

GC-MS를 이용한 전통민속소주의 향기성분 분석과 다변량통계해석

이동선·박혜성·김 건·이택수*·노봉수*

서울여자대학교 화학과, *서울여자대학교 식품과학과

Determination and Multivariate Analysis of Flavour Components in the Korean Folk Sojues Using GC-MS

Dong-Sun Lee, Hye-Seong Park, Kun Kim, Taik-Soo Lee* and Bong-Soo Noh*

Department of Chemistry, *Department of Food Science, Seoul Woman's University

Abstract

Flavour components of seven Korean folk sojues, five Chinese kaoliangchiewes and Japanese shochu were determined by GC and GC-MS after solid phase extraction with polydivinyl benzene. Less volatile ethyl succinate and ethyl pelargonate were present in Korean folk sojues while volatile ethyl acetate and ethyl butyrate in Chinese kaoliangchiewes. In the case of alcohols, the amount of isopentyl alcohol was relatively higher than that of isobutyl alcohol or n-propyl alcohol in Korean folk sojues. On the contrary, less volatile n-propyl alcohol was present more than isopentyl alcohol in Chinese kaoliangchiewes. Multivariate statistical analyses involving principal components analysis (PCA) and discriminant analysis (DA) were applied to the GC data. The results of PCA clearly demonstrate that the first principal scores of Korean folk sojues were similar but the second principal scores were different from each other. Classification of Korean sojues and Chinese kaoliangchiewes into two groups could be conducted by DA. These results suggested that the common characteristics and identities as a distilled liquors was found in Korean folk sojues.

Key words: Korean folk sojues, Chinese kaoliangchiewes, flavor components, principal components analysis, discriminant analysis

서 론

증류주의 품질수준을 평가하거나 제조공정의 관리 또는 품질개선에는 향기성분의 분석자료가 매우 중요한 객관적 지표가 된다. 제조과정에서 원료, 미생물의 관리 방법, 발효상태 및 증류 조건, 여과 저장조건에 따라 증류주의 향기성분은 다양하며 주로 감별사의 주관적 관능검사에 의존하여 맛과 향의 평가가 이루어지고 있다. 이러한 의미에서 증류주의 향기성분을 과학적으로 분석하는 것은 매우 중요한 의미를 지닌다고 하겠다.

주류의 향기성분으로는 alcohols, organic acids, esters, aldehydes 등이 알려져 있고⁽¹⁾ 와인이나 위스키의 향기 성분은 주로 기체크로마토그래피(GC)에 의해 분석되고 있다⁽²⁻⁴⁾. 저자 등은 최근 우리나라 전통민속소주중의 알코올동족체를 GC로 분석 보고한 바 있다⁽⁵⁾.

복잡한 향기성분의 동시분리정량에 GC가 강력한 미시적 분석수단이라는 하지만 GC 데이터가 갖고 있는 우연분산(random variance)이나 유익한 정보를 고전적인

통계학적 방법으로 이해하기에는 많은 한계가 있다. 지난 수십년간 통계해석학에 많은 진보가 이루어져 왔는데 그 대표적인 것이 다변량통계해석학(multivariate statistical analysis; MVA)이다⁽⁶⁾. 오늘날 여러 과학분야에서 MVA의 응용이 왕성하게 이루어지고 있으며 분석화학 영역에서도 MVA가 새로운 흐름을 이루면서 중요한 역할을 하고 있다. 식품분야에서도 신제품개발이나 식품의 화학조성과 관능검사의 상관성에 대하여 주성분분석을 적용한 보고가 적지 아니하다⁽⁷⁻¹¹⁾. MVA의 목적은 분산의 원인추정, 상관관정, 자료의 압축, 자료의 판별, 유사성 검정 등이며 MVA의 대표적 방법으로는 주성분분석(principal components analysis; PCA), 판별분석(discriminant analysis; DA), 집락분석(cluster analysis; CA) 등이 있다⁽¹²⁻¹⁴⁾. PCA는 거대한 자료군으로부터 종합적이고도 대표적인 주성분정보를 추출하기 위하여 분산이 최대가 되도록 압축요약하는 기법이다. 즉 원래의 정보로부터 정보손실을 최소로 하면서도 최대의 정보를 추출해내기 위하여 다차원 공간을 두 세 가지 차원 공간으로 축소시키는 통계수학적 방법이다. 이 수학적 방법은 1901년 Pearson⁽¹⁵⁾이 최초로 제안하였으며 1933년 Hotelling에 의하여 체계화되었다⁽¹⁶⁾.

한편 1990년 이후 전통민속소주의 양조가 부활되고

Corresponding author: Dong-Sun Lee, Department of Chemistry, Seoul Woman's University, Nowon-ku, Seoul 139-774, Korea

근래에는 중국산 카오리양쥬까지도 수입시판되고 있으나 그 향기성분에 관한 자료는 찾아보기 어렵다. 본 연구에서는 증류주의 품질평가를 위한 지표를 제시하고자 다공성 중합체인 polydivinyl benzene을 이용한 고체상 추출(solid phase extraction ;SPE)로 증류주중의 esters, aldehydes, alcohols 등의 향기성분을 추출농축한 다음 GC-MS를 이용하여 미시적으로 분석하였다. 그리고 전통민속소주, 중국산 카오리양쥬, 일본산 본격소주, 스킨치위스키의 향기성분 분석자료에 대해 MVA를 적용하여 거시적으로 고찰하고 증류주 상호간의 유사성과 이질성을 객관적으로 분석하였다.

