

Rhizopus japonicus 누룩으로 담금한 탁주 술덧의 발효 과정 중 휘발성 향기성분

이택수 · 한은혜
서울여자대학교 식품 · 미생물공학과

Volatile Flavor Components in Mash of *Takju* prepared by using *Rhizopus japonicus* Nuruks.

Taik-Soo Lee and Eun-Hey Han
Department of Food and Microbial Technology, Seoul Women's University

Abstract

Volatile flavor components in the mash of *takju* prepared by using *Rhizopus japonicus nuruk* were identified by using GC and GC-MS. Twenty-four esters, 19 alcohols, 9 acids, 10 aldehydes and 4 others were found in the mash of *takju*. Thirty nine components including 14 esters and 12 alcohols were detected in the beginning of fermentation. Seventeen components were more detected after second day of fermentation and 66 components were detected after 12 days of fermentation. Thirty eight flavor components including 12 alcohols such as ethanol, 2-methyl-1-propanol and 3-methyl-1-butanol, 14 esters such as ethylacetate, ethylcaprylate and isoamylacetate, 6 aldehydes and 5 acids were usually detected in the fermentation process. Ethanol was predominantly found in the range of 76.2149-92.1155% as a major component by using relative peak area. 3-Methyl-1-butanol, 2-methyl-1-propanol, ethyl caprylate, 2,3-butanediol and benzeneethanol were some of the major volatile components through the fermentation. Peak area of ethylacetate, diethyl succinate, octanoic acid, acetic acid and isobutylaldehyde among the same group were higher than other component depending upon fermentation time.

Key words : *takju*, *Rhizopus japonicus*, *nuruk*, volatile flavor compound

서 론

우리나라의 전통주류로 탁주, 약주, 소주, 재제주등 여러종류의 술이 있으나, 이 중 탁주는 감미, 산미, 고미, 신미, 샐미의 오미가 고루 조화된 특유의 지미와 청량미를 지닌 고유의 발효주이다.^(1~3) 탁주는 찹쌀, 멥쌀등의 곡류와 누룩으로 빻어 발효 후 그대로 걸러서 음용하므로 생효모, 비타민 B군, 필수 아미노산인 lysine 등이 함유되어 다른 주류보다 영양학적으로 우수하다.^(2,4) 전통재래의 탁주는 찹쌀이나 멥쌀에 발효제인 누룩, 용수를 사용하여 양조하였으나, 최근에는 보리쌀, 옥수수, 고구마등의 원료도 탁주제조에 이용되고

있다.^(1~3) 곡류의 주성분인 전분질을 당분으로 전환시켜 술을 제조하므로 미생물이 생산하는 효소가 필요하며, 그 발효원은 누룩이다. 누룩은 자연계에 존재하는 미생물이 번식되어 만들어지는 재래누룩과 증자한 전분질 원료에 순수배양한 곰팡이균을 파종하여 만드는 개량누룩으로 대별된다.^(1,2)

재래누룩에는 *Aspergillus oryzae*, *Rhizopus tritici*, *Monascus purpureus*, *Saccharomyces*, *Torula*, 젖산균, 고초균등의 미생물이 생육하나 이중 *Aspergillus*속과 *Mucor*속 곰팡이가 많다.^(1,2,5) 시판누룩에는 *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Mut. kawachii*, *Rhizopus*속, *Mucor*속, *Sacchromyces cerevisiae*, 젖산균, 고초균이 생육하나 이중 *Aspergillus oryzae*가 주 미생물이다.^(1,2,5) 누룩에는 이와같이 여러종류의 미생물이 생육하므로 탁주제조에 사용하는 누룩의 종류에 따라 이들 미생물에 의한 효소활성, 알코올 발효력, 유기산 생산력의 차이는 물론 탁주의 맛, 향기, 색등의 품질차이도 예

Corresponding author : Taik-Soo Lee, Department of Food and Microbial Technology, Seoul Women's University, 126 Kongleung-dong Nowongu 139-774, Korea
Tel : 82-2-970-5635
Fax : 82-2-970-5639
E-mail : tslee@swu.ac.kr

상된다.

탁주의 주질이 전분질원료, 누룩, 용수, 용기에 좌우되나 담금에 사용하는 누룩의 종류나 품질에 의한 영향이 가장 크다고 추측된다. 탁주의 품질면에서 맛과 함께 향기도 중요한 성분이나 현재까지 탁주의 유리당, 유기산, 아미노산등의 맛성분에 관한 연구가 대부분이었다.^(6~12) 탁주의 휘발성 향기성분에 관한 연구로 이등⁽¹³⁾의 원료를 달리하여 담금한 탁주술덧의 향기성분, 이등^(14,15)의 멧쌀, 찹쌀, 보리쌀 탁주술덧의 발효과정중 휘발성 향기성분, 한등⁽¹⁶⁾의 재래누룩 및 *Rhizopus japonicus*, *Aspergillus oryzae*등의 개량누룩으로 담금한 발효 16일 탁주술덧의 휘발성 향기성분에 관한 연구가 있으나 누룩종류에 따른 탁주술덧의 발효과정 별 휘발성 향기성분에 관한 보고는 없다.

