

증류식 소주 증류중 유기산에 의한 에스테르화

류 이 하[†] · 김 영 만*

(주)진로, *한경대학교 식품공학과

Esterification of Alcohols with Organic Acids during Distilled Spirit Distillation

Lee-Ha Ryu[†] and Young-Man Kim*

JINRO Ltd., 1448-3, Seocho-dong, Seocho-ku, Seoul 137-866, Korea

*Department of Food Science & Technology, Hankyong University, Ansong 456-800, Korea

Abstract

The esterification of alcohols with acetic acid, lactic acid and citric acid was carried out in batch during the second distillation. Effect of various parameters, e.g. pH of reactant base spirit, temperature of distillation, time of distillation were studied. The parameter of distillation temperature was modified by atmospheric distillation and pressure distillation. The pressure(1.9 atm.) distillation was used in order to react and distill at high temperature. Compared with the base spirit concentration, ethyl acetate, ethyl lactate and iso-amyl acetate in esterification distillate increased by 2,890%, 6,410% and 52%, respectively. Major factors of the esterification with organic acids in distilled spirit making were molecular weight of the organic acid and pH of reactant base spirit.

Key words : esterification, distilled spirit, organic acids, pressure distillation.

서 론

증류식 소주의 중요한 향미 물질인 에스테르 화합물은 주로 발효과정에서 효모에 의해 생성되는 외에 제곡공정, 증류공정 및 숙성과정의 화학 변화에 의해서도 소량 생성된다^{1,2)}. 증류식 소주에서 특정 에스테르 및 유기산의 다량 생성을 목적으로 육종 효모의 사용이 시도되고 있지만 효모의 변이, 까다로운 발효조건과 생성 에스테르 및 유기산 성분의 한계성이 있는 것으로 보고되고 있다³⁾. 발효완료 술덧에는 효모가 생성한 각종 알코올들과 제곡시 생성된 각종 유기산이 존재하므로, 1차 증류중 이 알코올과 유기산이 에스테르화 반응에 의하여 생성된 에스테르와 효모에 의하여 생성된 에스테르가 공존하고 있다⁴⁾. 그러나 2차 증류중에는, 대부분의 유기산이 1차 증류시 증류

폐액으로 제거되므로 에스테르화 반응이 거의 일어나지 않는다. 증류식 소주의 증류중에 유기산을 첨가한 에스테르 생성에 관한 연구는 거의 보고된 바 없지만, 유기산과 알코올을 에스테르화시키는 연구문헌은 많다^{5,6)}. 에스테르화 반응은 가역적 평형반응으로 에스테르의 생성효율을 높이려면, 고온에서 산을 촉매로 쓰고, 반응에서 생성되는 에스테르와 물을 반응계에서 제거하여야 하고, 입체방해가 있기에 유기산 및 알코올의 입체구조가 간단할수록 좋다⁷⁾. 이 에스테르화 반응은 가온, 증류 공정을 기본으로 하여, 초기에는 촉매로 황산을 반응물의 중량비로 1~2%(pH 1 이하)로 사용하였으나 반응 후 황산을 회수하는데 많은 비용이 들어 초산 등으로 대체되어가고 있다⁸⁻¹⁰⁾. 이들 산 촉매는 장치의 부식, 반응물에서 촉매 회수의 곤란 및 부반응을 발생시키는 문제가 있어 오늘날에는 분

[†] Corresponding author : Lee-Ha Ryu

리회수가 용이하고 재사용이 가능한 이온교환 수지를 촉매로 이용한 연구가 활발하다¹¹⁾.

본 연구는 증류식 소주 제조시 필수 공정인 2차 증류공정에서 증류와 동시에 에스테르화 반응이 용이하게 일어나도록 유기산의 종류와 pH, 증류온도, 증류시간 등의 조건에 따른 에스테르 생성량을 알아보고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

본 실험에 사용된 원료는 중국 수입쌀의 90% 도정미, 효모는 일본소주 제조용 *Saccharomyces cerevisae*, 종균은 *Aspergillus kawachii*를 사용하였다.

