Korean J. Food & Nutr. Vol. 24. No. 3, 471～479 (2011)

THE KOREAN JOURNAL OF
한국식품영양학회지
FOOD AND NUTRITION

위스키 종류 및 숙성기간에 따른 향미 성분 변화의 비교

†이영상 · 조은아* · 차윤환* · 윤도원 · 임덕호 · 최범구 · 전주형
중앙관세분석소, *숭의여자대학교 식품영양학과

Comparisons of Flavor Ingredients Changes according to Whisky Types and Maturation Period

†Young-Sang Lee, Eun-Ah Cho*, Yun-Hwan Cha*, Do-won Yoon, Duck-Ho Im, Beom-Gu Choi and Joo-Hyoung Jeon

Central Customs Laboratory and Scientific Service, Seoul 135-702, Korea
**Dept. of Food and Nutrition, SoongEui Women's College, Seoul 100-751, Korea*

Abstract

This study analyzes flavor ingredients according to types of whisky and maturation periods based on total 40 different types of whisky that are mainly distributed to Korea via imports. Whisky was classified into four categories based on origin, and also into different categories based on maturity period, ingredients such as fusel alcohol, fatty acid, and fatty acid esters and proportion of patterns were analyzed. As a result of an analysis for fusel alcohol, high qualified types of alcohol including 3-methylbutanol, 2-methylbutanol, iso-butanol, and 1-propanol were detected from all Scotch whiskys, America whiskys, and Canadian whiskys. In particular, the proportional sum of 3-methylbutanol and 2-methylbutanol, and the sum of 3-methylbutanol and 2-methylbutanol/iso-butanol were regarded as core factors to determine each type of whisky. Acetaldehyde, ethyl acetate, and acetic acid increased as maturation and storage period became longer. As a result of the fatty acid and fatty acid ethyl ester analysis, the major fatty acids were dodecanoic acid and decanoic acid, both with detection of octanoic acid and hexanoic acid. However, dodecanoic acid, decanoic acid, and octanoic acid were lower than the detectable limit in American and Canadian whiskys, showing a unique phenomenon that hexanoic acid was detected only in very small amounts. Malt Scotch whisky showed higher significance than blended Scotch whisky, making it possible to classify types of whisky. Fatty acid ethyl ester contents showed significance with fatty acid either. In addition, changes in the whiskys based on maturation period were confirmed via proportions of fatty acids and fatty acid ethyl esters. In general, the proportion of fatty acids and fatty acid ethyl esters decreased as the storage period increased. This study provided basic data to classify types of whisky based on maturation periods by analyzing the proportion of flavor ingredients such as fusel alcohols, fatty acids, and fatty acid ethyl esters.

Key words: flavor ingredients, whisky, fusel alcohol, fatty acid, fatty acid ethyl ester

서 론

위스키의 제조 방법은 국가별, 원료별, 증류법 등에 따라 약간씩 차이가 있지만, 일반적으로 보리, 호밀, 옥수수, 귀리 등 곡류의 전분을 당화하기 쉽게 분쇄하고, 이를 발효시킨 다음 단식 또는 연속증류기에 증류시켜 알코올을 생성한다. 이 무색의 알코올은 참나무로 만든 오크통에 수년간 저장되며, 숙성하여 착색이 되고 향미가 생겨난다(이정학 2008). 위스키의 독특한 향과 맛은 위스키의 품질에 가장 중요한 요소이며, 이러한 향과 맛에 영향을 미치는 요소는 크게 원료와 제조

† Corresponding author: Young-Sang Lee, Central Customs Laboratory and Scientific Service, Seoul 135-702, Korea. Tel: +82-2-510-1682, Fax: +82-2-518-0372, E-mail: happylife203@customs.go.kr

공정, 오크통을 사용한 저장 및 숙성 과정으로 구분할 수 있다(Park SK 1995). 위스키는 사용되는 원료에 따라 몰트(malt) 위스키, 그레인(grain) 위스키, 블랜디드(blended) 위스키, 콘(corn) 위스키, 라이(rye) 위스키 등으로 나누어진다. 위스키는 통상적으로 영국의 스코틀랜드 지방의 Scotch whisky, 아일랜드 지방의 Irish whisky, 미국의 American whisky, 캐나다의 Canadian whisky의 4대 산지별로 분류한다.

위스키 향미에 영향을 미치는 요소로는 카보닐화합물이 63%이며, 에스테르 29%, 퓨젤알코올과 지방산류는 각각 4.4% 정도이다. 위스키의 숙성 과정에서 발생하는 주요 향기성분을 위스키의 종류별로 분석한 결과를 살펴보면 퓨젤알코올류 중에는 이소아밀알코올류(2-methylbutanol, 3-methylbutanol)의 함량이 가장 높으며, 위스키의 종류 및 숙성기간에 따라 함량비(2-and 3-methylbutanol/isobutanol; R1, 3-methylbutanol/2-methylbutanol; R2)의 고유한 범위를 가지므로 함량비 R1, R2 값의 비교는 위스키의 종류를 구별하는데 중요한 역할을 한다(Lee 등 2001; Piggott 등 1989; Russell 등 2003). 지방산류에서는 초산, 이소길초산, 탄소수 8～12의 우수 지방산의 기여가 크고, 에스테르류에서는 초산에틸, 초산이소아밀, 탄소수 6～12의 우수 지방산의 에틸에스테르류, 카보닐 화합물에서는 이소부틸, n-부틸, 이소바렐, n-바렐알데히드 및 디아세틸의 기여가 큰 것으로 알려져 있다(Aylott & MacKenzie 2010; Câmara 등 2007; Ji IS 1985; Piggott & Conner 2003; Piggott 등 2007).