경제발전과 식생활 양식의 변화로 술의 기호도 고급화나 다양화 되고있으며 외국 주류의 수입개방으로 전통주류의 경쟁력이 약화되고 있다. 따라서 양질의 누룩, 원료 및 용수로 품질의 향상을 통한 고품질의 탁주생산 및 보호육성이 요망된다.

본연구는 재래 및 개량누룩의 종류에 따른 탁주의 품질과 휘발성 향기성분을 규명하여 탁주품질의 표준화와 과학화를 위한 기초자료를 얻고자 수행되었다.

본보에서는 여러종류의 누룩중 그 일단계로 전분당화력이 강하고 알코올제조에 아미로법에 응용되는 중요 곰팡이인 *Rhizopus japonicus*⁽¹⁷⁾균을 사용하여 만든 누룩으로 탁주제조를 시도하였다. 탁주술덧의 발효과정중 휘발성 향기성분을 GC, GC-MS로 분석 동정한 결과를 보고하는 바이다.

재료 및 방법

누룩제조

전보⁽¹⁸⁾에서 언급한 방법대로 누룩을 제조하여 탁주담금에 사용하였다. 즉, 통밀을 거칠게 파쇄한 것과 파쇄하지 않은 통밀을 10:3의 비율로 섞고 40%의 물을 가해 혼합하였다. 800g씩 포에 싸서 누룩틀에 넣고 원형으로 성형하여 *Rhizopus japonicus*의 멧쌀 종국을 2g씩 표면에 접종하여 25°C 배양실에서 14일간 배양한 후, 15일간 자연건조 시켜 누룩을 제조하였다.

탁주제조

멧쌀 2kg을 5시간동안 물에 침지한 후 물을 빼고 고압증기 솥에 넣어 121°C, 40분간 증자하여 30°C로 방냉하였다. 25L들이의 유리병(24×24×32 cm)에 물 6L와 분쇄한 누룩 800g을 혼합하여 미리 만들어 둔

수조에 냉각시킨 증자 멧쌀과 주모 600 mL⁽¹⁸⁾를 가해 혼합시켜 24°C의 항온실에서 12일간 발효시켰다.⁽¹⁸⁾

휘발성 향기성분 분석

술덧 100 mL를 냉동원심분리기를 이용해 0~10°C에서 8,000 rpm으로 10분간 원심분리하고 상등액을 Whatman No. 2로 여과하여 시료로 사용하였다. 유리칼럼(2.0 cm×10.0 cm, 80 mesh)에 다공성 중합체인 polyvinyl benzene (porapak-Q, 50~80 mesh, Waters) 4.0g을 충전하여 탈이온수 70 mL로 습윤시킨 다음 시료를 흘려서 다공성 중합체에 흡착시킨 후 용출용매인 methylene chloride(Sigma Chem. Co.) 80 mL를 사용하여 유기성분을 용출하였다. 추출액 내의 물층은 무수황산 나트륨으로 제거한 후 수속조에서 Kuderna Danish장치를 이용하여 600 µL가 될 때까지 농축하였다.⁽¹⁸⁾ 이 농축액 0.2 µL를 극성 column(Fused silica capillary CBP 20)을 사용하여 GC(Shimadzu GC 17A)로 분석 하였으며, 이 때 flame ionization detector 와 mass spectrometric detector를 각각 검출기로 사용하였다. 휘발성 향기성분의 측정을 위한 GC와 GC-MS

Table 1. Operating condition of GC and GC-MS for analyses of volatile compounds

GC	Shimadzu GC 17A
Column	PEG fused silica, capillary (CBP20)
Length	25 m
I.D	0.32 mm
Film thickness	0.25 µm
Injector	220°C
Detector(FID)	220°C
Oven program	
Initial	35°C (2 min.)
Rate (1st step)	1.5°C/min.
Final	40°C (0 min.)
Rate (2nd step)	8°C/min.
Final	210°C (20 min.)
Carrier gas (N ₂)	
Flow rate	1 mL/min.
Split ratio	50 : 1
Sample size	0.2 µL
GC-MS	QP 2000A with GC 14A
Column	PEG fused silica capillary (CBP 20) 0.22 mm i.d. × 25 m, 0.25 µm
Oven program	40°C (2 min.) → 8°C/min. → 210°C (15 min.)
Injector	220°C
Ion source temperature	250°C
EI ionization voltage	70 eV
Carrier gas	He (2.0 mL/min.)
Split ratio	100 : 1
Sample size	1.0 µL
NIST library	