2. 기주 제조

Slant agar 배지 시험관에 순수 배양한 효모 1백금이 2% yeast extract, dextrose(YM) 배지 20ml에 접종한 후 25°C에서 2일간 증식시켰다. 입국 1kg에 물 3l를 가하여 60°C 항온기에서 16시간 추출시킨 후 *koji extract*를 10 Brix로 조정하였다. 이 10 Brix *koji extract* 300ml와 증식된 효모액 20ml를 1l 삼각 플라스크에 넣고 진탕배양기(한국종합기기, HB-201S)에서 25°C, 120rpm으로 1일간 전배양시켰다. 50l SUS 발효용기에 이 전 배양액을 넣고 입국 4.20kg, 물 3.96l를 넣고 25°C에서 5일간 발효하여 주모로 사용하였다. 주모에 1단 담금으로 입국 6.534kg, 물 8.58l를 넣고 2일간 발효하고, 2단 담금으로 1단 담금과 동일한 양의 입국과 물을 가하여 25°C에서 8일간 알코올 발효시켰다. 알코올농도 18.5%(v/v) 발효완료 술덧을 증류기에 넣고 감압 670mmHg로 증류하여 알코올농도 45.5%(v/v)로 희석하여 기주(base spirit)로 사용하였다.

3. 에스테르 제조

에스테르화 증류 시험은 회분식으로 하였고, pH 조정은 각 유기산 1종류만을 사용하여 초산, 젯산은 시약 그대로, 구연산은 증류수에 용해시킨 후 기주에 첨가하여 pH 4.5 및 pH 3.0으로 맞추었다. 증류시간은 에스테르화 증류액이 250ml 유출되기까지의 시간인 30분, 240분을 에스테르화 증류시간으로 하였다. 대조구인 상압 및 가압의 blank 시료는 기주에 유기산을 전혀 첨가하지 않고 상압 및 가압 조건으로 30분간 에스테르화 증류를 하였다.

4. 에스테르화 증류

증류온도 조건은 상압 및 일정한 가압을 유지할 수 있는 장치를 이용하여 상압, 가압을 온도 조건으로 대체하였다. 상압 에스테르화 증류는 에스테르화 반응용기인 1,000ml Joint Erlenmeyer flask에 기주 250ml 및 증류수 55ml를 각 pH 조정방법으로 처리한 시료를 넣고 증류를 하였다. 가압 에스테르화 증류는 에스테르화 반응용기로 압력솥(Pressure cooker, ACE Co., NPA-600, 6l)을 사용하였고, 전체적인 과정은 Fig. 1에 나타내었다. 이 압력솥에 기주 250ml, 증류수 55ml 및 각 유기산을 넣어 뚜껑을 체결하고, 압력추(Pressure cock)의 작동에 지장이 가지 않게 제작한 연결조자(Joint apparatus : ID 5cm, Height 12cm, Tapering 24/40)와 냉각사관(Graham condenser)을 연결하여 가압 에스테르화에 사용하였다. 압력솥의 압력추 무게와 압력관 내경에 의한 가압은 약 1.9기압(Pressure cock weight: 65.27g, Pressure tube ID: 약 0.3cm)이었다.

5. 알코올 및 pH 측정

시료의 알코올 함량은 국제청의 주류분석 규정에 따라 측정하였다¹²⁾. 발효완료 술덧, 감압증류액, 기주, blank, 에스테르화 증류액의 pH는 pH meter(Mettler, Delta 345)로 측정하였다.

6. 에스테르 함량 분석

전처리 증류를 한 발효완료 술덧, 에스테르화 증류액, 기주 및 blank의 성분은 GC(Hewlett Packard, HP

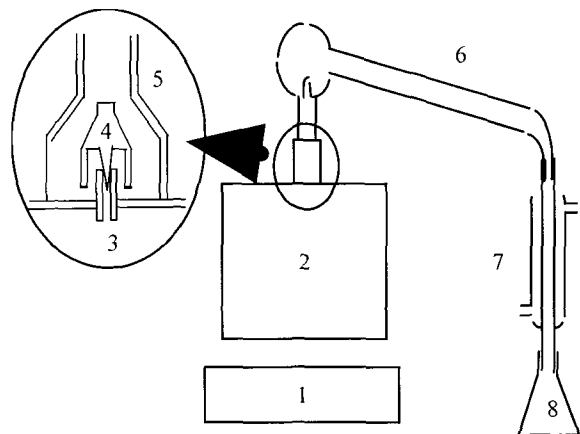


Fig. 1. Schematic diagram of pressure distillation apparatus.

1; Heater(Haloplate), 2; Pressure cooker(feed vessel), 3; Pressure tube, 4; Pressure cock of pressure cooker, 5; Joint apparatus, 6; Distilling, Kjeldahl, Straight end with cone, inner joint, 7; Condenser, 8; Receiver.

6890)분석을 하였고, 분석조건은 column: DB-WAX, column length: 30m, ID 0.53mm, film thickness 1.0 μ m, carrier gas: He(5ml/min), oven program은 initial: 40 $^{\circ}$ C /10min, rate: 15 $^{\circ}$ C/min, final: 190 $^{\circ}$ C/9min이고, injection temp.: 180 $^{\circ}$ C, detector temp.: 210 $^{\circ}$ C, detector: flame ionization detector(FID), injection volume: 1.0 μ l이었다.

