

밀술 담금 방법을 달리한 탁주의 품질 특성

이대형^{1,*} · 서재순¹ · 신복음¹ · 이용선¹ · 조창휘¹

¹경기도농업기술원 작물연구과

Quality characteristics of *takju* by different method of rice pre-treated

Dae-Hyoung Lee^{1,*}, Jae-Soon Seo¹, Bok-Eum Shin¹, Yong Seon Lee¹, and Chang Hui Cho¹

¹Gyeonggi-do Agricultural Research Extension Services

Abstract In this study, we analyzed three rice pre-treatment methods for the preparation of *mit-sool* (first mashing), with *godubap* (steamed rice), *beombeok* (undercooked porridge), and *juk* (porridge). The results can provide basic data for the development of *takju* with improved quality. In terms of the base alcohol, *godubap* produced the highest amount of alcohol (8.1%) after two days, followed by *beombeok* and *juk*. After two days of fermentation, soluble solids were measured at 15.3, 15.1, and 1.4°Brix in *beombeok*, *juk*, and *godubap*, respectively. The glucose content of *godubap* did not change significantly; however, the maltose content increased. In *beombeok*, maltose decreased from 16.48 mg/mL on the initial day 0 to 1.27 mg/mL on day 9. In *juk*, glucose and maltose increased from 14.05 and 11.49 mg/mL on day 0 to 31.39 and 42.53 mg/mL on day 2, respectively. Succinic acid levels increased in the *godubap* and *beombeok mit-sool*. However, succinic acid was not detected in *godubap* and *juk* during the initial stage of fermentation, and lactic acid was not detected in *beombeok mit-sool*. During the fermentation stage of *deot-sool* (second mashing), the highest alcohol content of *takju* made with *godubap* alcohol was 18.0% and the lowest alcohol content was 15.1% in *beombeok* on day 9. The total acidity was as high as 0.54% for *beombeok*, 0.41% for *juk*, and 0.39% for *godubap*. In the flavor analysis, ethyl caprate and ethyl caprylate, which were high on day 0 in *godubap*, decreased upon the completion of fermentation on day 9. Banana-flavored isoamyl alcohol content increased. For *juk*, ethyl caprate and ethyl caprylate, which were high on day 0, decreased on day 9. Flavor components, such as ethyl palmitate and ethyl linoleate were increased.

Keywords: *takju*, *godubap*, *beombeok*, *juk*, pretreatment

서 론

한반도와 만주를 중심으로 정착해 온 우리 민족은 오래 전부터 주식인 쌀을 사용하여 술을 빚어왔다. 다양한 전통주 중의 하나인 탁주는 일반적으로 멥쌀을 원료로 하고 발효제로서 누룩을 첨가하여 병행발효로 제조하는 우리나라의 대표적인 술이다 (Han 등, 1997). 탁주는 일반 주류와는 달리 상당량의 단백질과 당질이 들어 있고 소량의 비타민과 유기산 및 생리활성 물질과 많은 양의 젖산균 등이 함유되어 있어 영양적, 기능적 가치가 높다 (Lee 등, 2009).

전통적인 탁주 제조는 밀술에 증자된 쌀과 곰팡이를 배양한 누룩, 적당량의 물을 첨가하여 효모를 증식시키고, 여기에 덧술로 증자된 쌀과 누룩을 첨가하여 발효 및 제성하여 탁주를 제조한다. 탁주의 전분질은 누룩에 있는 다양한 미생물에 의해서 생성되는 당화효소에 의하여 발효 가능한 당으로 전환되고 당은 효모에 의해 발효되어 알코올과 탄산가스가 생산된다 (Lee 등, 2011).

최근에는 술덧의 안전한 발효와 잡균오염을 방지하여 품질이 균일한 술을 생산할 목적으로 전통 누룩과는 별도로 *Aspergillus luchuensis* 등의 균을 이용한 입국(koji)이 술 제조 시에 많이 이용되고 있다 (Hong 등, 2013). 이러한 방법은 탁주의 대량생산과 수율은 증가시켰으나 탁주의 독특한 향이 부족하고, 아미노산의 함량이 낮으며, 입국에서 오는 유기산의 신맛이 지나치게 강하여 누룩으로 제조했을 때와 같은 조화로운 향미가 없는 것으로 알려지고 있다 (Lee, 1999; So, 1991; So, 1995).

현대 양조장들의 획일화되어 있는 양조방식과는 달리 조선 시대에는 멥쌀가루로 떡이나 죽, 범벅 등의 형태로 술을 만들거나 이렇게 다양하게 만들어진 밀술에 고두밥을 첨가하여 술을 빚는 등 여러 양조 방법이 기록되어 있다. 죽 형태의 밀술 빚기는 그 역사가 오래된 방법으로 알려져 있으며 주방문(酒方文)의 일해주, 청명주 등이 죽으로 빚은 술이다. 죽으로 빚은 술은 맑으며 술의 양이 많다고 알려져 있다. 범벅은 규합총서(閔問叢書)의 방문주, 규근시의방(閔盡是議方)의 벽향주 등이 있으며 곡물을 가루 내어 끓는 물을 부어 가며 익반죽을 만드는 형태로 발효시 강한 향기 성분을 생성 한다고 알려져 있다. 고두밥 제조법은 늦게 등장한 제조 방법으로 임원십육지(林園十六志)의 부의주 등이 대표적이며 쌀의 전처리 방법 중 가장 많이 사용되는 제조 방법이다 (An, 2018).

이러한 쌀의 전처리하는 방법에 따라 술의 알코올 생성량 및 맛과 향 등의 품질이 달라진다고 알려져 있다. 이러한 품질 차이 중 일부는 쌀의 전처리에 따른 호화도 차이로 설명을 할 수 있

*Corresponding author: Dae Hyoung Lee, Gyeonggi-do Agricultural Research and Extension Services, Hwasung, Gyeonggi 18388, Korea

Tel: +82-31-229-5783

Fax: +82-31-229-5962

E-mail: leedh2@gg.go.kr

Received June 29, 2021; revised July 23, 2021;

accepted July 23, 2021

으며 고두밥의 경우 긴 시간 열에 의해서 전분이 완전히 호화 되는 반면 범벅의 경우 끓는 물을 부어 단시간의 호화로 익반죽을 만드는 형태로 62.5%만 호화되기에 생전분이 남아서 발효에 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Lee 등, 2014). 이렇게 달라진 호화도에 따라 누룩에서 생성되는 효소들의 반응 정도와 생성된 당분을 소비해서 알코올을 만드는 효모나 미생물들의 증식 속도에 영향을 미쳐 술덧의 맛과 향, 알코올의 생성 차이를 만든다고 알려져 있다(Lee 등, 2001; Shin 등, 2003).

