

Aspergillus kawachii 누룩으로 담금한 탁주 술덧의 발효 과정 중 휘발성 향기성분

이택수* · 최진영

서울여자대학교 식품·미생물공학과

Volatile Flavor Components in Mash of *Takju* prepared by using *Aspergillus kawachii* Nuruks

Taik-Soo Lee* and Jin-Young Choi

Department of Food and Microbial Technology, Seoul Women's University

Volatile flavor components of *Takju*s mash prepared using *Aspergillus kawachii* nuruk were identified by GC and GC/MS. Twenty-two esters, 20 alcohols, 10 acids, 8 aldehydes, and 3 others were found in *Takju* mash. Thirty two components including 13 esters and 13 alcohols were detected at beginning of fermentation. Thirteen more components were detected after second day of fermentation, and 63 additional components after 12 days of fermentation. Twenty nine flavor components including 12 alcohols such as ethanol, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-propanol, and benzeneethanol, 12 esters such as ethyl acetate, ethyl caprylate, and ethyl butyrate 3 aldehydes, and 2 acids were detected during fermentation. Major volatile components detected during fermentation included 3-methyl-1-butanol, ethyl caprylate, and benzeneethanol. Peak areas of 2-methyl-1-propanol, 1-hexanol, 2, 3-butanediol (D,L), 1-dodecanol, 2-phenylethyl acetate, ethyl acetate, and monoethyl butanoate were higher than those of other components depending upon fermentation period.

Key words: *Takju*, *Aspergillus kawachii*, *Nuruk*, volatile flavor compound

서 론

탁주는 찹쌀이나 멥쌀을 원료로하고 발효제로서 누룩을 첨가하여 병행복 발효로 제조하는 우리나라 고유의 전통주이다(1-3). 탁주는 감미, 산미, 고미, 신미, 삭미의 5미가 고루 조화되고, 특유의 청량미와 지미가 있는 알코올 함량 2-8%의 술로(1-3) 생효모, 비타민 B 및 lysine 등의 필수 아미노산이 함유되어 다른 주류보다 영양학적으로 우수하다(2,4). 탁주의 주질은 쌀, 누룩, 용수, 용기, 청결, 온도 등의 6재(材)에 좌우되나(1,2), 이중 담금에 사용하는 누룩의 종류나 품질에 의한 영향이 크다고 추측된다. 재래식이나 시판누룩에는 *Aspergillus oryzae*, *Asp. niger*, *Asp. kawachii*, *Asp. shirousamii*, *Sacchromyces cerevisiae*, *Rhizopus tritici*, 고초균, 젓산균 등의 많은 미생물이 생육한다. 누룩의 종류에 따라 생육 미생물이나 미생물이 생산하는 효소활성, 알코올 발효력, 유기산 생산력 등이 상이하여 탁주의 맛, 향기, 색 등의 품질 차이가 예상된다. 탁주의 품질 면에서 맛과 더불어 향기도 중요한 성분이나 탁주의 유리당, 유

기산, 아미노산등의 맛 성분에 관한 연구가 많다(5-11). 탁주의 휘발성 향기성분에 관한 연구로 Lee 등(12)의 원료를 달리하여 담금 한 탁주 술덧의 향기성분, Lee 등(13,14)의 멥쌀, 찹쌀, 보리쌀 탁주 술덧의 발효과정 중 휘발성 향기성분, Han 등(15)의 누룩종류를 달리한 발효 16일 탁주술덧의 휘발성 향기성분에 관한 연구가 있으나 누룩종류에 따른 탁주술덧의 발효과정별 휘발성 향기성분에 관한 연구는 미약하다. 저자 등은 탁주의 품질특성과 휘발성 향기성분을 규명할 목적으로 전보(16)에서 *Rhizopus japonicus*와 *Asp. oryzae* 누룩으로 담금 한 탁주 술덧의 발효과정 중의 휘발성 향기성분에 대하여 보고하였다.

본보에서는 내산성 당화 amylase와 maltase의 활성이 강력하고 유기산 생성력이 높아 탁주, 약주, 소주용의 입국(粒麴)으로 사용하는 중요 곰팡이인 *Asp. kawachii*균(2)을 사용하여 만든 누룩으로 탁주를 제조하였다.

발효과정 중의 탁주 술덧의 휘발성 향기성분을 GC, GC/MS로 분석동정 한 결과를 보고하는 바이다.

재료 및 방법

누룩제조

전보(16)에서 제조한 누룩을 탁주 담금에 사용하였다. 즉, 통밀을 거칠게 파쇄 한 것과 파쇄 하지 않은 통 밀을 10:3의 비율로 섞고 40%의 물을 가해 혼합하였다. 800g씩 포에 싸서 누

*Corresponding author: Taik-Soo Lee, Department of Food and Microbial Technology, Seoul Women's University, 126 Kongleung-dong Nowongu 139-774, Seoul Korea
Tel: 82-2-970-5635
Fax: 82-2-970-5639
E-mail: swuchoi99@hanmail.net

룩 틀에 넣고 원형으로 성형하여 *Asp. kawachii*의 맥쌀 종국을 2 g씩 표면에 접종하여 25°C 배양실에서 14일간 배양한 후, 15일간 자연 건조시켜 누룩을 제조하였다.

