

주정품질에 영향을 미치는 향기성분의 생성과 효율적인 분리



조 훈 호
〈일산산업(주) 연구실장〉

■ 目 次 ■

- I. 서 론
- II. 향기성분의 생성과 효율적인 분리
 1. 미량 향기성분과 생성기작
 2. 휘발성 황화합물과 맛
 3. 미량성분의 분석기술
 4. 증류공정에서 불순물의 효율적인 분리
- III. 결 론
- IV. 참고문헌

I. 서 론

우리 나라 희석식 소주의 시장 규모는 약 1조 4천억 원으로 맥주 다음으로 큰 비중을 차지하고 있다. 지난해 소주 제조회사의 판매량은 97만2천382kl(면세품 제외)로 360ml짜리 소주로 환산하면 27억 병으로 국내 소비와 함께 일본, 중국, 미국 및 유럽 각국에 수출되고 있으며 수출량(약 100억원)도 꾸준히 증가되고 있는 추세이다. 최근 양조기술, 증류기술 및 분석기술의 발달로 소주의 다양화와 신제품 개발 경쟁에 의한 품질향상이 이루어지고 있으나 양조주와 달리 주정발효의 향취성분에 대한 학술적 연구는 미흡한 실정이다.

따라서, 희석식 소주의 주원료로 사용되고 있는 주정의 향기성분들을 분석하여 우리 국민주 또는 대중주라고 할 수 있는 희석식 소주의 품질향상에 기여하고자 시도하였다.

II. 향기성분의 생성과 효율적인 분리

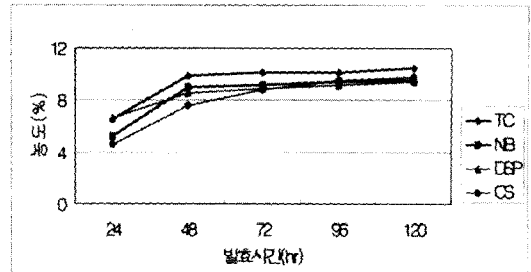
1. 미량 향기성분과 생성기작

주정원료로는 타피오카(tapioca chip, TC), 쌀보리(naked barley, NB), 옥수수(corn sweet, CS) 및 절간 고구마(dried sweet potato, DSP) 등을 사용하고 있다. 발효공정 중 숙성시간에

다른 알코올 농도변화는 [그림 1]과 같으며 최종 알코올 농도는 약 10% 내외이다. 발효과정에서 생성되는 휘발성 저비점 성분으로는 acetaldehyde, diacetyl, methanol과 고급 알코올류인 propanol, butanol, amyl alcohol 등과 ester인 ethyl acetate, ethyl propionate, ethyl succinate, 유기산인 acetic acid, butyric acid 등 수많은 종류가 분리 동정되고 있다. 이 성분의 농도는 많게는 500ppm에서 1ppb 단위의 극미량이 생성된다.

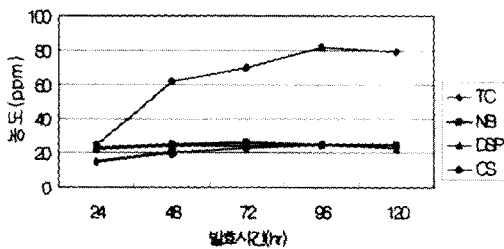
알코올 발효 시 생성되는 aldehyde 중에서 acetaldehyde는 중간 생성물로서 pyruvic acid가 decarboxylase 작용에 의하여 생성되거나 효모에 의한 산화나 아미노산으로부터 deamination과 decarboxylation 반응에 의해 발효초기 생성된다. 그리고 furfural은 5탄당 또는 6탄당으로부터 증자 및 증류과정에서 열화학 반응에 의해서도 생성된다[그림 2].

