

# 濟州產 柑橘醱酵酒 蒸溜酒의 熟成條件

高正三 · 高男權 · 康順善 · 吳現道

Aging Conditions of Citrus Brandy Made from *Citrus unshiu* Produced in Cheju

*Koh, Jeong-sam · Koh, Nam-Kwon · Kang, Soon-sun · Oh, Hyun-do*

## Summary

In order to produce citrus brandy made from *Citrus unshiu* produced in Cheju, aging conditions of citrus fine spirit with dipping oak chip were investigated. Citrus fine spirit prepared with simple distillation of citrus wine was adjusted to 43° and 60° alcohol concentration, and then three pieces of oak chip(1×1×3cm) was added to 300 ml citrus fine spirit. The contents of methanol, aldehyde, fusel oil and ester were 0.136g/100ml, 4.07mg/100ml, 18.35mg/100ml and 27.03mg/100ml respectively. The absorbance at 500nm of citrus fine spirit was increased with high alcohol concentration and high temperature. Color extraction from oak chip was mainly affected on temperature, and the effect of UV irradiation was not appeared. Compared with commercial Scotch whisky, citrus brandy adjusted to pH 4.1 and aged at 45C for 6 month was good in sensory evaluation.

## 緒 論

濟州產 柑橘 生産量은 계속 증가추세로 최근 년 평균 60만톤을 넘어서 生食用만으로는 消費限界에 이르고 있다". 특히 農産物의 國際化, 開放化 추세에 비추어 볼 때 外國産 감귤류에 비해 濟州產 감귤의 品質이 다소 떨어짐은 물론 外觀上 상품가치가 저하된 감귤의 유효이용은 매우 중요한 일

이다. 濟州產 감귤의 원활한 가공처리를 위해서는 果汁(果粒飲料 포함), 마말레이드, 통조림 등의 가공제품 이외에도 새로운 감귤가공제품의 개발과 이의 산업적 활용을 통하여 가공처리 비중을 높이는 방안이 강구되어야 하며, 균형있는 생산과 소비의 조화가 이루어져야 할 것이다.

감귤발효주 생산에 관한 연구는 1930년대 초에 오렌지와 그레이프후르트를 원료로 미

## 2 亞熱帶農業研究

국에서 생산이 시도되기 시작하였고<sup>2,3)</sup>, 일본에서 온주밀감을 원료로 기초적인 연구가 이루어지고 있는 실정이다<sup>4)</sup>. 국내에서는 농촌진흥청 제주시험장에서 제주산 감귤류를 원료로 감귤발효주의 생산에 관한 연구를 시도한 바 있으며<sup>5)</sup>, 著者 등은 감귤발효주의 생산에 대한 기초적인 연구를 수행하여 온 바 산업화의 가능성을 제시하였으나<sup>6)</sup> 감귤주 증류주에 대한 研究報告는 발표된 바 없다.

과실주(wine) 및 과실주 증류주(brandy)가 우리나라의 전통적인 술이 아닌 바 대중화되고 이를 대량생산하는 데는 여러 가지 기초적인 연구가 先行되어야 한다. 과실을 원료로 양조하여 일차적으로 果實酒로서 공급하고 그 일부는 2차적으로 증류한 후 熟成하여 품질이 우수한 브랜드를 생산 공급함으로써 食糧資源을 절약할 수 있을 뿐만 아니라 洋酒의 수입대체효과를 이룰 수 있을 것이다. 과실주에서 품질의 우열은 과실원료의 화학적 조성, 양조에 관여하는 酵母의 生理學的 特性, 원료성분의 발효가 진행되는 과정의 理化學的 條件, 그리고 과실중에 함유하고 있는 고분자 물질의 처리 조건 등에 의한 것으로 알려져 있다<sup>7)</sup>.

감귤을 원료로 하는 경우에는 香氣成分인 精油成分이 酵母의 생육을 저해할 뿐만 아니라 색깔을 나타내는 카로테노이드 색소가 脂溶性이기 때문에 투명하고 芳香性이 있는 과실주를 제조하는 것이 매우 어려운 것으로 지적되고 있다<sup>2)</sup>. 또한, 감귤중에는 펙틴, 섬유질 등의 高分子物質이 많이 존재하여 과실주를 혼탁하게 하고 저장성을 해치게 된다. 과실류는 미생물에 의해 부패가

용이하며, 특히 감귤에는 산함량이 많고 당 함량이 다른 과실주 원료에 비해 떨어지므로 自然醱酵에 의한 양조로서는 품질이 좋은 醱酵酒를 양조하기가 어렵기 때문에 아황산처리에 의해 잡균을 도태시키고 순수배양한 우수 효모로 발효시키는 것이 良質의 감귤주의 생산을 위해 필요하다.