탁주제조

맥쌀 2 kg을 5시간동안 물에 침지 한 후 물을 빼고 고압증기 솥에 넣어 121°C, 40분간 증자하여 30°C로 방냉하였다. 25 L들이의 유리병(24×24×32 cm)에 물 6 L와 위의 방법으로 제조하여 분쇄한 *Asp. kawachii*의 누룩 800 g을 혼합하여 미리 만들어 둔 수국에 냉각시킨 증자 맥쌀과 주모 600 mL를 가해 혼합시켜 24°C의 항온실에서 12일간 발효시켰다(13).

알코올

에탄올은 시료를 증류한 후 주정계로 생성량을 측정하였다. 미량알코올은 술덧 100 mL를 냉동원심분리기를 이용해 0-10°C에서 8,000 rpm으로 10분간 원심분리하고 상등액을 Whatman No. 2로 여과하여 시료로 사용하였다. Methylene chloride (Sigma Chem. Co.) 50 mL를 사용하여 10분간 잘 혼합한 후 원심분리하여 미량 알코올성분을 용출하였다. 추출액 내의 물층은 무수황산 나트륨으로 제거한 후 이 액 0.2 µL를 극성 column (Fused silica capillary CBP 20)을 사용하여 GC(Shimadzu GC 17A, Shimadzu, Kyoto, Japan)로 분석하였으며, 이 때 flame ionization detector를 검출기로 사용하였다. 이 농축액 0.2 µL를 극성 column(Fused silica capillary CBP 20, Shimadzu, Kyoto, Japan)을 사용하여 GC로 분석하였으며, 이 때 flame ionization detector와 mass spectrometric detector를 각각 검출기로 사용하였다. 미량 알코올의 GC 작동조건은 column은 CBP 20 fused silica capillary column(25 m×0.32 mm I.D., 0.25 µm)를 사용하였고 온도 program은 40°C에서 2분간 유지한 후 7°C/min 속도로 150°C까지 승온시킨 후 다시 9°C/min 속도로 200°C까지 20분간 유지하였다. Injector의 온도는 220°C, detector는 250°C이며 carrier gas는 질소를 사용하여 flow rate는 1.0 mL/min으로 하고 split ratio는 50:1로 하였다.

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) 4.0 g을 충전하여 탈 이온수 70 mL로 습윤시킨 다음 시료를 흘려서 다공성 중합체에 흡착시킨 후 용출 용매인 methylene chloride(Sigma Chem. Co., USA) 80 mL를 사용하여 유기성분을 용출하였다. 추출액 내의 물층은 무수황산 나트륨으로 제거한 후 수욕조에서 Kuderna Danish장치(DH. GL20001,

Duran Sci., USA)를 이용하여 600 µL가 될 때까지 농축하였다(16). 이 농축액 0.2 µL를 극성 column(Fused silica capillary CBP 20)을 사용하여 GC로 분석하였으며, 이 때 flame ionization detector와 mass spectrometric detector를 각각 검출기로 사용하였다. 휘발성 향기성분의 측정을 위한 GC와 GC/MS(Shimadzu QP 2000A/GC 14A, Shimadzu, Kyoto, Japan) 작동조건은 column은 CBP 20 fused silica capillary column(25 m×0.32 mm I.D., 0.25 µm)를 사용하였고, 온도 program은 35°C에서 2분간 유지한 후 1.5°C/min 속도로 40°C까지 승온시킨 후 다시 8°C/min 속도로 210°C까지 20분간 유지하였다. Injector의 온도는 220°C, detector는 220°C이며 carrier gas는 질소를 사용하여 flow rate는 1.0 mL/min으로 하고 split ratio는 50:1로 하였다. 질량분석은 gas chromatography/mass spectrometer(GC/MS)를 사용하여 분석기기는 QP 2000A MSD(Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하였으며 시료의 이온화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. GC/MS의 분석조건으로 electron voltage를 70 eV로 하였고 ion source temperature는 250°C로 하였다. Carrier gas는 헬륨을 사용하여 flow rate는 2.0 mL/min으로 하고 split ratio는 100:1로 하였다. 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(*iso*-butanol), acetic acid, butanoic acid, acetaldehyde 등의 물질을 표준물질로 사용하였으며 이들 물질의 단용 또는 혼합물로 표준 크로마토그램을 구했다.

결과 및 고찰

알코올류 함량

Asp. kawachii 누룩을 사용한 탁주술덧의 발효과정 중 에탄올 및 미량알코올 함량은 Table 1과 같다. 탁주에서 ethanol, methanol, *n*-propanol, *iso*-butyl alcohol, *iso*-amyl alcohol, *n*-hexanol, *n*-heptanol, *n*-phenyl ethanol 등이 검출되었으며 발효기간별로 다소 증가하는 경향을 보였다. 알코올류 중 ethanol이 2.35-11.65%로 탁주에서 함량이 가장 많았고 다음이 *iso*-amyl alcohol로서 4-185 ppm였으며 *n*-hexanol은 2-20 ppm으로 가장 적게 나타났다.

