

市販 精製酵素劑를 利用한 濁酒製造에 關한 研究 (第二報)

濁酒의 品質檢討

姜 孝 源 · 權 泰 鍾 · 李 一 根
建國大學校 工科大學 微生物 工學科

Studies on Brewing Conditions of Takjoo with Commercial Enzyme (Part 2)

Quality Examination of Takjoo

H. W. Kang, T. J. Kwon, I. K. Lee
Department of Microbiological Engineering
Kon-Kuk University
(Received January 10, 1975)

Abstract

The chemical components and quality of Takjoo mash were examined on the product brewed by the case of commercial amylase, *Lactobacillus bulgaricus* and the yeast.

1. Lactic acid was produced at the range of 917~1,350 mg per 100 ml of the mash brewed using wheat flour, corn flour, rice and pressed barley, while succinic acid was formed at the range of 6~32 mg per 100ml of the mash.
2. Citric acid was formed at the concentration of 6.5mg per 100ml of the mash on the use of pressed barley, and malic acid formed at the concentration of 1.7 mg and 1.4 mg per 100ml of the mash respectively, on the use of wheat flour and corn flour.
3. No remarkable differences between the kind of raw materials and commercial amylases and compared with the mash brewed with Nurook were observed in the components of fusel oil formed in the mash.
4. Seventeen kinds of the amino acids of the mash brewed with commercial amylase, *Lactobacillus* and the yeast were detected and its content was 31mg per 100ml, which is less than that of the conventional takjoo, but the contents of glycine and alanine which pray as the component of seasoning in takjoo were sufficient.

緒 論

前報⁽¹⁾에서 筆者等은 市販 精製酵素劑를 專用하는 濁酒의 製造에 있어서 濁酒에 酸味를 賦與하기 위한 目的으로 乳酸菌을 添加하여 그 效果를 檢討하였다.

本報에서는 市販 精製酵素劑를 使用하고 乳酸菌

을 添加하여 製造한 濁酒醪의 成分中 有機酸, fusel oil 및 amino acid 등의 組成成分을 分析檢討하였으므로 여기에 報告하는 바이다.

實驗材料 및 方法

1) 分析方法 : pH, 酸度 및 酒精度 前報와 同一한 方法으로 하였다.

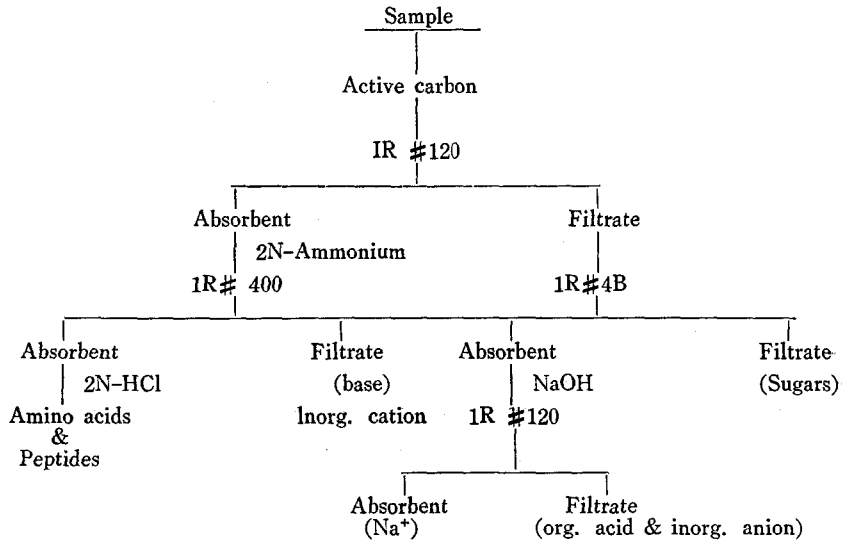


Fig. 1 Fractionation scheme of organic acids from Takjoo mash

2) Gas chromatography用 有機酸 및 fusel oil 試料의 調製

① 有機酸

濁酒原料를 遠心分離하여 上澄液을 Celite 545에 通過시킨후 이液 100ml를 試料로 하여 다음과 같은 方法으로 有機酸 試料를 얻었다.