재료 및 방법

시약 및 재료

표준 aldehyde 및 ester는 Tokyo Kasei제 특급시약을 이용하였다. 각종 표준 alcohol과 diethyl ether, sodium sulfate anhydrous는 chromatographic grade 혹은 analytical grade(순도 99.9%)의 Merck 제품을 사용하였다. Polydivinyl benzene(Porapak-Q, 50~80 mesh)은 Waters 제품을 이용하였다. 증류수는 탈이온화시킨 다음 E-pure system(D4641, Barnstead)으로 정제하여 사용하였으며 이 물의 비전도도는 1.8×10^{-7} ohm⁻¹cm⁻¹이었다.

실험에 사용한 안동소주(alcohol 함량 45%, v/v), 문배술(40%, v/v), 이강주(25%, v/v), 진도 홍주(40%, v/v)는 모두 제조회사로부터 기증받아 사용하였다. 그리고 세비원소주(45%, v/v), 옛향-쌀(41%, v/v), 옛향-보리(35%, v/v)는 시판품을 사용하였고 중국산 마오타이쥬(貴州茅台酒: 53%, v/v), 추우예칭쥬(臺灣竹葉青酒: 45%, v/v), 알커티우쥬(北京紅星牌二鍋頭酒: 56%, v/v), 지쿠카오리양쥬(天津直沽高粱酒: 53%, v/v), 빠이걸(天津五星白乾: 56%, v/v)은 수입시판품을 사용하였다. 조니워커(Johnnie Walker black: 43%, v/v), 로알살루트(Chivas Royal Salute: 40%, v/v), 센바타누키本格麴酎(日本熊本球磨, 松下: 30%, v/v)는 외국에서 구입하였다.

분석기기 및 장치

향기성분 분석에는 GC-FID gas chromatograph(GC14-B, Shimadzu)를 사용하였고 검출신호는 integrator(C-R6 A chromatopac, Shimadzu)로 기록하였다. 성분의 확인 및 동정에는 GC-MS(QP2000A, Shimadzu)를 이용하였다. GC-FID의 분석관은 PEG fused silica capillary column(CBP 20, 0.22 mm×25 m, 0.25 μm film thickness, Shimadzu)을 사용하였고 오븐온도는 40°C (5 min)-8°C / min-200°C (5 min)로 승온시켰다. 주입부 온도와 검출기 온도를 210°C로 하였다. Split ratio는 1:67, 질소의 흐름속도는 1.5 ml/min였으며 수소와 공기의 흐름속도는 각각 35 ml/min, 450 ml/min로 하였다. 시료는 0.2 μl를 주입하였다. GC-MS에도 동일한 종류의 분석관을 사용하였고 승온조건과 주입부 및 검출기 온도조건도 동일

하였다. 헬륨의 흐름속도: 2.0 ml/min, split ratio: 1:100, ion source 온도: 210°C, EI ionization voltage: 70 eV, 시료주입량은 0.1 μl로 하였으며 진공펌프는 rotary vane pump(V-009-2, Stokes)를 사용하였다.

다공성 중합체를 이용한 고체상 추출과 GC

세척 건조한 경질유리 컬럼(i.d. 2.0×10.0 cm, 80 mesh)에 다공성 중합체인 polydivinyl benzene 2.0 g을 충전하여 초순수로 습윤시킨 다음 여기에 n-butyl alcohol 또는 isoamyl formate(안동소주의 경우는 ethyl butyrate)를 내부표준물질로 가한 시료 30 ml를 흘려서 다공성 중합체에 흡착시켰다. 물 10 ml로 수용성 성분을 씻어내고 diethyl ether 30 ml로 유기성분을 추출하였다. 추출액을 테프론 마개의 유리병에 모아서 상층액을 sodium sulfate anhydrous로 수분을 제거한 다음 micro Kuderna-Danish 농축장치(Supelco)로 옮기고 43~45°C에서 300 μl가 될 때까지 농축하였다. 이 농축액 0.1~0.2 μl를 GC 및 GC-MS에 주입하여 크로마토그램을 구하여 면적으로부터 정량하고 GC-MS로 동정하였다.

다변량통계해석

GC에 의해 구한 ester 및 aldehyde 정량분석 자료를 본 연구실에서 개발한 MVSAP(MultiVariate Statistical Analysis Program, version 3.0)를 이용하여 주성분분석을 하였다. 시료 개수 n, 성분개수 p, 각 정량값들을 입력한 후 분산-공분산행렬(variance-covariance matrix), 고유값(eigenvalue), 고유벡터(eigenvector), 기여율(proportion)과 누적기여율(cumulative proportion), 제1주성분점수(PC-1)와 제2주성분점수(PC-2)를 각 증류주별로 전산처리하였다.

판별분석은 우리나라 민속소주군과 중국산 카오리양쥬군의 정량값을 MVSAP에 별도로 입력하여 선형판별함수(linear discriminant function)로부터 판별점수(discriminant score)를 구하거나 마하라노비스 거리(Mahalanobis' generalized distance)로 판별하였다.