Methanol은 [그림 3]과 같이 원료 중의

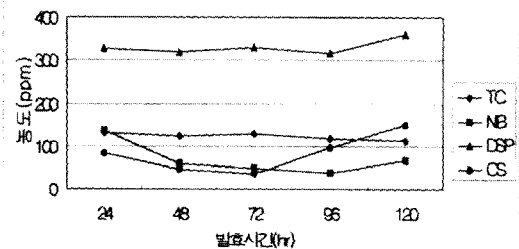


[그림 1] Ethanol 농도변화

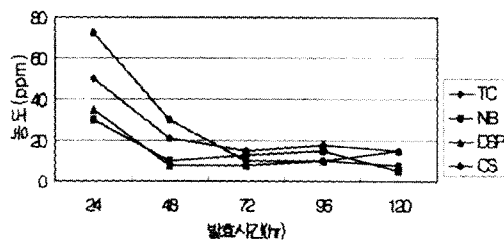
pectin이 amylo균의 pectinase에 의해 생성되며 고구마의 경우 200-300 ppm 정도가 검출되나 기타 원료의 경우 생성량이 미량이고 증류과정에서 증류운전 조건에 따라 완전히 분리 제거할 수 있다. 또한 diacetyl은 발효 mash중에서 불쾌취를 나타내는 대표적인 성분으로서 원료와 관계없이 약 10ppm 이하로 존재하는데 발효 초기에는 다량(200ppm) 생성되나 발효가 진행될수록 감소한다[그림 4]. 이는 aldehyde가 carboxylase의 존재하에 축합하여



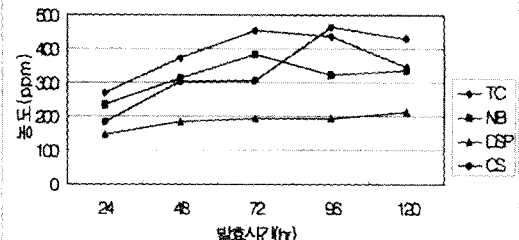
[그림 2] Aldehyde의 감소적 변화



[그림 3] Methanol 감소적 변화



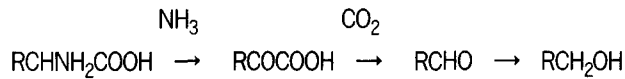
[그림 4] Diacetyl 감소적 변화



[그림 5] Iso-Amyl Alc. 감소적 변화

acetoin을 생성되는데 이것이 환원되면 2,3-butylenglycol로 되고 다시 산화되면 diacetyl이 된다.

그리고 fusel oil인 고급알코올은 아미노산으로부터 효모에 의한 탈아미노 및 탈탄산에 의해서 생성되는 aldehyde가 환원되어 식과 같이 생성된다.



즉, leucine→isoamyl alcohol, isoleucine→active amyl alcohol, tyrosine→tyrosol, phenylalanine→phenylethyl alcohol, valine→isobutyl alcohol 등이 발효에 사용하는 원료의 단백질성분, 효모 등 발효조건에 따라 생성량은 다른데 주정발효 중 경사적인 향기성분의 생성은 [그림 5-9]와 같다.

