

미세여과에 의한 비 가열살균 쫄쌀약주의 제조 및 저장 중 품질변화

강영주^{1†} · 오영주² · 고정삼³

¹제주대학교 식품공학과

²제주한라대학 호텔조리과

³제주대학교 원예생명과학부

Non Thermal Process and Quality Changes of Foxtail Millet Yakju by Micro Filtration

Yeung Joo Kang^{1†}, Young Ju Oh² and Jeong Sam Koh³

¹Dept. of Food Bioengineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

²Dept. of Hotel Culinary Arts, Cheju Halla College, Jeju 690-708, Korea

³Faculty of Horticultural and Life Science, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

Abstract

Micro-filtration (MF) or ultra-filtration (UF) system with hollow-fiber cartridge was introduced in order to improve the quality level of commercial foxtail millet *Yakju*, which has an off-flavour and/or undesired colour after the thermal treatment. The filtration effects of cartridges such as MF (0.65, 0.45, 0.2, 0.1 μm) and UF (500 K dalton) were investigated. The physicochemical and sensory characteristics of the *Yakju* were then evaluated during the 6 months storage at room temperature. The exclusion ability of microorganism in samples was confirmed in all cartridges, but 0.45 μm MF-cartridge was suitable in the *Yakju* manufacture due to its superior filtration rate and efficiency. Changes in reducing sugar and colour difference of foxtail millet *Yakju* untreated or treated by heat ($65^\circ\text{C} \times 10$ min) were observed during the storage; after 6 months the L-value of thermal-treatment sample was decreased and its b-value, however, significantly increased so that its color became dark, in comparison to non-thermal treatment sample. This decrease of reducing sugar is assumed that color change is associated with non-enzymatic browning reaction. Sensory quality of foxtail millet *Yakju* produced by non-thermal treatment was better than that of thermal treatment.

Key words: foxtail millet *Yakju*, non thermal process, filtration, hollow fiber membrane

서 론

제주 지역에서는 전통적으로 밭농사가 중심이므로 술을 빚는데 쌀 대신에 쫄쌀을 주로 사용하여 왔었으며, 이중 가장 대표적인 민속주가 바로 쫄쌀 약주인 “오메기술”이다(1). 이 술은 물에 불린 차조를 가루로 내어 둥근 모양의 반죽을 성형한 다음, 열탕에 익혀 만든 구멍떡(“오메기떡”)을 원료로 하여 누룩과 함께 발효시켜 제조한다. 원래 쫄쌀약주는 차조만을 사용하여 민가에서 양조되어 왔었으나, 제조 방법과 사용 원료에 대한 많은 변천을 거치면서 쌀도 혼용되고 있으며 거기에 각종 한약재가 첨가되기도 한다.

그러나 이 제품은 그 동안 유통 판매과정에서 일부 제품의 침전 및 갈변현상 등 품질저하에 의한 반품이 문제로 되어왔다. 이러한 문제를 기술적으로 해결하고자 저자 등은 물리·화학적인 방법을 적용하여 쫄쌀 약주의 청정화를 위한 연구를 수행하여 왔다. 이 연구 결과에 따르면 원심 분리 방법

단독으로는 혼탁 물질이 완전 제거는 불가능하며, 단백 분해 효소에 의한 방법도 가능하였으나 한의 여과(UF)에 의한 방법이 가장 바람직한 것으로 조사되었다(2). 그러나 이 연구에서 사용된 평판 막의 공극 크기인 0.22 μm 과 100 K MWCO (molecular weight cut off)는 여과 효율성면에서 산업적으로 사용하기에는 경제성이 부족하였다. 최근 연구에서 산업적으로 적용 가능한 여과 효율을 얻기 위하여 좀 더 큰 공극의 여과매질을 적용한 결과 개선 가능성을 확인하였다(3). 즉, 다양한 공극 크기를 가진 유리막 여과지와 중공사막 카트리지 여과 매질들을 사용하여 쫄쌀 약주를 여과한 결과, 침전 형성 가능한 입자들은 공극 크기 1.2 μm 의 여과 매질로 여과함으로써 제거할 수 있었으며, 여과에 따른 성분 변화는 유의적인 차이가 없는 것으로 조사되었다. 또한 저장 온도를 4°C 와 실온에서 48시간씩 반복하면서 3개월간 관찰한 결과, 0.7 μm 공극 크기의 유리 막 여과지로 여과한 시료에서는 미세한 침전 형성이 관찰되었으나, 중공 사막인 경우 0.45

*Corresponding author. E-mail: yjkang@cheju.ac.kr
Phone: 82-64-754-3613, Fax: 82-64-755-3601

μm 에서는 침전 형성이 관찰되지 않았다. 따라서 침전 형성 방지를 위한 보다 확실한 개선 방안으로 최종 여과공정인 1 μm 미세 원통 여과지 공정에 이어 0.45 μm 중공 사막 여과 시스템을 도입하는 것이 효과적이라고 제시하였다. 이때 0.45 μm 카트리지인 경우 여과 flux는 342.8 ℓ/mh 로 계산되었다고 하였다. 이와 같은 새로운 여과공정의 도입으로 혼탁 성에 의한 품질 저하를 해결할 수 있었으나, 제품의 고품질화를 위한 또 다른 과제로 가열 살균 공정에서 형성되는 이취인 가열취의 제거가 대두되었다. 이러한 이취는 탁주의 살균 공정에서도 혼히 발생하는데 가열 살균에 의해 가열취("화독내"), 변색, 쓴맛 등의 발생 및 충분리 현상이 관찰되었으며, 특히 화독내와 쓴맛을 대표적으로 들고 있다(4,5).

