

헤드스페이스 고체상미량추출(Solid-Phase Microextraction)을 이용한 시판 일본소주의 휘발성 향기성분 분석

신광진 · 이승주*

세종대학교 조리외식경영학과

Volatile Component Analysis of Commercial Japanese Distilled Liquors (*Shochu*) by Headspace Solid-Phase Microextraction

Kwang-Jin Shin and Seung-Joo Lee*

Department of Culinary and Food Service Management, Sejong University

Abstract In this study, volatile compounds in nine commercial Japanese distilled liquors (*Shochu*) were isolated by headspace solid-phase microextraction (SPME) and analyzed by gas chromatography (GC) and GC-mass spectrometry (MS). A total of 76 volatile components, including 48 esters, 13 alcohols, and 15 miscellaneous components, were identified. Esters and alcohols constituted the largest groups of quantified volatiles. Differences in volatile components among the distilled liquors and possible sample grouping were examined by applying principal component analyses to the GC-MS data sets. The first and second principal components explained 77.92% of the total variation across the samples. The samples using barley *koji* showed higher overall concentrations of total volatile components. Additionally, the principal component analysis did not reveal any sample grouping based on the raw material used.

Keywords: Japanese distilled liquors, volatile components, headspace solid-phase microextraction, gas chromatography-mass spectrometry

서 론

증류식 소주는 13세기 이후 우리나라에 소줏고리가 전파되면서 만들어지기 시작하였으며 독특한 향기와 풍부한 맛으로 탁주, 약주와 함께 3대 술로 자리잡아왔다(1). 그러나 1965년 시행된 양곡관리법에 의해 쌀을 원료로 한 증류식 소주 제조가 금지됨에 따라 희석식 소주가 제조되었으며 현재까지 소비자들의 입맛을 사로잡고 있다(2). 1986년 이후 민속주법이 제정되어 33종이 민속주로 지정 받았으며 그 중 증류식 소주로는 문배주, 안동소주, 옥천한주 3종이 있으며, 그 외 일부 제품이 출시되고 있으나 그 소비량은 저조한 실정이다(3). 그러나 탁주와 더불어 우리 술의 다양성과 고부가가치화를 위해 증류식 소주에 대한 연구의 필요성도 높아지고 있다.

우리나라 전통 증류식 소주는 원료에 따라 찹쌀, 보리, 멥쌀, 밀, 수수, 옥수수 등을 사용하며 주 재료에 따라 독특한 향미를 가진다. 일본의 증류식 소주는 본격소주(本格焼酒)라 불리며 쌀, 보리, 고구마, 메밀 등 다양한 원료로 만들어진 일본의 전통 증류주이다(4,5). 이는 우리나라와 일본을 포함한 고온다습한 기후를 가진 아시아 국가에 적합한 양조주로 쌀 경작과 더불어 술 양조 시 중국을 이용한 당화과정을 거치는 병행복발효법을 취한다.

우리나라 전통 증류식 소주와 일본의 본격소주를 제조하기 위해서는 발효제(종국 또는 누룩)를 사용하여 발효원주를 양조하고, 이를 단식 증류하여 제조하는 공통점을 가진다(6-8). 현재 일본의 경우, 소주를 두 집단으로 분류하여 희석식 소주인 '소주 갑류(甲類)'와 증류식 소주인 '소주 을류(乙類)'라 지칭하고 있으며, 전체 주류시장에서 우리나라와 달리, 희석식소주인 갑류와 본격소주인 을류의 판매량이 2000년부터 최근까지 비슷한 수준을 보이고 있다(4,5). 그러나 우리나라의 경우 증류식 소주와 희석식 소주의 판매량을 비교하였을 때 희석식 소주는 2004년 2조 4900억 에서 2012년 3조 9800억 규모로 꾸준한 증가를 이뤄왔으나, 증류식 소주는 2004년 11억에서 2012년 23억 수준으로 나타났다(9-12). 우리나라와 일본의 소주 판매량을 비교하였을 때 일본은 전통 증류식 소주 시장이 유지되고 있는 것으로 여겨진다.

술의 휘발성 향기성분은 제품의 품질 및 관능특성에 많은 영향을 주므로 증류주의 휘발성 향기성분을 체계적으로 분석하여 품질수준을 평가하면 신제품 개발, 제조공정 및 품질개선을 위한 객관적 자료로 활용이 가능하다(8). 최근 국내 증류식 소주에 관한 연구로는 단식 증류기를 사용한 전통주의 향미특성에 관한 연구(13,14)와 동증류기를 이용한 증류주의 품질 최적화를 위한 연구(15), 증류조건에 따른 삼일주 증류액의 성분변화(16), 발효제 종류와 증류방법을 달리하여 제조한 증류식 소주의 품질특성 분석(17)에 대한 연구가 보고되었다. 또한 잡곡 혼합비율에 따른 발효 및 증류주의 품질특성 연구(18), 증류주의 숙성용기 및 기간에 따른 다양한 품질특성 분석(19) 등이 보고되어 있다. 그 외 GC-MS를 이용한 전통민속소주의 향기성분 분석과 다변량 통계 해석에 관한 연구(8), 시판 증류식 소주의 관능특성분석(20) 연구가 이루어졌다. 그러나 증류식 소주의 관능특성 및 품질특성에

