

## 숙성용기를 달리한 전통 쌀 증류식 소주의 숙성 중 이화학 특성 및 향기성분의 변화

강선희 · 김재호 · 이애란 · 김아라 · 김태완\*  
한국식품연구원 우리술연구팀

### Physicochemical properties of rice-distilled spirit matured in oak and stainless steel containers

Sun-Hee Kang, Jae-Ho Kim, Ae-Ran Lee, A-Ra Kim, and Tae-Wan Kim\*  
Korean Alcoholic Beverage Research Team, Korea Food Research Institute

**Abstract** Maturation of distilled spirit can generate diverse flavors and tastes. Rice *Soju* was matured in oak casks (MSO) and stainless steel containers (MSS) for one year at ambient temperature. Ipguk (*Aspergillus luchuensis*) and *Saccharomyces cerevisiae* Y88-4 were used, and reduced pressure (110±20 Torr) distillation was applied to brew *Soju*. Acidity and conductivity were increased in both MSO and MSS. MSO reduced alcohol content (from 43 to 40%) and volume (from 18,000 to 12,730 mL), and significantly altered yellowness (from 0.2 to 30.2). Furthermore, MSO increased the isoamyl alcohol (from 276.7 to 339.2 µg/mL) and isobutyl alcohol (from 122.3 to 144.2 µg/mL) content. Gas chromatography-mass spectrometry was used to detect volatile compounds in *Soju*, which included 20 esters, 7 alcohols, 2 acids, and 5 miscellaneous compounds. Oak lactone was detected only in MSO and was considered as a specific flavor component associated with oak maturation. Thus, maturation materials contribute to the physicochemical property of distilled spirits.

**Keywords:** oak, stainless steel, rice-distilled spirit, *soju*, maturation

## 서 론

증류식 소주는 녹말이 주 성분인 곡류를 이용한 발효주를 증류하여 만든 전통 민속주로, 제조방법에 따라 증류식 소주와 회석식 소주로 나뉜다(1-3). 최근 경제발전 및 사회변화에 따른 소비자들의 다양화와 고급화 요구에 따라 증류식 소주 시장이 성장하고 있는 추세이다. 증류식 소주는 약, 탁주에 비해 색이 맑고 알코올(alcohol) 함량이 높아 저장성이 우수하다. 또한 약재나 과일 등을 침출하여 다양하게 발전 시킬 수 있는 가능성이 크다(2,4). 더불어 증류주는 숙성과정을 통해 증류주의 맛과 향, 색이 변화하여 특색있고 고급화 된 주류제조가 가능하다는 장점이 있으므로, 국내 소비자의 기호 충족을 넘어 해외 진출을 위한 품질 향상 및 표준화 등에 관한 기반연구가 필요한 실정이다.

쌀 증류식 소주는 고려시절부터 시작된 것으로 추정되며 약으로 이용되었던 고급 술로 전해진다(5,6). 1910년까지 전통 증류식 소주의 전통이 이어졌으나, 일제 강점기와 양곡관리법에 따라 전통 증류식 소주 제조가 쇠퇴하고 회석식 소주가 전통 증류식 소주를 대체하였다. 그러나 1980년 전통주 시장이 활성화 되고, 1990년에 쌀 생산량이 소비량을 넘어섬에 따라, 소비자의 기호가

고품질, 다양화로 변화하면서 증류주에 대한 관심이 급증하였다.

증류 직후의 소주는 자극적인 냄새와 거친 맛을 지니고 있으나, 숙성과정을 통해 부드럽고 원숙한 풍미를 갖게 된다. 숙성은 크게 3단계로 나뉘게 되는데, 숙성초기에는 아세트알데하이드(acetaldehyde)와 유허화합물 등 가스취 성분이 휘발하며 자극취가 감소하게 된다. 숙성중기에는 카보닐화합물(carbonyl compound)의 중축합 반응이 일어나고, 원숙미가 증가하게 된다. 3년 이상 장기숙성 시에는 지방산이 에스터화(esterification)되고, 성분이 농축되며 고유 향미를 형성하게 된다(7,8).

숙성 용기 중 오크는 통으로 만들기 용이하고 위스키 등 알코올을 함유한 용액의 저장에 적합한 물리, 화학적 특성을 갖고 있어 예로부터 술의 숙성에 이용되어 왔다. 오크통에서 숙성과정은 증류주의 향과 맛, 색이 변화하게 되는 중요한 과정으로, 나무의 수지 및 목재 성분이 용출되고, 증류주와 용출된 성분들이 상호 작용하며, 산소와 결합하는 등 복잡한 과정을 통해 이루어진다(4,6).

국내 증류주에 관한 연구로는 고구마 품종을 달리하여 제조한 고구마 소주의 특성연구(9), 쌀과 전분을 이용한 증류식 소주의 수율 및 향미연구(10) 잡곡을 이용하는 원료에 관한 연구(11)와 증류주의 품질 최적화를 위한 효모 선발 및 누룩 제조 등 발효제 관련 연구가 있다(12-14). 증류조건에 관한 연구로는 구리증류기를 이용한 과실증류주의 품질특성 분석(15), 소주고리와 감압 방식을 이용하여 제조한 감자소주의 향기특성을 비교했으며(16), 상압과 감압에 따른 소주의 품질특성 성분변화가 보고되었다(17-19). 향미성분에 관한 연구는 국내산 증류주의 고급알코올 조성에 관한 연구(20), 증류 증 유기산의 에스터화에 관한 연구(21), GC/MS를 이용한 전통소주의 알코올 동족체 분석(22), 전통방식

\*Corresponding author: Tae-Wan Kim, Korean Alcoholic Beverage Research Team, Korea Food Research Institute, Seongnam, Gyeonggi 13539, Korea  
Tel: +82-31-780-9368  
Fax: +82-31-780-9320  
Received February 22, 2017; revised April 6, 2017;  
accepted April 14, 2017

담금 소주의 향기성분 분석(23,24), 전자 코와 전자 혀를 이용한 시판 증류주의 향미분석(25)이 있다. 숙성에 관한 연구는 한국산 참나무 편과 같이 숙성시킨 과실증류주의 향기성분 연구(26), 입국 혹은 누룩으로 제조한 증류주의 숙성에 관한 연구(27,28)가 있다. 현재 증류주의 발효제 연구 및 증류조건에 관한 연구가 주로 진행되고 있으나, 숙성기간에 따른 성분변화 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 쌀 증류식 소주를 오크통에 숙성시킴으로써, 숙성 과정 중의 증류주의 물리 화학적인 변화 특성 및 향기성분을 분석하여, 전통주의 고부가가치를 창출을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 증류주 제조

증류식 소주 제조용 원료미인 멥쌀은 칠원 오대쌀(*Odaebyeo*, Cheolwononghyup, Cheolwon, Korea)을 사용하였고, 발효제는 조은곡식 *Aspergillus luchuensis* 분말형 중국으로 M사의 황형 제국기를 사용하여 입국을 제조하였으며, 효모는 수집누룩에서 분리한 효모 중 고알코올발효 특성을 나타내는 *Saccharomyces cerevisiae* Y88-4를 선정하여 담금하였다. 효모는 입국배지에 0.5% 비율로 접종한 후 25°C에서 배양하여 효모수가  $10^8$  CFU/mL가 되었을 때 사용하였다. 1단 담금은 입국으로 담금을 진행하였고, 쌀 무게의 120%(v/w)로 급수한 후 배양효모를 넣고 6일간 담금하였으며, 2단 담금은 1단 쌀입국의 2배의 증자쌀을 투입하고, 쌀 무게의 180%(v/w)로 급수한 후 11일간 담금하였다.