최근 국내산 약주에 기능성을 부여하기 위한 목적으로 휘발성 성분을 함유하는 각종 한약재를 첨가하여 제조하고 있는 바, 가열과정에서 이취가 생성되어 품질의 열화를 초래할 수 있다. 실제로 제주 좁쌀 약주의 경우 백년초, 갈근, 감초, 오미자, 섬오갈피, 당귀 및 감귤피 등 한약재가 첨가되고 있으므로, 약주의 가열 살균과정에서 생성되는 가열취는 물론 저장기간이 경과함에 따라 쉽게 비효소적 갈변반응을 일으켜 색, 맛과 냄새 등 관능적 요소에 심한 영향을 줄 수 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해서는 비가열 처리공정의 도입이 요구되며, 이에 대한 방안으로 미세 또는 한외여과 방식을 적용한다면 살균 대상 미생물과 고형물이 동시에 제거될 수 있는 장점을 가지고 있어 산업적으로 유용하다.

그동안 여과 매질인 막의 제조 및 막 운용기술이 광범위로 발전됨에 따라 거의 모든 식품산업 분야에서 여과 및 농축의 주요 수단으로 이용되고 있다. 산업적으로는 평막 형태보다도 중공 사막(hollow fiber membrane)형이 많이 사용되고 있는데 이는 설치 장소, 운용 경비, 세척 및 설치비 면에서 산업적으로 유리하기 때문이다(6,7). 특히 양조주 산업에서 한외 여과방식은 비 가열제품을 생산하기 위한 주요 기술로 도입되고 있는 실정이다(8-12). 따라서 본 연구에서는 그동안 저자 등이 좁쌀 약주에서 혼탁 침전 생성을 방지하기 위하여 연구된 여과 공정 결과를 토대로 하여, 제품의 최종단계인 여과 공정에서 비 가열처리한 좁쌀 혼합약주의 제조를 시험하였다. 이를 위해 가열 살균 대신에 미세 및 한외여과용 중공사 막(hollow fiber system) 카트리지를 통과 시킨 여과액을 무균 병입한 제품과 이를 다시 가열 살균한

제품의 물리화학적 성상을 상호 비교하고, 아울러 이들을 6개월간 저장하면서 성분 변화 및 관능적 품질을 비교 분석함으로써 제주산 좁쌀약주의 고품질화를 시도하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서 좁쌀약주의 제조에 사용된 원료의 혼합비율은 좁쌀 30%, 쌀 70% 및 약간의 한약재(섬오갈피, 계피, 백련초, 감귤피)이며, 기존의 양조방법에 따라 시료를 제조하였다(3). 즉, 제주도내에 소재한(북제주군 애월읍 상가리) 전통약주 제조회사("우리영농조합 법인")의 시판제품("오름의샘") 생산라인에서 좁쌀약주를 양조한 후, 1 μm 미세 원통 여과지로 여과한 비살균 약주를 공장 현장에서 채취하여 실험시료로 하였다.

여과공정

미세 및 한외 여과를 위한 장치는 한외 여과막 시스템(Quix-standTM Benchtop system, AmershamBiosciences Corp., Piscataway, NJ, USA)을 이용하고 사용된 막은 polysulfone 재질의 중공 사막(hollow fiber)으로 막의 공극 크기는 미세 여과에 해당하는 0.65, 0.45, 0.2, 0.1 μm 막과 한외 여과용 막인 500 K dalton(Nominal Molecular Weight Cut-off, NMWC) 등 5종류의 막을 가진 cartridge를 사용하였으며, 각 cartridge의 특성과 운용조건은 Table 1과 같다. 여과 flux는 2 L 여과에 소요된 여과 시간에 의하여 $\ell/\text{mh}(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 로 환산 표시하였으며(13), 여과 압력은 각 cartridge 입구 압력이 2.5 psi를 유지하도록 출구(outlet)코크를 조절하였으나, 0.45 μm 막인 경우에는 완전히 잠그면 1 psi 정도가 걸리고, 0.65 μm 막인 경우에는 출구(outlet) 코크를 완전히 잠겨도 압력이 걸리지 않은 상태에서 여과하였다. 각 여과 cartridge를 통과한 시료는 clean bench내 자외선 조사 하에서 무균적으로 150 mL 투명 유리병에 밀봉하였다.

미생물 균수 측정

좁쌀 약주에 들어 있는 미생물 균수를 측정하기 위하여 총균수는 PCA배지, 효모는 YM agar 배지, 곰팡이는 PDA 배지를 사용하였으며 적당한 단계로 희석된 약주 시료를 PCA 배지 및 YM agar 배지에는 1 mL씩 분주하여 표준한천

Table 1. Hollow-fiber cartridges used for micro- and ultra-filtration of foxtail millet *Yakju*

Model ¹⁾	Filtration area (cm^2)	Pore size	Inner dia. (mm)	Operating pressure of inlet (psi)	Remarks
CFP-6D-4A	460	0.65 μm	0.75	0	MF ²⁾
CFP-4E-4A	420	0.45 μm	1	1.0	MF
CFP-2E-4A	420	0.2 μm	1	2.5	MF
CFP-1D-4A	460	0.1 μm	0.75	2.5	MF
UFP-500C-4A	650	500 K	0.5	2.5	UF ³⁾

¹⁾Model in AmershamBioscience Corp.

²⁾micro-filtration. ³⁾ultra-filtration.

배양법으로 실시하고, PDA배지에는 0.1 mL씩 분주한 후 평판 도말하였다(14). PCA배지는 37°C에서 24시간, YM agar배지는 25°C에서 1~2일, PDA 배지는 25°C에서 3~4일 배양한 후 계수하였다.

