〈報 文〉

국내산 증류주의 고급알콜 조성에 관하여

이해금·최용순·정의호

강원도보건환경연구소

Higher Alcohols Composition in Korean Alcoholic Beverages

Hae-Keum Lee, Yong-Soon Choi and Eui-Ho Chung

Institute of Health and Environment of Kang-Won Do, Chuncheon 200-093, Korea

ABSTRACT—In order to evaluate the characteristics and quality of various Korean alcoholic beverage, the higher alcohols profiles were analyzed by gas-chromatography.

Total amount of the higher alcohols depended on the type and class of the liquors. Gas-chromatographic analysis showed that the type of Gin, Rum and Vodka except for SB contain *n*-propanol mainly. The amount of the higher alcohols determined was proportional to the content of the originally fermented liquor in the whisky. The difference in the ratio of iso-amyl alcohol content to that of iso-butanol may be useful as a parameter in evaluating the class of the whisky.

Keywords□Higher alcohols profile, Whisky, Fusel oil

주류 중 고급알콜의 조성은 에스테르화합물과 더불어 특유의 향기를 결정하는 주요한 인자이다.[1] 고급알콜은 양조과정 중 주로 아미노산으로부터 탈아미노, 탈탄산작용을 거쳐 탄소수가 하나 적은 알콜로 전환되어 생성된다. 따라서, 양조주 또는 증류주의 고급알콜 조성은 사용되어진 균주, 배지성분, 배양온도 또는 증류온도 등 여러 가지 인자에 의해 크게 변화될 수 있어, 제조공정상 품질관리나 주류 type 평가를 하는데 유용한 지표로 이용하고 있다.[2-4] 특히, Yoshizawa는 고급알콜 중 *iso*-amyl alcohol과 *iso*-butanol의 비율은 주류의 type 판정 및 특성을 결정하는데 유효한 지표임을 보고하고 있다.[5-7] 국내에서는 최 등[8]에 의해 탁주의 고급알콜 조성이 보고되어 있다.

최근 국내경제의 발전으로 여러 종류의 위스키 및 브랜디의 생산과 소비가 증가되고 있으나, 이들 주류의 특성, type 및 품질을 평가하는 기준은 확립되어 있지 않다. 더구나, 1989년부터 외국산 위스키 및 브랜디의 수입이 개방됨에 따라 주류의 품질특성을 규명하기 위한 연구는 사회적인 면에서도 시급히 해결하여야 할 과제라 하겠다. 따라서, 본 연구는 주류의 특성이나 품질평가에 필요한 기초적 지견을 얻고자 '89년도 국내산 증류주의 고급알콜 조성을 분석하였다. 아울러 84년도산 국내산 증류주에 관하여 보고하는 바이다.

Received for publication 15 November, 1989
Reprint request; Dr. H.K. Lee at above address

실험 및 방법

시료—1984년 및 1989년도 증류주 각각 10종과 23종을 시장에서 구입하였으며, 상품명은 Table 3 및 4에 약호로 나타내었다.

시약—가스크로마토그라피(GC) 분석을 위한 표준품(*n*-propanol, *iso*-butanol, *n*-butanol, *iso*-amyl alcohol)은 일본동경화성(주)의 GC용 시약으로, *n*-butanol은 내부표준물질로서 사용하였다.[9] Ethanol은 시판 특급시약을 사용하였으

며, GC 크로마토그람상에서의 불순물은 검출되지 않았다.

분석방법－FID가 부착된 Perkin-Elmer 3B를 사용하였으며, 분석조건은 Table 1에 나타내었다. 표준용액은 Table 2의 표준원액 각각 500 μl를 취하여 희석용액(ethanol+H_2O, 1+1)으로 10.0 ml로 한 후, 내부표준용액 100 μl를 첨가하여 조제하였다. 내부표준용액은 *n*-butanol 5.0 ml를 취하여 희석용액으로 100.0 ml로 하였다. 시험용액은 각각의 시료 10.0 ml를 취하여 내부표준용액 100 μl를 첨가하였다.

표준용액 및 시험용액 각각 2.0 μl를 GC에 주입한 후, 크로마토그람에 나타난 피크높이를 내부표준법에 따라 표준검량선을 구하여 각각의 알콜량을 mg/dl로 환산하여 산출하였다. 검량선은 Fig. 1이 보여주는 바와 같이 직선성을 나타내고 있다.

