

위스키의 종류와 숙성기간에 따른 페놀성 화합물, 탄소동위원소비 및 당 성분 분석

조은아·*이영상*

송의여자대학교 식품영양학과, *중앙관세분석소

An Analysis of Phenolic Compounds, Carbon Isotopes, and Sugar Components of Whiskys Based on the Period of Maturation

Eun-Ah Cho and *Young-Sang Lee*

Dept. of Food and Nutrition, SoongEui Women's College, Seoul 100-751, Korea

**Central Customs Laboratory and Scientific Service, Seoul 135-702, Korea*

Abstract

This paper analyzes phenolic compounds, carbon isotopes, and sugar components of whiskys based on the maturation period. For this, the paper considers a total of 40 whiskys(mainly imports) distributed in Korea. It is important to analyze the presence phenolic compounds(e.g., furfural, syringaldehyde, vanillin, syringic acid, and vanillic acid) because these are found only in whiskys ripened in oak. The results indicate that the total content of phenolic compounds increased with the increase in the storage period regardless of the type of whisky. In terms of vanillin/syringaldehyde(V/S), Scotch whiskys had 0.4~0.5; American whiskies, 0.30~0.34; and Canadian whiskies, 0.31~0.33. In terms of Scotch whiskys, Macallan had 0.25~0.34, making it unique among Scotch whiskys. In terms of the ratio of carbon isotopes, there were clear differences between malt Scotch whiskys, blended Scotch grain whiskys, American whiskys, and Canadian whiskys: -23.4~-24.3, -16.8~-21.0, -11.0~-11.5 and -9.5~13.9, respectively. In addition, malt Scotch whiskys contained 40~230 mg/ℓ of fructose; blended Scotch whiskys, 20~120 mg/ℓ; American whiskys, 50~70 mg/ℓ; and Canadian whiskys, 20~100 mg/ℓ, demonstrating that the fructose content of single-malt whiskys was twice the average fructose content. On the other hand, malt Scotch whiskys contained 30~170 mg/ℓ of glucose; blended Scotch whiskys, 20~120 mg/ℓ; American whiskys, 20~30 mg/ℓ; and Canadian whiskys, 10~110 mg/ℓ, demonstrating that the glucose content of single-malt whiskys exceeded the average glucose content. This study's results can be used as a database of classification for whiskys based on the fermentation of raw ingredients and the period of maturation for distinguishing between different types of whiskys. In addition, the results can facilitate the verification of genuine whiskys by allowing for the identification of different types of whiskys based on the period of maturation.

Key words: phenolic compound, carbon isotope ratio, sugar content, verify genuine whisky

서론

위스키와 같은 증류주의 숙성은 목준숙성과정(木樽熟成過程)을 거쳐서 이루어지며, 목준저장 중의 위스키 성분의 물리

화학적 변화, 공기에 의한 산화, 목준재 성분의 용출, 위스키 성분과 목준재와의 반응, 성분 간의 반응 등 상당히 복잡한 변화가 일어난다. 이와 같은 변화는 오랫동안의 숙성과정을 거치면서 위스키 특유의 향긋한 향과 부드럽고 달콤한 맛이

* Corresponding author: Young-Sang Lee, Central Customs Laboratory and Scientific Service, Seoul 135-010, Korea. Tel: +82-2-510-1672, Fax: +82-2-518-0372, E-mail: happylife203@customs.go.kr

