

숙성기간과 저장용기를 달리한 쌀 증류식 소주의 휘발성 향기성분 변화

김완근¹ · 이승주^{1,*}

세종대학교 조리외식경영학과

Changes in volatile compounds in rice-based distilled *soju* aged in different types of containers

Wan-Keun Kim¹ and Seung-Joo Lee^{1,*}

¹Department of Culinary and Food Service Management, Sejong University

Abstract In this study, volatile compounds in 13 aged and 3 commercial rice-distilled *soju* samples were isolated by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A total of 85 volatile components including 35 esters, 15 alcohols, 5 ketones, 3 aldehydes, 15 miscellaneous, and 14 unknowns were identified. Esters and alcohols were the largest groups among the quantified volatiles. Differences in volatile compounds among the distilled *soju* samples and possible sample groupings were examined by principal component analysis of the GC-MS datasets. The first and second principal components (PC1 and PC2, respectively) explained 51.94% of the total variation across the 16 samples. The samples aged in oak containers had higher concentrations of ketones, aldehydes, and miscellaneous compounds. In the positive direction of PC1, oak-aged samples were observed, while, pot-aged samples were observed on the far negative side. Furthermore, samples aged for longer periods, such as 18 months, were observed in the positive direction of PC2.

Keywords: Volatile compounds, Distilled *soju*, Aging, GC-MS, oak, pottery

서 론

13세기 이후 원나라에서 소줏고리 전파로 시작하였다고 알려진 증류식 소주는 전분이 함유된 곡물을 주된 원료로 사용하여 발효시킨 액을 단식 증류하여 만든 술이다(Kim 등, 2004). 증류한 원주는 탱크나 항아리에서 저장, 숙성하며, 숙성된 증류주는 여과, 홉착 등을 하여 정제한다. 정제한 원주에 물을 섞어 알코올 도수를 조정된 후, 여과하고 병입하여 시판 제품을 만든다(Bae, 2001). 증류주는 제조 시 원료와 발효계의 종류, 발효상태, 증류 조건 등에 따라 다양한 휘발성 향기 성분을 갖는다(Kim 등, 2008). 증류 직후에는 냄새가 자극적이고 풍미가 거친데, 숙성을 통해 이러한 단점을 제거하여 부드러운 술을 만들 수 있다(Hong 등, 1999).

증류주의 숙성은 목통에 저장한 술이 시간이 지나자 원형의 술보다 부드러운 맛과 뛰어난 향미를 지니게 된 위스키에서 유래되었다(Kim, 2015). 숙성을 하게 되면 날카로운 향이 차분하고 조화로운 향으로 바뀌며, 자극적인 맛이 부드러운 목넘김과 조화로운 풍미를 갖게 되고, 부가적인 향미가 생긴다(Kim, 2015). 초기 숙성 시 날카로운 volatile acids 향 성분이 줄어 자극적인 향이 감소되며, 중기 숙성 시 물과 알코올의 회합으로 인한 맛의

조화, 증류주 내의 카르보닐 화합물과 지방산의 에스테르화에 의해 생성된 향미 성분의 농축이 일어난다(Woorisool treasure house, 2001). 이밖에 숙성 중 일어나는 변화로는 향미와 색의 변화, 알코올의 함량과 용량의 감소가 있다. 이런 변화들은 휘발성 화합물들의 가수분해, 산화, 증발 등과 같은 화학적인 변화에 의해 주로 일어난다(Gonzalez-Robles와 Cook, 2016).

현재 주류 숙성에는 스테인리스 탱크, 옹기, 목재용기인 오크통이 주로 사용된다(Lee 등, 2014a). 가장 흔히 쓰이는 숙성 용기인 오크통은 와인, 위스키, 브랜디 등 다양한 증류주를 저장, 숙성하는데 사용된다(William, 2016). 목재 용기는 나무 성분의 용출로 숙성을 촉진하여 술의 향미를 형성하고, 위스키와 같은 갈색으로 변화하게 한다. 스테인리스 탱크는 옹기나 목재에 비해 숙성으로 인한 변화가 적고, 알코올 감소 또한 적다고 알려져 있다. 옹기는 환기성(기체투과성)이 있어 숙성을 촉진한다고 보고된 바 있으나(Bae, 2001) 관련 연구는 매우 부족한 편이다.

증류주의 숙성에 관련되어 보고된 국내 연구는 일부 있으나 최근 관련 연구가 시작 단계에 있다. 쌀을 원료로 발효한 증류주를 스테인리스와 오크통에 숙성한 후 변화를 관찰한 연구(Kang 등, 2017), 보리 증류주에 참나무 편을 첨가하여 숙성 후 이화학적 특성을 분석한 연구가 보고되었다(Park, 2007). 해외 연구로는 위스키의 숙성에 대한 다수 연구(Madera 등, 2003)와 sugar cane spirits를 오크통에 숙성한 연구(Andre 등, 2014), 테킬라의 오크통 숙성에 따른 변화 연구(Gonzalez-Robles와 Cook, 2016), 중국 증류주인 양하대곡의 항아리 숙성에 관한 연구(Wenlai와 Michael, 2005) 등이 보고되었다. 이처럼 숙성에 관한 다양한 연구가 진행되고 있으나, 숙성 용기에 따른 비교와 숙성 기간에 따른 향기성분의 변화 양상에 대한 연구는 부족한 실정이다. 숙성은 증류주

*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 October 2, 2019; revised October 31, 2019;
accepted November 13, 2019

의 향기와 관련된 물질들을 바꿔주는 중요한 공정으로 숙성 증류주 개발을 통해 품질이 향상된 고부가가치 제품 개발이 가능하다.

