

인삼전분의 알코올 발효적성 및 발효인삼주의 특성

노승구 · 송재상 · 박기환
중앙대학교 식품공학과

Alcohol Fermentability of *Insam* Starch and Characteristics of *Insam* Wine

Seung-Koo Roh, Jae-Sang Song and Ki-Hwan Park

Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University

Abstract

This study was focused on the alcohol fermentability of *Insam* (Korean ginseng) starch and the analysis of *Insam* wine in order to develop high-quality *Insam* wine. The fermentability, gelatinization, enzyme treatment and desaponification of *Insam* were attempted to evaluate the fermentable capability of starch in *Insam*. The reducing sugar was produced enough for the alcohol fermentation, but the fermentation was not possible due to high concentration of remaining saponin. Desaponification method (alcohol extraction), which resulted in removal of 94% saponin, was not effective to extract saponin from *Insam*, because the remaining concentration was still high enough to suppress the yeast activity. The *Insam* wines were made with 3 kg rice and 4.5 L water, which were annexed 10% Korean *Insam* and 4% Korean white *Insam*, Korean red *Insam* and the root hair of Korean *Insam* (wet basis). The proximate components and flavor compounds of wines made from different *Insam* kinds were analyzed. The alcohol concentration was in the range of 16~18%, acidities of 3.0~3.5, total amino acid values of 2.5~3.1, pH of 4.1~4.3 and chungjudo of 8.0~13.0, respectively. Major flavor components in *Insam* wines were iso-amyl alcohol, iso-butanol and n-propanol, which mostly exist as fusel oils in wines were 250, 125 and 70 ppm, respectively and tended to be similar to other Korean traditional wines. But there were no significant differences among *Insam* kinds. The crude saponin in *Insam* wines was in the range of 0.15~0.17%, which meant that more than 80% of saponin compounds was extracted from *Insam* root during fermentation. But only one of ginsenosides, Rg₁ (11.1~13.6 µg/ml) was detected in all *Insam* wines. These results imply that the desaponification method for the removal of 99.8% saponin from *Insam* should be developed in order to produce pure *Insam* wine. Also *Insam* wines made of rice were good in both quality and flavors and thus would have great potentials for the production of high-class *Insam* wine.

Key words: ginseng, *Insam* wine, saponin, alcohol fermentation

서 론

인삼은 오갈피나목과(Araliaceae)에 속하는 다년생 초본으로서 한국, 중국, 시베리아 동부에 자생하는 식물이나 야생인삼(산삼)은 희귀하여 상업적으로 유통되는 인삼근의 대부분은 한국, 중국 동부지역에서 재배된 고려인삼(*Panax ginseng* C.A. Mayer)의 뿌리를 가공한

것으로 백삼, 홍삼으로 구별되어진다. 인삼은 동양의 유구한 역사 속에서 수 천년 동안 만병 통치약으로 사용되어 왔고 한방에서는 上品藥으로 부작용 및 독성이 없고, 여러 가지 효능이 인정되어 왔지만, 화학성분과 약리, 생물학적 연계의 측면에서 과학적으로 연구되기 시작한 것은 최근의 일이었다(박종대, 1996).

인삼에 대한 과학적 연구는 1854년 미국의 Garriques가 미국산의 *Panax quinquefolium*의 뿌리로부터 saponin을 분리한 무정형의 배당체를 panaquilon이라 명명한 것이 최초이다(주현규와 이교철, 1979). 그 후

Corresponding author : Ki-Hwan Park, Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University, San 40-1 Naeri, Daeduk-myeon, Ansung, Kyunggi, 456-756, Korea.

1957년 소련의 Brekhman에 의해 사포닌 배당체가 인삼의 약효성분임을 강조함으로써 인삼에 대한 연구가 본격적으로 시작되었다(김시관 등, 1998). 최강주(1991)와 김상달 등(1982)의 연구에서 인삼의 화학성분은 약 60%를 차지하는 탄수화물이 주된 성분이며, 조단백질이 10~11%, 조섬유 7~8%, 조지방 1~2%, 회분 3~4% 그리고 조사포닌 함량은 4~5% 수준으로 보고하고 있다. 인삼은 그 효능과 신약으로서의 진가때문에 약품, extracts, 차, 음료, 제과, 화장품 그리고 인삼주의 형태로 가공되어지고 있다. 우리나라의 기록에 인삼주가 처음 등장하는 것은 '임원십육지(林園十六誌)'이다. 가장 특별한 술로서 약용주(藥用酒)의 으뜸을 차지한다고 할 수 있는 인삼주는 중국의 처방서인 '천금방(千金方)'과 '천금익(千金翼)'에 '이주(黃酒)', '신선여수주', '고본하령주(固本還齡酒)', '장춘주(長春酒)', '삼주(蔘酒)' 등 여러 이름으로 처음 등장한다.

일반적인 약용주가 그러하듯 가정에서 주로 담그는 매실주나 대추주 등과 같이 소주에 인삼을 넣어 일정기간의 숙성기간을 거쳐 인삼에서 우려나온 여러 성분과 소주가 혼합되어 만들어지는 재제주가 지금까지 널리 알려진 인삼주이다. 기타 재제주에 속하는 인삼주는 고가의 인삼을 원료로 한다는 점에도 불구하고 주정을 원료로 한 침출주 형태이기 때문에 저급주의 수준에 그치고 있고, 발효약주로서 제조되는 인삼주는 미량의 인삼을 사용하는 문제점을 안고 있다. 더욱이 현재 인삼주의 인삼의 함량에 대하여 일정한 기준이 없는 실정이므로 인삼주의 표준화 작업이 이루어져야 하겠고, 대부분의 젊은층이 인삼 자체의 쓴맛이나 향기성분에 대하여 거부감을 갖고 있다는 점도 인삼주를 제조하는데 수반되는 문제점이라 할 수 있겠다.