### 증류 방법

제조한 술덧의 증류는 감압 증류법을 이용하여 증류하였다. 증류관내 압력은  $110 \pm 20$  mmHg였고, 발효액의 온도는 40-60°C, 냉각수의 온도는 4°C를 유지하도록 설정하였으며 증류액 유출 온도는 15-20°C를 정상조건으로 최고 온도 25°C를 넘지 않도록 하였다.

### 용기의 제조 및 숙성조건

증류식 소주의 저장숙성을 위한 오크통은 높이 46 cm, 너비 30 cm의 20 L 용량의 American standard barrel type으로 백참나무수종(*Quercus alba*)으로 제작하였다. 스테인리스강 숙성용기는 높이 40 cm, 너비 35 cm의 20 L 용량의 밀폐형 덮개가 있으며, 스테인리스강 재질로 제작하여 사용하였다. 숙성은 실온보관으로 온도와 습도를 조절하지 않은 밀실에서 실시하였으며, 3개월 단위로 수집하여 분석하였다. 본 논문에서는 오크통에 숙성시킨 증류주는 matured distilled spirits in oak (MSO)로, 스테인리스강 통에 숙성시킨 증류주는 matured distilled spirits in stainless (MSS)로 표시하였다.

### 이화학적 분석

#### 온도, 상대습도

숙성실의 온도 및 상대습도는 3시간 간격으로 8회/일 분석하였다.

#### 알코올

알코올 함량은 밀도계(DMA 4500A, Anton PaarGmbH, Austria)를 이용하여 측정하였다.

#### pH, 산도

pH는 pH 미터기(D-51, Horiba Ltd., Kyoto, Japan)를 사용하여

분석하였으며 총산은 시료 10 mL을 취한 후 0.01 N 수산화나트륨(NaOH) 용액으로 pH가 8.2이 될 때까지 중화 적정하여 소비된 수산화나트륨의 양(mL)을 표시하였다.

### 전기전도도 및 탁도

전기 전도도는 전도도계(IQ 170, IQ Scientific Instruments, Inc., Carlsbad, CA, USA)를 사용하여 측정하였고, 탁도는 200 mesh로 거른 샘플을 탁도계(2100AN Laboratory turbidimeter, HACH, Loveland, CO, USA)를 이용하여 분석하였다.

### 색도

색도는 색차계(CM-5, Konica Minolta, Inc., Tokyo, Japan)를 이용하여 L (Lightness), a (redness), b (yellowness) 값으로 나타내었다.

### 아세트산 함량

아세트산(acetic acid)은 시료 2 mL을 Bio-Rex5 resin 처리 후 0.45  $\mu$ m PVDF filter (SmartPor, Woongki Science, Seoul, Korea)로 여과하여 Agilent 1260 HPLC/DAD (Agilent Technologies, Foster City, CA, USA)로 분석하였다. 칼럼(column)은 ZORBAX SB-Aq (4.6 mm $\times$ 150 mm $\times$ 5  $\mu$ m film thickness: Agilent J & W Scientific, Folsom, CA, USA)를 사용하였다. 칼럼 오븐(column oven)의 온도는 35°C로 설정하였고, 10  $\mu$ L 주입하였으며, 이동상은 20 mM aqueous phosphate buffer pH 2.0/acetoneitrile=99/1 (v/v)를 1.0 mL/min로 흘려주어 분석하였다.

### 퓨젤유 함량측정

퓨젤유(fusel oils) 함량은 알코올 20%로 희석한 시료를 0.45  $\mu$ m PVDF filter 로 여과하여 HP-6890 GC/FID (Hewlett Packard Co., Palo Alto, CA, USA)로 분석하였다. 칼럼은 J&W Scientific DB-ALC2 capillary column (30 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 2- $\mu$ m film, Agilent Technologies, USA)를 사용하였다. 칼럼 오븐 온도는 50°C에서 1분간 유지한 후 56°C까지 3°C/min의 속도로 승온시킨 후 4분간 유지하였고, 200°C까지 30°C/min의 속도로 승온시켰다. 210°C에서 1분간 post run 하였다. 주입 온도는 200°C였고, N<sub>2</sub>를 2.62 psi를 유지하였다. 1  $\mu$ L 주입하였으며, split ratio는 10:1 이었고, split flow는 36.2 mL/min으로 하였다. 검출기 온도는 250°C였고, H<sub>2</sub>는 35 mL/min, Air는 350 mL/min의 속도로 하였으며, N<sub>2</sub>를 make up gas로 하여 30 mL/min으로 하였다.

### 향기성분측정

휘발성 향기성분은 알코올 20%로 희석한 시료 5 mL을 50°C에서 40분간 SPME (solid phase micro extraction) 방법으로 향을 포집하여 Stabilwax-DA column (30 m $\times$ 0.25 mm, I.d. $\times$ 0.25  $\mu$ m film thickness: Restek Corp., Bellefonte, PA, USA)이 장착된 HP-7890A GC/HP-5973N MSD (Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 분석하였다. 칼럼 오븐 온도는 50°C에서 5분간 유지한 후 200°C까지 4°C/min의 속도로 승온시켰으며, 주입 온도는 250°C였고, 운반가스(carrier gas)로 헬륨(helium)을 사용하였다. MSD 조건은 capillary direct interface 온도는 250°C, ion source 온도는 230°C, electron ionization voltage 70 eV, mass range 33-400 a.m.u. 그리고 scan rate 2.2 scan/sec를 이용하였다. 휘발성 향기 성분의 동정은 머무름 지수(retention indices), mass spectra library (NIST05a)와 방향성질(aroma properties)를 비교하여 확인하였다.