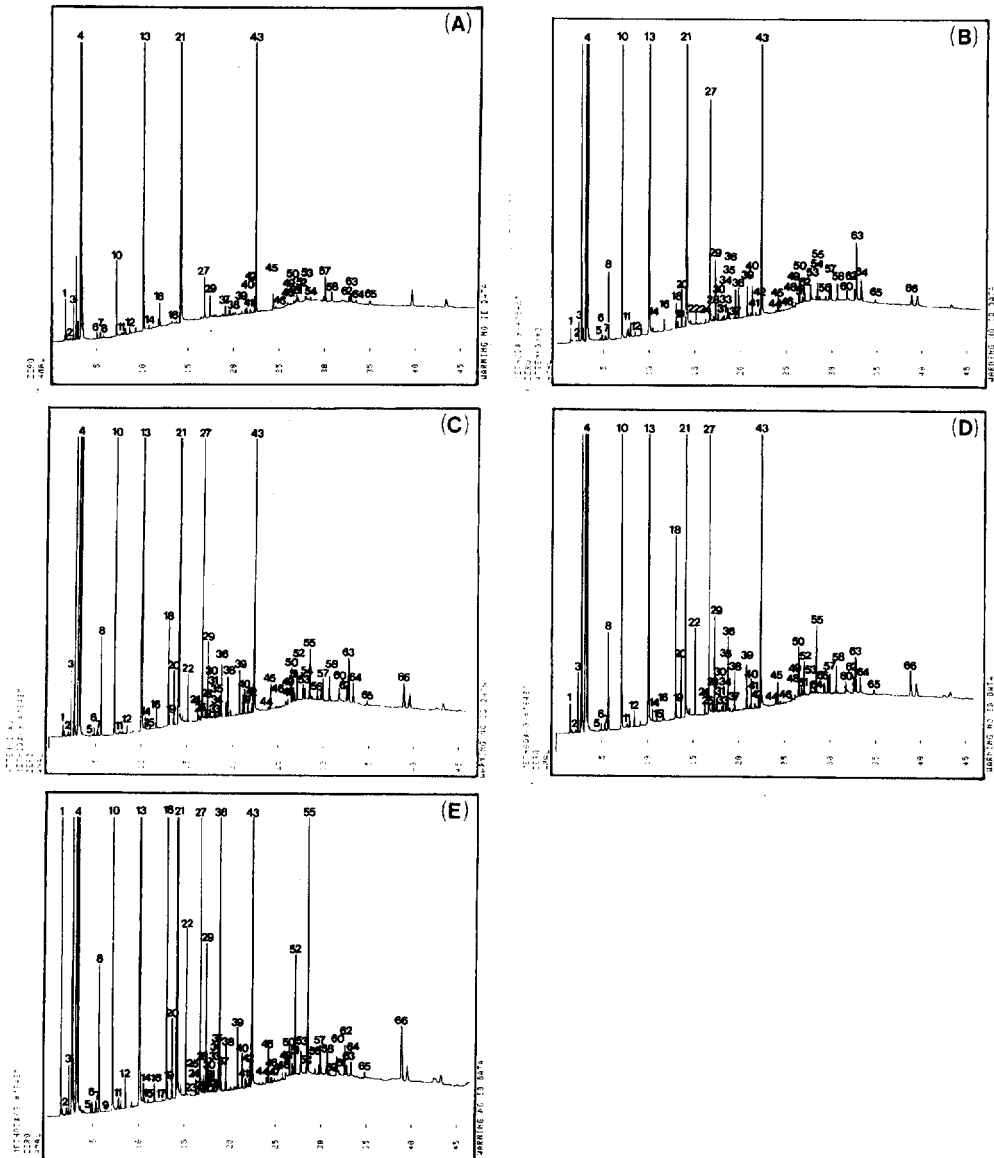


Fig. 1. GC chromatogram of volatile compounds in the mash of *takju* using *Rhizopus japonicus nuruk* during fermentation. (A: 0, B: 2, C: 4, D: 8, E: 12 days)

(Shimadzu QP 2000A/GC 14A) 작동조건은 Table 1과 같다. GC분석에 의하여 분리된 각 peak 성분의 동정은 표준물질의 머무름 시간 및 GC-MS에 의한 mass spectrum을 토대로 하여 컴퓨터에 수록된 NIST library로 검색한 자료와 표준물질과 비교하여 동정하였다. 이때 ethanol, 3-methyl-1-butanol(iso-amylalcohol), diethyl succinate, benzeneethanol, 2-methyl-1-propanol(isobutanol), acetic acid, butanoic acid, acetaldehyde 등의 물질을 표준물질로 사용하였으며 이들 물질의 단용 또

는 혼합물로 표준 크로마토그램을 구했다.

결과 및 고찰

Rhizopus japonicus 누룩을 사용한 탁주술덧의 발효과정 중 휘발성 향기성분

휘발성 향기성분 분석에 사용한 *Rhizopus japonicus* 누룩구의 탁주술덧 성분 중 에탄올은 담금일에 2.3%, 발효 4일에 9.4%, 12일에 12.3%였으며, 발효과정 중

Table 2. Volatile compounds in the mash of *Takju* using *Rhizopus japonicus nuruk* during fermentation (unit: peak area %)