*Corresponding author: Seung-Joo Lee, Sejong University, Seoul 05006, Korea
Tel: 82-10-4039-6026
Fax: 82-2-3408-4313
E-mail: sejlee@sejong.ac.kr
Received August 11, 2015; revised October 6, 2015;
accepted October 7, 2015

많은 영향을 미치는 휘발성 향기성분에 대한 전반적인 분석과 해외 증류식 소주의 향미 특성에 대한 연구는 부족한 실정이다. 따라서 국내 증류식 소주의 품질 개선과 다양화를 위해 관련 제품(예: 일본 소주)에 대한 이해가 필요하리라 여겨진다.

본 연구에서는 쌀과 보리를 각각 원료로 만들어진 일본 본격 소주 9종을 고체상미량추출(Solid-Phase Microextraction, SPME)을 이용하여 향기성분을 추출하고 가스크로마토그래피-질량분석법(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)으로 분석하였으며, 분석결과는 주성분 분석(Principal Component Analysis)을 통해 향기성분에 따른 시료간의 차이를 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 연구에서는 일본에서 직접 구매한 본격소주 9종을 시료로 사용하였는데, 쌀과 보리를 주재료로 제조하는 우리나라 증류식 소주와의 비교를 위해 쌀을 원료로 한 제품 5종과 보리를 원료로 한 4종의 제품을 구매하였고 시료에 대한 정보는 Table 1과 같다. 휘발성 향기성분 화합물의 표준시약과 내부표준물질로 사용한 2-메틸-1-펜탄올(2-methyl-1-pentanol) (21) 및 염화소듐(NaCl)은 Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO, USA) 제품을 구매하였다.

헤드스페이스 고체상미량추출법(Headspace Solid-Phase Microextraction, HS-SPME)을 이용한 휘발성분 분리

HS-SPME를 위한 추출조건은 예비실험을 통하여 설정하였다. 높은 알코올 도수에 따른 극미량의 휘발성분 분석의 한계를 극복하기 위해 알코올 도수를 10%와 20% (v/v)로 희석하여 실험을 실시하였고, 추출온도는 40°C와 50°C 조건에서 예비실험을 진행하였다. 최종 결정된 일본 본격소주의 휘발성 향기성분 HS-SPME 분석은 다음과 같이 실시하였다. 20 mL 헤드스페이스 유리병(headspace glass vial, Supelco, Bellefonte, PA, USA)에 각 소주의 알코올 수준을 10% (v/v)로 희석한 시료 5g을 넣은 뒤 내부표준 용액 0.1 mL (2-methyl-1-pentanol, 50 µg/mL)와 염화소듐 1g을 넣고 실리콘/테플론 사이막(silicon/teflon septum, Supelco)으로 입구를 밀봉하였다. 헤드스페이스 유리병은 40°C 조건에서 30분 동안 자석막대를 이용하여 교반하면서 평형상태를 만든 후 유리병에 SPME fiber needle을 넣고 30분 동안 휘발성 향기성분을 흡착시키고, 220°C의 GC-MS 주입구에서 1분간 탈착하여 분석하였다. SPME fiber (Supelco)는 예비실험을 통해 가장 많은 휘발성 향기성분을 포집 및 농축하는 극성과 비극성의 혼합형 divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DCP, 50/30 µm)을 선정하여 분석에 사용하였다.

가스크로마토그래피-질량분석법(Gas Chromatography-Mass Spectrometry)에 의한 휘발 성분의 정성 및 정량 분석

HS-SPME를 통해 얻은 각각의 휘발성 향기성분은 가스 크로마토그래피-질량분석기(7890A GC/HP-5973N mass selective detector, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)로 분석하였다. 실험에 사용한 칼럼(column)은 Stabilwax-DA (30 m length×0.25 mm i.d.×0.25 µm film thickness, Restek Co., Bellefonte, PA, USA)를 사용하였다. 이동상 기체는 헬륨(helium)으로 유속은 1.3 mL/min을 유지하였다. 오븐 온도는 40°C에서 5분간 유지한 후, 220°C까지 5°C/min의 속도로 상승시킨 후 5분간 유지하였다. 주입구의 온도는 220°C로 설정하였고 splitless mode에서 분석하였다. 질량 분석 조건은 질량분석 이온전압(ionization voltage)은 70 eV, source temperature는 200°C, interface temperature는 280°C, 질량스펙트럼 주사범위(mass spectrum scan range)는 40-350 m/z로 하였다.