현재까지 전처리 방법에 따른 술의 품질 연구는 죽, 구멍떡, 백설기, 고두밥을 이용한 밑술의 품질 연구(Cho 등, 2011), 쌀의 전처리 방법과 발효제에 따른 막걸리 술덧의 품질 연구(Lee 등, 2014), 밑술 담금 방법을 달리한 전통주의 이화학적 연구(Chung, 2015) 등에 대한 연구가 수행 되었으나 밑술이나 발효제 등의 연구로 한정되어 있거나 효모를 첨가하지 않는 전통적인 제조법에 국한되어 있었다.

따라서 본 연구에서는 쌀의 전처리 방법인 고두밥, 범벅, 죽으로 만드는 밑술 제조시의 발효 유형 분석과 발효 기간별 연구를 진행하였다. 특히 밑술을 고두밥, 범벅, 죽 방법으로 전처리 한 후 덧술을 고두밥으로 처리함으로써 상업적인 양조시의 발효 영향도 살펴 보았다. 이를 통해 품질이 향상된 다양한 탁주 개발의 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 사용 균주

본 실험에 사용한 쌀은 2019년 재배된 참드림 품종(경기도농업기술원 기관 재배)을 사용하였다. 누룩(Jinju nuruk, sp 300, Jinju-city, Korea)은 시중 제품을 구입하여 사용하였고 효모는 구매한 라베리장(*Saccharomyces cerevisiae*, S.I. Lesaffre Co., Marcq-en-Barceul, France)를 사용하였으며 일반 분석용 시약은 특급을 사용하였다.

밑술 시료의 제조

쌀은 고문헌에 수록된 방법들을 수집하여 고두밥, 범벅, 죽 방법을 변형하여 처리하였다. 탁주 제조는 전통주 담금법을 일부 변형시켜 다음과 같이 실시하였다(An, 2018). 고두밥 밑술 발효는 쌀(백미) 1kg을 세척한 후 2시간 침치하고 30분 동안 물 빼기를 한 후 증자하였으며 상온에 두어 냉각시켰다. 누룩의 경우 누룩에 물을 첨가하여 상등액으로 추출되는 효소들만 사용하는 수국(水麴)방법을 사용하였다. 누룩 추출수 제조를 위해 콩알(2-3 mm) 형태로 분쇄한 누룩 100 g에 물 1.1 L를 넣고 25°C 배양기에서 2시간 동안 추출한 후 상등액만 메스실린더에 붓고 1.1 L가 되게 정용하였다. 냉각된 쌀을 항아리에 옮긴 후 미리 준비한 누룩 추출수 1.1 L, 효모 2.5 g, 물 0.3 L를 혼합한 후 25°C에서 2 일 동안 발효시켰다.

범벅, 죽의 제조를 위한 쌀가루는 멥쌀 1 kg을 세척하여 2시간 동안 물에 침지한 후 30분간의 물 빼기를 실시하고 roller mill로 분쇄한 후 20 mesh sieve로 균질화하여 사용하였다. 범벅은 100°C의 끓는 물 1.2 L를 나누어 쌀가루에 첨가하여 익반죽하고 30분간 실온 냉각하였으며 누룩 100 g을 추출해 만든 누룩 추출수 0.4 L, 효모 2.5 g을 첨가하였다. 죽은 쌀가루에 물 2.1 L를 첨가하여 20분간 끓인 후 실온까지 냉각하였으며 누룩 100 g을 추출해 만든 누룩 추출수 0.4 L에 효모 2.5 g을 첨가하였다.

덧술 제조

덧술 발효는 먼저 만들어진 전처리 별 밑술 시료 각각에 쌀 2 kg을 증자 후 상온이 될 때까지 식혀 첨가하였다. 누룩 추출수 제조를 위해 누룩 160 g에 고두밥 밑술은 2.0 L, 범벅 밑술은 1.8 L, 죽 밑술은 0.9 L의 물을 넣고 25°C 배양기에서 2시간 동안 추출한 후 상등액을 메스실린더에 부은 후 처음과 동일하게 정용하여 사용하였다. 이후 25°C에서 9일간 발효시켰다. 발효가 완료된 술덧은 원심분리(7,000 rpm, 4°C, 30분) (Beckman coulter Inc., Brea, California, USA) 한 다음 상등액을 여과(filter paper No. 2, Advantec Co., Tokyo, Japan)하여 분석시료로 사용하였다.

이화학 성분 분석

술덧의 물리화학적 성질에서 에탄올 함량은 원심분리한 각각의 발효액을 수증기 증류한 다음 디지털 밀도계(DMA 4500M, Anton Paar GmbH, Graz, Austria)로 측정하였다. pH는 pH meter (781pH/Ion meter, Metrohm, Herisau, Switzerland)로 측정하였으며 총산은 시료 10 mL에 naphthalene 2-3방울을 가하여 0.1 N NaOH 용액으로 담녹색이 나타날 때까지 중화 적정하여 그때까지 소비된 NaOH의 양을 succinic acid로 환산하여 표시하였다(Textbook of alcoholic beverage-making, 2008). 가용성 고형분은 알코올을 측정하기 위하여 증류한 뒤 증류되지 않고 남아 있는 약 20 mL의 시료에 3차 증류수를 첨가하여 100 mL로 정용하여 디지털 굴절계(RX-5000α, ATAGO, Minato-ku, Tokyo, Japan)로 측정하였다. 환원당 함량은 DNS (3,5-dinitrosalicylic acid)가 환원되어 생성된 3-amino-5-nitrosalicylic acid의 흡광도를 UV/VIS spectrophotometer HP 8453 (Hewlett Packard, Palo-alto, CA, USA)으로 550 nm에서 측정하였다(Lee 등, 2009). 별도로 포도당 15-300 µg을 함유하는 표준용액의 검량선을 작성하여, 검체 중의 환원당량(mg/mL)을 구하였다.