휘발성 향기성분은 술에서 감각 및 이화학적 품질 특성에 큰 영향을 주므로, 휘발성 향기성분 분석을 통해 신제품 개발, 제조 공정 관리 및 품질 개선을 위한 객관적 지표로 활용이 가능하다 (Lee 등, 1994). 따라서 본 연구에서는 쌀 베이스 증류식 소주를 숙성 용기(스테인리스 스틸, 옹기, 오크통)와 숙성기간(0, 6, 18개월)을 달리하여 상온 및 항온(18±2°C) 조건으로 저장하면서 향기성분의 변화를 분석하였다. Headspace-Solid Phase Microextraction (HS-SPME) 방법을 이용하여 향기성분을 추출하고, Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) 방법으로 정성 및 정량분석하였으며, 이를 시판 제품의 휘발성분과 비교하였다. 또한 휘발성 향기성분 분석 결과를 주성분 분석(Principal Component Analysis, PCA)을 통해 저장용기 및 숙성기간에 따른 시료 간의 차이를 파악하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 연구에 사용된 시료는 한국식품연구원에서 제조하고 숙성한 증류식 소주를 제공받아 사용하였다(Kang 등, 2017). 시료는 쌀을 원료로 입국(*Asp. luchuensis*)으로 발효시킨 원주를 단식 감압 증류하여 증류식 소주를 제조하고, 각각 스테인리스 스틸, 옹기, 옹기를 숙성 용기로 하여 실온 및 항온조건에서 저장하며 분석하였다. 스테인리스 스틸 숙성용기는 높이 40 cm, 너비 35 cm의 20 L 용량의 밀폐형 용기를 사용하였으며, 옹기통은 높이 46 cm, 너비 30 cm의 20 L 용량의 아메리칸 화이트 오크(*Quercus alba*)로 제조한 숙성용기를 사용하였다. 옹기는 높이 40 cm, 너비 35 cm의 20 L 용기를 사용하였다(Kang 등, 2017). 실온 숙성은 온도 조절이 되지 않는 밀실에서, 항온 숙성은 18±2°C의 항온실에서 하였다. 제조 직후와 6개월, 18개월간 숙성한 시료를 각각 분석용으로 사용하였다. 일반 숙성실의 온도와 상대습도는 3시간 간격으로 8회/일 분석하여 변화를 모니터링하였다(Kang 등, 2017). 시

판 증류식 소주는 국내 인지도가 높은 제품, 시장 점유율이 높은 제품 등을 고려하여, 총 3종을 선정하였다. 선정된 시료에 대한 정보는 Table 1과 같다. 휘발성 향기성분의 내부표준물질 및 휘발성분 추출 시 사용된 시약은 2-methyl-1-pentanol과 NaCl로 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구매하였다.

헤드스페이스 고체상미량추출법을 이용한 휘발성분 분리

시료의 휘발성 향기성분 추출은 선행연구의 방법을 적용하였다(Shin과 Lee, 2015). 각 시료의 알코올 수준을 10% (v/v, DW solution)로 희석한 후, 20 mL의 Headspace glass vial (Supelco Inc, Bellefonte, PA, USA)에 희석액 5 g을 옮긴 뒤, 내부표준물질 0.1 mL (2-methyl-1-pentanol 20 µg/mL DW solution)와 NaCl 1 g을 넣고, 입구를 Headspace cap 18 mm PTFE/Silicon (Supelco Inc.)로 밀봉하였다. 밀봉된 vial은 30분 동안 40°C에서 300 rpm으로 교반하여 평형상태를 만든 후, SPME fiber를 꽂아 30분 동안 휘발성 향기성분을 흡착시킨 후 220°C의 GC-MS injection port에 1분간 탈착하여 분석하였다. SPME fiber는 선행 연구(Lee 등, 2014b; Shin과 Lee, 2015)의 방법을 참조하여 극성과 비극성 혼합형인 PDMS/CAR/DVB (Polydimethylsiloxane/carboxen/divinylbenzene 100 µm, Supelco Inc.)을 분석에 사용하였다.

휘발성 향기성분의 정성 및 정량 분석

HS-SPME로 추출된 휘발성 향기성분은 GS-MS (Agilent 7890A Gas chromatography/HP-5973N mass selective detector, Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)로 분석하였다. 분석에 사용된 column은 Stabilwax-DB (30 m×0.25 mm×0.25 mm, Resteck Co., Bellefonte, PA, USA)을 사용하였다. 오븐의 온도는 40°C에서 5분 동안 유지한 후 220°C까지 5°C/min의 속도로 승온시킨 후 5분간 유지하였다. Injector는 splitless mode에서 220°C의 온도로 분석하였으며, 이 동상 기체로는 helium을 유속 1.3 mL/min으로 흘려주었다. 질량 분석의 MSD (Agilent 5973N) 조건은 ionization voltage 70 eV, source temperature는 200°C, interface temperature는 280°C, 질량스펙트럼 주사범위(mass spectrum scan range)는 40-350 m/z였다.

Table 1. Materials and their information of 16 rice based distilled soju

Code	Alcohol (%)	Raw materials	Container	Aging period	Storage temperature
CON	46.39	Rice	Stainless	0 month	Constant temperature
6RS	46.28	Rice	Stainless	6 months	Room temperature
6RO	43.90	Rice	Oak	6 months	Room temperature
6RP	45.74	Rice	Pottery	6 months	Room temperature
6CS	45.76	Rice	Stainless	6 months	Constant temperature
6CO	44.40	Rice	Oak	6 months	Constant temperature
6CP	46.14	Rice	Pottery	6 months	Constant temperature
18RS	44.50	Rice	Stainless	18 months	Room temperature
18RO	42.23	Rice	Oak	18 months	Room temperature
18RP	45.75	Rice	Pottery	18 months	Room temperature
18CS	46.66	Rice	Stainless	18 months	Constant temperature
18CO	44.58	Rice	Oak	18 months	Constant temperature
18CP	44.70	Rice	Pottery	18 months	Constant temperature
HYJ*	25.00	Rice	Pottery	3-6 months	Constant temperature
JRJ*	25.00	Rice	Partly oak Stainless	6 months	Constant temperature
SKJ*	23.00	Rice	Stainless	12 months	Constant temperature

*Commercial product

GC-MS로 분리된 peak는 mass spectra와 Wiley 275 mass spectral database (Hewlett-packard, Palo Alto, CA, USA)의 mass spectra를 비교하여, library와 70% 이상의 매치를 보일 때 동정된 성분으로 하였다. C9-C25의 alkane (Aldrich, Milwaukee, MN, USA)을 사용하여 각각 peak의 linear retention index를 구하고, 이를 문헌(Andre 등, 2014; Kovats, 1964; Lee 등, 2014a; Lee 등, 2014c; Lee와 Choi, 2005; Shin과 Lee, 2015)과의 비교를 하여 두 개의 조건에 모두 만족하는 경우에 휘발성 향기성분이 동정된 것으로 하였다. 향기성분의 정량 분석은 내부표준물질(2-methyl-1-pentanol)의 peak area와 동정된 휘발성 향기 성분의 peak area의 비율로 계산하여 비교하였다(Shin과 Lee, 2015).