성분분석

여과 및 저장 중 품질 변화와 관능검사를 위한 시료는 현장 적용 가능성이 가장 높은 0.45 μm 카트리지 여과 시료에 대하여 실시하였다. 원 시료(공장 1 μm 미세여과)와 이의 살균시료는 밀봉 후 65°C, 10분 동안 열탕에서 가열 살균하였다. 시료의 에탄올 함량은 종류법에 의하여 증류한 액의 비중을 측정한 후 15°C에서의 주정도로 환산하였고, 총산은 시료 10 mL에 bromothymol blue와 neutral red 혼합 지시약을 가한 후 0.1 N NaOH 용액으로 적정하여 succinic acid로 환산하였다(2). 사용성 고형 분은 Abbe 굴절 당도계(Atago Co., Japan)로 측정하고, 환원당은 Somogyi-Nelson법으로 측정하였다(15). 여과 시료의 탁도는 분광광도계(UV-1201, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하여 660 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 색도는 색차계(TC-1, Tokyo Denshoku Co., Japan)에 의하여 L, a, b값을 측정하여 표시하였다. 저장 중 성분 변화는 실온에서 보관하면서 2개월마다 6개월(2월~8월) 동안 측정하였다. 여과 실험은 2회 반복 실험을, 성분 분석은 3회 반복 실험 평균값으로 표시하였다.

관능검사

관능검사 패널요원은 제주한라대학 호텔조리과에 재학 중인 도내 호텔 조리사를 대상으로 하였으며, 관능검사에 영향을 미칠 수 있는 신체적 조건을 가진 자를 제외시켜 최종 선별하였다. 미생물을 여과하지 않은 비살균 원액과 단계별 크기에 따라 여과된 쫑쌀 약주를 구별해낼 수 있는지를 알아보기 위하여 삼점검사를 실시하였으며, 검사물은 12명의 검사원들에게 6명씩 균형되게 제시하였고, 시료의 제시 순서와 세트의 순서에 따른 편견을 막기 위하여 그 순서를 무작위로 배치하였으며 다섯 세트를 모두 2회 반복 검사하였다.

살균과 비살균 제품에 따른 품질 차이에 대한 관능검사는 0.45 μm 막 cartridge 사용하여 여과된 쫑쌀 약주를 살균과 비살균 처리한 두 종류의 약주를 제조하여 사용하였다. 이들 두 개의 검사물간에 차이가 있는지 여부를 알아보기 위하여 단순차이검사를 실시하였으며, 패널에게 제시되는 조합은 동일 검사물의 쌍과 이질검사물의 쌍으로 하였다. 이에 대한 결과 분석 및 해석은 동일 검사물 쌍을 제공한 경우와 다른 검사물 쌍을 제공한 경우를 나누어 정답과 오답의 수를 세고 χ^2 -검사로 통계적 유의성을 검정하였다. 살균 처리 및 비살균 처리한 '쫑쌀 약주'의 기호도차이 비교는 기호도를 9점 스케일(16)로 시험하여 나타내었다. 맛에 대한 평가는 짙은 맛, 신맛, 산뜻한 맛으로 구분하여 강도(9점: 1 대단히 약함, 5 보통, 9 대단히 강함)로 표시하였고, 기호도는 색, 맛, 향, 입안에서의 느낌 및 종합적 기호도로 구분하여 평가하였다.

결과 및 고찰

막 종류에 따른 여과 flux의 변화

쫑쌀 약주의 시료에 대하여 막 종류에 따른 여과 flux측정 결과는 Fig. 1과 같다. 중공사막 cartridge를 사용한 쫑쌀 약주의 여과는 막 공극크기가 적어짐에 따라 초기 투과 flux가 감소하고 있으나, 0.65 μm 막의 투과속도는 724 ℓ/mh(L/m²·hr)이며 0.45 μm 막은 804 ℓ/mh로 후자보다 투과 flux가 다소 낮게 측정된 것은 운용 압력 차이로 해석된다. 즉, 0.65 μm인 경우에는 거의 압력이 걸리지 않은 상태에서 운용되었으나 0.45 μm인 경우에는 1.0 psi 정도의 압력이 걸린 상태에서 여과되었기 때문이다. 0.1 μm과 500 K 막인 경우 2.5 psi 압력에서 운용한 결과, 여과 flux는 각각 73 ℓ/mh과 53 ℓ/mh로 매우 속도가 느리므로 공장현장에서 적용하기에는 부적합하다고 판단된다.

청정도 개선에 관한 선행연구에서 0.45 μm, 0.2 μm 및 500 K 막의 경우 여과 flux가 각각 345 ℓ/mh, 275 ℓ/mh 및 33 ℓ/mh로 보고하였는데(3), 이를 본 연구결과가 비교하면 본 실험의 결과치는 배 이상의 여과 속도 개선 효과를 나타내고 있다. 이는 선행연구에서 사용된 시료가 여과지(No. 2)에서 여과되었으나, 본 실험에서 사용된 시료는 공장현장에서 사용중인 1 μm 미세 원통여과지를 사용했기 때문에 보다 정밀하게 여과된 것을 시료로 사용한 시료 차이에 따른 것으로 생각된다. 비록 모듈 형태와 적용 압력이 다르기 때문에 이와 직접 비교는 어렵지만, 비 가열 처리 주류 제품의 생산을 위한 연구에서도 0.45 μm 막 여과를 예비 여과로 하고 Biomax 100 K 여과인 경우에 78.9 ℓ/mh(복승아 주)와 100 ℓ/mh(포도주)를 보고하였다(11,12).

식품 공장의 여과 공정에서 여과속도가 얼마나 빨리 효율적으로 이루어지는가가 중요하다. 아무리 여과액의 질이 우수할지라도, 여과 속도가 너무 느리거나 시간에 따른 속도 변화가 심하다면 그 여과 시스템은 현장에 적용하는데 한계

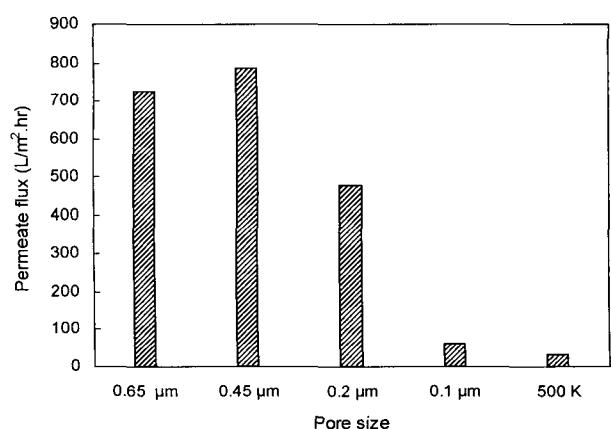


Fig. 1. Changes in the permeate flux of foxtail millet Yakju using MF and UF cartridges with different pore size.