고급 알코올의 조성은 위스키 특유의 향기를 결정하는 주요한 인자 중에 하나이다. 고급 알코올은 양조과정 중 주로 아미노산으로부터 탈아미노, 탈탄산작용을 거쳐 탄소수가 하나 적은 알코올로 전환되어 생성된다. 따라서 증류주의 고급 알코올 조성은 사용되어진 균주, 배지성분, 배양온도 또는 증류온도 등 여러 가지 인자에 의해 크게 변화될 수 있어 제조공정상 품질관리나 주류 유형 평가를 하는데 유용한 지표로 사용된다고 보고된 바 있다(Lee 등 1989).

퓨젤알코올의 주성분은 iso-amyl 알코올 또는 황산 아밀알코올이며, 이소 부틸알코올, n-프로필알코올 및 기타 고급 알코올류를 함유한다. 생성경로를 살펴보면, 퓨젤알코올은 mash 중의 아미노산에서 유래, 효모의 특수경로(Ehrilich-Neubauer-Fromherz)에 의해 Keto산이 생성, 이것이 환원적 탈탄산(decarboxylation), 탈아미노화(deamination)되어 퓨젤알코올이 생성된다. 생성량은 퓨젤알코올은 알코올 농도에 대해 평균 0.4% 정도 생성되나, 원료 중의 아미노산 함유량, 사용 효모의 종류 및 증자 방법에 따라서도 다르며, 고온증자(high temperature cooking)를 했을 경우 발효 mash 중에 퓨젤알코올 생성량은 약 0.48%, 저온증자(low temperature cooking)의 경우 0.64% 생성된다는 보고도 있다(Ryu & Ki 1987).

알코올음료에서 지방산과 지방산 ester 또한 향 화합물로서 중요한 화합물이다. 생성은 발효과정에 따라 생성되는 그 구성에 매우 큰 차이가 있다. 지방산 합성의 첫 단계는 pyruvic acid가 탈카복실되어서 만들어지는 acetylcoenzyme A의 합성이며, 효소인 carboxylase의 영향에 의해서 malonyl-coenzyme A가 생성된다. 길이가 길어서 분자량이 큰 지방산은 acetyl-coenzyme A, malonyl-coenzyme A와 NADPH에 의해서 생성되게 된다. 생성은 발효온도에 영향을 받는데, 높은 온도에서보다도 낮은 온도에서 더 많은 양의 지방산이 합성됨이 확인되었다(Park SK 1999). 지방산과 알코올이 ester 결합을 한 화합물은 효모가 생성한 향 화합물 중에서도 가장 많은 양을 차지하고 있다. 지방산 ester는 지방산의 합성경로와 유사하며 지방산의 합성에서와 같이 coenzyme A가 필수요소이다. α-Ketoacid는 산화적 탈카복실 반응의 결과로써 acyl-coenzyme A로 되고, pyruvic acid는 탈카복실에 의해서 acetyl coenzyme으로 된다. Acyl-coenzyme A는 acyl group의 alcoholysis에 의해서 ester 결합을 형성하게 된다(Goss 등 1999; Park SK 1999). 이들은 모두 제조과정에서 원료, 발효 상태 및 증류 조건 등에 따라 그 성분 및 함량이 차이가 있으므로 위스키의 종류에 따른 지방산과 지방산 ester의 함량과 숙성기간에 따른 각 지방산과 지방산 ester의 함량은 차이가 있을 것이다(Lee 등 1994; MacKenzie & Aylott 2004).

본 연구에서는 우리나라에서 주로 유통되고 있는 40종의 위스키를 대상으로 위스키의 종류와 숙성기간에 따른 퓨젤알코올의 함량 변화와 지방산 및 지방산 ester의 함량 변화를 분석하여 위스키 종류별 및 숙성기간별 향미성분 함량을 비교할 수 있는 기초자료로서 사용하고자 한다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에 사용된 위스키는 malt Scotch whisky인 Glenffidich (12년, 15년, 18년, 30년) 4종, Macallan(12년, 15년, 18년, 25년) 4종, Glenlivet(12년, 15년, 18년) 3종, Glenmorangie(10년, 18년) 2종, blended Scotch whisky인 Ballentines(12년, 17년, 21년, 30년, very old) 5종, Chivas regal(12년, 18년) 2종, Imperial (12년, 17년, 21년) 3종, Windsor(12년, 17년, 21년) 3종, Johnnie Waker(Black, Gold, Blue) 3종, J & B(Rare, Jet, Reserve) 3종, Royal Salute(21년) 1종, American whisky인 Jim beam 2종, Jack daniel 1종, Canadian whisky인 Canadian club classic 1종, Crown royal 1종, 그 외의 일본산 malt Scotch whisky 위스키인 Yamazaki 1종과 일본산 blended Scotch whisky인 Hibiki 1종 등 총 40종을 분석시료로 사용하였다

2. 퓨젤알코올의 분석법

각 시료별 퓨젤알코올 및 기타 성분 확인을 위해 표준물질

1-propanol, iso-butanol, 1-butanol, 3-methyl-butanol(isoamyl alcohol), 2-methyl-butanol(active amyl alcohol), n-phenyl alcohol, hexanol, heptanol, phenyl ethanol과 acetaldehyde, methanol, ethyl acetate, acetic acid를 40% 에탄올에 각각 10, 20, 40, 100, 200, 400 ㎎/ℓ를 만들어 표준용액으로 하고, 내부표준물질은 각각의 표준용액과 분석시료에 3-pentanol을 40 ㎎/ℓ가 되도록 조제하였다. 각각의 분석시료는 지용성 PTFE syringe filter(17 ㎜, 0.45 ㎛, Nalgene USA)로 여과한 후 gas chromatography(GC, Agilent HP 7890, Santa Clara CA, California, USA)를 사용하여 분석하였다(AOAC 2005; Piggott 등 1989, Russell 등 2003). 분석 칼럼은 DB-624(30 m×0.25 ㎜×1.4 ㎛)를 사용하였다. 오븐 온도 조건은 35℃에서 시료 주입 후 5분간 유지한 후 250℃까지 10℃/min의 속도로 승온하였고, 시료 주입량은 1 ㎕, 이동상으로는 헬륨을 1.0 ㎖/min로 주입하였다. 주입구 및 검출기의 온도는 250℃이었으며, 검출기는 flame ionization detector (FID)를 사용하였다.

