

珍島 紅酒의 保存中 揮發成分의 變化

정지훈 · 강성훈 · 김용순

전남대학교 농과대학

(1993년 10월 4일 접수)

Changes of Volatile Substances in Jindo Hong-Ju on Storage

Ji Heun Jung, Sung Hoon Kang, Yong Soon Kim

College of Agriculture, Chonnam National University

(Received October 4, 1993)

Abstract

This research was carried out to investigate the changes of volatile substances which influence on liquor flavor while keeping the Hong-Ju on storage.

The contents of total acid and ethanol were reduced on long storage. The volatile components in the Hong-Ju were shown in the order of acetaldehyde, fusel oil, acetate, furfural and methanol after a year, while other substances were increased except furfural, and methanol was not detected. After two years, the content of acetaldehyde was 21.4~58.4 mg% which is the similar level of that of one year. However, fusel oil, whose main components are n-propanol, 2-methyl-1-propanol and 2-methyl-1-butanol was reduced to 0.71~1.03 mg/ml which is about 4~6 times than that of initial content, while furfural was reduced to 0.01~0.02 mg/ml.

I. 서 론

진도 홍주는 쌀, 보리, 곡자등을 사용하여 발효, 숙성시키고, 숙성된 술덧은 고리(古里)라는 단식 증류장치를 사용하여 증류하여溜液을 지치(*Lithospermum erythrorhizon*)의 乾根層을 통과시켜 제조되는 우리나라 재래의 증류식 약용소주로서 맛, 향기 및 빛깔이 독특하여 시판되고 있는 희석식 소주와 구분된다¹⁾.

한편 증류주의 장기 저장시에는 일반적으로 숙성되어 향미가 양호해지고 알코올의 자극성이 감소하여 품질이 향상된다고 하는데 이러한 숙성현상은 저장중 휘발성 유기산과 알코올이 에스테르를 생성하기 때문에 酒質이 좋아진다고 하며 알코올의 자극성을 감소하고 유연한 품질향상에 관하여 근래 새로운 물리화학적 연구가 행해지고 있다^{2,5)}.

증류주의 저장중 성분변화에 대한 연구로는 李⁶⁾의 사과증류주 숙성중 풍미의 증진 효과가 큰 저장용기에 관한 연구, Yoshizawa등²⁾의 위스키 저장중 휘발성분의 성분 변화등이 있고, Akahoshi등³⁾은 위스키와 브랜드의 장기숙성시 에탄올의 용해열과 숙성도에 관해 연구하

였는데 誘電率이 낮아져 향미가 증진된다고 하였다.

또한 Tamaki등⁴⁾은 NMR Spectrum을 분석하여 誘電率 및 氣相 ethanol 농도의 감소등에 관하여 보고하였다.

본 연구는 홍주의 저장에 관한 기초연구로서 전래 제조 공정에 의해 제조한 홍주성분을 분석하고 홍주의 장기 보존에 따른 술의 품질에 미치는 휘발성분의 변화를 검토하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

실험에 사용된 원료는 백미, 대맥 및 소맥으로서 1989년산으로 진도군 의신면 양곡장에서 구입하였다. 누룩(곡자)은 대맥과 소맥을 원료로 하여 제조하였고, Koji는 백미와 대맥을 증자한 후 백국균(*Asp. shirosami*)을 접종, 제국하여 사용하였다. 또한 지치根은 2~3년생 시판품을 구입하여 사용하였다.

2. 실험방법

Table 1. Formula of ingredients for Hong-Ju fermentation

Samples	Starter	Raw materials of starter	Raw materials of brewing mash	water
S-N ₁	Nuruk	wheat : barley (1:1)*	rice (1)	3.5
S-N ₂	Nuruk	wheat : barley (1:1)	barley (1)	3.5
S-N ₃	Nuruk	wheat : barley (1:1)	rice : barley (1:1)	3.5
S-N ₄	Nuruk	barley (1)	rice (1)	3.5
S-N ₅	Nuruk	wheat (1)	rice (1)	3.5
S-K ₁	Koji	rice (1)	rice (1)	1.2
S-K ₂	Koji	barley (1)	barley (1)	1.2
S-K ₃	Koji	rice : barley (1:1)	rice : barley (1:1)	1.2

