Food Eng. Prog.
Vol. 18, No. 4. pp. 348~354 (2014.11)
DOI http://dx.doi.org/10.13050/foodengprog.2014.18.4.348
ISSN 1226-4768 (print), ISSN 2288-1247 (online)

산업식품공학
Food Engineering Progress

발효제를 달리하여 제조한 탁주의 휘발성 향기성분 분석

이설미 · 한혜영 · 이승주*
세종대학교 조리외식경영학과

Volatile Compounds in *Takju* (Rice Wine) using Different Types of Fermentation Starters

Sul-mee Lee, Hye-Young Han, and Seung-Joo Lee*
Department of Culinary and Food Service Management, Sejong University

Abstract

In this study, four types of *Takju* (rice wine) were developed using different fermentation starters; two traditional nuruk (SS and SJ), one ipguk (JE), and one crude amylolytic enzyme (HK), respectively. Sample rice wines were analyzed for ethanol, titratable acidity, pH, soluable solids, and Hunter colorimeter values. The *Takju* made with HK showed the highest ethanol level, while the titratable acidity of *Takju* made with JE was twice that of the other samples. The volatile compounds in the four types of *Takju* were isolated by headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A total of 49 volatile components were identified, including 27 esters, 3 acids, 10 alcohols, and 9 miscellaneous compounds. Ethyl esters and alcohols such as ethyl hexanoate, ethyl octanoate, ethyl decanoate, 2-methyl-1-pentanol, 1-pentanol, isoamyl alcohol, and 2-phenyl ethanol were the largest groups among the quantified volatiles. Although the numbers of detected volatile compounds were similar in the four types of *Takju*, the amount of quantified volatiles showed a great difference among samples.

Key words: nuruk, ipguk, crude amylolytic enzyme, volatiles, fermentation

서 론

우리나라 전통주인 탁주는 다양한 전분질 원료인 쌀, 밀가루, 보리, 고구마 등을 사용하고, 자연 상태의 곰팡이, 효모 및 세균을 이용하여 제조한 누룩을 발효제로 사용하여 제조한 병행복발효 방식으로 양조되어왔다(Kim et al., 2009). 탁주의 경우 발효 후 바로 걸러내어 원료나 발효제의 종류에 따라 특유의 맛과 향기가 생성되며 생효모가 함유되어 다른 주류보다 영양학적으로 우수하다고 알려져 있다(Lee & Choi, 1998).

우리술 발효에 사용되는 누룩은 우리나라의 전통 양조주에서 당화제와 발효제의 역할을 겸비한 미생물 재제로서 양조에 필수적인 원료이다(Kim et al., 2009). 현재 시판되고 있는 국내 발효제의 종류는 우리나라 고유의 전통적인 누룩(재래누룩), 일본 강점기때부터 점진적으로 사용되어온 일본식 입국, 1960년 이후부터 개발 보급되었던 조효소제(개량누룩) 및 정제효소제 등이 있다(Lee et al., 2011).

누룩은 한자로 '곡자(麴子)' 또는 '국(麴)' 이라고도 표기한다(Kim et al., 1996). 곡자는 각종 전분분해효소가 풍부하여 효율적인 당화를 유도하는 효소제로서의 역할을 수행하고, 자연발효 상태에서 제조하기 때문에 곰팡이, 효모, 세균류 등의 다양한 종류의 양조 미생물이 서식한다. 국(麴)은 살균한 배지에 특정한 곰팡이 균을 인공적으로 접종하여 필요로 하는 미생물만을 집중적으로 배양, 육성한 것으로 일본의 양조방식에서 유래한 '입국(粒麴)' 이나 '개량누룩'을 말한다(Kim et al., 1996). 조효소제는 원료를 살균한 후 당화효소 생성균을 인위적으로 배양하여 당화력을 높인 것으로 전통누룩의 복잡한 맛과 당화력을 동시에 추구한 것을 말하고, 정제효소는 고체 및 액체배지에 당화효소 생성균을 배양시킨 다음 효소를 분리, 정제한 것을 말한다(Kim et al., 2012).