3. 지방산 및 지방산 Ethyl Ester류의 분석법

주요한 향기성분인 지방산 및 지방산 ethyl ester류 분석을 위한 전처리는 위스키 종류별 분석시료 10 ㎖를 20 ㎖ test tube에 넣고, 내부표준물질(12 ㎎의 methyl laurate를 500 ㎖ 매스플라스크에 넣고 iso-octane로 용해) 1 ㎖와 소금 약 1 g을 첨가한 후 vortex mixer를 이용하여 1분간 강하게 혼합한 후 방치하여 층 분리되면 상등액을 취하여 지용성 PTFE syringe filter(17 ㎜, 0.45 ㎛, Nalgene USA)로 여과하고 GC/MS로 분석하였다.

분리된 성분 중 GC/MS 크로마토그램에서 미량으로 검출된 myristic acid, palmitic acid, palmutic acid ethyl ester는 제외한 나머지 주요 성분들을 GC로 정량하였다. 위스키 샘플과 함께 위스키의 지방산과 지방산 ethyl ester에 해당하는 표준시료를 ㎎/ℓ 단위로 함께 분석하여 각각을 정량하였다. GC(Agilent HP 7890, Santa Clara CA, California, USA)는 HP-7890 MSD를 사용하였으며, 분석 칼럼은 HP-5(30 m×0.25 ㎜×1.4 ㎛), 검출기는 FID를 사용하였다. 오븐 온도 조건은 50℃에서 1분간 유지하고 300℃까지 10℃/min의 속도로 승온 후 5분간 유지하였다. 시료 주입량은 1 ㎕, 이동상으로는 헬륨을 1.1 ㎖/min로 주입하였다. 주입구의 온도는 250℃이었으며, 검출기 온도는 280℃로 유지하였다.

결과 및 고찰

1. 퓨젤알코올류 함량 비율 비교

1) 2-Methylbutalol과 3-Methylbutanol의 합/Isobutalol의 함량 비율 비교(R1)

국내에서 시판되는 주류 총 40종에 대하여 고급 알코올 함량을 GC로 분석하여 각 타입의 위스키별 최대값의 함량과 최소값의 함량 및 평균 함량을 표시하였다. 모든 위스키에서 고급 알코올류인 isoamyl alcohol(3-methyl-1-butanol), active amyl alcohol(2-methyl-1-butanol), iso-butanol, n-propanol과 acetaldehyde, ethyl acetate, acetic acid 등이 확인되었다(Table 1). 위스키의 향미성분 중 중요한 성분 중의 하나인 isoamyl alcohol, active amyl alcohol은 American whisky류가 isoamyl alcohol 1,342.2～1,663.7 ㎎/ℓ, active amyl alcohol 419.4～532.8 ㎎/ℓ로 가장 높았고, malt Scotch whisky는 isoamyl alcohol 718.1～1,239.6

Table 1. Major volatile congener ranges of whisky (Unit: ㎎/ℓ)

Whisky type		Acet-aldehyde	1-propanol	Ethyl acetate	Iso-butanol	3-methyl butanol	2-methyl butanol	Ratio R1[1)]	Ratio R2[2)]
Scotch malt whisky	Min.	59.2	207.3	141.6	311.5	718.1	202.7	2.32	3.13
	Avg.	90.6	260.8	277.2	438.4	915.5	268.8	2.73	3.42
	Max.	145.8	365.9	472.4	604.3	1,239.6	403.3	3.08	3.82
Scotch blended whisky	Min.	20.6	268.1	120.7	323.9	241.4	86.3	1.00	2.73
	Avg.	67.8	359.9	176.1	389.6	409.8	136.0	1.38	3.00
	Max.	98.7	609.5	261.1	514.4	715.7	224.3	2.13	3.61
American whisky	Min.	30.3	100.2	204.1	449.6	1,342.2	419.4	2.48	2.73
	Avg.	43.2	117.7	245.6	601.5	1,487.2	477.9	3.43	3.13
	Max.	57.0	146.6	308.7	801.9	1,663.7	532.8	3.92	3.45
Canadian whisky	Min.	12.6	29.1	74.5	14.2	50.8	4.7	3.60	4.69
	Avg.	14.1	101.3	94.3	63.1	191.6	37.8	3.76	7.75
	Max.	15.6	173.4	114.1	119.2	332.4	70.8	3.91	10.81

[1)] Ratio R1=2-methylbutanol and 3-methylbutanol/iso-butanol, [2)] Ratio R2=3-methylbutanol/2-methylbutanol.

㎎/ℓ, active amyl alcohol 202.7～403.3 ㎎/ℓ이고, blended Scotch whisky는 isoamyl alcohol 241.4～715.7 ㎎/ℓ, active amyl alcohol 86.3～224.3 ㎎/ℓ, Canadian whisky는 isoamyl alcohol 50.8～332.4 ㎎/ℓ, active amyl alcohol 4.7～70.8 ㎎/ℓ로 큰 차이를 보여 위스키의 종류에 따라 고급 알코올 함량의 특징적 차이의 알 수 있었다. 위스키에서 퓨젤알코올의 대부분을 차지하는 2-methylbutanol, 3-methylbutanol과 isobutanol의 함량비는 위스키 종류를 구분 짓는 요소이다. 2-methylbutanol과 3-methylbutanol/iso-butanol(R1)의 비율의 범위는 malt Scotch whisky 2.32～3.08(평균 2.73), blended Scotch whisky 1.00～2.13(평균 1.38), American whisky 2.48～3.92(평균 3.43), Canadian whisky 3.60～3.91(평균 3.76)로 위스키 종류별 상이한 비율로 확인되었다. 스카치 위스키에서 malt Scotch whisky와 blended Scotch whisky의 차이는 블랜드 되는 grain Scotch whisky에 따른 것으로 보인다.

