

## 蒸溜酒의 貯藏과 熟成

池 逸 仙

(国税庁 技術研究所)

### I. 緒 言

蒸溜酒에는 燒酎, 高粱酒, 酎, 보드카, 데키라 등 오지향아리나 硝子容器 등에 貯藏하는 White liquor와 위스키, 브랜디, 럼 등 木樽에 貯藏하는 brown liquor가 있다.

이들 蒸溜酒는 蒸溜當時에는 알콜의 刺戟臭가 強하고 香味도 거칠은 술이지만 長期間 貯藏하면 맛이 부드럽고 円熟한 香味의 술로 熟成된다.

특히 위스키, 브랜디 등과 같이 木樽에서 貯藏熟成시키는 蒸溜酒는 木樽과 接觸하게 되므로 White liquor에서는 찾아볼 수 없는 또다른 복잡한 變化가 隨伴된다.

蒸溜酒는 대략 다음과 같은 要因에 의해 熟成되는 것으로 알려져 있다.

첫째, 蒸溜酒는 알콜과 물이 거의 100% 인 알콜蒸溜液을 貯藏하므로 貯藏中の 變化는 우선 알콜과 물의 接觸에 의한 分子會合에 基因되는 것으로 生覺할 수 있다.

물분자( $H_2O$ )는 水素結合에 의한 分子會合으로 서서히 큰 塊(cluster)를 형성한다. 이와 같은 分子會合은 물의 OH基에 基因하며, 알콜분자( $C_2H_5OH$ )도 OH基를 갖고 있으므로 쉽게 Cluster를 形成한다.

따라서 알콜 水溶液에서는 알콜과 물의 分子 사이에도 分子會合에 의한 Cluster가 形成되어 알콜分子的 性質이 變하게 된다.

即, 分子會合에 의한 物理化學的變化로 알

콜냄새가 거의 없어지고 刺戟性이 醇化된 부드러운 맛의 蒸溜酒가 된다.

둘째, 蒸溜過程에서 移行된 成分自體의 變化와 相互反應에 의한 香味의 變化는 익히 알고 있는 事實이다. 即, 위스키의 경우 熟成中 木樽으로부터 流入된 空氣中 酸素에 의해 서서히 酸化作用이 일어나 알콜類는 aldehyde, 揮發酸 등으로 酸化된다. 에틸알콜은 물론 高級알콜도 酸化되며, 이들 酸化物은 다시 2次的으로 縮合反應을 일으켜 ester化, acetal化가 이루어진다. 특히 ester化는 여러 種類의 揮發酸과 알콜類의 相互作用에 의하여 일어나므로, 이들 각 成分의 組合에 의하여 生成되는 ester은 상당수에 達한다. 비록 量的으로는 微量이지만 香氣를 複雜하게 만든다는 點에서는 充分히 考慮하여야할 문제이다.

셋째, 위스키, 브랜디 등 木樽에 貯藏하는 Brown liquor는 white liquor와는 달리 貯藏過程중에 木樽材와 蒸溜液이 接觸하여 複雜하고 多樣的 物理·化學的 變化가 일어난다.

蒸溜酒의 貯藏에 木樽을 使用하게된 것은 近代의 일로서 브랜디가 그 嚆矢이다. 貯藏容器로서의 木樽은 堅固한 材料를 必要로 하는 것이므로 木材중에서도 堅固한 떡갈나무, 즐참나무 등 Oak材를 使用한다.

木樽에 Oak材를 使用하는 것은 堅固性外에 다른 木材에는 거의 存在하지 않는 特殊한 成分이 含有되어 있어 이것이 蒸溜酒 特히 위스키, 브랜디 등의 熟成香에 關係하기 때문이다.

알콜분이 60% 程度の 蒸溜液을 木樽에 넣어 貯藏하면 쉽게 着色된다. 이 알콜濃度數는 木樽材의 成分이 溶出되기 쉬운 濃度로서 이 濃度보다 높거나 낮으면 溶出量이 적어진다. 이것은 오랜 製造經驗에서 터득한 結果이지만 科學的으로 合理性을 갖고 있다는 點에서는 놀라운 事實이다.

木樽材로부터 溶出된 着色成分은 tannin 質에 가까운 Ligin質로서 木樽를 構成하는 cellulose와 함께 重要한 成分이다. cellulose는 알콜溶液에 溶出되지 않으나 lignin은 알콜作用으로 分解溶出되며 貯藏期間 分解되어 貯藏酒의 香味에 影響을 준다.

木樽에 貯藏한 蒸溜酒에는 아미노酸, 糖類, 苦味成分, 無機物 등 不揮發性成分이 微量 含有되어 있어 맛에 關與하게 된다. 이런 成分들은 蒸溜當時에는 전혀 含有되어 있지 않은 것으로 木樽材로부터 溶出된 것임에 틀림없다.

이와 같이 蒸溜酒는 貯藏過程을 通하여 여러 가지 複雜한 物理·化學的 變化를 가져오게 되며, 이로 인하여 맛이 부드럽고 香氣가 좋은 술로 熟成하게 된다.

最近 分析化學技術의 發展으로 酒類에 含有된 成分의 由來, 醱酵熟成工程의 變化 및 香氣成分과의 關係 등이 解明되어 酒類의 成分들이 酒質에 크게 作用함이 확실해졌다.

따라서 現在까지 밝혀진 여러가지 試驗結果를 土台로 蒸溜酒 特히 木樽貯藏酒의 貯藏에 따른 熟成效果에 對하여 檢討해 보기로 한다.

## II. 蒸溜酒의 物理化學的 性質과

### 熟成

蒸溜酒는 木樽을 使用하는 등 좋은 條件에서 貯藏하면 酸, aldehyd, ester 등이 增加되어 香氣가 芳醇해지며 알콜의 刺戟的인 매운 맛도 줄어들어 味覺이 좋아진다. 卽 20~30年 貯藏

한 위스키나 브랜디는 알콜분이 40% 이상인데도 味覺上에는 알콜분이 10~15% 정도의 새로운 알콜飲料를 마실때의 刺戟程度로 밖에 느끼지 못하는 것으로 알려져 있다.

또한 純粹한 알콜水溶液에서도 마찬가지로 알콜분이 30% 정도의 것을 10~15年 貯藏하면 비록 化學的 成分의 變化는 거의 일어나지 않지만 그 刺戟性은 15~16%程度의 알콜분으로 느끼게끔 醇化된다.