생성된다. 위스키의 독특한 향과 맛은 위스키의 품질에 가장 중요한 요소이며, 이러한 향과 맛에 영향을 미치는 요소는 크게 나누어서 원료와 제조과정, 오크통(Barrel 또는 Cask 등을 포함)을 사용한 저장 및 숙성과정으로 구분할 수 있다. 위스키 특유의 향긋한 향과 부드럽고 달콤한 맛은 주로 오크나무로 만든 오크통에서 오랫동안 숙성의 과정을 거치면서 생성이 된다(Park SK 1995; Piggott 등 1995; Piggott 등 2007). 술의 저장과 숙성에 사용되어온 나무의 종류에는 white오크, red 오크, 밤나무오크, sycamore, eucalyptus, redwood, 아카시아 등 여러 가지가 있으나, 저장 중에 새거나 또는 저장된 술에 좋지 않은 냄새가 나는 물질이 침출이 되는 이유 때문에, 오직 white오크만이 술의 저장과 숙성에 널리 이용되고 있다 (Brigida 등 2010; Mosedale JR 1995). 술의 저장과 숙성에 널리 이용되는 있는 오크나무의 세포조직은 몇 가지 유기중합체로 구성되어 있다. 주로 cellulose가 45에서 50%를 차지하고 있고, 이 외에도 hemicellulose, lignin, tannin과 기타 lactone, terpenes 등의 성분이 숙성 중에 화학적, 관능적 변화를 일으킨다. Hemicellulose는 대부분이 5탄당으로 중합체의 크기도 cellulose에 비해서 1/10 정도이며, 오크통을 만들 때 가하는 약한 불(toasting)에 의해서도 분해가 쉽게 일어나는 특성이 있다. 오크통을 toasting 할 때 hemicellulose의 열분해산물이자 향 특성이 있는 성분인 furfural, maltol, cyclotene, ethoxylactone 등이 생성된다. Lignin은 오크나무 표면을 불에 그슬림으로써 위스키의 향에 중요한 영향을 미치는 성분들인 vanillin, eugenol, guaicol, 4-methyl guaicol, 4-ethyl guaicol, 4-ethyl phenol, ferulic acid 등이 만들어진다. Tannin은 주로 포도당과 gallic acid가 ester 결합을 하고 있으며, 2중합체인 ellagic acid나 3중합체도 있다. Tannin 성분은 향에는 영향을 미치지 않는으나, 부드럽다거나 떼은맛, 쓴맛 또는 거친 느낌 등 혀로 느끼는 감각에 대단히 중요한 성분이다. 그 외에 미량이지만 향에는 대단히 중요한 역할을 하는 성분인 oak lactone이 있다(Conner 등 1993; MacKenzie & Aylott 2004).

위스키는 사용하는 원료에 의해 malt whisky, grain whisky, blended whisky, corn whisky, rye whisky로 나눌 수 있다. Malt whisky는 100% 보리(맥아)만을 발효시키고 증류하여 만든 위스키이다. Malt는 Scotch whisky의 주원료로서, 대부분 grain whisky 등과 혼합하여 blended whisky를 만드는데 사용하지만, 순수한 malt만을 사용하여 malt whisky를 만들기도 한다. Malt whisky 중에서도 여러 증류소에서 만든 서로 다른 malt whisky 끼리 섞은 경우를 blended malt whisky 라고 하고, 단일 증류소에서 만들어진 malt whisky만을 사용하여 제품화한 경우를 single-malt Scotch whisky 라고 한다. Grain whisky는 보리, 옥수수, 귀리 등의 잡곡을 당화시키고, 발효, 증류시킨 것이다. 숙성은 3년 남짓하고 주로 malt whisky와 블렌딩하기

위한 목적으로 만든다. Blended whisky란 여러 종류의 증류원을 결합한 위스키를 말하는데, 대부분 Scotch whisky의 경우 malt whisky와 grain whisky를 블렌딩하여 만든다. Corn whisky는 옥수수(80%)와 rye와 malt 등의 알곡을 혼합하여 만든 것인데, 콘은 American whiskey의 주원료이다. 이를 Bourbon whisky라고도 한다. Rye whisky는 51%의 호밀에 다른 알곡을 섞어 만든 것인데, rye는 Canadian whisky의 주원료이다. 위스키에는 생산 공정의 증류 결과로 저장된 미량의 당 성분이 존재하며, 이는 사용하는 오크통에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Piggott 등 1989; Piggott & Conner 2003; Russell 등 2003).

Lee 등(2011)은 위스키의 종류와 숙성기간에 따라서 퓨젤 알코올류와 지방산 및 지방산 ester류의 함량 및 성분을 분석하였다. 퓨젤 알코올류인 3-methyl butanol과 2-methylbutanol의 함량, 3-methylbutanol and 2-methylbutanol/iso-butanol의 값은 위스키를 종류별 및 숙성기간별로 구별하는데 있어 특징적 요소로 작용했다. 지방산과 지방산 ethyl ester의 분석 결과에서 주목되는 지방산은 dodecanoic acid, decanoic acid, octanoic acid, hexanoic acid로 위스키의 종류와 숙성기간에 따라서 위스키 종류별 특징적인 향미성분의 패턴을 부여한다고 했다.