2) 3-Methylbutanol/2-Methylbutalol의 함량 비율 비교(R2)

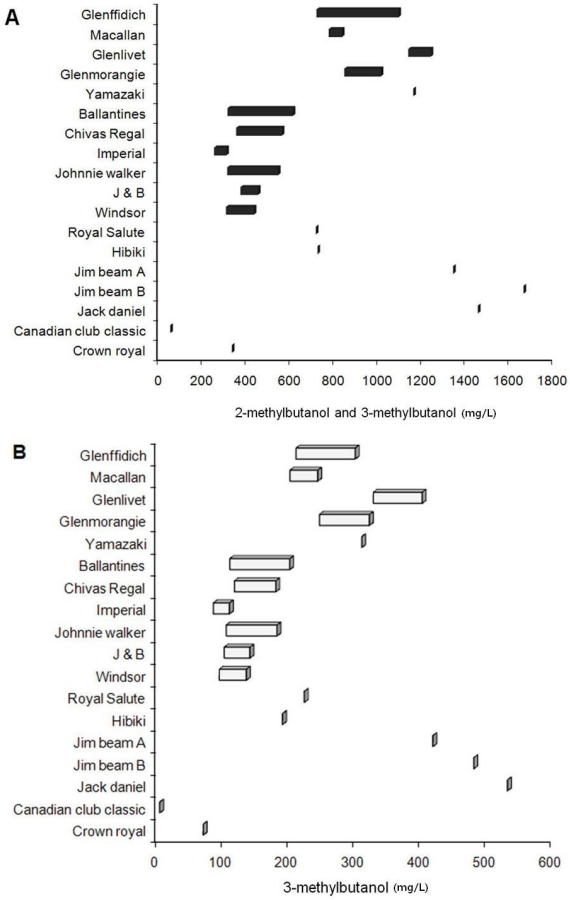

Fig. 1. Comparison of contents with sum of 2-metylbutanol and 3-methylbutanol(A) and 3-methylbutanol(B) with each type of whisky.

Aylott & MacKenzie(2010)에 의하면 grain Scotch whisky의 2-methylbutanol과 3-methylbutanol의 함량이 malt Scotch whisky보다 낮은 것으로 보고된 바 있다. 따라서 이런 차이는 위스키의 원료 즉 혼합되는 곡물 위스키에 따른 것으로 판단된다. American whisky와 Canadian whisky의 2-methylbutanol과 3-methyl-butanol/iso-butanol은 평균 3.43과 3.76으로 이 두 위스키 간에는 비슷한 비율을 보이나, American whisky의 2-methylbutanol과 3-methylbutanol 함량은 Canadian whisky에 비해 상당히 높은 함량을 보인다(Fig. 1). 이러한 3-methylbutanol과 2-methylbutanol의 비(R2)와 2-methylbutanol과 3-methyl butanol/iso-butanol(R1)로 각 위스키별 특징을 알 수 있었다.

3) 1-Propanol과 Iso-butanol의 함량 비교

고급 알코올 중 1-propanol과 iso-butanol의 합은 malt Scotch whisky는 543～941.6 ㎎/ℓ, blended Scotch whisky는 560.8～958.3 ㎎/ℓ, American whisky는 549.8～948.5 ㎎/ℓ, Canadian whisky는 141.0～187.6 ㎎/ℓ이었다. Scotch whisky와 American whisky는 거의 비슷한 함량을 보이는 반면, Canadian whisky는 상당히 적은 함량으로 차이가 있고, 1-propanol의 함량은 Scotch whisky, American whisky, Canadian whisky의 순으로 차이가 있었으며, iso-butanol의 함량은 Scotch whisky와 American whisky는 거의 비슷하고, Canadian whisky와는 큰 차이를 보였다. 1-propanol과 iso-butanol의 함량으로 또한 위스키별 특징을 알 수 있었다.

2. Scotch Whisky의 저장 기간에 따른 Acetaldehyde, Ethylacetate 및 Acetic Acid의 함량 변화

Scotch whisky 중 저장 기간에 따른 acetaldehyde, ethylacetate, acetic acid의 변화를 보면 저장기간이 길수록 증가됨을 확인할 수 있다(Fig. 2～4). 이는 위스키 원액을 오크통에서 숙성시 알코올이 산화되어 acetaldehyde가 생성되고, acetaldehyde는 다시 acetic acid가 생성되며, 또한 생성된 acetic acid는 에탄올 반응에 의하여 ethyl acetate를 생성하기 때문이다. 여기에 저장 통에서 유출되어 반응하는 생성되는 경로를 포함하면 저장기간이 길수록 이 성분들의 증가는 당연한 결과로 보인다. 이러한 결과는 논문에 보고된 바 있는 알코올 목준(알코올과 물의 저장) 및 위스키 목준(알코올, 물과 오크 조각)의 기간에 따른 acetaldehyde, acetic acid 및 ethyl acetate의 함량 변화에 따르면 1년간 저장 중의 알코올 목준에서는 acetaldehyde 76.25 ㎎, acetic acid 68.84 ㎎, ethyl acetate 200.63 ㎎, 위스키 목준에서는 acetaldehyde 175.4 ㎎, acetic acid 88.43 ㎎, ethyl acetate 386.53 ㎎으로 시간에 따라 증가된다고 보고된 것과 동일한 결과이다(Ji IS 1985).