GC-MS에 의해 분리된 각각의 피크(peak) 성분은 질량스펙트럼(mass spectra)과 Wiley 275 질량스펙트럼 데이터베이스(mass spectral database, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)의 질량스펙트럼을 비교하여 자료(library)와 80% 이상 매치를 보일 때 동정된 성분으로 정하였으며, C9-C25의 알칸(Aldrich, Milwaukee, MN, USA)을 사용하여 각각 피크의 linear retention index를 구하고(22) 이를 문헌자료(2,8,17-19,21-23)와 비교하여 두 개의 조건을 모두 만족하는 경우 향기성분이 동정된 것으로 하였다. 휘발성 향기성분의 정량은 내부표준물질(2-메틸-1-펜탄올)의 피크면적(peak area)과 동정된 휘발성 향기성분의 피크면적의 비율로 나타내어 비교하였다(24).

통계분석

일본 본격소주 9종의 휘발성 향기성분 분석 결과는 시료의 분포와 휘발성 향기성분간의 관계를 파악하기 위해 XLSTAT ver. 2014.1 (Addinsoft, New York, NY, USA)을 이용하여 correlation matrix를 적용한 주성분 분석(Principal Component Analysis, PCA)을 실시하였다. 주성분 분석 시 9종 시료 중 3종 이상의 시료에서 모두 동정된 40개의 향기성분을 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

일본 본격소주의 휘발성 향기성분

헤드스페이스 고체상미량추출(Headspace Solid-Phase Microextraction, HS-SPME)을 적용하여 포집한 본격소주 9종의 휘발성 향기성분의 GC-MS 분석결과는 Table 2와 같다. 9종의 시료에서 에스터(ester) 48종, 알코올(alcohol) 13종, 기타 15종으로 총 76종의 휘발성 향기성분이 검출되었다. 원재료에 따라 쌀원료 본격소주

Table 1. Materials and their ingredients of nine different commercial Japanese distilled *shochu* samples

Code	Ingredients	Process method	Packaging	Alcohol (%)	Volume (mL)
RVB1	rice, rice <i>koji</i>	vacuum distillation	glass bottle	25	720
RVB2	rice, rice <i>koji</i>	vacuum distillation	glass bottle	25	720
RVB3	rice, rice <i>koji</i>	vacuum distillation	glass bottle	25	900
RVC	rice, rice <i>koji</i>	vacuum distillation	carton	25	1,800
RKVB	rice <i>koji</i> 100%	vacuum distillation	glass bottle	28	720
BKAB	barley <i>koji</i> 100%	atmospheric distillation	glass bottle	44	200
BKVB	barley <i>koji</i> 100%	vacuum distillation	glass bottle	44	200
BVB1	Barley, barley <i>koji</i>	vacuum distillation	glass bottle	25	720
BVB2	Barley, barley <i>koji</i>	vacuum distillation	glass bottle	25	900

Table 2. Volatile compounds (mg/L, w/v)¹⁾ of Japanese *shochu* samples (n=2)