Aspergillus kawachii 누룩을 사용한 탁주술덧의 발효과정 중 휘발성 향기성분

휘발성 향기성분 분석에 사용한 *Asp. kawachii* 누룩구의 탁주술덧 성분 중 총산은 0.22-1.04%, 총당 17.68-4.89%, pH 4.85-3.42의 범위였다(17). 상기 성분의 탁주술덧 시료를 용매추

Table 1. Changes in minor alcohol of *Takju* using *Aspergillus kawachii* Nuruk during fermentation

Time (days)	Ethanol (%)	Minor alcohols (ppm)						
		Methanol	<i>n</i> -Propanol	<i>Iso</i> -Butyl alcohol	<i>Iso</i> -amyl alcohol	<i>n</i> -Hexanol	<i>n</i> -Heptanol	<i>n</i> -Phenyl ethanol
0	2.35	15	7	26	4	-	9	3
2	6.85	30	24	48	152	2	20	60
8	10.50	47	35	54	178	7	28	72
16	11.65	60	36	67	185	20	34	53

-.: no detection, trace: 0.5 (ppm).

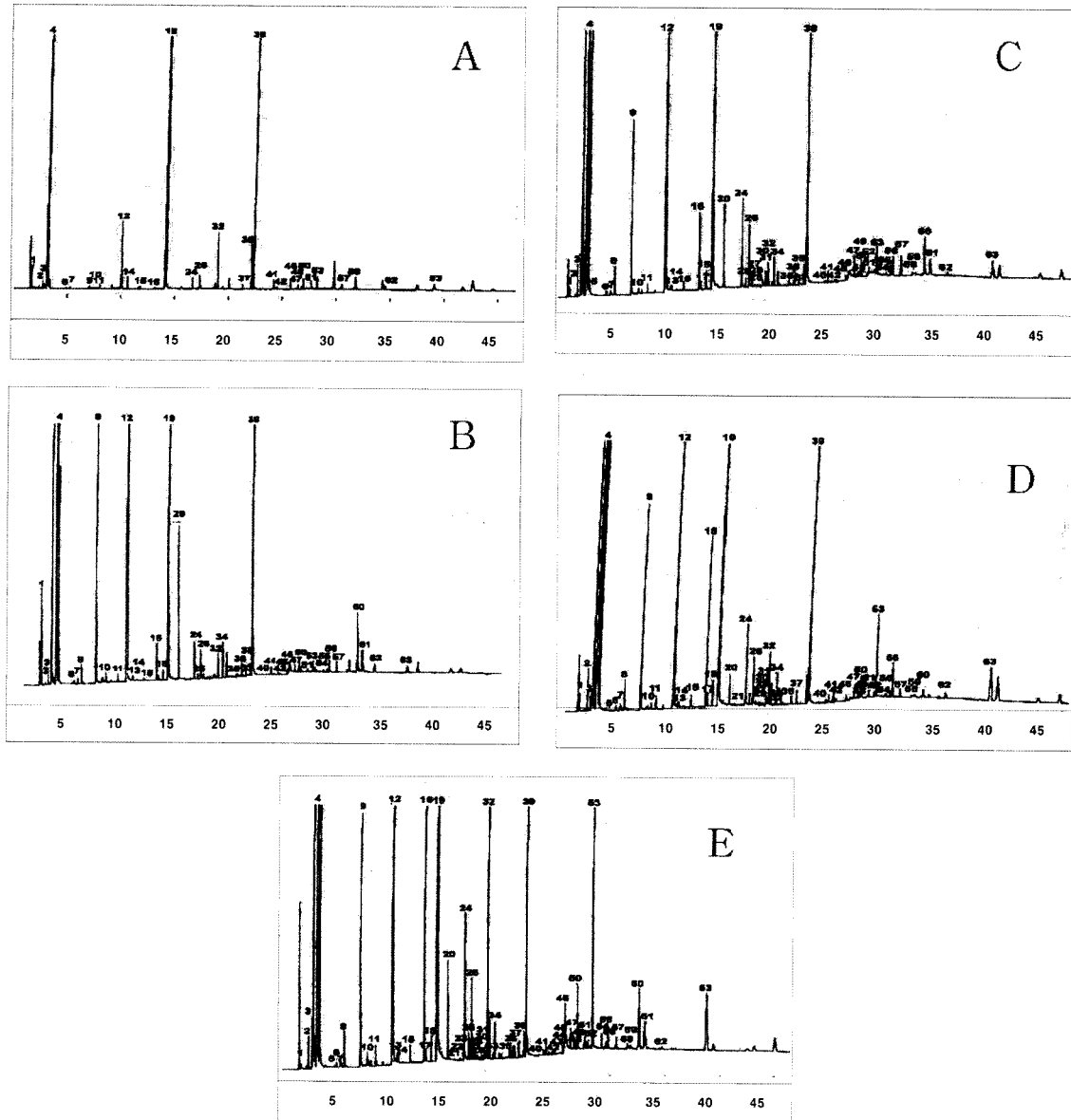


Fig. 1 GC chromatogram of volatile compound in the mash of *Takju* using *Aspergillus kawachii* Nuruk during fermentation. A: 0 day, B: 2 days, C: 4 days, D: 8 days, E: 12 days.

출법으로 추출 농축한 후 극성 column을 사용하여 GC 분석 결과로 얻어진 크로마토그램은 Fig. 1과 같고 GC/MS에 의하여 동정한 향기성분은 Table 2와 같다.

