

대추술의 저장중 향기성분의 변화

김지연 · 민용규 · 윤향식
충북대학교 농과대학 식품공학과

Flavor Changes of Daechusul during Storage

Ji-Yeon Kim, Young-Kyoo Min and Hyang-Sik Yoon
Department of Food Science and Technology, Chungbuk National University

Abstract

During storage of Daechusul at 37°C for 30days, flavor compounds were extracted with SDE(simultaneous steam distillation and extraction) and tentatively identified with GC/MS. Also off-flavor intensities were determined with GC-olfactometry. Total 38 compounds were determined and consisted of 12 alcohols, 4 hydrocarbons, 3 carbonyls, 13 esters, 3 acids, and other three compounds. Alcohols and esters contained higher content than other flavor components. Major off-flavor compounds in Daechusul were identified as 1-octanol, methionol, diethyl butanedioate, tributyl phosphate, 2-phenylethyl acetate and octanoic acid. Off-flavor were expressed as salty, rusty, rotten soysauce and sour Daechusul.

Key words: off-flavor, jujube, Daechusul, simultaneous steam distillation and extraction, sniffing test

서 론

세계 각각의 나라나 지역마다 고유한 특산물이 있고 그 특산물을 이용한 독특한 제품이 생산·판매되고 있다. 충북 지역의 특산물인 대추는 양기를 보강하고 비위를 튼튼하게 하며 불면증·이뇨·강장의 효과가 있을 뿐만 아니라 갈증해소와 정신안정의 효능으로 널리 알려져 있다. 지역 특산물인 대추를 이용하여 만든 대추술은 대추 액과 쌀을 원료로 하여 발효시켜 만든 알코올 16%의 갈색 빛을 띠는 약주로서 대추의 효능으로 인하여 대추술 역시 신진대사를 원활하게 하고 위를 튼튼하게 할뿐만 아니라 피로회복이나 이뇨 작용 등에 탁월한 효과가 있는 것으로 전해지고 있다. 또한 대추의 미용효과가 알려지면서 대추 술은 여성들로부터의 좋은 반응을 얻고 있다. 이러한 대추술은 충북 지역의 토속주·서민 주로서 그 제조법이 다소 과학적이지 못하고 제품을 출고 후 일반 상점에서는 대개 상온에서 진열·판매하기 때문에 제조시의 고

유한 대추술의 색과 맛이 손실되어 품질저하를 초래하여 상품가치를 저하시키는 것으로 알려져 있다. 또한 가열살균공정시 구연산염(citrate), 능금산염(malate), 유당(lactose), 포도당(glucose) 및 휘발성 향기성분의 감소와 더불어 화독내와 쓴내 등의 증가로 품질이 저하된다고 보고된 바 있다.(이만규, 1997)

술의 풍미 성분 및 이취 성분에 관한 연구로서 곡류와 누룩으로 빚고 발효하여 그대로 걸러낸 탁주는 원료나 방법에 따라 독특한 맛과 향기가 생성된다하여 원료를 달리한 탁주 술덧의 향기성분을 규명한 연구(이주선 등, 1996), 식품가공방법 및 식품 종류에 따라 생성되는 휘발성 향기 성분에 관한 연구(이용정, 1997), 라이산 백포도주의 휘발성 향기 성분에 관한 연구(Van Wyk *et al.*, 1967), muscat와인의 풍미에 관한 연구(Etievant *et al.*, 1983), 사과브랜디(apple brandy)의 제조과정중 천연 휘발성 성분의 조성변화에 관한 연구(Schreier *et al.*, 1978), 알코올제품에 있어서 공통 화합물의 GC-MS분석에 관한 연구(Martin *et al.*, 1981), 야자술(palm wine)과 야자액즙(palm sap)의 휘발성 성분에 관한 연구(Uzochukwu *et al.*, 1994), 포르투갈산 적포도주의 휘발성 풍미 성분의 분석(Williams *et al.*,

Corresponding author: Young-Kyoo Min, Department of Food Science and Technology, Chungbuk National University, Chongju-si 361-763, Korea (phone: 0431-261-2570)

1983) 등이 있다. 이 연구에서는 현재 충청지역에서 제조·판매되고 있는 대추술의 저장중 휘발성 향기 성분의 변화와 품질 저하의 요인으로 생각되는 화독내, 쓴내, 시큼한 찌든내, 선술내 등과 같은 휘발성 이취 성분을 분석한 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 사용한 대추술은 현재 충청북도 청주시 산성동에서 제조·판매되고 있는 대추술(1998년 6월 제조된 것)을 사용하였다. 37°C에서 30일간 저장하면서 초기에는 5일, 후기에는 4일 간격으로 향기 성분을 분석하였다.

