첨가한 후 측정된 hesperidin 함량은 유자즙 3%첨가구 2.54 mg/100 mL로 나타났고 유자즙 6%첨가구 4.16 mg/100 mL 유자즙 9%첨가구 6.77 mg/100 mL로 유자즙의 첨가량이 증가할수록 hesperidin의 함량도 비례적으로 증가하는 것을 보였다. 막걸리의 hesperidin 함량은 모든 실험군에서 최종발효가 끝날 때까지 감소하다 거의 일정하게 유지되는 경향을 보였다. 최종 hesperidin 함량은 유자즙 3%첨가구 1.12 mg/100 mL, 유자즙 6%첨가구 2.08 mg/100 mL, 유자즙 9%첨가구 2.89 mg/100 mL로 유자즙 첨가량이 늘어날수록 hesperidin 함량도 늘어나는 경향을 보였다. 선행 연구에 의하면 유자 과육의 hesperidin 함량은 6.53 mg/100 g이고 과피에는 38.90 mg/100 g이 함유되어 있다고 한다(35). 그러나 본 연구 결과에는 이보다 적은 양이 측정되었는데, 그 이유는 hesperidin은 물이나 에탄올에 쉽게 용해되지 않는 성질을 가진 플라보노이드로 이미 5일간의 1차 발효 결과 술덧에 물과 에탄올 함량이 많아 그 후에 첨가된 유자즙에서의 hesperidin 용출량은 다소 적었을 것으로 보여진다. 손바닥 선인장 열매를 이용한 전통주 개발에 관한 연구에서 손바닥 선인장을 이용하여 제조한 침출주의 침출기간 동안 폴리페놀 함량의 변화를 측정하였다(36). 주정함량과 선인장 열매 함량별로 침출주의 폴리페놀 함량은 조금의 차이는 있었으나 대체로 감소하는 경향을 나타내었는데 주정의 알코올 농도가 낮을수록 높은 폴리페

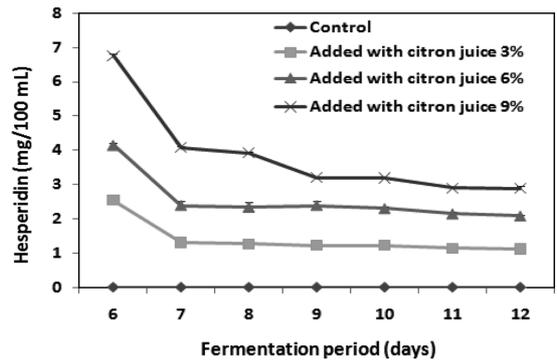


Fig. 8. Changes in hesperidin contents of *makgeolli* added with different level of citron juice during fermentation period.

놀 함량을 나타낸 것으로 보아 이는 에탄올 함량과도 관계가 있어 보인다(36). Hyon 등(37)은 당유자(*Citrus grandis* Osbeck) 과피 발효물의 플라보노이드 성분 변화 및 항산화 활성에 관한 연구에서 당유자 과피를 식품미생물인 효모를 이용하여 발효 후 80% 에탄올로 추출하여 발효 전과 후의 플라보노이드 함량 및 성분 변화를 분석하였다. 그 결과 당유자 과피에 함유된 플라보노이드가 효모의 발효과정을 통하여 일부의 플라보노이드가 감소하여 다른 형태의 새로운 화합물로 전환된다는 것을 확인하였다. hesperidin은 감귤류의 과피에 다량 함유되어 있고, 혈압강화작용, 항알리지작용, LDL을 감소시켜 혈중 콜레스테롤 수치 개선 작용, 발암 억제 작용 등의 생리활성 물질이다(14). 따라서 막걸리에 유자즙을 첨가함으로써 생리활성 물질인 hesperidin의 섭취가 가능할 것으로 예상된다. 막걸리의 발효과정 중 hesperidin의 감소 원인과 발효 결과 생성되는 새로운 화합물에 대해서는 차후 추가적인 연구가 필요할 것으로 예상된다.