그러나 지금까지 인삼 성분이 몇 가지 효모의 생육에 미치는 영향에 관한 연구만이 진행되어 있을 뿐 실질적인 인삼주의 개발에 관한 연구는 이루어지지 않은 실정이다. 따라서, 인삼의 약 50%나 차지하고 있는 전분을 이용한 알코올발효를 피하여 발효인삼주의 제조를 검토하고, 더 나아가 제조된 발효인삼주를 증류함으로써 고품질의 인삼주 제조를 위한 공정을 확립할 필요성이 있다. 더욱이 지금까지 쌀과 인삼을 혼합하여 발효시킨 발효 인삼주의 체계적인 일반성분의 분석자료가 부족한 실정이므로, 일반적인 발효주에서 측정하는 알코올함량, 당함량, 산도, pH 및 아미노산을 측정하였고, 발효인삼주의 지용성 성분 및 사포닌 함량을 측정하여 발효 인삼주 개발의 기초를 마련하는데 목적을 두었다.

재료 및 방법

재료

발효인삼주 제조에 사용된 인삼은 6년근 수삼, 4년근 백삼, 6년근 홍삼 그리고 6년근 미삼을 사용하였다. 술 담금에 사용된 개량누룩은 경기도 화성 국순당(주)에서 국순당 제품을 사용하였으며, 배양 효모는 경기도 수원 송천효모개발연구소에서 제조한 dry yeast를 사용하였다.

인삼의 조사포닌추출

인삼의 조사포닌 정량은 식품공전(1999)을 응용하여 Fig. 1과 같이, 시료를 80% methyl alcohol 100 ml을 용매로하여 수욕 중에서 가열하면서 환류냉각하여 추출한 엑기스를 50 ml의 ether로 추출하여 탈지시키고 수포화 n-butyl alcohol을 이용하여 추출·분획하여 crude saponin을 측정하였다. 그리고 시료의 10배 가량의 anhydrous ethyl alcohol을 이용하여 saponin을 추출·제거한 수삼과 백삼시료에 대해서도 같은 방법을 적용시켜 조사포닌을 정량하고 각각의 조사포닌추출

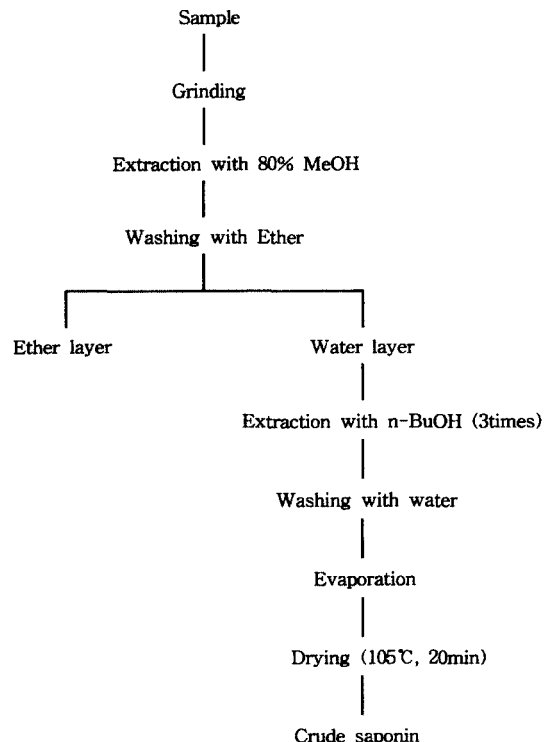


Fig. 1. Flow chart for the extraction of crude saponin from ginseng.

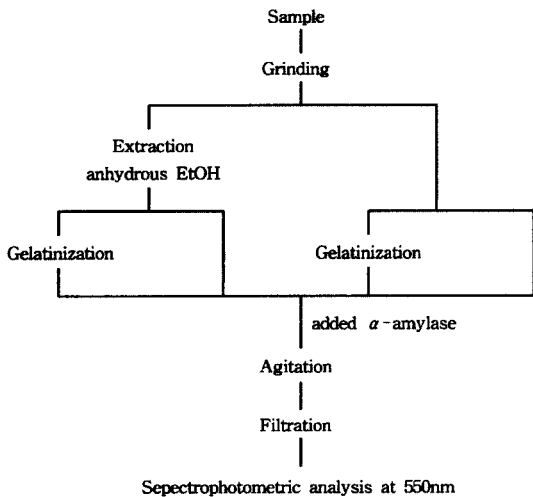


Fig. 2. The extraction procedure of reducing sugar from ginseng.

수율을 측정하였다.

인삼의 환원당 정량

인삼의 환원당 함량을 높이기 위하여 시료를 Fig. 2와 같이 각각 처리한 후 α-amylase (Sigma, USA)와 산업용 전분분해효소를 첨가한 후 교반하였다. 교반이 끝난 후 얻어진 추출액을 Whatman No. 1을 이용하여 여과한 후 DNS법으로 550 nm에서 분광광도계로 측정하였다. 표준물질을 통하여 얻은 검량곡선은 (1)과 같다.

$$Y=0.0912X+0.2434, r^2=0.9933 \quad (1)$$

(Y=absorbance, X=concentration, mg/ml)

인삼 전분의 알코올발효 적성

전분분해효소를 이용하여 교반시킨 각각의 인삼 extract를 autoclave를 이용하여 121°C에서 20분간 가압 살균 후, Einhorn tube에 넣고 dry yeast 현탁액 몇 방울을 가한 다음 37°C에서 24~72시간동안 배양하였다. 배양 중의 인삼 extract에서의 가스생성을 관찰한 후, 국제청기기술연구소의 주류제조교본(국제청기기술연구소, 1997)의 주류분석교본을 응용하여 알코올분을 정량하였다.

발효 인삼약주제조

쌀과 개량누룩과 효모를 이용하여 주모를 만든 후, 원료 쌀에 대하여 10%의 수삼과 4%의 백삼, 홍삼 그리고 미삼을 각각 혼합하여 약 10일 동안 20°C에서 숙

성과정을 거친 후 상정액을 cheese cloth로 여과하여 4 종류의 발효 인삼약주를 제조하였다.