Asp. kawachii 누룩으로 담금한 탁주술덧에서 alcohol 20종, ester 22종, aldehyde 8종, acid 10종, 기타 3종 등 63종의 휘발성 향기성분이 동정되었다. 동정된 향기성분수는 담금일에 alcohol 13종, ester 13종 등 32종이었으나, 발효 2일에 45종으로 담금일보다 13종이 증가되었다. 발효 12일에는 향기성분 수가 63종으로 가장 많았다.

Ethyl caprylate, 3-methyl-1-butanol 등 29종의 성분은 탁주발효의 모든 기간을 통하여 검출된 공통의 성분이었다. 또한 1-propanol, ethyl caproate, acetic acid, benzoic acid 등 9종은 발효 2일 이후 검출되었고 furfural, N-methoxyoctane amine 등의 4종은 발효 12일에만 검출되어 발효기간에 따라 생성된 향기성분에 차이를 보였다. 휘발성 향기성분의 면적비율(peak area %)은 alcohol류 75.53-94.23%, ester류 4.54-21.19%, aldehyde류

0.029-0.16%, acid류 0.069-0.88%로 나타났다. *Asp. kawachii* 균의 누룩으로 담금한 탁주에서 ethanol은 면적비율이 72.18-91.32%로서 타 향기 성분보다 월등히 높았다. Ethanol외의 발효 전 과정을 통하여 면적비율이 높은 휘발성 향기성분은 ethyl caprylate, 3-methyl-1-butanol, benzeneethanol 등이었다. 상기의 향기성분 외에 발효기간에 따라서는 diethyl succinate, hexanoic acid, acetic acid, 2-methyl-1-propanol, monoethyl butanoate, 1-hexanol, 1-dodecanol 등의 성분도 면적비율이 높았다. 상대적으로는 하나 발효기간별 비교 시 ethyl caprylate, ethyl acetate 등 16종은 담금 일에, ethyl caproate, ethyl butyrate, 3-methyl-1-butanol 등 23종은 발효 2일에, butanoic acid, 3-phenylmethoxy-benzaldehyde는 발효 4일에, ethanol은 발효 8일에, ethyl propionate, 1-hexanol 등 21종은 발효 12일에 면적비율이 각각 높아 발효기간에 따른 차이를 보였다.

탁주의 향기 성분은 원료, 누룩, 주모 및 담금 후 술덧 중에 생육하는 미생물의 발효나 대사작용으로 생성된다.

Table 2. Volatile compounds in the mash of Takju using Aspergillus kawachii Nuruk during fermentation

(Unit: peak area %)

Peak No.	Volatile compounds	Fermentation periods (day)				
		0	2	4	8	12
1	Acetaldehyde	0.0827	0.1255	0.0055	0.0079	0.0035
2	Isobutylaldehyde	0.0546	0.0039	0.0156	0.0163	0.0133
3	Ethyl acetate	0.0397	0.0171	0.0200	0.0069	0.0232
4	Ethanol	72.1896	76.2675	86.9222	91.3186	79.5321
5	Ethyl propionate	-	-	0.0015	0.0012	0.0027
6	n-Propyl acetate	0.0087	0.0090	0.0049	0.0044	0.0043
7	Ethyl butyrate	0.0100	0.0220	0.0074	0.0088	0.0097
8	1-Propanol	-	0.0599	0.0298	0.0245	0.0308
9	2-Methyl-1-propanol	0.0336	0.7708	0.1632	0.1472	0.1930
10	Iso-amyl acetate	0.0165	0.0365	0.0058	0.0040	0.0129
11	1-Butanol	0.0503	0.0265	0.0084	0.0088	0.0151
12	3-Methyl-1-butanol	0.5952	5.9909	1.9493	1.0489	2.2308
13	Ethyl caproate	-	0.0145	0.0063	0.0057	0.0061
14	1-Pentanol	0.1132	0.0070	0.0067	0.0055	0.0068
15	n-Amyl butyrate	0.0249	0.0074	0.0083	0.0083	0.0138
16	1-Hexanol	0.0316	0.0858	0.0562	0.0970	0.2111
17	Ethyl lactate	-	-	0.0087	0.0079	0.0095
18	3-Ethoxy-propanol	-	0.0239	0.0131	0.0149	0.0159
19	Ethyl caprylate	20.1559	6.3291	6.2782	4.3011	10.9686
20	Acetic acid	-	0.3984	0.0620	0.0180	0.0620
21	1-Heptanol	-	-	-	0.0011	0.0014
22	Furfural	-	-	-	-	0.0018
23	Ethyl-2-hydroxy-4-methyl pentanoate	-	-	-	-	0.0110
24	2,3-Butanediol(D,L)	0.0767	0.0799	0.0630	0.0471	0.0803
25	3-Methyl-2-hexanol	-	0.0127	0.0075	-	0.0214
26	2,3-Butanediol(meso)	0.1000	0.0624	0.0487	0.0294	0.0467
27	1,2-Propanediol	-	-	0.0042	0.0042	0.0059
28	4-Methyl-2-hexanone	-	-	0.0019	0.0017	0.0030
29	Butanoic acid	-	-	0.0035	0.0020	0.0025
30	Butyrolactone	-	-	0.0017	0.0010	0.0034
31	3-Methylbutanoic acid	-	-	0.0047	0.0036	0.0066
32	Diethyl succinate	0.4642	0.0654	0.0120	0.0301	0.3389
33	3-Methylthio-1-propanol	-	-	-	0.0020	0.0056
34	Pentanoic acid	-	0.0803	0.0207	0.0173	0.0206
35	Ethyl pyruvate	-	0.0036	0.0045	-	0.0051
36	p-Ethylbenzaldehyde	-	0.0298	0.0103	0.0044	0.0082
37	2-Phenylethyl acetate	0.0386	0.0101	0.0034	0.0083	0.0109
38	Hexanoic acid	0.3315	0.0318	0.0165	-	0.0194
39	Benzeneethanol	1.9885	5.9271	2.4777	1.4643	2.6135
40	o-4 Ethoxybenzaldehyde	-	0.0052	0.0032	0.0024	0.0013