통계분석

숙성 및 시판 증류식 소주 16종의 휘발성 향기성분 분석 결과는 XLSTAT ver. 2014.1 (Addinsoft, New York, NY, USA)을 이용하여 시료의 분포와 휘발성 향기성분간의 관계를 파악하기 위해 correlation matrix를 적용한 주성분 분석(PCA, Principal Component Analysis)을 실시하였다. 주성분 분석에는 시료 16종에서 동정된 71개의 모든 휘발성분을 이용하여 실시하였다.

결과 및 고찰

증류식 소주의 휘발성 향기성분

HS-SPME 방법을 이용하여 휘발성 향기성분을 포집한 16종 시료의 GC-MS 분석 결과는 Table 2와 같다. 16종의 시료에서 에스터(ester) 35종, 알코올(alcohol) 15종, 케톤(ketone) 5종, 알데하이드(aldehyde) 3종, 기타(miscellaneous) 13종, 미확인물질(unknown) 14종으로 총 85종의 휘발성 향기성분이 검출되었다. Ethyl alcohol을 제외한 ethyl acetate, ethyl butanoate, isoamyl acetate, ethyl hexanoate, ethyl heptanoate, ethyl octanoate, ethyl decanoate, diethyl butanedioate, ethyl benzeneacetate, phenethyl acetate, ethyl dodecanoate, ethyl tetradecanoate, isobutyl alcohol, isoamyl alcohol, phenethyl alcohol 등 15종의 성분이 16종의 시료 모두에서 검출되었다. 휘발성 향기성분의 peak area (%)는 에스터 77.91%, 알코올 20.73%, 알데하이드 0.20%, 케톤 0.19%, 기타 휘발 성분 0.45%로 에스터가 가장 높게 나타났다. 그 중 ethyl octanoate, ethyl decanoate, ethyl dodecanoate, isoamyl acetate, phenethyl acetate, ethyl hexanoate, isoamyl alcohol, phenethyl alcohol이 양적인 주요 향기 성분이 것으로 나타났다. 이러한 성분들은 일반적으로 술에서 주로 발견되는 주요 향기성분으로, 본 연구에서도 증류식 소주의 주요 휘발성 향기성분으로 확인되었다(Lee 등 1994; Shin과 Lee, 2015).

증류식 소주의 에스터류 성분 분석

에스터는 증류에서 중요한 향기성분으로 대부분의 와인, 사케, 약주, 청주, 브랜디, 위스키 등에서 검출된 바 있다(Ebeler, 2001; William, 2016). 증류 직후 분석한 CON 시료의 총 에스터 함량(1,364 mg/L)에 비해 18개월 숙성에 따라 모든 숙성 시료의 에스터 함량이 증가하였다. 6개월 오크 숙성 시료인 6RO, 6CO의 경우 숙성 초기 기체 투과성이 있는 소재인 오크통 숙성에 따라 휘발성분의 손실이 증가하여 CON 시료에 비해 에스터의 함량이 다소 감소하였으나(1123.89-1262.51 mg/L), 18개월 숙성 시료(18RO, 18CO)의 경우, 숙성기간이 증가함에 따라 에틸 알코올과 long-chain fatty acid 간의 에스터 반응의 증가로 함량이 증가한 것으로 여겨진다(Kang 등, 2017). 스테인리스 스틸 숙성 시료의

경우 6개월 숙성 시 에스터 함량이 증가하였으나(6RS, 6CS), 숙성기간이 증가함에 따라 함량이 줄어든 것으로 나타났다. 옹기 숙성 시료의 경우, 스테인리스 스틸, 오크통 숙성 시료에 비해 높은 에스터 함량을 나타냈고 특히 18개월 향은 숙성시료(18CP)는 가장 높은 증가를 보였다. 시판제품 3종(HYJ, JRJ, SKJ)의 총 에스터 함량인 279.74-369.64 mg/L에 비해서, 18개월 숙성제품의 에스터 함량은 적게는 5배(18RS; 1594.50 mg/L)에서 많게는 10배(18CP; 3339.27 mg/L)까지 높게 나타났다.

모든 시료에서 발견된 성분으로 과일향을 내는 ethyl butanoate, ethyl hexanoate, ethyl tetradecanoate등이 발견되었으며, 양적으로는 과일향의 ethyl hexanoate와 ethyl octanoate가 가장 높았다. 숙성 이후 숙성 용기에 따라 CON 시료에서 검출되지 않은 3-methylbutyl butanoate, propyl octanoate, ethyl furoate, propyl decanoate, ethyl undecanoate, isobutyl decanoate, ethyl tridecanoate 등의 에스터 성분이 동정되었다. 숙성 용기에 따라 다르게 나타난 향기성분으로 오크 숙성 시료의 경우 과일향을 내는 ethyl 3-methylbutanoate (Giuliano 등, 2009), 브랜디에서 주로 발견되는 diethyl pentanedioate (Zhao 등, 2010)와 고무향을 내는 ethyl undecanoate등이 발견되었다. 옹기의 경우 중국 술에서 발견되는 ethyl tridecanoate (Magdalena 등, 2017)와 과일향, 효모향, 풀향을 내는 ethyl pentadecanoate가 동정되었다. 본 연구에서 확인된 다양한 에스터 성분은 일본소주(Shin과 Lee, 2015), 청주(Nunokawa, 1967) 등에서도 주요 향기성분으로 보고된 바 있다.