Code	KI ²⁾	Volatile Compound ³⁾	Japanese <i>Shochu</i> Samples ⁴⁾								Id ⁵⁾	
			RVB1	RVB2	RVB3	RVC	RKVB	BKAB	BKVB	BVB1		BVB2
Esters												
es1	<945	ethyl acetate	3.23	-	2.17	-	0.92	8.89	3.43	-	2.29	A
es2	1006	isobutyl acetate	0.19	0.17	0.20	0.16	0.05	0.36	0.15	0.12	0.34	A
es3	1033	ethyl butanoate	0.29	0.89	0.59	0.16	0.10	0.72	0.82	0.44	0.42	A
es4	1047	ethyl 2-methylbutanoate	-	-	7.32	-	0.13	0.40	0.39	-	-	A
es5	1063	ethyl 3-methylbutanoate	0.03	0.02	7.83	0.03	-	0.31	0.23	-	0.35	A
es6	1111	isoamyl acetate	9.66	9.73	15.55	11.03	5.41	41.01	21.41	11.30	14.30	A
es7	1123	ethyl pentanoate	0.16	0.10	0.22	0.15	-	0.31	-	0.09	0.28	A
es8	1174	pentyl propionate	0.22	0.10	0.06	0.02	-	-	0.17	0.09	0.12	A
es9	1175	3-methylbutyl-2-methylpropionate	-	-	-	-	-	-	0.21	-	-	A
es10	1210	isoamyl forate	28.60	-	-	32.40	36.09	-	35.20	32.85	-	A
es11	1219	ethyl hexanoate	40.73	5.97	7.48	4.79	1.60	19.96	16.11	5.00	4.16	A
es12	1251	pentyl butanoate	-	-	-	-	0.05	-	0.23	-	-	A
es13	1261	3-methylbutyl-2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	-	0.19	-	-	A
es14	1269	2-methylbutyl-2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	-	0.08	-	-	A
es15	1308	ethyl 2-methyl-2-proenoate	0.39	-	-	-	0.43	1.62	-	-	-	B
es16	1318	ethyl heptanoate	0.46	0.16	0.20	0.15	0.03	0.98	0.49	0.09	0.09	A
es17	1337	2-methylpropyl hexanoate	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	A
es18	1370	2-ethylhexyl acetate	0.11	0.15	-	0.04	0.21	-	-	0.02	0.18	A
es19	1429	ethyl octanoate	20.89	6.25	4.51	1.90	6.02	259.17	148.90	5.37	2.01	A
es20	1438	ethyl (2E)-2-heptenoate	-	0.07	-	0.08	-	0.37	0.22	-	-	B
es21	1444	3-methylbutyl octanoate	0.21	-	-	-	-	3.60	2.22	-	-	A
es22	1471	ethyl 7-octenoate	-	-	-	-	-	0.53	0.19	-	-	A
es23	1501	propyl octanoate	-	-	-	-	-	0.64	0.30	-	-	A
es24	1502	ethyl 3-hydroxybutanoate	0.23	-	-	-	-	-	-	-	-	A
es25	1520	ethyl nonanoate	0.20	-	-	-	-	4.22	0.73	-	-	A
es26	1528	ethyl dl-2-hydroxycaproate	0.06	0.07	0.04	0.07	0.11	-	0.10	-	0.19	B
es27	1535	2-methylpropyl octanoate	-	-	-	-	-	-	0.36	-	-	A
es28	1535	butyl octanoate	-	-	-	-	-	2.72	-	-	-	A
es29	1538	ethyl (E)-2-octenoate	-	-	-	-	-	-	0.47	-	-	A
es30	1540	octyl formate	-	-	-	-	-	-	-	0.11	-	A
es31	1554	ethyl 3-(methylsulfanyl)propanoate	-	-	-	-	-	0.29	0.16	-	-	A
es32	1569	ethyl (3E)-3-nonenoate	-	-	-	-	-	0.57	0.21	-	-	A
es33	1614	3-(methylthio)-propyl acetate	-	-	-	-	-	2.34	0.11	-	-	A
es34	1625	ethyl decanoate	2.94	1.03	0.47	0.53	0.30	429.28	144.94	4.44	2.20	A
es35	1653	2-methylbutyl octanoate	-	-	-	-	-	9.58	2.90	-	-	A
es36	1655	ethyl benzoate	0.12	0.09	0.04	0.06	0.07	-	0.25	-	0.33	A
es37	1657	ethyl trans-4-decenoate	-	-	-	-	-	3.00	1.26	-	-	A
es38	1662	diethyl succinate	-	-	-	-	-	3.14	-	-	-	A
es39	1664	diethyl butanedioate	0.27	0.16	0.27	0.19	0.42	3.32	2.57	0.16	0.34	A
es40	1675	ethyl 9-decanoate	-	-	-	-	-	-	0.26	-	-	A
es41	1725	ethyl undecanoate	-	-	-	-	-	0.53	0.26	-	-	A
es42	1764	methyl 2-hydroxy-benzoate	1.21	1.20	1.42	0.91	1.18	2.36	2.61	1.23	1.46	B
es43	1771	ethyl benzeneacetate	-	-	-	-	0.19	1.04	0.66	-	0.19	B
es44	1784	ethyl 4-hydroxy butanoate	-	-	0.06	-	-	0.51	0.09	-	-	B
es45	1799	2-phenylethyl acetate	6.96	5.75	3.92	5.75	5.20	23.73	16.48	1.31	5.83	A
es46	1833	ethyl dodecanoate	0.88	0.38	0.32	0.28	0.26	47.49	19.09	0.95	0.70	A
es47	1862	phenylethyl butyrate	-	-	-	-	-	-	0.07	-	-	A
es48	2031	ethyl tetradecanoate	0.09	-	-	-	-	2.17	1.11	-	0.06	A
Total esters			118.30	32.30	52.68	58.69	58.79	875.14	425.63	63.58	35.82	