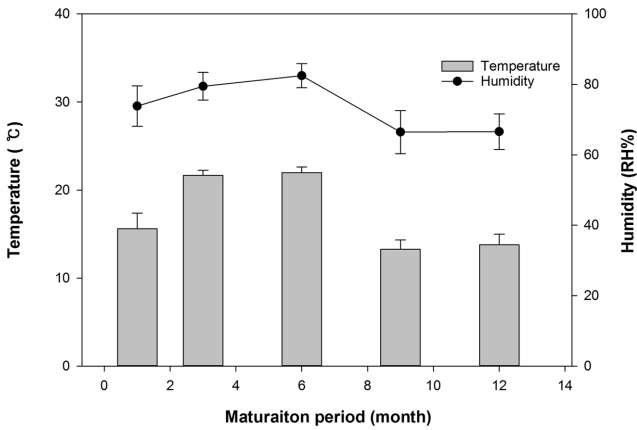


Fig. 1. Changes of temperature and humidity during maturation period.

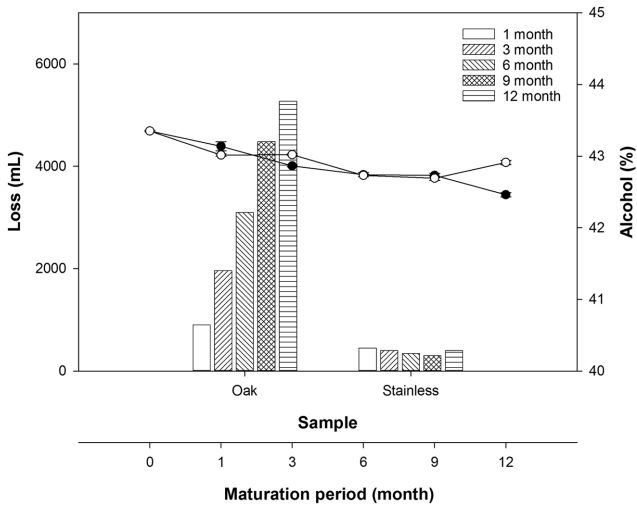


Fig. 2. Changes of loss and alcohol contents in storage vessel during maturation period. ●, alcohol content of maturation distilled in oak; ○, alcohol content of maturation distilled in stainless

통계분석

실험결과는 SPSS statistics (ver. 20)을 사용해 숙성증류주의 용기 별 차이는 T-test, 숙성 일에 따른 차이는 일원분산분석(One-way anova)을 이용하여  $p < 0.05$  수준으로 던칸의 다중검정 (Dunacn's multiple rage test)로 사후분석을 실시하였다.

결과 및 고찰

온도, 습도 변화

숙성실은 온·습도 조절장치가 장착되어 있지 않은 밀실로, 3 시간 마다 온·습도를 측정하여 기록 하였다(Fig. 1). 숙성기간 중 최고 온도는 6월이 23°C로 가장 높게 나타났고, 최고 습도는 6월이 82.5 RH%으로 나타났다. 숙성기간 중 평균온도는 17.3°C 였으며, 평균 습도는 73.8 RH%로 나타났다.

손실량 및 알코올 함량

저장 기간에 따른 증류식 소주의 손실량은 Fig. 2와 같다. MSO의 경우 저장기간이 길어 질수록 증류식 소주의 손실량이 증가

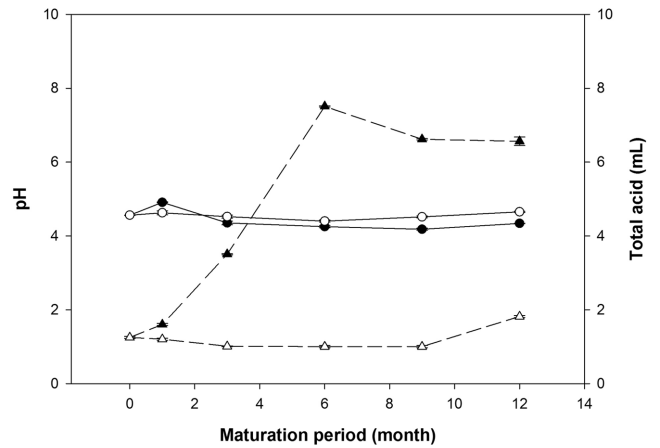


Fig. 3. Changes of pH, total acid in storage vessel during maturation period. ●, pH of maturation distilled in oak; ○, pH of maturation distilled in stainless; ▲, total acid of maturation distilled in oak; △, total acid of maturation distilled in stainless

하여 숙성 12개월차에는 손실량이 5,270 mL이었으나, MSS의 경우 저장기간에 따라 손실량이 증가하지 않았다. MSO의 경우, 오크통이 증류식 소주를 흡수 및 휘발하여 숙성기간이 길어짐에 따라 손실량이 증가하는 것으로 사료된다. 알코올 함량은 MSO와 MSS 모두 숙성 0개월차가 43.35%로 가장 높게 나타났으며, 숙성기간 중에 유의적으로 감소하는 것으로 나타나 숙성 12개월차에 MSO는 39.62%, MSS는 42.91%로 측정되었다(Fig. 2). 이 등 (28,29)도 숙성기간이 증가함에 따라 알코올이 감소하는 경향을 나타냈으며, 증류주 자체가 자연적으로 알코올이 휘발되기 때문으로 사료된다고 보고하였다. 숙성용기에 따른 알코올의 함량은 유의적인 차이가 있었고( $p < 0.001$ ), 저장실의 온·습도의 영향으로 오크통이 흡수한 알코올이 증발하여 알코올 함량에 영향을 주는 것으로 사료된다.

pH 및 산도

숙성기간에 따른 pH 및 산도의 변화는 Fig. 3과 같다. MSO와 MSS의 pH는 숙성 시작 전에는 pH 4.60이었으나, 숙성 12개월차에는 각 4.35와 4.23으로 두 실험기 모두 유의적으로 감소하였다. Liebmann와 Scheal(30)은 0개월차에 4.92에서 12개월 후에 4.38로 감소했다고 보고했으며, 본 연구결과와 유사한 경향을 나타냈다. 산도는 아세트산을 비롯한 유기산의 함량을 반영하는 지표로서 (31), MSO는 숙성초기 1.03 mL에서 12개월에 6.63 mL으로 증가하였고, MSS의 산도는 1.15 mL로 약간 증가하는 경향을 보였다. pH와 산도 모두 용기에 따른 유의적인 차이를 나타냈으며, MSO의 평균 pH가 4.54였으나 MSS의 평균 pH는 4.34로 유의적으로 낮게 나타났다( $p < 0.05$ ). 산도의 경우, MSO의 평균 산도가 4.37 mL로 나타난 반면, MSS는 1.12 mL로 나타나( $p < 0.001$ ) 숙성용기가 숙성 중인 증류주의 pH 및 산도에 유의적인 영향을 미치는 것으로 사료된다. Lee 등(31)은 전통 민속 소주의 pH가 4.00 이하로 산성을 나타냈다고 보고하였으나, 본 연구는 4.0보다 높게 나타났으며, 이는 발효제인 입국의 차이로 사료된다. 또한 Lee 등 (31)은 위스키를 오크통에 숙성 시 착색, 고형물질, 총산, 산도, 휘발산, 푸르푸랄(furfural), 알데하이드(aldehyde), 탄닌(tannin) 등은 증가하고 pH는 감소한다고 보고하여, 본 연구의 MSO와 같은 경향을 나타냈다.