이와 같은 熟成現象이 蒸溜酒나 알콜水溶液의 微量成分의 變化에 의한 것인지 아니면 溶液 중의 分子會合狀態가 變化되어 알콜의 刺戟臭가 減少되는 것인지 그 原因에 對해서는 熟成과 隨伴되어 일어나는 物理化學的 性質의 變化에 對한 究明이 있거나 可能할 것으로 생각된다.

### 1. 蒸溜酒에 있어서 알콜濃度差異에 의한 溶液構造의 變化

위스키나 브랜디와 같은 蒸溜酒는 一般的으로 알콜濃度 60~70%에서 貯藏하며, 40% 前後에서 製品한다.

이와 같은 알콜濃度는 오랜 製造歷史를 通해 經驗的인 結果에 의해 定해진 것으로 生覺된다.

위스키 등 蒸溜酒의 主成分인 알콜이나 물은 極성이 강한 會合性液体로서 다른 液体보다 많은 特性을 갖고 있다.

물의 경우, 4℃에서 最大密度를 나타내며, 誘電性, 熱容量, 粘度, 熱傳導率 등이 높다.

이것은 물分子가 2個의 proton donar와 2個의 proton accepter를 갖고 있어 서로 隣接分子와 水素結合을 形成하기 쉽기 때문이다.

한편 알콜分子( $C_2H_5OH$ )의 경우에 있어서는 OH基를 媒介로 하여 隣接分子와 水素結合을 하고 있지만, alkyl基의 部分( $C_2H_5$ )은 會合時 立體障害를 일으키는 등 兩面性을 갖고 있다. 알콜의 水素結合時 energy는 6.7Kcal/

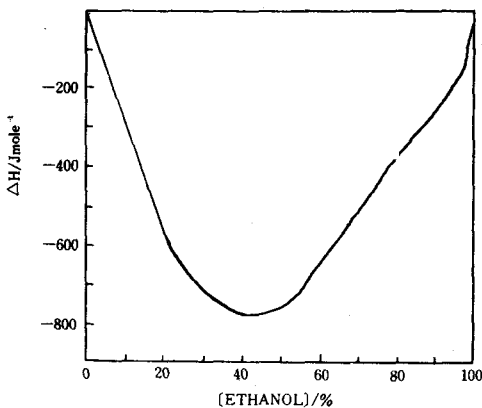
mol로 물의 4.52 Kcal/mol에 비해 결합력이  
 강하지만 한 분자가 한 개의 수소결합에 의존  
 하게 되므로 alkyl기의 회전에 따라 수소결합  
 은 끊어지기 쉬운 상태가 된다.

即 수소결합을 하는 능력면에서는 물과 알콜  
 은 서로類似하나 수소결합에 関与하는 構造  
 의 側面에서는 상당히 差異가 있다.

이와 같은 特性을 지닌 알콜과 물을 混合하  
 면 水酸基에 의한 水素結合, 疏水基인 alkyl基  
 의 영향 및 親水基와 疏水基의 均衡維持 등이  
 알콜水溶液의 構造를 支配하는 重要한 要因이  
 된다.

熟成된 蒸溜酒에 물을 가하여 混合操作時 体  
 積이 收縮되고 發熱하는 現象은 잘 알고 있는  
 일이지만, 이것도 알콜과 물의 特徵的 相互作  
 用에서 비롯된 것이다.

Boyne, J. A. 및 Williamson, A. G는 25°C에  
 서 알콜과 물을 混合할 때의 1 mol.當 發熱量  
 과 알콜濃度와의 關係를 試驗한 結果, 第1圖  
 에서와 같이 알콜과 물을 混合한 后의 알콜濃  
 度가 40% 부근인 때가 最大發熱量을 나타내  
 고 있다. 또 混合時의 体積收縮은 60% 부근  
 이 最大이고 粘度는 40% 부근이 最大이다.



알콜과 물混合后의 알콜濃度로 表示 25°C

(第1圖) 알콜과 물의 混合熱

Coccia, A. 및 Indovina, P. L. 등은 各種 알  
 콜水溶液(A: 0~20%, B: 20~40%, C: 40~

90%, D: 95~100%)의 NMR을 測定하여 第  
 2圖와 같이 各 領域의 알콜-물分子의 相互  
 作用에 對하여 會合model을 作成하였다.

(A) 領域(0~20%)

알콜含量이 적기때문에 수소결합이 물에 비  
 해 增加되는 것으로 생각되며 물 自体의 自己  
 結合이 促進되어 알콜分子는 “Structure ma-  
 king” 效果를 나타내고 있다. 이 領域의 알콜  
 分子는 물分子間의 空洞(cavity)에 꼭 嵌 狀態  
 인 것으로 解釋된다.

(B) 領域(20~40%)

이 濃度領域에서는 물分子間의 空洞을 매우  
 는 必要以上の 알콜分子가 存在하기 때문에 물  
 構造의 增強에 對하여 서서히 障害가 되어 차  
 계에 알콜分子에 의한 물 構造의 “Structure  
 Making” 效果가 強해져서 OH<sup>-</sup> signal이 高磁場  
 으로 shift가 시작된다. 또한 알콜分子의 alkyl  
 基와 OH基는 물에 對하여 서로 反對作用을  
 始作하여 一定한 均衡이 維持되는 물의 構造가  
 된다.

(C) 領域(40~80%)

이 領域은 알콜含量比가 增加된 結果로 물分  
 子-물分子間의 水素結合이 破壞되는 한편 물  
 分子-알콜分子間의 水素結合이 形成되는 狀  
 態로 된다.

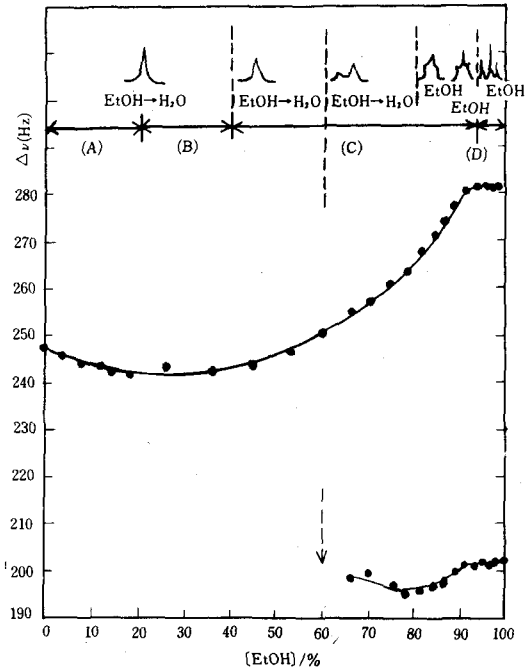
이 領域은 알콜含量比가 增加된 結果로 물分  
 子間의 水素結合이 破壞되는 반면 물分子-알  
 코올分子間의 水素結合이 形成되는 狀態로 된  
 다. 狀態로

또한 알콜濃度 60~70% 부근에서 물 및 알  
 콜의 OH<sup>-</sup> signal이 分離되는 것이 現象的으로  
 觀察된다.