일반성분 분석

발효 인삼주의 알코올 정량은 시료 100 ml를 volumetric flask를 이용하여 정확히 취해 증류한 다음, 증류액을 항온수조에서 15°C로 고정시킨 다음, 비중계를 이용하여 공기와 증류수의 비중을 측정한 후 증류액의 비중을 측정하여 알코올을 정량하였고, 총산도와 총아미노산의 측정은 국제청기기술연구소의 주류제조교본의 주류분석교본(1997)을 응용하여, 시료 여액 10 ml를 취해 phenolphthalein 지시약과 BTB-NR 지시약을 가한 후 중화되는데 소비되는 0.1 N NaOH 용액의 용량(ml)을 총산도로 측정하였으며, 총산도를 측정한 시료를 10 ml의 formalin 용액으로 역적정을 한 다음, 이 때 중화시키는데 소비되는 0.1 N NaOH용액의 용량(ml)을 총아미노산도로 측정하였다. 청주도의 측정은 시료 10 ml를 취해 폼을 15°C로 고정시킨 후, 청주도계와 보매계를 이용하여 측정하였으며, 각 시료 10 ml를 취해 pH meter를 이용하여 pH를 측정하였다.

발효 인삼약주의 향기성분

발효 인삼약주의 지용성 성분의 분석은 0.5 ml의 NaCl 포화용액에 dichloromethane 2.5 ml를 첨가한 후, 각각 6 ml의 시료를 혼합하여 2~3분간 섞어준 다음, 약 20분간 정제 후 원심분리하였다. 원심분리한 시료액 중 하층을 취하여 anhydrous sodium sulfate를 소량 넣어 탈수시킨 후 GC-FID로 분석하였다. GC-FID의 분석 조건은 Table 1과 같다.

각 성분의 정성과 정량을 위하여 정지흔과 정순택(1987b)의 방법을 응용하여 ester성분, aldehyde성분, alcohol성분물질 등 총 47종의 표준물질을 1~800 ppm 사이의 5가지 농도계열을 만들어 시료와 같이 처리한

Table 1. Operating conditions for GC analysis

Instrument	: Hewlett Packard 5890 series II (USA)
Column	: HP-FFAP (Cat. No. 190911) (50 m × 0.32 μm × 0.5 μm)
Carrier	: Helium, 2.0 ml/min constant flow 40°C (2.5min) → 2°C/min → 55°C (0 min)
Oven	: → 3°C/min → 100°C (0 min) → 5°C/min → 200°C (15min)
Injection	: Split mode (25:1), Split flow 50 ml/min, Inlet 250°C
Detector	: FID 280°C
Injection volume	: 4 μl

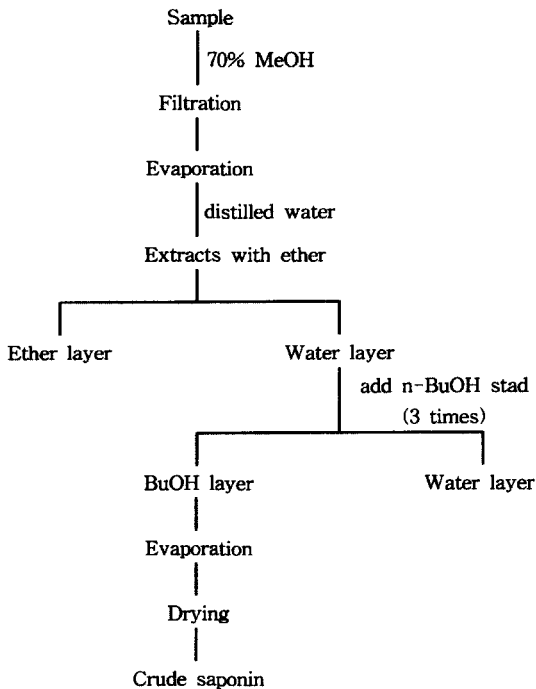


Fig. 3. Extraction of crude saponin from *Insam* wine.

후 GC의 각 성분 retention time과 peak area를 비교하여 정성하고 정량하였다.

발효 인삼약주의 사포닌 함량분석

발효 인삼약주에서의 조사포닌 함량 분석은 Fig. 3과 같이 식품공전(1995)을 응용하여 시료 200 ml를 70°C에서 감압농축한 다음 시료에서 당성분을 제거하기 위하여 70% methanol을 100 ml를 가한 후 Whatman No. 4를 이용하여 여과하였다. 여액을 다시 50°C에서 감압농축하고 증류수 50 ml를 가하여 세척한 다음, 분액깔대기에 옮기고 50 ml의 ether용액을 가하여 추출·탈지하였다. 물층에 수포화 n-butyl alcohol을 50 ml를 첨가하여 추출 분획한 후 감압농축하고 105°C에서 30분간 건조하여 조사포닌을 측정하였으며, TLC 패턴 조사는 각 인삼약주에서 추출한 조사포닌을 메탄올 3 ml로 정용하고 각 시료액 10 µl씩을 silica gel 60 F254 TLC plate(Merck, Germany)에 점적한 후 chloroform : methanol : H₂O (65 : 35 : 10, 하층)로 전개하였다. 발효 인삼약주의 사포닌의 HPLC분석은 각각 시료 200 ml를 Fig. 3과 같은 방법으로 추출·농축한 crude saponin을 6 ml의 증류수로 정용하고 그 중 2 ml를 취하여 다량의 당성분을 제거하기 위하여 Fig. 4와 같이 처리하여 0.5 ml의 메탄올로 정용하였다. 각

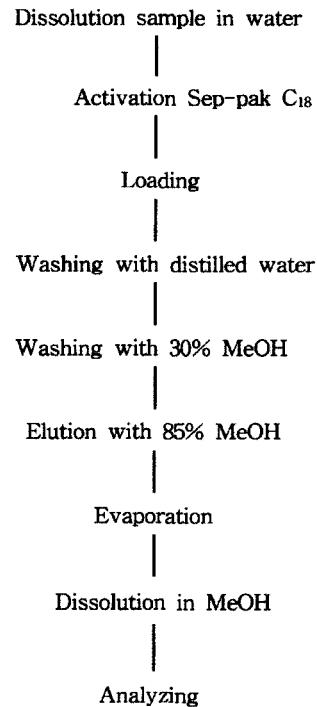


Fig. 4. The ginsenoside analysis in HPLC by pretreatment through the reverse-phase minicolumn (Sep-pak C₁₈) in *Insam* wine.