*(): Mixing ratio (volume)

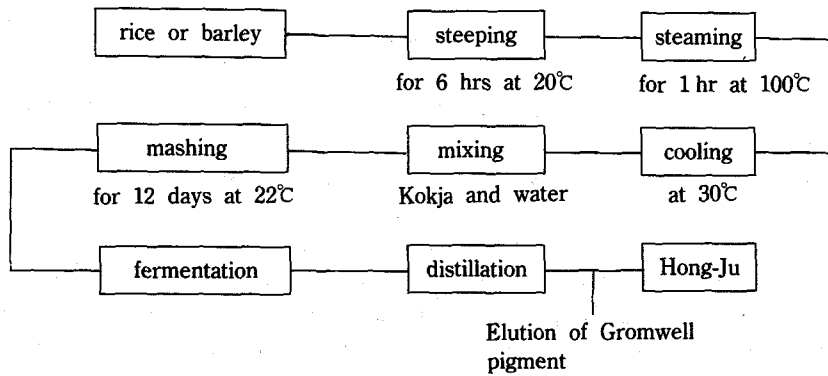


Fig. 1. Schematic procedure for the processing of Hong-Ju by Kokja method.

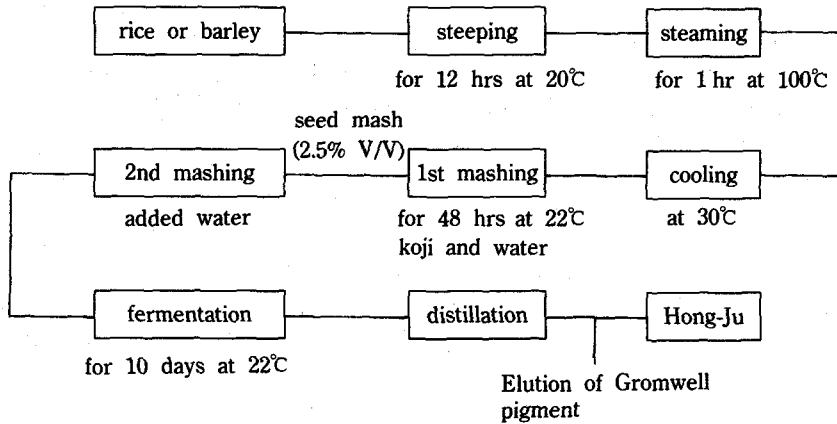


Fig. 2. Schematic procedure for the processing of Hong-Ju by Koji method.

1) 담금원료 및 비율

전통적인 곡자법과 개량된 국법에 의한 두가지 방법으로 전보에 따라⁷⁾ 제조하였으며 원료의 담금비율은 Table 1과 같다.

2) 홍주의 제조

곡자법과 국법에 의한 홍주 제조방법은 Fig. 1 및 Fig.

2와 같다.

3) 홍주의 저장 및 성분분석

제조된 홍주를 착색된 유리병에 넣고 밀봉한 후 암실에서 2년간 저장하면서 제조 당해년도, 1년 후 및 2년 후의 성분변화를 검토하였다. 총산은 상법⁸⁾에 의해 측정하였으며 알콜함량과 상법⁹⁾에 의해 얻은 증류액을

Table 2. Operating condition of GC for flavor analysis of Hong-Ju

Instrument	Gas chromatograph (Hewlett-Packard 5890 A)
Column	Carbopack BAW 80~90 mesh on 6.6% carbowax 20 M. glass column. 6 ft (L), 2 mm (Φ).
Detector	Flame ionization detector
Oven temperature	80~200(hold at 80°C for 3 min. -increase to 150°C at rate of 5°C/min. -increase to 200°C at rate of 10°C/min. -hold for 40 min.)
Injector temperature	180°C
Detector temperature	200°C
Injection volume	1 μl
Carrier gas	N ₂ (20 ml/min.)

주정계로 측정하고 15°C 에서의 알콜용량%로 환산하여 나타내었다.