결과 및 고찰

국내에서 시판되는 주류 총 23종에 대하여 고급알콜의 함량을 분석한 결과 Table 3에서 보는 바와 같이 주류의 종에 따른 차이와 특징을 보이고

Table 1. Analytical Conditions of GC.

Column	: 30% Carbowax 20 M coated on chromosorb W (80-100 mesh, AW-DMCS)
Temperature	
Column	: 90°C isothermal
Injector	: 200°C
Detector	: 200°C
Carrier Gas	: N_2 40 ml/min.
Chart speed	: 1.0 cm/min.

Table 2. Preparation of Standard Stock Solution.

	n-PrOH	*i*-BuOH	*i*-AmOH	Total
		(Unit : ml)		
St. 1	0.5	1.0	2.0	100.0
St. 2	1.0	1.5	3.0	100.0
St. 3	1.5	2.0	4.0	100.0

n-PrOH: *n*-propanol, *i*-BuOH: *iso*-butanol, *i*-AmOH: *iso*-amyl alcohol, dilute solution: ethanol-H_2O (1+1 v/v)

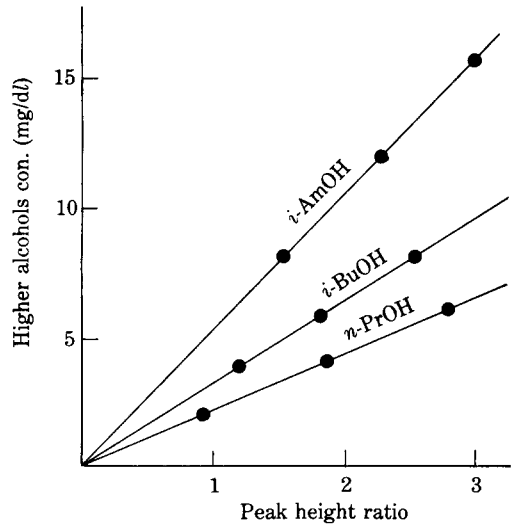

Fig. 1. Calibration Curve of Standard Alcohols Solution.

있다. 위스키(원액함유량 79% 이상) 중 고급알콜의 함량은 41-87 mg/dl 범위였으며, 원액함량 20% 미만인 위스키나 브랜디에는 13.6-28.2 mg/dl의 고급알콜이 함유되어 있었다. 특히 100% 원액위스키의 경우 고급알콜 함량은 79-87 mg/dl로 높았으며 위스키 원액함량이 감소될수록 고급알콜 함량도 낮아져 79% 원액함량 위스키의 고급알콜 함량은 41 mg/dl 수준이었다. 진, 럼, 보드카 계열의 고급알콜 함량은 진-LD의 11 mg/dl를 제외하고는 모두 5 mg/dl 이하의 낮은 값을 보이고 있다. 한편 주류에 함유된 고급알콜 패턴을 보면 위스키나 브랜디류는 *n*-propanol, *iso*-butanol 그리고 *iso*-amyl alcohol 3종을 모두 함유하고 있으나 진, 럼, 보드카류에는 한 종류의 고급알콜을 함유하고 있었으며, 이 중 럼-SA는 *iso*-butanol, 이외의 주류에서는 모두 *n*-propanol이었다. 즉 위스키류는 다른 주류에 비하여 고급알콜의 종별분포가 다양하였으며, 원액의 함량이 높을수록 고급알콜의 함량도 증가하였다. 따라서 고급알콜 함량은 위스키의 품질평가에 유효한 지표가 될 수 있다 하겠다. 우리나라 위스키의 고급알콜 함량기준은 식품위생법상 200 mg/dl 이하로 규정되어 있다.

Table 4는 1984년도 시판 중인 주류의 고급알콜 조성이다. 총 고급알콜 함량의 양상은 1989년

Table 3. Higher Alcohols Content in Various Alcoholic Beverages collected in 1989.

Type	Content	Name	*n*-PrOH	*i*-BuOH	*i*-AmOH	Total
			(mg/dl)			
Whisky	100%	PP	26.1	33.1	27.9	87.1
		SS	25.9	34.9	25.7	86.5
		VP	28.2	33.4	17.6	79.2
	89.5%	DH	19.4	19.5	19.2	58.1
		VG	11.8	19.8	20.8	52.4
	79%	DI	9.2	14.8	17.1	41.1
	20% below	JO	3.9	4.6	5.1	13.6
		OL	4.7	5.9	5.6	16.2
		VS	4.3	6.4	5.6	16.3
Brandy	24%	MP	1.4	13.0	13.8	28.2
	20%	NP	3.6	5.5	8.9	18.0
Gin		BB	1.4			1.4
		JP	1.2			1.2
		LD	11.0			11.0
		SG	1.0			1.0
		SB	1.2			1.2
Rum		CQ	1.4			1.4
		SA		1.8		1.8
Vodka		RZ	5.3			5.3
		AL	1.2			1.2
		MI	1.1			1.1
		KW soju	1.8			1.8
		BH sake	7.3	6.2	2.9	16.4

n-PrOH: *n*-propanol, *i*-BuOH: *iso*-butanol, *i*-AmOH: *iso*-amyl alcohol, content: The mixed ratio of the originally fermented liquor in the products indicated by the maker.