Peak No. Volatile compounds	Fermentation periods(days)				
	0	2	4	8	12
1 Acetaldehyde	0.0123	0.0085	0.0030	0.0056	0.0901
2 Isobutyl aldehyde	0.0156	0.0150	0.0143	0.0140	0.0128
3 Ethyl acetate	0.0417	0.2954	0.0058	0.0098	0.0363
4 Ethanol	92.1155	79.2369	84.9717	87.7993	76.2149
5 Ethyl propionate	—	0.0017	0.0017	0.0017	0.0028
6 n-Propyl acetate	0.0048	0.0067	0.0041	0.0035	0.0055
7 Ethyl butyrate	0.0062	0.0094	0.0064	0.0075	0.0110
8 1-Propanol	0.0033	0.0724	0.0464	0.0463	0.0693
9 Isoamyl formate	—	—	—	—	0.0012
10 2-Methyl-1-propanol	0.0524	0.6088	0.4142	0.4367	0.6369
11 Isoamyl acetate	0.0023	0.0093	0.0024	0.0024	0.0061
12 1-Butanol	0.0037	0.0038	0.0033	0.0071	0.0120
13 3-Methyl-1-butanol	0.3372	4.1403	2.7301	2.9363	4.4042
14 Ethyl caproate	0.0027	0.0042	0.0063	0.0063	0.0072
15 1-Pentanol	—	—	0.0017	0.0019	0.0023
16 n-Amyl butyrate	0.0057	0.0104	0.0084	0.0052	0.0079
17 Ethyl heptanoate	—	—	—	—	0.0019
18 1-Hexanol	0.0141	0.0189	0.0378	0.0626	0.1334
19 Ethyl lactate	—	0.0054	0.0042	0.0052	0.0061
20 3-Ethoxy-propanol	—	0.0285	0.0193	0.0217	0.0279
21 Ethyl caprylate	6.9591	11.2178	8.4124	4.4672	11.2741
22 Acetic acid	—	0.0087	0.0167	0.0308	0.0564
23 1-Heptanol	—	—	—	—	0.0019
24 Furfural	—	0.0035	0.003	0.0036	0.0056
25 Benzaldehyde	—	—	0.0023	0.0023	0.0021
26 Ethyl 2-hydroxy 4-methyl pentanoate	—	—	—	—	0.0019
27 2,3-Butanediol(D,L)	0.0213	0.1458	0.0936	0.1276	0.1881
28 3-Methyl-2-hexanol	—	0.0058	0.0050	0.0076	0.0115
29 2,3-Butanediol(meso)	0.0119	0.0429	0.0263	0.0338	0.0504
30 1,2-Propanediol	—	0.0057	0.0043	0.0068	0.0097
31 4-Methyl-2-hexanol	—	0.0027	0.0025	0.0026	0.0015
32 4-Hydroxy-3-hexanone	—	—	—	—	0.0021
33 Butanoic acid	—	0.0033	0.0024	0.0026	0.0049
34 Butyrolactone	—	0.0038	0.0022	0.0036	0.0045
35 3-Methyl butanoic acid	—	0.0038	0.0022	0.0024	0.0032
36 Diethyl succinate	—	0.0040	0.0184	0.0264	0.3738
37 3-Methylthio-1-propanone	0.0070	0.0023	—	0.0018	0.0111
38 Pentanoic acid	0.0032	0.0208	0.0132	0.0132	0.0153
39 Ethyl pyruvate	0.0029	0.0224	0.0154	0.0154	0.0198
40 p-Ethyl benzaldehyde	0.0035	0.0230	0.0092	0.0107	0.0125
41 2-Phenyl ethyl acetate	0.0028	0.0040	0.0044	0.0031	0.0054
42 Hexanoic acid	0.0099	0.0068	0.0046	0.0047	0.0122
43 Benzeneethanol	0.1519	3.2411	1.9827	2.2679	3.1505
44 o-Ethoxy benzaldehyde	—	0.0044	0.0018	0.0021	0.0031
45 Octanoic acid	0.0085	0.0114	0.0098	0.0086	0.0125
46 3-Methoxy benzaldehyde	0.0023	0.0023	0.0013	0.0013	0.0024
47 3-Phenyl 2-propenal	—	—	—	—	0.0015
48 p-Ethoxy benzaldehyde	0.0028	0.0031	0.0018	0.0020	0.0038
49 1-Dodecanol	0.0020	0.0042	0.0022	0.0020	0.0029
50 Ethyl isovalerate	0.0024	0.0206	0.0149	0.0207	0.0129
51 3-Phenylmethoxy benzaldehyde	0.0047	0.0046	0.0042	0.0033	0.0047
52 2-Propenyl benzeneacetate	0.0031	0.0094	0.0122	0.0138	0.0456
53 1,2,3-Propanetriol	0.0059	0.0189	0.0117	0.0083	0.0181
54 Phenyl 4-methyl benzeneacetate	0.0034	0.0040	0.0056	0.0025	0.0035
55 Mono ethyl butanoate	—	0.0171	0.0250	0.0295	0.2559
56 Ethyl α -hydroxy benzeneacetate	—	0.0058	0.0068	0.0078	0.0050
57 Ethanol,2,2-oxy, bis-dipropanoate	0.0214	0.0212	0.0084	0.0115	0.0159
58 Ethyl oxalate	0.0094	0.0228	0.0164	0.0179	0.0156

Table 2. Continued.