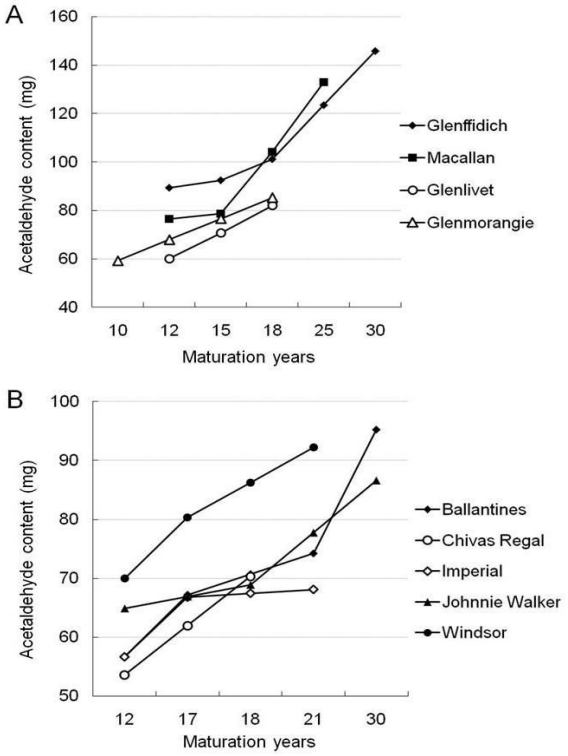

Fig. 2. Changes in acetaldehyde content during Scotch whisky maturation. A: malt Scotch whisky, B: blended Scotch whisky.

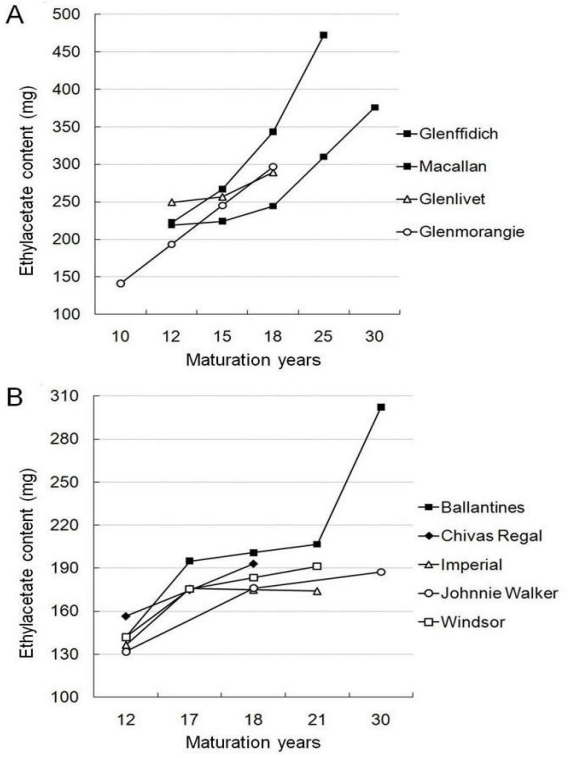

Fig. 3. Changes in ethylacetate content during Scotch whisky maturation. A: malt Scotch whisky, B: blended Scotch whisky.

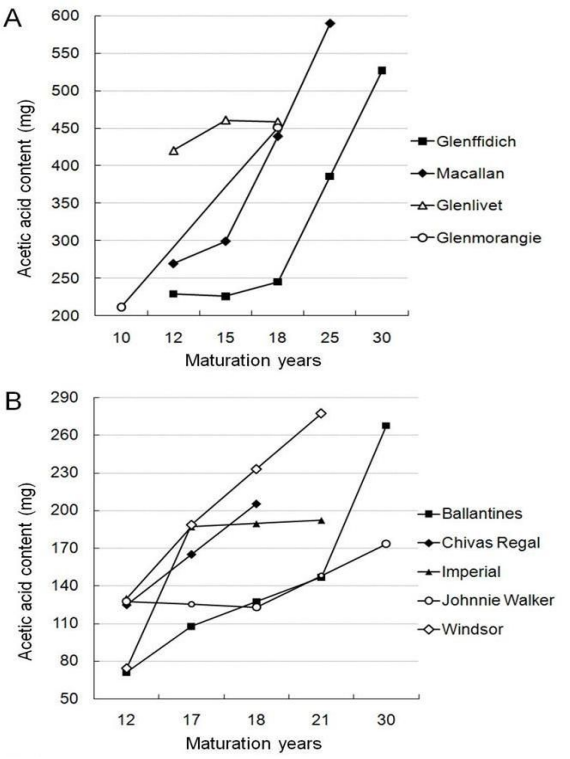

Fig. 4. Changes in acetic acid content during Scotch whisky maturation. A: malt scotch whisky, B: blended scotch whisky.

3. 위스키의 지방산과 지방산 Ethyl Ester류 분석결과

1) 위스키의 종류에 따른 지방산과 지방산 Ethyl Ester의 함량 비교

위스키 종류에 따라 지방산과 지방산 ethyl ester를 분석한 결과 주요 성분을 GC/MS 크로마토그램으로 확인할 수 있었다. 그 중 주요 지방산은 octanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid이며 그 외의 소량의 hexanoic acid, myristic acid, palmitic acid가 확인되었으며, 지방산 ester는 ethyl octanoate, ethyl decanoate, ethyl dodecanoate가 주요 성분이며, ethyl hexanoate, ethyl myristate, ethyl palmitate가 확인되었다(Fig. 5). 이 중 미량으로 검출된 ethyl hexanoate, ethyl myristate, ethyl palmitate를 제외한 위스키의 종류별 지방산 ethyl ester의 함량을 GC로 정량 비교한 결과한 결과를 Table 2에 정리하였다. 또한 Fig. 6에서 보는 바와 같이 American, Canadian whisky는 Scotch whisky와 달리 지방산이 거의 확인되지 않아 다른 패턴의 구분이 필요했다. Scotch whisky 중 malt Scotch whisky는 대체적으로 333 ㎎/ℓ에서 889 ㎎/ℓ이며, blended Scotch whisky는 140 ㎎/ℓ에서 287 ㎎/ℓ 값이 확인되었으며, 지방산의 함량이 대체적으로 malt Scotch whisky가 높았다. Scotch whisky류에서는 지방산 함량이 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 지방