본 연구는 위스키의 oak 통에서 숙성 중 유래되는 페놀성 화합물성분과 위스키를 제조하는 원료 고유의 탄소동위원소 및 위스키에 잔존하는 미량의 당 성분을 분석함으로써 각 위스키 종류별 및 저장기간에 따른 성분 변화를 비교하여 패턴화하였다. 이는 소비량이 가장 많은 Scotch whisky를 기준으로, 수입 유통되는 위스키의 진위 여부를 구별하기 위한 유용한 자료로 사용할 수 있을 것이다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에 사용된 위스키는 총 40종으로 한국에서 주로 수입 유통되고 있는 위스키를 중심으로 선별하였다. 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, 일본산 malt Scotch whisky인 Yamazaki 1종과 일본산 blended Scotch whisky인 Hibiki 1종을 분석시료로 사용하였다.

2. 페놀성 화합물의 정량분석

각 위스키 시료를 0.45 μm syringe filter로 여과한 후 페놀성 화합물 분석에 사용하였다. 페놀성 화합물 성분의 정량은 HPLC (Agilent-1200 series, Agilent Technology, Santa Clara, CA, USA) 를 이용하였으며 ZORBAX Eclipse XDB-C18(4.6 \times 250 mm, 5- μm , Baltimore, MD, USA) column을 사용하였다. 2%(v/v) acetic acid and 0.05M sodium acetate가 함유된 증류수(용매A)와 0.5%(v/v) acetic acid가 함유된 메탄올(용매B)를 사용하여 gradient를 주어 페놀성 화합물을 용출 분석하였다. 이동상 농도 구배 조건은 0분, 용매A:용매B(97:3); 4분, 용매A:용매B(97:3); 21분, 용매A:용매B(70:30); 30분, 용매A:용매B(70:30); 40분, 용매A:용매B(97:3)로 하였으며, 용출 속도는 1.0 ml/min, column의 온도는 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였고, 시료의 검출은 280 nm에서 측정하였다(AOAC 1990).

3. 탄소안정 동위원소 분석

위스키의 탄소안정동위원소 분석은 EA IR-MS(Isoprime-EA, Micromass, Cheadle Hulme, UK)를 사용하였으며, 시료 전처리하는 위스키를 보트(boat, 주석 재질)에 약 0.08 mg을 달아 시료 당 3회 반복하여 측정하였으며, 비교분석을 위해 reference standard(NIST RM8542 IAEA-CH-6 sucrose)로 보정한 house standard(-12.27 \pm 0.16)를 약 0.08 mg을 달아 평균값인 12.27 ‰과의 편차를 보정한 값을 결과값으로 사용하였다.

안정동위원소의 측정을 위한 질량분석기의 조건으로 electron voltage는 89.90 eV, trap current는 200 μA 로 하였고, ion repeller는 -2.73 V, accelerating voltage는 3,954.02 V, extration voltage는 74.06 AV로 하였다. 동위원소비율의 측정방법은 표준물질은 PeeDee Belemnite(PDB)의 동위원소비율에 대한 시료의 동위원소비율을 다음과 같은 식에 의해 계산된 값으로 표시하였다(Werner & Brand 2001; Wieser & Brand 1999).

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = (\text{R}_{\text{sample}} - \text{R}_{\text{standard}}) / \text{R}_{\text{sample}} \times 1000$$

R_{sample} : 시료의 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$
 $\text{R}_{\text{standard}}$: 표준물질의 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

4. 당 함량 분석

위스키의 당 함량 분석은 고속 액체 크로마토그래피(HPLC; Waters 2695-2414, Pump 600, Waters, Milford, USA)를 이용하여 분석하였다. 시료를 수용성 syringe filter(17 mm, 0.45 μm , Nalgene USA)로 여과 후 검액으로 하여 HPLC 기기에 주입하였다. 칼럼은 carbohydrate 10 μm (3.9 \times 300 mm)을 사용하였으며 이동상으로는 acetonitrile:H₂O(75:25)를 사용하였고, 유속은 1.4 ml/min, 주입량은 20 μl 이며, 검출기는 RI Detector로 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 페놀성 화합물의 분석결과