알코올

*Asp. kawachii*균의 누룩으로 담금 한 탁주 술덧에서 ethanol은 발효의 전 과정을 통하여 면적비율이 다른 휘발성 성분보다 월등히 높았다. 이것은 술덧 증류 후 주정계로 정량한 *Asp. kawachii* 누룩구의 ethanol 함량이 담금 일에 2.35%, 발효 8일에 10.5%, 발효 12일에 11.65%(17)로 타 알코올보다 월등히 높게 나타난 사실과 부합되었다. 본 실험의 결과는 ethanol의 면적비율이 다른 향기성분보다 높았다는 Lee 등(16)의 *Rhi. japonicus* 누룩구와 Lee 등(18)의 *Asp. oryzae* 누룩구의 탁주 보고와도 일치하였다. Benzeneethanol은 본 실험탁주에서 alcohol류 중 ethanol 다음으로 면적비율이 높았다. Benzeneethanol은 장미꽃 향으로 장미, 오렌지 꽃과 같은 천연 정유에 발견되며(19) 맥

주에서 방향족 alcohol 성분 중 가장 중요한 향기성분이다(20). *Asp. kawachii* 누룩으로 담금한 탁주는 *Rhi. japonicus*나 *Asp. oryzae* 누룩으로 담금 한 탁주(16,18)에 비하여 benzeneethanol의 면적비율이 3-methyl-1-butanol보다 높은 것이 특이하였다. 탁주의 퓨젤유 성분은 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-propanol, 1-propanol의 순으로 면적비율이 높았다. 이중 아미노산 발효로 생성되는 바나나향의 3-methyl-1-butanol은 감미성의 방향을 지니며 맥주의 향미와 음용(飲用)에 영향이 큰 고급알코올 성분으로(20) 본 실험 탁주에서 3-methyl-1-butanol은 알코올류 중 ethanol, benzeneethanol 이어 면적비율이 높았다. 카카오나 바나나향의 지방산 향미성분인 dodecanol(20), 맥주, 포도주, 빵, 치즈 등에 함유되어 풍미를 부여하는 지방족의 2가 alcohol성

Table 2 is continued

Peak No.	Volatile compounds	Fermentation periods (day)				
		0	2	4	8	12
41	Octanoic acid	0.0688	0.0197	0.0085	0.0051	0.0045
42	3-Methoxybenzaldehyde	0.0229	0.0045	0.0018	0.0017	0.0060
43	<i>N</i> -Methoxyoctane amine	-	-	-	-	0.0021
44	3-phenyl propanol	-	-	-	-	0.0015
45	<i>p</i> -Ethoxybenzaldehyde	-	0.0126	0.0050	-	0.0051
46	1-Dodecanol	0.0514	0.0730	0.0016	0.0046	0.0903
47	2-Ethylphenol	0.0404	0.0412	0.0177	0.0080	0.0180
48	Ethyl isovalerate	0.0283	-	0.0110	0.0025	0.0054
49	3-phenylmethoxy-benzaldehyde	-	-	0.0087	0.0037	0.0038
50	2-propenyl-benzeneacetate	0.0867	0.0348	0.0251	0.0142	0.0441
51	1,2,3-propanetriol	0.0784	0.0159	0.0049	0.0065	0.0155
52	Phenyl-4-methyl-benzeneacetate	-	-	0.0041	0.0034	0.0055
53	Monoethyl butanoate	0.1206	0.0359	0.0146	0.0572	0.3424
54	Benzoic acid	-	0.0109	0.0054	0.0039	0.0147
55	Ethyl- α -hydroxy-benzeneacetate	-	0.0143	0.0128	0.0044	0.0072
56	Ethanol,2,2-oxy ,bis-dipropanoate	-	0.0495	0.0209	0.0300	0.0131
57	Ethyl oxalate	0.0061	0.0463	0.0265	0.0085	0.0177
58	Phenylpropanoic acid	-	-	0.0043	0.0017	0.0061
59	1-phenyl-1,2-ethanediol	0.1860	-	0.0050	0.0029	0.0049
60	Ethylbenzoic acid	-	0.2777	0.0551	0.0085	0.0751
61	Methyl phenidate	-	0.1162	0.0246	-	0.0365
62	1,2-Benzenedicarboxylic acid	0.0761	0.0611	0.0074	0.0096	0.0045
63	Ethyl 3-(4-acetyloxy)-3-methyl-benzeneacetate	0.1827	0.0624	0.0401	0.0643	0.1194
	Compound non-identifiend	2.6456	2.6274	1.4383	1.0845	2.5839
Total		100	100	100	100	100