향기성분 분석

휘발성 향기성분은 시료 5 mL을 20 mL 유리 vial에 담아 알루미늄 캡을 이용하여 capping 후 SPME (solid phase micro-extraction) 방법을 이용하여 분석하였다. 시료를 60°C에서 20분간 평형시킨 후 50/30 µm Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS)가 코팅된 fiber를 이용하여 20분간 향을 포집하여 Stabilwax DA column (30 m length 0.25 µm I.d×0.25 µm film thickness: Restek CORP., Bellefonte, PA, USA)이 장착된 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 사용된 GC (Agilent 7890 series, Santa Clara, CA, USA)의 oven 온도는 40°C에서 2분간 유지 후 200°C까지 5°C/min의 속도로 상승시켰으며 200°C에서 5분간 유지시켰다. Injector 온도는 250°C, carrier gas로 helium을 사용하였다. MSD (Agilent 5975, Santa Clara, CA, USA) 조건은 capillary direct interface temperature 250°C, ion source temperature 230°C, EI ionization voltage 70eV, mass range 45-550 a.m.u, 그리고 scan rate 2.2 scan/sec였고 휘발성 화합물 동정은 mass spectra와 aroma properties를 비교하여 확인하였다(Kim 등, 2010).

통계처리

처리구는 3반복으로 수행하여 평균과 표준편차로 표현하였으며 이화학적 특성의 분석결과에 대한 통계처리는 SAS 프로그램 (Statistical Analysis System, SAS version 9.1, SAS Institute, Cary, NC, USA)을 이용하여 5% 유의수준에서 분석하였으며

Duncan's multiple range test로 각각의 변수에 대한 영향을 분석하였다.

결과 및 고찰

밀술 전처리별 발효 특성

술 빚기에 있어 밀술은 매우 중요한 역할을 한다. 밀술은 술을 발효시키기 위하여 효모를 확대 배양하는 과정이다. 전분과 물이 추가적으로 첨가되는 덧술 과정 전에 효모를 충분히 증식시켜 전통주에 있어 다른 미생물에 의한 술의 오염을 방지할 수 있게 한다. 또한, 왕성하게 증식하고 성장한 효모로 하여금 본격적인 발효를 통하여 알코올을 생산할 수 있도록 유도한다.

먼저 고두밥, 범벅, 죽 밀술의 발효 특성을 비교한 결과는 Table 1과 같다. 알코올의 경우 밀술 제조 2일 후 고두밥이 가장 높은 8.1%의 알코올이 생성되었으며 다음으로 범벅, 죽 순서로 알코올이 높게 생성되었다. 이처럼 전처리 방법에 따른 알코올 생성량이 차이가 나는 것은 밀술 제조방법에 따라 고두밥, 범벅, 죽 순으로 가수량이 많아서 생성된 알코올이 물에 희석이 되는 차이로 생각된다. 또한 범벅과 죽은 Cho 등(2011)의 구멍떡, 죽, 고두밥, 백설기 밀술 품질 특성 시험에서 72시간 후의 에탄올 함량 6.1-6.5% 보다 낮은 것으로 누룩의 사용량, 효모의 첨가유무, 물의 가수량의 차이 때문이라 생각된다.

가용성 고형분(°Brix)는 밀술 담금 0일에는 죽, 범벅, 고두밥 순으로 높았으며 발효 2일차에는 죽, 고두밥, 범벅 순으로 15.3, 15.1, 1.4°Brix이었다. 이것은 Cho 등(2011)의 구멍떡, 죽, 고두밥, 백설기의 밀술 품질 특성 시험에서 발효 12시간 까지 °Brix가 급격히 상승하다가 발효 24시간 후부터 36시간까지 가용성 고형분이 급격히 하락했다는 결과와 다르게 나타났다. Cho 등(2011)의 시험에서는 효모 첨가가 되지 않아서 효모의 증식에 많은 당이 소비된 반면 본 시험에서는 밀술 제조시 효모 첨가로 일정량의 효모가 있는 가운데에서 효모의 증식에 의한 당 소비보다 누룩에 있는 전분 분해효소에 의한 당 생성량이 많았기 때문으로 생각된다.

환원당 분석에서도 가용성 고형분과 유사하게 0일에는 죽, 범벅, 고두밥 순으로 환원당이 많았으며 발효 2일차에는 죽, 고두밥, 범벅이 82.43, 52.56, 0.15 mg/mL을 나타내었다. 범벅의 경우 밀술 기간 동안 고두밥이나 죽에 비해 환원당 값이 낮았다. 이것은 누룩에 의한 쌀의 당화과정 중에 다른 담금 방법에 비해 범

벅 제조법이 전분 호화도가 낮아 효소 분해에 의한 당 생성력이 낮아 발효 기간이 다른 전처리법에 비해 길다는 An(2018)의 실험 결과와 동일했다. 또한, 전처리 과정 중에 고두밥과 죽에는 충분한 물이 첨가되어 효모나 효소의 활동이 가능한 수분상태로 용매로서의 작용이 가능한 반면 범벅의 경우 익반죽 형태로 수분의 양이 적어 용매로써 효모나 효소의 이용이 원활하지 않아 전분의 당화가 활발하지 못해 환원당 함량이 낮았던 것으로 생각된다.

전통주에서 pH와 총산의 변화는 발효과정 중에 오염 정도를 알 수 있는 지표일 뿐만 아니라 전통주의 발효 진행 상황을 짐작할 수 있는 중용한 지표로 이용된다(Song and Park, 2003). 또한, 담금 직후의 총산은 주로 누룩이나 원료에서 유래되거나 발효가 진행되면서 술덧 중의 효모나 젖산균 등의 미생물 작용으로 생성된 각종 유기산들이 추가되므로 총산의 함량이 증가된다. 밀술 담금 직후 pH는 4.7-5.8이었으나 발효 2일후에는 3.7-4.1로 낮아졌다. 초기 총산은 0.04-0.18%로 고두밥이 가장 낮았으며 죽이 가장 높았다. 발효 2일 후에 고두밥은 0.28%, 범벅은 0.30%, 죽은 0.35%로 증가했으며 고두밥이 가장 큰 폭으로 증가하였다. 이것은 Choi 등(2020)의 효모가 첨가되지 않은 탁주 발효 초기 bacteria에서 기인한 총산(1.5-1.22%) 보다 낮은 결과였다. 본 시험에서는 효모 첨가로 인해 bacteria의 생육에 영향을 미쳐 총산이 적게 생산된 것으로 생각된다.