(D) 領域(85~100%)

물 및 알콜 signal의 化學 shift가 거의 一定  
 하고, 알콜 OH<sup>-</sup> signal의 트리플렛가 상당히  
 명확하게 觀察된다.

이 領域에서는 물分子-알콜分子間의 水素  
 結合이 전혀 없는 狀態인 것으로 생각된다.

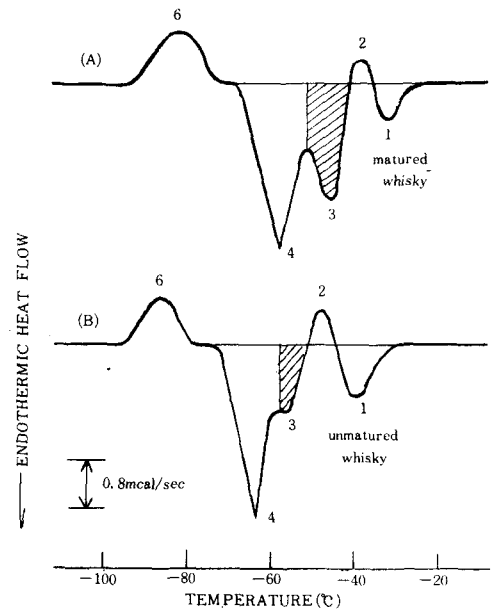


〈第2圖〉 알콜水溶液의 알콜濃도에 의한 OH signal 과 그 化学 shift

Grochowski 등은 알콜水溶液의 1R 測定으로 물의 水酸基의 逆對稱伸縮運動과 變角振動의 結合音에 의한  $5,160\text{cm}^{-1}$ 에서의 吸光도와 濃度の 關係를 求하였는바, 이 1R 測定結果에서도 全알콜濃度領域을 (1) 0~40%, (2) 40~80%, (3) 80~100%의 3個 領域으로 나누어, (1) 領域에서는 물의 構造가 維持되는 事實이 指摘되었다.

Koga, K. 및 Yoshizumi, H 등은 第3圖에서와 같이 各種 알콜濃度の 水溶液을 急速凍結后,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 昇溫速度로 融解할 때의 熱變化曲線(Thermogram)을 示差走査熱量計로 測定한 바, 8個의 類型으로 集約하여 解釋하였다.

各 peak의 吸熱 및 發熱量과 알콜濃度關係를 보면, 알콜 40% 및 60%에서 吸熱량과 發熱량이 最大值 또는 最少値를 갖는 peak가 3個가 있어, 이 알콜濃度에서 急激한 溶液構造의 變化가 있는 것을 알 수 있다.



〈第3圖〉 各알콜濃度の 凍結알콜水溶液의 融解의 示差熱 Thermogram

以上에서 檢討한 內容과 같이 알콜水溶液은 一定한 濃度を 限界로 溶液의 構造가 急激히 變하는 것을 알 수 있다.

위스키, 브랜디 등 大部分의 蒸溜酒는 製品의 알콜濃도가 40%前後로서 물의 構造가 維持되는 濃度領域의 限界에서 飲用되는 것은 알콜水溶液의 構造 model과 어떤 聯関性이 介在되어 있을 것으로 생각되며, 매우 흥미있는 일이다.

### 物理的 要因에 의한 熟成

위스키, 브랜디 등 蒸溜酒는 貯藏중에 香味가 圓熟해지고 알콜의 刺戟臭가 줄어들어 부드럽게 調熟되는 것은 잘 알고 있다. 貯藏中에 일어나는 酸化, ester化, aminocarbonyl化, acetal反應 등은 熟成에 있어서 化学的 要因으로 寄與하게 된다.

한편 主成分인 알콜과 물은 항상 會合體를 形成하는 性質이 있는 것은 앞에서 說明하였지만, 이 會合體의 形成은 時間經過와 함께

進行되고 그것에 相應하여 알콜이 지닌 刺戟 臭가 없어지고 맛이 부드러워지는 것으로 생각된다.

이것은 단순히 알콜과 물의 物理的 要因에 의한 熟成으로 看做될 수 있다.

赤星 등은 貯藏年數가 다른 蒸溜酒의 誘電性의 變化를 共振型誘電率測定器를 使用하여 未熟成標準 알콜水溶液의 誘電率(表1)과 各種 貯藏年數의 알콜水溶液 및 蒸溜酒의 誘電率(表2)을 測定한 結果, 貯藏年數에 따라 誘電率이 減少하였다. 即 5年貯藏 알콜水溶液은 2~2.5, 10年貯藏液은 4, 15年貯藏液은 4.5, 20年貯藏液은 6~7 씩 各各 減少하였다.

이와 같이 알콜水溶液이나 蒸溜酒의 貯藏에 따른 誘電率의 減少는 試料에 含有된 微量成分이나 電解質의 影響에 基因하는 것보다 貯藏에 따른 分子會合의 影響이 훨씬 크므로 化學的 成分이외의 原因으로 看做된다. 即, 長期貯藏중에 液體構造가 變化되어 보다 安定한 分子會合이 이루어져 分子間의 引力이 增大하여 雙極子의 配向이 困難해져서 誘電率이 減少되는 것으로 判斷된다.

또한 熟成酒의 NMR spectrum을 測定한 結果, 貯藏年度가 오래된 것일수록 알콜과 물의 OH基의 proton 半徑幅이 넓어지는 것을 알았다. 이 시험結果로 보아 貯藏年度가 오래된 蒸溜酒에 있어서는 OH基의 proton의 水素交換이 活發치 못하여 cluster 중에 束縛되는 알콜 分子의 數가 같은 濃度의 알콜水溶液보다 많은 것으로 推定된다.

Koga, K. 및 Yoshizumi, H 등은 才4圖에서와 같이 貯藏위스키와 未貯藏위스키에 對하여 凍結后 昇溫의 融解過程을 試驗하였다.