Table 2. Continued

Code	KI ²⁾	Volatile Compound ³⁾	Japanese <i>Shochu</i> Samples ⁴⁾										Id ⁵⁾
			RVB1	RVB2	RVB3	RVC	RKVB	BKAB	BKVB	BVB1	BVB2		
alcohols													
al1	1043	1-propanol	0.52	-	-	0.45	0.19	-	-	-	-	A	
al2	1099	isobutyl alcohol	0.55	0.43	0.88	0.63	0.58	1.48	0.69	0.53	0.47	A	
al3	1146	1-butanol	0.13	0.31	0.15	0.24	0.42	0.14	0.17	0.11	0.42	A	
al4	1202	1-pentanol	28.41	-	28.70	-	-	-	-	-	37.97	A	
al5	1204	isoamyl alcohol	-	30.05	-	-	33.79	61.71	-	-	-	A	
al6	1341	1-hexanol	0.12	-	0.23	0.11	-	-	-	0.18	0.13	A	
al7	1436	1-octen-3-ol	-	-	-	-	0.10	-	-	0.09	-	A	
al8	1474	2-ethyl-1-hexanol	0.48	0.58	0.20	0.42	0.73	-	-	0.28	0.41	A	
al9	1531	3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	-	-	0.07	-	-	-	-	0.13	0.08	B	
al10	1540	1-octanol	-	-	-	-	-	-	-	-	0.12	A	
al11	1641	1-nonanol	0.23	0.16	0.17	0.18	0.27	-	-	-	0.11	A	
al12	1745	3,7-dimethyl-6-Octenol	0.17	0.10	0.11	0.08	0.10	0.25	-	0.09	0.21	A	
al13	1887	2-phenylethanol	7.68	9.73	15.34	10.96	12.22	47.53	21.59	15.50	17.57	A	
Total alcohols			38.30	41.36	45.85	13.07	48.41	111.12	22.45	16.90	57.50		
miscellaneous													
ms1	<945	2-deoxypentose	-	2.22	-	-	-	-	-	-	-	A	
ms2	1222	2-pentyl-furan	-	-	-	-	-	1.48	-	-	0.19	A	
ms3	1270	benzoyl bromide	-	-	-	0.17	-	-	-	-	-	A	
ms4	1281	2-Butyl furan	-	-	-	-	-	0.64	-	-	-	A	
ms5	1307	2,2-diethyl-3-methyl-3-Butenoic acid	0.42	0.47	-	-	-	-	-	-	-	B	
ms6	1376	2-nonanone	0.06	0.02	0.04	0.02	0.03	0.17	0.11	0.04	0.08	A	
ms7	1456	2-furancarboxaldehyde	-	-	-	-	-	18.57	-	-	-	A	
ms8	1486	decanal	-	-	-	-	-	-	0.31	-	-	A	
ms9	1514	benzaldehyde	-	-	0.06	-	-	0.50	0.13	-	-	A	
ms10	1582	2-undecanone	-	-	-	-	-	0.44	0.16	-	-	A	
ms11	1694	tridecanal	-	-	-	-	-	1.52	0.98	-	-	A	
ms12	1792	2-tridecanone	-	-	-	-	-	0.26	0.12	-	-	A	
ms13	1855	unknown1	-	-	-	-	-	0.28	0.17	-	-	B	
ms14	2034	octanoic acid	-	-	-	-	-	0.44	0.67	-	-	A	
ms15	2245	decanoic acid	-	-	-	-	-	0.39	0.57	-	-	A	
Total miscellaneous			0.49	2.72	0.10	0.19	0.03	24.70	3.21	0.00	0.27		
Total volatile compounds			157.09	76.39	98.63	71.95	107.22	1010.96	451.30	80.48	93.58		

¹⁾Average of the volatile compound (mg/L, $n=2$)=(area of each compound×amount of internal standard) (area of internal standard×amount of sample/10⁶)

²⁾Kovats indices of unknown compound on DA-WAX column

³⁾Compounds by order of Kovats indices in a chemical class

⁴⁾See code name in Table 1

⁵⁾Volatiles were identified based on the following criteria: A, mass spectrum and retention index consistent with those of an authentic standard; B, mass spectrum consistent with that of the Wiley 275 mass spectrum database

는 에스터 30종, 알코올 12종, 기타 5종 총 47종이 검출되었으며, 보리원료 본격소주는 에스터 46종, 알코올 12종, 기타 12종으로 총 70종이 검출되어 쌀 원료본격소주보다 23종이 더 많은 휘발성 향기성분이 검출되었다.

에틸알코올(ethyl alcohol)을 제외한 2-노난논(2-nonanone), 아세트산아이소부틸(isobutyl acetate), 아세트산아이소아밀(isoamyl acetate), 아이소부틸알코올(isobutyl alcohol), 2-페닐에탄올(2-phenylethanol)등 15종의 성분은 본격소주 9종 모두에서 검출되었다. 쌀 원료 본격소주 5종에서 모두 검출된 향기성분은 총 21종으로 그 중 에틸-dl-2-하이드록시카프로산(ethyl dl-2-hydroxycaproate), 벤조산에틸(ethyl benzoate), 2-에틸-1-헥산올(2-ethyl-1-hexanol), 1-노난