다음으로 고두밥, 범벅, 죽 밀술의 유리당 및 유기산 분석 결과는 Table 2와 같다. 발효 0일차에는 누룩에서 유래한 전분분해 효소들의 전분 분해가 시작되지 않아 당 함량이 높게 측정되지 않았고 고두밥으로 만든 밀술의 glucose가 범벅이나 죽에 비해서 낮은 2.43 mg/mL을 나타내었다. 이것은 고두밥, 범벅, 죽의 쌀 전처리 방법 차이로 생각되며 일반적으로 침지한 백미는 수증기로 기열하면 촘촘한 녹말 구조가 팽창과 동시에 파괴되어 느슨한 구조가 된다. 느슨한 구조가 된 녹말은 당화효소의 작용을 5,000배나 받기 쉽게 되는데(Kim 등, 2011) 일반적으로 고두밥, 범벅, 죽 순으로 열의 전달이 많아서 전분 구조가 더 느슨해져 짧은 시간에 당화가 잘 이루어지게 된 것으로 생각된다.

밀술 발효 2일차 고두밥의 glucose의 함량은 크게 변하지 않았으나 maltose 함량은 증가하였고 범벅의 경우 초기 0일차에는 maltose가 16.48 mg/mL에서 1.27 mg/mL로 감소하였다. 죽 밀술의 경우 0일에는 glucose와 maltose가 14.05, 11.49 mg/mL에서 2일차에는 31.39, 42.53 mg/mL로 증가하였다.

발효 0일차 유기산은 고두밥, 범벅, 죽 모두 acetic acid의 함유

Table 1. Change in alcohol content, soluble solid, reducing sugar, pH, and total acidity of different rice pre-treated during first mashing fermentation

Treatment	Fermentation period (day)	Alcohol content (%)	Soluble solid (°Brix)	Reducing sugar (mg/mL)	pH	Total acidity (%)
Godubap	0	0.0 ^{c2)}	0.0 ^c	7.28±0.05 ^c	5.8±0.1 ^a	0.04±0.01 ^c
	1	4.0±0.1 ^{b1)}	7.5±0.1 ^b	27.5±0.09 ^b	4.8±0.2 ^b	0.14±0.01 ^b
	2	8.1±0.1 ^a	15.1±0.2 ^a	52.56±0.65 ^a	3.8±0.0 ^a	0.28±0.02 ^a
Beombeok	0	0.0 ^c	4.9±0.1 ^a	34.36±0.28 ^a	5.4±0.1 ^a	0.10±0.00 ^c
	1	2.6±0.1 ^b	3.0±0.1 ^b	14.85±0.10 ^b	4.1±0.2 ^b	0.14±0.01 ^b
	2	5.1±0.0 ^a	1.4±0.1 ^c	0.15±0.02 ^c	4.1±0.2 ^b	0.30±0.01 ^a
Juk	0	0.0 ^c	5.5±0.1 ^b	79.49±6.09 ^a	4.7±0.2 ^a	0.18±0.01 ^c
	1	1.6±0.1 ^b	15.9±0.2 ^a	76.39±0.52 ^a	4.4±0.1 ^a	0.23±0.02 ^b
	2	3.9±0.2 ^a	15.3±0.1 ^a	82.43±0.73 ^b	3.7±0.2 ^b	0.35±0.02 ^a

¹⁾Each value is expressed as mean±SD (n=3).

²⁾Means with different superscripts within a column are significantly different at $p < 0.05$ by a Duncan's multiple range test.

Table 2. Change in free sugars and organic acids of different rice pre-treated during first mashing fermentation

Treatment	Fermentation period (day)	Free sugars			Organic acids					Total (ppm)
		Glucose (mg/mL)	Maltose (mg/mL)	Citric acid (ppm)	Malic acid (ppm)	Succinic acid (ppm)	Lactic acid (ppm)	Acetic acid (ppm)		
<i>Godubap</i>	0	2.43±0.12 ^{b(2)}	1.11±0.08 ^c	65.26±1.58 ^c	71.81±0.22 ^a	149.36±1.35 ^c	0.00±0.00 ^c	721.58±2.30 ^a	1,008.01	
	1	4.16±0.74 ^a	10.86±0.21 ^b	124.05±2.50 ^b	64.03±0.12 ^b	430.52±4.11 ^b	428.14±1.54 ^b	495.24±7.32 ^b	1,417.93	
	2	3.95±0.14 ^a	20.55±1.29 ^a	188.63±0.33 ^a	54.11±0.10 ^c	779.57±5.01 ^a	907.76±20.96 ^a	247.77±4.41 ^c	2,177.84	
<i>Beombeok</i>	0	9.54±0.09 ^a	16.48±2.78 ^a	58.51±0.11 ^c	62.78±0.07 ^a	201.83±1.12 ^c	0.00±0.00	535.15±18.39 ^a	858.27	
	1	9.33±0.57 ^a	7.15±1.25 ^b	100.55±1.24 ^b	37.25±2.47 ^b	542.53±3.74 ^b	0.00±0.00	314.95±8.14 ^b	995.28	
	2	5.91±0.21 ^b	1.27±0.15 ^c	140.59±0.28 ^a	0.00±0.00	858.70±10.25 ^a	0.00±0.00	80.69±4.55 ^c	1,179.98	
<i>Juk</i>	0	14.05±0.56 ^b	11.49±0.31 ^c	63.86±0.87 ^c	75.14±0.32 ^a	540.57±1.80 ^a	0.00±0.00 ^c	884.30±28.16 ^c	1,563.87	
	1	32.69±0.32 ^a	29.05±1.50 ^b	92.10±1.24 ^b	35.47±1.11 ^b	475.12±3.69 ^b	541.23±1.24 ^b	532.74±4.10 ^b	1,676.66	
	2	31.39±2.01 ^a	42.53±0.50 ^a	136.35±0.39 ^a	0.00±0.00 ^c	383.29±6.36 ^c	1176.12±1.60 ^a	170.43±3.12 ^c	2,166.19	

¹⁾Each value is expressed as mean±SD (n=3).

²⁾Means with different superscripts within a column are significantly different at p<0.05 by a Duncan's multiple range test.