上記 Fig. 1 과 같은 方法에 依해서 얻은 有機酸 試料는 rotary evaporator에서 完全히 乾燥시켜 10ml의 ethanol에 溶出시키고 glass filter로 濾過한 다음 4ml로 濃縮시키고 0.2ml의 conc. H₂SO₄를 加하여 condenser를 連結하여 1時間 加熱하여 ethyl ester를 만든다. esterification 이 끝나면 NaHCO₃ 飽和溶液으로 中和시키고 8 ml의 ethyl acetate로 ethyl ester를 抽出한다. 이 有機酸의 ethyl ester는 rotary evaporator에서 ethyl acetate 및 水分을 蒸發시킨후 10ml의 無水 ethyl acetate에 溶解시켜 gas chromatography用 試料로 한다.

② Fusel oil 試料 100ml에 1N NaOH를 加하여 中和시키고 常法에 따라 蒸溜하여 100ml의 fusel oil 試料를 調製하였다.

(3) amino analyzer用 試料의 調製

遠心分離된 濁酒醪를 Celite 545에 通過시켜서 얻은 試料 50ml를 取하여 50% T. C. A. 25ml를 加하여 蛋白質을 沈澱시키고 冷凍 遠心分離機를 利用하여 蛋白質을 除去하고 evaporator에서 濃縮하여 sodium citrate buffer (pH: 2.20) 50ml로 稀釋하여 分析試料로 하였다.

(4) 使用機器 :

(가) Gas chromatography

① Organic acids

Sample : Takjoo mash

Sample size : 5 μl

Column: polydiethyleneglycol succinate(30 wt%) and Celite 545 60/80 mesh stainless steel Comma 2,000mmL×1.03mmφ

Oven temperature: 300°C

Injection temperature: 220°C

F. I. D. attenuation: 1×10²

Carrier gas: He, 60ml/min (0.9kg/cm²)

Chart speed: 10mm/min

Instrument: HITACHI K-53 F. I. D. Detector

② Fusel oils

Sample: Takjoo mash

Sample size: 5μl

Column: polyethyleneglycol 1,500, 20 wt% and celite 545 60/80 mesh stainless steel Comma 1,000mmL×1.03mmφ

Oven temperature: 80°C

Injection temperature: 150°C

FID attenuation: 1×10

Carrier gas: He 30ml/min (0.4kg/cm²)

Chart speed: 5 mm/min

Instrument: HITACHI K-53 FID Detector

(나) Amino acid analyzer

Sample: amino acids in Takjoo
 Sample size: 1.0ml
 Long column: acidic and neutral, resintype
 AA-35 chloride-form.
 Short column: basic, resintype PA-35,
 chloride-form

結果 및 考察

濁酒醪에 含有되어 있는 有機酸, fusel oil 및 아미노酸的 組成分을 檢討하기 위하여 前報와 같이 原料로서 밀가루(有機酸과 fusel oil의 檢討用으로 옥수수, 쌀, 보리 등도 使用하였음)를 使用하고, 原料에 대하여 汲水比率를 180%, 濁酒用國産市販精製酵素劑(東亞製藥株式會社製糖精: Rhizopus系와 Aspergillus系의 混合物로서 15,000 sp)를 0.15%添加하여 58°C에서 6時間糖化한후 45°C로 冷却하고 汲水에 대하여 5%의 乳酸菌培養液을 添加하여 8時間乳酸醱酵을 시킨 다음 30°C가

지 다시 冷却하여 inoculum size 5%의 酵母培養液을 添加하고 30°C에서 72時間 醱酵시킨 醪의 分析値는 다음 Table 1과 같다.

Table. 1. Effect of the material on the Takjoo brewing

raw material	pH	acidity	alcohol vol%
wheat	3.3	11.4	13.0
corn	3.2	11.8	12.6
rice	3.4	10.8	12.9
barley	3.4	10.9	12.2

1) 有機酸

濁酒醪中の 有機酸은 上述한 gas chromatography法으로 分析한 結果는 Table 2와 같으며 標準有機酸 및 試料의 chromatogram은 Fig. 2와 같다.