Table 2. The operating condition for the analysis of ginsenosides in *Insam* wine

Instrument	: Gilson HPLC 702 (France)
Column	: Lichrosorb-NH ₂
Solvent	: Acetonitrile : H ₂ O : n-BuOH (80 : 20 : 10)
Flow rate	: 1 ml/min
Detector	: Refractive index (RI) detector
Sample load	: 20 µl

여액을 20 µm 필터로 여과하여 HPLC(Gilson 702, France)를 이용하여 refractive index(RI) 검출기로 검출 정량하였다. 분석에 이용된 HPLC의 분석조건은 Table 2와 같다.

결과 및 고찰

인삼의 조사포닌 함량

인삼과 백삼의 조사포닌의 함량은 수삼은 7.72%이었고, 백삼은 5.36%이었으며, 본 연구에서 사용된 실험 방법과 동일한 방법으로 조사포닌을 정량한 최강주(1991)의 결과와 비슷하였다. 시료 인삼의 약 10배

의 무수에탄올을 가하여 saponin을 추출·제거한 인삼에서의 조사포닌 함량은 각각 0.48, 0.37% 이었으며, 각각의 조사포닌 제거 수율은 수삼의 경우는 약 93.8%의 조사포닌을 무수 에탄올을 이용하여 추출·제거하였으며, 백삼의 경우에는 약 93.1%가 추출·제거되었다. 박용석 등(1998)은 시료의 10배의 무수에탄올을 이용하여 95% 이상의 saponin을 자리공열매에서 추출·제거했다고 한다.

인삼의 환원당정량

수삼의 환원당함량은 8.59 mg/ml로서 매우 낮았으나 호화시킨 후에는 58.3 mg/ml로써 7배정도의 증가를 보였으며, 전분분해효소를 첨가하였을 때의 환원당 함량은 200 mg/ml로서 효소를 첨가하지 않았을 때보다 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 백삼은 효소처리를 하였을 경우 호화된 백삼의 환원당 함량이 호화되지 않은 백삼의 환원당보다 약간 적은 것을 알 수 있었으나 그 차이는 크지 않았다. 이러한 결과는 조재선 등(1985)과 민용규와 조중건(1994)의 연구 결과에서 탁주의 발효과정 중의 환원당 함량 변화와 비교하여보았을 때 충분히 알코올발효가 가능한 환원당 함량이었다.

무수에탄올을 이용하여 사포닌을 추출·제거한 수삼과 백삼의 환원당 함량은 사포닌을 제거한 수삼을 호화시킨 후 효소처리를 했을 경우 효소마다 차이가 있으나, 415.3, 182.1 mg/ml로서 상당히 많은 환원당이 생성되는 것을 알 수 있었다. 특히 사포닌이 제거되고 호화시킨 수삼에 효소 A를 첨가한 경우 415.3 mg/ml로서, 조재선 등(1985)과 민용규와 조중건(1994)의 연구인 탁주의 환원당 함량과 비교하였을 때 담금 이틀째인 가장 많은 환원당 생성시기와 비슷한 양의 환원당이 생성되었음을 알 수 있었다. 그러나 효소처리를 하지 않은 수삼의 경우에는 아주 적은 양의 환원당을 생성함을 알 수 있었다.

사포닌이 제거된 백삼을 효소처리를 한 경우는 호화와 관계없이 131~182.6 mg/ml로서 비슷한 환원당 함량을 나타내었다. 따라서 사포닌을 무수에탄올을 이용하여 추출·제거한 인삼의 전분을 이용한 알코올발효는 알코올발효가 이루어지는데 충분히 가능한 양의 환원당이 생성되므로 가능하다고 생각된다.

인삼의 알코올 발효적성

수삼과 백삼을 Fig. 2와 같이 처리하여 얻은 extract를 발효관에 넣고 autoclave에서 멸균한 후 효모를 접종시켰다. 각 시료에서 약 48시간 경과 후에 gas가 생

성됨을 관찰할 수 있었다. 따라서 gas의 생성이 멈춘 후에 각각의 시료에 대하여 알코올을 정량하였지만 호화의 여부나 인삼사포닌의 추출·제거와는 관계없이 모든 시료에서 알코올분은 검량되지 않았다.

김상달 등(1982)은 백삼추출물 농도 0.5%에서 가장 CO₂ 발생량이 많았고 그 보다 고농도에서는 적어진다 고 보고하였고, 조성환 등(1979)의 연구에서는 인삼 사포닌이 10~100 mg% 함유하고 있는 배지상에서 미생물을 생육시켰을 때는 그들이 생성하는 효소활성이 촉진되었지만, 고농도의 사포닌 첨가배지에서는 오히려 효소활성이 반감되었다고 하였다. 따라서 100% ginseng extract에서의 alcohol 발효는 어렵다고 하겠다. 이러한 결과들을 볼 때, 본 연구에서 생성된 가스는 발효에 의하여 생성된 것이 아닌 시간의 경과에 따른 인삼의 부패에서 수반된 가스라고 생각된다.