Table 3. Change in free sugars and organic acids of different amount of water during second mashing fermentation

Treatment	Fermentation period (day)	Free sugars			Organic acids					Total (ppm)
		Glucose (mg/mL)	Maltose (mg/mL)	Citric acid (ppm)	Malic acid (ppm)	Succinic acid (ppm)	Lactic acid (ppm)	Acetic acid (ppm)		
<i>Godubap</i>	0	8.73±0.19 ⁽²⁾	7.25±0.21 ^a	69.23±1.82 ^b	64.85±1.48 ^c	490.03±13.41 ^c	168.03±13.18 ^c	939.64±2.00 ^a	1731.78	
	5	1.94±0.08 ^b	7.47±0.25 ^a	142.89±4.60 ^c	125.70±0.19 ^b	1083.78±1.43 ^b	762.92±1.60 ^b	331.92±2.20 ^c	2447.21	
	9	1.29±0.25 ^c	6.78±0.57 ^b	142.29±0.52 ^a	143.19±1.11 ^a	1380.22±1.20 ^a	895.30±2.50 ^a	606.06±1.59 ^b	3167.06	
<i>Beombeok</i>	0	4.36±0.54 ^c	4.49±0.28 ^c	68.06±7.58 ^c	55.13±3.10 ^c	696.13±2.00 ^c	896.10±4.51 ^c	428.25±15.97 ^b	2143.67	
	5	13.13±0.05 ^b	17.32±0.57 ^b	210.05±3.62 ^a	299.04±4.63 ^a	1533.42±3.20 ^b	1657.83±22.87 ^b	379.43±18.01 ^c	4079.77	
	9	22.06±0.03 ^a	27.32±0.89 ^a	85.97±1.11 ^b	260.81±21.09 ^b	2760.64±10.14 ^a	1380.13±3.40 ^b	1513.12±2.50 ^a	6000.67	
<i>Juk</i>	0	14.82±1.66 ^a	22.28±1.48 ^c	58.21±0.26 ^c	60.61±1.77 ^c	400.98±13.18 ^c	1639.10±4.79 ^c	554.47±2.80 ^b	2713.37	
	5	8.28±0.42 ^b	43.85±0.33 ^a	104.07±3.54 ^a	105.77±0.51 ^a	513.93±1.50 ^b	2355.87±1.40 ^a	297.03±2.70 ^c	3376.67	
	9	5.65±0.22 ^c	39.79±0.46 ^b	69.89±0.91 ^b	86.75±0.07 ^b	1740.46±6.05 ^a	2198.15±1.50 ^b	911.94±1.23 ^a	5007.19	

¹⁾Each value is expressed as mean±SD (n=3).

²⁾Means with different superscripts within a column are significantly different at p<0.05 by a Duncan's multiple range test.

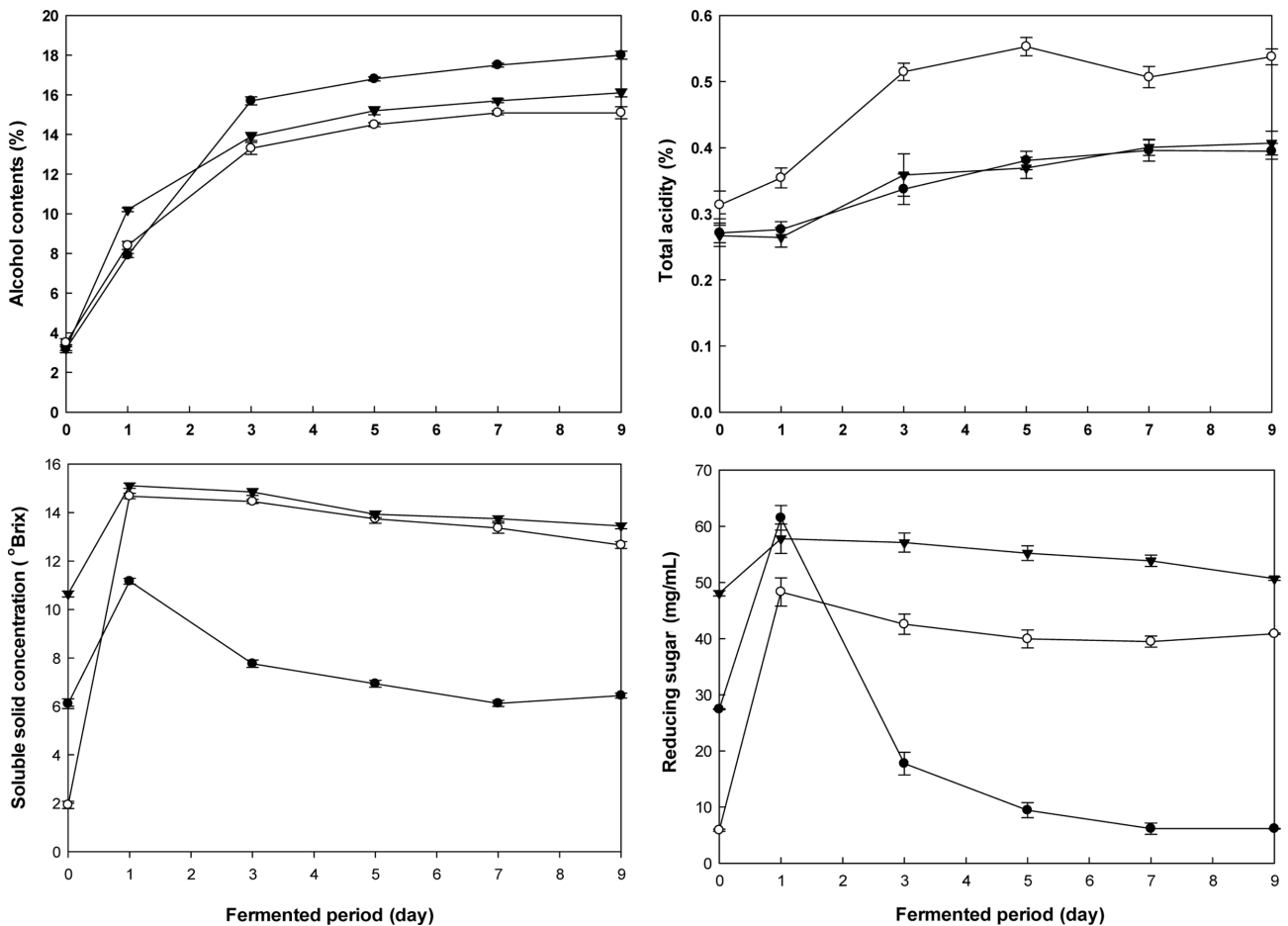


Fig. 1. Changes of alcohol content, total acidity, soluble solid, and reducing sugar of different rice pre-treated during second mashing fermentation. ●: Godubap, ○: Beombeok, ▼: Juk. Each value is expressed as mean±SD (n=3).