결과 및 고찰

GC 및 GC-MS 분석

Polydivinyl benzene을 이용한 SPE로 전처리한 분석시료를 GC-MS로 분석하여 얻은 전체 이온크로마토그램(TIC)은 Fig. 1과 같다. 7종의 민속소주중 안동소주, 문배술, 이강주, 진도홍주와 5종의 카오리양쥬중 마오타이쥬와 알커티우쥬의 TIC는 이미 보고되었다¹⁵⁾. 따라서 세비원소주, 옛향-쌀, 옛향-보리, 등 3종의 우리나라 소주와 추우예칭쥬, 지쿠카오리양쥬, 빠이걸, 등 3종의 카오리양쥬, 2종의 위스키, 1종의 일본산 본격소주의 TIC만을 나타냈다. 내부표준물질법으로 구한 증류주중의 향기성분 정량값은 Table 1과 같다.

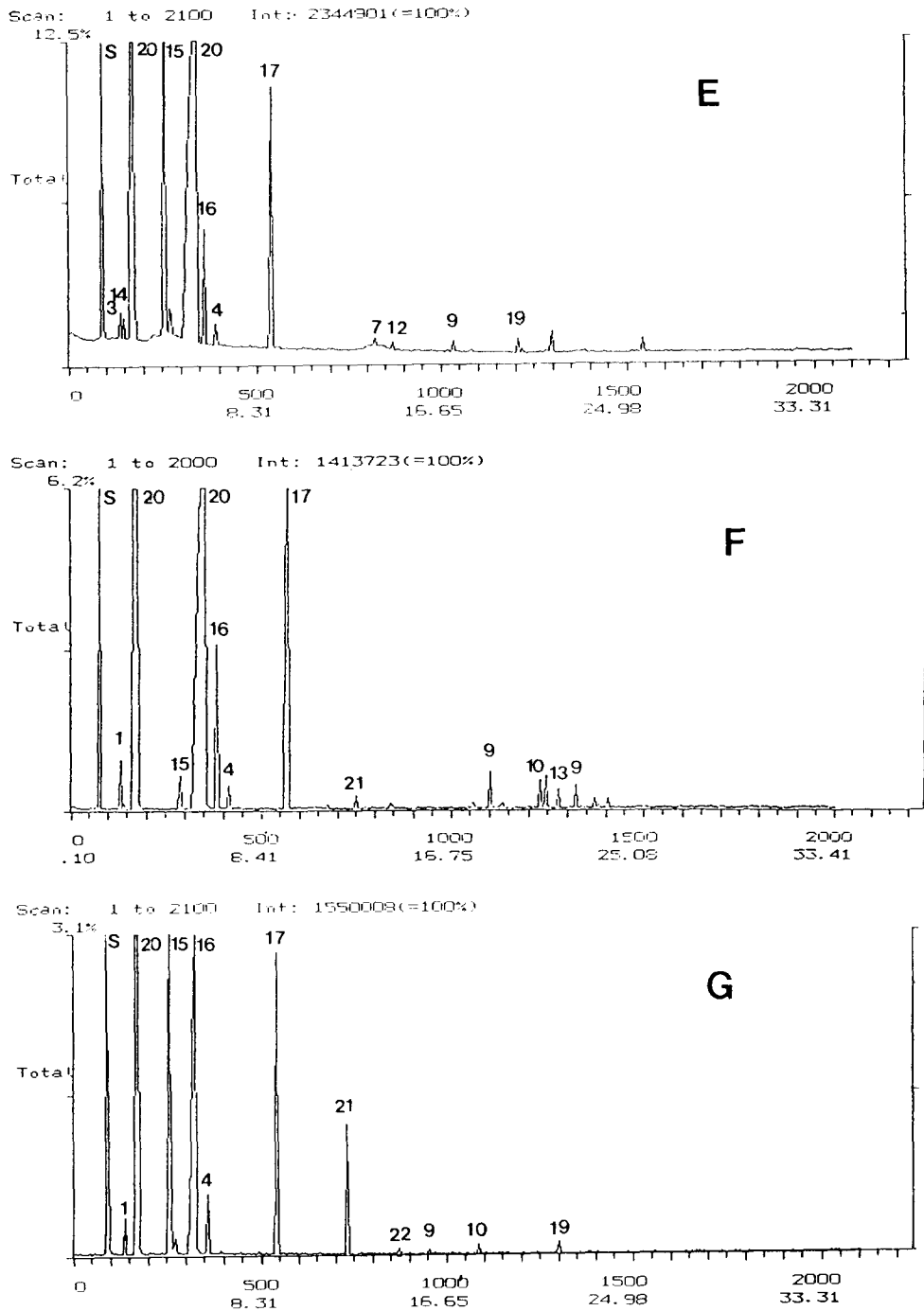


Fig. 1. Total ion chromatograms of distilled liquors

Abscissa; scan number/retention time (min), ordinate; relative abundance (%).

Alphabets and peak numbers correspond to those in Table 1.

S: solvent, IS: internal standard, 20: ethyl alcohol, 21: s-butyl alcohol, 22: acetic acid.