발효기간 중 naringin 변화

유자즙을 첨가하여 제조한 막걸리의 naringin 함량은 Fig. 9에 나타내었다. 막걸리의 naringin 함량은 덧술 제조 후 1일째에 유자즙 3%첨가구 1.44 mg/100 mL로 나타났고 유자즙 6%첨가구는 1.72 mg/100 mL, 유자즙 9%첨가구 2.34 mg/100 mL로 각각 나타났다. 유자즙을 첨가한 막걸리의 naringin 함량은 hesperidin과 마찬가지로 덧술 후 술덧 발효 기간 동안 점차 감소하다 일정하게 유지되는 경향을 보였다. 술덧 발효 마지막 날에 유자즙 3%첨가구 0.73 mg/100 mL로 나타났고 유자즙 6%첨가구는 1.04 mg/100 mL, 유자즙 9%첨가구 1.58 mg/100 mL로 나타났다. 감귤류의 과피에 많이 함유되어 있는 naringin은 인체에 독성이 없으면서 다양한 미생물에 항균성을 보이는 천연 항균제로 알려져 있으며, 항산화 효과와 항염증 효과, 항고혈압 효과, 혈중지질저하 효과 등 hesperidin과 비슷하며, 다양한 생리 기능성을 가진다(13). 당유자 과피 발효물의 플라보노이드 성분 변화 및 항산화 활성에 관한 연구에서 당유자 과피를 식품미생물인 효모를 이용하여 발효 후 80% 에탄올로 추출하여 발효 전과 후의 플라보노이드 함량 및 성분 변화를 분석하였다. 그 결과 당유자 과피에 함유된 플라보노이드가 효모의 발효과정을 통하여 일부의 플라보노이드가 감소하여 다른 형태의 새로운 화합물로 전환된다는 것을 확인하였다(37). 따라서 본 연구에서 naringin 함량이 감소한 것은 술덧 발효를 위해 첨가하는 효모의 발효과정 때문인 것으로 보여진다. 발효 후기에는 naringin 함량이 일정하게 유지되었는데, 이는 총당함량의 저하로 효모의 영양원이 감소하여 발효과정이

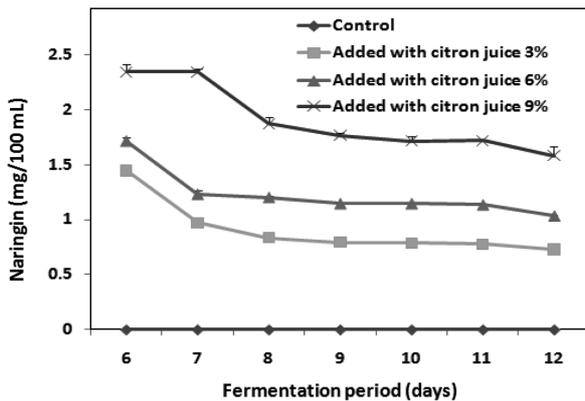


Fig. 9. Changes in naringin contents of *makgeolli* added with different level of citron juice during fermentation period.

Table 2. Sensory evaluation of *makgeolli* added with different level of citron juice

	Control	Citron juice 3%	Citron juice 6%	Citron juice 9%
Appearance	5.06±1.34 ^(c1)	5.50±0.89 ^b	5.88±0.72 ^a	5.80±0.81 ^a
Flavor	4.63±1.09 ^c	5.19±1.47 ^b	5.75±1.00 ^a	5.89±1.53 ^a
Sourness	4.03±0.89 ^b	4.38±1.78 ^a	4.06±1.57 ^b	4.17±1.84 ^b
Sweetness	4.89±1.45 ^a	4.56±1.55 ^b	4.44±1.46 ^b	4.37±1.37 ^b
Bitterness	3.98±1.54 ^c	4.35±1.37 ^b	4.48±1.07 ^b	4.97±1.64 ^a
Overall acceptance	4.96±1.13 ^c	5.25±1.29 ^b	5.78±1.36 ^a	5.09±1.27 ^{bc}

¹⁾Means±SD (n=3).

첨가 중단되기 때문인 것으로 보여진다. 또한 naringin이 가지고 있는 항산화효과로 인해서 함량이 줄어드는 것이라고 추정하고 있으나 이들에 대한 정확한 원인은 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

유자즙을 첨가하여 제조한 막걸리의 관능검사 결과

유자즙을 첨가하여 제조한 막걸리의 관능검사 결과는 Table 2에 나타내었다. 관능검사는 발효가 끝난 막걸리를 외관, 향, 신맛, 단맛, 쓴맛, 전체적 기호도에 대한 조사 결과로 나타내었다. 외관에 대한 기호도는 유자즙 6%, 9%첨가구가 대조구와 유자즙 3%첨가구에 비해 더 높은 것으로 나타났다. 향에 대한 기호도는 유자즙을 첨가할수록 더 높아지는 경향을 보였으며, 유자즙 6%첨가구와 유자즙 9%첨가구 간의 유의차는 없었다. 신맛은 유자즙 3%첨가구에서 가장 높은 기호도를 보였으며, 각 샘플들간에 뚜렷한 경향성을 보이지 않았다. 단맛은 대조구와 실험구의 차이는 있었으나, 실험군 간에는 뚜렷한 경향성을 나타내지 않았다. 또한 대조군이 유자즙 첨가군에 비해서 단맛에 대한 기호도가 상대적으로 높았다. 쓴맛은 대조군이 가장 낮았고 유자즙 9%첨가구가 가장 높았으며, 유자즙 3%첨가구, 6%첨가구 사이에 유의차가 없었다. 신맛, 쓴맛, 단맛의 기호도에 대한 경향성이 뚜렷하지 않은 것은 첨가된 유자즙의 양이 적었기 때문으로 생각된다. 전체적 기호도는 유자즙 6%첨가구가 가장 높았고 유자즙 3%첨가구, 9%첨가구 순으로 높았으며, 유자즙을 첨가한 막걸리가 대조군에 비해서 전체적 기호도가 더 높아 유자즙의 첨가가 막걸리의 기호성을 높일 수 있다고 보여진다.