**Table 1. Changes of L, a and b values in storage vessel during maturation period**

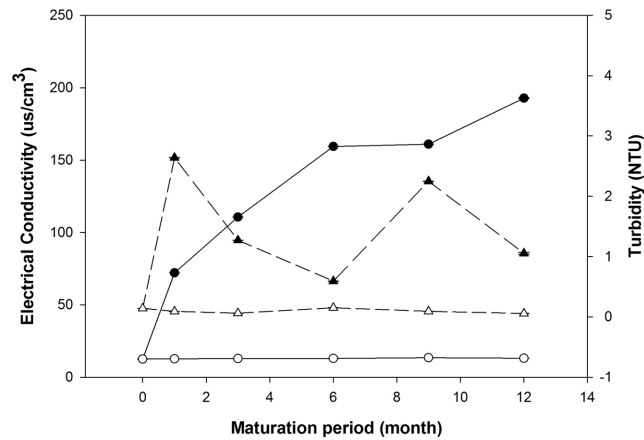
Month	L <sup>***1)</sup>		a		b <sup>***</sup>	
	MSO <sup>2)</sup>	MSS	MSO	MSS	MSO	MSS
0	96.93±0.02 <sup>a3)</sup>	96.93±0.02 <sup>b</sup>	-0.11±0.01 <sup>c</sup>	-0.11±0.01 <sup>b</sup>	0.15±0.01 <sup>f</sup>	0.15±0.01 <sup>b</sup>
1	94.94±0.02 <sup>b</sup>	96.91±0.02 <sup>b</sup>	-0.38±0.01 <sup>e</sup>	-0.11±0.02 <sup>b</sup>	6.84±0.01 <sup>e</sup>	0.15±0.01 <sup>b</sup>
3	91.03±0.02 <sup>d</sup>	96.48±0.02 <sup>c</sup>	-0.78±0.01 <sup>f</sup>	-0.19±0.01 <sup>c</sup>	19.61±0.01 <sup>d</sup>	1.05±0.01 <sup>a</sup>
6	89.73±0.02 <sup>f</sup>	100.07±0.02 <sup>a</sup>	1.04±0.01 <sup>a</sup>	0.01±0.01 <sup>a</sup>	32.01±0.01 <sup>b</sup>	0.00±0.01 <sup>c</sup>
9	90.31±0.01 <sup>e</sup>	100.09±0.02 <sup>a</sup>	-0.35±0.01 <sup>d</sup>	0.01±0.01 <sup>a</sup>	36.66±0.01 <sup>a</sup>	0.00±0.01 <sup>c</sup>
12	91.21±0.01 <sup>e</sup>	100.09±0.00 <sup>a</sup>	0.19±0.01 <sup>b</sup>	0.01±0.00 <sup>a</sup>	30.16±0.01 <sup>c</sup>	-0.01±0.00 <sup>c</sup>

Each value is expressed as mean±SD ( $n=3$ )

<sup>1)\*\*\*</sup> $p<0.001$

<sup>2)</sup>MSO means matured distilled spirit in oak, MSS means matured distilled spirit in stainless

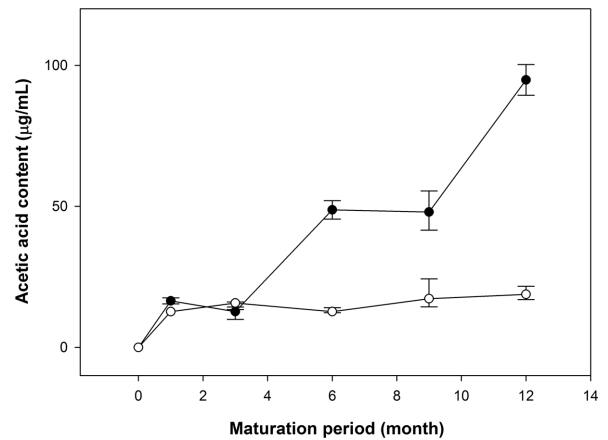
<sup>3)a-c</sup> means with different superscripts within a column are significantly different at  $p<0.05$  by Duncan's multiple range test.



**Fig. 4. Changes of electrical conductivity and turbidity in storage vessel during maturation period.** ●, electrical conductivity of maturation distilled in oak; ○, electrical conductivity of maturation distilled in stainless; ▲, turbidity of maturation distilled in oak; △, turbidity of maturation distilled in stainless

#### 전기 전도도 및 탁도

이온성 물질의 함량을 알 수 있는 전기전도도 값은 물질 고유의 성질로서, 일본에서는 증류주의 품질이 우수할수록 전기 전도도는 낮고, pH는 높은 특성을 나타낸다고 보고하고 있다(31). 본 연구에서 숙성기간에 따른 용기별 전기전도도 값은 Fig. 4와 같다. 숙성일이 증가할수록 두 숙성 용기 모두 증류주의 전기전도도 값이 유의적으로 증가하였으며( $p<0.001$ ), MSO는 숙성 12개월에 192.80 us/cm<sup>3</sup>으로 가장 높게 나타났고, MSS는 13.09 us/cm<sup>3</sup>로 나타났다. Lee 등(31)은 안동소주의 전기 전도도가 12.2 us/cm<sup>3</sup>, 이강주 246 us/cm<sup>3</sup>라고 보고하여 본 연구와 비슷한 결과를 나타냈다. MSO는 숙성기간 중 평균 118.07 us/cm<sup>3</sup>을 나타냈으나 MSS는 12.91 us/cm<sup>3</sup>을 나타내 MSO와 MSS의 숙성용기에 따른 유의적인 차이를 나타냈었다( $p<0.001$ ). MSO의 경우, 숙성 중에 나무에서 용출되는 다양한 무기물질이 전기전도도에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 탁도는 증류주의 혼탁정도를 보는 척도로, 비등점이 높고 물에 용해되지 않는 물질에 영향을 받으며(32) 오크숙성 중 고분자 지방산 등이 탁도에 영향을 미치는 것으로 사료된다. MSO는 숙성이 시작됨에 따라 탁도가 급증하여 숙성 전 0.06에서 1.06으로 증가하였으나, MSS는 숙성일에 따른 변화를 나타내지 않았다(Fig. 4). 증류주의 숙성용기에 따라 MSO의 평균 탁도는 1.17로 나타났으나, MSS는 0.06으로 나타나 숙성용기에 따른 유의적인 차이를 보였고( $p<0.001$ ), 이는 오크통의 다양



**Fig. 5. Changes of acetic acid contents in storage vessel during maturation period.** ●, acetic acid content of maturation distilled in oak; ○, acetic acid content of maturation distilled in stainless

한 고분자 물질 및 재 등이 술에 용출됨에 따라, 탁도에 영향을 미친 것으로 사료된다.