이러한 발효제의 종류에 따라 생육 미생물이나 미생물이 생산하는 효소활성, 알코올 발효력, 유기산 생산력 등이 상이하여 탁주의 휘발성 향미성분, 맛, 색상 등의 품질특성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되었다(So et al., 1999). 그러나 일본 강점기를 거치면서 우리 전통 누룩의 사용은 점

*Corresponding author: Seung-Joo Lee, Department of Culinary and Food Service Management, Sejong University, Seoul 143-747, Korea
Tel: +82-10-4039-6026; Fax: +82-2-3408-4313
E-mail: sejlee@sejong.ac.kr
Received August 6, 2014; revised September 17, 2014; accepted September 23, 2014

점 줄어들고 있고 일본식 입국이 널리 사용되고 있으며 배양균은 거의 백국(白麴, *Aspergillus luchuensis)*을 이용하고 있다(Park et al., 2012). 이러한 백국균을 이용한 입국은 발효기간을 단축하고 연중제조가 가능하며 산 생산력이 강하며 잡균의 오염을 방지하는 장점이 있다. 그러나 술의 풍미가 단순하고 아미노산의 함량이 낮으며 유기산의 신맛이 지나치게 강하여 조화로운 향미가 부족한 단점이 알려져 있다(Lee & Choi, 2005; Park et al., 2012). 따라서 좀 더 다양한 향미를 가진 탁주의 생산을 위해서는 발효제의 종류를 다양화하고 이를 활용한 양조 적용 연구가 필요하리라 여겨진다.

탁주 뿐 아니라 주류의 품질에서 향기는 매우 중요한 요소이나 대부분 보고된 연구에서는 아미노산, 유리당, 유기산에 관련된 분석이 주류를 이룬다(Kim et al., 2009; Kim et al., 2011). 탁주의 휘발성 향기성분에 관련된 연구로는 *Aspergillus kawachii* 누룩, *Aspergillus oryzae* 누룩으로 담금한 탁주 술덧의 발효 과정 중 휘발성 향기성분(Lee & Han, 2001; Lee & Choi, 2005), 효모종류, 원료, 쌀의 품종을 달리한 탁주 술덧의 향기성분 분석에 관한 연구(Lee et al., 2007; Kim et al., 2011; Lee et al., 2012) 등 특정 곰팡이 균을 접종한 누룩이나 전분질 원료를 달리하여 담금한 탁주의 향기성분 연구만 있을 뿐 발효제 종류 자체를 달리하여 담금한 탁주의 휘발성 향기성분에 관한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 현재 시판되고, 국내 탁주 제조에 널리 사용되는 전통누룩 2 종, 입국 1 종, 조효소제 1 종을 선정하여 탁주를 제조한 후 발효제의 종류에 따른 향기성분을 분석하여 발효제에 따른 향기성분 차이를 파악하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 실험에 사용한 발효제 4 종으로는 전통방식으로 제조하여 시중에 판매되고 있는 전통누룩 2 종류 (SS, SJ; saccharification power(이하 sp) 300)는 상주곡자(Sangju-si, Gyeongsangbuk-do, Korea)와 산성누룩(Kumjung-gu, Busan, Korea)에서 각각 구입하였다. 조효소제(개량누룩)은 한국효소주식회사(Korea Enzyme Co., Ltd., Hwaseong, Korea)에서 생산되는 조효소제(HK; sp 1800)를 구입하였고, 입국(JE; sp 60, 백국균)은 조은곡식(Hwasung-si, Gyunggi-do, Korea)에서 구입하였다. 본 연구에 사용된 발효제의 생산지역 및 재료 관련 정보는 Table 1과 같다. 원료미는 2013 년 8 월 도정된 경기도 이천쌀을 사용하였으며, 물은 생수(Jeju-si, Jeju-do, Korea)를 구입하여 사용하였다. 효모는 시판 효모(La Parisienne, *Saccharomyces cerevisiae,* DB ingredients, UK)를 사용하였다. 휘발성 향기성분의 정량분석을 위한 내부표준물질로 2-methyl-1-pentanol(Sigma Co., St. Louis, MO, USA)을 사용하였다.

탁주 제조

1 단 담금에서는 멥쌀 400 g씩을 세척하여 8시간 물에 침지하고 물을 뺀 다음 찜솥에 넣고 100°C에서 40분간 가압 살균하고 20분간 뜸을 들인 후 고두밥을 만들었다. 고두밥을 30°C로 방냉 시킨 후 가열 살균 시킨 10 L의 유리병에 고두밥(400 g), 생수(0.8 L), 각각 전통누룩(120 g), 효모(1.44 g)를 가하여 잘 혼합하였다. 입국은 멥쌀 400 g 대신 입국 400 g을 사용하였으며, 조효소제의 경우 당화력 차이를 고려하여 고두밥(400 g)에 20 g을 첨가하였다. 효모는 모든 시료 군에 동일하게 첨가하였다. 각각 제조한 술덧은 25°C에서 2일간 발효시켰다. 2 단 담금으로는 멥쌀 800 g씩을 각각 8시간 물에 침지한 후 물을 뺀 다음 찜솥에 넣고 100°C에서 40분간 가압 살균한 후 방냉시켜 생수(1.6 L)와 함께 발효제를 달리하여 발효시킨 술덧에 첨가하였다. 잘 혼합된 발효주는 25°C의 항온기에서 6일간 발효시킨 후 술지게미를 제거한 후 -20°C의 냉동고에 보관하면서 사용하였다(Kim et al., 2009).