Acetaldehyde, methanol, furfural, acetate, fusel oil (2-methyl-2-propanol, n-propanol, 2-butanol, 2-methyl-1-propanol, n-butanol, 3-pentanol, 2-pentanol, 2-methyl-butanol, n-amyl alcohol)은 GC로 분석하였으며 분석조건은 Table 2와 같다.

III. 결과 및 고찰

1. 홍주의 보존중 총산과 에탄올 함량의 변화

각 제조 방법에 따라 제조된 홍주의 보존중 총산과 에탄올 함량의 변화는 Table 3과 같다.

Table 3에서 나타난 바와 같이 초기 총산 함량은 곡자법과 Koji법에서 각각 큰 차이를 보이지 않았으나 쌀을 원료로 한 S-N₁, S-N₄, S-N₅, S-K₁이 0.09~0.15

Table 3. Changes of total acid and ethyl alcohol content in Hong-Ju on storage

Components	Period (year)	Samples							
		S-N ₁	S-N ₂	S-N ₃	S-N ₄	S-N ₅	S-K ₁	S-K ₂	S-K ₃
Total Acid (%)	0	0.15	0.17	0.10	0.12	0.13	0.09	0.18	0.13
	1	0.24	0.45	0.36	0.48	0.33	0.22	0.52	0.25
	2	0.10	0.11	0.08	0.09	0.07	0.03	0.09	0.05
Ethanol(%)	0	35.3	33.2	41.6	39.6	40.0	51.6	41.6	44.2
	1	33.9	31.9	40.0	37.9	36.9	49.2	39.9	42.1
	2	32.9	30.9	39.0	35.9	35.7	48.3	39.0	41.1

Table 4. Changes of flavor substances in Hong-Ju on storage

Components	Period (year)	Samples							
		S-N ₁	S-N ₂	S-N ₃	S-N ₄	S-N ₅	S-K ₁	S-K ₂	S-K ₃
Acetaldehyde (mg%)	0	20.0	7.2	10.0	12.7	20.7	7.69	32.0	8.6
	1	69.6	19.2	34.1	28.7	49.4	20.4	85.9	21.3
	2	58.4	21.4	43.8	25.3	40.8	24.4	58.3	27.0
Methanol (mg/ml)	0	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetate (mg/ml)	0	0.06	0.08	0.07	0.13	0.07	0.05	0.10	0.07
	1	0.12	0.23	0.25	0.23	0.16	0.13	0.30	0.18
	2	0.24	0.41	0.46	0.48	0.32	0.26	0.52	0.36
Furfural (mg/ml)	0	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03
	1	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
	2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Fusel Oil (mg/ml)	0	0.75	0.91	1.15	1.01	0.98	1.18	1.23	1.13
	1	0.98	1.26	1.36	1.19	1.18	1.29	1.34	1.20
	2	0.72	0.79	0.99	0.83	0.71	0.97	1.03	0.97

%로서 보리를 원료로 한 S-N₂와 S-K₂의 0.17%, 0.18%보다 비교적 낮은 함량을 나타냈다. 1년 경과 후의 총산함량은 2~3배 정도로 전시료구에서 증가하는 경향을 보였으나 2년 경과 후에는 다시 함량이 크게 감소하여 초기 함량에 비해 낮은 0.03~0.11%로 나타났다.

한편 홍주중 에탄올 함량은 비교적 Koji법에서 높게 나타났으며, 보존기간에 따라 점차 감소하는 현상을 보여 초기의 전시료구의 33.2~51.6%에서 2년 경과 후에는 30.9~48.3%로 2.3~3.3%가 감소하였다. 이와 같은 현상은 장기 저장시 나타나는 유기산과 에탄올의 감소현상에 의해 ester가 생성되기 때문인 것으로 사

료된다.

2. 홍주의 보존중 휘발성분의 변화

홍주의 보존중 휘발성분의 함량 변화를 측정된 결과는 Table 4와 같다.