요 약

유자즙을 첨가하여 제조한 막걸리의 적절한 유자즙 첨가량을 확정하기 위하여 유자즙의 첨가량을 3, 6, 9%로 하여 막걸리를 제조하여 발효 중 이화학적 특성과 관능적 특성을 조사하였다. 그 결과 제조된 막걸리의 이화학적 특성은 몇몇 결과를 제외하고는 각 실험구들 간에 뚜렷한 유의차를 보이지 않았다. 그 중, 유자즙 6%를 첨가하여 제조한 막걸리의 경우 이화학적 특성은 다른 실험구들과 거의 유사한 특징을 보이며, 관능적 특성이 가장 우수하므로 유자즙을 6% 첨가한 막걸리의 제조가 가장 적합하다고 판단되었다. 연구를 통해 유자에 함유되어 있는 hesperidin, naringin과 같은 생리활성 물질의 섭취가 유자즙을 첨가하여 제조한 막걸리를 통해서 가능하다고 보여지며, 유자의 활용 방안 중 한 가지 대안을 제시했다고 생각된다.

문 헌

- Park CS, Lee TS. Quality characteristics of *takju* prepared by wheat flour *nuruks*. Korean J. Food Sci. Technol. 34: 296-302 (2002)
- Lee SR. Korean Fermented Foods. Ewha Womans University Press, Seoul, Korea. p. 9 (1986)
- Kim CJ, Kim KC, Kim DY, Oh MJ, Lee SK, Lee SO, Chung ST, Chung JH. Fermentation Engineering. Sun Jin Moon Wha Sa, Seoul, Korea. pp. 79-103 (1990)
- Seo MY, Lee JK, Ahn BH, Cha SK. The changes of microflora during the fermentation of *takju* and *yakju*. Korean J. Food Sci. Technol. 37: 61-66 (2005)
- Lee JW, Jung JJ, Choi EJ, Kang ST. Changes in quality of UV sterilized *takju* during storage by Honeycomb Type-UV sterilizer. Korean J. Food Sci. Technol. 41: 652-656 (2009)
- Kim AR, Lee SY, Kim KBWR, Song EJ, Kim JH, Kim MJ, Ji KW, Ahn IS, Ahn DH. Effect of *Glycyrrhiza uralensis* on shelf-life and quality of *takju*. Korean J. Food Sci. Technol. 40: 194-200 (2008)
- Quantities of production, shipment(Domestic, Export). Available from: <http://kosis.kr>. Accessed Mar. 3, 2011.
- Jeong JW, Park KJ, Kim MH, Kim DS. Quality characteristics of *takju* fermentation by addition of chestnut peel powder. Korean J. Food Preserv. 13: 329-336 (2006)
- Citron. Available from: <http://www.okdab.com>. Accessed Nov. 27, 2010.
- Liquor, wine, rice wine, traditional wine. Available from: <http://digital.doosandong.com/entry/index.html>. Accessed Dec. 21, 2010.
- Kim HY, Kim E, Kim DH, Oh MJ, Shin TS. The nutritional components of Olive flounder (*Paralichthys olivaceus*) fed diets with *yuza* (*Citrus junos* Sieb ex Tanaka). J. Fish Aquat. Sci. 42: 215-223 (2009)
- Lee YJ, Kim SI, Han YS. Antioxidant activity and quality characteristics of yogurt added *yuza* (*Citrus junos* Sieb ex Tanaka) extract. Korean J. Food Nutr. 21: 135-142 (2008)
- Chae SC, Kyo EG, Choi SH, Ryu GC. Protective effect naringin on carbon tetrachloride induced hepatic injury in mice. J. Environ. Toxicol. 23: 325-335 (2008)
- Woo DH. Stabilization to sunlight of natural coloring matter by soluble methyl hesperidin. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 50-55 (2000)
- Yoo KM, Lee CH, Hwang IK. Preparation of chocolate added with *Yuza* (*Citrus junos* Sieb ex Tanaka) and its antioxidant characteristics. Korean J. Food Cookery Sci. 24: 222-227 (2008)
- Ji EJ, Yoo KM, Park JB, Hwang IK. Preparation of citron peel tea containing *yuza* (*Citrus junos* Sieb ex Tanaka) and its antioxidant characteristics. Korean J. Food Cookery Sci. 24: 460-465