사포닌을 추출·제거한 인삼의 경우에도 사포닌을 제거하지 않은 경우와 동일한 결과를 나타내었다. 주현규와 이교철(1979)은 인삼 추출물 농도가 0.3%일 때 가장 많은 CO₂ 발생량을 보였다고 하였으며, 인삼추출물의 농도가 0.7%, 1.5%로 증량됨에 따라 CO₂의 발생이 억제되었다고 보고하였다. 본 연구에서 무수에탄올을 이용하여 제거한 사포닌은 약 94%로서 전체 남아있는 사포닌의 함량은 수삼의 경우 약 0.48%, 백삼의 경우 약 0.27%이므로, 주현규와 이교철(1979)의 연구 결과와 강철호와 추중노(1986)의 결과에서 나타난 사포닌 함량 10-3%와 인삼 추출물 0.3%보다 월등히 많은 사포닌과 사포닌추출물 농도이므로, 인삼 자체의 알코올 발효가능성은 희박하다고 할 수 있겠다. 이러한 보고들을 종합해보면, 일반적으로 5%의 사포닌을 함유하고 있는 인삼에서 알코올발효를 피하기 위하여 알코올발효를 억제하는 성질을 가진 사포닌으로 인하여 사포닌 물질을 99.8% 이상 추출·제거해야 가능한 결과라고 할 수 있다. 한편 최강주(1991)는 인삼사포닌의 용매에 따른 추출수율에 대하여 80% 에탄올이 97.8%로 가장 높았고, 물 추출의 수율이 65.6%로 가장 낮았다고 보고하였다. 따라서 인삼전분을 이용한 알코올발효를 위해서는 좀 더 효율적이며, 식품적용에 알맞은 사포닌 물질의 추출방법이 모색되어야겠다.

일반성분 분석

발효 인삼약주의 일반성분의 분석결과는 Table 3과 같다. 각 인삼약주의 알코올성분은 16.2~18.0%이었다. 시판되는 약주나 민용규와 조중건(1994)의 보고에서 약주의 알코올농도와 비교하여 대체적으로 4~6% 높은 알코올 생성을 나타내었다. 총산도는 3.01~3.52

Table 3. The alcohol, total acid, total amino acid, pH and chungjudo contents in *Insam* wine

	Alcohol (%)	TA ⁵⁾	AA ⁶⁾	pH	Chunjudo
KG ¹⁾	18.0	3.01	2.86	4.25	13.0
KW ²⁾	17.6	3.21	2.85	4.23	12.0
KR ³⁾	16.2	3.24	3.13	4.30	8.0
KH ⁴⁾	16.6	3.52	2.50	4.12	11.0

¹⁾KG: *Insam* wine made from Korean ginseng (fresh)²⁾KW: *Insam* wine made from Korean white ginseng (dried)³⁾KR: *Insam* wine made from Korean red ginseng (dried)⁴⁾KH: *Insam* wine made from Korean ginseng root hair (dried)⁵⁾TA: Total acid contents in *Insam* wine⁶⁾AA: Total amino acid contents in *Insam* wine**Table 4. Flavor compounds in *Insam* wine (units: ppm)**

Compounds	KG	KW	KR	KH
Acetaldehyde	23.48	13.09	9.60	14.06
Propanal	7.73	8.43	8.85	4.60
Methanol	1.39	1.70	1.06	1.44
Ethyl acetate	31.93	46.90	40.00	64.19
2-Butanol	0.82	0.73	-	1.05
n-Propanol	70.24	66.86	54.30	80.64
Iso-butanol	106.15	165.61	88.59	116.17
Iso-Amyl acetate	0.39	-	0.58	0.99
n-Butanol	1.35	1.00	3.36	3.12
Iso-amyl alcohol	237.65	256.20	227.99	280.60
Acetoin	16.16	1.45	1.81	1.64
Ethyl lactate	0.84	0.90	1.51	2.17
3-Ethyl-1-propanol	16.94	14.72	17.44	12.25
Acetic acid	12.47	6.37	15.86	9.56
Propanoic acid	13.56	7.17	8.17	8.91
Iso-butyric acid	3.33	2.84	2.84	1.91
Iso-valeric acid	1.98	1.27	1.78	1.22
3-(methylthio)-1-propanol	4.31	1.25	3.51	2.81
Phenyl ethanol	74.47	67.24	58.45	72.56

로서 시료간의 큰 차이가 없이 낮은 산도를 유지하여 산패되지 않았음을 알 수 있었다. 총아미노산은 2.50~3.13으로 전체적으로 총산도보다 적게 생성되었으며, 홍삼을 첨가하여 담근 인삼약주에서 가장 많이 생성되었다. 이러한 아미노산 성분이 많이 함유되어 있는 술에서는 느끼한 맛을 내게된다. pH는 4.12~4.30이었으며 각 시료간의 큰 차이가 없었다. 민용규와 조중건(1994)이 약주의 pH가 3.44~3.62이었다는 보고보다 다소 높은 pH를 나타내었으나, 정지훈과 정순택(1985)과

민용규와 조중건(1994)의 연구결과에서 탁주의 pH가 3.8~4.2이었다는 것과 유사한 결과를 나타내었다. 잔존 당성분을 측정하는 청주도는 8.0~13.0으로서 당성분이 대부분 알코올을 생성하는데 소비되었음을 알 수 있었다.