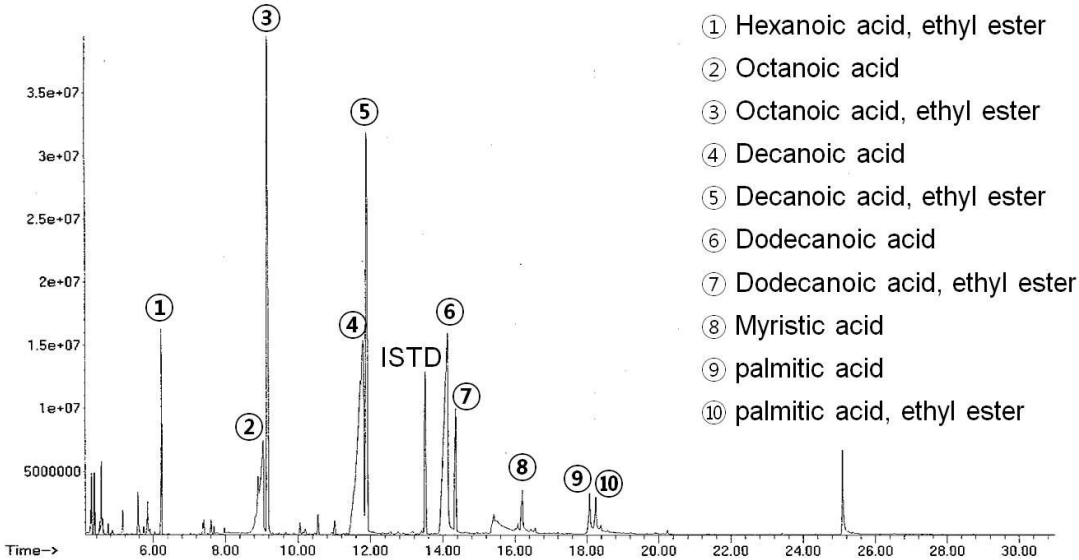

Fig. 5. GC-MS chromatogram of fatty acid and fatty acid ethyl ester of whisky samples. GC was performed using a Hewlett-Packard series HP 7890 gas chromatograph equipped with a split injector and mass spectrometer detection system (HP5975C). The column was an HP-5 column (30 m by 0.25 ㎜ by 1.4 ㎛). The carrier gas was helium at a flow rate of 1.1 ㎖/min. The following temperature gradient was used for eluting the products: 50℃ for 1 min, an increase to 300℃ at a rate of 10℃/min, maintenance at 300℃ for 5 min. Mass spectra were collected by using the scan mode, and the solvent delay time was 3.5 min. All of the mass spectra were compared with the spectra in a mass spectrum library (W9NO8) or with the spectra of the authentic standard compounds.

Table 2. Comparison of fatty acid and fatty acid ethyl ester content with each type of whisky (Unit: ㎎/ℓ)

Whisky type		Hexanoic acid	Ethyl hexanoate	Octanoic acid	Ethyl octanoate	Decanoic acid	Ethyl decanoate	Dodecanoic acid	Ethyl dodecanoate
Scotch malt whisky	Min.	3.3	18.4	47.4	57.2	102.6	30.8	105.1	4.4
	Avg.	6.6	26.8	65.9	128.9	139.4	139.0	168.3	35.3
	Max.	13.2	47.5	89.1	283.7	193.6	429.5	252.1	137.1
Scotch blended whisky	Min.	1.2	8.0	22.2	18.7	41.8	11.7	76.3	2.6
	Avg.	3.0	11.8	33.3	38.0	62.1	34.3	94.5	8.5
	Max.	6.0	18.8	57.0	74.4	106.6	98.7	138.9	29.7
American whisky	Min.	3.9	10.0	-	11.8	-	6.9	-	1.5
	Avg.	5.7	15.9	-	42.9	-	31.0	-	4.3
	Max.	7.5	22.5	-	85.7	-	79.2	-	9.6
Canadian whisky	Min.	0.6	2.7	-	3.6	-	3.3	-	1.7
	Avg.	0.8	4.2	-	7.8	-	8.2	-	2.8
	Max.	0.9	5.6	-	11.9	-	13.0	-	3.8

산 ethyl ester의 함량은 malt Scotch whisky는 111 ㎎/ℓ에서 852.3 ㎎/ℓ, blended Scotch whisky는 41.1 ㎎/ℓ에서 213.1 ㎎/ℓ, American whisky는 30.2 ㎎/ℓ에서 197.0 ㎎/ℓ, Canadian whisky는 11.3 ㎎/ℓ에서 34.3 ㎎/ℓ로 확인되었다. 이들의 값은 지방산의 함량의 유의적인 경향을 보였으나, 그들의 경계가 분명하다고 말하기는 어려움이 있었다. 이러한 지방산 및 지방산 ethyl ester의 생성량은 효모의 종류에 따른 것으로 보인다. *Hansenula anomal*와 *Candida krusei* 효모는 *Schizasaccharomyces pombe*보다도 적은 양의 ester를 만드는 것으로 알려져 있으며, 또는 증류 시에 증류액에 yeast가 동시에 존재할 경우에는

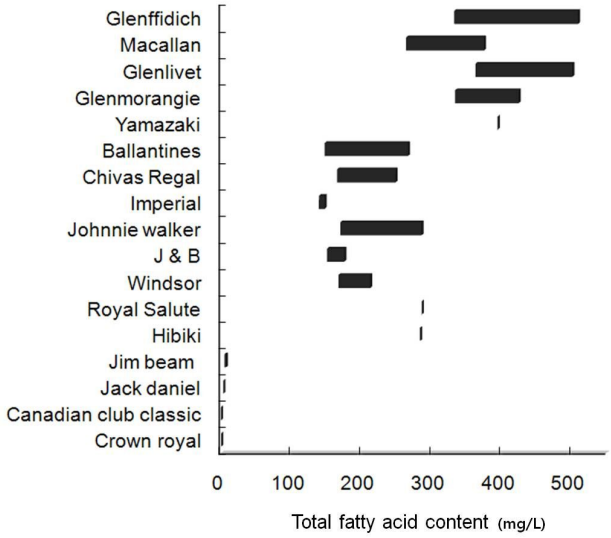

Fig 6. Comparison of total fatty acid content with each type of whisky.