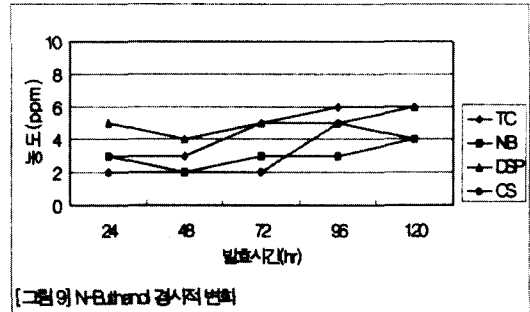
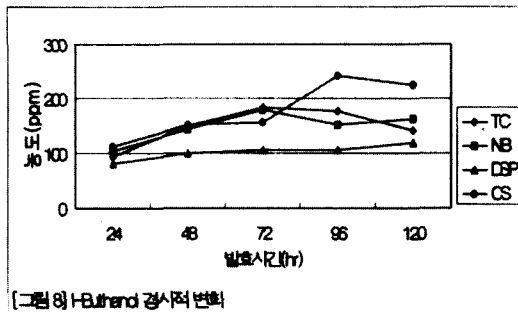
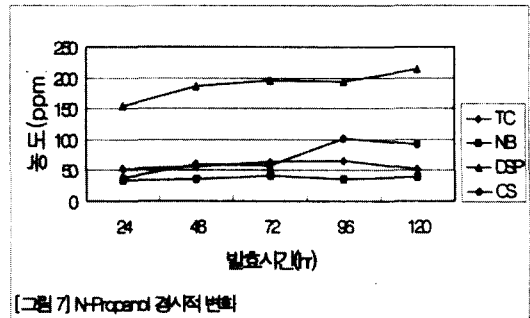
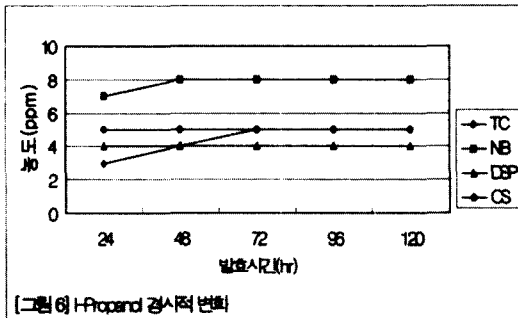
Ethyl acetate, ethyl succinate 및 butyl-2-

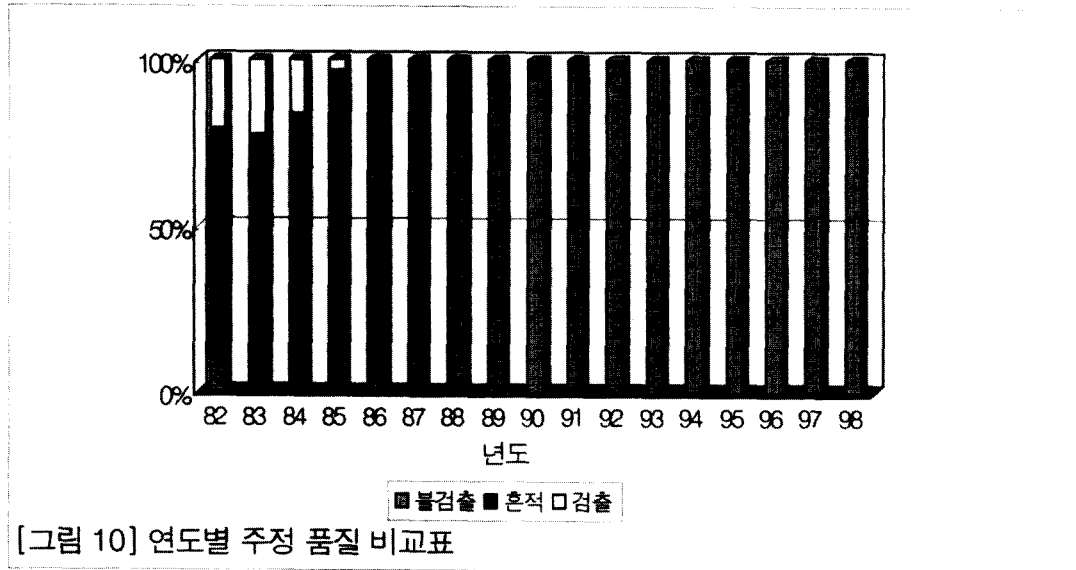
methyl propanoate 등 ester류는 발효 mash중의 저급 지방산이 효모의 작용으로 ester화되어 생성되며, 주로 과실향에 가까운 향기성분으로 분류되나 유기산 성분 중 acetic acid는 효모에 의한 산화 생성물로서 자극적 산미를 가진다. 이와 같은 저비점 성분들이 증류과정에서 용이하게 분리되어 지나 미량 성분이 제품에 잔류되어 있을 경우 희석식 소주 품질에

영향을 미칠 수 있으나 1982년 이후 전국 주정공장의 제품분석 통계를 보면 우리나라 주정제품의 품질이 크게 향상되었다는 것을 알 수 있다[그림 10].