가 있다. 좁쌀 약주의 비 가열 제품을 제조하기 위해서는 현재 발효→여과→가열 살균→열간 병입(hot packing)으로 되어있는 공정에서 가열 살균 공정 대신에 가열 처리를 하지 않고 약주의 미생물과 효소를 제거할 수 있는 공정의 설치가 요구된다. 모든 미생물과 효소를 제거하기 위해서는 UF 시스템에서도 아주 작은 공극 크기를 가진 막 cartridge를 사용하여야 하나, 처리속도가 너무 느린 경우에는 현장에서 적용이 어려우며 또한 가능하더라도 설치비용이 커지는 단점이 있다. 따라서 본 연구 결과를 현장에 적용하기 위해서는 최소한 막의 공극 크기가 $0.2 \mu\text{m}$ 이상은 되어야 하며 여과 속도만 고려한다면 $0.45 \mu\text{m}$ 막이 적당한 것으로 판단되었다.

초기 투과 flux가 현장에 적용 가능한 정도일지라도 연속 여과 공정에서 투과 flux가 급격히 저하된다면 현장 적용에 매우 제한적일 것이다. 즉 순간 여과 flux가 높다고 여과 효율이 좋은 것은 아니며, 여과 시간 경과에 따라 여과 flux의 감소 정도도 상당히 중요한 변수이다. 세척 없이 가능한 여과량을 검토하기 위하여 $0.45 \mu\text{m}$ 막 cartridge를 사용하고 초기 투과 flux 측정 조건하에서 연속적으로 여과한 여과 flux의 변화 결과는 Fig. 2와 같다. 1 L 단위로 측정된 값에서 약 25 L까지는 $786 \ell/\text{mh}$ 에서 $835 \ell/\text{mh}$ 까지 약간씩 변화를 보이면서 fouling 없이 진행되다가, 25 L 이후는 급격히 값이 저하되면서 작용 압력도 출구 쪽 코크를 많이 열어도 상승하여 30 L 정도에서는 20 psi까지 상승하는 것이 관찰되었다. 즉,

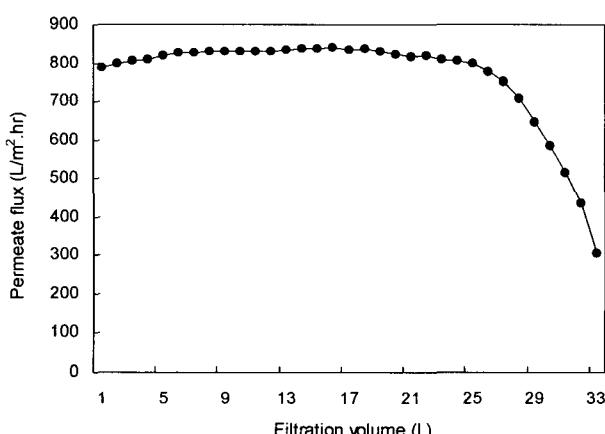


Fig. 2. Changes in the permeate flux during continuous filtration of foxtail millet *Yakju* using $0.45 \mu\text{m}$ MF cartridge.

세척과정을 하지 않고 동시에 작용압력의 변화를 주지 않고 $0.45 \mu\text{m}$ 막 cartridge(유효여과면적 0.42 m^2)인 경우 가능한 여과량은 25 L 정도로 판단된다. 따라서 100 L 정도를 연속적으로 정속 여과를 하기 위해서는 $1.5 \sim 2 \text{ m}^2$ 의 유효면적을 가지는 cartridge가 필요하다.

좁쌀 약주의 여과에 의한 미생물제거효과

5종류의 MF 및 UF 용 중공사형 막 cartridge를 사용하여 비살균 좁쌀 약주를 여과한 결과, Table 2에 제시한 바와 같이 5종류 모두가 미생물 제거 효과가 있는 것으로 조사되었다. 시료 자체가 $1 \mu\text{m}$ 원통 미세 여과기를 통과한 것이기 때문에 발효 원액에 비해 미생물의 수가 감소되었지만, 총균 수가 약 $2.5 \times 10^3 \text{ CFU/mL}$ 인 시료원액를 공극의 크기가 가장 큰 $0.65 \mu\text{m}$ 막 cartridge에서 여과할지라도 미생물이 검출되지 않았다. 따라서 $0.65 \mu\text{m}$ 막 cartridge도 비 가열 살균 좁쌀 약주 생산 공정에서 미생물 제거용으로 사용 가능할 것으로 판단되었다.

한편 약주류 제품에서 문제시 되는 균주로는 발효 주체가 되는 효모와 제품을 변질시키는 화학균(주로 유산균) 등으로 보고되고 있다(5). 약주에 존재하는 발효 효모는 주로 *Saccharomyces cerevisiae*형이며, 국내 약주에서 에탄올 생성력이 우수한 균주로 선발된 이 계통 균주의 평균크기는 $4.0 \times 7.3 \mu\text{m}$ 로 보고(17)되고 있음을 감안할 때 미생물 중에서는 상당히 큰 편에 속하는 것으로 사료된다. 따라서 $0.65 \mu\text{m}$ 막 cartridge도 사용가능하지만 앞에서 연속 여과 결과에서 언급한 바와 같이 운용 압력에 대한 변화가 크지 않은 상태로 여과 속도가 우수하며 공극크기가 한 단계 적은 $0.45 \mu\text{m}$ 막 cartridge가 적당한 것으로 판단된다.