일반성분 분석

알코올 함량은 시료 100 mL을 증류한 다음 주정계를 이용하여 측정한 후 Gay Luccac Table을 이용하여 15°C로 보정하였다(Park et al., 2012). 고형분 함량은 hand refractometer (ATAGO pocket PAL-1, Tokyo, Japan)로 측정하여 °Bx로 표시하였고, pH는 시료 10 mL과 증류수 90 mL를 혼합한 뒤 pH meter(Model PB-10, Satorius AG, Germany)을 이용하여 측정하였으며, 총산은 시료 10 mL에 증류수 90 mL을 가하여 혼합한 뒤 0.1N NaOH용액을 pH 8.3이 될 때까지 중화 적정하여 소비된 양으로부터 succinic acid로 산출하였다. 탁주의 색도는 색차계(Chromameter, CR-300, Minolta Co. Ltd., Osaka, Japan)를 이용해 3 번씩 측정하여 Hunter scale에 의해 L(명도), a(적색도), b(황색도)값으로 나타내었다.

Table 1. Raw materials, production areas and process methods of the four commercial fermentation starter.

Code	Raw material	Production area	Process method
SJ	Wheat	Gyeongsangbuk-do, Sangju-si	Traditional (natural microflora)
SS	Wheat	Busan-si, Geumjung-gu	Traditional (natural microflora)
HK	Wheat bran	Gyeonggi-do, Hwasung-si	Improved (crude amylolytic enzyme)
JE	Rice	Gyeonggi-do, Hwasung-si	Improved (*Aspergillus luchuensis also known as A. kawachii)*

모든 실험은 3 회 반복 실시하여 평균값으로 나타내었다.

Headspace Solid-Phase Microextraction(HS-SPME)을 이용한 휘발성분 정성 및 정량분석

각각 다른 발효제 4 종으로 담금한 탁주의 휘발성 향기성분 분석은 Headspace SPME(solid phase micro extraction)방법을 실시하였다. 시료 5 mL을 취하여 20 mL의 headspace glass vial(Supelco, Bellafonte, PA, USA)에 NaCl 1 g, internal standard 용액 (2-methyl-1-pentanol, 10 μg/mL DW solution) 0.5 mL을 넣고 silicon/teflon septum(Supelco, Bellafonte, PA, USA)으로 입구를 밀봉하였다. Vial은 가열 온도(40°C)에서 30분 동안 magnetic bar를 이용하여 교반하면서 평형상태를 만든 후 유리병에 SPME fiber needle을 넣고 30분 동안 휘발성 성분을 흡착시키고, 220°C의 GC-MS injection port에서 5분간 탈착하여 분석하였다. 탁주의 향기성분 회수를 위해 적합한 SPME fiber(Supelco, Bellafonte, PA, USA)로는 divinylbenzene/carboxen/PDMS(50/30 μm)를 선정하여 분석을 실시하였다(Kim et al., 2009).

HS-SPME에 의해 흡착된 각각의 향기성분은 GC/MS(Agilent 6890 gas chromatography/5973 mass selective detector, Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)로 분석하였다. 실험에 사용한 column은 DA-Stabilwax(30 m×0.25 mm×0.25 mm film thickness, Restek, PA, USA)를 사용하였다. 이동상 기체는 helium으로 유속은 1.0 mL/min을 유지하였다. 오븐 온도는 40°C에서 5분간 유지한 후, 185°C까지 5°C/min의 속도로 상승시킨 후 20분간 유지하였다. 주입구 온도는 220°C였고 splitless mode에서 휘발성분을 흡착한 fiber를 1분간 injection하여 분석하였다. MS의 분석조건으로 MS ionization voltage는 70 eV, source temperature는 200°C, interface temperature는 280°C, mass spectrum scan range는 40~350 m/z 로 하였다.

GC-MS에 의해 분리된 각각의 peak 성분의 mass spectra와 Wiley 275 mass spectral database(Hewlett-packard, Palo Alto, CA)의 mass spectra를 비교하고, C8-C24의 알칸(Aldrich, Milwaukee, MN, USA)을 사용하여 각각 peak의 linear retention index를 구하여(Kovats, 1965) 이를 문헌 데이타와 비교를 통해 두 개의 조건에 모두 맞는 경우 동정된 것으로 하였다. 휘발성 향기성분의 정량은 내부표준물질(2-methyl-1-pentanol)의 peak area와 동정된 휘발성 향기성분의 peak area의 ratio로 나타내어 양을 비교하였다.