증류식 소주의 알코올류 성분 분석

단식 증류기로 증류하여 많은 향미 성분을 지닌 증류식 소주는 다양한 알코올류를 함유하는데, 이 중 고급 알코올은 미량으로도 독특한 향미를 부여한다(Lee 등, 2014c). Ethyl alcohol을 제외한 총 알코올 함량은 CON (274.87 mg/L)에서 가장 낮았고, 6RP (785.51 mg/L)에서 가장 높았다. 전반적으로 상온에서 보관한 시료의 경우, 6개월 숙성 시료(6RS, 6RO, 6RP)의 알코올류 함량이 480.01-785.51 mg/L로 높게 나타났는데 비해, 18개월 숙성 시료(18RS, 18RO, 18RP)는 388.35-545.98 mg/L로 숙성기간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 반면 향은 숙성 시료의 경우, 첫 6개월 숙성 시 세 가지 숙성용기를 사용한 시료(6CS, 6CO, 6CP) 모두 상온 숙성 시료에 비해 알코올 함량이 적게 검출되었으나(312.55-454.12 mg/L), 1년 숙성과정을 거쳐 오크(18CO; 472.48 mg/L)와 옹기(18CP; 649.99 mg/L) 숙성 시료에서 알코올류 함량이 큰 폭으로 증가하였다. 상온 보관의 경우, 주변 환경에 따른 온도 변화가 커서 이러한 숙성 환경이 알코올류의 숙성 기간 중 감소에 영향을 준 것으로 여겨진다. 반면 향은 숙성의 경우, 에스터와 유사하게 오크와 옹기숙성을 통해 알코올류 함량이 유의적으로 증가하였고 옹기 숙성에서 증가폭이 더 높았다. 옹기와 오크통 모두 환기성을 가지고 있고(Andre 등, 2014), 숙성과정에서 술에 독특한 향미 특성을 부여하는 것으로 나타났다. 향후 우리나라의 증류식 소주에 적용 가능한 다양한 옹기재질과 숙성에 대한 연구가 필요하리라 여겨진다.

본 연구에서 동정된 주요 알코올 성분은 isoamyl alcohol, isobutyl alcohol, phenethyl alcohol으로 나타났다. 특히 향기 성분 중 중요한 역할을 하는 것으로 보고된 isoamyl alcohol, isobutyl alcohol은 모든 시료에서 발견되었으며, 높은 함량을 나타냈다. 증류에서 주요한 향기성분인 isoamyl alcohol은 적당량 존재 시 감미로운 바나나향 같은 좋은 풍미를 내나, 다량 존재 시 자극적, 쓴맛 등 불쾌취를 내며 산화 시 aldehyde를 생성하여 숙취를 유발한다(Hong 등, 1999; Lee 등, 2014c). Isobutyl alcohol은 달콤한

Table 2. Volatile compounds (mg/L)¹⁾ in rice distilled soju (n=2)

Code	RI	KI ²⁾	Volatile compound ³⁾	Samples ⁴⁾															Id ⁵⁾		
				CON	6RS	6RO	6RP	6CS	6CO	6CP	18RS	18RO	18RP	18CS	18CO	18CP	HYJ	JRJ		SKJ	
Esters																					
es1	917	917	ethyl acetate	22.31	34.25	29.73	47.74	34.30	21.77	35.89	25.92	45.03	43.00	22.26	35.45	48.67	18.87	100.36	46.74	A ⁷⁾	
es2	1056	1057	ethyl butanoate	3.64	5.06	3.58	4.93	3.05	3.85	9.50	3.20	4.92	4.59	3.67	5.13	6.40	1.97	3.33	5.92	A	
es3	1082	1075	3-methyl ethyl butanoate		1.22						1.27				1.02			2.31		A	
es4	1134	1130	isoamyl acetate	98.99	141.07	47.28	170.42	108.18	20.54	156.58	79.31	75.34	148.52	81.88	38.00	188.25	65.98	28.30	76.86	A	
es5	1193	1235	pentyl propanoate				0.63		1.49					1.34	2.03					A	
es6	1195	1184	isoamyl propanoate	0.86			1.26				1.28									A	
es7	1244	1236	ethyl hexanoate	63.17	86.15	54.21	91.07	63.21	48.25	82.09	44.59	73.21	73.47	47.32	62.82	110.06	24.95	34.95	52.60	A	
es8	1344	1328	ethyl heptanoate	91.96	1.90	2.16	3.24	1.65	2.07	2.02	1.20	3.71	2.90	1.53	3.46	2.36	1.34	4.14	1.88	A	
es9	1361	1351	isobutyl hexanoate (2-methylpropyl hexanoate)	0.51	1.11		0.34	0.64		0.70	0.46		1.72	0.55	0.98					A	
es10	1450	1458	ethyl octanoate	650.11	1118.19	541.40	1080.00	757.02	635.62	835.01	631.64	805.42	943.89	699.41	755.17	1330.18	117.82	73.43	134.66	A	
es11	1470	1477	3-methylbutyl hexanoate	3.62	7.34	1.44	3.03	3.54	1.71	4.20	1.91	3.58	6.91	1.96	2.73	6.46	0.71			A	
es12	1476	1452	3-methylbutyl octanoate	6.93	17.47	6.10	29.19	17.34	5.49	14.91	10.99	12.46	19.93	14.58	11.53	26.29	0.89	0.69		A	
es13	1533	1526	propyl octanoate	1.61	0.84	1.57	1.28	1.06	1.19	0.93	1.71	2.82	1.24	1.65	2.19			2.84		A	
es14	1549	1548	ethyl nonanoate	3.40	8.09		17.73	7.29	7.16	5.90		12.50	6.58	31.37	12.66	2.25				A	
es15	1564	1619	butyl octanoate	1.48	5.09	1.39	3.57	2.77	1.49	2.66	2.24	3.49		2.52	3.00	4.93				A	
es16	1568	1557	ethyl e-2-octenoate	1.06		2.26	3.33	1.99	2.53	2.16	1.54		3.02	2.03	3.62	2.71	0.74			A	
es17	1639	1641	ethyl furoate (ethyl furan 2-carboxylate)								1.84							1.20		B	
es18	1654	1652	ethyl decanoate	311.75	770.48	344.81	839.29	687.03	432.73	599.29	490.01	690.75	881.64	569.79	784.51	1107.15	34.07	9.05	4.77	A	
es19	1688	1694	diethyl butanedioate	3.22	6.84	16.33	10.86	6.33	10.55	8.26	6.31	32.60	10.12	7.29	48.13	11.00	22.18	6.49	8.29	A	
es20	1703	1709	ethyl 9-decenoate	1.50	3.93		4.44	3.69	5.50	2.89	2.68		3.38	10.83	5.53					A	
es21	1735	1720	propyl decanoate				1.77	1.32		0.98	1.53	2.52	1.26	1.75						A	
es22	1752	1737	ethyl undecanoate		0.37		1.37	2.16	0.56	1.85	1.28		3.42	1.90	4.04					A	
es23	1765	1750	isobutyl decanoate															0.31		A	
es24	1792	1699	diethyl pentanedioate						14.84		0.72			20.97						A	
es25	1797	1755	methyl 2-hydroxybenzoate	25.98	25.25															A	
es26	1800	1809	ethyl benzeneacetate	0.11	0.57	3.62	1.60	0.80	1.96	1.26	0.87	6.96	1.83	0.95	6.04	1.36	1.49	1.76	0.53	A	
es27	1832	1826	phenethyl acetate	59.08	126.38	21.25	191.67	112.54	5.84	151.53	119.33	52.69	151.63	120.02	14.47	177.20	70.86	9.35	30.55	A	
es28	1854	1846	ethyl dodecanoate	13.24	80.82	40.55	190.85	150.78	39.45	139.51	117.29	94.74	218.87	152.20	126.45	204.26	3.91	0.84	0.96	A	
es29	1911	1894	ethyl 3-methylbutyl butanedioate	0.15	0.39		0.87		1.26	0.79	0.48	3.61	0.68							A	
es30	1955	1955	ethyl tridecanoate				0.38		0.43		0.47				0.71					A	
es31	2059	2056	ethyl tetradecanoate	0.74	11.86	4.29	53.59	42.01	4.29	40.26	40.71	11.37	61.96	51.50	13.94	56.27	1.30	0.39	0.52	A	
es32	2077	2056	3-methylbutyl dodecanoate				0.56				0.75									A	
es33	2150	2150	ethyl pentadecanoate				0.16		0.29		0.58				0.35					A	
es34	2225	2227	ethyl hexadecanoate	0.51	1.29	0.80	5.29	3.64	0.47	4.55	4.18	1.42	6.00	4.46	1.77	6.27	0.31			A	
es35	2366	2193	ethyl limoleate				0.74				0.54									A	
Total ester				1,364.34	2,455.53	1,123.89	2,759.40	2,014.67	1,262.51	2,106.45	1,594.50	1,931.34	2,603.17	1,798.88	1,966.33	3,339.27	369.64	279.74	364.28		