59 Diphenyl phthalate	—	—	—	—	0.0019
60 Phenyl propanoic acid	—	0.0145	0.0088	0.0065	0.0122
61 1-Phenyl-1,2-ethanediol	—	—	—	—	0.0023
62 Ethyl benzoic acid	0.0067	0.0173	0.0128	0.0115	0.0200
63 N-(2-Phenylethyl) acetamide	0.0112	0.0925	0.0353	0.0277	0.0079
64 Methyl phenidate	0.0042	0.0392	0.0162	0.0121	0.0123
65 1,2-Benzenedicarboxylic acid	0.0062	0.0055	0.0044	0.0045	0.0055
66 Ethyl 3-(4-acetyloxy)methyl benzeneacetate	—	0.0270	0.0290	0.0304	0.0607
Compound non-identifiend	0.1148	0.4105	0.8695	1.3688	2.5021
Total	100	100	100	100	100

- : no detection

총산은 0.22~0.83%, 총당 17.68~3.8 6%, pH 5.5~4.2의 범위였다.⁽¹³⁾ 발효과정 중 상기 성분의 탁주술덧 시료를 용매추출법으로 추출 농축한 후 극성 column을 사용하여 GC 분석 결과로 얻어진 chromatogram은 Fig. 1과 같고 GC-MS에 의하여 동정한 향기성분은 Table 2와 같다.

Rhizopus japonicus 누룩으로 담금한 탁주술덧에서 ester 24종, alcohol 19종, aldehyde 10종, acid 9종, 기타 4종 등 66종의 휘발성 향기성분이 동정되었다. 동정된 향기성분수는 담금일에 ester 14종, alcohol 12종 등 39종이었으나, 발효2일에 56종으로 담금일보다 17종이 증가되었다. 발효12일에는 향기성분 수가 66종으로 가장 많았다.

발효 전과정을 통하여 검출된 성분은 ethyl caprylate, ethyl acetate, isoamylacetate 등 ester류 14종, ethanol, 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol 등 alcohol류 12종, acetaldehyde 등 aldehyde류 6종, hexanoic acid, octanoic acid 등 acid류 5종 등 총 38종이었다. 또한, ethyl propionate, diethyl succinate, acetic acid 등은 2일 이후 검출되었고 ethyl hexanoate, 1-heptanol, 3-phenyl-2-propenal 등은 발효12일에만 검출되어 탁주의 발효기간에 따라 생성된 향기성분에 차이를 보였다.

휘발성 향기성분의 면적비율(peak area %)은 ester류 4.6884~12.1744%, alcohol류 84.9537~93.7800%, aldehyde류 0.0379~0.1330%, acid류 0.0345~0.1422%로 alcohol류의 면적비율이 월등히 높았고 다음이 ester류였다. Ethanol은 면적비율이 76.2149~92.1155%로서 탁주술덧 중의 타향기 성분보다 월등히 높았다. Ethanol을 제외하고 발효 전과정을 통하여 면적비율이 높은 휘발성 향기성분은 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-propanol, ethyl caprylate, benzeneethanol, 2,3-butanediol(DL) 등이었다. 상기의 향기성분외에 alcohol류 중 1-propanol, 1-hexanol, ester류 중 ethyl acetate, diethyl succinate, ethyl isovalerate, acid류 중

pentanoic acid, octanoic acid, acetic acid, aldehyde 중 isobutyl aldehyde 등의 성분도 동종 계열간의 향기성분 중 발효기간에 따라서는 면적비율이 높게 나타나기도 하였다. 발효기간별 비교시 ethanol, isobutyl aldehyde 등은 담금일에, ethyl acetate, isoamyl acetate, n-propylacetate, 1-propanol, benzeneethanol, 1,2,3-propanetriol, pentanoic acid, 3-methyl butanoic acid, p-ethyl benzaldehyde 등은 발효 2일에, ethyl isovalerate는 발효 8일에, ethyl propionate, ethyl butanoate, ethyl caproate, ethyl caprylate, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-butanol, 2,3-butanediol, acetaldehyde, acetic acid, octanoic acid 등은 발효 12일에 면적비율이 각각 높아 발효기간에 따른 차이를 보였다.

탁주의 향기 성분은 원료, 누룩, 주모 및 담금후 술덧 중에 생육하는 미생물의 발효나 대사작용으로 생성된다. 효모 발효로 당으로부터 생성되는 ethanol은 발효 전과정을 통하여 면적비율이 가장 높아 *Rhizopus japonicus* 누룩으로 담금한 탁주 술덧의 알코올 주성분으로 나타났다. 이는 종류 후 Gay-Lussac meter로 정량한 *Rhizopus japonicus* 누룩구의 술덧중 ethanol 함량이 담금일에 2.3%, 발효 16일에 12.6%로⁽¹⁸⁾ 다른 미량 알코올 함량보다 월등히 높았던 결과⁽¹⁸⁾와 일치하며 ethanol의 면적 비율은 한 등⁽¹⁶⁾의 *Rhizopus japonicus* 누룩구의 탁주 보다도 다소 높은 편이었다.

퓨젤류 성분은 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-propanol, 1-propanol의 순서로, 발효기간 별로는 발효 12일에 면적비율이 높았다. 바나나향으로 감미성의 방향 성분인 3-methyl-1-butanol은 맥주의 향미 향상에 관여하여 음용에 영향을 주는 고급 알코올 성분으로 중요시한다.⁽¹⁹⁾ 본 실험 탁주에서 알코올류 중 ethanol 다음으로 면적 비율이 높았다.