試驗結果 貯藏위스키의 融解 Thermogram은 알콜, 알콜-물, 물의 順序로 融解하는데 未貯藏위스키의 融解過程과 比較하면 알콜-물의 融解量(peak 3)은 많고, 알콜(peak 4)과 물(peak 5)은 各各 單獨으로 融解하는 量

〈第1表〉未熟成標準알콜 水溶液의 誘電率

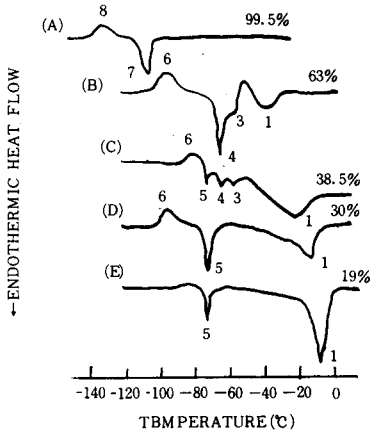
試料·料水	알콜濃度(vol%)	誘電率(15Mcl7C)
S-	0.00	81.14
S-1	110.85	77.9
S-2	21.10	73.6
S-3	30.28	69.0
S-4	40.39	63.8
S-5	49.86	57.6
S-6	59.32	52.1
S-7	69.39	45.4
S-8	77.41	38.8
S-9	87.53	32.4
S-10	95.33	28.3
	100.00	26.6

〈第2表〉熟成 알콜水溶液 및 蒸溜酒의 誘電率

試料	貯藏年月	알콜濃度	誘電率	誘電率減少
alc. 水溶液	0.5	21.07	72.2	0.9
"	0.5	40.31	63.7	0.2
"	1	20.55	72.2	1.2
"	1	29.80	67.8	1.0
"	1	32.30	66.1	0.8
"	2	26.24	69.2	1.8
"	3	23.83	70.8	1.6
"	3	26.87	68.9	1.6
"	3	26.88	68.5	2.0
"	3	39.92	62.2	1.6
"	3	47.77	59.3	1.9
"	4	20.04	72.1	2.0
"	4	21.72	72.2	2.0
"	4	29.03	67.2	2.1
"	4	33.63	65.1	2.3
"	5	21.54	71.3	2.2
"	6	26.45	68.1	2.7
"	7	24.60	65.3	2.7
"	10	29.36	65.2	4.2
whisky	12	41.78	58.2	4.6
"	15	40.12	59.5	4.2
alc. 水溶液	15	31.40	61.3	4.6
malt whisky	30	34.28	59.7	7.2
"	30?	44.33	54.7	6.5
Gin	30?	6.0	36.63	60.0
alc. 水溶液	30?	23.70	65.1	7.1

보다 적다. 5

이것은 貯藏위스키는 未貯藏위스키에 비해 알콜-물 間의 相互作用이 促進되어 그로 인하여 알콜, 물 單獨으로 融解되는 量은 減少되고 알콜-물의 融解量은 增加되는 것으로 判斷된다.

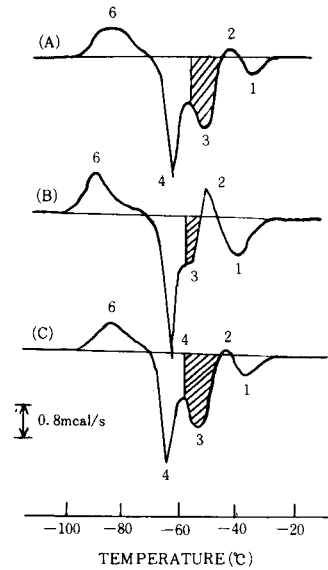


〈第4圖〉貯藏위스키(7年貯藏 A)와 未貯藏 위스키(New pot, B)의 融解 Thermogram (alc. 59.8%)

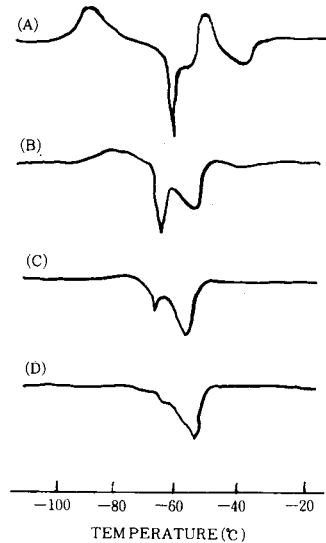
才5圖의 試驗結果를 보면, 貯藏위스키原酒 (Tehrmogram A)에 있어서는 알콜-물의 相互作用이 促進되나, 이 貯藏위스키原酒를 蒸溜한 것은 消失되어버리며 (B), 이 蒸溜液에 貯藏위스키原酒에 含有된 相当量의 不揮發成分을 添加하면 다시 促進되는 現象(C)을 알았다.

또한 才6圖의 試驗結果와 같이 不揮發成分의 量에 比例하여 peak 1, 4에서 peak 3으로 shift가 일어나 融解量 (peak 3)이 增加되는 것을 알았다.

따라서 貯藏위스키에서 나타나는 알콜-물 相互作用의 促進現象의 한 要因으로는, 알콜과 물의 相互作用을 增加시키는 不揮發成分이 貯藏 中에 木樽材로부터 溶出되어 貯藏期間이 經過함에 따라 서서히 알콜-물 間의 相互作用을 促進시키는 것으로 생각된다. 以上과 같이 蒸溜酒의 物理化學的性質과 그 觀點



〈第5圖〉貯藏위스키原酒(A), 그 溜液(B), 및 溜液相当量(670ppm) 不揮發性 成分을 加한 試料(C)의 融解 Thermogram



〈第6圖〉위스키原酒 不揮發性成分의 알콜 水溶液融解 Thermogram에 미치는 影響 (alc. 59.8%)

에서 蒸溜酒의 物理的熟成에 關해 아울러 檢討해 보았다.

### Ⅲ. 木樽貯藏에 의한 蒸溜酒의 調熟

위스키, 브랜디 등 蒸溜酒는 木樽에서 長期間 貯藏되기 때문에 蒸溜液과 木樽材는 相互接融하여 여러 가지 複雜한 物理化學的 變化가 隨件되어, 이로 因하여 부드럽고 좋은 香味의 술로 調熟된다. 그러므로 木樽材의 成分은 香味成分의 變化에 重要한 役割을 한다.