Table 2. Continued

Code	RI	KI ²⁾	Volatile compound ³⁾	Samples ⁴⁾															Id ⁵⁾	
				CON	6RS	6RO	6RP	6CS	6CO	6CP	18RS	18RO	18RP	18CS	18CO	18CP	HYJ	JRJ		SKJ
Alcohols																				
al1	1117	1114	isobutyl alcohol	6.21	12.28	7.47	15.49	10.96	8.06	9.82	11.03	11.88	12.32	7.61	11.39	17.72	7.69	19.62	18.06	A
al2	1163	1158	1-butanol					0.82										4.20		A
al3	1220	1218	isoamyl alcohol	204.42	336.33	444.62	594.10	284.64	212.80	308.27	252.42	290.21	343.28	228.82	304.80	436.26	174.64	336.33	320.68	A
al4	1364	1359	1-hexanol			1.61								2.57			0.21			A
al5	1498	1479	2-ethylhexanol				0.75										1.68			A
al6	1566	1561	1-octanol									5.55					0.81			A
al7	1593	1554	1,3,3-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol (fenchol)							1.44			45.53			0.99				B
al8	1669	1661	1-nonanol			3.45			2.31			4.68		4.35		1.38		1.18		A
al9	1726	1738	2-undecanol			2.30						3.33								A
al10	1770	1783	1-decanol			2.33			2.60			8.41		4.28						A
al11	1774	1770	citronellol (3,7-dimethyl-6-octen-1-ol)	0.86	2.06		1.49	2.40	2.53	3.69	2.73	3.87	2.44	2.55		1.61	1.49			A
al12	1921	1931	phenethyl alcohol	61.41	127.84	74.32	173.68	105.80	82.57	129.70	122.17	124.11	142.40	114.61	144.38	191.15	68.24	114.71	89.61	A
al13	1973	1935	1-dodecanol	1.98	1.50	0.41			0.87	1.20		1.16			1.40	0.32				A
al14	1974	1954	1-tridecanol					0.82						1.01	0.71	0.85				A
al15	2046	2032	4-ethylguaiacol			0.22						0.63								A
Total alcohol				274.87	480.01	536.73	785.51	404.62	312.55	454.12	388.35	453.84	545.98	354.60	472.48	649.99	256.46	476.04	428.35	
Aldehydes																				
ad1	1485	1483	furfural			4.09			2.08			10.37		4.65				8.06		A
ad2	1517	1498	1-decanal			1.17						3.05		1.76						B
ad3	1621	1592	1-tetradecanal	8.61	9.36	0.48		1.23	8.91	1.08					6.20					B
Total aldehyde				8.61	9.36	5.74	0.00	1.23	11.00	1.08	0.00	13.42	0.00	0.00	6.41	6.20	0.00	8.06	0.00	
Ketones																				
ke1	1399	1397	2-nonanone	0.69	1.31	4.04	1.43	0.87	1.39	0.88	0.62	3.24	1.51	0.71	1.43	1.25	0.19	0.15		A
ke2	1610	1595	2-undecanone	0.85	1.95	3.44	2.09	0.99	2.12	1.24	1.16	3.59	1.87	1.44	2.25	2.28				A
ke3	1821	1812	2-tridecanone		0.41	0.84	0.60	0.47	0.66	0.68	0.33	2.00	0.74	0.47	1.08	0.61				A
ke4	1866	1845	6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one			1.19			2.59			4.51	1.36	0.50						B
ke5	2033	2011	2-pentadecanone				0.32	0.28		0.22	0.25		0.43	0.39	0.59	0.43				A
Total ketone				1.54	3.67	9.50	4.44	2.61	6.75	3.02	2.37	13.33	5.91	3.52	5.35	4.57	0.19	0.15	0.00	