향기 성분의 추출

시료의 향기 성분의 추출은 Likens & Nickerson 장치 사용하여 동시증류추출방법으로 실시하였다. 즉, 대추술:증류수=1:4(v/v)의 비율로 혼합하여 사용하였고, 유기용매로는 n-pentane 50 mL를 사용하였다. 추출 온도는 각각 용매의 비점보다 2~3°C 높게 유지시켰다.

SDE(simultaneous steam distillation and extraction) 추출시간은 1시간 행하였으며, 추출 후 rotary evaporator를 사용하여 35°C이하로 100배 농축하여 최종시료로 사용하였다.

GC 및 GC/MS 분석

SDE로 추출된 향기 성분의 분석에는 GC와 GC/MS가 사용되었다. 이 때 사용된 GC(Varian, star 3400)의 column은 stabilwax-DA(30 m×0.53 mm×0.5 μm)였고, detector는 FID, oven온도는 50°C에서 5분간 유지하다가 3°C/min의 속도로 200°C까지 상승시켰다. GC/MS(Hewlett Packard, GCD G1800B)의 column은 HP-FFAP(25 m×0.2 mm×0.33 μm)를 사용하였고, detector는 MSD, oven온도는 50°C에서 5분간 유지하다가 3°C/min의 속도로 200°C까지 상승시켰다. 이때 electron impact는 70 eV였다.

향기성분의 동정 및 함량

GC/MS분석으로 얻은 mass spectrum을 GC/MS의 software로 내장된 Wiley 275.L data base와 비교하여 동정하였고, 함량은 GC의 peak area의 상대적인 비로 나타내었다. 또한 GC/sniffing test와 GC/MS의 상호관계를 Sigma-aldrich사로부터 구입한 n-alkane류의

retention index를 비교하여 구하였다.

GC/sniffing test

GC와 같은 조건하에서 SGE International사의 olfactory detector 093500을 column끝의 spilter에 연결하고 코점막의 건조를 막기 위해 sniffing port에 수분을 공급하면서 시험을 실시하였다. 향의 강도는 매우 약한(+)에서 강한(+++++)까지 5단계로 표시하였다.

결과 및 고찰

저장중 휘발성 성분의 동정 및 변화

대추술을 37°C로 30일간 저장하면서 SDE로 추출한 후 질소가스로 농축하여 GC-MS로 향기 성분의 변화를 동정한 결과는 Table 1과 같다. 저장중 확인한 향기 성분은 총 38종이며 alcohol류는 12종으로 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-2-butanol, 1-butanol, 3-methyl-1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 3-ethoxy-1-propanol, 1-octanol, *trans*-pinocarveol, borneol, methionol, 2-phenyl ethanol이었고, ester류는 13종으로 ethyl hexanoate, ethyl-2-hydroxy propanoate, ethyl octanoate, triethylphosphate, diethylbutanedioate, 2-phenyl-ethylacetate, ethyl-2-phenylethanoate, tributylphosphate, ethylhexadecanoate, methylhexadecanoate, methyldecanoate, ethyloctadecanoate, ethyl-9-octadecenoate였으며 이들 alcohol류와 ester류가 대추술의 향기 성분중 높은 함량을 나타내었다. Hydrocarbon류는 tetradecane, hexadecane, octadecane, nonadecane으로 4종이었고 carbonyl류는 phenylmethanal, 2-furfural, dihydro-5-pentyl 2(3H)-furanone으로 3종이었으며 acid류는 ethanoic acid, hexanoic acid, octanoic acid으로 3종이었다. 그밖에 ethanamide, phenol, 4-vinyl-2-methoxy phenol이 확인되었고 미량으로써 phenyl ethanal, ethyl benzoate가 검출되었다. 대추의 향기성분을 SDE, purge-trap, headspace로 추출하여 분석한 보고(민용규 등, 1999)와 비교하였을 때 phenyl methanal, furfural의 두 가지 화합물만이 일치한 것으로 보아 대추술의 향기 성분은 원료대추로부터 생성되기보다는 발효 과정에서 생성되는 것으로 생각된다. 대추술의 주요 향기 성분을 이루고 있는 alcohol류는 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol, 1-hexanol 등으로 wine의 향기 성분(Van Wyk *et al.*, 1967) 및 alcoholic beverage제품에 있어서 공통적으로 발견되는 휘발성 화합물(Martin *et al.*, 1981)과 일치하였다. 3-Methyl-1-butanol, 1-hexanol은 알코올발효시 생성되는 fusel oil로 잘 알려져 있으