분인 2,3-butanediol 등(20)은 이상의 alcohol류 보다 면적비율은 낮으나 발효 전 과정을 통하여 검출된 탁주 향기의 유용성분으로 추측된다. 청취(靑臭)의 불쾌 향으로 맥주, 탁주, 청주에도 함유되는 1-hexanol(20)은 본 실험 탁주의 발효후기 면적비율이 다소 높게 나타나 장기발효에 의한 탁주의 풍미손상에 유의할 필요가 있다고 본다. 상기의 알코올류 외에 감미성의 액체로 주류의 향기에 영향을 주는 다가 알코올의 1,2,3-propanetriol(19), glycerol 성분의 1,2-propanediol(21), 1-phenyl-1,2-ethanediol(21), 의약용으로 알코올 향의 1-pentanol 등(19,20)의 알코올도 검출되어 *Asp. kawachii* 누룩으로 담금 한 탁주에서 생성되는 알코올향의 특성이 다양하였다.

에스테르

주류에서 에스테르는 일반적으로 량적(量的)인 면에서 함유량은 적으나 방향(芳香)을 가지므로 미량 향기성분으로 중요시되며 향미 기여도가 알코올류나 알데하이드류보다 크다(20,22).

*Asp. kawachii*균의 누룩으로 담금한 탁주 술덧에서 생성된 21종의 에스테르 중 사과향의 ethyl caprylate(21), ethyl caproate(20), 배향의 *n*-propyl acetate(19), *iso*-amyl acetate(21) 딸기향의 ethyl lactate(20), 파인애플향의 ethyl butyrate(21), 강한 과일향의 ethyl acetate등(19,20) 여러 과일향의 에스테르와 2-phenylethyl acetate와 같은 벌꿀 향(20)의 향기성분이 생성되었다. 에스테르 중 ethyl caprylate는 발효기간에 따라 다소의 차이는 있으나 본 실험 탁주에서 ethanol 다음으로 면적비율이 높아 탁주 향미에 영향이 큰 에스테르로 추측된다. 본 실험 탁주의 발효 중 ethyl caprylate의 면적비율은 *Rhi. japonicus*와 *Asp.*

kawachii 누룩으로 담금 한 Lee 등(16)의 탁주보고와 유사한 경향을 보였다. Ethyl acetate는 강한 과일 향으로 과실에센스, 과즙, 과자, 탄산음료 등의 향료로 널리 사용되는 향기성분으로 발효 중 술덧 중에 함유되는 저급지방산이 효모나 세균의 작용으로 에스테르화 되어 생성된다(19,21). 본 실험에서 발효 전 과정을 통하여 검출되었고 에스테르류 중 면적비율이 다소 높은 편이다. *Iso*-amyl acetate는 배향이 주 향기이나 바나나, 사과 향미도 생성하여 탄산수나 시럽의 향료로 이용되는 주요 에스테르로(19-21) 본 실험탁주에서는 발효 전 과정을 통하여 검출되었고 발효초기에 에스테르 중 면적비율이 높았다. 인공 과일향의 제조 원료로 이용되는 ethyl caproate는 무색이나 황색의 액체로 좋은 향(20)이나 본 실험탁주에서 면적비율은 낮은 편이다. 2-phenylethyl acetate는 phenylethyl alcohol이 초산으로 에스테르화 되어 생성되며(19,21) 벌꿀향을 비롯한 장미향(20), 사과향 등(20)의 여러 종류의 향미를 생성함으로 fantasy 향료나 과실에센스 제조에 많이 이용되는 향기성분으로 본 실험탁주에서 발효 전 과정을 통하여 검출되었고, 담금일에 면적비율이 다소 높은 편이었다. 풍미형성에 관여하는 탁주 에스테르의 종류는 많으나 이 중 ethyl acetate, ethyl caprylate, ethyl caproate, *iso*-amyl acetate 및 2-phenylethyl acetate는 맥주(20), 청주(23), 소주(22)의 중요한 향기성분이며, 멍쌀탁주(13), 찰쌀탁주(14), 보리쌀탁주(14)에서도 함유되는 성분으로 탁주의 향미 조화에 영향이 큰 에스테르로 추측된다. 일반적으로 탄소수 12 이상의 고급 지방산 에스테르는 향미 특성이 무취에 가까우나 탄소수 10 이하의 저급지방산 에스테르는 주류의 방향에 주로 관여한다(22). 본 실험의 결과에서 보는 바와 같이 *Asp.*

kawachii 누룩으로 담금 한 탁주에서 여러 종류의 방향성 저급 지방산 에스테르가 생성되어 탁주 중에 함유되는 다른 종류의 에스테르와 조화를 이루어 탁주 특유의 향미가 형성되는 것으로 추측된다. 또한 탁주 발효 중 에스테르의 종류나 면적비율이 상이하여 발효기간별 향미도 차이가 예상된다.