Table 2. Continued

Code	RI	K1 ²⁾	Volatile compound ³⁾	Samples ⁴⁾																Id ⁵⁾
				CON	6RS	6RO	6RP	6CS	6CO	6CP	18RS	18RO	18RP	18CS	18CO	18CP	HYJ	JRJ	SKJ	
Miscellaneous																				
ms1	1191	1200	dodecane	0.97	2.05	1.64	1.28	1.19	0.75	1.31	1.77	1.18	1.75	2.35	1.81	3.35		A		
ms2	1197	1189	Limonene (1-methyl-4-(1-methyl-ethenyl)-cyclohexene)						0.67	4.51								A		
ms3	1239	1236	2-pentylfuran			0.72			0.96		1.15			1.48		1.32		A		
ms4	1370	1369	1-ethyl-2,3-dimethylbenzene	0.93	3.78				2.32					2.07				A		
ms5	1377	1326	1-ethyl-3,5-dimethylbenzene	1.62	1.70				0.69									A		
ms6	1505	1512	pentadecane				0.33	0.62		0.36	1.76	1.10	1.10	0.91				A		
ms7	1544	1524	vitispirane(2,10,10-trimethyl-6-methylene-1-oxaspiro[4.5]dec-7-ene)								5.46			5.80				B		
ms8	1676	1686	2,6-dimethyl-2,6-octadiene	0.74	2.06				2.45	3.23				0.75				B		
ms9	1739	1704	(S)-β-bisabolene (1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-cyclohexene)			1.08			1.26		2.69			2.54				B		
ms10	1761	1770	1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene			2.02			1.81		4.21			8.49				B		
ms11	1787	1786	curcumene (1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methylbenzene)						0.37		0.77			1.26				B		
ms12	2069	2070	octanoic acid			1.52			3.83		5.89			5.23				A		
ms13	2214	2203	cadalin (1,6-dimethyl-4-(1-methyl-ethyl)-naphthalene)			0.21			0.19		0.64			0.74				B		
Total miscellaneous				4.26	9.59	7.19	1.61	1.81	12.18	4.78	6.77	21.99	7.36	3.26	27.36	5.42	0.75	1.32	0.00	
Total volatile compound				1,653.62	2,958.15	1,683.06	3,550.97	2,424.93	1,605.00	2,569.47	1,991.99	2,433.91	3,162.41	2,160.27	2,477.93	4,005.45	627.04	675.32	792.63	

¹⁾Average of the mg/L (n=2)

²⁾=(Area of each compound×Amount of internal standard)/Area of internal standard (2-methyl-1-pentano)×Amount of sample/10⁶

³⁾Kovats indices of unknown compound on DB-WAX column

⁴⁾Compounds by order of Kovats indices in a chemical class

⁵⁾See code name in Table 1

⁶⁾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.

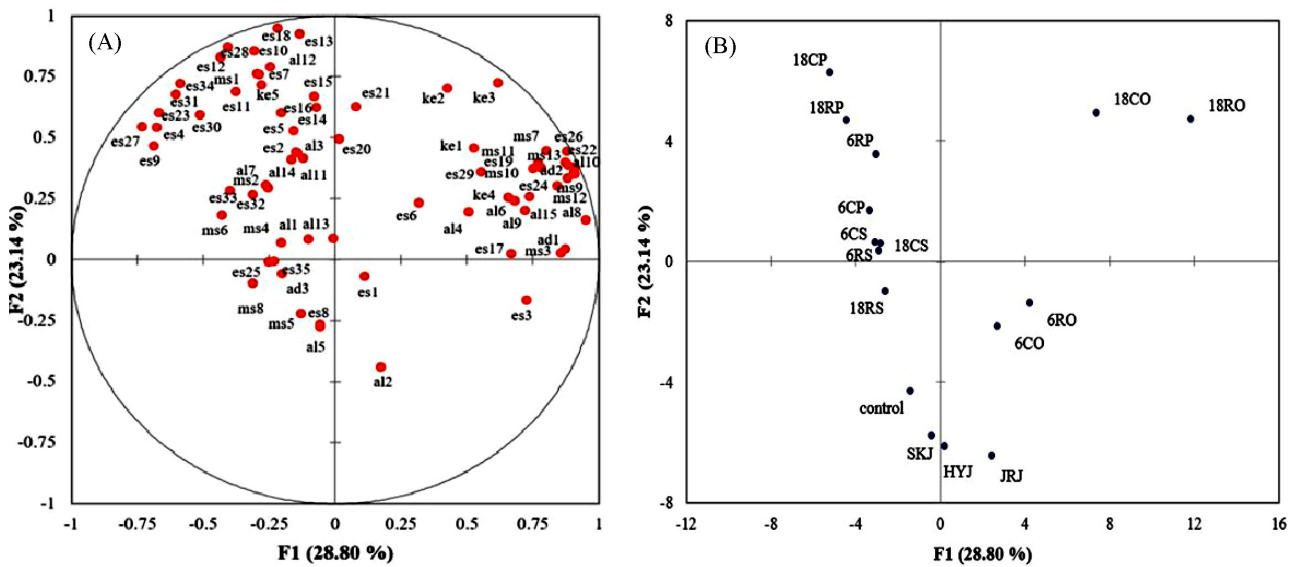


Fig. 1. Principal component analysis loadings for 71 volatile compounds (A) and scores for the 16 distilled *soju* samples (B). The samples and volatile compound codes are defined in Tables 2.

향을 내며(Hong 등, 1999), phenethyl alcohol은 장미향과 벌꿀향을 내어 주류에 긍정적인 향미를 부여한다. 이밖에 검출된 미량 성분으로 장미향을 내는 citronellol이 있었으며, 이는 시판 일본 소주에서도 동정되었다(Shin과 Lee, 2015). 오크 숙성 시료의 경우 1-butanol, 1-decanol, 4-ethylguaiaicol 등이 주로 동정되었는데, 이는 위스키, 브랜드 등 오크에서 숙성되는 주류에서 다수 동정된 성분(Camara 등, 2007; Zhao 등, 2008)으로 오크 숙성 과정에서 증가하는 것으로 여겨진다. 옹기 숙성 시료의 경우 숙성된 와인에서 흙향을 내는 것으로 알려진 1,3,3-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol (fenchol)이 동정되었다(Angela 등, 2017).