Acetaldehyde는 다른 성분에 비해 초기 함량이 7.2~32 mg%로 다른 성분에 비해 가장 많은 양이 검출되었으며, 시료구별로 큰 함량차이를 보였는데 보리를 원료로 하여 Koji법으로 제조한 S-K₂가 32.0 mg% 가장 높은 함량을 보였고, 보리를 원료로 하여 곡자법으로 제조한 S-N₂가 7.2 mg%로 가장 낮은 함량을 나타내었다.

Table 5. Changes of fusel oil components in Hong-Ju on storage

Components (mg/ml)	Period (year)	Samples							
		S-N ₁	S-N ₂	S-N ₃	S-N ₄	S-N ₅	S-K ₁	S-K ₂	S-K ₃
2-Met-2-Propanol	0	NOT DETECTED							
	1	"							
	2	"							
n-Propanol	0	0.30	0.56	0.40	0.35	0.29	0.25	0.27	0.24
	1	0.24	0.62	0.41	0.36	0.28	0.25	0.27	0.23
	2	0.09	0.21	0.15	0.12	0.07	0.08	0.08	0.10
2-Butanol	0	NOT DETECTED							
	1	"							
	2	"							
2-Met-1-Propanol	0	0.18	0.13	0.26	0.23	0.31	0.33	0.24	0.34
	1	0.24	0.17	0.28	0.25	0.31	0.34	0.25	0.33
	2	0.16	0.12	0.18	0.16	0.16	0.22	0.16	0.22
n-Butanol	0	—	—	0.01	0.01	—	0.02	—	0.02
	1	0.02	—	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03
	2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
3-Pentanol	0	0	—	—	—	—	—	—	—
	1	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04	0.02
	2	0.03	0.02	0.02	0.02	—	0.02	0.03	0.02
2-Pentanol	0	0	—	—	—	—	—	—	—
	1	0.02	—	—	—	0.02	—	0.02	—
	2	0.02	—	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02
2-Met-1-Butanol	0	0.27	0.22	0.48	0.42	0.38	0.58	0.52	0.53
	1	0.43	0.45	0.61	0.53	0.51	0.64	0.74	0.59
	2	0.39	0.41	0.59	0.48	0.43	0.60	0.68	0.58
n-amyl alcohol	0	NOT DETECTED							
	1	"							
	2	"							

Acetaldehyde의 보존중 함량변화는 1년 경과 후에 19.2~85.9 mg%로 약 2~3배 증가하였으나 2년 경과 후에는 1년 보존한 홍주와 큰 함량차이를 나타내지 않았다.

Acetaldehyde 다음으로 많은 함량이 검출된 성분으로는 fusel oil이었는데 고급 알코올류인 fusel oil 함량은 ethanol 함량과 마찬가지로 꼭자법에서보다 Koji법으로 제조한 홍주가 높았으며 S-K₂가 1.23 mg/ml로 가장 높은 함량을 보였고, 쌀을 원료로 하여 누룩법을 이용해 제조한 S-N₁이 0.75 mg/ml로 가장 낮은 함량을 보였다.

Fusel oil의 보존중 함량변화는 1년 경과 후에는 전 시료구에서 약간 증가하는 경향을 나타냈으나 2년 경과 후에는 0.71~1.03 mg/ml로서 초기 함량보다 0.53~16.2%가 감소하였다.

Acetate는 0.05~0.13 mg/ml로서 시료구별로 큰 차이를 나타내지 않았으나 보존기간이 길어짐에 따라 크게 증가하였는데 1년 경과 후에는 0.12~0.30 mg/ml, 2년 경과 후에는 0.24~0.52 mg/ml로 약 4~6배가 증가하였다. Acetate의 증가현상은 홍주의 장기 저장시 향미에 큰 영향을 주는 것으로 생각된다.

한편 미량 검출된 fufural과 methanol의 경우에는 전 시료구에서 0.01~0.03 mg/ml로 나타났는데 보존중 fufural은 0.01~0.02 mg/ml로 감소하였고 methanol은 1년 경과 후부터는 전 시료구에서 검출되지 않았다.