알데하이드

Asp. kawachii 누룩으로 담금 한 탁주의 알데하이드로 과일 향이나 녹색풀 향의 acetaldehyde(20), 바나나향의 iso-butylaldehyde(20), 방향의 3-methoxybenzaldehyde 등(21) 8종의 알데하이드가 검출되었으나 총 면적비율은 에스테르류보다 낮았다. Acetaldehyde, iso-butylaldehyde, 3-methoxybenzaldehyde는 발효 전과정을 통하여 검출되었다. Ethylalcohol의 산화로 생성되는 acetaldehyde는 맥주, 소주의 향기에 관여하는 중요한 알데하이드로(20,22) 뽕쌀탁주(13,14) 찹쌀 탁주에도 함유되며 본 실험 탁주에서 발효초기에 알데하이드류 중 면적비율이 높은 편이었다. 알데하이드는 그 종류가 다양하고 주류의 향미에 미치는 영향이 알코올보다 크나(20) 본 실험 탁주에서는 검출된 종류가 적고 면적비율도 낮아 에스테르, 알코올 등의 향기물질보다 탁주 향미에의 영향은 다소 낮은 것으로 추측된다.

유기산

휘발성 유기산류의 총면적비율은 에스테르류보다 낮으나 알데하이드류보다는 다소 높게 나타났다. 검출된 10종의 유기산 중 발효 전 과정을 통하여 검출된 유기산은 octanoic acid와 1, 2-benzenedicarboxylic acid의 2종이었다. Acetic acid와 ethylbenzoic acid는 담금 일에 검출되지 않았으나 발효 2일에 면적비율이 높았고, hexanoic acid는 담금 일에 면적비율이 가장 높았다. 세균과 효모의 발효작용으로 생성되는 자귀취의 acetic acid는 본 실험탁주에서 초산계열의 여러 에스테르 성분이 검출된 사실로 보아 *Asp. kawachii* 누룩으로 담금 한 탁주의 주요 휘발성으로 추측된다. Acetic acid 외에 본 실험탁주에서는 낙산취의 pentanoic acid(19), 버터나 치즈의 불쾌한 산패취인 butanoic acid(19,21), 3-methylbutanoic acid(19,21) 및 octanoic acid(19,21), 땀 냄새의 불쾌취인 hexanoic acid 등(19)과 같은 불쾌한 산패취 향의 유기산류가 대부분이나 면적비율은 낮은 편이다. 탁주에서 검출된 휘발성 유기산 그 자체는 일반적으로 불쾌한 산패취이나 이들 유기산이 발효 중 생성되는 알코올과 결합하여 여러 종류의 에스테르를 형성하므로 미량함유의 유기산이라도 탁주의 풍미 양성에 필요한 성분으로 추측된다. 탁주의 향미 생성에는 저급 지방산의 영향이 크며 본 실험탁주에서도 탄소수 12 이하의 저급지방산류의 검출이 많았다.

기타 성분으로 *N*-methoxyoctaneamine 등 3종의 성분이 발효 기간에 따라 검출되었으나 면적비율이 낮은 편으로 탁주향미에의 영향은 미약한 것으로 추측된다.

Asp. kawachii 누룩으로 담금 한 탁주의 휘발성 향기성분은 ethanol, 3-methyl-1-butanol, ethyl acetate, acetic acid, acetaldehyde 등 20여종의 성분이 Lee 등(13,14)의 뽕쌀탁주나 찹쌀탁주의 향기 보고와 같았으나 1-butanol, ethyl butyrate, furfural 등 40여종이 뽕쌀탁주나 찹쌀탁주에서 검출되지 않아 본 실험의 결과와 차이를 보였다. 이것은 탁주 제조의 원료 및 배합비율, 발효조건, 분석방법 등의 차이가 그 원인으로 추측된다. 본 실험 탁주에서 생성된 향기성분의 종류나 수는 *Rhi. japonicus* 누룩과 *Asp. oryzae* 누룩으로 담금 한 Lee 등(16,18)의 탁주 향기의 보고와 대체로 일치하였으나 발효기간별 향기의 수나 면적

비율에서는 Lee 등(18)의 보고와 차이를 보였다. 이상의 실험 결과로 볼 때 *Asp. kawachii* 누룩으로 담금 한 탁주 술덧에서 63종의 향기성분이 동정되었고 이 중 29종의 성분은 발효 전과정을 통하여 공통으로 존재하는 성분으로 나타났다. 그러나 발효 기간에 따라 면적비율이나 주 피이크(peak)성분 등에 차이를 보여 탁주의 향미도 차이가 예상된다. 탁주의 품질을 좌우하는 여러 요인 중 누룩의 영향은 크다. 양질의 누룩으로 맛, 색은 물론 향미가 우수한 탁주제조로 우리 전통 주류의 경쟁력을 강화 하여야한다. 따라서 *Asp. kawachii* 이외의 다른 유용 미생물의 누룩을 사용한 탁주 발효 과정중의 향기성분에 대한 연구가 계속 필요한 것으로 본다.