통계처리

탁주에 대한 일반성분 분석 결과는 SPSS(Statistics Package for the Social Science, Ver. 17.0 for Window) program을 이용하여 통계 처리하여 분석하였다. 분석결과는 평균과 표준편차로 표시하였으며, 분산분석을 실시하고 다중 범위 검정(Duncan's multiple range test)을 이용하여 시료간의 유의성 검사를 실행하였다.

결과 및 고찰

발효제를 달리하여 제조한 탁주의 이화학적 특성

발효제를 달리하여 담금한 탁주의 최종 알코올 농도는 11.87%-15.66%로 발효제에 따른 차이를 보였다. 조효소제(HK)로 담금한 탁주의 알코올 함량이 15.66%로 가장 높게 나타났고 다음으로 입국(JE)으로 담금한 탁주는 14.96%, 전통누룩으로 담금한 SS와 SJ 시료의 경우 각각 12.56%와 11.87%로 가장 낮은 알코올 수준을 나타내었다. 이는 조효소제의 높은 당화력으로 인해 전분의 당화가 다른 시료에 비해 많이 진행되어 알코올 함량이 높아진 것으로 여겨진다. 담금한 탁주의 pH는 발효과정에서 생성되는 다양한 유기산의 종류와 농도 등에 영향을 받기 때문에 발효진행 상황을 예측할 수 있는 중요한 지표이다. 전통누룩으로 담금한 탁주의 경우 pH는 4.32-4.43으로 가장 높게 나타났고, 입국(JE)으로 담금한 탁주의 경우 3.82로 가장 낮게 나타났다. 일반적으로 입국은 구연산과 내산성 당화효소를 생산하기 때문에 술덧의 pH를 산성으로 유지하게 하는 것으로 알려져 있다(Park et al., 2012). 총산 함량은 입국으로 담금한 탁주가 0.68%로 가장 높게 나타났으며, 조효소제(HK)로 담금한 탁주가 가장 낮은 0.24%로 나타났고 전통누룩의 담금한 SS와 SJ 시료의 경우 유사하게 0.28-0.29% 수준으로 나타났다. 산도는 발효주의 풍미와 보존성에 영

Table 2. Physico-chemical properties of fermented *Takju* (rice wine) prepared with different fermentation starters.

Sample[1)]	Alcohol (% v/v)	pH	Total acid (% v/v)	Soluble solids (°Bx)	Color value		
					L	a	b
SS	12.56±0.02[b2,3)]	4.43±0.01[d]	0.28±0.01[b]	14.6±0.20[b]	40.50±1.05[b]	-0.21±0.07[b]	3.76±0.01[c]
SJ	11.87±0.25[a]	4.32±0.01[c]	0.29±0.01[b]	13.1±0.21[ab]	42.27±0.01[c]	-0.05±0.00[d]	4.36±0.15[d]
JE	14.96±0.05[c]	3.82±0.01[a]	0.68±0.01[c]	16.3±0.43[c]	39.15±0.02[ab]	-0.42±0.02[a]	2.72±0.10[b]
HK	15.66±0.02[d]	4.20±0.02[d]	0.24±0.01[a]	13.2±0.32[a]	39.15±0.02[a]	-0.12±0.01[c]	1.85±0.01[a]
F-value	612.449****	1585.750****	2508.667****	23.000****	19.882****	56.604****	445.230****

[1)]See Table 1.
[2)]Each value is mean±S.D. ***$p < 0.001$, ****$p < 0.0001$
[3)]Means within a column not sharing a superscript letter are significantly different ($p < 0.05$, Duncan"s multiple range test).

향을 주며, 산패현상을 조기에 판단하는 자료로 이용된다(Song & Park, 2003). 본 연구에서는 입국을 사용하여 담금한 탁주가 전통누룩이나 조효소제를 사용한 경우에 비해 높은 산도를 나타내어 기존 연구결과와 동일하게 나타났다(Song & Park, 2003; Kim et al., 2011). 고형분 함량은 입국(JE)으로 담금한 탁주가 16°Bx로 가장 높게 나타났으며, 전통누룩(SS, SJ)과 조효소제(HK)로 담금한 탁주의 경우 13-14°Bx 수준으로 나타났다. 담금한 탁주의 색도를 살펴보면, 명도를 나타내는 L값은 전통누룩으로 담근 탁주가 입국과 조효소제로 담근 탁주에 비해 높게 나타났고, 특히 황색도를 나타내는 b값은 전통누룩을 사용한 SJ와 SS 시료가 높게 나타났고 다음으로 입국(JE), 조효소제(HK) 순으로 나타나 발효제 종류에 따른 시료의 색상에 차이를 나타내는 것으로 나타났다. 발효주에서 색도의 차이는 발효제, 전분원료 및 다양한 미생물의 효소작용이 복합적으로 작용하는 것으로 알려져 있다(Kim et al., 2009).