木樽材의 成分은 cellulose와 lignin이 約 85%이며, 其他 Hemicellulose, tannin, 色素, 窒素化合物, 無機物, 香氣成分 등이 含有되어 있다.

알콜분이 60~70%인 蒸溜酒에는 cellulose를 제외한 木樽의 成分이 그대로 溶出되기도 하고, hemicellulose와 같이 溶出分解되어 rhamnose, xylose, glucose 등 成分으로 分解되기도 하며 lignin은 alcoholysis를 받아 ethanol lignin 등으로 分解溶出된다. 특히 lignin은 最終的으로 vanillin으로 變化되며, tannin質은 着色, 맛, 酸분에 直接 關與하게 된다.

嗜好食品인 술은 단순히 어떤 香味成分이 增加되었다고 하여 좋은 술이 되는 것은 아니다. 예를 들면 木樽材를 粉末로하여 蒸溜酒에 浸漬, 加溫하면 木樽材의 有效成分이 빨리 많은 量이 溶出되지만, 이와 같이 急速하게 溶出된 것은 香味의 調和가 이루어지지 않아 술로서의 價値가 低下된다. 要是 芳香과 맛 등이 調和되어 自然味에 가까운 술로 變貌할 수 있어야 한다. 이것이 貯藏에 의한 調熟效果인 것이다.

#### 1. Polyphenol의 成分과 調熟

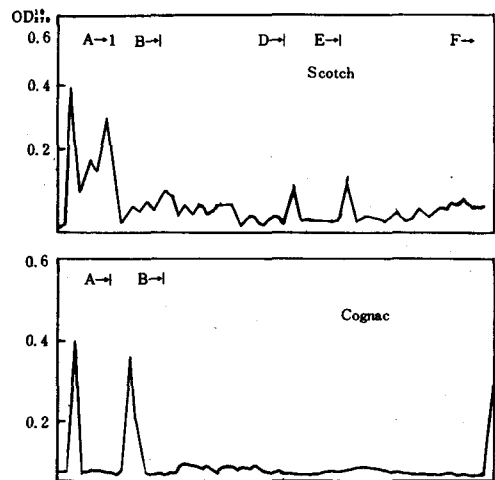
各種 熟成蒸溜酒에 對하여 phenol性 物質의 發色值을 tannic acid로 換算하여 比較해본 結果, Cognac은 30~75mg%, Bourbon은 15~51mg%, Scotch는 8~15mg%이다.

Brandy와 Whisky間的 Phenol 含有量의 差

는 Brandy用 貯藏木樽은 Tannin質이 많은 材質이며 더욱 前處理를 하지 않은 新樽을 使用하고, Bourbon은 內面을 구운 木樽을 使用하지만, Scotch는 Sherry樽을 使用하고 grain whisky와 blending하는데 原因이 있는 것으로 생각된다.

Phenol性物質에는 Ethyl acetate에 녹기 쉬운 것이 많으므로 才 7圖와 같이 Whisky 및 Brandy의 酸性下의 抽出物에 對한 Silica column chromatogram을 A~F로 分割하여 各各을 P. P. C.로 展開한 大塚 등의 試驗 結果를 보면 A 및 B區分에는 Vanillic acid, syringalic acid가 檢出되고, 他區分에는 鹽化才 2鐵에 發色되는 몇개의 spot가 있었으며 특히 D區分에는 gallic acid가 確認되었다.

A區分은 着色物質이 共存하는 外에 芳香性인 것의 芳香性이 있는 것과 methoxyphenol이 確定되었다. 級別이 다른(同一 商標) Cognac의 ethyl acetate 抽出物의 methoxyphenol 含量을 測定한 結果, grade가 높은 製品이 含量이 많으며, 別途로 Folin反應에서 算出한 Vanillic acid量과 methoxy量에서 算出한 vanillic acid量과의 比를 比較해 보면, 第3表에서와 같이 grade가



〈第7圖〉 위스키 및 브랜디의 Et·Ac抽出部の Silica column chromatogram OD: 270mm 溶媒: CHCl<sub>3</sub>-BuOH

높은 製品이 많으며, Folin反應에 의한 vanillic acid보다 methoxy量에서 算出한 値가 높은 것으로 나타났다. 이것은 熟成이 오래된 것일수록 methoxy基物質이 많이 溶出되는 것으로나 木樽材의 Lignin이 熟成에 關與함이 明白하다.

〈第3表〉 Cognac의 ethyl acetate 抽出物의 methoxy 含量과 Vanillic acid量

製品級別	methoxy mg%	vanillic acid		a/b
		a mg%	b mg%	
3 star	1.44	7.7	12.8	0.61
VSOP	1.65	8.9	13.5	0.65
Napoleon	3.20	17.2	21.3	0.81
Extra	4.16	22.3	27.5	0.81

a : methoxy量에서 算出한 値

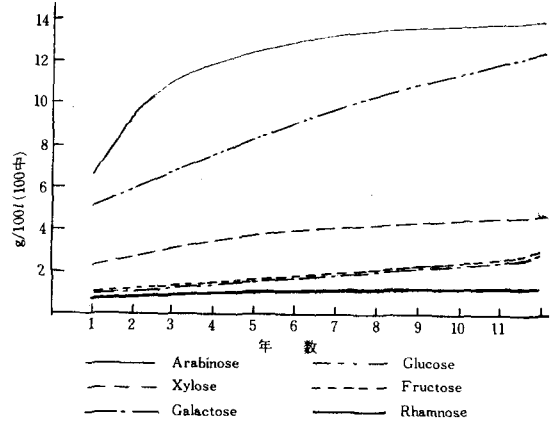
b : Folin反應의 比色値에서 算出한 値

## 2. 木樽材成分의 分割

木樽에 貯藏한 蒸溜酒는 앞에서 說間한 바와 같이 木樽材의 成分이 貯藏過程에서 溶出, 分解됨이 分明함으로 木樽材의 成分을 알콜에 溶出시켜 그 成分을 檢討하는 일은 木樽貯藏中の 成分度化를 把握하는데 重要한 役割을 한다.

木樽材를 얇게 깎은 조각이나 粉末을 使用하여 알콜에 浸漬시키면 微量의 Rhamnose, Glucose, Xylose 등이 溶出된다. 이것은 Hem-cellulose가 溶出分解된 것으로 抽定된다.