장미꽃향의 benzeneethanol은 본실험 탁주에서 ethanol, 3-methyl-1-butanol 다음으로 면적비율이 높았다. benzeneethanol은 맥주의 방향족 알코올 성분중 가

장 중요한 향기 성분이며,⁽¹⁹⁾ 멧쌀타주,⁽¹⁴⁾ 보리쌀타주,⁽¹⁵⁾ 찰쌀타주,⁽¹⁵⁾ *Rhizopus japonicus* 누룩구의 타주⁽¹⁶⁾에서도 면적비율이 높다. 본실험에서 발효 전과정을 통하여 검출된 2,3-butanediol은 맥주, 포도주, 빵, 치즈 등의 양조식품에 1~500 ppm정도 함유되어 풍미를 부여하는 성분으로 알려져 있다.⁽²⁰⁾ 1,2,3-propanetriol은 본 실험 타주에서 면적비율은 알코올류 중 중간 정도나 발효 전과정을 통하여 검출된 다가 알코올로 타주의 향미에 영향을 주는 성분으로 추측된다. 1,2,3-propanetriol은 효모의 glycerine 발효로 생성되며 감미성의 액체로 합성주의 정미제(味味劑)로 이용되는 향기성분이며⁽²⁰⁾ 청주의 최대 함량은 1.5 % 정도이고⁽²¹⁾ 맥주 및 *Rhizopus japonicus* 누룩구의 타주⁽¹⁶⁾에도 함유된다.⁽¹⁹⁾

이외의 알코올류로 바나나향의 지방산 향미 성분인 dodecanol⁽¹⁹⁾, 알코올 향으로 의약품의 1-pentanol,⁽¹⁹⁾ 청취성분의 1-hexanol,⁽¹⁹⁾ glycerol성분의 1,2-propanediol,⁽²²⁾ 1-phenyl-1,2-ethanediol⁽²²⁾ 등도 검출되어 *Rhizopus japonicus* 누룩을 이용한 타주 술덧에서 생성되는 알코올류의 향기 특성이 다항함을 알 수 있다.

Rhizopus japonicus 누룩을 사용한 타주 술덧에서 생성된 여러 종류의 ester 향 중 사과향의 ethyl isovalerate,⁽²²⁾ ethyl caprylate,⁽²²⁾ ethyl caproate,⁽¹⁹⁾ 배향의 n-propyl acetate,⁽²²⁾ isoamyl acetate,⁽²²⁾ pineapple향의 ethyl butyrate,⁽²²⁾ 살구향의 n-amyl butyrate,⁽²²⁾ 딸기향의 ethyl lactate,⁽¹⁹⁾ 강한 과일향의 ethyl acetate 및 벌꿀향의 2-phenylethylacetate⁽¹⁹⁾ 등 여러종류의 과일향을 생성하는 ester이 생성되었다.

상기의 ester류 중 ethyl acetate, ethyl caprylate, ethyl caproate 및 2-phenyl ethylacetate는 청주, 맥주, 소주의 중요한 향기 성분이며,^(19,23,24) 멧쌀 타주 및 *Rhizopus japonicus* 누룩구의 타주에도 함유되는 성분이다.^(14,16) 특히 이들 ester류는 과일과 같은 향기가 강하고 주류에서 함유농도도 비교적 높은 중요한 미량 향기 성분이다.⁽²⁴⁾ Ethyl caprylate는 본실험의 타주에서 ethanol 다음으로 면적비율이 높아 타주의 향미에 영향이 큰 ester로 추측된다. 맥주, 소주에서 ester류 중 함량이 가장 많은 ethyl acetate는^(19,24) 본 실험의 타주에서 발효 2일에 면적비율이 다소 높은 편이나 이외의 기간에는 낮았다. 이와 같은 사실은 원료, 담금방법, 발효조건 등의 차이가 그 원인으로 추측된다. 주류에서 ester는 일반적으로 양적으로 적게 함유되나 방향을 가지므로 미량 향기 성분으로 중요시 되어 알코올류 보다 향미 기여도가 크다.^(19,24) 향미 특성이 무취에 가까운 탄소수 12이상의 고급 지방산 ester 보다 탄

소수 10이하의 저급 지방산 ester이 주로 주류에 방향을 부여한다.⁽²⁴⁾ 본 실험에서 발효기간에 따라 생성된 ester의 종류나 면적비율이 상이하어 타주의 향미 특성의 차이가 있으나 여러종류의 방향성 저급 지방산 ester이 생성되어 타주 중에 함유되는 다른 여러종류의 ester와 조화를 이루어 타주 특유의 향미 형성에 기여하는 것으로 추측된다.

알데히드로 과실향이나 녹색플랑의 acetaldehyde,⁽¹⁹⁾ 바나나향의 isobutyl aldehyde,⁽¹⁹⁾ 방향의 3-methoxy benzaldehyde,⁽²²⁾ 고편도유향의 benzaldehyde,⁽²²⁾ 계피향의 3-phenyl-2-propenal,^(19,20) 등 수종의 알데히드가 검출되었으나, 면적비율은 극히 낮았다. 발효 8일까지는 isobutyl aldehyde, 발효 12일에는 acetaldehyde가 주성분으로 나타났다. 알데히드 중 에탄올 산화로 생성되는 acetaldehyde는 소주, 맥주의 향기에 관여하는 중요 알데히드성분이다.^(19,24) 알데히드는 그 종류가 다양하고 주류의 향미에 미치는 영향도 크다.⁽¹⁹⁾ 본 실험 타주에서는 검출된 알데히드의 종류가 적고 면적비율도 낮아 타주의 향미에 미치는 영향은 알코올, 에스테르, 산류등의 향기물질보다 적은 것으로 추측된다.