(Table 2) The organic acids in Takjoo-mashes made of several kinds of raw materials by using saccharifying enzyme preparation (Dang-jung).

raw materials	organic acid (mg %)							
	lactic	oxalic	succinic	maleic	unknown A	unknown B	malic	citric
flour No. 1	1,173.3	trace	6.0	—	30.0	trace	1.7	trace
corn No. 2	1,350.0	trace	32.0	trace	72.2	4.8	1.4	trace
rice No. 3	966.6	trace	28.0	—	30.5	30.3	trace	—
barley No. 4	917.3	trace	6.5	trace	49.4	trace	1.2	6.5

Table 2에서 보는 바와 같이 從來 濁酒에 含有된 有機酸으로 이미 알려져 있는 것 중에서 lactic, oxalic, succinic, maleic, malic 및 citric acid 등 6種과 2種의 未知酸이 檢出되었다. 이 중에서 lactic acid가 917~1,350 mg/100ml로서 가장 많이 含有되어 있으며 이것은 거의가 乳酸菌의 添加에 依해 생긴 것으로 본다. succinic acid는 6~32 mg/100ml이며 lactic acid 다음으로 많이 含有된 既知의 有機酸이지만 從來의 酵素劑에 依한 濁酒에 關하여 趙等⁽²⁾이 調査한 結果보다는 그 含量이 매우 적었다. 나머지 4種의 既知有機酸들은 trace이며 大麥을 使用할때 citric acid가 6.5mg/100ml 含有되어 있었으나 이들은 原料에 起因한 것으로 生覺된다. 未知酸 A는 4種의 原料를 使用한 各 醪에 30~70 mg/100ml로서 다같이 lactic acid 다음으로 많이 含有되어 있는 것은 特記 할 만하다.

이 未知의 酸 A는 未知의 酸 B와 함께 從來의

酵素劑를 使用한 濁酒中에서 趙等⁽²⁾이 檢出한 4種의 未知酸 과는 chromatogram의 peak의 位置로 보아 전혀 다른 種類의 酸임을 알수 있었다.

2) Fusel oil

濁酒醪中の fusel oil의 成分 alcohol의 種類 및 그含量을 檢討하기 위하여 gas chromatography 分析에 依한 結果는 Table 3와 같으며 그 gas chromatogram은 Fig. 3-1 및 Fig. 3-2와 같다.

Fig. 3-1 및 Fig. 3-2 에서 보는 바와 같이 밀가루, 옥수수, 쌀, 보리를 各各 原料로 하고 精製酵素劑(糖精) 및 乳酸菌을 添加하여 만든 濁酒醪와 밀가루를 原料로하고 乳酸菌의 添加없이 從來의 酵素劑를 利用하여 만든것 中の fusel oil은 다같이 主成分인 alcohol이 i-amyl alcohol 이 었다.

다음에 大體로 i-butyl alcohol, n-propyl alcohol, β-phenyl-ethyl alcohol의 順으로 減少하며 未知의 alcohol이 다같이 trace程度 들어 있다. 原料種類와 酵素種類에 따라 成分含量에 있어서 약