#### 색도

용기가 다른 숙성 증류주의 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)는 Table 1과 같다. MSO의 경우, 알코올에 나무의 다양한 지용성 색 물질이 용출되면서 색도에 유의적인 변화를 나타내었다. 숙성일이 증가할수록 명도는 어두워지고, 적색도와 황색도가 유의적으로 증가하였다. 증류초기의 맑고 투명한 증류주는 오크통에서 숙성함에 따라 옅은 노란색에서 진한 노란색으로 변하고, 최종적으로 붉은 갈색으로 변화하며, 이는 오크통의 탄닌의 산화과정에서 생기는 trihydroxy-benz-a-tropolon 때문으로 알려져 있다. 이러한 색도의 변화는 6개월까지 급속도로 진행되다가 그 이후에는 완만한 속도로 색도의 변화가 나타난다고 보고 되었다(30). 본 연구의 MSO에서도 적색도와 황색도가 증가하여 앞의 연구들과 일치하는 연구 결과를 보였다. 명도, 황색도는 숙성용기에 따른 유의적인 차이를 나타내어 숙성기간 중에 숙성용기가 술의 색도에 미치는 영향을 미치는 것으로 사료된다( $p<0.001$ ).

#### 아세트산 함량

아세트산은 휘발산으로 증류시 발효주에서 이행되어 증류주 향기성분에 영향을 주며, 젖산(lactic acid)과 함께 유기산과 결합하여 에스터(ester)로 전환하여 향기성분에 기여하기도 한다. 또한

**Table 2. Changes of fusels in storage vessel during maturation period**

(unit: µg/mL)

Month	Iso-butanol*** <sup>1)</sup>		Iso-amylalcohol***		a/b ratio*	
	MSO <sup>2)</sup>	MSS	MSO	MSS	MSO	MSS
0	122.33±5.58 <sup>3)</sup>	122.33±5.58	276.74±5.98 <sup>c</sup>	276.74±5.98 <sup>a</sup>	2.26±0.06	2.26±0.06
1	127.81±6.91 <sup>bc</sup>	123.39±8.43	284.40±14.18 <sup>c</sup>	270.50±12.64 <sup>a</sup>	2.23±0.06	2.19±0.06
3	131.72±8.23 <sup>bc</sup>	111.74±6.55	290.13±8.92 <sup>c</sup>	247.18±2.69 <sup>b</sup>	2.21±0.08	2.22±0.10
6	133.27±5.76 <sup>abc</sup>	125.58±5.00	315.75±7.48 <sup>b</sup>	280.17±5.54 <sup>a</sup>	2.37±0.06	2.23±0.06
9	138.95±5.55 <sup>ab</sup>	122.18±4.84	321.06±5.33 <sup>b</sup>	274.24±4.13 <sup>a</sup>	2.31±0.05	2.25±0.07
12	144.24±5.70 <sup>a</sup>	124.32±4.81	339.20±7.66 <sup>a</sup>	279.37±4.16 <sup>a</sup>	2.35±0.05	2.25±0.07

Each value is expressed as mean±SD (n=3)

<sup>1)</sup>\*\*\*p<0.001, \*p<0.05

<sup>2)</sup>MSO means matured distilled spirit in oak, MSS means matured distilled spirit in stainless

<sup>3)</sup>a-c means with different superscripts within a column are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

발효경과를 유추하거나 야생효모의 오염 유무를 확인하는 지표로 사용되기도 한다(12,15). 쌀 증류식 소주의 아세트산 함량은 숙성 0개월에는 검출되지 않았으나, MSO가 숙성 12개월차에 85.35 µg/mL로 나타났고, MSS는 19.34 µg/mL로 나타나 두 시험구 모두 숙성일이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다(Fig. 5). 숙성용기에 따른 평균 아세트산 함량은 MSO가 43.62 µg/mL, MSS가 15.96 µg/mL로 나타나 숙성용기간에 유의적인 차이를 나타냈다(p<0.001). Conner 등(33)은 나무에서 증류주가 숙성될수록 아세트산이 증가한다고 하였으며 이는 아세트산이 나무에서 추출되고, 에탄올이 산화되기 때문이라고 보고하였다.

**퓨젤알코올류 함량**

숙성기간에 따른 퓨젤류의 GC분석 결과는 Table 2과 같다. 퓨젤류는 에틸알코올(ethyl alcohol)보다 끓는 점이 높고 분자 구조상 탄소수가 많은 복잡한 알코올을 총칭하며, 원료 중 단백질 분해생성물인 아미노산이나 효모 증식을 위한 아미노산 생합성 과정 중에 생성되는 부산물로 알려져 있다(3,20,34). 생성량은 알코올 농도에 비해 평균 0.4% 정도 생성된다고 알려져 있으나 술 원료에 단백질 함량, 효모의 종류, 증자방법 등에 따라 차이를 나타낸다(34). 주성분은 아이소아밀알코올(isoamyl alcohol), 아이소부틸알코올(isobutyl alcohol), 노말프로판올(n-propanol) 및 기타 고급 알코올류를 포함하며(35), 본 연구에서 숙성일에 따른 아이소아밀알코올 함량은 숙성시작 전 276.74 µg/mL에서 숙성 12개월 후 MSO가 339.20 µg/mL로 유의적으로 증가하였고 MSS는 279.37 µg/mL로 측정되었다. 아이소부틸알코올 함량은 숙성 시간 전에 122.33 µg/mL에서 숙성 12개월 차에는 MSO가 144.24 µg/mL로 유의적으로 증가하였으나, MSS는 124.32 µg/mL로 숙성기간에 따른 유의적인 차이를 나타내지 않았다. a/b ratio는 아이소아밀알코올과 아이소부틸알코올의 비로서, 주류에 따라 일정한 범위를 갖는 것으로 알려져 있으며 증류식 소주는 2.4의 범위를 갖는다고 하였다(10,20). 본 연구의 a/b ratio는 숙성 전 2.26에서 숙성 12개월 후 MSO는 2.35로 유의적으로 증가했으며, MSS는 2.25로 유의적인 변화가 없었다. 아이소아밀알코올과 아이소부틸알코올 모두 용기에 따른 유의적인 차이를 나타내, 퓨젤 함량이 숙성용기에 영향을 받는 것으로 사료된다(p<0.001). In 등(24)에 따르면, 전통방법으로 담금한 4종류의 소주에서 아이소아밀알코올 함량은 0.23-0.54 mg/mL로 측정되었고, 아이소부틸알코올의 함량은 0.07-0.16 mg/mL로 보고하였다. 효모를 달리하여 발효 증류한 증류주(12)에서 아이소아밀알코올 함량은 859.7-1180 mg/L, 아이소부틸알코올의 함량은 412.8-771.4 mg/L라고 하여 본 실험구보다 높게 나타났으며 이는 시료 회석에 따른 차이로 사료된다. Lee