향기성분 분석

4종의 발효 인삼약주를 GC를 이용하여 얻은 각 향기성분의 함량은 Table 4에 나타내었다. 4종의 인삼약주에서 검출된 향기성분은 수삼을 첨가한 약주가 19종, 백삼이 18종, 홍삼이 18종 그리고 미삼을 첨가한 약주에서 19종의 향기성분이 검출되었다. 4종의 약주에서 공통적으로 검출된 성분은 17종이었으며, 각 약주에 대한 향기성분의 조성은 크게 차이나지 않았다. n-propyl alcohol, iso-butyl alcohol, iso-amyl alcohol (iso-pentyl alcohol) 등은 fusel oil의 성분으로 이들은 원료 중 함유되어 있는 아미노산으로부터 알코올 발효시에 효모에 의한 탈아미노 반응과 탈카르복시 반응에 의해 생성된다(原昌道, 1967) n-propyl alcohol은 4종의 약주에서 모두 검출되었으며, 미삼을 첨가하여 만든 약주에서 80.64 ppm으로서 가장 많이 검출되었고, 홍삼을 첨가하여 만든 약주에서 54.30 ppm으로서 가장 적게 검출되었다. iso-butyl alcohol 역시 모든 약주에서 검출되었고, 홍삼을 첨가하여 만든 약주에서는 88.59 ppm이 검출된 반면 백삼을 첨가하여 만든 약주에서는 165.61 ppm으로서 약 2배가 검출되었다. iso-amyl alcohol은 4종의 약주에서 가장 많이 검출된 fusel oil성분으로서 227.99~280.60 ppm까지 각각 검출되었다. 맥주, 청주, 과일주, 일본소주의 fusel oil성분 중 iso-amyl alcohol이 가장 많은 성분이며, iso-butyl alcohol은 그 다음으로 많으나 청주에서는 n-propyl alcohol이 많은 것으로 보고되고 있다(原昌道, 1967; 熊田順一, 1976; 西谷尚道, 1977). 본 실험의 약주에서는 iso-amyl alcohol이 가장 많이 검출되었고, 그 다음으로 iso-butyl alcohol, iso-propyl alcohol의 함량이 많았다. 이들 주류 중의 fusel oil의 함량이 많으면 향미가 나빠지고 숙취의 원인이 되기도 하는 등 인체에 유해한 영향을 미치지만 소량이 존재할 경우 그 맛과 향을 높이는 역할도 한다. 정지훈과 정순택(1987a)의 연구에서 iso-amyl alcohol은 80~350 ppm, iso-butyl alcohol은 220 ppm, iso-propyl alcohol은 50 ppm까지는 좋은 쾌감을 갖는다고 보고하였다. 본 실험의 약주에서는 iso-amyl alcohol과 iso-butyl alcohol은 만족스러운 결과를 나타내었으나, iso-propyl alcohol은 그 함량이 다소 높은 것으로 나타났다. iso-amyl alcohol은 감미있는 바

나나향으로 효모발효에 의해 아미노산인 leucine으로부터, iso-butyl alcohol은 ethyl alcohol과 유사한 향으로 valine으로부터 각각 탈아미노와 탈카르복시반응으로 생성되는데 특히 iso-butyl alcohol은 저질소배지에서 많이 생성되는 것으로 보고되고 있다(原昌道, 1967; 熊田順一, 1976). Zee 등(1984)은 iso-amyl alcohol, iso-butanol, iso-propanol은 그 양이 많으면 flavor defect (unpleasant odor and taste)를 나타냄으로 적절한 농도가 요구되어야 한다고 하였으며, 양질의 brandy에 있어서는 fusel oil 함량이 높아야하나 n-propanol은 off-flavor로서 가능하면 낮아야 한다고 보고하였다. 본 실험 약주에서 n-propanol은 적정치보다 다소 높은 함량을 나타내었으나 일반적인 약주에서 흔히 볼 수 있는 패턴이며(정지훈과 정순택 1987a), 백삼과 홍삼을 첨가하여 제조한 약주에서는 비교적 낮은 함량을 나타내었고 특히 홍삼을 첨가하여 제조한 약주의 경우 적정치인 50 ppm과 근사한 차이를 보였다. 이와 같이 fusel oil의 주성분인 이들 alcohol은 본 실험의 모든 약주에서 검출되었고, 특히 iso-amyl alcohol은 실험 약주의 주성분으로 나타났다.

Ester 향기성분 중 모든 약주에서 ethyl acetate는 31.93~64.19 ppm이 검출되었으며, 미삼을 첨가하여 만든 약주에서 다소 함량이 많았다. Ethyl acetate는 과일 향으로 술덧 중에 함유되는 저급지방산이 효모와 세균의 작용으로 ester화되어 생성된다. 맥주, 일본소주의 주요 ester 성분이고 청주에서도 검출되었는데, 맥주의 ester류 중에서 ethyl acetate가 가장 많은 것으로 보고되고 있다. 그러나 그 농도가 높으면 오히려 고미의 원인인 되는 것으로 알려져 있다(熊田順一, 1976, 西谷尙道, 1977, 布川太郎, 1967). 정지훈과 정순택(1987a)은 술 중의 ethyl acetate의 함량이 250 ppm을 초과하면 쾌감이 다소 감소하는 경향을 나타낸다고 보고하였다.

Aldehyde 향기성분 중 모든 약주에서 acetaldehyde는 다소 함량의 차이는 있으나, 9.6~23.48 ppm이 검출되었으며, 그 중 수삼을 첨가하여 만든 약주에서 다른 약주에서 보다 다소 많은 23.48 ppm이 검출되었다. Acetaldehyde는 발효과정 중 ethyl alcohol의 효모에 의한 산화나 아미노산으로부터 탈아미노, 탈카르복시기구에 의하여 생성된다고 보고되고 있다(大脇京子 1967). 정지훈과 정순택(1987a)은 술 중의 acetaldehyde의 함량이 110 ppm일 때 최고의 쾌감을 나타낸다고 하였으며, 160 ppm 이상일 때는 오히려 그 쾌감이 감소한다고 보고하였다. Aldehyde 향기성분 중 furfural은 본 실험 약주에서는 검출되지 않았다. 熊田順一(1976)은 furfural은 5탄당, 6탄당으로부터 생성되나, 증류시 가

열에 의한 열화반응에 의해서도 생성된다고 하였다.

유기산 성분 중 acetic acid는 4종의 인삼약주에서 시료간에 다소 차이는 있으나 6.37~15.86 ppm으로서 모두 검출되었으며, 그 중 백삼을 첨가하여 만든 약주에서 6.37 ppm으로서 가장 적게 생성되었다. Acetic acid는 자극취를 나타내는 산미로 미생물에 의한 산화 생성물이며, 효모와 젖산균의 작용으로 생성된다. 특히 효모 단독조건에서 acetic acid의 생성이 많다(廖沼誠, 1967). 따라서 시료간의 차이는 첨가된 인삼의 차이보다는 제조과정 중 효모와 젖산균의 작용에 의한 것이라고 생각된다.