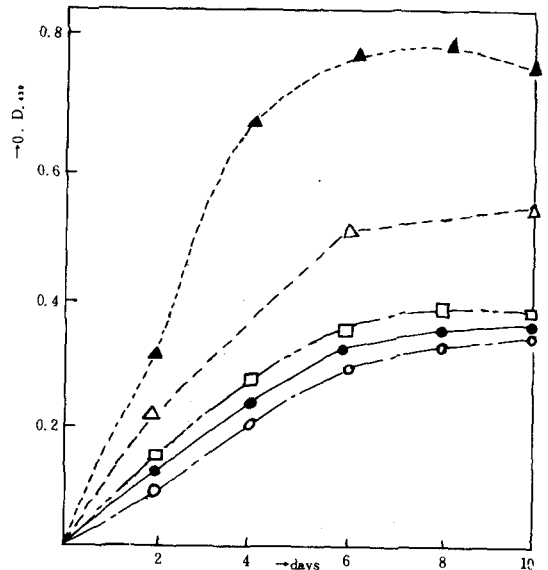
Black, R. 및 A. A. Andreasen 등은 Bourbon whisky의 熟成期間에 따른 糖類의 溶出效果에 對하여 第8圖의 結果와 같이 報告하였다. 卽 糖의 種類에 따른 溶出效果는 많은 差異가 있으며, 貯藏年度에 따라 糖의 溶出量이 增加된다.



〈第8圖〉 Bourbon whisky의 熟成中の 種類의 增加

또한 Petrosyan에 의하면 熟成 Brandy 중에는 57mg/l의 遊離아미노酸이 存在하며 이것은 木樽材에서 導入된 것으로 說明하고 있다.

大塚, 今井 등은 大樽材의 조각을 各種 알콜濃度에서 浸漬시켜 着色物의 溶出度(430nm에서 比色)를 試驗한 結果, 第9圖에서와 같이 알콜濃度가 높아질수록 빨리 溶出되었으며, 알콜分이 60% 부근에서 溶出效果가 最高로 나타



〈第9圖〉 木樽材 chip의 浸漬에 있어서 알콜濃度의 影響

▲60% △40% □90% ●20% ○0%(water)



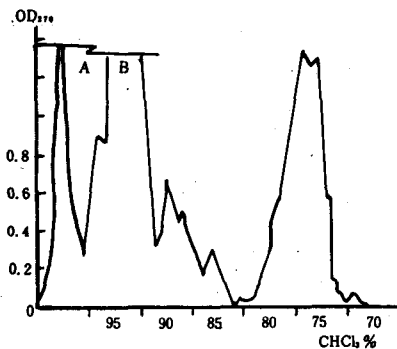
났고 90%에서는 오히려 減少됨을 알았다.

이와 같은 결과는 蒸溜酒를 木樽에 貯藏할 때의 알콜濃도가 60~70%인 점을 考慮하여 보면 이 濃도가 着色物의 溶出에 가장 效果의 임을 알 수 있다.

木樽材 溶出物을 미리 鹽酸으로 加熱處理한 ethyl acetate로 抽出한 것을 silica column chromatography를 實施한 結果, 第10圖와 같은 chromatogram을 얻었다.

溶出 pattern이 熟成蒸溜酒의 境遇와 類似하여 vanillic acid, syringic acid가 각각 檢出된 A 및 B peak가 確認되었다.

他 区分에서는 많은 phenol 性物質이 檢出되었으며 特히 D 区分에는 gallic acid가 確認되었다.



〈第10圖〉 木樽材 抽出物(HCl處理)의 Silica column chromatogram  
OD : 270nm의 吸收 溶媒 : CHCl<sub>3</sub>-BuOH

더욱 興味있는 것은 A 区分은 芳香性으로 鹽酸處理를 하지 않은 경우보다 훨씬 香氣가 높으며 이것은 lactone 生成과 關係가 있다. 그러므로 A 区分에서 얻어지는 芳香은 熟成蒸溜酒의 芳香과 다소 다르지만 A 区分을 未熟成 위스키 또는 브랜디 중에 첨가하여 加溫하면 熟成香에 가까워지는 것을 確認하였다.

이상의 結果로부터 蒸溜酒의 熟成 特히 熟成香의 發現에는 木樽材의 成分이 關與되고 있음이 示唆되었다.

### 3. ethylacetate 抽出物과 熟成

大塚등은 위스키 및 브랜디 등 蒸溜酒를 中

和하여 中性下에서 ethyl acetate로 抽出한 다음 酸性으로 하여 다시 ethyl acetate로 抽出하여 分割한 各各에 對하여 Folin反應을 시켜 얻은 結果를 等級이 다른 위스키와 브랜디에 對하여 第4表에서와 같이 比較하였다.

〈第4表〉 熟度가 다른 Cognac(A, B)과 Scotch (C)의 Phenol量

酒類等級別		Phenol量 mg%		
		總量	酸性	中性
A	3 star	50	8.3	5.5
	VSOP	55	40.6	6.0
	XO	52.5	31.1	8.5
	Extra r	47.5	27.3	9.0
B	3 star	31.5	10.0	2.8
	VSOP	25.5	9.2	4.3
	XO	22.5	15.5	5.8
	Extra	34.5	10.0	8.5
C	12Y	10.5	4.5	2.5
	21Y	21.0	9.7	8.8
D	young	14.5	6.0	3.3
	older	14.0	5.0	4.3

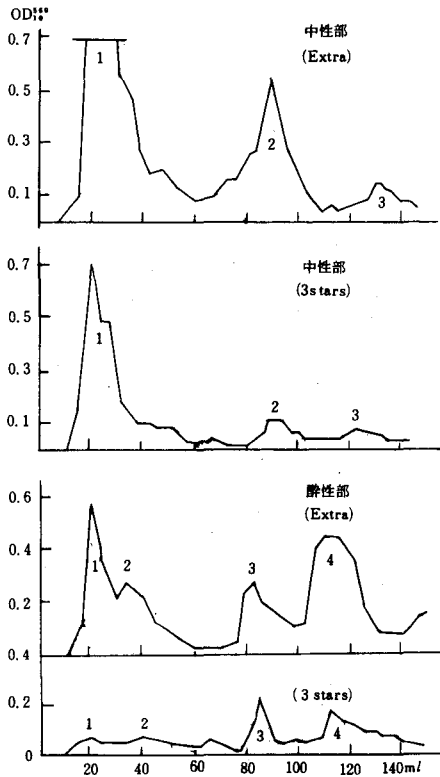
試驗結果 total phenol은 等級이 높을 수록 많은 傾向이 있으나, 그 중에는 順序가 바뀐 것도 있다. 이와 같은 결과는 酸性ethyl acetate 抽出部에서도 마찬가지로 나타나고 있으나 中性抽出部를 보면 대체로 等級順位로 많아지는 것을 알 수 있다.