등(29)은 감압 증류한 증류주에서 아이소부틸알코올이 631.4-664.9 µg/mL, 아이소아밀알코올이 844.7-877.7 µg/mL로 검출되었다고 보고하였으며, 용기와 스테인리스강 숙성시 숙성 기간이 지남에 따라 감소하는 경향을 보였다고 하였다. 그러나 본 연구에서는 오크통 숙성시 유의적으로 증가했고, 스테인리스 용기 숙성시에는 유의적인 변화가 없는 것으로 나타나 숙성 용기에 대한 차이를 나타냈다.

**향기성분**

향기성분은 증류주의 품질평가, 제조공정 관리, 품질 개선 등 증류주의 객관적인 지표로서 활용될 수 있다. 탁주 발효 과정 중 미생물 작용으로 휘발성 향기성분이 생성되며, 맛과 색, 향기성분의 조화가 품질에 중요한 영향을 미친다고 보고하였다(19). 본 연구의 쌀 증류식 소주에서는 에스테르류 20종, 알코올류 7종, 산류 2종, 기타 5종으로 총 34종의 향기성분이 검출되었다(Table 3). 에스테르류는 미량만 존재하나, 미량의 향기성분으로도 향미기여도가 알코올, 알데하이드류 보다 커서 관능에 중요한자로 작용하는 것으로 알려져 있다(36). 저급 지방산 에스테르는 술덧 중에 생성된 저급 지방산이 효모의 작용에 의해 에스터화 되어 생성되고, 고급지방산 에스테르는 주로 원료 중의 지질이 술덧 중에서 가수분해 되어 유리지방산으로 된 다음 효모의 작용으로 에스터화 하며 가열에 의해 에스터화 반응이 촉진된다고 알려져 있다(37). 에스테르류 중 가장 많이 존재하는 아세트산 에틸(ethyl acetate)은 고급주류에 많이 존재하며, 효모의 발효 중 alcohol-acetyl transferase의 촉매 작용으로 acetyl-coA로부터 생성된다. 증류주에 과다 함유시 용매제 같은 향을 느끼게 되며, 당도가 높을수록, 발효온도가 높을수록 생성량이 증가한다고 알려져 있다(19,24). 본 연구는 숙성기간이 증가할수록 MSO와 MSS 모두 아세트산 에틸의 %area가 감소하는 경향을 나타내었고, Cho 등(15)도 4개월간 숙성한 과실 증류주에서 아세트산 에틸 함량이 감소하였다고 하여, 본 연구와 비슷한 경향을 나타냈다. 카푸릴산 에틸(ethyl caprylate)는 파인애플향으로 묘사되며, 지방산과 알코올 결합으로 생성되고 원료의 지방산 영향을 크게 받는 향기성분으로 본 연구에서는 숙성 시작 전에 0.73%area를 나타냈으나, 숙성기간이 12개월이 지났을 때 MSO는 21.89%area, MSS는 17.82%area로 용기에 상관없이 증가하는 경향을 나타냈다(Table 3). 페닐에틸 알코올(phenylethyl alcohol)은 페닐알라닌(phenylalanine)으로부터 유래한 중요 방향족 알코올성분으로 장미, 오렌지 꽃과 같은 천연 정유에서 발견되며, 위스키에서 10-15 µg/mL, 브랜디에서 5-6 µg/mL, 소주에서 30-40 µg/mL 등 다양한 주류에서 존재하는 것으로 알려져 있다(38). 숙성 시작 전 3.01%area에서 숙성 12개월 후 MSO

Table 3. Changes of volatile flavor compounds in storage vessel during maturation period

(unit: %area)

No.	Compound <sup>1)</sup>	RT <sup>2)</sup>	RI <sup>3)</sup>	0 M	MSO <sup>5)</sup>					MSS				
					1 M	3 M	6 M	9 M	12 M	1 M	3 M	6 M	9 M	12 M
1	Ethyl Acetate	3.29	<1000	3.85	3.75	3.10	1.68	2.57	1.84	3.32	0.83	1.55	1.59	1.65
2	Ethyl alcohol	4.86	<1000	68.58	72.30	72.44	70.02	63.75	33.85	72.60	73.10	72.00	71.30	38.69
3	Isobutyl acetate	6.03	1030	0.12	0.11	0.10	- <sup>4)</sup>	-	0.05	0.11	-	-	-	0.06
4	Ethyl butanoate	6.82	1050	0.09	0.08	0.06	-	0.06	0.07	0.07	-	0.03	0.03	0.03
5	1-Propanol	7.08	1056	0.51	0.54	0.50	0.43	0.41	0.20	0.50	0.51	0.46	0.45	0.25
6	Isobutanol	9.12	1108	1.14	0.84	1.11	1.02	1.14	0.67	1.05	1.16	1.11	1.11	0.56
7	Isoamyl acetate	9.53	1119	4.27	1.27	1.42	0.51	2.66	2.04	1.96	0.35	0.90	0.90	1.27
8	1-Butanol	10.87	1155	0.04	-	-	-	-	-	-	-	0.09	0.01	0.04
9	Isoamyl alcohol	13.05	1214	16.53	15.26	13.92	14.49	15.04	7.32	14.67	15.61	14.62	14.71	6.89
10	Ethyl hexanoate	13.70	1232	0.42	0.49	0.52	0.61	0.85	1.55	0.44	0.28	0.48	0.56	1.07
11	Styrene	14.69	1259	0.06	0.07	0.11	0.10	0.05	-	0.14	0.08	0.08	0.08	0.05
12	Ethyl heptanoate	17.33	1333	-	-	-	0.04	0.03	0.06	-	-	0.02	0.02	0.05
13	Isobutyl hexanoate	17.87	1349	-	-	-	-	-	-	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
14	1-Hexanol	18.07	1355	-	0.03	0.05	0.12	0.10	0.05	-	-	-	-	-
15	1,3-Ditertiarybutylbenzene	20.41	1424	-	-	-	-	-	0.46	-	0.01	0.06	-	0.33
16	Ethyl caprylate	20.98	1441	0.73	1.06	1.16	2.60	2.86	21.89	0.98	1.22	2.14	2.63	17.82
17	Acetic acid	21.48	1456	-	-	0.02	0.40	0.33	0.05	-	-	-	-	-
18	Isopentylhexanoate	21.59	1460	-	-	0.18	-	-	0.18	-	-	-	0.04	0.28
19	Furfural	22.12	1476	-	-	0.31	0.90	2.89	0.18	-	-	-	-	-
20	Ethyl nonanoate	24.20	1542	-	-	-	-	-	0.42	0.12	0.12	0.11	-	0.31
21	2-Undecanone	26.07	1603	-	-	-	0.08	-	0.10	-	0.05	-	-	0.14
22	Ethyl decanoate	27.39	1649	-	0.17	0.11	0.62	0.41	21.70	0.23	0.06	0.23	0.35	21.13
23	Isoamylcaprylate	27.78	1662	-	0.11	0.12	0.21	0.15	0.34	0.08	0.14	0.17	-	0.51
24	Diethyl succinate	28.38	1683	0.10	0.15	0.23	0.62	0.52	0.30	0.13	0.17	0.16	0.20	0.18
25	Ethyl phenyl acetate	31.45	1793	-	-	0.02	0.06	0.04	0.05	-	-	-	-	-
26	2-Phenethyl acetate	32.26	1823	0.52	0.45	0.55	0.49	1.00	0.72	-	1.35	1.73	2.02	1.75
27	Ethyl laurate	32.94	1849	-	-	-	0.02	0.02	2.61	0.01	0.01	0.02	-	3.27
28	Isoamyldecanoate	33.42	1867	-	-	-	-	0.01	0.07	-	-	-	-	-
29	Phenylethyl alcohol	34.63	1914	3.01	3.32	3.99	4.96	5.03	2.24	3.57	4.92	4.03	3.97	2.19
30	Oaklactone	35.93	1965	-	-	-	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	-
31	Ethyl myristate	38.10	2054	-	-	-	-	-	0.66	-	-	-	-	0.89
32	Octanoic acid	38.37	2065	-	-	-	-	0.06	0.05	-	-	-	-	-
33	Ethyl palmitate	42.86	2259	-	-	-	0.01	0.01	0.25	-	-	-	0.01	0.52
34	Ethyl oleate	48.14	2482	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	0.03
Total					100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