페놀성 화합물은 위스키의 저장 중에 오크나무 통으로부터 추출되는 화학적 향 성분으로 오크통을 만들 때에 불에 그슬림으로써 생성되거나 일부는 위스키의 저장과정에서 에탄올에 분해되어(ethanolysis) 만들어지는 성분이다. Table 1에서 보는 바와 같이, 분석에 사용된 위스키 모두에서 vanillin, syringaldehyde, furfural, syringic acid, vanillic acid, ferulic acid가 검출되었으며, 대체적으로 furfural의 함량이 가장 높았고, 다음은 syringaldehyde이며, 그 외의 vanillin, syringic acid, vanillic acid가 확인되었다. 위스키 종류에 관계없이 저장기간이 길수록 총 페놀성 화합물의 함량이 증가하였고, 특히 furfural과 syringaldehyde는 저장기간에 따라 다른 성분에 비해 크게 증가하는 경향을 보였다. 총 페놀성 화합물의 함량은 저장기간에 관계없이 malt Scotch whisky가 blended Scotch whisky, Bourbon whisky, Canadian whisky보다 함량이 높았으며, 저장기간이 길수록 총 페놀성 화합물의 함량이 향상되나, 일부 순서가 바뀐 것도 있었다. 저장기간에 따라 총 페놀성 화합물이 증가하는 것은 저장기간에 따라 ethyl acetate가 증가하는 영향도 있는 것으로 보인다. 페놀성 물질은 대체적으로 ethyl acetate에 녹기 쉬운 물질이 많기 때문이다(Guymon & Crowell 1972).

Vanillin/syringaldehyde(V/S)는 Scotch whisky는 0.4~0.5, American whisky는 0.30~0.34, Canadian whisky는 0.31~0.33로 Scotch whisky에 비해서 약간의 낮은 비를 보였다. 그러나 Scotch whisky 중 Macallan은 0.25~0.34로 American whisky나 Canadian whisky와 비슷하여, Scotch whisky 중에서도 V/S비가 낮은 독특한 특징을 나타냈다. 특히 vanillin은 자연적으로 숙성된 오크나무에서 더 많이 추출되며, 자연적으로 숙성된 오크를 불에 그슬렸을 때에는 최고 50배나 많은 양이 추출된다고 보고된 바 있다(Park SK 1995). 따라서 이런 차이는 저장 오크통의 제조방법, 저장에 따른 차이라고 볼 수 있다. 즉, Bourbon whisky는 내면을 불에 구운 목준(木樽)을 사용하지만, Scotch whisky는 sherry준(樽)을 사용하고 grain whisky와 blending 하는데 원인이 있는 것으로 생각된다.

이를 통하여 각 위스키별 총 페놀성 화합물과 V/S비 등을 통해서 위스키류의 구별과 브랜드별 특징을 알 수 있었고, 또한 위스키의 등급(저장 숙성기간) 및 위조 위스키를 판별하는데 도움이 될 것으로 판단된다.

2. 탄소안정동위원소 분석결과

위스키는 원료에 따라서 크게 malted barley로 부터 만든 malt whisky, wheat 또는 maize 등의 곡류로부터 만든 grain

Table 1. Comparison of phenolic compounds content with each type of whisky

(Unit: $\mu\text{l/l}$)