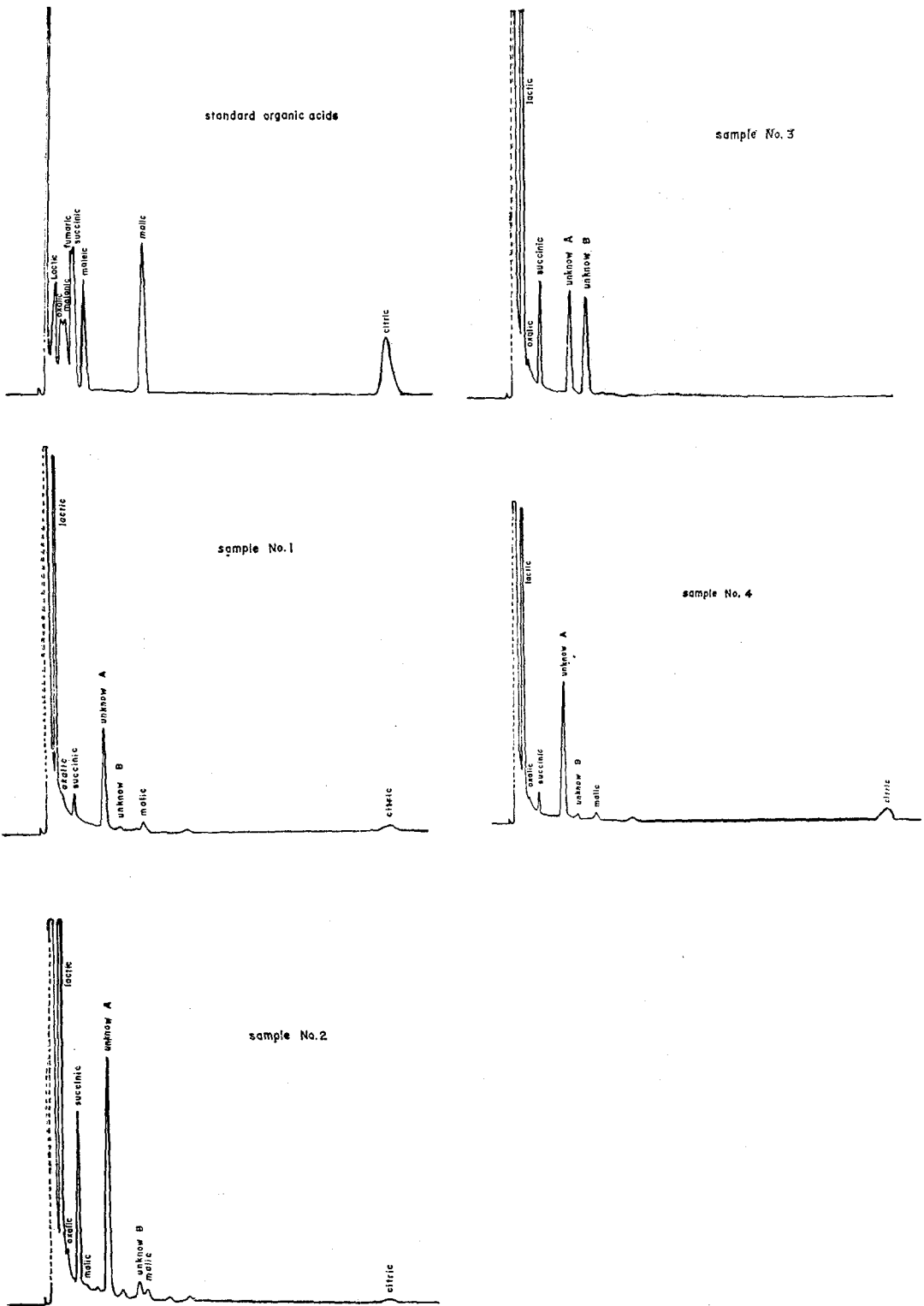


Fig. 2 Gas chromatograms of organic acid

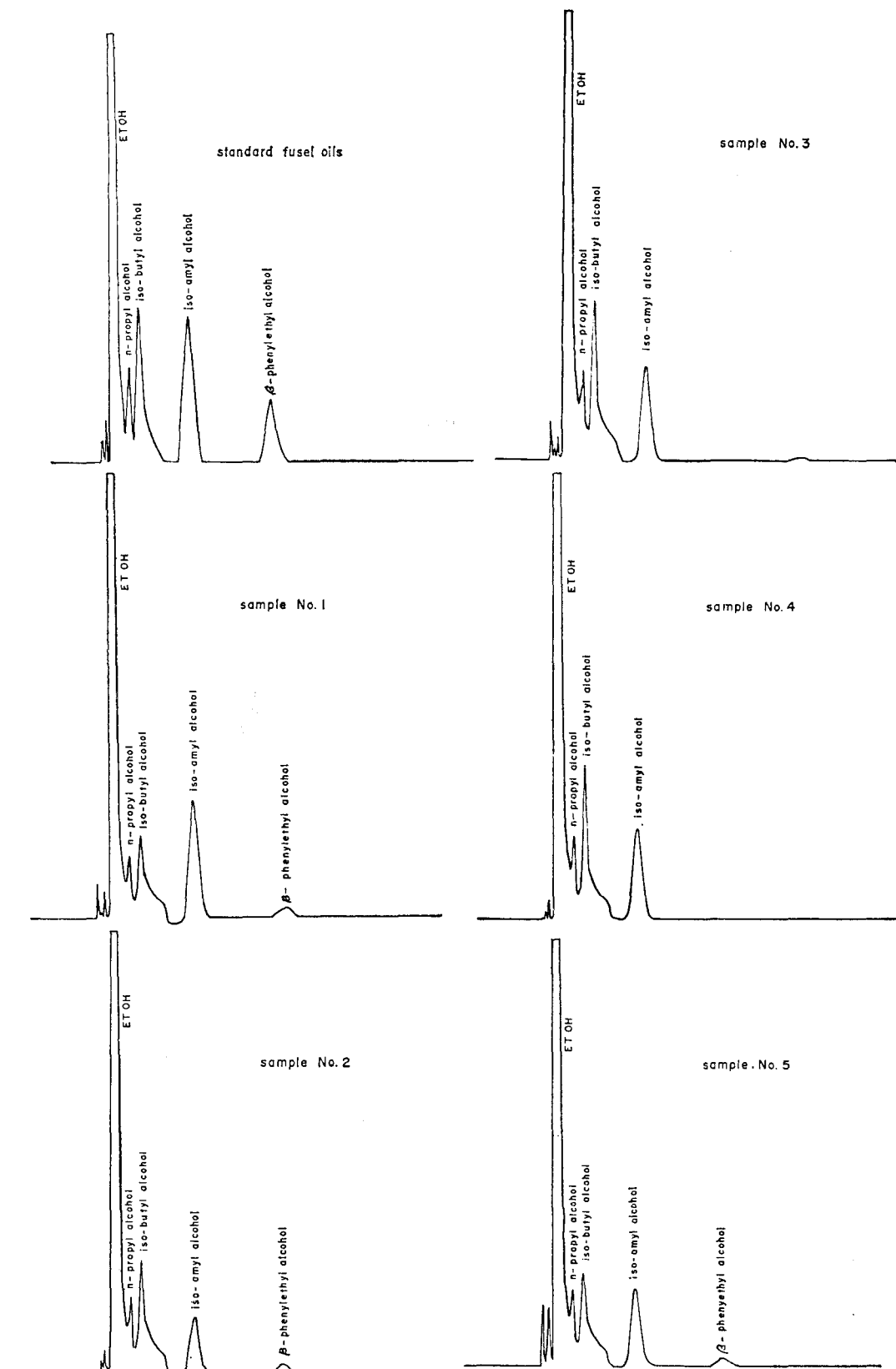


Fig. 3-1 Gas chromatogram of fusel oils

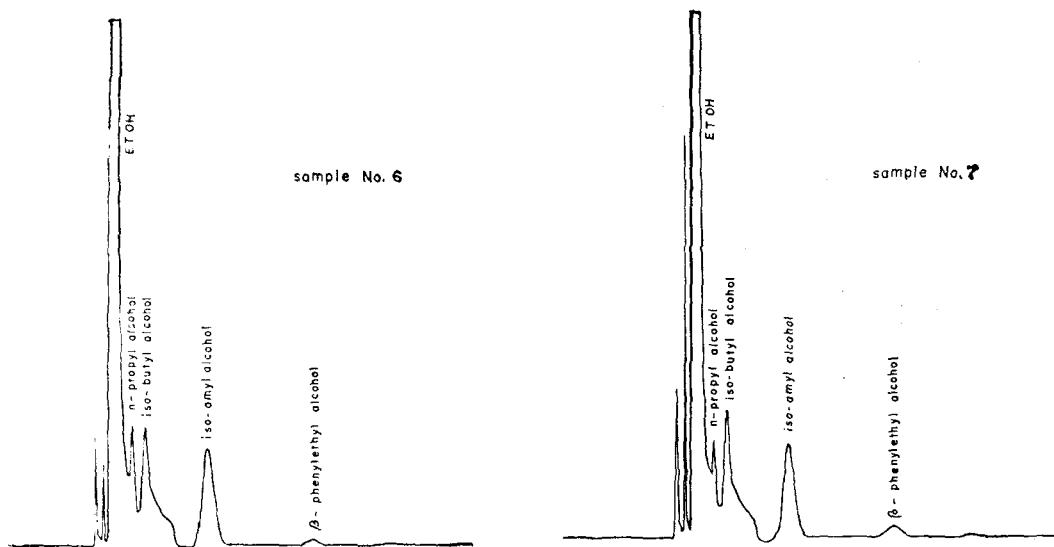


Fig. 3-2 Gas chromatogram of fusel oils

Table 3 Components of fusel oils

raw material	enzyme	contents of fusel oil (10^{-2} vol%)				
		n-propyl	i-butyl	i-amyl	β -phenyl-ethyl	unknown
flour (No. 1)		0.200	0.680	2.773	0.159	t
corn (No. 2)	Dang-jung	0.257	0.942	1.500	0.182	t