<sup>1)</sup>Peaks were identified by NIST mass spectral library search<sup>2)</sup>Retention Time (min)<sup>3)</sup>Retention Index<sup>4)</sup>Not detected<sup>5)</sup>MSO means matured distilled spirit in oak, MSS means matured distilled spirit in stainless

는 2.24%area, MSS는 2.19%area로 감소하는 경향을 보였다. 푸르 푸랄은 당의 열분해 생성물로 알려져 있어, 증류온도와 관련이 깊은 항목으로 탄냄새 지표성분으로 활용된다(19,23). 본 연구에서는 숙성전과 MSS에서는 검출되지 않고, MSO에서만 검출되어, 발효, 증류과정에서의 성분생성보다는 숙성과정에서 오크통의 그슬림으로써 생성된 성분들이 술에 침출되어 검출되는 것으로 사료된다(6). Oaklactone은 오크통 숙성시 생기는 중요 미량 향기성분으로, 낮은 농도에서는 오크향과 나무향 등으로 묘사되고, 높은 농도를 함유할 시 코코넛 향이나 바니쉬 향으로 묘사되며, 숙성 나무의 종류와 숙성 기간에 영향을 받는 것으로 보고되었다(39,40). 본 연구에서는 숙성 전과 MSS에서는 검출되지 않았으나, MSO의 경우 6개월 이후부터 검출되어 오크 숙성 증류주의

특유의 향미를 구성하는 성분으로 생각된다.

## 요 약

전통 쌀 증류식 소주를 제조하여 오크통에 숙성시킴으로써 숙성 중에 증류주의 이화학적 특성 및 향기성분의 변화를 측정하였다. 입국(*Aspergillus luchuensis*)과 선발된 효모(*Saccharomyces cerevisiae* Y88-4)로 담금한 발효주를 감압 증류하였다. 제조된 증류주는 오크통과 스테인리스통에 12개월 간 실온 숙성 하였다. 숙성 12개월 후 숙성 전에 비해 MSO (Matured distilled spirits in Oak)와 MSS (Matured distilled spirits in stainless) 모두 알코올과 pH가 감소하였고, 산도, 전기전도도는 증가하는 경향을

나타냈다. 손실량, 탁도와 적색도, 황색도, 퓨젤유에서 MSO는 유의적으로 증가하였으나, MSS는 변화가 없었다. 향기성분은 ester 류 20종, alcohol 류 7종, acids 류 2종, 기타 5종으로 총 34종의 향기성분이 검출되었다. 12개월 숙성 후 아세트산 에틸, 페닐에틸 알코올이 감소하였고, 카푸릴산 에틸은 증가하여 향기성분에 변화를 나타냈다. 특히 oaklacton과 푸르푸랄은 MSO에서만 검출되어 오크 숙성시 발생하는 특징적인 향기성분으로 사료된다. 전통 쌀 증류주의 오크통 숙성은 알코올 및 손실량은 컸으나, 오크통의 다양한 물질과 반응하면서 색도 및 향기성분이 유의적인 차이를 나타냈다. 이로써 숙성 용기의 선택이 숙성 증류주의 품질에 영향을 미치는 것으로 사료되며, 숙성과정을 통해 다양하고 특색있는 주류제조가 가능할 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 농림축산식품부 고부가가치 식품기술개발사업 (312011-5)의 지원으로 수행한 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