산류는 담금일에는 hexanoic acid와 octanoic acid가, 발효 4일 이후는 acetic acid와 pentanoic acid가 면적비율이 높았다. Acetic acid는 자극취의 산이나,^(20,22) 발효기간의 경과에 따라 면적비율이 증가하고 초산 계열의 여러 에스테르 성분이 본 실험 타주에서 검출된 사실로 보아 타주의 휘발성 유기산의 주성분으로 추측된다. Octanoic acid는 버터, 치즈, 아자유에 많이 함유되는 불쾌취의 산이다.^(20,22) 본실험 타주의 발효기간 중 ethyl caprylate의 면적비율이 높은 것은 담금일에 octanoic acid의 면적비율이 높은 사실과 대체로 부합된다. 버터나 치즈의 불쾌한 산패취인 butanoic acid⁽²²⁾ 나 3-methyl butanoic acid⁽²²⁾는 산류중 면적비율이 극히 낮으나 땀냄새의 불쾌취인 hexanoic acid는 담금일에 높았다. 타주에 함유되는 휘발성 유기산은 그 자체는 대부분이 자극취나 불쾌한 산패취의 향미 특성이나 타주 발효중에 생성되는 알코올과 결합하여 에스테르를 형성하므로 중요한 성분이다. 본 실험 타주에서 생성된 산류는 탄소수 12이하의 저급 지방산으로 타주의 향미 형성에 영향이 큰 유기산으로 추측된다. 본 실험 타주 술덧의 발효과정 중 휘발성 향기 성분의 수나 종류는 재래누룩 및 *Rhizopus japonicus* 등의 개량누룩으로 담금한 한등⁽¹⁶⁾의 발효 16일의 타주술덧의 향기 보고와 대체로 일치하였다. 그러나 면적 비율 면에서 ethanol, ethyl caprylate, isobutylaldehyde의 면적 비율이 본 실험 타주에서 높은 반면 2-methyl-1-

propanol, 3-methyl-1-butanol, benzeneethanol, 1,2,3-propanetriol, ethyl acetate, monoethyl butanoate, furfural, butanoic acid 등은 낮게 나타나 면적 비율 면에서는 한 등⁽¹⁶⁾의 보고와 차이를 보였다.

기타 성분으로 butyrolactone, 3-methylthio-1-propane, N-(2-phenylethyl) acetamide 등이 검출되었으나 면적 비율이 낮은편이다.

Rhizopus japonicus 누룩으로 담금한 탁주술덧은 ethanol, 3-methyl-1-butanol, ethyl acetate, acetic acid, acetaldehyde 등 20여종의 향기 성분이 이등^(14,15)의 멧쌀탁주, 찰쌀탁주와 같았으나, 1-butanol, ethyl butyrate, ethyl heptanoate, furfural 등 40여종은 멧쌀 및 찰쌀탁주에서 검출되지 않아 향기 성분의 조성이 이등^(14,15)의 보고와 많은 차이를 보였다. 이는 탁주의 담금 및 발효방법, 분석조건 등의 차이가 그 원인으로 추측된다. 본 실험 탁주 술덧의 향기 성분 수나 종류는 재래 및 개량 누룩의 종류를 달리하여 담금한 한 등⁽¹⁶⁾의 탁주 술덧 중의 향기 보고와 대체로 일치 하였다. 이상의 실험 결과로 보아 *Rhizopus japonicus* 누룩으로 담금한 탁주 술덧에서 66종의 향기 성분이 동정 되었으나 이중 38종만이 발효 전 과정을 통하여 공통으로 검출된 성분이었다. 발효 기간에 따라 향기 성분의 종류, 면적비율, 주 peak 성분 등에 차이를 보여 탁주의 향미 특성도 차이가 예상된다. 따라서 동일품질의 누룩에서 발효기간 별 향미가 상이하므로 누룩의 품질 향상이나 발효기간의 조절로 맛, 색과 더불어 향미가 조화되는 고 품질의 탁주 제조에 관한 많은 연구가 요망된다.

요 약

Rhizopus japonicus 균을 파종하여 만든 누룩으로 담금한 탁주 술덧의 발효과정 중 휘발성 향기성분을 GC와 GC-MS를 사용하여 분석 동정한 결과 ester 24종, alcohol 19종, acid 9종, aldehyde 10종, 기타 4종 등 66종의 향기 성분이 동정 되었다. 동정된 향기성분 수는 담금일에 ester 14종, alcohol 12종을 비롯한 총 39종이었으나, 발효 2일에 ester 6종, alcohol 4종을 포함한 17종이 추가 검출되어 56종으로 증가 되었다. 발효 12일에는 66종으로 향기 성분수가 최대에 달하였다. ethanol, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-propanol 등 alcohol류 12종, ethyl acetate, ethyl caprylate, isoamyl acetate 등 ester류 14종 acetaldehyde 등 aldehyde 6종, pentanoic acid 등 acid 5종 등 총 38종은 발효 전과정을 통하여 검출되었다. 향기 성분의 면적비율은 ethanol이 76.2149-92.1155 %로 발효 전기간을 통하여 탁주

술덧에서 타 성분 보다 월등히 높았다. ethanol을 제외하고 발효 전과정을 통하여 면적비율이 높은 성분은 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-propanol, ethyl caprylate, benzene-ethanol, 2,3-butanediol이었다. 이외 발효기간에 따라서 ethyl acetate, diethyl succinate, octanoic acid, acetic acid, isobutyl aldehyde 등의 성분도 동종 계열 간의 향기 성분중 면적비율이 높게 나타나기도 하였다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 서울여자대학교 자연과학 연구소의 연구 지원비에 의하여 이루어진 것으로 학교 당국에 감사할 드리고 아울러 본 연구를 수행하는데 시종 협력하여 준 김순진, 이홍숙 대학원생에게 감사할 표하는 바입니다.