Type		Furfural	Vanillic acid	Syringic acid	Vanillin	Syring aldehyde	Total	V/S ¹⁾	V/V ²⁾
Glenffidich	12	9.3	1.9	1.6	2.2	4.7	19.7	0.47	1.16
	15	11.2	2.1	1.8	2.0	4.8	21.9	0.42	0.95
	18	13.2	2.5	1.7	2.0	4.5	23.9	0.44	0.80
	30	18.6	2.6	4.7	3.9	10.1	39.9	0.39	1.50
Macallan	12	7.6	2.7	3.2	3.1	9.2	25.8	0.34	1.15
	15	9.7	3.3	3.5	3.4	10.1	30.0	0.34	1.03
	18	13.6	5.0	3.8	3.8	11.1	37.3	0.34	0.76
	25	18.9	8.9	5.5	4.6	18.4	56.3	0.25	0.52
Glenlivet	12	6.9	1.1	1.3	1.4	2.9	13.6	0.48	1.27
	15	10.1	1.6	1.7	2.0	4.3	19.7	0.46	1.25
	18	13.4	1.6	1.8	2.0	4.1	22.9	0.49	1.25
Glenmo Range	10	5.9	1.0	1.1	1.7	3.0	12.7	0.57	1.70
	18	9.9	2.4	2.4	2.5	5.5	22.7	0.45	1.04
Ballentine	12	2.8	1.1	1.2	1.3	2.6	9.0	0.50	1.18
	17	3.9	1.3	1.7	1.7	3.6	12.2	0.47	1.31
	21	6.1	1.5	1.9	1.8	3.8	15.1	0.47	1.20
	30	9.2	3.3	2.8	2.6	5.5	23.4	0.47	0.79
	V.O	2.5	0.8	1.2	1.3	2.6	8.4	0.50	1.63
Chivas Regal	12	3.1	0.6	1.2	1.3	2.8	9.0	0.46	2.17
	18	5.3	0.8	1.5	1.6	3.4	12.6	0.47	2.00
Imperial	12	2.7	0.6	1.3	1.3	2.7	8.6	0.48	2.17
	17	3.2	0.7	1.6	1.4	3.2	10.1	0.44	2.00
	21	3.4	0.8	1.7	1.5	3.1	10.5	0.48	1.87
Windsor	12	2.3	0.4	0.8	0.7	1.5	5.7	0.47	1.75
	17	3.8	0.6	1.2	1.0	2.3	8.9	0.43	1.67
	21	5.5	1.1	2.1	1.8	4.2	14.7	0.43	1.64
Johnnie Waker	black	2.7	0.6	0.9	0.9	2.0	7.1	0.45	1.50
	gold	6.7	0.5	1.1	1.0	2.2	11.5	0.45	2.00
	blue	4.6	0.4	1.0	1.0	2.0	9.0	0.50	2.50
J & B	rare	2.2	0.4	0.7	0.7	1.4	5.4	0.50	1.75
	jet	2.5	0.5	1.0	0.9	1.8	6.7	0.50	1.80
	reserve	3.5	0.6	1.2	1.1	2.2	8.6	0.50	1.83
Royal Salute	21	10.1	1.7	2.1	1.9	3.8	19.6	0.50	1.12
Jim Beam	A	4.3	2.6	2.3	2.4	7.8	19.4	0.31	0.92
	B	4.3	2.5	2.3	2.3	7.7	19.2	0.30	0.92
Jack Daniel		10.4	7.0	3.4	3.2	9.4	33.4	0.34	0.46
Canadian Club Classic		0.6	0.6	1.0	0.6	1.8	4.6	0.33	1.00
Crown Royal		1.0	1.1	1.4	1.1	3.5	8.1	0.31	1.00

¹⁾ V/S : ratio of vanillin/syringaldehyde, ²⁾ V/V: ratio of vanillin/vanillic acid.

whisky, malt whisky와 grain whisky를 혼합하는 blended whisky로 구분할 수 있다. 일반적으로 C3 식물의 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ 의 값은 약 $-24 \sim -30$ 이며, C4 식물의 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ 의 값은 약 $-10 \sim -12$ 로 식물군에 따라 다른 탄소동위원소비 값을 가진다. 이를 근거로 하여 위스키별 탄소동위원소비를 알아보려고 하였다.

위스키의 종류 및 숙성기간 별 탄소동위원소비를 EA IR-MS로 분석하였다. 한 종류의 위스키이지만 숙성기간(12, 15, 18, 30년산 등)이 다른 위스키의 데이터는 위스키 종류별로 평균하여 Table 2에 정리하였다. Malt Scotch whisky는 $-23.4 \sim -24.3$, blended Scotch grain whisky는 $-16.8 \sim -21.0$, American whisky는 $-11.0 \sim -11.5$, Canadian whisky는 $-9.5 \sim 13.9$ 로 확인되어, 위스키 종류에 따라 각기 서로 다른 값을 가짐을 알 수 있었다.

Table 2를 바탕으로 위스키의 탄소동위원소비를 그래프로 비교해 보면 Fig. 1과 같다. 그래프에서 알 수 있듯이 malt whisky는 C3 식물인 malted barley로부터 만들어지기 때문에, 그 유래된 원료와 유사한 탄소동위원소비를 가지며, blended whisky는 malt whisky와 grain whisky를 혼합하므로 malt whisky에 비해서 높은 값을 가지는 것으로 확인된다. 주로 grain whisky는 corn, wheat 등 여러 혼합된 곡물을 사용하고 있으며, 주로 사용되는 corn의 탄소동위원소비는 약 -11 이므로 grain whisky의 탄소동위원소비는 malt barely에 비해 높다. American whisky

Table 2. Comparison share of the carbon isotope with each type of whisky

Type	Brand	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$
Malt Scotch whisky	Glenffidich	$-23.9 \pm 0.33^{1)}$
	Macallan	-23.6 ± 0.35
	Glenlivet	-24.3 ± 0.32
	Glenmorangie	-23.4 ± 0.35
	Yamazaki	-23.6 ± 0.30
Blend Scotch whisky	Ballentines	-19.2 ± 0.36
	Chivas Regal	-20.5 ± 0.32
	Imperial	-19.2 ± 0.32
	Johnnie Waker	-19.9 ± 0.35
	Windsor	-18.6 ± 0.27
	J & B	-21.0 ± 0.33
	Royal Salute	-19.9 ± 0.30
Bourbon whisky	Hibiki	-16.8 ± 0.30
	Jim Beam	-11.5 ± 0.37
Canadian whisky	Jack Daniel	-11.0 ± 0.21
	Crown Royal	-10.0 ± 0.40
	Canadian Club Classic	-13.9 ± 0.25

¹⁾ Each values are means \pm S.D.