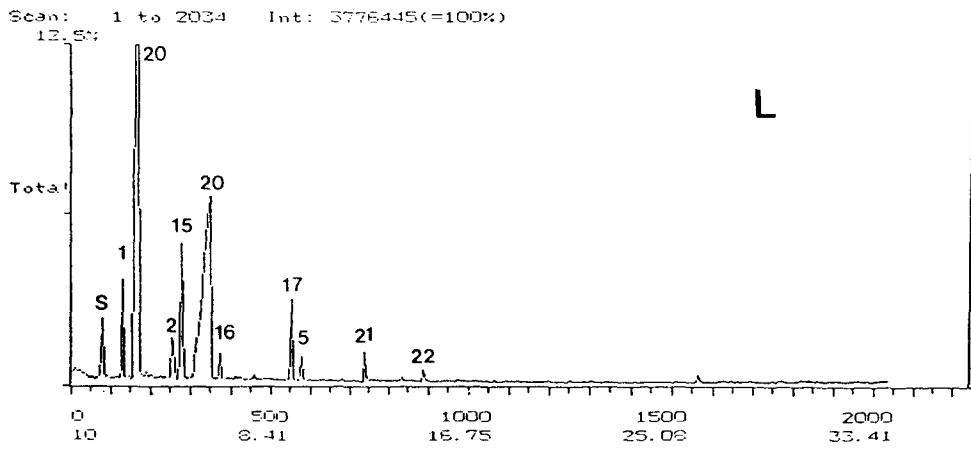
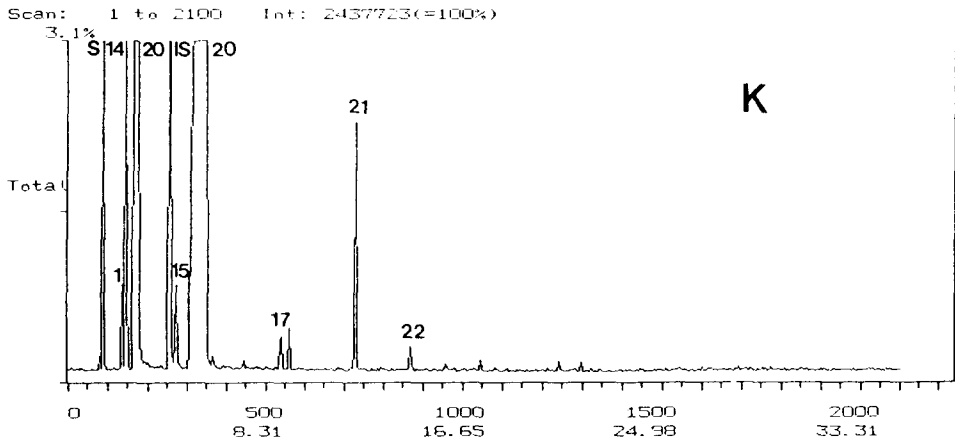
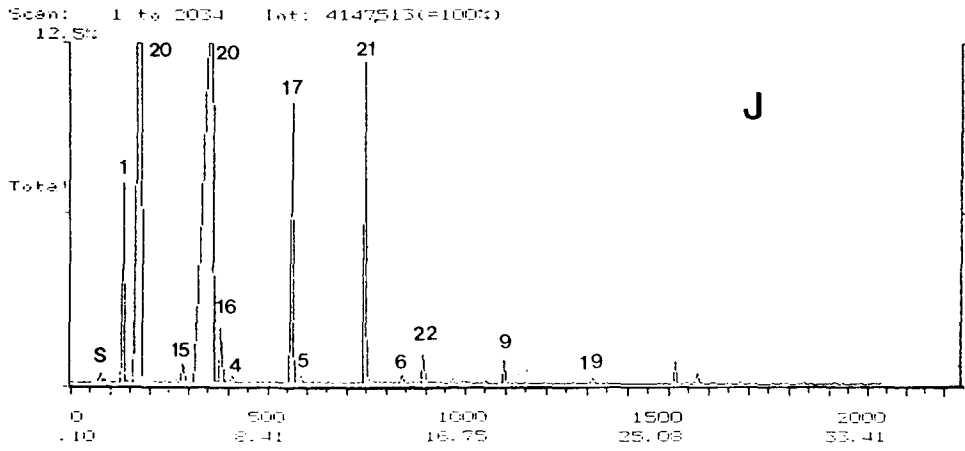