발효제를 달리한 탁주의 휘발성 향기성분

HS-SPME법을 사용하여 발효제를 달리하여 담금한 탁주의 휘발성 향기성분 분석 결과는 Table 3과 같다. 탁주 4종에서 동정된 휘발성 성분은 총 49종으로 ester류 27종, alcohol류 10종, acid류 3종, miscellaneous 9종이 동정되었다. 휘발성 향기성분의 면적비율(peak area%)은 ester류 46.85%, alcohol류 49.05%, acid류 0.62%, miscellaneous 3.48%로 alcohol류가 가장 높게 나타났다. 동정된 휘발성 성분 중에서 ester류 19종, alcohol류 6종, acid류 1종, 기타 3종 총 29종의 휘발성 성분이 4종의 모든 시험구에서 동정되었다.

가장 많은 종류의 향기성분이 동정된 ester류는 일반적으로 식품에서 양적인 면에서는 함유량이 적으나 방향(芳香)을 가지므로 미량 향기성분으로도 중요시되며 주류에서 alcohol류와 aldehyde류 보다 기여도가 큰 것으로 알려져 있다(Kim et al., 2012). 본 연구에서는 입국으로 담금한 탁주 JE 시료가 총 ester류의 함량이 1291.77 mg/L로 가장 수준을 나타냈으며, 전통누룩으로 제조한 SS 시료는 120.61 mg/L, 조효소제로 제조한 HK 시료는 116.25 mg/L, 전통누룩으로 제조한 SJ 시료가 70.16 mg/L 순으로 나타났다. ethyl ester류 화합물은 유리 지방산과 ethanol의 ester화로 인해 생

Table 3. Volatile compounds (mg/L)[1] in fermented liquors (n=2).

Code	KI[2]	Volatile compound[3]	Sample[4]				Id[5]
			SS	SJ	HK	JE	
Ester							
es1	<800	ethyl acetate	2.14	0.03	0.62	1.05	A
es2	1076	ethyl butyrate	0.23	0.08	0.25	1.94	A
es3	1179	ethyl pentanoate	0.09	0.25	0.03	1.78	B
es4	1253	Isoamyl formate	40.78	-	-	-	B
es5	1282	ethyl hexanoat	0.34	5.64	3.85	45.34	A
es6	1373	ethyl heptanoate	0.24	0.6	-	4.5	A
es7	1464	ethyl octanoate	14.94	16.7	31.59	380.59	B
es8	1482	Isopentyl hexanoate	0.17	0.24	0.17	3.72	B
es9	1561	ethyl nonanoate	0.42	1.28	0.23	37.8	A
es10	1569	butyl octanoate	0.09	-	0.26	4.53	A
es11	1569	ethyl 2-octenoate	-	0.3	-	1.02	A
es12	1594	ethyl 4-decenoate	0.22	0.55	-	-	B
es13	1644	ethyl decanoate	13.9	19.97	30.24	303.42	A
es14	1660	3-methylbutyl octanoate	0.29	0.53	0.79	11.63	B
es15	1678	diethyl butanedioate	0.12	0.33	0.31	6.58	B
es16	1727	ethyl benzeneacetate	0.72	0.79	-	-	B
es17	1743	Isobutyl decanoate	0.15	0.07	0.14	0.92	A
es18	1772	methyl 2-hydroxy-benzoate	0.35	0.27	0.29	4.08	B
es19	1786	ethyl 4-hydroxybutanoate	0.95	0.62	0.51	20.09	B
es20	1800	2-phenylethyl acetate	26.92	0.59	8.54	46.41	A
es21	1821	ethyl dodecanoate	3.29	3.99	7.64	87.48	A
es22	1835	Isoamyl decanoate	0.21	0.13	0.29	2.16	A
es23	1987	ethyl tetradecanoate	2.29	1.77	8.64	90.09	A
es24	2213	ethyl hexadecanoate	8.4	3.93	19.26	206.79	A
es25	2254	ethyl 9-hexadecenoate	-	-	1.18	2.88	A
es26	>2300	ethyl 9-octadecenoate	1.11	0.06	0.35	8.9	B
es27	>2300	ethyl linoleate	0.97	0.23	1.09	14.12	B
		Total ester	119.33	70.16	116.27	1287.82	

Table 3. Volatile compounds (mg/L)[1] in fermented liquors (n=2) (Continued).