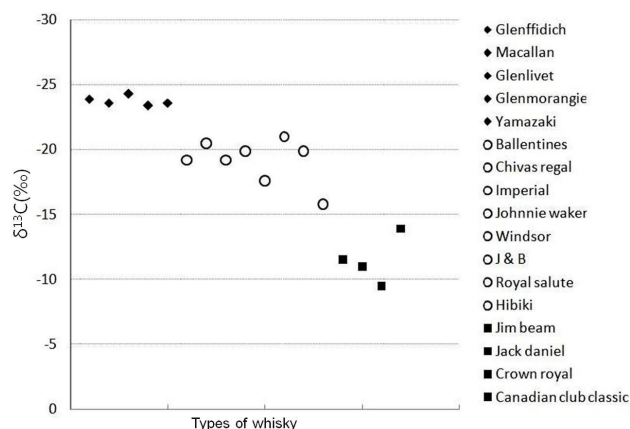


Fig. 1. Comparison of carbon isotope ratio with each types of whisky. Forty different types of whisky were analysed by the IR-MS method. Symbols are shown in the right-hand box, which contains the labeled brand name information. C3 plants has $\delta^{13}\text{C}$ value range from -24 to -30‰ and C4 plants has $\delta^{13}\text{C}$ value range from -10 to -12‰ .

의 탄소동위원소 값을 보면 corn을 원료로 하여 만들어진 것이며, Canadian whisky는 corn을 주원료로 하여 여러 가지 곡물이 혼합한 원료를 사용한 것으로 생각된다.

곡류의 발효에 의해서 생성되는 에탄올 및 합성에탄올에 대한 탄소동위원소비를 보면 옥수수를 사용하는 경우의 에탄올 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ 은 약 -10.71 ± 0.31 , barley 및 wheat을 사용하는 경우의 에탄올 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ 은 약 -25.08 ± 2.18 , cane sugar 에탄올 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ 은 -12.81 ± 0.51 , 타피오카를 사용하는 경우의 에탄올 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ 은 약 -27.74 ± 0.35 로 보고된 바 있고, synthetic 에탄올 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ 은 약 -34.7 로 원료에 따라 많은 차이를 보인다(Ishida-Fujii 등 2005; Rossmann 등 1991).

탄소동위원소비 분석결과에서 위스키를 제조하는데 원료 물질을 확인할 수 있었다. 위스키는 원료인 곡물에 따라 서로 다른 탄소동위원소비를 가지므로 malt whisky, grain whisky, blended whisky를 확인이 가능하였다. 또한 일반적인 주정, 합성에탄올, 기타 합성물질 등의 탄소동위원소비의 값을 통해서 소량의 진품위스키에 주정을 혼합하는 등의 위조 위스키를 확인할 수 있을 것으로 판단된다.

3. 당 함량 분석결과

위스키의 당은 저장과정 중에 오크통에서 용출되어 위스키에 자연적으로 존재하는 것으로 판단된다. 미량의 농도는 숙성의 결과로써 오크나무 통에서 추출되고, 그 양은 이전의 술통사용에 의해 영향을 받는 것으로 판단된다. 위스키의 당 함량을 분석한 결과, 주요 당은 과당과 포도당이었으며, 설탕

Table 3. Comparison of sugar content with each types of whisky

(Unit: $\mu\text{l/l}$)

Type		Fructose	Glucose	Sucrose	Total	S/(F+G) ¹⁾
Malt Scotch whisky	Min.	40	30	< 5	70	< 0.01
	Avg.	122	89	< 5	211	< 0.01
	Max.	230	170	< 5	360	< 0.01
Blended Scotch whisky	Min.	20	20	< 5	50	< 0.01
	Avg.	62	53	< 5	122	< 0.01
	Max.	120	120	< 5	250	< 0.01
American whisky	Min.	50	20	< 5	70	< 0.01
	Avg.	60	25	< 5	80	< 0.01
	Max.	70	30	< 5	90	< 0.01
Canadian whisky	Min.	20	10	< 5	30	< 0.01
	Avg.	60	60	< 5	140	< 0.01
	Max.	100	110	< 5	250	< 0.01

¹⁾ S/(F+G): ratio of sucrose/(fructose+glucose).