Table 1. Flavor compounds of 37°C Daechusul during storage

T _R	Compounds	Peak Area %			Olfactometry
		0일	16일	30일	
Alcohols					
8.16	2-methyl-1-propanol	2.48	7.41	14.29	
8.51	3-methyl-2-butanol	Tr	Tr	Tr	
9.05	1-butanol	0.27	0.13	0.35	
12.25	3-methyl-1-butanol	93.80	88.77	79.40	Isoamyl alcohol-like
12.70	1-pentanol	0.03	0.05	0.04	Isoamyl alcohol-like
16.22	1-hexanol	0.99	0.67	0.73	Boiled daechusul
17.01	3-ethoxy-1-propanol	0.22	0.26	0.15	Butane gas-like
24.16	1-octanol	Tr	0.12	0.13	Salty, Rusty ammonia-like
27.58	<i>Trans</i> -pinocarveol	ND	0.04	0.03	Rubbish, Rotten salty, Rusty
29.30	Borneol	0.24	0.07	ND	Yeast-like
30.14	Methionol	Tr	0.33	0.27	Rotten soysauce
37.14	2-phenyl ethanol	0.03	0.08	0.07	Sour, Sweet honey-like
Hydrocarbons					
17.45	Tetradecane	0.06	0.07	0.05	
25.56	Hexadecane	0.22	0.28	0.25	Ammonia-like
33.00	Octadecane	0.05	0.02	0.21	Boiled daechusul
36.49	Nonadecane	0.06	0.06	0.70	
Carbonyls					
20.69	2-furfural	0.20	0.01	0.01	Unpleasant boiled daechusul
22.73	Phenyl methanal	0.04	0.10	0.05	Salty, Rusty
40.66	Dihydro-5-pentyl 2(3h)-furanone	0.05	0.08	0.56	Pungent
Esters					
12.41	Ethyl hexanoate	0.06	0.01	0.01	Isoamyl alcohol-like
16.02	Ethyl2-hydroxy propanoate	Tr	0.02	0.01	Boiled daechusul
19.28	Ethyl octanoate	Tr	0.02	0.01	Unpleasant boiled daechusul
28.07	Triethyl phosphate	0.32	0.26	0.14	Ammonia-like salty, Rusty
28.88	Diethyl butanedioate	0.03	0.06	0.10	Boiled daechusul, Rusty
32.62	Ethyl2-phenyl ethanoate	0.05	0.06	0.10	Boiled daechusul
33.64	2-phenylethyl acetate	Tr	0.12	0.21	Ammonia-like
43.92	Tributyl phosphate	0.04	0.06	0.16	Sour, Boiled daechusul
46.48	Methyl hexadecanoate	0.09	0.11	0.14	
47.64	Ethyl hexadecanoate	0.16	0.22	0.28	
52.36	Methyl octadecanoate	ND	0.01	0.13	
53.34	Ethyl octadecanoate	0.06	0.02	0.21	
53.79	Ethyl-9-octadecenoate	0.11	0.12	0.36	
Acids					
19.90	Ethanoic acid	0.04	0.07	0.03	Unpleasant boiled daechusul
34.86	Hexanoic acid	0.07	0.03	0.05	Sour, Pungent
41.86	Ocatanoic Acid	ND	0.01	0.27	Sour
Miscellaneous compound					
32.37	Ethanamide	0.08	0.06	0.14	
40.16	Phenol	0.05	0.04	0.28	Sourandsweet daechusul
46.04	4-vinyl-2-methoxy phenol	0.10	0.16	0.09	

T_R: retention time, Tr: trace, ND: not detected.