rice (No. 3)		0.257	1.200	2.318	t	t
barley (No. 4)		0.271	1.301	2.205	—	—
(No. 5)		Koji	0.243	0.864	2.000	0.182
flour (No. 6)	Bunkuk	0.343	0.757	2.000	0.114	t
(No. 7)	Nuluk	0.236	0.864	1.955	0.705	t

Table 4. Contents of free amino acids in Takjoo made of wheat flour

amino acids	mg/100ml	amino acids	mg/100ml
lysine	1.1780	cystine	trace
histidine	0.0855	valine	0.3985
arginine	1.3924	methionine	0.2650
aspartic acid	1.3639	isoleucine	0.2790
threonine and serine	1.1404	leucine	1.4219
glutamic acid	2.1837	tyrosine	0.2413
proline	15.1436	phenyl alanine	0.6152
glycine	0.6023	Total	30.6236
alanine	4.3129		

간의 차는 있으나 精製酵素劑와 從來酵素劑 와의 사이에 有意의 차는 없으나 成分 alcohol의 種類에 따른 含量에는 같은 傾向으로 顯著的한 差가 있다.

3) Amino acid

밀가루를 原料로 하여 製造한 濁酒醪中の 유리 amino酸을 amino acid analyzer로 分析한 結果는 Table 4 및 Fig. 4와 같다.

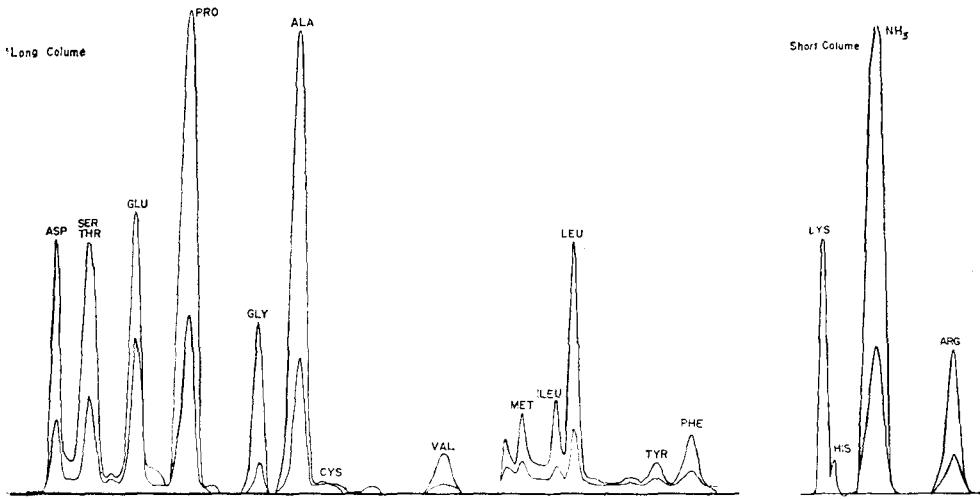


Fig. 4 Amino acid pattern in Takjoo mashbrewed by *Lactobacillus* and yeast (MY-1). wheat flour was used as raw material.