2. 휘발성 황화합물과 맛

발효주 및 증류주에는 수 백 종류의 휘발성





[그림 10] 연도별 주정 품질 비교표

향기성분이 포함되어 있는데 이러한 다양한 종류의 휘발성 성분들은 저장 과정에서 복잡한 기작을 통해 순화 혹은 숙성되어 맛과 향기를 조장하나 주정의 경우 이 모든 성분들이 불순물로 취급된다. 이들 성분 중 극미량으로 품질에 나쁜 영향을 미치는 대표적인 물질은 휘발성 황화합물로서 1ppb 또는 그 이하의 농도가 있어도 관능에 영향을 미치는데 알코올 음료에서 확인된 휘발성 황화합물 종류는 약 50여 종으로 hydrogen sulfide(H_2S), methyl mercaptan(CH_3SH), dimethyl disulfide ($CH_3S-S-CH_3$, DMDS), dimethyl sulfide (CH_3SCH_3 , DMS), diethyl sulfide ($CH_3CH_2SCH_2CH_3$, DES) 등을 들 수 있다. 이들 성분 중 DMS, DMDS, DEDES는 맥주 및 포도주에서 많이 연구된 황화합물로서 발효 후반기 영양분의 부족으로 합황 아미노산이나 합황화합물 등이 자체분해나 발효부산물과의 2차 반응에 의해 생성될 수 있다. 황화합물의 관능적 특성은 특유의 좋지 않은 냄새를 가지고 있는데 관능적 표현이 매우 어려운 실정이나 썩은 달걀 냄새 (rotten egg), 고무 냄새(rubbery), 성냥의 유향 타는 냄새(match stick), 양배추 냄새(cabb-

agy), 캔옥수수 냄새(canned corn), 마늘 냄새 (garlic) 등으로 나타낸다. 또한 맛의 경우도 감각적으로나 화학적으로 정확히 분류할 수는 없으나 당사에서는 제품에 나타나는 맛과 냄새를 단맛(sweet taste), 단내(sweet odor), 탄내(burnt odor)는 당류와 free 아미노산이 Maillard 반응 생성물로 추정되고 있는데 이 냄새는 주로 furfural 유도체들에 기인된다. 향취(ester odor)는 주로 과일에 나타나는 ester류로서 ethyl acetate, methyl butyrate 등, 수지냄새(resinous odor)는 송진 냄새와 껌 냄새, 매운내(spicy odor)는 아미노산이 미생물의 작용에 의해 나고, 쉰내는 butyric acid 등에서 기인되며, 효모취 등으로 표현하는데 가급적 학술적 용어를 사용한다. 맛과 냄새의 기원과 원인물질 중 단맛과 단내는 화학구조와 밀접한 관계가 있고, OH기의 원자단을 가지는 화합물과 고급 또는 다가 alcohol일 경우 단맛을 가지며 황화합물도 단맛이 있다.

3. 미량성분의 분석기술

주정의 품질관리는 GC의 FID(flame ioniza-

tion detector, 불꽃이온화검출기)로 분석하고 있으나 감도가 ppm 단위로서 제품 중의 ppb 수준에서 기인되는 이취성분의 분리동정은 아주 힘든 것으로 판단된다. 따라서, 이취가 있는 주정과 양호한 주정을 여러 가지 분석 기기를 동원하여 분석을 시도하였으나, 정상제품과 이취제품을 구별할 수 있을 정도의 성분과 농도의 차이가 없었으며, 휘발성 황화합물의 검출 여부를 GC/MS(gas chromatography/mass spectrometry, 질량분석기) 및 GC/SCD(sulfur chemiluminescence detector, 황화학발광검출기)를 통해 분석한 결과, 정상제품과 이취제품에서 황화합물이 10ppb 이하로 검출되어 유의성은 없었다. 또한 이들 성분은 코로써 감지할 수 있는 최소농도인 약 3-10ppb범위로 검정색 고무, 즉 타이어에서 나는 냄새의 특징으로 분류되나 이들에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