더 많은 양의 octanoic acid, decanoic acid 등의 ester가 생성된다고 보도되고 있다(Park SK 1999).

2) 위스키의 숙성기간에 따른 지방산과 지방산 Ethyl Ester의 함량 비교

위스키의 숙성기간별 지방산함량(A)과 지방산에틸에스테르(B)의 비율은 Fig. 7과 Table 3에서 보는 바와 같이 저장기간이 길수록 이들의 비는 감소되는 것으로 보인다. 각 위스키 종류별 숙성기간에 따른 fatty acid/fatty acid ethyl ester의 비가 감소하는 경향을 보이는 것은 생성된 지방산이 알코올과 결합을 통해서 시간이 지날수록 fatty acid ethyl ester의 생성되는 함량이 증가하는 이유인 것으로 판단된다. Piggott 등(1995)에 의하면 오크통에 저장하기 전에 증류된 알코올의 함량은 시간에 따라 감소하는 경향을 보인다고 보고되고 있다. 이런 알코올의 감소되는 이유도 알코올이 다른 퓨젤알코올 및 타 성분의 생성뿐만 아니라 지방산 ethyl ester의 생성에도 큰 영향을 주기 때문이다.

요약 및 결론

본 연구는 한국에서 주로 수입 유통되고 있는 40종의 위스키를 대상으로 위스키의 종류 및 숙성기간별 향미성분을 분석하였다. 위스키를 4대 산지별로 분류하고 이를 다시 숙성기간별로 나누어 퓨젤알코올, 지방산 및 지방산 ester의 성분 및 함량 패턴을 분석하였다. 퓨젤알코올을 분석한 결과, 스카치 위스키, 아메리카 위스키, 캐나디언 위스키 등의 위스키에서 모두 3-methylbutanol, 2-methylbutanol, iso-butanol, 1-propanol 등의 고급 알코올류가 모두 검출되었다. 특히 3-methyl butanol과 2-methylbutanol의 함량과 3-methylbutanol과 2-methylbutanol/iso-butanol의 값은 각각의 위스키를 구별하는데 있어 특징적 요인으로 볼 수 있었다. Acetaldehyde, ethyl acetate, acetic acid는 저장 및 숙성기간이 길수록 증가함을 확인하였다. 지방산과 지방산 ethyl ester의 분석결과에서 주요 지방산은 dodecanoic acid, decanoic acid이었으며, octanoic acid, hexanoic acid가 확인되었다. 그러나 아메리칸, 캐나디언 위스키에서는 dodecanoic acid, decanoic acid, octanoic acid는 검출한계 이하였으며, hexanoic acid가 극미량 검출되는 특이한 양상을 보였다. 스카치 위스키 중에서도 malt whisky가 blended whisky에 비해 높은 경향을 보여 위스키별 구분이 가능하였다. 지방산 ethyl ester에서도 지방산과 유의적인 경향을 보였다. 또한 지방산과 지방산 ethyl ester의 함량을 통해서 위스키의 숙성기간별 이들의 경시변화를 확인할 수 있었다. 대체적으로 지방산 및 지방산 ethyl ester의 비는 저장의 기간이 길수록 비율이 감소하는 것을 알 수 있었다. 본 연구는 위스키의 종류 및 숙성기간에 따른 퓨젤알코올류 및 지방산과 지방산 ethyl ester의 향미성분에 대한 함량 변화 패턴을 분석함으로써 위스키를 숙성기간에 따

Table 3. Comparison in the proportions of fatty acid and fatty acid ethyl ester during Scotch whisky maturation

Whisky type	Years	Total fatty acid (A)	Total fatty acid ethyl ester (B)	Ratio A/B
Glenffidich	12	342.5	115.4	2.97
	15	333.3	111.4	2.99
	18	375.9	133.4	2.82
	30	509.7	194.7	2.62
Macallan	12	264.8	127.4	2.08
	15	375.7	211.4	1.78
	18	373.5	223.4	1.67
	25	335.2	226.0	1.48
Ballentines	12	160.6	50.4	3.19
	17	172.1	83.9	2.05
	21	191.3	110.2	1.73
	30	267.1	146.7	1.82
Johnnie Waker	Black	170.9	52.1	3.28
	Gold	278.0	97.1	2.86
	Blue	286.6	154.3	1.82
Windsor	12	169.4	42.7	3.97
	17	168.2	48.0	3.50
	21	213.3	68.6	3.11