결과 및 고찰

1. 에스테르화 증류액의 pH 변화

pH 4.1인 발효완료 술덧의 감압 1차 증류액인 base spirit의 pH는 6.49로 발효 완료 술덧의 대부분의 유기산은 증류시 감압 증류액에 유입되지 않았다. 유기산의 종류에 따른 에스테르화 증류액의 pH는 초산, 젖산, 구연산 순으로 pH가 낮았다. pH 3.0으로 조정된 각 유기산의 상압 에스테르화 증류액과 가압 에스테르화 증류액의 pH 비교는 대체로 가압 에스테르화 증류액의 pH가 낮은 것으로 나타나서 에스테르화 반응 온도가 높은 가압증류는 상압증류보다 에스테르화 증류액에 유기산의 유출이 많음을 보여주고 있었다. pH 3.0으로 조정된 각 유기산의 증류시간에 따른 상압 에스테르화 증류액의 pH는 30분이나 240분이나 크게 차이는 없으나 증류시간이 길수록 초산 에스테르화 증류액은 pH가 높고, 젖산 및 구연산의 에스테르화 증류액

Table 1. Analyses of fermented mash, base spirit, blanks and pH 3.0 esterification distillates

Samples		Alcohol(v/v%)	pH
Fermented	mash	18.5	4.10
Base	spirit	45.5	6.49
AA ^{*)}	P ^{*)} 30min	41.9	2.95
	A ^{*)} 30min	45.4	3.04
	A 240min	45.6	3.09
Blank	A 30min	45.8	5.25
LA ^{*)}	P 30min	42.6	4.28
	A 30min	45.8	4.21
	A 240min	45.7	4.16
Blank	P 30min	40.9	5.80
CA ^{*)}	P 30min	41.6	4.38
	A 30min	45.7	4.43
	A 240min	45.8	4.30

^{*)} A, P, AA, LA and CA denote esterification conditions.

A; atmospheric distillation, P; pressure distillation, AA; acetic acid. LA: lactic acid. CA: citric acid.

Table 2. Contents of volatile compounds in base spirit and blanks of esterification (unit : mg/l)

Volatile compounds	Base spirit	Blank	
		Atmospheric distillation	Pressure distillation
Acetaldehyde	39.6	34.7	24.7
Ethyl acetate	46.5	127.4	99.4
Methanol	2.7	2.7	—
iso-Amyl acetate	17.7	14.0	14.4
iso-Amyl alcohol	826.3	710.7	768.0
Ethyl lactate	3.7	3.2	3.0
Acetic acid	20.2		

은 pH가 낮은 경향을 보였다(Table 1).

2. 유기산 종류에 따른 에스테르화 영향

초산첨가 에스테르화 증류액은 GC 분석 결과, ethyl acetate가 기주에 비해 최고 2,890% 증가한 4,386ppm이었고, iso-amyl acetate가 기주에 비해 최고 52% 증가한 26.9ppm이었다. 젖산첨가 에스테르화 증류액은 GC 분석 결과, ethyl lactate가 기주에 비해 최고 6,410% 증가한 241ppm이었다. 젖산첨가 에스테르화 증류액에 있어서 ethyl acetate는 pH 3.0, 가압, 30분 증류액에는 107.1ppm이 존재하고, pH 3.0, 상압, 30분 증류액에는 173ppm이 존재하고, pH 3.0, 상압, 120분 증류액에는 166.7ppm이 존재하여 pH가 3.0에서는 107~360ppm의 초산이 존재할 때에도 ethyl acetate가 생성될 수 있음을 보여주고 있다. 구연산 첨가 에스테르화 증류액은 GC 분석 결과 ethyl acetate, iso-amylacetate 및 ethyl lactate의 생성에 거의 영향이 없는 것으로 나타났다. 유기산의 에스테르화는 초산>젖산>구연산 순으로 반응이 용이하게 일어남을 보여주었다(Table 2~5). 위의 실험 결과로 미루어 볼 때 분자량이 작은 유기산은 에스테르화 반응이 용이하다고 생각된다¹³⁾.