### References

1. Cho HC. Brewing the Alcoholic Liquor. Nexus Press, Seoul, Korea. pp. 96-103 (2004)
2. In HY, Lee TS, Lee DS, Noh BS. Quality characteristics of *Soju* mashes brewed by Korean traditional method. Korean J. Food Sci. Technol. 27: 134-140 (1995)
3. Park SK. Analytical method for volatile flavor components of *Soju*. Korea Alc. Liquor Ind. Assoc. 19: 47-60 (1999)
4. Ryu SW, Shin YH. Global commercialization of Korean traditional liquor. Food Sci. Ind. 41: 34-42 (2008).
5. Park HH. The rise of *Soju*: The transfer of distillation technology from China to Korea during the Mongol period (1206-1368). Cent. Asian. Stud. 21: 69-93 (2016).
6. Cho EA and Lee YS. An analysis of phenolic compounds, carbon isotopes and sugar components of whiskeys based on the period of maturation. Korean J. Food Nutr. 25: 57-63 (2012)
7. Lee JG, Moon SH, Bae GH, Kim JH, Choi HS, Kim TW, Chung C. Distilled Spirits. Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, Korea Agro-Fisheries & Food Trade Corporation, Kwangmoonkag press, Gyeonggi, Korea. pp. 229-232 (2015)
8. Lee KYM, Paterson A, Piggott JR, Richardson GD. Origins of flavour in whiskies and a revised flavour wheel: A review. J. I. Brewing 107: 287-313 (2001)
9. Park JS, Chung BW, Bae JO, Lee JH, Jung MY, Choi DS. Effects of sweet potato cultivars and *Koji* types on general properties and volatile flavor compounds in sweet potato *Soju*. Korean J. Food Sci. Technol. 42: 468-474 (2010)
10. Bae SM, Jung SY, Jung IS, Ko HJ, Kim TY. Effect of the amount of water on the yield and flavor of Korean distilled liquor based on rice and corn starch. J. East Asian Soc. Dietary Life 13: 439-446 (2003)
11. Lee DH, Jung JW, Lee YS, Seo JS and Park IT. Fermentation characteristics for preparation of distilled liquor made of mixed grains. Korean J. Food Sci. Technol. 46: 446-455 (2014)
12. Choi SI, Kang SA, Cheong C. Yeast selection for quality optimization of distilled spirits. J. Korea Acad. Ind. Coop. Soc. 14: 3887-3896 (2013)
13. Bae KH, Ryu HY, Kwun IS, Kwon CS, Shon HY. Optimization of thickness and maturation period of *Andong-soju nuruk* for fermentation of *Andong-soju*. Kor. J. Microbiol. Biotechnol. 35: 231-237 (2007)
14. Kim MS, Lee YH, Kim IY, Eom TK, Kim SH, Jo NJ, Yu SR, Jeong YH. Physicochemical characteristics of Korean traditional spirits brewed with *Phellinus linteus* by different *nuruks*. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 42: 2042-2048 (2013)
15. Cho HC, Kang SA, Choi SI and Cheong C. Quality characteristics of fruit Spirits from a copper distillation apparatus. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 42: 743-752 (2013)
16. Jeong YJ and Seo JH. Volatile compounds of potato *sojues* produced by different distillation condition. Korean J. Food Preserv. 19: 433-437 (2012)
17. Lee YH, Eom TK, Cheong C, Kim IY, Lee YS, Kim MS, Yu SR and Jeong YH. Quality characteristics of spirits by different distillation and filtrations. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 42: 2012-2018 (2013)
18. 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)
19. Yi HC, Monn SH, Park JS, Jung JW, Hwang KT. Volatile compounds in liquor distilled from mash produced using *koji* or *nuruk* under reduced or atmospheric pressure. Korean J. Food Nutr. 39: 880-886 (2010).
20. Lee HK, Choi YS, Chung EH. Higher alcohols composition in Korean alcoholic beverages. Kor. J. Food Hyg. 43: 257-262 (1989)
21. Ryu LH, Kim YM. Esterification of alcohols with organic acids during distilled spirit distillation. Korean J. Food Nutr. 15: 295-299 (2002)
22. Lee DS, Park HS, Kim K, Lee TS, Noh BS. Gas chromatographic and mass spectrometric determination of alcohol homologues in the Korean folk *sojues* (distilled liquor). J. Korean Chem. Soc. 38: 640-652 (1994)
23. Lee DS, Park HS, Kim K, Lee TS, Noh BS. Determination and multivariate analysis of flavour components in the Korean folk *sojues* using GC-MS. Korean J. Food Sci. Technol. 26: 750-758 (1994).
24. 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)
25. Kim JS, Jung HY, Park EY, Noh BS. Flavor analysis of commercial Korean distilled spirits using an electronic nose and electronic tongue. Korean J. Food Sci. Technol. 48: 117-121 (2016)
26. Jeong JH, Chai HS, Lee YH, Kim JM, Lee JH. Quality characteristics of *Takju*, *Yakju*, spirit made by cereal *nuruks*. Culi. Sci. Hos Res. 21: 267-280 (2015).
27. Lee DH, Jung JW, Lee YS, Seo JS, Park IT, Kim TW, Kim JH, Ahn BH. The qualities of liquor distilled from *ipguk (Koji)* or *nuruk* under reduced or atmospheric pressure. Korean J. Food Sci. Technol. 46: 25-32 (2014).
28. 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. Korean J. Food Nutr. 43: 1579-1587 (2014)
29. Lee DH, Jung JW, Lee YS, Seo JS, Park IT, Kim TW, Kim JH, Ahn BH. Quality characteristics of distilled liquor produced using *ipguk (Koji)* during aging. Korean J. Food Sci. Technol. 46: 694-701 (2014)
30. Liebmann A, Scherl B. Changes in whisky while maturing. Ind. Eng. Chem. Res. 41: 534-543 (1949)
31. Lee DS, Park HS, Kim K, Lee TS, Noh BS. Physicochemical characteristics of Korean folk *Sojues*. Korean J. Food Sci. Technol. 26: 649-654 (1994)
32. Yamada Masakazu. On the constituents of the *Shochu-Japanese* whisky. J. Agr. Chem. Soc. Jpn. 4: 33-34 (1928)
33. Conner JM, Paterson A, Birkmyre L, Piggott JR. Role of organic acids in maturation of distilled spirits in oak casks. J. I. Brewing 105: 287-291 (1999)
34. Ryu BH, Nam KD. Large scale alcohol fermentation with cassava slices at low temperature. Korean J. Appl. Microbiol. Bioeng. 15: 75-79 (1987)
35. Lee YS, Cho EA, Cha YH, Yoon DW, Im DH, Choi BG, Jeon JH. Comparisons of flavor ingredients changes according to whisky types and maturation period. Korean J. Food Nutr. 24: 471-479 (2011).
36. Yuda J. Volatile compounds from beer fermentation. J. Brew. Soc. Japan. 71: 818-830 (1976)
37. Ohba T. Analysis of traditional *Shochu* presented to the contest. J. Brew. Soc. Japan. 86: 645-650 (1991)
38. Fukuda K, Watanabe M, Asano K, Ueda H, Ohta S. Breeding of

- brewing yeast producing a large amount of  $\beta$ -phenylethyl alcohol and  $\beta$ -phenylethyl acetate. *Agric. Biol. Chem.* 54: 269-271 (1990)
39. Madrera RR, Gomis DB, Alonso JJM. Influence of distillation system, oak wood type, and aging time on volatile compounds of cider brandy. *J. Agr. Food Chem.* 51: 5709-5714 (2003)
40. Chatonnet P, Boidron JN, Pons M. The aging of red wines in oak barrels: The formation of specific volatile components and their impact on aroma. *Sci. Aliments* 10: 565-587 (1990)