시판품에 비해 커다란 차이를 보이고 있지 않다. 그러나, VG의 경우, 84년도에 비하여 89년도 시판품의 고급알콜 농도는 약 25%의 높은 함량을 나타내고 있어, 그 기간 중 품질변화의 가능성을 시사하고 있다. 그러나 고급알콜의 농도는 양조조건, 증류 및 숙성방법에 따라 변화될 수 있다는 점을 고려할 때,[5-7,11] 고급알콜의 농도가 증가하였다는 결과만으로 주류의 품질이 향상되었음을 의미하지는 않을 것이다. 주류의 type에 따라 예를 들면, bouborn 위스키는 고급알콜을 상당히 높게 함유하고 있는 것으로 보고되어 있다.[10]

Table 5는 1989년도 시판품인 위스키 및 브랜디 중 고급알콜의 종별함량비를 나타낸 것이다.

Table 4. Higher Alcohol Content in Some Alcoholic Beverage collected in 1984.

Name	*n*-PrOH	*i*-BuOH(B)	*i*-AmOH(A)	A/B	Total
		(mg/dl)			
VG	5.0	10.6	25.8	2.4	41.4
VGr	6.2	9.3	23.6	2.5	39.1
GR	23.9	17.9	34.8	1.9	76.6
GB	4.7	8.6	43.8	5.1	57.1
GA	17.1	9.3	20.2	2.1	46.6
GO	5.7	5.3	13.5	2.5	24.5
WK	7.5	9.3	31.5	3.4	48.3
GF	3.7	7.3	19.1	2.6	32.7
MB	3.1	4.0	9.0	2.4	16.1

n-PrOH: *n*-propanol, *i*-BuOH: *iso*-butanol, *i*-AmOH: *iso*-amyl alcohol

Table 5. The Relative Content of Higher Alcohols in Some Alcoholic Beverage Collected in 1989.

Name	*n*-PrOH	*i*-BuOH(B)	*i*-AmOH(A)	A/B
		(%)		
PP	30.0	38.0	32.6	0.8
SS	29.9	40.3	29.8	0.7
VP	35.6	42.2	22.2	0.5
DH	33.4	33.5	33.1	1.0
VG	22.5	37.7	39.8	1.1
DI	22.3	36.1	41.6	1.2
JO	28.4	34.0	38.6	1.1
OL	28.9	36.2	34.8	1.0
VS	26.2	39.4	34.6	0.9
MP	5.0	46.2	48.9	1.1
NP	20.0	30.6	50.4	1.6
BH sake	44.0	38.0	18.0	0.5

n-PrOH: *n*-propanol, *i*-BuOH: *iso*-butanol, *i*-AmOH: *iso*-amyl alcohol

고급위스키(원액 100%)는 분석한 다른 위스키(원액 100% 미만 및 기타 제재주)에 비해 *iso*-butanol이 약 40%로 *iso*-amyl alcohol보다 높은 조성비를 나타내고 있다. 한편, MP(브랜디 계열)는 위스키 계열에 비해 *n*-propanol 구성비율이 현저히 낮았다. 이러한 결과는 이미 외국산 양조주에서 분석 보고된 결과와 일치하고 있다.[5] 따라서 고급알콜의 구성비의 차이는 주류의 고유한

방향성분을 결정하는 중요한 인자가 될 것으로 사료된다. *N*-propanol : *iso*-butanol : *iso*-amyl alcohol의 조성비는 한국산 탁주에서 13 : 22 : 65, 일본산 청주에서는 34 : 18 : 48로 각각 보고되어 있다.[6,8]