올(1-nonanol), 3,7-다이메틸-6-옥텐올(3,7-dimethyl-6-octenol)의 5종은 쌀원료 본격소주 전체시료에서 검출되었다. 보리원료 본격소주는 15종의 향기성분이 모든 검출되었다. 휘발성 향기성분의 피크면적(%)은 에스터 80.13%, 알코올 18.39%, 기타 1.48%로 에스터가 가장 높게 나타났으며 그 중 아세트산아이소아밀, 폼산아이소아밀(isoamyl formate), 헥산산에틸(ethyl hexanoate), 옥탄산에틸(ethyl octanoate), 데카노산에틸(ethyl decanoate), 아이소아밀알코올(isoamyl alcohol), 2-페닐에탄올(2-phenylethanol)이 주요성분으로 나타났다. 이들 성분은 술에서 발견되는 일반적인 향기성분으로 본 연구결과에서도 일본 증류식 소주의 주요 성분으로 확인되었다(2,8,17-19).

휘발성 향기성분 중 에스터류의 분석

술에서 에스터는 미량의 향기성분으로 방향을 가지는 중요한 향미물질로 술의 관능특성에 높은 기여를 한다(23). 본 연구에 사용된 9종의 시료 중 가장 높은 에스터 함량을 보인 시료는 보리로 된 대맥국만을 사용하여 상압증류한 BKAB가 875.14 mg/L로 가장 높은 수준을 보였으며, 상압을 제외한 시료에서는 대맥국만 사용한 감압증류 시료인 BKVB가 452.63 mg/L로 높게 나타났다. 가장 낮은 에스터 수준을 보인 시료는 쌀과 쌀국으로 만들어진 감압증류 시료 RVB2가 32.30 mg/L로 나타났다. 아세트산아이스오아밀은 사과, 배, 바나나 향을 내는 성분으로(25) 본 실험에서는 모든 시료에서 동정되었다. 전체적으로 보리원료를 사용한 본격소주가 높은 아세트산아이스오아밀 함량을 보였으며, 특히 상압증류한 BKAB가 41.01 mg/L로 가장 높았다. 헥산산에틸과 옥탄산에틸은 식품에서 과일향을 내며 과자, 껌, 음료, 주류 등에 다양하게 활용되는 에틸에스터로(26) 헥산산에틸은 RVB1에서 40.73 mg/L로 가장 높은 함량을 나타냈다.

옥탄산에틸의 경우 상압증류한 BKAB의 함량이 259.17 mg/L로 감압증류한 BKVB의 함량 148.90 mg/L로 감압증류보다 상압증류를 실시한 대맥국 본격소주가 약 1.5배 이상 높게 검출되었다. 이는 증류 온도가 높을수록 ester화 반응이 더 많이 일어난다는 연구와 같은 결과를 나타냈다(27). 2-페닐에틸아세트산(2-phenylethyl acetate)는 2-페닐에탄올이 초산으로 에스터화 되어 생성되는 벌꿀향의 성분으로 장미향, 사과향을 내는 것으로도 알려져 있다(23,25). 술의 관능특성에 영향을 주는 에스터의 종류는 많으나 본 연구에 사용된 모든 시료에서 동정된 성분으로는 아세트산아이스오아밀, 헥산산에틸, 옥탄산에틸, 2-페닐에틸아세트산과 도데칸산에틸(ethyl dodecanoate)로 증류식 소주(17), 탁주(21), 맥주(25)와 청주(28)의 중요한 향기성분으로 풍미에 많은 영향을 준다. 본 실험의 결과 원료와 증류방법 및 제조법에 따라 에스터 종류와 함량이 달라지며 이들 성분이 본격소주의 향미에 주요한 영향을 미치리라 여겨진다.

휘발성 향기성분 중 alcohol류의 분석

술에 함유되어 있는 고급알코올은 에스터와 함께 독특한 향을 부여하는 주요한 인자이다(17). 대맥국을 원료로 상압증류한 BKAB 시료가 알코올류 성분이 47.53 mg/L로 다른 감압증류한 본격소주 시료에 비해 높은 함량을 나타냈으며 Yi 등(27)의 연구와 일치하는 결과를 보였다. 아이소아밀알코올은 퓨젤(fusel)류 성분 중 아미노산인 루신(leucine)에서 유래되는 고급알코올성분으로 술에 적당량이 있을 때 조화로운 풍미를 내는 것으로 알려져 있으나, 다량 존재 시 자극취, 쓴맛, 매운맛과 같은 나쁜 향미를 내며 알데하이드(aldehyde)를 생성하거나 숙취를 유발하기도 한다(21). 본 실험에서는 RVB2 시료는 30.05 mg/L, RKVB는 33.79 mg/L, BKAB는 61.71 mg/L로 3종류의 시료에서만 동정되었다. 그 이외에도 고급알코올류인 노말프로판올(n-propanol), 아이소부틸알코올(isobutyl alcohol), 노말부탄올(n-butanol)의 경우 발효주의 제조 원료와 증류방법에 의한 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있고(27), 본 실험에서는 1-프로판올의 경우 쌀원료 본격소주에서만 동정되었으며, 아이소부틸알코올과 1-부탄올은 모든 시료에서 동정되었다. 알코올류 중 가장 많은 함량을 차지한 2-페닐에탄올은 장미향을 나타내는 물질로 맥주의 방향족 알코올 중 휘발성 향기성분에 가장 큰 영향을 준다는 것으로 알려져 있다(25). 본 연구에서는 BKAB에서 47.53 mg/L로 가장 높은 함량을 보였으며, RVB1에서 7.68 mg/L로 가장 낮은 함량을 나타냈다. 그린노트를 나타내는 1-헥산올은 맥주, 탁주, 청주에서 보고된 바 있으며(23,25),