3. pH에 따른 에스테르화 영향

가압, 30분, 초산 첨가 에스테르화 증류액은 ethyl acetate 생성에 있어서 기주와 비교시 pH 4.5는 3% 증가하였으나, pH 3.0은 2,890% 증가한 4,386ppm이었다. 증류주의 중요한 향기성분인 ethyl acetate 생성에 있어서, 초산으로 pH 3.0으로 조정된 증류주는 통상의 pH 4.5인 증류주를 재증류할 때보다 ethyl acetate 함량을 28배 증가시킬 수 있는 가능성을 보여주었다. 또, iso-amyl acetate 생성에 있어서 pH 4.5는 변화가 없었

Table 3. Contents of volatile compounds in esterification distillates with acetic acid (unit : mg/l)

Volatile compounds	pH 4.5		pH 3.0	
	Pressure distillation		Atmospheric distillation	
	30min	30min	30min	240min
Acetaldehyde	26.0	36.6	43.3	44.5
Ethyl acetate	151	4386	3717	3528
iso-amyl acetate	17.7	19.8	26.2	26.9
Ethyl lactate	3.2	2.7	3.8	3.3

Table 4. Contents of volatile compounds in esterification distillates with lactic acid (unit : mg/l)

Volatile compounds	pH 4.5		pH 3.0	
	Pressure distillation		Atmospheric distillation	
	30min	30min	30min	240min
Acetaldehyde	26.9	28.1	40.2	42.5
Ethyl acetate	97.9	107.1	173.0	166.7
Acetic acid	102.1	360.2	308.6	319.8
iso-amyl acetate	17.6	16.3	22.4	20.4
Ethyl lactate	6.7	79.9	60.2	241.0

Table 5. Contents of volatile compounds in esterification distillates with citric acid (unit : mg/l)

Volatile compounds	pH 4.5		pH 3.0	
	Pressure distillation		Atmospheric distillation	
	30min	30min	30min	240min
Acetaldehyde	22.3	24.2	39.2	39.8
Ethyl acetate	92.0	88.6	165.4	155.8
iso-amyl acetate	13.6	13.4	22.4	19.4
Ethyl lactate	3.6	3.7	4.2	4.9

으나 pH 3.0은 기주에 비해 12% 증가하였다. 가압, 30분, 젖산 첨가 에스테르화 증류액은 ethyl lactate 생성에 있어서 기주와 비교시 pH 4.5는 81% 증가하였으나, pH 3.0은 2,060% 증가한 79.7ppm이었다. 젖산으로 pH 3.0으로 조정된 증류주는 통상의 pH4.5인 증류주를 재 증류할 때보다 ethyl lactate 함량을 11배 증가시킬 수 있는 가능성을 보여주었다. 에스테르화 반응에 있어서 산의 반응성은 pH에 많은 영향을 받는 것으로 확인되었다⁵⁾.

4. 증류온도에 따른 에스테르화 영향

pH 3.0, 30분, 초산 첨가 에스테르화 가압(약 1.9 기압) 증류액은 상압(1기압) 증류액보다 과실향의 ethyl acetate 생성은 18% 증가하였고, 배 향의 iso-amyl acetate 생성은 24% 감소하였다¹⁴⁾. 기주에 약 800ppm의

iso-amyl alcohol과 17.7ppm의 iso-amyl acetate가 존재하고, 에스테르화 가압 증류액에는 19.8ppm의 iso-amyl acetate, 상압 증류액에는 26.2ppm의 iso-amyl acetate가 존재하여 가압 에스테르화 조건이 상압 에스테르화 조건보다 iso-amyl acetate 생성에 있어서는 예외적으로 낮게 나타났다. pH 3.0, 30분, 젖산 첨가 에스테르화 가압 증류액은 상압 증류액보다 ethyl lactate 생성이 33% 증가하였다. 이상의 실험결과로 볼 때 에스테르화 증류 온도가 높을수록 에스테르화 반응이 용이하다고 생각된다⁵⁾.

5. 증류시간에 따른 에스테르화 영향

pH 3.0, 상압, 초산첨가 에스테르화 증류액의 증류 시간에 따른, ethyl acetate 생성은 240분이 30분보다 약 5% 감소하였고, iso-amyl acetate 생성은 거의 차이가

없었다. pH 3.0, 상압, 젖산첨가 에스테르화 증류액의 증류시간에 따른 ethyl lactate 생성은 240분이 30분보다 400% 증가하였다. 위의 실험 결과로 볼 때 pH 3.0에서는 ethyl acetate 최대 생성은 반응시간 240분으로 충분하고, ethyl lactate 생성은 30분 이상 긴 반응 시간이 필요하였다. Ethyl acetate는 평형 도달 시간이 약 180분이고, ethyl lactate는 평형 도달 시간이 180분 이상인 것으로 생각된다^{9,12)}.