은 검출되지 않은 시료도 있었으며, 검출되었다고 해도 검출 한계까지 소량 확인되었다. 각 위스키별 당 함량의 범위는 Table 3과 같다. Scotch, American, Canadian whisky 종류 및 숙성기간 별 위스키 40종 시료의 당 함량을 측정 후, 각 분류에 해당하는 최소값, 최대값 및 평균을 정리하였다. 과당의 함량은 malt Scotch whisky가 40~230(ave. 120) mg/l, blended Scotch whisky가 20~120(ave. 62) mg/l, American whisky가 50~70(ave. 60) mg/l, Canadian whisky가 20~100(ave. 60) mg/l로 싱글몰트 위스키가 다른 위스키에 비해서 평균 약 2배 정도 많았다. 포도당의 함량은 malt Scotch whisky는 30~170(ave. 89) mg/l, blended Scotch whisky는 20~120(ave. 53) mg/l, American whisky는 20~30(ave. 25) mg/l, Canadian whisky는 10~110(ave. 60) mg/l로 싱글몰트 위스키가 다른 위스키에 비해서 평균적으로 높은 함량을 가진다. 설탕의 함량은 위스키 타입에 관계없이 대부분 1~5 mg/l의 작은 함량 분포를 보였다. 그리고 sucrose/(fructose+glucose)의 비 또한 위스키 타입에 관계없이 전형적으로 0에서 0.01의 값이 확인되었다. 위스키의 당 함량은 매우 소량이다. 브랜디, 꼬냑, 데킬라 등에서는 당 함량이 위스키의 20배 이상이다. 이를 이용하면 위스키에 첨가할 수 없는 성분과 타 주류를 혼합할 경우의 확인도 가능할 것이다(Aylott & MacKenzie 2010; Sarvarova 등 2011).

4. Scotch Whisky의 특징적 요인 분석

위스키 종류별 함유하는 페놀성 화합물의 함유량, 탄소동위원소비, 당 함량 분석결과와 더불어 이전의 실험에서(Lee 등 2011) 퓨젤 알코올류의 특징적 함유량과 지방산 및 지방산 ester의 함유량을 바탕으로 Scotch whisky의 특징적 요인을

Table 4. Analysis on the Scotch whisky's characteristics

Factor	Range
Alcohol content	> 40%
Methanol content	< 50 $\mu\text{l/l}$
Sum of propanol and isobutanol	> 500 $\mu\text{l/l}$
Ratio of 2- and 3-methylbutanol/iso-butanol	1.0~3.08
Ratio of 2-methylbutanol/3-methylbutanol	2.7~3.7
Fatty acid and ethyl ester	> 180 $\mu\text{l/l}$
Total sugar content	< 500 mg/l
Sucrose content	< 5 mg/l
Ratio of sucrose/(fructose+glucose)	< 0.1(0~0.01)
Ratio of vanillin/syringaldehyde	0.3~0.5
Ratio of vanillin/vanillic acid	0.5~2.5
Ratio of carbon isotope [$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$]	-18.0~-25.0

분석하였다(Table 4). Scotch whisky는 세계적으로 높은 판매량을 보이는 위스키류로써 이와 같은 특징적 요인을 이용한다면 Scotch whisky와 타 주류를 혼합한 경우, 숙성기간이 위조된 경우 등에서 진품 여부를 확인하는 자료로 이용할 수 있을 것이다.

요약 및 결론

한국에서 주로 수입 유통되는 40종의 위스키를 대상으로 위스키의 종류 및 숙성기간별 페놀성 화합물, 탄소동위원소 및 당 성분을 분석하였다. 페놀성 화합물인 furfural, syringaldehyde, vanillin, syringic acid, vanillic acid는 오크통에서의 숙성을 통해서만 위스키에 함유되는 성분이므로 분석에 중요한 의