요 약

Asp. kawachii 균을 파종하여 만든 누룩으로 담금 한 탁주 술덧의 발효과정 중 휘발성 향기성분을 GC와 GC/MS를 사용하여 분석 동정한 결과 ester 22종, alcohol 20종, acid 10종, aldehyde 8종, 기타 3종 등 63종의 향기 성분이 동정되었다. 동정된 향기성분 수는 담금 일에 ester 13종, alcohol 13종을 비롯한 총 32종이었으나, 발효 2일에 ester 6종, alcohol 3종을 포함한 13종이 추가 검출되어 45종으로 증가되었다. 발효 12일에는 63종으로 향기 성분수가 최대에 달하였다. Ethanol, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-propanol, benzeneethanol 등 alcohol류 12종, ethyl acetate, ethyl caprylate, ethyl butyrate 등 ester류 12종, acetaldehyde, iso-butyl aldehyde 등 aldehyde 3종, octanoic acid, 1,2-benzenedicarboxylic acid 등 acid 2종, 총 29종은 발효 전과정을 통하여 검출되었다. 향기 성분의 면적비율은 ethanol이 72.18-91.32%로 발효 전 기간을 통하여 탁주 술덧에서 타 성분보다 월등히 높았다. Ethanol을 제외하고 발효 전 과정을 통하여 면적비율이 높은 성분은 ethyl caprylate, 3-methyl-1-butanol, benzeneethanol 이었다. 이외 발효기간에 따라서 2-methyl-1-propanol, 1-hexanol, 2, 3-butanediol(D,L), 1-dodecanol, 2-phenylethyl acetate, ethyl acetate, monoethyl butanoate, diethyl succinate, ethylbenzoic acid, acetic acid, iso-butylaldehyde 등의 성분도 동종 계열간의 향기성분 중 면적비율이 다소 높게 나타나기도 하였다.

문 헌

1. Lee SR. Korean Fermented Foods. pp. 222-294 Ewha Women's University Press, Seoul, Korea (1986)
2. Kim CJ, Kim KC, Kim DY, Oh MJ, Lee SK, Lee SO, Chung ST, Chung JH. Fermentation Technology. pp. 79-103 Sunjinmunhasa, Seoul, Korea (1990)
3. Dong-A Encyclopedia. Vol. 11 pp. 368 Dong-A Publishing & Printing Co. Ltd. Seoul, Korea (1992)
4. Lee KH. Characteristics and new technology of Korean *Takju* and Korean cleared rice wine. pp. 51-73. In: Proceeding of symposium on current status and technical advance in brewing industry. Korean Soc. Appl. Microbiol. Bioeng., Seoul, Korea (1994)
5. Lee J. Studies on the qualities of *Takju* with various *koji* strains. M.S. thesis. Seoul Women's Univ. Seoul, Korea (1982)
6. Chung JH. 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)
7. Hong SW, Hah YC, Min KH. The biochemical constituents and their changes during the fermentation of *Takju* mashes and *Takju*. Korean J. Microbiol. 8: 107-115 (1970)
8. Kim CJ. Studies on the quantitative changes of organic acid and sugars during the fermentation of *Takju*. J. Korean Agric. Chem.

- Soc. 8: 33-42 (1963)
9. Lee WK, Kim JR, Lee MW. 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)
 10. Lee WK. Studies on the qualities of *Takju* prepared with different *koji* strains. M.S. thesis. Seoul Women's Univ. Seoul, Korea (1986)
 11. Kim CJ. 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)
 12. Lee JS, Lee TS, Park SO, Noh BS. Flavor components in mash of *Takju* prepared by different raw materials. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 316-323 (1996)
 13. Lee JS, Lee TS, Choi JY, Lee DS. Volatile flavor components in mash of nonglutinous rice *Takju* during fermentation. J. Korean Agric. Chem. Soc. 39: 249-254 (1996)
 14. Lee TS, Choi JY. Volatile flavor components in *Takju* fermented with mashed glutinous rice and barley rice by using different *nuruks*. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 563-570 (1997)
 15. Han EH, Lee TS, Noh BS, Lee DS. Volatile flavor component in mash *Takju* prepared by using different *nuruks*. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 563-570 (1997)
 16. Lee TS, Han EH. Volatile flavor components in mash of *Takju* by using *Rhizopus japonicus nuruks*. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 691-698 (2000)
 17. Han EH, Lee TS, Noh BS, Lee DS. Quality characteristics in mash of *Takju* prepared by using different *Nuruk* during fermentation. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 555-562 (1997)
 18. Lee TS, Han EH. Volatile flavor components in mash of *Takju* prepared by using *Aspergillus oryzae nuruks*. Korean J. Food Sci. Technol. 33: 366-372 (2001)
 19. Encyclopedia CHIMICA Vol. 11, pp.847, pp. 110, 811, Vol. 2, pp. 481 Kyolis Publishing & Printing Co. Ltd., Tokyo, Japan. (1964)
 20. Yuda J. Volatile compounds from beer fermentation. J. Soc. Brew. Japan 71: 818-830 (1976)
 21. Merck Index, An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. 12th, pp.1130, 1270, 552, 547, 1129, 737, 88, 97, 149, 326, 8, 243, 220, 752 Merck Co. Inc., New Jersey USA (1992)
 22. Nishiya T. Composition of soju. J. Soc. Brew. Japan 72: 415-432 (1977)
 23. Nunokawa Y. Composition of sake. J. Soc. Brew. Japan 62: 854-860 (1967)

(2005년 5월 25일 접수; 2005년 11월 5일 채택)