Table 4에서 보는 바와같이 함유된 유리 amino 酸의 含量은 30.6236 mg/ml이다.

從來의 酵素劑를 使用하여 만든 濁酒膠의 유리 amino 酸에 關한 洪等⁽³⁾이 調査한 結果와 比較하여 보면 同定된 유리 amino 酸의 種類가 本實驗의 것과 同一한 17種類이나 總 amino 酸의 含量에 있어서는 3.35 mg/ml로서 本實驗의 것보다 顯著하게 많으나 調味成分으로서 重要한 glycine, 및 alanine의 含量에 있어서 本實驗의 것이 各各 0.6023 mg/100ml 및 4.3129mg/100ml로서 洪等이 調査한 0.0001mg/ml 및 0.0006mg/100ml에 比較 越等하게 많은 點은 特記 할만하다. 總 amino 酸의 含量에 있어서 本實驗의 것이 顯著하게 낮은 點은 酵素劑中의 蛋白質分解酵素의 缺乏에 起因하며 이點에 關해서는 酵素의 精製工程에서 檢討되어야 하겠다.

要 約

市販精製酵素劑(糖精)와 *L. bulgaricus*를 利用하여 濁酒膠를 製造成하면서 成分分析과 品質을 檢토 하였다.

1. 有機酸의 含量에 있어서, 밀가루, 옥수수, 쌀, 눌린 보리쌀 등 4種類의 原料를 通하여 917~1,350mg/ml의 lactic acid가 生成되었으며 succinic acid는 6~32mg/100ml이다. 從來의 濁酒중의 有

機酸으로서의 lactic acid와 succinic acid가 代表的으로 많이 함유된 有機酸인데 比較하면 succinic acid의 含量은 현저하게 적다. 이외에 從來의 濁酒에서 檢出되어 알려진 有機酸에는 citric acid, malic acid, maleic acid, fumaric, malonic acid, oxalic acid 등이 있으며, citric acid와 malic acid는 比較的 外의 酸보다 많은데 比較하여 本實驗의 것에서는 fumaric acid와 malonic acid는 檢出되지 않았고 눌린 보리쌀을 使用했을때, 6.5mg/100ml의 citric acid를, 그리고 밀가루와 옥수수를 使用하였을때 各各 1.7 mg/100ml와 1.4 mg/ml의 malic acid를 生成하였을뿐 外는 痕蹟으로 檢出되었다.

2. fusel oil의 組成은 原料와 酵素劑의 種類에 關係없이 大同小異하다. 即, i-amyl alcohol는 $(1.50 \sim 2.77) \times 10^{-2}$ g/100ml로서 共通의 으로 가장 많고, i-butyl alcohol는 $(0.68 \sim 1.30) \times 10^{-2}$ g/100ml이며 n-propyl alcohol는 $(0.20 \sim 0.34) \times 10^{-2}$ g/100ml, β -phenyl ethyl alcohol는 0.18×10^{-2} g/100ml 以下의 順으로 적다. 從來의 酵素劑에 의 한 것도 누룩을 使用하였을때 0.70×10^{-2} g/100ml의 β -phenyl ethyl alcohol을 例外로 하면 各各 上記範圍에 들어있다.

3. 아미노酸의 組成成分은 洪等의 實驗에서와 같이 17種을 함유하고 있으며 總아미노酸量에 있어

서 本實驗의 것이 31mg/100ml로서 비교적 적으나
酒類의 調味成分으로서 重要的 glycine과 alanine
이 0.6023 mg/100ml와 4.3129 ml/100ml 검출되
었다.

參考 文獻

- 1) 姜孝源 外 2人 : 本誌, 3, 35 (1975)
- 2) 趙惠鉉 外 1人 : 技術研究所報, 2, 1 (1969)
- 3) 洪淳祐 外 2人 : " , 2, 46 (1969)