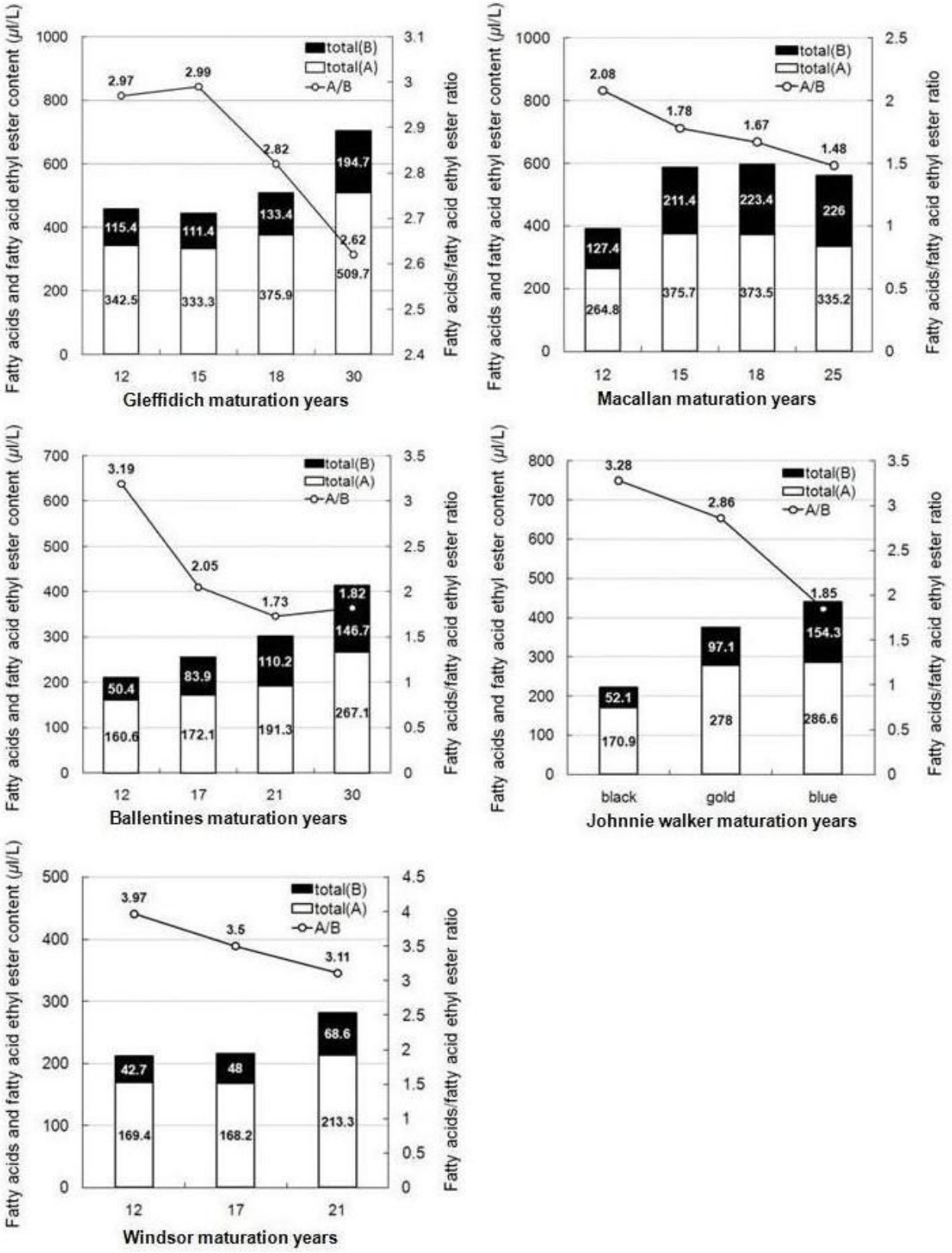

Fig 7. Changes in the proportions of fatty acid and fatty acid ethyl ester during Scotch whisky maturation.

라 정성적으로 구분을 지을 수 있는 기초자료가 될 것으로 기대한다.

참고문헌

이정학. 2008. 주류학개론. pp. 113. 기문사

AOAC. 2005. Official Method of Analysis. 18th ed. Method 41. 1.28. Association of Official Analytical Communities, p. 19

Aylott RI, MacKenzie WM. 2010. Analytical strategies to confirm the generic authenticity of Scotch whisky. *J Inst Brew* 116:215-229

Câmara JS, Marques JC, Perestrelo RM, Rodrigues F, Oliveira L, Andrade P, Caldeira M. 2007. Comparative study of the whisky aroma profile based on headspace solid phase micro-extraction using different fibre coatings. *J Chromatogr A* 1150:198-207

Goss KA, Alharethi R, Laposata M. 1999. Fatty acid ethyl ester synthesis in the preparation of Scotch whiskey. *Alcohol* 17: 241-245

Ji IS. 1985. 위스키 원주의 제조관리에 관하여. *주류공업* 5:49-66

Lee DS, Park HS, Kim K, Lee TS, No BS. 1994. Determination and multivariate analysis of flavour components in the Korean folk sojues using GC-MS. *Kor J Food Sci Technol* 26:750-758

Lee HK, Choi YS, Chung EH. 1989. Higher alcohols composition in Korean alcholic beverages. *Kor J Food Hyginen* 4:257-262

Lee MKY, Paterson A, Piggott JR. 2001. Origines of flavour in whiskies and a revised flavour wheel; a review. *J Inst Brewing* 107:287-313

MacKenzie WM, Aylott RI. 2004. Analytical strategies to confirm Scotch whisky authenticity. Part II: Mobile brand authentication. *Analyst* 129:607-612

Park SK. 1995. 오크나무가 위스키의 향에 미치는 영향. *주류공업* 15:50-59

Park SK. 1999. 소주의 휘발성 향성분과 분석기술. *주류공업* 19:47-60

Piggott JR, Sharp R, Duncan REB. 1989. The Science and Technology of Whiskies (Eds.). Longman Scientific & Technical, Essex. pp. 118-122

Piggott JR, Conner JM, Paterson A. 1995. Flavour development in whisky maturation. *Develop Food Sci* 37:1731-1751

Piggott JR, Conner JM. 2003. Composition and Analysis of Whisky. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (2nd ed.) pp. 6178-6183

Piggott JR, Conner JM, Paterson A, Clyne J. 2007. Effects on Scotch whisky composition and flavour of maturation in oak casks with varying histories. *Int J F Sci Technol* 28:303-318

Russell I, Stewart G, Bamforth C. 2003. Whisky; Technology, Production and Marketing. Elsevier pp. 284-290

Ryu BH, Ki DN. 1987. Large scale alcohol fermentation with cassava slices at low temperature. *Kor J Appl Microbiol Bioeng* 15:75-79

접 수 : 2011년 9월 19일
최종수정 : 2011년 9월 24일
채 택 : 2011년 9월 27일