Fig. 1. Continued

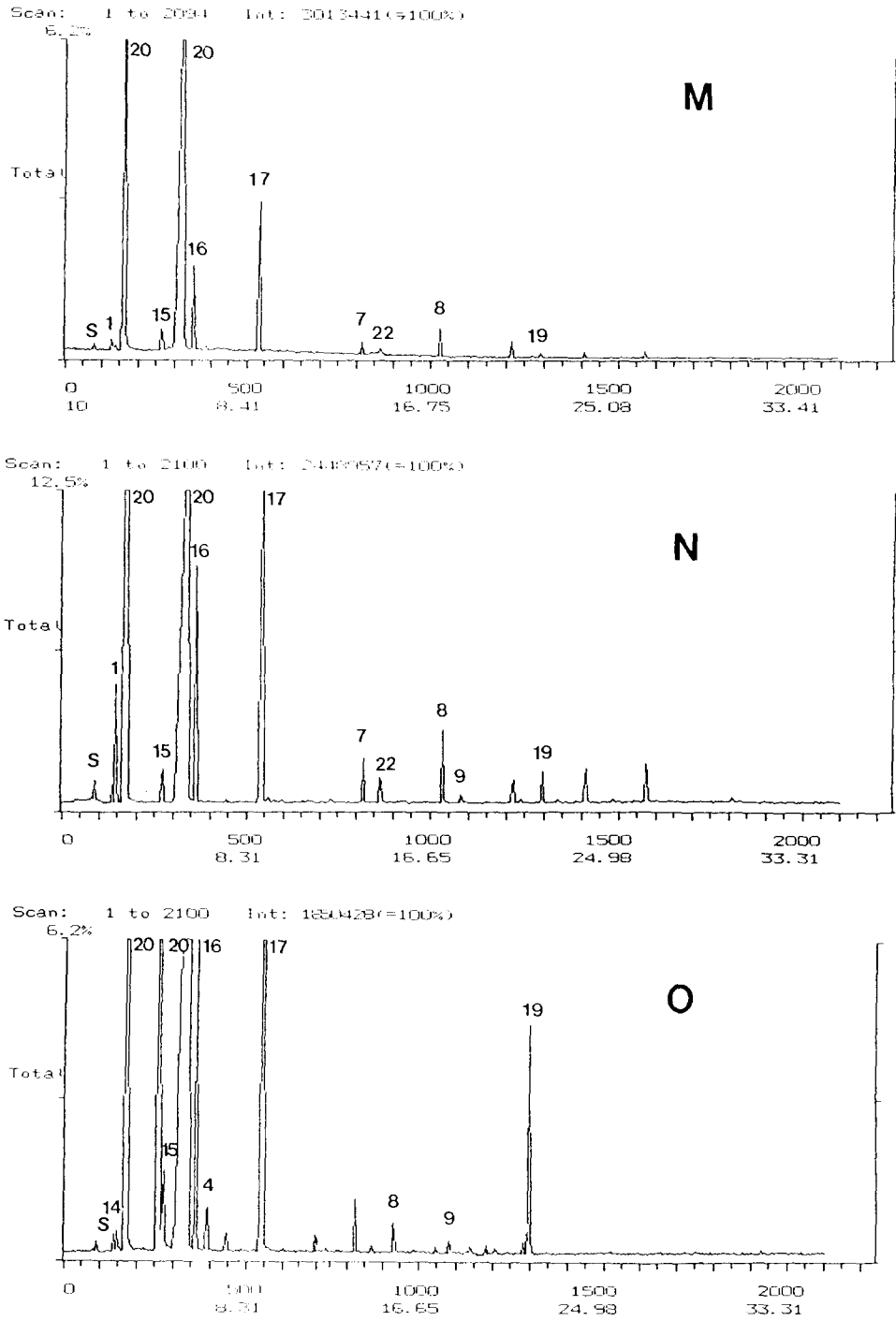


Fig. 1. Continued

Table 1. Flavour components in distilled liquors (units: mg/ml)

Flavor Component ²⁾	Sample ¹⁾														
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	0.1270	0.3950	0.1354	0.1330	0.2530	0.0740	0.1196	0.0860	0.4800	1.6160	0.3301	0.9462	0.1990	0.2658	0.0741
2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1850	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0150	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	0.0620	0.0140	0.0210	0.0000	0.0000	0.0280	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0252
5	0.0000	0.0000	0.0007	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
6	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0250	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
7	0.0650	0.0000	0.0700	0.0000	0.0010	0.0000	0.0000	0.2670	0.0000	0.0130	0.0000	0.0000	0.0008	0.5372	0.0000
8	0.0120	0.0110	0.1830	0.1040	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0380	0.0000	0.0000	0.0002	0.7518	0.0039
9	0.6380	0.0120	0.7940	0.9700	0.0100	0.0002	0.0790	0.0000	0.0009	0.0860	0.0000	0.0185	0.0000	0.1984	0.0032
10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0220	0.0000	0.0002	0.0008	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1850	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
12	0.4280	0.0000	0.9340	0.0000	0.0200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4120	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
13	0.0000	0.0005	0.0200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
14	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0509	0.0789	0.0000	0.2208	0.0000	0.0478	0.0254
15	0.1082	0.0851	0.0732	0.1604	0.1664	0.1632	0.1198	1.0856	0.5344	0.1124	0.1900	0.4316	0.2139	0.1472	0.0831
16	0.2745	0.2048	0.1164	0.2290	0.4233	0.4034	0.2149	0.1621	0.2702	0.1082	0.0000	0.2044	0.3942	0.4461	0.2367
17	0.6762	0.8010	0.5618	0.8009	1.1238	0.8145	0.6939	0.3742	0.7789	0.4050	0.0534	0.4626	0.4276	1.0184	0.6885
18	0.3966	0.1429	0.0000	0.0874	0.0000	0.0000	0.3524	0.0000	0.2154	0.2421	0.0000	0.3016	0.0000	0.0000	0.0000
19	0.0915	0.0000	0.0000	0.0328	0.0000	0.0000	0.0000	0.0654	0.0526	0.0000	0.0000	0.0718	0.0000	0.0735	0.0513

¹⁾A: Andong soju, B: Moonbaesul, C: Leekangju, D: Jindo hongju, E: Chebiwon soju, F: Yethyang (Rice), G: Yethyang (Barley), H: Moutaichiew, I: Ergoutoutiu, J: Chuyehchingchiew, K: Paigal, L: Zhikukaoliangchiew, M: Johnnie Walker, N: Royal Salute, O: Senbatanuki shochu

²⁾1: Ethyl acetate, 2: Ethyl butyrate, 3: Ethyl Isovalerate, 4: Isoamyl acetate, 5: n-Amyl butyrate, 6: Ethyl oenanthatate, 7: Ethyl caprylate, 8: Ethyl pelargonate, 9: Ethyl succinate, 10: Ethyl phenyl acetate, 11: Isovaleraldehyde, 12: Furfural, 13: p-Ethyl benzaldehyde, 14: Methyl alcohol, 15: n-Propyl alcohol, 16: Isobutyl alcohol, 17: Isopentylalcohol, 18: n-Hexyl alcohol, 19: Phenethyl alcohol