이러한 인삼약주의 향기성분은 다른 약주의 대표적인 향기성분과 비교할 때 전체적으로 유사한 패턴을 나타내었다. 그러나 iso-amyl alcohol의 경우 시판되는 청주보다는 약간 높은 함량을 나타내었고, 전통주보다는 현저히 적은 함량을 나타내었으나, 쾌감을 주는 80~350 ppm의 범위를 벗어나지 않아 일반적인 전통주보다 우수한 것으로 나타났다(정지훈과 정순택, 1987a).

인삼약주의 조사포닌 분석

4종의 발효 인삼약주의 조사포닌 함량은 백삼을 첨가하여 만든 인삼약주에서 가장 많은 170.8 mg/ml의 조사포닌이 검출되었으나, 모든 시료에서 156.8~170.8 mg/ml가 검출되어 시료별 조사포닌 함량의 큰 차이는 없었으며, 약주 담금시 첨가된 인삼에서 사포닌 물질이 약 80%이상 추출되었다.

인삼약주의 TLC 패턴 조사

발효 인삼약주의 TLC 패턴은 Fig. 5에서 나타내었다. 각 인삼약주의 TLC 패턴에 나타난 사포닌 성분의 조성은 거의 유사하였다. 모든 시료 인삼약주에서 ginsenoside-Rb₂, -Re, -Rd, -Rf, -Rg₁, -Rg₂가 검출되었으며, 수삼과 백삼을 첨가하여 만든 인삼약주에서는 -Rb₁이 검출되었으나, 홍삼과 미삼을 첨가하여 만든 인삼약주에서는 주종 ginsenoside인 -Rb₁이 검출되지 않았다. Prosapogenin성분인 -Rg₃는 미삼을 첨가하여 만든 시료에서만 검출되어졌다. 고성룡 등(1995)은 12종의 ginsenoside성분 중 ginsenoside-Rb₁, -Rb₂, -Rg₁, -Re, -Rc, -Rd 등 6종이 전체 ginsenoside의 약 90%를 차지하고, 나머지 6종이 약 10%를 차지한다고 보고하였다. 그리고 미삼을 첨가하여 만든 약주에서만 검출된 -Rg₃는 prosapogenin성분으로서 홍삼에서는 약 0.29, 백삼에서는 0.28%정도로 상당히 미량이 존재한다(고성룡 등, 1995; 정승일 등, 1998). 그러나 ginsenoside-Re, -Rd, -Rg₃는 다른 성분들과 비교하여 볼 때 검게



Fig. 5. Thin-layer chromatogram of Insam wine.

A: KG: *Insam* wine made from Korean ginseng (fresh)

B: KW: *Insam* wine made from Korean white ginseng (dried)

C: KR: *Insam* wine made from Korean red ginseng (dried)

D: KH: *Insam* wine made from Korean ginseng root hair (dried)

1: Rb₁, 2: Rb₂, 3: Re, 4: Rf, 5: Rg₁, 6: Rg₂, 7: Rg₂

발색되어있는 점으로 보아 당이 혼재해 있음을 생각할 수 있으며, 홍삼표준물질과 비교하면 상당히 흐리게 발색되고 있다. 따라서 각 인삼약주에 존재하는 조사포닌 물질 중 대부분이 당성분일 것으로 판단되며, ginsenoside계 성분은 미량이 존재할 것으로 생각된다.

인삼약주의 사포닌 화합물 분석

4종의 발효 인삼약주를 부탄올 추출법과 Sep-pak C18(Waters, USA)을 이용하여 얻은 사포닌 분획의 사포닌 순도를 7가지 ginsenosides (-Rb₁, -Rb₂, -Rc, -Re, -Rd, -Rf, -Rg₁)의 함량으로 계산하여 Table 5에 나타내었다. 4종의 모든 시료에서 ginsenoside-Rg₁만이 검출되었을 뿐 다른 ginsenosides는 검출되지 않았다. 각 인삼약주에서 조사포닌 함량이 0.15~0.17%로 상당히 적었던 결과와 같이 ginsenoside의 함량 또한 매우 적었다. 수삼을 첨가하여 담근 약주에서 ginsenoside-Rg₁의 함량이 11.1 µg/ml로서 가장 적었으며, 인삼 사포닌 성분이 가장 많은 미삼을 첨가하여 담근 약주에서 13.6 µg/ml로서 가장 많이 검출되었다. 주현규 등(1991)

Table 5. Ginsenosides contents of crude saponin fraction from *Insam* wine prepared by butanol extraction and Sep-pak C18 adsorption methods (Units: µg/ml)

Ginsenosides	KG	KW	KR	KH
Rg ₁	11.1	13.2	12.3	13.6
Rf	-	-	-	-
Re	-	-	-	-
Rd	-	-	-	-
Rc	-	-	-	-
Rb ₂	-	-	-	-
Rb ₁	-	-	-	-

은 다른 인삼드링크제품에서 -Rg₁의 함량이 1.5~2.1% 검출되었다고 보고하였다. 인삼드링크 제품과 비교할 때 인삼주 제조시 10%의 인삼이 첨가되었다 할지라도, 인삼내에 존재하는 사포닌의 양이 약 5~7%로 그 양이 상당히 미량이기 때문에 이러한 결과가 나왔다고 할 수 있으며, 대부분의 인삼드링크 제품은 농축된 인삼엑기스를 첨가하여 제조하기 때문에 많은 사포닌 성분을 함유하고 있는 것으로 생각된다. 따라서 조사포닌 함량과 ginsenosides의 분석결과와는 사포닌의 함량 차이를 보이는데 이것은 Sep-pak C₁₈을 이용한 당성분의 제거과정에서 비롯된 것이며, TLC의 결과에서 예상했던 당의 혼재는 더욱 더 심했음을 알 수 있었다. 그리고 Sep-pak C₁₈을 이용하여 사포닌 화합물을 흡착시킨 후 세척한 분획에서는 사포닌이 관찰되지 않았다.