또한 中性 및 酸性抽出部를 等級이 다른 브랜디에 對하여 column chromatography를 實施한 바, 主要 peak는 各各 3個所 確認되었다.

第11圖의 chromatogram과 第5表의 phenol 含量 比色值를 보면 中性抽出部의 第1peak量은 熟成度가 높을수록 많다.

特記할 만한 것은 熟成香中 가장 香氣가 강한 것이 中性的의 第1 peak에 存在하므로 phenol 含量으로 熟成度에 對한 相對的特性

을 推定할 수 있을 것으로 생각된다.



〈第11圖〉 Cognac의 Et. Ac抽出部の  
Silica column chromatogram

OD : Folin 試薬発色値 溶媒 : CHCl<sub>3</sub>-EtOH

〈表5〉 Et. Ac 抽出部の Column의  
各 peak의 總和量 比較

区 分	peak No.	Extra (a)	3 star (b)	ratio (a/b)
中 性 部	1	7.81	0.96	8.1
	2	2.60	0.46	5.6
	3	0.71	0.13	5.4
酸 性 部	1	1.49	0.20	7.5
	2	1.21	0.24	5.0
	3	1.31	0.41	2.7
	4	2.56	0.39	6.6

※ Cognac 200ml당 mg數

#### 4. 中性 ethyl acetate 抽出部の 芳香成分

이 抽出部分에는 앞서서도 言及한 바와 같  
이 芳香을 갖인 成分이 存在하지만, 그 外에도  
着色物質을 包含하여 몇가지 成分이 存在함을  
確認하였다.

抽出物을 T. L. C.에 展開한 結果, 鮮명한 靑  
色螢光物이 存在하며, 이것은 scopoletin으로  
確認되었다. scopoletin을 螢光分析法으로 量  
의 追跡을 實施한 結果 이 成分은 木樽材 中에  
存在하며 熟成의 進度에 따라 蒸溜酒 中에 그  
含量이 增加되었다.

또 中性抽出物을 T. L. C.로 展開한 후 diazo-  
sulfanillic acid로 発色시킨 結果 phenol 成分  
이 大部分이었고, 이 成分含量도 熟成度에 따  
라 增加되었다.

이들 成分들은 T. L. C.의 R<sub>f</sub>가 낮은 部分의  
것이며, R<sub>f</sub>值 높은 部分에는 phenolaldehyde  
即 vanillin, syringaldehyde, P-oxybenzal-  
dehyde 등이 檢出되었다. 이들 成分중에는 芳  
香을 갖인 것이 있으며, 熟成香의 補香이긴 하  
지만 主体成分은 아니다.

中性抽出部를 Gas chromatography에서 3  
個의 区分으로 分取 chromatogram을 實施한  
后 各区分을 다시 Gas chromatography에 걸  
은 結果 途中의 分取区에서 3種의 peak가 確  
認된다. 이것을 GC-Mas로 試驗한 바 第1  
peak는 phenyl alcohol이고, 第2 및 第3 peak  
는 β-methyl-γ-octalactone (M. O-lactone)  
으로 前者가 cis型, 后者가 trans型인 것이 證  
明되었다. 이것들은 西村 등이 oak材 中에 存  
在하고 있음을 証明한 것과 一致한다.

大塚 등은 이 MO-lactone이 熟成에 따라  
增加하는 成分이며, 위스키가 브랜디보다 많고,  
製品의 等級이 높을수록 含量이 많은 것을 確  
認하였다.

위스키가 브랜디보다 MO-lactone含量이 많

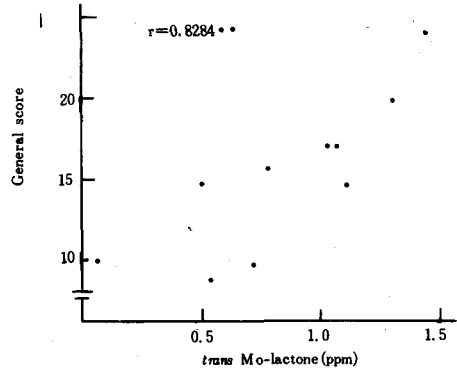
은 理由는 使用하는 木樽材를 比較해 보면 Rocky産의 white oak는 Cognac用의 Limousin 産의 木樽材보다 이 成分이 많이 含有되어 있 기 때문이다.

### 5. MO-lactone의 官能上의 意義

MO-lactone에는 cis型和 tran型이 있으나 熟成蒸溜酒중에는 trans型이 量的으로 많다. 그러므로 이 두가지 型의 香氣의 性質과 閾值를 大塚등이 試驗하였다.

合成 lactone에서 cis型和 trans型을 分離하여 官能評價한 結果, 항상 芳香이 있는 것으로 評價되는 것은 cis型이며 香氣도 좋았다. 물론 lactone이 熟成香을 代表할 수는 없지만 微

量의 lactone을 低級위스키에 添加한 結果 香味가 좋아졌다.



(第12圖) Scotch whisky의 官能評價와 lactone量  
General score: 審査員 10名의 總点(-3~+3)