본 실험에서는 5개의 시료(RVB1, RVB3, RVC, BVB1, BVB2)로 곰팡이를 접종한 국으로만 제조된 본격소주에서는 동정되지 않았다.

기타 휘발성분

알켄(alkene)화합물은 지방산의 탈이산화탄소 반응에 의해 생성되며, 탄소수가 많은 직쇄상의 탄화수소는 문턱 값(threshold value)이 높아 술의 향미에 직접적인 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다(29). 2-노나논(2-nonanone)은 모든 본격소주에서 동정되었으나, 술의 향기에 직접적인 영향을 미치지 못할 것으로 생각된다. 버터, 치즈, 야자유에 많이 함유된 불쾌한 산패취를 내는 옥탄산(octanoic acid) (21,23), 달콤하면서 견과류 향 특성을 지닌 데카논산(decanoic acid) (17)과 같은 유기산은 대맥국원료를 사용한 본격소주에서만 동정되었다. 이러한 결과로 보리원료를 사용한 본격소주 중에서도 덧술로 보리원료를 첨가하는 것보다 대맥국 자체만으로 발효주 및 증류주를 제조하는 것이 다양한 향미 특성을 가질 수 있을 것이라 생각된다.

본격소주 9종의 주성분 분석

본격소주 시료간의 분포와 휘발성 향기성분의 차이를 파악하기 위해 주성분 분석(Principal Component Analysis)을 실시하였다. 분석 시 시료 9종 중 휘발성 향기성분이 3종 이상의 시료에서 동정된 40개 성분을 이용해 분석하였으며, 결과는 Fig. 1과 같다. 주성분1 (PC 1)과 주성분2 (PC 2)는 각각 전체 데이터 변동의 65.91%와 12.01%를 설명하는 것으로 1차원적인 모델을 보였다. 9종의 시료 분포는(Fig. 1B) 주성분1 선상에서 0을 기준으로 대맥국원료 본격소주인 BKAB, BKVB는 양의 값 쪽으로 분포를 나타내고 있으며, 나머지 7종(RVB1, RVB2, RVB3, RVC, RKVB, BVB1, BVB2)의 시료는 음의 값 쪽으로 분포하는 것을 보였다. 특히 상압증류한 BKAB의 경우 다른 시료에 비해 주성분1 선상에서 확연히 다른 분포를 보였다. 주성분2 선상에서는 0을 기준으로 쌀국으로 만든 RKVB가 음의 값 쪽으로 분포하였으며, RVB3는 양의 값 쪽으로 분포하였다. 이 외에 7종(RVB1, RVB2, RVC, BKAB, BKVB, BVB1, BVB2)의 시료는 주성분2 선상에서 0에 가깝게 분포하여 주성분2에 따른 시료간의 차이가 크지 않은 것으로 나타났다. 향기성분의 분포를 살펴보면(Fig. 1A), 주성분1 선상으로 오른쪽에 BKAB시료에서 주로 검출된 아세트산에틸(ethyl acetate) (es1), 아세트산아이스부틸(es2), 부탄산에틸(ethyl butanoate) (es3), 아세트산아이스오아밀 (es6), 펜탄산에틸(ethyl pentanoate) (es7), 에틸-4-하이드록시부탄산(ethyl 4-hydroxy butanoate) (es44), isobutyl alcohol (al2), 3,7-다이메틸-6-옥텐올(3,7-dimethyl-6-octenol) (al12), 2-페닐에탄올(al13), 2-노나논(ms6), 벤즈알데하이드(benzaldehyde) (ms9)의 성분이 분포하였다. PC1상의 오른쪽 아래로는 헥산산에틸(es11), 에틸 2-메틸-2-프로판산(ethyl 2-methyl-2-propanoate) (es15), 헵탄산에틸(ethyl heptanoate) (es16), 옥탄산에틸(es19), 에틸(2E)-2-헵텐산(ethyl (2E)-2-heptenoate) (es20), 3-메틸부틸옥탄산(3-methylbutyl octanoate) (es21), 노난산에틸(ethyl nonanoate) (es25), 데칸산에틸(ethyl decanoate) (es34), 다이에틸부타네다이온산(diethyl butanedioate) (es39), 메틸 2-하이드록시벤조산(methyl 2-hydroxybenzoate) (es42), ethyl benzeneacetate (es43), 2-페닐에틸아세트산(es45), 도데칸산에틸(es46), 테트라데칸산에틸(ethyl tetradecanoate) (es48), 아이소아밀알코올(al5)로 주로 고비점 물질이 주 성분으로 나타났다. BKAB 시료의 경우 PC1상에서 오른쪽에 위치하는 것으로 나타났으며, 상압증류로 만들어진 본격소주로 상압 증류 시 고비점 향기성분이 주요 성분으로 나타난다는 연구와 동일한 결과를 보였다(30). PC1상으로 왼쪽에는 에틸 2-메틸부탄산(ethyl 2-