Code	KI[2]	Volatile compound[3]	Sample[4]				Id[5]
			SS	SJ	HK	JE	
	Alcohol						
al1	1024	1-propanol	0.16	0.04	0.90	7.37	A
al3	1097	2-methyl-1-propanol	1.63	0.20	1.98	45.46	A
al4	1194	1-butanol	4.27	0.07	0.35	9.36	A
al2	1215	Isoamyl alcohol (3-methyl-1-butanol)	5.13	2.17	41.80	23.55	A
al5	1274	1-pentanol	22.02	40.20	-	559.13	A
al6	1388	1-hexanol	0.28	0.69	-	-	A
al7	1411	3-ethoxy-1-propanol	0.14	0.13	0.73	6.00	A
al8	1585	2,3-butanediol	0.11	-	2.80	10.25	A
al9	1710	3-(methylthio)-1-propanol	0.42	0.16	0.27	-	B
al10	1881	2-phenyl ethanol	92.33	44.80	57.93	685.71	A
		Total alcohol	126.49	88.46	106.76	1346.83	
	Acid						
ac1	1478	acetic acid	0.21	-	5.42	13.52	A
ac2	2000	octanoic acid	0.24	0.23	0.40	0.45	A
ac3	2100	nonanoic acid	0.29	0.13	0.05	-	A
		Total acid	0.74	0.35	5.87	13.97	
	miscellaneous						
mc1	<800	acetal	-	1.77	-	54.37	B
mc2	1083	2-fluoropropene	0.03	0.06	1.19	34.51	B
mc3	1141	1-(1-ethoxyethoxy)-pentane	0.03	-	0.04	1.60	A
mc4	1388	methyl cyclopentane	0.19	-	0.08	-	B
mc5	1455	1,3-bis(1,1-dimethylethyl)-benzene	0.14	0.12	0.10	3.39	B
mc6	1477	1,2-dimethyl-hydrazine	0.09	0.09	0.08	-	B
mc7	1968	dihydro-5-pentyl-2(3H)-furanone	1.25	-	-	9.83	B
mc8	1983	4-pentylbutan-4-olide	0.11	0.19	-	-	B
mc9	2101	2-methoxy-4-vinylphenol	3.36	1.13	0.09	4.72	A
		Total miscellaneous	5.20	3.36	1.58	108.42	

1) Average of the mg/L (n=2)

$$= \frac{\text{Area of each compound x Amount of internal standard}}{\text{Area of internal standard x Amount of sample}/10^6}$$

2) Kovats indices of unknown compounds on DA-WAX column
3) Compounds by order of their 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.

성되는데 본 연구에서도 ethyl ester류 화합물이 주류를 이루었다(Kim et al., 2009). ethyl acetate는 맥주, 민속소주, 일본소주, 청주에서도 확인된 주류의 중요한 성분으로 저급 지방산인 acetic acid와 butyric acid가 발효과정 중 효모와 미생물에 의해 ester화 되어 나타난 것으로 여겨진다. 하지만 주류에서 ethyl acetate의 농도가 높으면 오히려 쓴맛(고미)의 원인이 되는 향미로 알려져 있다(Han et al., 1997). Ethyl hexanoate와 ethyl octanoate도 식품에서 과일향을 내는 주요한 ethyl ester로 과자, 껌, 음료, 주류 등에 다양하게 활용된다(Ju et al., 2009). 2-phenyl-ethyl acetate는 강한 벌꿀 향을 비롯한 장미향을 내는 성분으로 phenyl-ethyl alcohol이 acetic acid로 ester화 되어 생성되며 과실 에센스 제조에 많이 이용되는 향기성분이다(Lee & Han, 2001). Ethyl nonanoate은 Cognac향을 내는 주요 성분의 하나로 알려져 있으며(Lee & Choi, 1998), 맥주에서도 검출되었으며 고량주와 같은 고체 발효방식에서 발효 될 때 미생물이 관여하면서 함량이 높아지는 것으로 보고되어 있다(Han et al., 1997). 본 연구에서는 JE 시료에서의 함량이 가장 높은 함량을 나타내었다. 탁주의 발효기간 별 향기성분 분석(Lee & Choi, 1998), 탁주의 담금 유형별 품질특성(Park et

al., 2012), 탁주의 원재료 별 향기성분 분석(Lee et al., 1996) 등 연구와 비교해 볼 때 ester류의 종류와 함량도 상이하여 발효주의 여러가지 제조 과정의 다양한 요인이 ester류 생성에 영향을 주는 것으로 여겨진다. 본 연구결과는 발효주의 ethyl ester의 종류 및 함량은 발효용 효모와 첨가하는 발효제에 따라 현저히 다르다는 연구보고와 유사한 경향을 나타내었다(Ju et al., 2009).