기타 휘발 성분 분석

알데하이드와 케톤류 및 기타 향기성분은 모두 주로 오크 숙성 시료에서 주로 검출되었으며 그 함량도 스테인리스 스틸이나 옹기 숙성 시료에 비해 2배 이상의 함량을 나타냈다. Kang 등(2017)의 연구에서도 전통 쌀 증류식 소주의 1년간 오크통 숙성을 통해 다양한 향기성분이 증가하는 것으로 보고되었다. 오크 숙성 시료에서의 경우 구운향, 탄향을 내는 4-ethylguaiaicol (Rafael 등, 2004), 과일향, 버터향을 내는 2-pentyl-furan, 치즈향, 산패취를 내는 octanoic acid 등이 동정되었다. 이 밖에 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene, 1-ethyl2,3-dimethylbenzene 등 방향족 탄화수소 또한 검출되었다. 탄화수소의 경우 일반적으로 석유향, 플라스틱향과 같은 불쾌한 향기특성을 가진 것으로 보고된 바 있다(Gayle 과 Yoji, 2004). 그러나 alkane류와 같이 직쇄상의 탄화수소로 탄소수가 많은 화합물들은 threshold value가 높아 직접적으로 술의 향미에 영향을 주지 못한다고 알려져 있다(Shin과 Lee, 2015).

증류식 소주 16종의 주성분 분석

숙성 용기 및 기간에 의한 증류식 소주 시료 간의 휘발성 향기성분의 차이와 변화를 파악하기 위해 주성분 분석(PCA, Principal Component Analysis)을 실시하였다. 분석 시 시료 16종에서 동정된 성분 중 미확인 물질 14종을 제외한 71개의 성분을 이용하였으며, 분석결과는 Fig. 1과 같다. F1 (주성분1)과 F2 (주성분2)는

전체 데이터 변동의 각각 28.80%와 23.14%를 설명하는 것으로 나타났다. 향기성분의 분포를 살펴보면(Fig. 1A), F1 상에서 양의 값 쪽으로 1-decanol (al10), 4-ethylguaiaicol (al15) 등의 알코올, furfural (ad1), 1-decanal (ad2) 등의 알데하이드, 2-nonanone (ke1), 2-undecanone (ke2) 등의 케톤 및 2-pentylfuran (ms3)과 같은 향기성분들이 분포하였으며, 이는 오크 숙성 시료에서 높은 함량을 나타냈다. 이와 같은 물질들은 오크 숙성을 하는 위스키, 브랜드 등에서도 발견되는 것으로(Vivian 등, 2003; Zhao 등, 2008), 오크 숙성을 한 술의 향기 지표 성분일 것으로 사료된다. F1 상에서 음의 값 쪽으로 ethyl tetradecanoate (es31), ethyl hexadecanoate (es34) 등의 고급 에스테르류가 분포하였으며, 이는 옹기 숙성 시료에서 높은 함량을 나타냈다. 이 물질들은 옹기 숙성을 하는 중국 청주(Luo 등, 2008)와 마오타이, 우량예(Kim 등, 2009) 등에서도 보고된바 있다.

시료 분포(Fig. 1B)를 살펴보면, F1은 숙성용기에 따른 차이를 나타내었다. F1 양의 값으로 오크 숙성 시료가(6CO, 6RO, 18CO, 18RO) 분포하였으며, 음의 값 쪽으로 옹기와 스테인리스 스틸 숙성 시료가 분포하였다(18CP, 18RP, 6RP, 6CP, 6CS, 6RS, 18RS, 18CS). 시판 증류식 소주(SKJ, HYJ, JRJ)의 경우 큰 차이를 나타내지 않고 F1의 중앙에 분포하였고 CON 시료와 근접하게 자리 잡았다. F2 상으로는 숙성기간에 따른 차이를 나타내어 F2상의 양의 방향으로 18개월 숙성시료가 나타났고 CON 시료는 F2 음의 방향으로 나타났다. 스테인리스 스틸 숙성 시료의 경우 숙성기간에 따른 차이가 크게 나타나지 않았으나, 오크나 옹기 숙성 시료의 경우 숙성기간 증가에 따라 F2의 양의 방향으로 뚜렷한 변화를 나타내었다.

요 약

숙성기간 및 저장용기에 따른 쌀 원료 증류식 소주의 향기성분의 변화를 파악하기위해, 스테인리스, 오크, 옹기로 각각 숙성용기를 달리하여 18개월간 향은 및 실온조건에서 숙성한 시료를 분석하였다. GC-MS를 이용한 휘발성 향기성분 분석 결과 에스터(ester) 35종, 알코올(alcohol) 15종, 케톤(ketone) 5종, 알데하이

드(aldehyde) 3종, 기타(miscellaneous) 13종, 미확인물질(unknown) 14종으로 총 85종의 휘발성 향기성분이 검출되었다. 에스터와 알코올이 주요 성분으로 분석되었으며, ethyl octanoate, ethyl decanoate, ethyl dodecanoate, isoamyl acetate, phenethyl acetate, ethyl hexanoate, isoamyl alcohol, phenethyl alcohol이 주요 향기 성분으로 나타났다. 그 외 오크 숙성 시료에서 4-ethylguaiacol, furfural, 1-decanal, 2-pentylfuran의 성분도 검출되었다. 주성분 분석 결과, 숙성 용기에 따라 PC1상에서 향기패턴의 큰 차이를 보였고, 숙성기간에 따라 오크와 옹기숙성 시료에서 향기성분이 증폭되는 것으로 나타났다. 스테인리스 스틸 숙성 시료의 경우 증류 직후와 비교해 향기성분의 변화가 가장 적게 나타났다. 향후 오크와 옹기 숙성재를 다양화하여 향기성분의 변화를 파악하는 연구와 이를 실제 감각평가나 소비자 조사와 연계하여 고급 숙성 증류식 소주 개발을 위한 후속 연구가 필요하리라 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 농림축산식품부 고부가식품개발사업(312011-5)과 과학기술정보통신부 재원으로 한국연구재단 - 전통문화융합연구사업(No. 2019004218)의 지원을 받아 수행된 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