결 론

인삼전분을 이용한 알코올발효하기 위하여 전분분해 효소를 이용하여 인삼 자체에서 부족한 환원당의 함량을 높이기 위하여 인삼 전분을 호화시킨 결과 수삼과 백삼에서 알코올발효를 일으키기에 충분한 환원당이 생성되었다. 효모의 알코올발효를 저해는 인삼내의 사포닌 물질을 무수에탄올을 이용하여 추출·제거하고 알코올발효를 시도하였으나, 모든 시료에서 에탄올의 생성은 검출되지 않았다. 무수에탄올을 이용한 인삼사포닌의 추출·제거 수율은 약 94%로써, 제거되지 않고 잔존된 사포닌물질이 알코올발효를 여전히 억제하였다. 일반적으로 5%의 사포닌 물질을 함유하는 인삼에서 알코올발효를 피하기 위해서는 사포닌 물질을 99.8%이상 제거할 수 있는 추출방법이 필요하므로 좀 더 효율적이며, 식품에의 적용이 가능한 새로운 인삼 사포닌 추출방법이 요구된다.

곡류와 인삼을 혼합한 형태의 인삼약주는 전통주와

비교하여 알코올 함량은 상대적으로 높았으며, 다른 성분들은 대체적으로 유사하였고, 향기성분은 대체적으로 우수한 것으로 나타났다. 또한 인삼약주에는 첨가된 인삼에서 약 80% 이상의 사포닌 물질이 용출되어 함유되어 있었음을 확인할 수 있었다. 따라서 곡류를 혼합한 형태의 인삼약주의 품질은 전체적으로 우수한 것으로 나타났으며, 이 자료는 인삼주의 고급화를 위한 더 좋은 품질과 향기성분을 갖는 인삼주의 개발의 기초자료로써 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 농림부의 농림특정기획과제(1998-2000년) 연구비 지원에 의하여 수행된 것이며, 이에 감사드립니다.

문헌

강철호, 추중노. 1986. 인삼 사포닌이 효모의 몇 가지 해당 효소에 미치는 영향. *고려인삼학회지*. **10**(2): 200

고성룡, 최강주, 김석창, 한강환. 1995. *Panax*(인삼)속 식물의 사포닌화합물 함량 및 조성. *고려인삼학회지*. **19**(3): 254

국세청기술연구소. 1997. 주류제조교본. 국세청기술연구소

김상달, 도재호, 이종철. 1982. 인삼박 첨가가 알콜발효용국의 효소생성에 미치는 영향. *고려인삼학회지*. **6**(2): 131

김시관, 박이성, 김세원, 황석연, 고영수, 유종명. 1998. 인삼 조사포닌의 조제 방법 개선. *고려인삼학회지*. **22**(3): 155-160

민용규, 조중건. 1994. 몇 가지 약용주의 발효특성. *한국농화학회지*. **37**(3): 175-181

박용석, 황혜정, 박기환, 윤광로. 1998. 한국산 자리공 열매의 적색소를 이용한 식용색소 I. 색소의 추출과 활성 사포닌계 물질의 제거. *한국산업식품공학회지*. **2**(1): 34-41

박종대. 1996. 高麗人蔘의 化學成分에 관한 考察. *고려인삼학회지*. **20**(4): 389-415

보건복지부. 1999. 식품공전. 한국식품공업협회

정승일, 김천석, 이용구, 이호섭, 김일광. 1998. 인삼 사포닌에서 ginsenoside-Rg₂와 -Rg₃의 이성질체인 20(R&S) prosapogenin들의 역상 고속 액체 크로마토그래피에 의한 분리. *한국분석과학회지*. **11**(5): 404-408

정지훈, 정순택. 1985. 탁주 존재 중 품질변화와 미생물군 소장. *한국농화학회지*. **28**: 252

정지훈, 정순택. 1987a. 약주 향기성분의 역치와 쾌감도. *한국농화학회지*. **30**(3): 272-277

정지훈, 정순택. 1987b. 전통 약주의 향기성분 비교. *한국농화학회지*. **30**(3): 264-271

조성환, 조한옥, 박홍구. 1979. 인삼 saponin이 미생물의 효소활성에 미치는 영향. *고려인삼학회지*. **3**(2): 144

조재선, 오성기, 조양희, 김해정, 황명호. 1985. 人蔘多糖類의 理化學的 特性에 關한 研究 -人蔘貯藏加工中 澱粉의 理化學的 特性變化-. *고려인삼학회지*. **9**(2): 95

주현규, 이교철. 1979. 人蔘抽出物이 *Saccharomyces cerevisiae*의 生理에 미치는 影響. *고려인삼학회지*. **13**(2): 95

주현규, 정동근, 김남대. 1991. 인삼드링크제품의 저장 중 성분변화. *한국농화학회지*. **34**(4): 339-343

최강주. 1991. 원료인삼의 성분과 품질 관리. *고려인삼학회지*. **15**(3): 247-256

大脇京子. 1967. 清酒成分一覽(carbonyl 化合物). *日本醸造協會雜誌*. **62**: 854

態田順一. 1976. 醸造成分 Beer(醱酵香氣成分). *日本醸造協會雜誌*. **71**: 819

布川太郎. 1967. 酒成分一覽(Ester). *日本醸造協會雜誌*. **62**: 854

西谷尙道. 1977. 醸造成分. 本格燒酒(製品成分). *日本醸造協會雜誌*. **72**: 415

寥沼誠. 1967. 酒成分一覽(有機酸). *日本醸造協會雜誌*. **62**: 842

原昌道. 1967. 清酒成分一覽(Alcohol). *日本醸造協會雜誌*. **62**: 1196

Zee, J.A., R.E., Simard., L. Carbillet, and E. Liber. 1984. Comparative composition of fusel oils in brandies made from six grape varieties and their relationship with sensory analysis. *Lebensm-wiss -Technol-Food-Sci.-Technol.* **17**(2): 54-59