발효과정 중 고급알콜의 생성과정은 여러 가지 조건에서 연구되었으며, 특히 배지 중 아미노산 함량에 크게 지배받는 것으로 보고되었다.[4,11,12] 술이란 그 자체에 함유된 alcohol, ester, aldehyde 화합물 등의 양적 차이에 의해 독특한 향기를 형성하게 되었는데, 특히 *iso*-butanol과 *iso*-amyl alcohol의 함량비는 주류의 type에 따라 특유의 값을 나타내는 것으로 알려져 있다.[5-7] 즉, 주류의 제조공정, 원료 및 품질관리가 동일하게 유지되는 한, 그 값은 일정하게 유지되며 따라서, 주류의 type 또는 class 감정에 유효한 지표로서 제공될 수 있음을 의미한다. Table 5에서 보는 바와 같이 위스키에서의 *iso*-amyl alcohol(A)과 *iso*-butanol(B) 함량의 비(A/B)의 값은 VP, SS 및 PP에서 낮게 나타나고 있음은 특이할만 하다. 따라서, 위스키의 등급은 A/B값이 증가함에 따라 또는 원액함량의 감소함에 따라 떨어지고 있음을 시사하고 있다. 그러나 브랜디와 위스키의 A/B값의 차이는 현저하지 않아, 오히려 *n*-propanol의 함량과 기타 고급알콜과의 구성비율을 지표로 이용하여야 할 것으로 사료된다. 따라서, A/B값은 정상적으로 양조된 위스키의 품질수준을 평가하는 지표로 이용되어져야 할 것이다. 최 등[8]은 한국산 탁주의 A/B값을 3.0으로 보고하고 있다.

이러한 결과로부터 고급알콜 함량 및 이를 구성하는 고급알콜비는 주류의 품질평가 및 관리에 유용한 지표로 이용될 것으로 시사된다. 그러나, 이러한 결과를 품질의 평가기준으로 이용하기 위하여는 보다 많은 시료에 대하여 고급알콜류 분석은 물론 ester류나 aldehyde 화합물의 정량분석이 필요하며 외국산 주류와의 비교평가도 동시에 이루어져야 할 것이다.

국문요약

1989년도 시판 중인 위스키, 브랜디 등 23종의 국산증류주에 대하여 고급알콜 함량을 분석하고 조성비를 평가하였다. 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 위스키에 있어서 원액혼합비율이 높을수록 고급알콜의 함량이 높았으며, *iso*-amyl alcohol과 *iso*-butanol 함량의 비는 낮은 경향을 나타내었다.
2. 진, 럼, 보드카류는 고급알콜 함량이 낮았으며, SA에서는 *iso*-butanol, 그 외에서는 *n*-propanol만이 확인되었다.
3. 위스키류나 브랜디에서는 *n*-propanol, *iso*-butanol, *iso*-amyl alcohol의 고급알콜 3종이 확인되었다.

참고문헌

1. Kenigsbacher, K.S. and Donworth, M.E.: Beverages Flavors. In "Flavor Chemistry" 2nd ed., American Chemical Society, Washington D.C., p. 174, 1969.
2. Yoshizawa, K.: On various factors affecting formation of isobutanol and isoamyl alcohol during alcoholic fermentation, *Agric. Biol. Chem.*, **30**, 634(1966).
3. Ough, C.S., Guymon, J.F. and Crowell, E.A.: Formation of higher alcohols during grape juice fermentation at various temperatures. *J. Food Sci.*, **31**, 620(1966).
4. 吉澤淑 : 酵母による phenylethylalcohol と tyrosol 生成の特徴について, 醸協, **61**, 951(1966).
5. 吉澤淑 : 酒類の香氣成分, 醸協, **61**, 481(1966).
6. Kahn, J.H. and Blessinger, E.T.: Collaborative study of the quantitative gasliquid chromatographic determination of fusel oil and other components in whisky, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **55**, 549(1972).

7. Schoeneman, L.L. and Dyer, R.H.: Analytical profile of Scotch whiskies, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **56,** 1(1973).
8. Choi, Y.S., Ham, S.S., Kang, C.G., Park, B.K., Lee, J.H. and Lee, S.Y.: Changes of higher alcohols during the fermentation of Takju, *Res. Bull. Kangweon Natl. Univ.*, **19,** 109(1984).
9. Williams, S.: Official Methods of Analysis, The Association of Official Analytical Chemists, 14th, p. 182, 1984.
10. 吉澤淑, 山田正一 ;ウイスキーの成分について, **醸協, 59,** 101(1964).
11. 吉澤淑, 大塚謙一, 今井四郎 ;ブランデーの揮発成分について, **醸協, 60,** 83(1965).
12. 大塚謙 ; 蒸溜酒の熟成機構について, **醸協, 63,** 299(1968).