제품 중의 fusel oil 등 고급 알코올류의 분석을 packed glass column이나 capillary column을 사용하여 FID(flame ionization detector)로서 부분적인 향기성분의 분석은 가능하였으나 관능에 영향을 미치는 off-flavour 중에서 ppb 수준으로 극미량 존재하는 고급 알코올류, ester류, 산류와 제품중의 vitamin-like 취 등을 분석하기 위해서는 선택성이나 감도가 우수한 검출기(detector)와 분석하고자 하는 성분의 특성에 따른 column 선택하는 것이 중요함을 알 수 있었다. 지금까지 함황 off-flavour 성분 분석에 보편적으로 사용해 왔던 FPD(flame photometric detector)를 고감도 검출기인 SCD(sulfur chemiluminescence detector)의 사용과 수용액 시료를 직접 주입 혹은 head space 분석법 등 분석기술의 진보로 식품, 알코올성 음료, 환경 및 정밀화학 분야에서 분석 보고가 있으나 주정 증류공정 중의 vitamin-like 함황 향취성분의 동정 및 정량분석에 대

한 연구는 미흡한 실정으로 이들 성분이 확인되면 탑내에서 이들 물질의 거동을 추정할 수 있어 주질향상을 한 단계 더 upgrade될 것으로 사료된다.

4. 증류공정에서 불순물의 효율적인 분리

주정발효 시 에탄올 외의 불순성분들은 증류공정에서 이화학적 성질에 따라 연속 증류기의 집적되는 위치를 정확히 찾아 효과적인 분리정제가 가능하나 발효과정에서 근본적으로 이들 성분들을 생성하지 않는 균주개발 혹은 생성 억제 등의 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 발효 시 발효온도가 높을수록 heat shock에 의한 stress protein의 생성과 효모의 자가분해에 의해 생성된 불순성분들의 생성이 증대될 수 있으므로 온도 영향에 대한 연구도 진행하고 있는 것으로 보고되고 있다.

하여튼 발효 과정에서 생성된 불순성분들은 연속 증류기의 추출증류에서 단계적으로 제거하여 양질의 제품을 생산할 수 있다. 특히 predistillation column(제 1추출탑)에서 추출되지 않고 남은 이취 성분중 vitamin-like(일명 효모취)취의 유발원으로 추정되는 함황 중·저비점을 가진 물질 등은 rectification column(정제탑)에 공급된다. 이 탑 중부의 fusel oil 분리단에서 알코올 농도에 따라 농축된 fusel oil를 취출(250±50 l/h)하는데 이때 fusel oil fractions와 함께 feint's column(제 2추출탑)에 보내 고농도로 재 농축시켜 fusel oil 분리단에서 취출(150~180 l/h)한 fusel oil fractions를 희석하면 용해도와 비중차이로 fusel oil은 decanter 상부에 유층으로 집적되므로 이를 계외로 제거하고, 저비점 불순물과 메탄올을 함유한 남은 액은 환류되어 이 탑 상부에서 농축된다. 이중 일부 stream이 side stripper(불량

주정탑)에 유입되어 추출증류로 탑정에서 메탄올과 불순성분이 농축 분리된다. 이때 feint's column(제 2추출탑)과 side stripper(불량주정탑)의 중요한 운전요인 중 하나는 적절한 압력 차를 유지하는 것이다. 이어서 이 탑의 하부 stream은 다시 추출증류하여 중·저비점 불순성분을 계외로 분리제거한 다음 탑저 stream은 mash column(요탑)과 predistillation column에 return 하였다. 이 같은 물질들이 계외로 농축분리된 탑저액은 유입때 보다 매우 낮은 농도로 다시 공정에 feedback하여 재 증류함으로써 추출탑의 알코올 추출부하가 감소되어 결과적으로 처리능력 향상과 관능(판넬) 실험에 의한 주질 개선도 가능하였다.