량이 가장 높았으며 lactic acid는 분석되지 않았다. 밀술 발효 2 일차에는 3가지 제조법의 총 유기산 함량이 증가하였으며 그 중에서도 고두밥의 총 유기산 함량이 1,008.10 ppm에서 2,177.84 ppm로 2배 증가하였다. 이것은 밀술 담금별 전통주의 특성을 나타낸 Chung(2015)의 고두밥에서 총 유기산 함량이 높았다는 결과와 일치하였다. 또한, 고두밥과 범벅 밀술에서 succinic acid가 증가하였으며 고두밥과 죽 밀술은 발효 초기에 검출이 안되었던 lactic acid가 분석된 반면 범벅 밀술에서는 lactic acid가 검출되지 않았다. 이것은 탁주 발효 중에 lactic acid, succinic acid를 주요 유기산으로 보고한 결과(Song, 1998)와 유사하였다. 또한 주류의 발효 과정 중 세균과 효모의 발효 작용으로 생성되는 자극취인 acetic acid (Jeong, 2015)는 밀술 0일보다 감소하였으며 범벅으로 만든 밀술이 가장 낮은 80.69 ppm을 나타내었다.

밀술 전처리별 덧술 발효 특성

밀술이 효모의 확대 배양이 주된 목적이었다면, 덧술은 더 많은 알코올을 생산하기 위해 원료를 투입하는 제조방법이다. 일반적인 양조장의 경우 밀술을 배양한 후 1번의 덧술을 추가하며 일부 양조장에서는 2-4번의 덧술을 통해 더 많은 알코올을 생산하기도 한다(Kim 등, 2012).

전처리별로 다르게 발효시킨 밀술에 동일한 고두밥 덧술 첨가 시 발효 결과는 Fig. 1과 같다. 발효 0일차 알코올은 고두밥 밀술에 덧술을 한 경우 3.2%, 범벅은 3.5%, 죽은 3.7%로 고두밥이

가장 낮았다. 이것은 밀술 발효 2일차에 고두밥 밀술의 8.1%, 범벅의 5.1%, 죽의 3.9%와 반대되는 결과로 덧술에서의 각 제조방법별 급수량 차이로 생각된다. 이후 세가지 전처리 제조방법 모두 발효 1, 2일차에 알코올이 급격히 증가하였으며 이후 3일차부터는 완만히 증가했다. 발효가 종료가 되는 9일에는 고두밥 밀술로 만든 탁주의 알코올이 18.0%로 가장 높았으며 범벅이 15.1%로 가장 낮았다. 이것은 Lee 등(2014)의 범벅 제조법이 쌀가루에 끓는 물을 넣어 쌀을 호화시키는 익반죽 가루의 불완전 호화로 인한 생전분이 포함되어 낮은 호화도가 알코올 함량에 영향을 미치는 연구 결과와 유사하였다.

총산의 경우 발효 0일차에 고두밥과 죽이 0.27%로 낮았고 범벅이 0.31%로 높았다. 이후 발효가 진행되면서 고두밥과 죽은 완만히 상승하였으며 범벅은 조금 가파르게 상승하였다. 발효 9일차에는 범벅이 0.54%로 높은 산도를 보였으며 죽은 0.41%, 고두밥은 0.39%를 나타내었다. 이것은 쌀의 전처리법을 달리하여 제조한 발효주의 품질특성 등을 분석한 An(2018)의 밀술 전처리를 고두밥 0.13%, 범벅 0.19%, 죽 0.24%보다 전체적으로 높은 총산도를 보인 것으로 본 시험의 급수량이 An(2018)의 시험보다 낮았던 이유로 생각된다. 또한, 담금 초기에는 누룩이나 원료에서 유래되거나 발효가 진행되면서 술덧 중의 효모나 젖산균 등의 미생물 작용으로 생성된 각종 유기산들의 영향으로 증가될 수 있는데(Lee 등, 1996), An(2018)의 시험온도가 20°C인 반면 본 시험은 25°C의 발효 온도로 인해 미생물의 생육 조건들이 달라진

Table 4. Volatile compounds obtained of different rice pre-treated during second mashing fermentation (unit: peak area %)

RT ¹⁾	Day 0			Day 9			
	Compound ²⁾	Godubap	Beombeok	Juk	Godubap	Beombeok	Juk
3.10	Ethyl acetate	1.15	0.97	0.96	2.31	2.69	1.81
3.43	Butanal, 2-methyl-	0.54	0.13	0.12	-	0.04	-
3.49	Butanal, 3-methyl-	0.28	0.10	0.10	-	-	-
3.75	Ethyl alcohol	31.81	28.67	28.97	41.08	39.47	40.00
5.18	Isobutyl acetate	- ³⁾	0.08	0.06	-	0.19	0.07
5.72	1-Propanol	-	-	-	0.06	0.26	0.02
6.95	Isobutanol	1.74	1.93	1.75	2.36	3.06	1.86
7.77	Isoamyl acetate	0.55	0.88	0.62	0.85	2.69	0.81
10.00	Isoamyl alcohol	12.83	9.46	7.90	15.85	13.92	11.70
10.73	Ethyl caproate	0.72	0.72	0.66	0.47	0.52	0.65
11.49	Styrene	0.17	0.11	0.05	-	0.09	-
12.30	Tridecane	0.12	-	0.10	-	-	0.14
14.97	Tetradecane	0.23	0.03	-	0.13	-	-
16.08	Ethyl caprylate	11.72	0.14	16.43	4.51	0.11	6.24
18.58	Benzaldehyde	0.79	14.06	0.74	-	4.87	0.27
18.62	Ethyl pelargonate	-	0.08	0.12	0.30	-	-
21.08	Ethyl caprate	13.82	-	23.52	4.15	-	5.97
21.52	Isoamyl caprylate	0.30	0.47	0.30	0.10	0.39	0.15
25.21	Acetic acid	-	0.11	0.10	0.16	0.07	-
25.63	Ethyl laurate	2.68	18.62	0.42	1.51	5.72	0.19
27.24	Phenylethyl alcohol	7.92	0.23	4.05	8.85	0.19	1.89
29.79	Ethyl myristate	2.71	0.08	0.16	3.23	-	0.05
30.10	Octanoic Acid	0.11	-	7.41	-	1.02	8.58
33.61	Ethyl palmitate	5.01	3.07	1.48	7.66	1.66	3.87
38.53	Ethyl Oleate	1.25	0.09	0.21	1.04	0.08	-
40.00	Ethyl linoleate	3.56	10.47	2.67	5.39	9.51	9.65

¹⁾Retention time (min)

²⁾Peaks were identified by NIST was spectral library search

³⁾Not detected

차이도 있을 것이라 생각된다.