저장 중 환원당 함량 변화

약주 중의 미생물을 비가열 공정인 여과에 의해 제거했다고 품질이 온전히 유지되는 것은 아니며, 제품 중에 남아있는 효소가 가능한 한 최대로 제거되어야 유통 중에 품질 변화를 최소화할 수 있다. 또한 좁쌀 약주의 여러 성분 중에서 유리당은 함량 변화의 가능성 높으며, 유리당 중 환원당 함량 변화에 대한 결과는 Fig. 3과 같다. 막 cartridge의 공극 차이에 관계없이 전체적으로 저장 기간에 따라 계속적으로 감소하는 경향을 나타내다가 약 16주부터는 변화가 적어지는 것으로 측정되었다. 초기의 환원당 함량인 약 15.5 mg%

Table 2. Comparison of viable cell numbers in foxtail millet *Yakju* filtered through various membrane cartridges

Membrane cartridge	Total cell number	Cell numbers (CFU/mL)	
		Yeast	Mold
Original sample ¹⁾	2.5×10^3	0.7×10^3	1.4×10^3
0.65 μm	ND ²⁾	ND	ND
0.45 μm	ND	ND	ND
0.2 μm	ND	ND	ND
0.1 μm	ND	ND	ND
500 K	ND	ND	ND

¹⁾Original sample filtered by a cylindrical filter paper with $1 \mu\text{m}$ pore size for industrial micro filtration use. ²⁾Not detected.

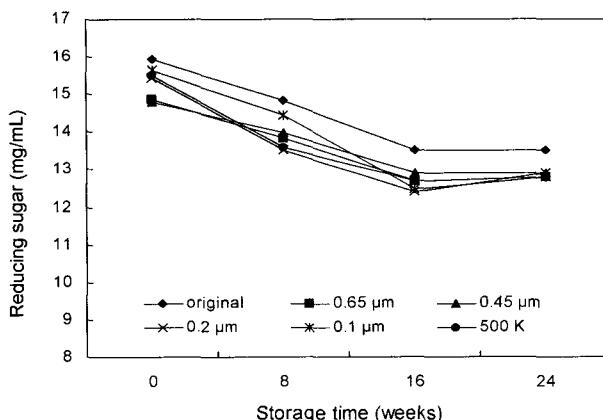


Fig. 3. Changes in reducing sugar of foxtail millet *Yakju* filtered through various membrane cartridges during storage.

에서부터 6개월 저장 후 12~13 mg%까지 약 20% 정도 감소되는 것으로 조사되었다. 이러한 감소가 제거되지 않고 잔존하는 효소에 의한 결과로만 생각할 수는 없다. 포도주에 대한 한의 여과 연구에서는 40~50% 감소가 있었으며 공극 크기가 작은 막인 경우가 더 큰 감소가 있었다고 보고하고 있다(10). 그러나 전보에서 저자 등은 3개월 저장기간 중에서 환원당의 함량변화를 관찰한 결과에서는 큰 변화 없는 것으로 보고하였다(3). 본 연구에서도 저장 3~4개월에는 감소가 크지 않다가 그 이후 감소가 커지고 있다. 이는 아마 저장 중 실온의 증가에 따른 영향으로 추론되며, 특히 본 연구시점이 저장 5개월째인 고온의 7월에 해당되기 때문으로 생각된다.

이러한 감소의 원인이 어디서 유래한 것인지에 대한 연구는 좀 더 심층적인 연구가 필요하다. 즉, 여과에 따른 유리당 또는 환원당의 감소가 존재하는 효소에 의한 것인지, 아니면 다른 화학반응에 의한 것인지에 대해 구명되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 대표적인 0.45 μm 막 카트리지를 사용하여 여과한 액에 대하여 살균한 것과 하지 않은 것의 환원당 함량 변화를 비교하여 본 결과는 Fig. 4와 같다.

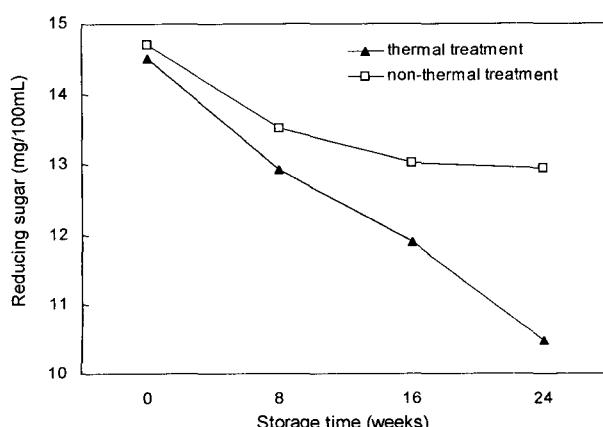


Fig. 4. Changes in reducing sugar of foxtail millet *Yakju* filtered 0.45 μm membrane cartridge during storage.

비 가열 살균인 경우에도 저장 중 약간 감소는 있으나, 가열 살균에 비하여 감소정도가 상당히 약하기 때문에 이러한 감소가 효소에 의한 환원당의 감소라기보다는 오히려 비효소적 갈변에 의한 환원당의 소모에 의한 것으로 해석할 수 있다. 이러한 결과는 다음에 언급되는 약주의 저장 중 색택의 변화와도 관련이 있는 것으로 추론된다.