- 2006's Korea Alcoholic Beverages. Vol. 27. Korea Alcohol Liquor Industry Association, Seoul, Korea. pp. 31-36 (2007)
12. Korea alcohol and liquor industry association. Market trend of 2012's Korea Alcoholic Beverages. Vol. 33. Korea Alcohol Liquor Industry Association, Seoul, Korea. pp. 72-81 (2013)
 13. Song YO. Quality characteristics of traditional soju (distilled liquor) depending on different sources of koji. MS thesis, Seoul National University of Technology, Seoul, Korea (2013)
 14. Lee KH. The production and market status of distilled liquor. J. Korean Soc. Food Cult. 4: 301-309 (1989)
 15. Cho SI, Kang SA, Cheong C. Yeast selection for quality optimization of distilled spirits. J. Korea Acad. Ind. Coop. Soc. 14: 3887-3896 (2013)
 16. Min YK, Yun HS, Jeong HS, Jang YS. Changes in compositions of liquor fractions distilled from samil-ju with various distillation conditions. Korean J. Food Sci. Technol. 24: 440-446 (1992)
 17. Lee DH, Lee YS, Cho CH, Park IT, Kim JH, Ahn BH. The qualities of liquor distilled from *ippjuk* (*koji*) or *nuruk* under reduced or atmospheric pressure. Korean J. Food Sci. Technol. 46: 24-32 (2014)
 18. Lee DH, Jung JW, Lee YS, Seo JS, Park IT. Fermentation characteristics for preparation of distilled liquor made of mixed grains. Korean J. Food Sci. Technol. 46: 446-455 (2014)
 19. Lee DH, Park IT, Lee YS, Seo JS, Jung JW, Kim TW, Kim JH, Ahn BH. Quality characteristics of fermented wine using *nuruk* by aging container and period of distilled liquor. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 43: 1579-1587 (2014)
 20. Lee SJ, Park CS, Kim HK. Sensory profiling of commercial Korean distilled *Soju*. Korean J. Food Sci. Technol. 44: 648-652 (2012)
 21. Lee SM, Han HY, Lee SJ. Volatile compounds in *takju* (rice wine) using different types of fermentation starters. Food Eng. Prog. 18: 348-354 (2014)
 22. Kovats ES. Gas chromatographic characterization of organic substances in the retention index system. Adv. Chromatogr. 1: 229-247 (1965)
 23. Lee TS, Choi JY. Volatile flavor components in mash of *takju* prepared by using *Aspergillus kawachii nuruks*. Korean J. Food Sci. Technol. 37: 944-950 (2005)
 24. Lee SJ, Ahn BM. Thermal changes of aroma components in soybean pastes (*doenjang*). Korean J. Food Sci. Technol. 40: 277-276 (2008)
 25. Yuda J. Volatile compounds from beer fermentation. J. Soc. Brew. Japan 71: 818-830 (1976)
 26. Ju MN, Hong SW, Kim KT, Yum SK, Kim GW, Chung KS. Preparation of Korean traditional alcoholic beverage (*yakju*) by a protoplast fusion yeast strain utilizing starch and its quality characteristics. Korean J. Food Sci. Technol. 41: 541-546 (2009)
 27. Yi HC, Moon SH, Park JS, Jung JW, Hwang KT. Volatile compounds in liquor distilled from mash produced using *koji* or *nuruk* under reduced or atmospheric pressure. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 39: 880-886 (2010)
 28. Nunokawa Y. Composition of sake. J. Soc. Brew. Japan 62: 854-860 (1967)
 29. Choi SH, Im SI, Hu SH, Kim YM. Processing conditions of low salt fermented squid and its flavor components: 1. volatile flavor components of low salt fermented squid. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 24: 261-267 (1995)
 30. In HY, Lee TS, Lee DS, Noh BS. Volatile components and fusel oils of sojues and mashes brewed by Korean traditional method. Korean J. Food Sci. Technol. 27: 235-240 (1995)