며(Van Wyk *et al.*, 1967) 3-methyl-1-butanol은 효모 발효시 아미노산인 leucine으로부터 생성되어지고, 2-methyl-1-propanol은 ethanol과 유사한 향으로 valine으로부터 생성되는 것으로 알려져 있다(이주선 등, 1996). 과실주에 있어서 1-hexanol은 발효시 공기중에서 과실이 분쇄되는 동안 linoleic acid나 linolenic acid의 분해에 의해 생성된 2-hexenal의 환원에 의해서 생성되는 것(Van Wyk *et al.*, 1967)으로 알려져 있어 대추술 또한 대추중의 hexanal이 발효 과정동안 환원되어 1-hexanol이 생성되는 것으로 생각된다. 2-Phenyl ethanol

은 험기 발효시 양이 증가하는 것으로 알려져 있을 뿐만 아니라(Van Wyk *et al.*, 1967) 와인 계통의 술에 있어서 발효시 생산되는 것으로 알려져 있다. 대추술 역시 저장 기간에 따라 화합물의 양이 증가하는 것을 알 수 있고 시큼하면서 단내를 나타내었다. 1-Octanol은 저장 기간이 길어질수록 함량이 증가하는 성분으로 이는 발효 과정중 ethyl octanoate의 환원에 의해서 생성되는 것으로 알려져 있으며(Burdock, 1994) 대추술 역시 저장 기간이 길어질수록 ethyl octanoate의 양이 감소하고 1-octanol이 증가하였다. Alcohol류와 더

Table 2. Off-flavor of 37°C Daechusul during storage

T _R	Compounds	Peak Area Counts			Olfactometry
		0일	16일	30일	
Alcohols					
12.25	3-methyl-1-butanol	3659835 ++	11898363 +++	18261426 ++++	Isoamyl Alcohol-like
24.16	1-octanol	Tr	15571	29231 ++	Salty, Rusty Ammonia-like
27.57	Trans-pinocarveol	ND	5531 ++	7894 ++	Rubbish, rotten Salty, Rusty
30.14	Methionol	Tr +	44069 +	62798 ++	Rotten Soysauce
Carbonyl					
22.73	Phenyl Methanal	1562	13805 +	11987 +	Salty, Rusty
Esters					
28.07	Triethyl Phosphate	12603	35205 +	32860 ++	Ammonia-like Salty, Rusty
28.88	Diethyl Butanedioate	1326	7658 +	22747 ++	Salty, Rusty, Ammonia-like
33.64	2-phenylethyl Acetate	Tr	15528	47585 +	Ammonia-like
43.92	Tributyl Phosphate	1715	8098 +	36237 +	Sour Daechusul
Acids					
19.90	Ethanoic Acid	1618 +	9129 +	7613 +	Unpleasant Boiled Daechusul
34.86	Hexanoic Acid	2873	3709	11931 ++	Sour, Pungent
41.85	Octanoic Acid	ND	1761	62295 +	Sour
Miscellaneous compound					
40.16	Phenol	1793 +	4862 +	63981 ++	Sour Daechusul

T_R: Retention Time, Tr: Trace, Nd: Not Detected.

Odor Intensity: +++++: Very Strong, ++++: Strong, +++: Moderately, ++: Weak, +: Very Weak.