저장 중 색택 변화

일반적으로 주류의 저장 중 색택은 진해지는 것으로 알려져 있다. 특히 콥쌀 약주는 저장 기간에 따라 색택이 점차적으로 진해져서 소비자에 따라서는 저장 주와 바로 출고된 제품과는 완전히 다른 제품으로 오해하는 경우가 많다고 한다. 콥쌀 약주를 6개월 저장하면서 측정한 색택변화의 추이를 Fig. 5, 6, 7과 같다. 가열 살균 약주인 경우 투명도인 L값은 여과초기에는 88에서 저장 4개월에 82.5까지 감소하여 어두워지고 있으며 그 이후는 안정화되는 것으로 나타나고 있다. 그러나 비 살균 약주인 경우는 88에서 저장 4개월에 85정도까지 감소한 후 안정되는 것으로 조사되었다. 이러한 색택의 감소 차이가 L값 그 자체로는 약 7%로 큰 차이가 아니라 시각적으로 확실히 구분될 정도로 색이 변하는 것을 알 수 있었다. 수치상 가장 큰 변화를 보인 것은 b값(황청도)으로 6~7에서 저장 기간에 따라 계속 증가하여 15~20까지 증가하고 있음을 알 수 있다(Fig. 6). a값(적녹도)은 -1.1정도에서 -1.6까지 저장 2개월까지 감소하다가 그 이후에는 다시 증가하는 것으로 나타나고 있다(Fig. 7). 전체적으로 색택은 저장 초기에는 연황색이었다가 저장 기간이 길어짐에 따라 황갈색으로 색이 진해지고 있으며 저장 온도가 상승하면 이 반응도 촉진되는 것으로 알려지고 있다(5). 이 색택 변화는 존재하는 효소 등과 같은 효소학적인 변화라기보다는 당-아미노 반응인 비효소적 갈변 반응에 따른 결과로 생각된다. 전술한 환원당 함량의 감소도 이 색택의 변화와 관련된 비효소적 갈변 반응인 당류와 아미노화합물의 축합반응이 자연발생적으로 진행되면서 유리 당이 감소한 것에 기인한다고 생각된다.

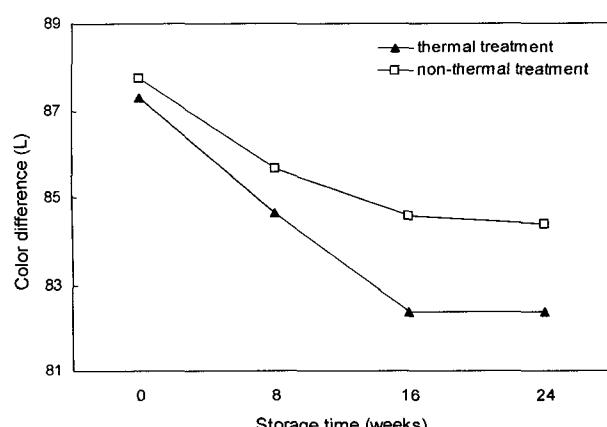


Fig. 5. Changes in color difference (L value) of foxtail millet *Yakju* filtered through 0.45 μm membrane cartridge during storage.

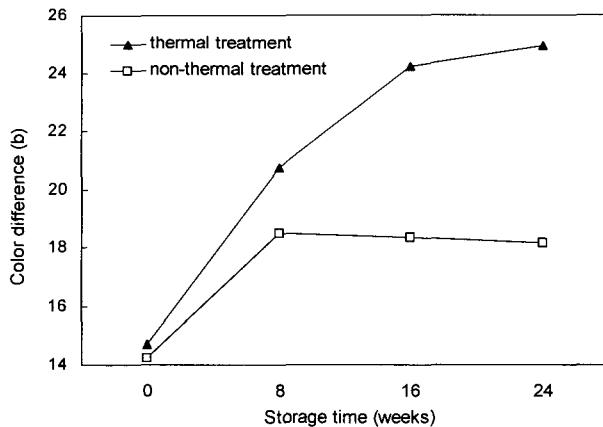


Fig. 6. Changes in color difference (b value) of foxtail millet *Yakju* filtered through 0.45 μm membrane cartridge during storage.

저장 중 기타 성분의 변화

5종류의 MF 및 UF 용 중공사형 막 cartridge를 사용하여 제조한 비살균 쫑쌀 약주의 기타 성분에 대한 측정 결과는 Table 3과 같다. 에탄올의 함량은 여과 매질의 변화 및 저장에 따라 거의 변화가 없었으나, 총산도 및 가용성 고형분 함량은 약간 감소, pH는 약간 증가하는 등 오차 범위 이내에서 증감의 경향을 나타내었다. 또한 저장 초기에는 여과 매질 차이에 따라 매질의 공극 크기가 작아질수록 OD 값이 작아지고 있으나, 저장 기간이 증가함에 따라 차이가 없어지고 있어서 작은 입자들이 합쳐지는 것으로 생각할 수 있다.

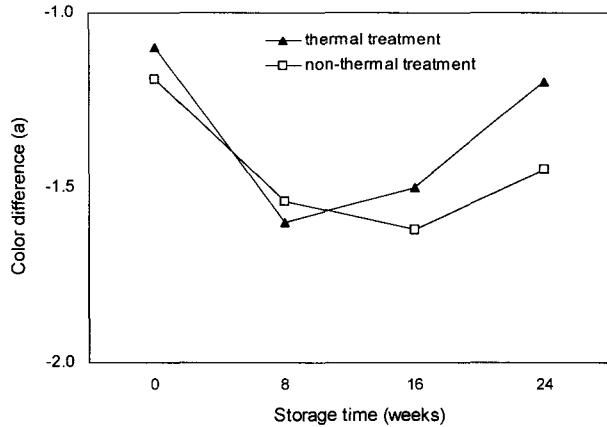


Fig. 7. Changes in color difference (a value) of foxtail millet *Yakju* filtered through 0.45 μm membrane cartridge during storage.

결론적으로 5종류의 MF 및 UF 용 중공사형 막 cartridge를 사용하여 제조한 비살균 쫑쌀 약주의 저장기간 중 성분의 변화는 환원당과 색택에서 관찰되었고, 그 외의 화학성분 변화는 거의 없는 것으로 측정되었다.