- (2008)
17. NTS Liquors licence Aid center. Requisition analysis of alcoholic liquors. 9th ed. Method 365-369. NTS Liquors Licence Aid Center, Mapo, Seoul, Korea (2009)
 18. Kim SH, Kang BH, Noh SG, Kim JG, Lee SH, Lee JM. Optimization of fermentation condition for red ginseng wine using response surface methodology. *J. Life Science* 18: 556-564 (2008)
 19. Bae SM. The Traditional Wine Manufacturing Technique. Ugok Publishing Company, Seoul, Korea pp. 327-342 (2006)
 20. Chang CW, Hsiu SL, WU PP, Kuo SC, Chao PDL. HPLC Assays of naringin and hesperidin in chinese herbs and serum. *J. Food Drug Anal.* 5: 111-120 (1997)
 21. Belajova E, Suhaj M. Determination of phenolic constituents in *citrus* juices: Method of high performance liquid chromatography. *Food Chem.* 86: 339-343 (2004)
 22. So MW, Lee YS, Noh WS. Changes in microorganisms and main components during *takju* brewing by a modified *nuruk*. *J. Food Nutr.* 12: 226-232 (1999)
 23. Jin TY, Wang MH, Yin Y, Eun JB. Effect of *Citrus junos* peel on the quality and antioxidant activity of traditional rice wine, *jinyangju*. *J. Soc. Food Sci. Nutr.* 37: 76-82 (2008)
 24. Han EH, Lee TS, Noh BS, Lee DS. Quality characteristics in mash of *takju* prepared by using different *nuruk* during fermentation. *J. Food Sci. Technol.* 29: 555-562 (1997)
 25. Lee SM, Lee TS. Effect of roasted rice and defatted soybean on the quality characteristics of *takju* during fermentation. *J. Nat. Sci.* 12: 71-79 (2000)
 26. Kim JY, Sung KW, Bae HW, Yi Y. pH, acidity, color, reducing sugar, total sugar, alcohol, and organoleptic characteristics of puffed rice powder added *takju* during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 3: 266-271 (2007)
 27. Kim CJ. Microbiological and enzymological studies on *takju* brewing. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 10: 69-100 (1968)
 28. Cheong C, Rhee IS, Lee SK, Kang SA. A Study on the qualitative properties of traditional *sake* using Allbanggae. *J. Soc. Food Sci. Nutr.* 37: 784-791 (2008)
 29. Ji SH, Han WC, Lee JC, Kim BW, Jang KH. Fermentation characteristics of *moru* wine fermented with *Rose rugoga* Thuun. *J. Food Sci. Technol.* 41: 186-190 (2009)
 30. Ng TB, Ling JML, Wang ZT, Cai JN, Xu GJ. Examination of coumarins, flavonoids, and polysaccharopeptide for antibacterial activity. *J. Gen. Pharmacol.* 27: 1237-1240 (1996)
 31. Cowan MM. Plant products as antimicrobial agents. *J. Am. Soc. Microbiol.* 12: 564-582 (1999)
 32. Mellou F, Lazari D, Skaltsa H, Tselepis AD, Kolisis FN, Stamatis H. Biocatalytic preparation of acylated derivatives of flavonoid glycosides enhances their antioxidant and antimicrobial activity. *J. Biotechnol.* 116: 295-304 (2005)
 33. Kim YT, Seo KI, Jung YJ, Lee YS, Shin KH. The production of vinegar using citron (*Citrus junos* Seib.) juice. *J. East Asian Dietary Life* 7: 301-307 (1997)
 34. Yu H, Ding YS, Mou SF. Direct and simultaneous determination of amino acids and sugars in rice wine by high performance anion exchange chromatography with integrated pulsed amperometric detection. *J. Chromatogr.* 11: 721-728 (2003)
 35. Eun JB, Jung YM, Woo GJ. Identification and determination of dietary fibers and flavonoids in pulp and peel of Korean tangerine (*Citrus aurantium* var.). *Korean J. Food Sci. Technol.* 28: 371-377 (1996)
 36. Bae IY, Woo JM, Yoon EJ, Kim JS, Lee HG, Yang CB. The development of Korean traditional wine using the fruits of *ouintia fieus-indica* var. *saboten* - II. Characteristics of liquors-. *J. Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* 45: 59-65 (2002)
 37. Hyon JS, Kang SM, Han SW, Kang MC, Oh MC, Oh CK, Kim DW, Jeon YJ, Kim SH. Flavonoid component changes and antioxidant activities of fermented *Citrus grandis* Osbeck peel. *J. Soc. Food Sci. Nutr.* 38: 1310-1316 (2009)