6. 에스테르화에 의한 알코올, 유기산의 함량 변화

pH 3.0인 초산첨가 에스테르화 증류액에 있어서는 ethyl acetate 및 ethyl lactate 생성만으로도 알코올 함량이 0.2%(v/v) 정도 감소되고, 초산 및 젖산의 농도도 에스테르화에 의하여 감소하는 것으로 이해될 수 있으나 감소량은 미미한 수준이었다.

요 약

증류주에서 중요한 향미 물질인 에스테르 생성과정을 알아보기 위하여 발효완료 술덧에 알코올과 함께 존재하는 초산, 젖산, 구연산 같은 유기산의 종류별, pH별, 증류 온도별로 에스테르 생성 과정을 실험하였다. 유기산의 종류별 실험에서 생성 에스테르량은 ethyl acetate가 기주에 비해 최고 2,890%, ethyl lactate가 최고 6,410% 및 iso-amyl acetate가 최고 52% 증가하였다. 에스테르화시 pH는 중요한 요인이며, 초산첨가 에스테르화 증류액의 ethyl acetate의 경우 pH 3.0이 pH 4.5보다 2,804% 증가하였고, 젖산 첨가 에스테르화 증류액의 ethyl lactate의 경우 pH 3.0이 pH 4.5보다 1,092% 증가하였다. 에스테르화 증류온도는 초산첨가 에스테르화 가압(약 1.9 기압) 증류액은 상압(1기압) 증류액보다 ethyl acetate 생성은 18% 증가하였고, iso-amyl acetate 생성은 24% 감소하였고, 젖산첨가 에스테르화 가압 증류액은 상압 증류액보다 ethyl-lactate 생성이 33% 증가하였다. 에스테르화 증류시간은 pH 3.0에서는 ethyl acetate 생성은 반응시간 240분으로 충분하고, ethyl lactate 생성은 30분 이상 긴 반응 시간이 필요하였다. 결론적으로 증류주 제조에 있어서 2차 증류시 1차 증류액에 유기산을 첨가하여 증류하면 에스테르량이 증가한 2차 증류액을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. Yoshida, K., Inahashi, M., Nakamura, K., Akiyama, H. and Nojiro, K. : Breeding of yeast strains having high malic acid-producing and low succinic acid-producing abilities. *J. Brew. Soc. Japan.* **89**(8), 647~651 (1994).
2. Ito, K., Yoshida, K., Ishikawa, T. and Kobayashi, S. : Volatile compounds produced by the fungus *Aspergillus oryzae* in rice Koji and their changes during cultivation. *J. of Fermentation and Bioengineering*, **70**(3), 169~172 (1990).
3. 일본구마모토현 공장기술센터 : 특출한 향 생성하는 주조효모 육종개발. *식품산업*, **5**, 137~144(1999).
4. 日本醸造協會 : 醸造物の成分. 東京. pp.132~134 (1999).
5. Saha, B. and Sharma, M. M. : Esterification of formic acid, acrylic acid and methacrylic acid with cyclohexene in batch and distillation column reactors; ionexchange resins as catalysts. *Reactive & Functional Polymers*, **28**, 263~278 (1996).
6. Xu, Z. P. and Chuang, K. T. : Correlation of vapor-liquid equilibrium data for methyl acetate-methanol-water-acetic acid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 2866~2870 (1997).
7. Xu, Z. P. and Chuang, K. T. : Kinetics of acetic acid esterification over ion exchange catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. **74**, 493~500 (1996).
8. Yang, Z. C., Cui, X. B. and Gao, J. : Esterification-distillation of butanol and acetic acid. *Chemical Engineering Science*. **53**(11), 2081~2088 (1998).
9. Berg, L., Yeh, A. I. and Ratanapuech, P. : The recovery of ethyl acetate by extractive distillation. *Chem. Eng. Commun.*, **39**, 193~199 (1985).
10. Berg, L. and Yeh, A. I. : The separation of methyl acetate from methanol by extractive distillation. *Chem. Eng. Commun.*, **30**, 113~117 (1984).
11. Choi, J. I. and Hong, W. H. : Recovery of lactic acid by batch distillation with chemical reactions using ion exchange resin. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. **32**(2), 184~189 (1999).
12. 대한주조사회 : 국세청 기술연구소 주류분석규정. p.61, 94 (1996).
13. Saha, B., Chopade, S. P. and Mahajani, S. M. : Recovery of dilute acetic acid through esterification in a reactive distillation column. *Catalysis Today*. **60**, 147~157 (2000).
14. Merck index : 11th ed. An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. Merck Co., Inc. New Jersey. p.593, 808 (1989).