가용성 고형분(Brix)의 경우 덧술 발효 0일에는 밀술에서 진행된 당화 결과와 덧술의 급수량이 반영 되어 죽이 가장 높은 10.64°Brix를 나타내었고 고두밥, 범벅이 6.11, 1.93°Brix를 나타내었다. 최종 9일차에는 범벅 밀술로 만든 탁주가 13.45°Brix로 가장 높았으며 죽과 고두밥이 12.66, 6.44°Brix를 나타내었다. 이것은 알코올 생성이 높았던 고두밥의 경우 당의 소비가 많아서 낮은 가용성 고형분 함량을 나타낸 것으로 생각되며 알코올이 낮았던 범벅이 높은 가용성 고형분 함량을 나타낸 것으로 생각된다.

환원당 역시 가용성 고형분과 비슷하게 발효 0일차에 범벅의 glucose 함량이 낮았고 죽과 고두밥이 높은 glucose 함량을 보였다. 이후 고두밥은 glucose 함량은 첫날 큰 폭으로 상승했다 지속적으로 감소해서 최종 9일 차에는 가장 낮은 6.15 mg/mL을 보였다. 고두밥의 경우 발효 1일차에 덧술에 추가된 누룩의 전분 분해효소에 의해 쌀 전분을 당분으로 분해 하면서 환원당이 상승한 반면 1일 이후에는 효모의 증식과 함께 알코올 생성에 당을 소비함으로써 급격하게 당이 감소된 것으로 생각된다. 범벅은

첫날 큰 폭으로 상승한 후 조금씩 감소하는 결과를 보였으며 죽은 발효기간 동안 감소는 했지만 큰 폭의 감소는 없었다.

각각의 밀술에 덧술 첨가시 유리당 및 유기산 결과는 Table 3과 같다. 덧술 발효 0일에서는 밀술 발효를 죽으로 했을 때 총 유리당 함량이 37.10 mg/mL로 가장 높았으며 고두밥, 범벅 순으로 높았다. 이것은 가용성 고형분(Brix)과 환원당도 비슷한 결과였다. 이후 고두밥의 당 함량 중 glucose는 감소하였으나 maltose는 감소 폭이 적었다. 이것은 술의 발효에 있어서 효모가 단당류를 먼저 소비하고 단당류가 없을 때 이당류나 다당류를 소비하는 발효 형태(Jeong 등, 2015)로 인해 단당류인 glucose가 먼저 소비된 것으로 생각된다. 죽 밀술로 만든 술 역시 비슷한 결과를 보였으며 마지막 발효 9일차에는 알코올이 높았던 고두밥의 당 함량이 낮은 것으로 나왔으며 알코올이 낮았던 범벅은 당 함량이 높게 분석되었다. 유기산은 덧술 발효 0일에 밀술에서 발효한 유기산과 가수량의 차이로 인해 죽, 범벅, 고두밥 순으로 높은 유기산 함량을 보였다. 발효 0일차 고두밥은 acetic acid가 높았으며 범벅과 죽은 lactic acid가 높았다. 이후 발효가 진행되는 과정

중에 유기산들은 모두 증가하였으며 고두밥과 범벅에서는 succinic acid가 증가하였으며 죽에서는 lactic acid가 증가하였다. 발효 9일차에는 범벅의 총 유기산 증가가 가장 많았으며 고두밥의 총 유기산 증가량이 가장 적었다.

밀술 전처리별 덧술 향기성분 변화

술의 향기성분은 원료에 의해서도 좌우되지만 본질적으로는 누룩 미생물이나 효모에 의해서 생성 된다(Jeong 등, 2015). 발효과정에서 알코올 외에 퓨젤유(고급알코올)가 생성되며 이 퓨젤유 성분은 미량만으로도 술의 풍미를 좌우하는 중요한 성분으로 술의 향기에 가장 큰 역할을 한다(Technical Service Institute, 2008).

밀술 전처리별 탁주의 향기 성분 분석결과는 Table 4와 같다. 전체적으로 높은 분석 결과를 나타낸 ethanol을 제외하고 발효주별 성분을 살펴보면 고두밥의 경우 달콤하면서 과일(사과, 포도)과 브랜드 향이 있는 ethyl caprate가 높게 검출되었으며 다음으로 바나나향이 나는 isoamyl alcohol, 비누와 브랜드, 사과 향을 가진 ethyl caprylate 순으로 높게 분석되었다. 범벅의 경우에는 꽃과 과일 향이 있는 ethyl laurate가 ethanol 다음으로 높게 분석되었으며 아몬드 등의 견과류 향이 있는 benzaldehyde와 맥주나 청주에서 달콤한 향기 성분(Park, 2013)으로 인식되는 ester 중의 하나인 ethyl linoleate가 높게 분석되었다. 죽의 경우에는 고두밥과 유사하게 ethyl caprate와 ethyl caprylate가 고두밥 보다 높은 area %를 보였다.

발효가 진행되면서 전처리 방법에 따른 향기들이 변화하였다. 고두밥의 경우 0일차에 알코올 다음으로 높은 area %를 가졌던 ethyl caprate 및 ethyl caprylate가 9일 발효 완료시 감소하였으며 바나나향이 나는 isoamyl alcohol은 증가하였다. 또한 isoamyl acetate도 증가하였는데 이것은 isoamyl alcohol의 생성농도에 의존적(Kim 등, 2011)이기에 isoamyl alcohol이 증가하면서 같이 증가된 것으로 보인다. 반면, 벌꿀, 장미, 라일락, 카라멜 등의 향기를 내는 phenylethyl alcohol은 area %가 약 11% 증가하였으며 ethyl linoleate도 증가하였다. 범벅에서는 ethyl laurate와 benzaldehyde의 area %가 많이 감소하였으며 증가한 것은 isoamyl alcohol과 작은 area %를 차지하지만 와인향을 가진 isobutanol이나 과일 향을 가진 isoamyl acetate 등도 증가하였다. 죽의 경우도 유사하게 0일차에 높게 생성되었던 ethyl caprate, ethyl caprylate 등은 9일 차에 감소하였으며 isoamyl alcohol, ethyl palmitate, ethyl linoleate 등의 향기 성분은 증가하였다.

이러한 향들이 차이를 보이는 것은 덧술의 영향도 있지만 밀술의 영향이 더 높기에(An, 2018) 다양한 밀술을 제조함으로써 향이 다양한 탁주 제조가 가능할 것으로 생각된다.