불어 대추술의 향기성분중 높은 함량을 나타낸 ester류는 효모에 의한 지질대사작용과 관계가 있고 이러한 지질대사의 결과 여러 가지의 산류와 알코올류가 생성되고 이들이 에스테르화 반응을 일으켜 여러 가지의 에스테르가 생성되는 것으로 알려져 있다.(이용정, 1997) 대추술에서 확인된 ester류는 대개 ethyl ester 및 methyl ester류였고 이 중 short-chain monocarboxylic acids의 ester류는 그것들의 상대적인 높은 휘발성 때문에 alcoholic beverages의 품질에 영향을 미칠 수 있는 향기를 내는 것으로 생각된다. 또한 이러한 monocarboxylic acids의 ester류는 발효되는 동안 당농도의 감소와 관련하여 증가하는 것으로 알려져 있어 대추술 역시 초기의 술에 비해 저장 기간이 길어짐에 따라 ester류 화합물의 양 및 향기가 증가하는 것으로 나타났다. 2-Phenylethyl acetate는 청주와 맥주의 주요 향기성분으로 알려져 있으며 주로 벌꿀향을 나타내고 있으나(이주선 등, 1996) 본 실험에서 저장 기간에 따라 화합물의 양이 현저히 증가하였을 뿐만 아니라 화합물의 sniffing test결과 암모니아와 같은 냄새를 냈다. 이것은 술에 존재하는 농도차 그리고 추출 방법에 기인하여 달라질 것으로 생각된다. 대추술에서 확인된 주요 carbonyl류는 2-furfural, phenyl methanal, dihydro-5-pentyl-2(3H)-furanone이었다. Phenyl methanal은 wine과 같은 alcoholic beverages를 저장하는 동안 산화에 의해 생성되는 화합물로 알려져 있고 (Williams *et al.*, 1983) 이것외에도 acetals과 같은 aldehyde의 생성 또한 산화에 의한 것이라고 할 수 있다. 또한 고추장의 향기 성분 및 멧쌀과 밀가루를 술덧으로 하여 만든 탁주의 향기 성분으로 알려진 dihydro-5-pentyl-2(3H)-furanone 역시 술덧으로부터 생성된 성분으로 생각되며 저장 기간이 길어질수록 냄새가 강해졌다.

Sniffing test에 의한 이취 성분의 분석

위에서 분석한 시료를 동일한 조건하에 GC-olfactometry로 sniffing test를 하였고 GC-MS와 비교하기 위하여 retention index를 구하여 저장중 대추술의 품질을 저하시키는 이취 성분을 확인한 결과는 Table 2와 같다. 대추술의 이취 성분은 총 13종으로 alcohol류 4종, carbonyl류 1종, ester류 4종, acid류 3종, 기타 1종이었다. 이취는 저장기간이 길어질수록 강하게 나타났고 이취화합물은 종류에 따라 다른 역치를 보였다. 대추술을 37°C에서 저장하면 최초로 이취성분을 감지할 수 있는 시기는 10~15일 사이였다. 이취는 주로 쨌내, 쨌든내 시큼한 술내, 쨌술내, 암모니아 같은

냄새이었으며 그 성분은 3-methyl-1-butanol, 1-octanol, trans-pinocarveol, methionol, phenylmethanal, 2-phenylethylacetate, triethyl phosphate, tributyl phosphate, diethyl butanedioate이었다. 특히 대추술의 이취에 큰 영향을 미치는 성분은 1-octanol, methionol, diethyl butanedioate, tributyl phosphate, 2-phenylethyl acetate, octanoic acid이었다. 3-Methyl-1-butanol은 Table 1에서 보는 바와 같이 저장 기간이 길어질수록 상대피크면적 함량%는 감소하는 것으로 나타났으나 Table 2에서와 같이 절대피크면적은 증가하였고 아소아밀같은 냄새, 쨌내, 쨌든내의 강도 또한 증가하였다. 이런 현상은 저장중 이취성분이 생성되어 대추술의 향을 구성하는 성분비율이 달라지기 때문이라고 생각된다. Methionol은 썩은 된장냄새를 나타내었는데 이것은 된장의 휘발성 성분으로 알려져 있다(Burdock, 1994). 야자술과 야자액즙의 휘발성 향기성분에 관한 연구(Uzochukwu *et al.*, 1994)에서 자극취(choking)를 나타내는 ethanoic acid는 불쾌한 끓인 대추술내로 나타났고. Muscat wine(Etievant *et al.*, 1983)에서 1-hexanol, phenyl methanal, ethyl 2-phenyl ethanoate는 향이 없다고 하였으나 이 실험에서는 끓인 대추술내 또는 암모니아와 같은 냄새를 나타내었다. 이는 원료의 차이에 따라 존재하는 화합물의 matrix 농도에 기인하는 것으로 생각된다. 저급지방산인 ethanoic acid, hexanoic acid, octanoic acid는 상대적으로 낮은 역치에서도 강한 불쾌한 술끓인내, 시큼한내, 자극적인 냄새 등의 이취를 나타내는 것으로 보아 C2~C8등의 산이 대추술의 이취 특성에 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다.