입국으로 담금한 JE 시료가 alcohol류 성분이 1346.83 mg/L로 가장 높게 나타났고, 다음으로는 SS 시료 126.49 mg/L, 조효소제를 사용한 HK 시료 106.76 mg/L, 전통누룩을 사용한 SJ 시료가 88.46 mg/L 순으로 나타났다. 10 종의 alcohol류 중에서 6 종의 휘발성 성분이 모든 시료에서 동정되었다. 탁주의 향기성분은 원료, 누룩, 주모 및 담금 후 술덧 중에 생육하는 미생물의 발효나 대사 작용으로 생성된다(Lee & Han, 2000). 효모 발효로 인해 당으로부터 생성되는 alcohol은 다른 성분들의 상대적 함량에 비해 높게 나타났다. Isoamyl alcohol은 fusel류 성분 중 아미노산인 leucine으로부터 생성되는 고급 alcohol 성분이다(Kim et al., 2010). 알코올발효 과정에서 부산물로 얻어지는 fusel oil 성분은 발효주 안에 적당량 있으면 방향성과 조화로운 풍미를 내지만 다량 존재하면 후류취와 자극미, 매운맛, 쓴맛을 내어 향미가 나빠지고 숙취의 원인이 되기도 하며, 인체에 유해한 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Kim et al., 2009). 본 연구에서는 HK 시료에서 isoamyl alcohol이 41.80 mg/L로 가장 높은 함량을 나타내었다. phenyl-ethyl alcohol은 장미, 오렌지 꽃과 같은 천연 정유에서 발견되며 장미향과 벌꿀향의 특성을 갖는 성분으로(Lee et al., 2007) HK 시료에서 57.93 mg/L로 가장 높았다. 2,3-butanediol은 맥주, 포도주, 탁주 등의 주류나 빵, 치즈 등의 발효식품에 함유되어 풍미를 부여하는 지방족의 2가 alcohol성분이다(Lee & Han, 2001). 또한 알코올 향을 내는 1-pentanol은 JE 시료에서 다른 시료에 비해 높은 함량을 나타내었다. 본 연구에서는 상기의 일반적인 발효산물의 alcohol류 외에도 감미성 액체로 주류의 향미에 영향을 주는 양파향의 1-propanol, 잔디향의 1-hexanol 등의 다양한 휘발성분이 검출되었다(Han et al., 1997; Kim et al., 2009).

본 연구에서 검출된 휘발성 acids류는 acetic acid, octanoic acid, nonanoic acid 총 3 종이 검출되었다. 세균과 효모의 발효작용으로 생성되며, 자극취를 내는 acetic acid는 대부분의 발효식품에 함유되는 미생물의 산화생성물로 본 연구에서 JE 시료13.52 mg/L, HK 시료 5.42 mg/L, SS 시료 0.21 mg/L로 Lee 등(Lee et al., 1996; Lee & Choi, 1998)의 연구에서 보다 낮은 함량을 나타내었다. 그러나 다른 acid인 octanoic acid, nonanoic acid에 비해 높아 탁주의 주요 휘발성 유기산 성분으로 추측된다. Octanoic acid는 버터, 치즈, 야자유에 많이 함유된 불쾌취를 내는 acid로(Lee & Han, 2000), 이들 유기산이 발효 중 생성되는 alcohol과 결합하여 ester를 형성하므로 미량농도의 유기산이라도 중요한 성분이다(Lee & Choi, 2005). 기타 성분으로 phenol류는 훈연취를 나타내는 성분으로 알려져 있고(Nordstrom, 1964), dihydro-5-pentyl-2(3)-furanone는 고추장의 향기성분으로 보고 되었으며, SS와 JE 시료에서 확인되었다. Lee 등의 연구(Lee et al., 1996)와 비교해 볼 때 술 제조 시 사용된 원재료인 쌀이나 밀에서 온 것으로 여겨진다.

요 약

국내 탁주 제조에 사용되는 시판 발효제 4종을 선정하여 쌀을 원료로 탁주를 제조하고 이들 탁주의 이화학적 특성과 휘발성 향기성분을 분석하였다. 제조한 탁주의 알코올 성분은 발효제의 종류에 따라 차이를 보였는데 조효소제를 사용한 경우 알코올 함량이 15.66%로 가장 높게 나타났다. 총산도의 경우 입국을 사용한 탁주에서 다른 시료에 비해 유의적으로 높은 수준을 나타내어 백국균을 사용한 입국이 유기산 생성능이 강해 산도가 높아지는 특성을 확인하였다. 탁주 4 종에서 총 49 개의 향기성분이 동정되었으며, esters 27 종, acids 3 종, alcohols 10 종, 기타성분 11 종이 확인되었다. 전통누룩으로 담금한 발효주에서 가장 많은 종류의 향기성분이 동정되었지만, 입국으로 담금한 발효주가 정량적으로 높은 농도의 향기성분을 포함하였다. 화학적 특성에 따른 성분들의 상대적 함량은 ester류 46.85%, alcohol류 49.05%, acid류 0.62%, miscellaneous 3.48%로 alcohol류가 가장 높게 나타났다. 발효과정을 거친 탁주의 향기성분은 극미량의 성분들이 상호 복합적으로 영향을 주고, 함량 및 종류에 따라 발효과정을 거치면서 다양한 변화를 가져올 수 있기에 복합적인 관계에 대한 규명이 필요하다. 향후 발효과정 중의 향기 성분 모니터링을 통해 향기성분의 생성과 변화에 대한 체계적인 연구가 필요하리라 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 농림축산식품부 고부가식품기술개발사업(312011-05-3-WT011)의 지원으로 수행한 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