References

- Andre RA, Leandro MS, Aline MB. Formation of volatile and maturation-related congeners during the aging of sugarcane spirit in oak barrels. *J. Inst. Brew.* 120: 529-536 (2014)
- Angela LP, Rahil G, Philippe D, Andrea B. Unexpected impact of 2-methylisoborneol as off-odour substance in aged wines. *Food Chem.* 220: 498-504 (2017)
- Bae SM. Distilled soju production technology. Wogok Pub. Co., Seoul, Korea. pp.14-16, 166-306 (2001)
- Camara JS, Marques JC, Perestrelo RM, Rodrigues F, Oliveira L, Andrade P, Caldeira M. Comparative study of the whisky aroma profile based on headspace solid phase microextraction using different fibre coatings. *J. Chroma A.* 1150: 198-207 (2007)
- Ebeler SE. Analytical chemistry: Unlocking the secrets of wine flavor. *Food Rev. Inter.* 17: 45-64 (2001)
- Gayle AB, Yoji H. Screening method for petroleum-derived aromatic hydrocarbons in wine. *Aus J. Grape. Wine Res.* 10: 17-25 (2004)
- Giuliano D, Solange IM, Jose MO, Jose AT. Characterization of volatile compounds in an alcoholic beverage produced by whey fermentation. *Food chem.* 112: 929-935 (2009)
- Gonzalez-Robles IW, Cook DJ. The impact of maturation on concentration of key odour active compounds which determine the aroma of tequila. *J. Inst. Brew.* 112: 369-280 (2016)
- Hong Y, Park SK, Choi EH. Flavor characteristics of Korean traditional distilled liquors produced by co-culture *Saccharomyces* and *Hansenula*. *Korean J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 27: 236-245 (1999)
- Kang SH, Kim JH, Lee AR, Kim AR, Kim TW. Physicochemical properties of rice-distilled spirits matured in oak and stainless steel containers. *Korean J. Food Sci. Technol.* 49: 369-376 (2017)
- Kim TW. A suggestion for industrialization of maturing distilled spirits. *Korea Soc. Food Sci. Nutr.* 20: 26-29 (2015)
- Kim HR, Jo SJ, Lee SJ, Ahn BH. Physicochemical and sensory characterization of a Korean traditional rice wine prepared from different ingredients. *Korean J. Food Sci. Technol.* 40: 551-557 (2008)
- Kim JS, Kam SF, Chung HY. Comparison of the volatile components in two Chinese wines, Moutai and Wuliangye. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 52: 275-282 (2009)
- Kim JH, Lee DH, Lee SH, Choi SY, Lee JS. Effect of *Ganoderma lucidum* on the quality and functionality of Korean traditional rice wine, *Yakju*. *J. Biosci. Bioeng.* 97: 24-28 (2004)
- Kovats ES. Gas chromatographic characterization of organic substances in the retention index system. *Adv. Chromatogr.* 1: 229-247 (1965)
- 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)
- Lee SM, Han HY, Lee SJ. Volatile compounds in takju (rice wine) using different types of fermentation starters. *Food Eng. Prog.* 18: 348-354 (2014b)
- Lee DH, Lee YS, Cho CH, Park IT, 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: 24-32 (2014c)
- Lee DS, Park HS, Kim K, Lee TS, Noh BS. Determination and multivariate analysis of flavour components in the Korean folk soju using GC-MS. *Korean J. Food Sci. Technol.* 26: 750-758 (1994)
- 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 (2014a)
- Luo F, Fan W, Xu Y. Characterization of volatile and semi-volatile compounds in Chinese rice wines by headspace solid phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Inst. Brew.* 114: 172-179 (2008)
- Madreza RR, Gomis DB, Alonso JJM. Influence of distillation system, oak wood type, and aging time on volatile compounds of cider brandy. *J. Agric. Food Chem.* 51: 5709-5714 (2003)
- Magdalena S, Paulina W, Tomasz D, Waldemar W, Jacek N. Authenticity assessment of the BOnisiówka[^] Nalewka liqueurs using two-dimensional gas chromatography and sensory evaluation. *Food Anal. Methods.* 10: 1709-1720 (2017)
- Nunokawa Y. Composition of *Sake*. *J. Soc. Brew. Japan* 62: 854-860 (1967)
- Park CM. Optimization of alcohol fermentation and aging conditions for a development of a distilled alcoholic beverage using barley grains. MS Thesis. Kyungpook National Univ. Daegu, Korea (2007)
- Rafael AP, Juan CM, Manuel M, Juan JM. Effect of *Schizosaccharomyces pombe* on aromatic compounds in dry sherry wines containing high levels of gluconic acid. *J. Agric. Food Chem.* 52: 45294534 (2004)
- Shin KJ, and Lee SJ. Volatile component analysis of commercial Japanese distilled liquors (*Shochu*) by headspace solid-phase microextraction. *Korean J. Food Sci. Technol.* 47: 567-573 (2015)
- Vivian AW, Christian EB, Roger BB. Study of aged cognac using solid-phase microextraction and partial least-squares regression. *J. Agric. Food Chem.* 51: 7738-7742 (2003)
- Wenlai F, Michael CQ. Headspace Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography-Olfactometry Dilution Analysis of Young and Aged Chinese "Yanghe Daqu" Liquors. *J. Agric. Food Chem.* 53: 7931-7938 (2005)
- William NS. Volatile components of oak and cherry wood chips used in aging of beer, wine, and sprits. *Aust. J. Grape Wine R.* 4: 37-40 (2016)
- Woorisool treasure house. Foundation of Agricultural Technology Commercialization and Transfer. Suwon, Kyeonggi, Korea. pp. 230-256 (2001)
- Zhao YP, Wang L, Li GM, Pei GR, Liu QS. Comparison of Volatile compounds in two brandies using HS-SPME coupled with GC-O, GC-MS and sensory evaluation. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 32: 9-20 (2010)
- Zhao Y, Xu Y, Li J, Fan W, Jiang W. Profile of volatile compounds in 11 brandies by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Food Sci.* 74: 90-99 (2008)