요 약

본 연구에서는 쌀 전처리 방법인 고두밥, 범벅, 죽으로 만드는 밀술 및 덧술의 발효 유형을 분석하여 품질이 향상된 다양한 탁주 개발의 기초 자료로 활용하고자 하였다. 밀술의 경우 알코올은 2일 후 고두밥에서 가장 높은 8.1%가 생성되었으며 다음으로 범벅, 죽 순이었다. 가용성 고형분(°Brix)는 발효 2일차에 죽, 고두밥, 범벅 순으로 15.3, 15.1, 1.4°Brix를 나타내었다. 고두밥의 glucose의 함량은 크게 변하지 않았으나 maltose 함량은 증가하였고 범벅의 경우 초기 0일차에는 maltose가 16.48 mg/mL에서 1.27 mg/mL로 감소하였다. 죽의 경우 0일에는 glucose와 maltose가 14.05, 11.49 mg/mL에서 2일차에는 31.39, 42.53 mg/mL로 증가하였다. 고두밥과 범벅 밀술에서 succinic acid가 증가하였으며 고두

밥과 죽 밀술은 발효 초기에 검출이 안되었던 lactic acid가 분석된 반면 범벅 밀술에서는 lactic acid가 검출되지 않았다. 덧술 발효에서는 고두밥 밀술로 만든 탁주의 알코올이 9일에 18.0%로 가장 높았으며 범벅이 15.1%로 가장 낮았다. 산도는 범벅이 0.54%로 높았으며 죽은 0.41%, 고두밥은 0.39%를 나타내었다. 범벅의 총 유기산 증가가 가장 많았으며 고두밥의 총 유기산 증가가 가장 적었다. 향기에서는 고두밥의 경우 0일차에 높은 area %를 가졌던 ethyl caprate 및 ethyl caprylate가 9일 발효 완료시 감소하였으며 바나나향이 나는 isoamyl alcohol은 증가하였다. 죽의 경우도 유사하게 0일차에 높게 생성되었던 ethyl caprate, ethyl caprylate 등은 9일차에 감소하였으며 ethyl palmitate, ethyl linoleate 등의 향기 성분은 증가하였다.

References

- An JO. Characteristics of korean rice liquor made from different rice pre-treatments. PhD thesis, Sejong University, Seoul, Korea (2018)
- Cho JC, Cho SH, Kim YJ, Joung KH. Quality characteristics of mitsool using Juk, gumong-dduk, baksulgi, godu-bab. pp. 1064-1067. In: The Korea Academia-Industrial Cooperation Society 2011 Spring Symposium Proceeding. May 27, Chonbuk National University, Jeonju, Korea. The Korea Academia-Industrial cooperation Society Monthly, Cheonan-city, Korea (2011)
- Choi JH, Lim BR, Kang JE, Kim CW, Kim YS, Jeong ST. Changes in microbial community and physicochemical characterization of Makgeolli during fermentation by yeast as a fermentation starter. Korean J. Food Sci. Technol. 52: 529-537 (2020)
- Chung RW. Physicochemical properties of traditional liquor with different brewing method of Mit-sool. J. Korean Soc. Food Cult. 30: 377-386 (2015)
- Han EH, Lee TS, Noh BS, Lee DS. Quality characteristics in mash of takju prepared by using different nuruk during fermentation. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 555-562 (1997)
- Hong SB, Lee M, Kim DH, Varga J, Frisvad JC, Perrone G, et al. *Aspergillus Luchuensis*, an industrially important black *Aspergillus* in East Asia. PLoS One 8: e63769 (2013)
- Jeong C, Park CS, Yeo SH, Jo HC, Noh BS. Brewing Science. Soohaksa Press. Secho-gu. Seoul. Korea. pp. 223-227 (2015)
- Kim EJ, Ahn JS, Kang DO. Characterization of sporulation-specific glucoamylase of *Saccharomyces diastaticus*. J. Life Science 20: 683-690 (2010)
- Kim GW, Kim JH, Noh BS, Ahn BH, Yeo SH, Cho HH. Makgeolli and yakju science and applicaton. Soohaksa Press. Secho-gu. Seoul. Korea. pp. 121-160 (2012)
- Kim YT, Kim JH, Yeo SH, Lee DH, Im JU, Jeong ST, et al. Woorisool treasure house. Foundation of Agri. Tech. Commercialization & Transfer, Suwon. Kyeonggi. Korea. 146-181 (2011)
- Lee DH, Kang HY, Lee YS, Cho CH, Kim SJ, Lee JS. Analysis of major flavor compounds in takju mash brewed with a modified nuruk. Korean J. Microbiol. Biotechnol. 39: 274-280 (2011)
- Lee DH, Kim JH, Lee JS, Lee DS. Effect of pears on the quality and physiological functionality of makgeoly. Korean J. Food & Nutr. 22: 606-611 (2009)
- Lee JH, Kim GW, Shim JY. Characteristics of makgeolli Sul-dut by pre-treatment of rice and koji. Food Engineering Progress. 18: 50-59 (2014)
- Lee JS, Lee TS, Noh BS, Park SO. Quality characteristics of mash of takju prepared by different raw materials. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 330-336 (1996)
- Lee OS, Jeong YJ, Ha YD, Kim K, Shin JS, Kwon H. Monitoring of alcohol fermentation condition with brown rice using raw starch-digesting enzyme. Korean J. Postharvest Sci. Technol. 8: 412-418 (2001)
- Lee YS. Analysis of major flavor compounds in takju mash brewed with a modified nuruk. Korean J. Food & Nutr. 12: 421-426 (1999)

- Park CS. Sensory characteristics and volatile compounds analysis of commercial sterilized makgeolli. MS thesis, Sejong University, Seoul, Korea (2013)
- Shin JS, Lee OS, Kim KE, Jeong YJ. Monitoring of alcohol fermentation condition of brown rice using raw starch digesting enzyme. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 32: 375-380 (2003)
- So MH. Aptitudes for takju brewing of wheat flour nuruks made with different mold species. *Korean J. Food Nutr.* 8: 6-12 (1995)
- So MH. Improvement in the quality of takju by the combined use of *Aspergillus kawachii* and *Aspergillus oryzae*. *Korean J. Food Nutr.* 4: 115-124 (1991)
- Song JC, Park HJ. Takju brewing using the uncooked germed brown rice at second stage mash. *Korean J. Food Sci. Nutr.* 32: 847-854 (2003)
- Song JY. Quality characteristics of takju prepared by blended starchy materials. MS thesis, Seoul Women's University, Seoul, Korea (1998)
- Technical Service Institute, National Tax Service Administration. Alcoholic liquors Quality technic of field. Technical Service Institute. National Tax Service Administration. Seoul, Korea (2008)