Aldehyde 또는 sulfur compound와 같이 낮은 저비점을 가진 불순성분은 gas 상으로 gas hole을 통해 계외로 분리 제거되는데 이들 성분의 특성은 매우 자극취를 가진다. 그러나 off-flavour 성분중 vitamin-like 취는 다른 원료보다 총질소분이 적어 질소원 보충이 필요한 타피오카 원료를 사용하였을 때 많이 생성되는 것으로 보아 원료의 총질소분 함량, 즉 N-starvation에 관련이 있는 것으로 추측되나 이에 대한 연구가 필요한 실정이다.

III. 결 론

Off-flavour 성분들은 알코올발효 과정뿐 아니라 발효 후에 남은 잔당분이 효모와 오염된 세균에 의해 생합성되거나 증류과정에서 열화학적 반응에 의하여 2차적으로 생성될 수 있는 가능성을 검토하였다. 그 결과 이들 성분에 대한 이화학적 성질을 유추하여 공정 개선과 주질 개선효과를 가져 왔으나 이들 성분들을 분리 동정 및 정량은 당사가 보유하고 있는 GC의 capillary column으로서는 한계가 있어 GC/MS가 있는 연구소와 공동으로 분석을

시도하였으나 만족할 만한 결과는 얻지 못했다.

그러나 주정발효 공정에서 생성되는 여러 종류의 휘발성 향기성분들을 지속적으로 분석 동정하여 증류공정을 지속적으로 개선하고, 균주개발과 발효환경 개선 등 공정개발은 산학협동 연구과제로서 해결을 모색하는 노력이 요구된다. 이와 같은 노력으로 주질을 향상시켜 소주의 품질향상과 더불어 주류 시장 개방화도 대비코자 한다.

IV. 참고문헌

1. 熊田順一. 醸造成分. 발효향기성분. 일본양조협회지, 71, pp819-830(1976)
2. Lee J.S., Lee T.S., Park S.O. and Noh B.S., Flavor components in mash of Takju prepared by different raw materials(in Korean), Korean J. Food Sci. Tech., 28, pp316-323(1996)
3. 西谷尙道. 醸造成分(本格燒酒). 일본양조협회지, 72, pp415-432(1977)
4. 布川弓太郎. 清酒成分一覽(ester). 일본양조협회지, 62, pp854-860(1967)
5. 주류제조사의 요구사항에 대한 검토자료. 대한주정판매(주). p12(1999)
6. In H.Y., Lee T.S., Noh B.S. and Lee D.S., Volatile components and Fusel oil Sojues and Mashses brewed by Korean traditional method. Korean J. Food Sci. Tech., 27, pp235-240(1995)
7. Park S.K., Studies on the analysis of volatile compounds in the domestic Sojus, 경희대학교 부설식량자원개발연구소 연구논문집, 17, pp87-97(1996)
8. 위스키중의 중간 휘발성 황화합물분석. 연창, 19, pp59-60(1997)
9. Inahashi M., Yoshida K. and Tadenuma

M., Determination of Carbonyl Compounds in Alcoholic Beverages, J. Brew. Soc. Japan, 92, pp151-158(1997)

10. Ha D.M., 숙성술덧증의 특수성분. 신편 발효공학. 문운당 pp310-313 (1986)

11. Park S.K., 주류중에서의 휘발성 황화합물에 대해서. 국제주류심포지움 Proceedings (Current status and technical advances in brewing industry, Seoul, Korea). 한국산업미생

물학회. pp25-35(1994)

12. Cho H. H., 발효mash에 생성되는 불순성분의 분석. 일산실업(주) 연구 보고서. 제 98-20호.(1998)

13. 淺尾保夫, 横塚保. 醬油成分一覽(香氣成分). 일본양조협회지. 62, p1106-(1967)

14. 南基斗. 알코올 醱酵工程의 效率性 提高 方案. 慶北大學校 理學博士學位論文. pp8-12(1999)

Education is what survives when what has been learned has been forgotten.

교육이란 배운 것을 잊고 난 후에도 남아 있는 것이다.

- B. F. Skinner -