요 약

대추술을 37°C에서 30일간 저장하면서 GC, GC-MS를 이용하여 향기 성분의 변화를 분석하였고, 특히 저장 기간중 이취성분의 강도를 GC-olfactometry로 조사하였다. 대추술의 향기 화합물은 총 38종으로 alcohol류 12종, hydrocarbon류 4종, carbonyl류 3종, ester류 13종, acid류 3종, 기타 3종으로 확인되어 alcohol류와 ester류가 대추술의 향기 성분중 높은 함량을 차지하였고, 이중 이취성분으로 확인된 화합물은 대개 쨌내, 쨌든내, 썩은내. 쨌포도주내와 같이 묘사되었으며 그에 해당되는 화합물은 총 12종으로 1-octanol, trans-pinocarveol, methionol, phenylmethanal, triethylphosphate, diethylbutanedioate, 2-phenylethyl acetate, tributyl phosphate, ethanoic acid, hexanoic acid, octa-

noic acid, phenol이었다. 특히 대추술에 가장 영향을 미치는 이취성분은 1-octanol, methionol, diethyl butanedioate, tributyl phosphate, 2-phenylethyl acetate, octanoicacid이었다.

감사의 글

이 연구는 1997년도 국가기술개발 사업비의 지원을 받아 추진한 전통주의 보존성 증진연구 결과의 일부를 2000년도 충북대학교 연구보조비를 지원받아 완결한 연구결과로 연구비를 지원하여 주신 과학기술처및 충북대학교에 감사드립니다.

문 헌

민용규, 윤향식, 위재준. 1999. 추출방법을 달리한 대추의 향기 성분 분석. *산업식품공학회* **3**(1): 35-39
 이만규. 1997. 대추술의 제조공정과 가열조건이 술의 품질에 미치는 영향. 충북대학교 석사논문.
 이용정. 1997. 식품 향미 가공중의 변화. *식품과학과 산업*. **30**(2): 10-25
 이주선, 이택수, 박성오, 노봉수. 1996. 원료를 달리하여 담

금한 탁주 술덧의 향기 성분. *한국 식품 과학 회지* **28**(2): 316-323

Burdock, G.A. 1994. *Handbook of Flavor Ingredients*. 3rd Edit. CRC Press. London. U.K. pp 613

Etievant, P.X., S.N. Issanchou and C.L. Bayonove. 1983. The flavour of muscat wine : the sensory contribution of some volatile compounds. *J. Sci. Food Agric.* **34**: 497-504

Martin, G.E., J.M. Burggraff, R.H. Dyer and P.C. Buscemi. 1981. Gas-liquid chromatographic determination of congeners in alcoholic products with confirmation by gas chromatography/mass spectrometry. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **64**(1): 186-190

Schreier, P., F. Drawert and M. Schmid.. 1978. Changes in the composition of neutral volatile components during the production of apple brandy. *J. Sci. Food Agric.* **29**: 728-736

Uzochukwu, S.V.A., E. Balogh, O.G. Yucknot, M.J. Lewis and P.O. Ngoddy. 1994. Volatile constituents of palm wine and palm sap. *J. Sci. Food Agric.* **64**: 405-411

Van Wyk, C.J., R.E. Kepner and A.D. Webb. 1967. Some volatile components of vitis vinifera variety white riesling. *J. Food Sci.* **32**: 669-674

Williams, A.A., M.J. Lewis and H.V. May. 1983. The volatile flavor components of commercial port wine, *J. Sci. Food Agric.* **34**: 311-319