증류주의 ester 성분

Ester성분의 경우 과일향(fruity odor)의 ethyl acetate가 대부분의 증류주에 가장 많이 함유되어 있었다. 이 성분은 우리나라 민속소주 보다 중국산 카오리양쥬에 상대적으로 함량이 높았다. 안동소주를 비롯한 우리나라 민속소주에는 산뜻한 향(faint, pleasant odor)을 가진 ethyl succinate와 꼬냑향의 ethyl pelargonate가 중국산 카오리양쥬나 일본산 본격소주보다 상대적으로 많은 특징적인 차이를 보였다. 이 세 가지 성분의 끓는점을 비교해보면 탄소수 4개의 ethyl acetate는 77°C 인데 비하여 탄소수 8개인 ethyl succinate는 217°C 이며 탄소수 11개인 ethyl pelargonate는 220°C 다. 스카치 위스키인 로얄살루트에는 ethyl pelargonate 및 과일애플향의 ethyl caprylate(탄소수 10개, bp 207°C)가 우리나라 소주 또는 중국의 카오리양쥬보다 훨씬 많이 함유되어 있었다. 마오타이쥬에는 과일애플향의 ethyl butyrate(탄소수 6개, bp 120°C), 과일향의 ethyl oenanthatate(탄소수 9개, bp 189°C)가 독특하였다. 이러한 결과는 우리나라 민속소주의 향은 끓는점이 높아 휘발성이 상대적으로 작은 ester에 의해 뒷맛에 영향을 주는 반면에 중국의 카오리양쥬는 끓는점이 낮아 휘발성이 강한 ester에 의하여 처음맛이 더 강렬하게 느껴진다고 해석된다.

저급 지방산에스테르는 술덧중에 생성된 저급 지방산이 효모의 작용에 의해 에스테르화되어 생성되고 고급 지방산에스테르는 주로 원료중의 지질이 술덧중에서 가수분해되어 유리지방산으로 된 다음 효모의 작용으로 에스테르화하며 가열에 의해 에스테르화반응은 촉진된다고 알려져 있다¹⁴⁾. 그리고 탄소수가 10개 이하인 중급 또는 저급 지방산에스테르는 향기가 있으나 탄소수 12개 이상의 고급 지방산에스테르는 거의 냄새가 없다. 고급 지방산에스테르는 alcohol 도수가 40%를 넘으면 용해도가 저지기 때문에 여과에 의한 제거가 어렵다.

증류주의 aldehyde 향기성분

이강주와 안동소주에는 특이향(peculiar odor)의 furfural(bp 161°C)의 함량이 높게 나타났고 이강주와 문배주에는 p-ethyl benzaldehyde도 극미량 검출되었다(Table 1). 마오타이쥬에는 사과향의 isovaleraldehyde(bp 92°C)가 검출되었다. 고리화합물인 furfural은 당의 열분해에 의해 생성되는 것으로 추정되는데 이는 원료와 증류온도에 관련이 깊다고 생각된다.

증류직후에 존재하는 탄소수가 적은 저급 aldehyde는 자극적인 냄새가 강하여 품질을 떨어뜨리는데 약 한달간 저장하면 휘발되거나 화학변화에 의하여 현저히 감소되

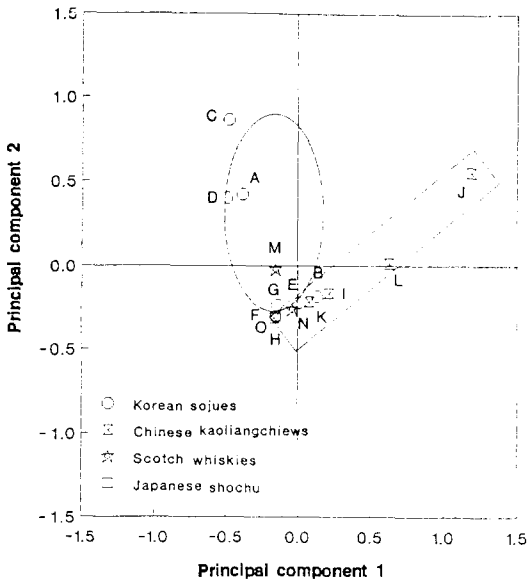


Fig. 2. Plot of principal components analysis based on gas chromatographic profiles of esters and aldehydes in distilled liquors. Alphabets correspond to those in Table 1.

고 이 기간이 초기 숙성기간으로 알려져 있다⁽¹⁷⁾. 대부분의 증류주에는 acetaldehyde가 함유되어 있다고 알려져 있는데 본 연구에서는 농축과정에서 거의 손실되어서 인지 검출되지 않았으며 앞으로 계속적인 연구가 필요하다.

증류주의 alcohol 향기성분

대체적으로 우리나라 소주, 일본의 본격소주, 스카치 위스키는 isopentyl alcohol(일명 isoamyl alcohol; A)의 함량이 isobutyl alcohol(B)이나 n-propyl alcohol(P)보다 많은데 비하여 중국의 마오타이췌는 n-propyl alcohol 함량이 높은 경향을 보였다(Table 1). A : B : P비 뿐만 아니라 A : P, A : B, B : P의 양적 비율도 소주의 향과 맛에 미치는 영향이 크다는 것은 전보⁽¹⁸⁾에서 보고한 바와 같다. 그밖에 phenethyl alcohol과 n-hexanol도 일부 증류주에서 검출되었다. 술덧중에서 효모의 아미노산 발효에 의하여 아미노산에 대응하는 고급 alcohol이 생성되는데 phenyl alanine으로부터 장미향의 phenethyl alcohol이 생성된다고 보고된 바 있다⁽¹⁹⁾.