Reference

Han EH, Lee TS, Noh BS and Lee DS. 1997. Volatile flavor components in mash of *takju* prepared by using different *nuruks.* Korean J. Food Sci. Technol. 29: 563-570.

Ju MH, Hong SW, Kim KT, Yum SK, Kim KW and Jung KS. 2009. 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.

Kim HS, Hyun JS, Kim J, Ha HP and Yu TS. 1996. General characterization of traditional Korean nuruk. J. Inst. Nat. Sci. 15: 235-242.

Kim HR, Kwon YH, Jo SJ, Kim JH and Ahn BH. 2009. Characterization and volatile flavor components in glutinous rice wines prepared with different yeasts of *nuruks.* Korean J. Food Sci. Technol. 41: 296-301.

Kim HY, Lee AR, Kwon YH, Lee HJ, Jo SJ, Kim JH and Ahn BH. 2010. Physicochemical characteristics and volatile compounds of glutinous rice wines depending on the milling degrees. Korean J. Food Sci. Technol. 42: 75-81.

Kim JH, Kwon YH, Lee AR, Kim HR and Ahn BH. 2012. Manufacture of *koji* using fungi isolation from *nuruk* and identification of *koji* molds. The Korean J. Mycology 40: 187-190.

Kim SY, Kim EK, Yoon SJ, Jo NJ, Jung SK, Kwon SH, Chang YH and Jeong YH. 2011. Physicochemical and microbial properties of Korean traditional rice wine, Makgeolli, supplemented with cucumber during fermentation. J. Korean Soc. Food. Sci. Nutr. 40: 223-228.

Kovats E. 1965. Gas chromatographic characterization of organic substances in the retention index system. Adv. Chromato. 1: 229-247.

Lee EJ, Lee HJ, Hwang KT kim DH Kim HJ Jung CM and Choi YH. 2012. The qualities of Makgeolli (Korean Rice Wine) made with different rice cultivars, milling degrees of rice, and nuruks. J Korean Soc. Food Sci. Nutr. 41: 1785-1791.

Lee HS, Lee TS and Noh BS. 2007. Flavor components in the mashes of takju prepared using different yeasts. Korean J. Food Sci. Technol. 39: 593-599.

Lee JS, Lee TS, Park SO and Noh BS. 1996. Flavor components in mash of takju prepared by different raw materials. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 316-323.

Lee SW, Yoon SR, Kim GR, Kyung HK, Jeong YJ, Yeo SH and Kwon JH. 2011. Effect of *nuruks* and crude amylolytic enzyme on free amino acid and volatile components of brown rice vinegar prepared by static culture. Korean J. Food Sci. Technol. 43: 570-576.

Lee TS and Choi JY. 1998. Volatile flavor components in takju fermented with mashed glutinous rice and barley rice. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 638-643.

Lee TS and Choi JY. 2005. Volatile flavor components in mash of takju prepared by using *Aspergillus kawachii* nuruks. Korean J. Food Sci. Technol. 37: 944-950.

Lee TS and Han EH. 2001. Volatile flavor components in mash of takju prepared by using *Aspergillus oryzae* nuruks. Korean J. Food Sci. Technol. 33: 366-372.

Lee TS and Han EH. 2000. Volatile flavor components in mash of takju prepared by using *Rhizopus japonicus* nuruks. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 691-698.

Nordstrom, K. 1964. Formation of esters from acid by brewer's yeast. II. Formation from lower fatty acids. J. Inst. Brew. 70: 42-55.

Park CW, Jung SY, Park EJ Yeo SH and Jung YJ. 2012. Quality characteristics of rice makgeolli prepared by mashing types. Korean J. Food Sci. Technol. 44: 207-215.

So MH, Lee YS, Han SH and Noh WS. 1999. Analysis of major flavor compounds in takju mash brewed with a modified nuruk. Korean J. Food & Nutr. 12: 421-426.

Song JY and Park HJ. 2003. Takju brewing using the uncooked germed brown rice at second stage mash. J Korean Soc. Food Sci. Nutr. 32: 847-854.