미를 가진다. 위스키 종류에 관계없이 저장기간이 길수록 총 페놀성 화합물의 함량이 증가하였고, 특히 vanillin/syringaldehyde 비는 Scotch whisky가 0.4~0.5, American whisky가 0.30~0.34, Canadian whisky가 0.31~0.33이었으며, Scotch whisky 중 Macallan 은 0.25~0.34로 Scotch whisky 중에서도 독특한 특징을 나타냈다. 위스키의 탄소동위원소비를 분석한 결과, malt Scotch whisky는 -23.4~-24.3, blended Scotch grain whisky는 -16.8~-21.0, American whisky는 -11.0~-11.5, Canadian whisky는 -9.5~13.9로 서로 다른 고유의 값을 가지는 것을 확인하였다. 과당의 함량은 malt Scotch whisky는 40~230 mg/l, blended Scotch whisky는 20~120 mg/l, American whisky는 50~70 mg/l, Canadian whisky는 20~100 mg/l로 싱글몰트 위스키가 다른 위스키에 비해서 평균 약 2배 많은 것이 확인되었다. 포도당의 함량은 malt Scotch whisky는 30~170 mg/l, blended Scotch whisky는 20~120 mg/l, American whisky는 20~30 mg/l, Canadian whisky는 10~110 mg/l로 싱글몰트 위스키가 다른 위스키에 비해서 평균적으로 높은 함량을 보였다. 본 연구의 분석 결과는 사용하는 원료와 숙성도 별 위스키의 고유값을 데이터화함으로써 위스키를 종류에 따라 구분할 수 있도록 하며, 숙성기간에 따른 구분을 가능하게 하여 진품 위스키를 확인하는 데 유용한 자료로 사용할 수 있을 것이다.

참고문헌

- AOAC. 1990. Official Method of Analysis(9.098-9.100). pp.158. The Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., USA
- Aylott RI, MacKenzie WM. 2010. Analytical strategies to confirm the generic authenticity of Scotch whisky. *J Inst Brew* 116: 215-229
- Brigida FS, Iria M, Estrella C. 2010. Characterization of volatile constituents in commercial oak wood chips. *J Agric Food Chem* 58: 9587-9596
- Conner JM, Paterson A, Piggott JR. 1993. Changes in wood extractives from oak cask staves through maturation of scotch malt whisky. *J Sci Food Agric* 62:169-174
- Guymon JF, Crowell EA. 1972. GC-separated brandy components derived from French and American oaks. *Am J Enol Vitic* 23:114-120
- Ishida-Fujii K, Goto S, Uemura R, Yamada K, Sato M, Yoshida N. 2005. Botanical and geographical origin identification of industrial ethanol by stable isotope analyses of C, H, and O. *Biosci Biotechnol Biochem* 69:2193-2199
- Lee YS, Cho EA, Cha YH, Yoon DW, Im DH, Choi BG, Jeon JH. 2011. Comparisons of flavor ingredients changes according to whisky types and maturation period. *Kor J Food Nutr* 24:471-479
- MacKenzie WM, Aylott RI. 2004. Analytical strategies to confirm Scotch whisky authenticity. Part II: Mobile brand authentication. *Analyst* 129:607-612
- Mosedale JR. 1995. Effects of oak wood on the maturation of alcoholic beverages with particular reference to whisky. *Forestry* 68:203-230
- Park SK. 1995. 오크나무가 위스키의 향에 미치는 영향. *주류공업* 15:50-59
- Piggott JR, Conner JM, Paterson A, Clyne J. 1993. Effects on Scotch whisky composition and flavour of maturation in oak casks with varying histories. *Int J Food Sci Technol* 28: 303-318
- 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. Academic Press. USA
- Piggott JR, Sharp R, Duncan REB. 1989. The science and technology of whiskies. pp.118-149. Longman Scientific & Technical. UK
- Rossmann A, Butzenlechner M, Schmidt HL. 1991. Evidence for a nonstatistical carbon isotope distribution in natural glucose. *Plant Physiol* 96:609-614
- Russell I, Stewart G, Bamforth C. 2003. Whisky; Technology, Production and Marketing. pp.284-290. Elsevier. UK
- Sarvarova NN, Cherkashina YA, Evgen'ev MI. 2011. Application of chromatographic methods to the determination of Cognac quality indicators. *J Anal Chem* 66:1307-1312
- Werner RA, Brand WA. 2001. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Commun Mass Spectrom* 15:501-519
- Wieser ME, Brand WA. 1999. A laser extraction combustion technique for *in situ* $\delta^{13}\text{C}$ analysis of organic and inorganic materials. *Rapid Commun Mass Spectrom* 13:1218-1225

접 수 : 2011년 12월 9일
 최종수정 : 2012년 2월 9일
 채 택 : 2012년 2월 9일