주성분 분석

Table 1의 15종의 증류주에 대한 ester 및 aldehyde 성분 13종의 정량값을 MVSAP 프로그램에 입력하여 구한 PC-1, PC-2의 상관관계를 도시한 PCA plot은 Fig. 2와 같다. 여기서 PC-1의 기여율은 0.4493이고 PC-2의 기여율은 0.3335로서 누적기여율이 0.7828로 매우 높은

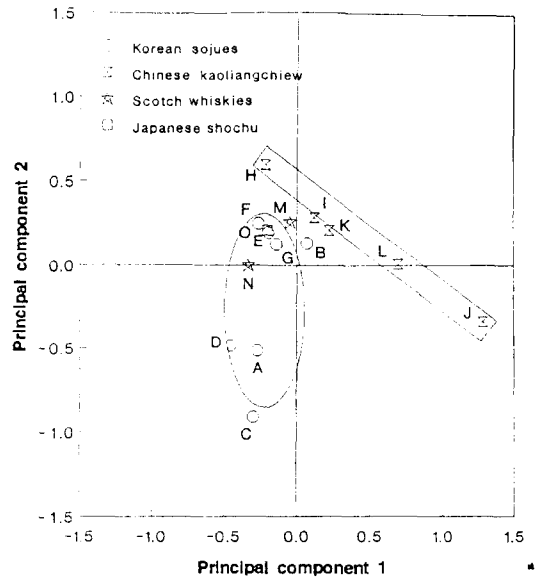


Fig. 3. Plot of principal components analysis based on gas chromatographic profiles of flavours including esters, aldehydes, and alcohols in distilled liquors. Alphabets correspond to those in Table 1.

값을 나타내었다. 기여율이 높을수록 자료전체를 대표하는 종합적 정보로서의 가치가 크다. 한편 알코올을 포함한 19종의 향기성분에 대한 PC-1, PC-2의 PCA plot은 Fig. 3과 같았고 PC-1의 기여율은 0.3389였으며 PC-2의 기여율은 0.2548 누적기여율은 0.5938로서 높은 편이었다. 우리나라 소주는 PC-1점수가 비슷하나 PC-2 점수에 편차를 보였고 마오타이췌는 PC-1점수와 PC-2 점수 모두 큰 편차를 나타냄을 알 수 있다. 우리나라 소주의 향기성분의 패턴은 카오리양췌와는 구분되는 집락을 나타내긴 하였지만 문배술(B), 제비원소주(E), 옛향-쌀(F), 옛향-보리(G)는 마오타이췌(H), 빠이겔(K), 알귀터우췌(I)와 어느정도 유사한 패턴을 보여주었다. 특히 옛향-쌀은 일본산 본격소주(O)와 거의 동일한 패턴이었다. 그러나 이강주(C)나 췌우예칭췌(J)는 독특한 패턴을 보여주었는데 이는 배 또는 대나무로 처리한 까담에 기인하는 듯하다. 우리나라 소주와 비슷한 패턴은 끓는점이 높은 향기 성분이 많다는 것이고 카오리양췌와 비슷한 패턴은 끓는점이 낮은 향기 성분이 많다는 것을 의미한다.

판별분석

주성분분석은 자료를 축소요약하여 종합적 지표(주성분)를 추출하는 것이 목적인데 비하여 판별분석은 어떤 시료가 어느 그룹으로 분류되는가를 통계수학적 방법으로 판별하는 것이 목적이다. 특정한 증류주의 향기성분패턴이 우리나라 민속소주그룹(group 1)에 유사한가

Table 2. Discriminant analysis and error rate of Andong soju, Moutaichiew and Japanese Senbatanuki shochu

	Andong soju	Moutaichiew	Japanese Senbatanuki shochu
LDF method ¹⁾			
Z ²⁾	-0.3989	3.4280	1.2540
Closer to	Group II ⁶⁾	Group I ⁵⁾	Group I
E ³⁾	3/5	2/7	1/7
MGD method ⁴⁾			
D _I ²	-3.9020	2.2350	-5.5080
D _{II} ²	1.2120	-3.8610	1.2450
Closer to	Group I	Group II	Group I
E	1/7	1/5	1/7

¹⁾LDF: linear discriminant function

²⁾Z: linear discriminant score

³⁾E: error rates (probability of misclassification)

⁴⁾MGD: Mahalanobis's generalized distance; D_I², D_{II}².

⁵⁾Group I: Korean soju group

⁶⁾Group II: Chinese kaoliangchiew group.

아니면 중국의 카오리양쥬그룹(group II)에 유사한가를 알아보았다. 우리나라 소주 7종과 5종의 중국산 카오리양쥬의 향기성분정량값을 각각 MVSAP프로그램에 따로 입력한후 안동소주(A), 마오타이쥬(H), 센바타누키 일본소주(O)에 대하여 판별분석한 결과는 Table 2와 같았다. 선형판별함수로부터 구한 판별점수 Z>0이면 group I, Z<0이면 group II로 판별하였다^(6,14). 마하라노비스 거리 D_{II}²>D_I²이면 group I으로 D_{II}²<D_I²이면 group II로 판별하였고^(6,14) 오관확률(E)도 함께 나타내었다. 선형판별점수의 결과는 안동소주가 카오리양쥬그룹으로 마오타이쥬가 우리나라 민속소주그룹으로 오판되고 있으며 오관확률도 크게 나타났다. 이러한 오판결과가 나타나는 것은 주성분분석결과로도 어느정도 추정된다. 즉 Fig. 2와 Fig. 3에서 마오타이쥬(H)의 PC-1점수는 우리나라 민속소주집락과 편차가 적다는 점과 일치된 결과라 하겠다. 이에 비하여 마하라노비스 거리로 판별한 것이 더 적합한 결과를 도출할 수 있었고 오관확률도 작았다. Group I, II와 관련이 비교적 적다고 생각되는 일본산 본격소주(O)는 우리나라 민속소주그룹에 유사한 것으로 판별되었다. 이 결과는 Fig. 3의 결과와 잘 일치됨을 알 수 있다. 같은 방법으로 미지의 술을 판별분석하면 품질평가나 개선 또는 신제품 개발에 매우 유익한 정보를 도출해 낼 수 있다는 결론을 얻었다.