(第6表) American whisky 貯藏中の 成分变化

貯藏 年月	Alcohol (%)	PH	酸	結合酸	Ester	Aldehyde	Furfural	Fusel oil	Extract	Tannin	着色
0	50.9	4.92	5.9	0.8	16.2	1.4	0.2	111	87	07	0.032
1	50.9	4.62	20.4	3.7	17.2	2.1	1.2	123	44.1	12	0.156
3	50.7	4.62	32.2	5.3	18.5	2.8	1.5	131	66.6	21	0.205
6	50.7	4.38	42.5	6.6	21.8	3.3	1.6	131	87.7	28	0.243
1 12	51.0	4.38	53.4	8.3	26.8	4.1	1.7	132	111.1	35	0.282
18	51.3	4.29	58.1	9.0	31.1	4.8	1.8	132	127.6	39	0.308
2 24	51.5	4.29	61.8	9.2	35.5	5.5	1.8	134	137.5	42	0.328
30	51.8	4.28	64.1	9.3	38.9	5.8	1.9	136	147.7	44	0.341
3 36	52.0	4.27	65.8	9.3	41.8	6.0	1.8	135	152.7	47	0.352
42	52.3	4.26	67.8	9.4	44.7	6.0	1.9	137	157.7	48	0.360
4 48	52.6	4.26	69.2	9.4	47.6	6.1	1.8	138	165.9	48	0.365
54	52.8	4.26	69.7	9.4	48.0	6.1	1.7	—	166.0	49	0.367
5 60	53.0	4.26	70.2	9.5	51.9	6.2	1.7	—	173.0	49	0.368
66	53.3	4.26	72.0	9.5	55.6	6.3	1.8	—	174.2	49	0.369
6 72	53.7	4.24	71.6	9.5	57.6	6.5	1.8	—	181.5	49	0.380
78	53.9	4.24	74.4	9.6	61.2	7.0	1.8	—	186.0	50	0.385
7 84	54.3	4.23	76.2	9.7	62.0	7.0	1.8	—	198.6	50	0.389
90	54.4	4.22	79.4	9.7	64.4	7.0	2.0	—	198.9	50	0.413
8 96	54.7			9.7	64.8	7.0	2.0	—	209.6	53	0.449

※酸~Tannin: alcohol分 50%로 換算한 whisky 100ℓ 中の g數로 表示

알콜분이 30%인 溶液에서 lactone의 閾値를 調査한 結果 cis型이 0.6p.p.m, trans型이 0.0.06ppm인 것으로 Salo 등이 얻은 結果와 거의 一致하며 이들 成分들은 蒸溜酒의 成分중에서 diacetyl 다음으로 낮은 閾値를 갖고 있다.

위스키에는 trans型の MO-lactone은 적은 편이지만 閾値의 10배, 많은 것은 20배의 量을 含有하고 있어 위스키 香氣에 어떤 影響을 미치는 것은 틀림없는 事實이다.

大塚 등은 Scotch whisky 12点的 官能評價와 각 위스키의 成分量과의 相關關係를 檢査한 結果 第12回에서와 같이 trans型 MO-lactone 含量은 官能評價順과 높은 相關關係가 있음을 알 수 있다. 또한 香氣뿐만 아니라 맛에 있어서도 lactone은 相關性이 있음을 알았다.

參考로 American whisky의 貯藏中の 成分變化를 第6表에 掲載하였다.

#### IV. 結 論

以上에서 檢討한 바와 같이 위스키 브랜드 등 蒸溜酒는 木樽에서 오랫동안 貯藏됨에 따라 알콜과 물이 서서히 分子會合을 하여 cluster를 形成하여 그로 인하여 알콜液의 構造가 變化되어 알콜의 刺戟臭가 적어지고 香味가 부드러워지는 物理的 熟成이 進行되고, 木樽材로부터 流入된 空氣中の 酸素와 酒液이 서서히 作用하여 微量成分을 酸化하여 香氣成分을 形成하는 化學的變化가 同時에 隨伴된다.

木樽材의 成分은 酒液 中の 알콜의 作用으로 많은 成分 即 lignin, hemicellulose, tannin 色素, 室素化合物, 無機物, 香氣成分 등이 溶出되어 着色과 味覺成分을 附加시키며 特히 lignin質은 溶出后 分解되어 vanilline과 같은 芳香成分이 增加된다.

또 tannin質은 一部 苦味成分으로 溶解됨과 同時에 MO-lacton이 增加되어 香味를 좋게 한다.

木樽에 貯藏하는 위스키 브랜드 등 蒸溜酒는 年 2% 정도씩 揮散되어 成分의 濃縮이 일어나며, 그 濃縮程度는 成分에 따라 差異가 있고 오래될수록 成分比는 變化된다. (第6表 參考)

위스키 등 熟成蒸溜酒의 香味는 위에서 밝힌 여러가지 物理化學的 變化의 綜合結果로 調和된 것이므로, 單純히 芳香成分을 붙인다던가 맛의 成分을 넣는다고 하여도 熟成香味에는 미치지 못하며 또한 될 수도 없는 일이다.

위스키나 브랜드 등의 蒸溜酒에 처한 人工 熟成法 即 機械的攪拌法, 音波와 超音波處理, 溫度處理, 照射處理(赤外線照射, 紫外線照射 및 可視光線), 電氣的處理法(電流와 Ojone 生成, 電氣分解와 酸化還元, 木樽材抽出物을 添加하는 方法 등 여러가지 方法들이 考案되었으나, 實用的으로 크게 效果를 가져온 것은 별로 없다.

그러므로 現段階에서 생각해 볼때, 人工熟成으로 自然熟成에서 일어나는 여러가지 變化를 滿足시킬 수 있는 좋은 熟成方法이 創出된다면 長期貯藏에 따른 熟成效果를 短時日內에 成就할 수 있을 것이나, 아직은 完全히 그 條件을 充足시키는 方法은 考案되지 않고 있다.

따라서 위스키, 브랜드 등 蒸溜酒의 熟成에는 木樽에서 長期貯藏하는 自然熟成法이 品質管理上 最善의 方法으로 生覺된다.

#### 參考文獻

1. Boyne, T. A & Willamson, A. G. : J. Chem. Eng. Data 12, 318 (1967)
2. Coccia, A. & Indovina, P. L. : Chemical Physics 7.30(1975)
3. 赤星亮一 : 日農化 37(8) 433, (1963)
4. Koge, K & Yoshizumi, H. : J. Food Science 44(5) 1986(1979)
5. 山田浩一, 福井靖 : 日農化 36(11) 933 (1962)

6. 古賀那正, 竹内光枝 : 日 協 76(10) 722 (1981)
7. Salo, P, Nykanen, L. & Soumalainen, H. : J. Food Sci, 37, 394(1972)
8. Liebmann, A. J. & Scherl B : Ind, Eng, Chem. 41, 539(1949)
9. Baldwin, S. & Andreason, A. : J. AO AC, 57, 8(1974)
10. 大塚謙一 : 日釀協 69(12) 809(1974)
11. Otsuka, K., Zenibayashi, Y : Arg. Biol. Chem. 38, 585(1974)
12. 吉沢 淑, 原 昌道, 大塚塚一 : 日釀協 61 (4) 355(1963)
13. 大塚謙一, 森永和男, 令井四郎 : 日釀協 59(5) 449(1963)
14. 中村秀雄, 村岡勝昭, 野田真彦 : 日農化39 (4) 129(1965)

○ 좋은상품 밝은거래 신용사회 바탕된다