참고문헌

1. Lee, S.R. Korean Fermented Foods. pp. 222-294 Ewha Women's University Press, Seoul (1986)
2. Kim, C.J., Kim, K.C., Kim, D.Y., Oh, M.J., Lee, S.K., Lee, S.O., Chung, S.T., and Chung, J.H. Fermentation Technology. pp.79-103 Sunjinmunhasa, Seoul (1990)
3. Dong-A Encyclopedia. Vol. 11 p. 368 Dong-A Publishing & Printing Co. Ltd. Seoul (1992)
4. Lee, K.H. Characteristics and new technology of Korean *Takju* and Korean cleared rice wine. Proceeding of symposium on current status and technical advance in brewing industry. pp. 51-73 Korean Soc. Appl. Microbiol. Bioeng. Seoul (1994)
5. Kim, C.J. Microbiological and enzymological studies on *Takju* brewing. J. Kor. Agric. Chem. Soc. 10: 69-100 (1968)
6. Lee, J. Studies on the qualities of *Takju* with various *koji* strains. M.S. thesis, Seoul Women's Univ. Seoul, Korea (1982)
7. Chung, J.H. Studies on the identification of organic acids and sugars in the fermented mash of the *Takju* made from different raw-materials. J. Korean Agric. Chem. Soc., 8: 39-43 (1967)
8. Hong, S.W., Hah, Y.C. and Min, K.H. The biochemical constituents and their changes during the fermentation of *Takju* mashes and *Takju*. Korean. J. Microbiol. 8: 107-115 (1970)
9. Kim, C.J. Studies on the quantitative changes of organic acid and sugars during the fermentation of *Takju*. J. Korean Agric. Chem. Soc., 8: 33-42 (1963)
10. Lee, W.K., Kim, J.R. and Lee, M.W. Studies of the changes in the free amino acids and organic acids of *Takju* prepared with different *koji* strains. J. Korean Agric. Chem. Soc. 30: 323-327 (1987)
11. Lee, W.K. Studies on the qualities of *Takju* prepared with different *koji* strains. M.S. thesis, Seoul Women's

- Univ. Seoul, Korea (1986)
12. Kim, C.J. Studies on the components Korean Sake(part2). Detection of the free amino acids in *Takju* by paper partition chromatography. J. Korean Agric. Chem. Soc. 9: 59-64 (1968)
 13. Lee, J.S., Lee, T.S., Park, S.O. and Noh, B.S. Flavor components in mash of *Takju* prepared by different raw materials. Kor. J. Food Sci. Technol. 28: 316-323 (1996)
 14. Lee, J.S., Lee, T.S., Choi, J.Y. and Lee, D.S. Volatile flavor components in mash of nonglutinous rice *Takju* during fermentation. J. Korean Agric. Chem. Soc. 39: 249-254 (1996)
 15. Lee, T.S. and Choi, J.Y. Volatile flavor components in *Takju* fermented with mashed glutinous rice and barley rice. Kor. J. Food Sci. Technol. 30: 638-643 (1998)
 16. Han, E.H., Lee, T.S., Noh, B.S. and Lee, D.S. Volatile flavor components in mash of *Takju* prepared by using different nuruks. Kor. J. Food Sci. Technol. 29: 563-570 (1997)
 17. Kim, Z.U. Food Processing. p.5 Moonwoondang, Seoul, Korea (1985)
 18. Han, E.H., Lee, T.S., Noh, B.S. and Lee, D. S. Quality characteristics in mash of *Takju* prepared by using different nuruk during fermentation. Kor. J. Food Sci. Technol. 29: 555-562 (1997)
 19. Yuda, J. Volatile compounds from beer fermentation. J. Soc. Brew. Japan 71: 818-830 (1976)
 20. Encyclopedia CHIMICA Vol. 11, p.847, p. 110, 811, Vol. 2, p. 481 Kyolis Publishing & Printing Co. Ltd. Tokyo, Japan. (1964)
 21. Hara, S. Composition of sake. J. Soc. Brew. Japan 62: 1195-1205 (1967)
 22. Merck Index, An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. 12th, p.1130, 1270, 552, 547, 1129, 737, 88, 97, 149, 326, 8, 243, 220, 752 Merck Co. Inc. New Jersey, U.S.A. (1992)
 23. Nunokawa, Y. Composition of sake. J. Soc. Brew. Japan 62: 854-860 (1967)
 24. Nishiya, T. Composition of soju, J. Soc. Brew. Japan 72: 415-432 (1977)

(2000년 3월 10일 접수)