요 약

우리나라 전통민속소주를 비롯한 중국산 카오리양쥬, 스카치위스키, 일본산 소주를 polydivinyl benzene으로 고체상추출 농축한후 GC와 GC-MS로 향기성분을 분석하고 다변량통계해석을 적용하였다. 우리나라 민속소주

에는 끓는점이 비교적 높은 ethyl succinate, ethyl pelargonate와 같은 에스테르 향기성분함량이 높아 뒷맛을 느끼게 하는데 비하여 카오리양쥬는 끓는점이 낮아 휘발성이 강한 ethyl acetate, ethyl butyrate등의 함량이 많아 처음맛이 강렬하게 느껴진다고 생각된다. 민속소주에는 furfural의 함량이 비교적 많았으며 전통민속소주에는 isopentyl alcohol의 함량이 isobutyl alcohol 또는 n-propyl alcohol의 함량보다 상대적으로 많은데 비하여 카오리양쥬는 n-propyl alcohol함량이 높은 차이를 보였다. 다변량통계해석학의 한 기법인 주성분분석을 적용한 결과 민속소주는 제1주성분점수가 비슷하였으나 제2주성분점수는 편차를 보였으므로 전통민속소주로서의 공통점이 있으면서도 각 시료별로는 고유한 특성이 인정되었다. 주성분분석과 판별분석을 통하여 증류주 상호간의 동질성과 이질성을 파악하므로써 분류동정 뿐만 아니라 품질평가나 개선에 매우 유익한 객관적 정보를 도출해낼 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 1993년도 교육부 지원 학술진흥재단의 대학부설 연구소 연구과제 지원비로 수행된 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

문 헌

1. 西谷尚道: 本格焼酎 製品成分. 日本醸造協會雜誌, 72, 415(1977)
2. Martin, G.E., Burggraff, J.M., Dyer, R.H. and Buscemi, P.C.: Gas-liquid chromatographic determination of Congeners in alcoholic products with confirmation by gas chromatography/mass spectrometry. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 64, 186(1981)
3. Reanzin, G.H., Baldwin, S., Scales, H.S., Washington, H.W. and Andreasen, A.A.: Alcoholic Beverages; Determination of the Congeners produced from ethanol during whisky maturation. *J. Asso. Off. Anal. Chem.*, 59, 770(1976)
4. Vidal, J.P., Estreguil, S. and Cantagrel, R.: Quantitative analysis of Cognac carbonyl compounds at the ppb level by GC-MS of their o-(pentafluorobenzyl amine) derivatives. *Chromatographia* 36, 183(1993)
5. 이동선, 박혜성, 김 건, 이택수, 노봉수: 기체크로마토그래피 및 질량분석법에 의한 민속소주중의 알코올 동족체 분석, 대한화학회지, 38, 640(1994)
6. Karson, M.J.: In *Multivariate Statistical Methods*, Iowa State Univ. Press, Ames(1982)
7. Herranz, A., de la Serna, P., Barro, C., Martin, P.J. and Cabezudo, M.D.: Application of the statistical multivariate analysis to the differentiation of whiskies of different brands. *Food Chem.* 31, 73(1989)
8. Resurrection, A.V.A.: Application of multivariate methods in food quality evaluation. *Food Technol.* 42, 128(1988)

9. Schlich, P. and Guichard, E.: Selection and classification of volatile compounds of apricot using the RV coefficient. *J. Agr. Food Chem.* **37**, 142(1989)
 10. Chien, M. and Peppard, T.: Use of statistical methods to better understand gas chromatographic data obtained from complex flavor systems, In *Falvor Measurement*. Edited by Ho, C. and Manley, C.H. pp.1-35, Dekker, New York, (1993)
 11. Pino, J. and Toricella, R.: Relationship between sensory and analytical determinations of canned single-strength grapefruit juice as determined by principal component analysis. *J. Food Qual.* **17**, 1(1994)
 12. Johnson, R.A. and Wichern, D.W.: *Applied Multivariate Statistical Analysis*, 2nd ed., Prentice-Hall, New York (1988)
 13. Gordon, A.D.: Classification-Methods for the exploratory analysis of multivariate data. Chapman, London, (1981)
 14. 田中 豊, 脇本和昌: 多變量統計解析法, 現代數學社, 京都, 9 ed. (1992)
 15. Pearson, K.: On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Phil. Mag.*, ser. 2, **6**, 559(1901)
 16. Hotelling, H.: Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *J.E.P.* **24**, 417(1933)
 17. 大場俊輝: 本格焼酎鑑評會について, 日本醸造協會雜誌, **86**, 645(1991)
-
- (1994년 9월 2일 접수)