3. 홍주 보존중 fusel oil 조성의 변화

홍주 보존중 fusel oil 조성의 변화는 Table 5와 같다. 2-methyl-2-propanol, 2-butanol 및 n-amylalcohol은 검출되지 않았으며 2-methyl-1-butanol, n-propanol 및 2-methyl-1-propanol이 홍주 fusel oil의 주성분이었다. 특히 2-methyl-1-butanol은 Koji법으로 제조한 홍주에서 0.52~0.58 mg/ml로서 꼭자법보다 높은 함량을 보였고 보존기간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

n-propanol과 2-methyl-1-propanol은 1년 경과 후에는 초기함량과 비슷한 수준을 나타냈으나 2년 경과 후에는 n-propanol은 약 2~3배 정도로 크게 감소하였고 2-methyl-1-propanol은 n-propanol에 비해서는 감소하는 경향이 크지 않음을 알 수 있었다. 이와 같은 n-propanol과 2-methyl-1-propanol의 감소현상은 Yoshizawa등²⁾의 위스키 저장중 n-propanol 및 isobutyl alcohol등 fusel oil 성분의 휘발에 의한 감소, 그리고 저장중 유기산과 fusel oil 성분들이 esterification에 의한 숙성 증류주의 방향성 물질 생성과 관련이 있는

것으로 사료된다⁶⁾. 그밖에 3-pentanol과 2-pentanol은 S-N₂를 제외한 전 시료구에서 0.02~0.03 mg/ml가 검출되었다. 또한 n-butanol은 2년 경과 후에는 전 시료구에서 0.03 mg/ml로 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

IV. 요약

술의 향미에 영향을 미치는 휘발성분에 관하여 진도홍주의 보존중 그 함량 변화를 검토한 결과는 다음과 같다. Ethanol과 total acid 함량은 보존중 감소현상을 나타내었고, 휘발성분의 함량은 acetaldehyde, fusel oil, acetate, furfural, methanol 순으로 나타났는데 1년 경과 후 methanol은 검출되지 않았고 fufural을 제외한 다른 성분은 증가하는 경향을 보였다. 2년 경과 후에는 acetaldehyde는 21.4~58.4 mg%로 1년 경과 후와 비슷한 수준이었으며 n-propanol, 2-methyl-1-propanol, 2-methyl-1-butanol이 주성분을 이루는 fusel oil은 감소현상을 나타내어 0.71~1.03 mg/ml 함량을 보였다. Acetate는 계속 증가현상을 보여 0.24~0.52 mg/ml로서 초기 함량보다 4~6배 증가하였으며 fufural은 0.01~0.02 mg/ml로 감소하였다.

참고문헌

1. 張智鉉 : 傳來藥用酒考, 酒精工業, 7(4), 6, 1977.
2. K. Yoshizawa, H. Momose and T. Hasmo : Substances Evaporated through Barrel during Aging of Whisky; J. of the Agr. Chem. Soc. of Japan, 55(11), 1063, 1981.
3. R. Akahoshi and H. Ohkuma : Thermal Properties of Ethanol Aqueous Solutions and Aged Spirits at Low Temperature (Part II - Studies on Aged Spirits and Their Physicochemical Characteristics), J. of the Agri. Chem. Soc. of Japan, 59(1), 1, 1985.
4. T. Tamaki, K. Matsushita, K. Hioka and Y. Takamiya : ¹H and ¹⁷O-NMR Studies of Distilled Spirit, J. of the Agr. Chem. Soc. of Japan, 60(3), 191, 1986.
5. R. Akahoshi and H. Ohkuma : NMR Spectra of Hydroxyl Protons in Aged Spirits, J. of the Agri. Chem. Soc. of Japan, 58(4), 357, 1984.
6. 李啓瑚 : 증류주 숙성에 관한 연구 (제1보), 한국 농화학회지, 20(1), 66, 1977.
7. 김용순, 강성훈, 정지훈 : 한국 전통소주(진도홍주) 제조에 관한 연구, I. 제조방법에 따른 홍주발효술덧의 성분변화, 한국식문화학회지, 6(3), 245, 1991.
8. 山田正一 : 釀造分析法, 108, 産業圖書 (1948).
9. 山田正一 : 釀造分析法, 101, 産業圖書 (1948).