비가열 살균 쫑쌀 약주의 관능평가

패널요원들이 미생물을 여과하지 않은 비살균 원액과 막 cartridge 차이에 따른 5종류의 쫑쌀 약주를 구별해낼 수 있는지를 알아보기 위하여, 삼점검사(triangle difference test)를 실시하여 분석결과는 Table 4와 같다. 24개의 응답 중에서 정답의 수가 5%에서는 13, 1%에서는 14, 그리고 0.1%에

Table 3. Physical and chemical properties of foxtail millet *Yakju* filtrated with hollow-fiber system during storage

		Storage time (weeks)			
		0	8	16	24
Ethanol (15°C), %	0.65 μm	12.5	13.1	12.9	13.0
	0.45 μm	12.4	13.2	12.9	12.9
	0.2 μm	12.3	13.2	13.0	12.9
	0.1 μm	12.3	13.2	12.9	13.0
	500 K	12.3	13.3	12.8	12.9
Total acidity (v/v), %	0.65 μm	0.433	0.409	0.402	0.410
	0.45 μm	0.430	0.423	0.402	0.415
	0.2 μm	0.424	0.415	0.410	0.415
	0.1 μm	0.418	0.409	0.402	0.412
	500 K	0.418	0.417	0.407	0.412
Soluble solid (°Brix)	0.65 μm	10.9	10.4	10.2	10.2
	0.45 μm	10.9	10.4	10.2	10.3
	0.2 μm	10.8	10.4	10.2	10.3
	0.1 μm	10.8	10.5	10.2	10.2
	500 K	10.7	10.4	10.2	10.2
pH	0.65 μm	4.3	4.2	4.5	4.6
	0.45 μm	4.3	4.2	4.5	4.6
	0.2 μm	4.2	4.2	4.5	4.6
	0.1 μm	4.2	4.2	4.5	4.6
	500 K	4.2	4.2	4.5	4.6
Optical density (660 nm)	0.65 μm	0.0132	0.0095	0.0061	0.0104
	0.45 μm	0.0133	0.0072	0.0059	0.0101
	0.2 μm	0.0128	0.0093	0.0073	0.0107
	0.1 μm	0.0106	0.0094	0.0067	0.0109
	500 K	0.0092	0.0104	0.0072	0.0112

Table 4. Results by triangle difference test for foxtail millet *Yakju* filtered through various membrane cartridges

	0.65 μm	0.45 μm	0.20 μm	0.10 μm	500 K dalton
No. of correct answer	7	8	9	9	10
Significant level	NS ¹⁾	NS	NS	NS	NS

¹⁾ NS: not significantly different ($p<0.05$) by "Signifikanztab-Einfache Dreiecksprüfung" (18).

서는 16개가 될 때 통계적으로 유의적인 차이가 인정되는데, 이는 삼점검사 유의성 검정표와 비교하여 통계적인 유의성이 있는지를 판별할 수 있다(17). 본 시료의 경우 24개의 응답 중에서 여과막의 공극 크기 0.65 μm , 0.45 μm , 0.20 μm , 0.10 μm 및 500 K dalton로 여과시 각각 7, 8, 9, 9 및 10개의 정답을 얻었기 때문에 유의성을 인정할 수 없다. 따라서 이 시험의 여과조건하에서는 여과공극의 크기에 따라 비가열살균 쫑쌀 약주의 관능적 품질 변화가 일어나지 않는다고 할 수 있다.

대표적인 0.45 μm 막 cartridge를 사용하여 만든 2가지 제품인 비가열살균 제품과 가열살균 제품에 대하여 차이가 있는지 여부를 알아보기 위하여, 단순차이검사(simple difference test)를 실시한 결과는 Table 5와 같다. χ^2 -검정방법을 사용하여 계산된 수치는 3.97이었으며, 이 수치는 χ^2 분포표의 0.5%의 유의수준에서 3.84보다 크므로 살균처리 시료와 비살균처리 시료의 맛은 통계적으로 유의한 차이가 있다고 할 수 있다.

여기서 비살균 처리한 쫑쌀 약주의 맛이 살균처리 한 약주에 비해 더 좋게 나타나게 한 요인을 검토기 위하여, 맛에 대한 정량적인 평가를 실시하였으며 그 결과를 Fig. 8에 제시하였다.

Table 5. Results of simple difference test for foxtail millet *Yakju* produced by thermal or non thermal treatment

Same/ different	Paired sample		Sum
	Same pair (AA)	Different pair (BA)	
Same	14	7	21
Different	11	18	29
Sum	25	25	50

A: non thermal treatment, B: thermal treatment.

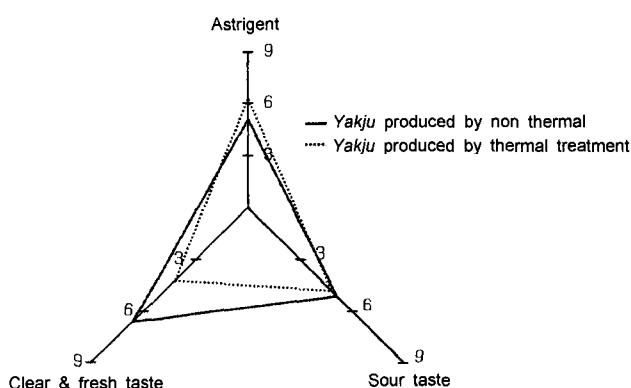


Fig. 8. Quantitative descriptive analysis for sensory characteristics of foxtail millet *Yakju* produced by thermal or non thermal treatment.

Table 6. Results of preference test for foxtail millet *Yakju* produced by thermal or non thermal treatment

Characteristics	Thermal treatment	Non thermal treatment
Color	7.2±0.92	6.9±1.23
Flavour	5.8±1.31	6.9±0.93*
Taste	6.0±0.78	7.4±0.58*
Mouthful feel	5.9±1.18	7.2±0.81*
Overall	5.7±0.82	7.1±0.87*

*Significantly different ($p<0.05$) by T-test.

다. 맛에 대한 강도를 정량적으로 조사한 결과, 비살균 처리할 경우 떫은 맛은 감소하고 산뜻한 맛을 온전히 느낄 수 있었던 것은 가열에 의한 화독미가 없었기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 결과는 전술한 바와 같이 환원당의 함량 변화 및 색택의 변화가 두 시료 간에 차이가 있었기 때문이며 이것이 관능검사에서도 그대로 반영된 것이라고 볼 수 있다.

한편, 이를 쫑쌀 약주에 대한 기호도 조사결과는 Table 6에 나타낸 바와 같이, 색을 제외한 향, 맛, 입안에서 느낌, 전반적 기호도에서 비살균 처리 쫑쌀 약주가 살균처리 쫑쌀 약주에 비하여 통계적으로 더 선호함을 알 수 있었다($p<0.05$).

요약

쫑쌀 약주의 가열살균에 따른 품질변화의 대안으로 비 가열공정 시스템인 미세 및 한외여과용 중공사막(hollow fiber membrane) 카트리지(cartridge)의 도입을 통한 쫑쌀 약주의 고품질화를 시도하였다. 비 가열살균 쫑쌀 약주의 제조 및 저장 중 품질변화를 조사하기 위하여 0.65, 0.45, 0.2 및 0.1 μm 의 MF(micro-filtration) 카트리지와 500 K의 UF(ultra-filtration) 카트리지 등 중공사막의 공극의 크기에 따른 제조공정상의 효용성을 시험하였다. 시험한 모든 막 카트리지에서 미생물 제거 능력은 확인되었으나 여과 속도 및 안전성 면에서 0.45 μm 막 카트리지가 적당한 것으로 조사되었다. 저장 중 모든 시료에서 환원당 및 색택 변화의 차이가 측정되었는데, 6개월 저장 결과 가열살균 약주가 비 가열 약주에 비하여 투명도(L 값)가 감소하고 황청도(b 값)는 크게 증가하여 색택이 어두워지는 현상이 관찰되었다. 저장 중 환원당의 감소는 색택이 진해지는 비효소적 갈변과 관련이 있는 것으로 추정되며, 다른 화학적 성분에 대한 변화는 가열 살균과 비 가열 간에 차이가 거의 없는 것으로 조사되었다. 관능검사 결과 카트리지의 종류에 따른 쫑쌀약주의 품질에 대한 차이는 인정되지 않았으나, 가열살균과 비 가열에 대한

품질은 유의적인 차이가 있었으며 비 가열처리 공정이 더 우수한 것으로 평가되었다.

문 헌

1. Koh JS. 2003. *Jeju traditional alcoholic beverage*. Jeju-moonwha, Jeju. p 29.
2. Kim HS, Yang YT, Jung YH, Koh JS, Kang YJ. 1992. Clarification of foxtail millet wine. *Korean J Food Sci Technol* 24: 101-106.
3. Kang YJ, Koh JS. 2003. Improvement on the filtration process of foxtail millet *Yakju*. *Korean J Food Preservation* 10: 482-487.
4. Lee CH, Tae WT, Kim GM, Lee HD. 1991. Studies on the pasteurization condition of *Takju*. *Korean J Food Sci Technol* 23: 44-51.
5. Bae SM. 2002. Processing technology of Korean traditional alcoholic beverage. Baesangmyun's Research Lab., Seoul. p 120-220.
6. Girard B, Fukumoto LR. 2000. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. *Crit Rev Biotechnol* 20: 109-175.
7. Chang KS. 1999. Application of membrane separation technology to fermented food. *Food Science and Industry* 32: 2-13.
8. Kang MY, Park YS, Mok CK, Chang HG. 1998. Improvement of shelf-life of *Yakju* by membrane filtration. *Korean J Food Sci Technol* 30: 1134-1139.
9. Kang HA, Chang KS, Min YK, Choi YH. 1998. Value addition of jujube wine using microfiltration and ultrafiltration. *Korean J Food Sci Technol* 30: 1146-1151.
10. Kim DH, Rhim JW, Jung ST. 1999. Clarification and aging of fermented honey wine. *Korean J Food Sci Technol* 31: 1330-1336.
11. Chung JH, Mok CK, Lim SB, Park YS. 2003. Ultrafiltration for quality improvement of wine. *Korean J Food Sci Technol* 35: 386-392.
12. Chung JH, Mok CK, Lim SB, Park YS. 2003. Changes of physical properties during fermentation of peach wine and quality improvement by ultrafiltration. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 506-512.
13. A/G Technology Co. 2000. UF/MF operating guide2000/2001. A/G Technology Coperation Co., Needham, MA, USA (AmershamBiosciences Corp., Piscataway, NJ, USA at present). p 6.
14. Korea Food & Drug Administration. 2003. *General examination method (microbiological examination)*. 10th ed. Korean Official Aanalytical Standard, Seoul. p 78-113.
15. Hatakana C, Kobara Y. 1989. Determination of glucose by a modification of Somogyi-Nelson method. *Agric Biol Chem* 44: 2943-2949.
16. Kim KO, Lee YC. 1995. *Food sensory evaluation*. Hakyunsa, Seoul. p 225-230.
17. Shin KR, Kim BC, Yang JY, Kim YD. 1999. Characterization of *Yakju* prepared with yeast from fruits: 1. Volatile components in *Yakju* during fermentation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 794-800.
18. Fliedner I, Wilhelmi F. 1992. *Grundlagen und Preufverfahren der Lebensmittelsensorik*. Behr's Verlag, Hamburg. p 222.

(2004년 12월 10일 접수; 2005년 2월 4일 채택)