本 實驗에서는 제주산 온주밀감을 원료로 한 감귤주 증류주를 생산하기 위하여 최적 발효조건에서 얻어진 감귤발효주<sup>7)</sup>를 단식증류한 후 참나무 절편(chip)을 浸漬하여 熟成할 때 관여하는 熟成條件을 검토하였다.

## 材料 및 方法

### 供試材料

본 실험에 供試된 감귤은 제주대학교 부속 과수원산 온주밀감과 농촌진흥청 제주시험장산 온주밀감을 선정하여 釀造하였다.

### 감귤주의 양조

고 등의 방법<sup>7)</sup>에 따라 감귤주를 제조하였다. 즉, 온주밀감을 박피한 다음 마쇄하여 나일론 布로 착즙하고 100mesh체를 통과하도록 하여 감귤즙을 제조하였다. 착즙즙을 지하수로 2배 희석한 다음 설탕을 가하여 24°Brix의 당도가 되도록 조절하였다.

배양효모로서 *Saccharomyces cerevisiae* IAM 4274를 種菌으로 하여 착즙감귤즙의 培地에 30°C에서 24시간 배양하고, 양조용으로 糖度를 조절한 감귤즙을 아황산농도가 100ppm이 되도록 처리한 다음, 5시간 뒤에 효모 배양액을 과즙에 대하여 5% 첨가하여 20°C의 항온실에서 발효시켰다. 1주일간 主

醱酵가 끝난 후 고형물을 분리한 다음 실온에서 한달간 後醱酵를 시켰으며, 이를 여과한 후 숙성탱크로 옮겨 실온에서 한달동안 숙성시켰다.

### 감귤주의 증류

발효가 끝난 청정된 과실주를 단식증류법으로 증류하였으며, 1차 증류분을 재차 증류하는 과정에서 初留分을 약 10% 제거한 후 감귤주 증류주 (fine spirit)로서 사용하여 증류주 숙성용 시료로 하였다.

### 감귤주 증류주의 성분분석

발효가 끝난 감귤발효주를 단식증류하여 얻어진 시료의 比重은 비중계로, pH는 pH meter로 측정하였다. 시료 100ml에 증류수 50ml를 가한 다음 증류액 70~80ml이 되도록 증류하고, 여기에 증류수를 가하여 100ml로 조절한 다음 주정계로 측정한 후 15°C에서의 에탄올 함량으로 환산하였다. 總酸은 시료 20ml를 삼각 후라스크에 취한 후 페놀프탈레인을 지시약으로 하여 0.1N NaOH용액으로 적정하여 구연산으로 환산하였다<sup>9)</sup>. 메탄올 함량의 분석은 A. O. A. C 방법<sup>10)</sup>에 준하여 분석하였다. 즉, 에탄올 함량을 약 5.5%로 조절한 시료 2ml를 후라스크에 취하여 ice bath에서 냉각한 후에 냉하여 놓은 3% KMnO<sub>4</sub> 15ml를 가하여 60-75°C 항온수조에서 15분간 반응시킨 후 냉각하고 여기에 증류수를 가하여 50ml로 맞추어 575nm에서 비색정량하였다.

휴젤油 (fusel oil)의 분석은 시료 2ml를 ice bath에서 냉각한 다음 1% p-dimethyl amino benzaldehyde액 1ml를 가하고 흔들

어 준 다음 3분간 ice bath에서 냉각시켰다. 여기에 냉각한 진한 황산 10ml를 가하여 30분간 끓인 후 냉각하여 比色計의 540nm에서 비색 정량하고 표준용액 곡선에서 함량을 산출하였다<sup>11)</sup>.

알데히드 (aldehyde)는 시료 50ml에 증류수 300ml와 1.5% K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>용액 10ml를 가하여 혼합한 후 15분간 靜置하고 0.45% phosphate EDTA 10ml를 가하여 흔든 다음 15분간 정치하였다. 여기에 HCl 10ml를 가한 다음 0.2% 전분용액을 지시약으로 하여 0.1N요오드용액으로 적정하였다<sup>12)</sup>.

에스테르 (ester)는 2M hydroxy amine-HCl 5ml와 3.5N NaOH 5ml를 혼합하고 혼합액 4ml에 4N HCl 2ml를 가하여 교반하였다. 표준시약으로서 ethyl acetate를 사용하여 0.37M FeCl<sub>3</sub>액 2ml를 가하여 比色計의 525nm에서 비색 정량하였다<sup>13)</sup>. 과실주의 透明度의 평가는 비색계를 이용하여 500nm에서 흡광도를 측정하여 판정하였으며, 肉眼에 의한 관능평가를 겸하였다.

### 증류주의 숙성시험

참나무 切片 (oak chip) 제조와 침적할 적정개수의 산출은 증류수 술통재로서 이미 한번 사용했었던 불란서산 참나무 통을 사용하여 참나무 절편을 만들어 증류주의 沈澱하여 색, 맛성분, 향기성분의 침출정도를 검토하였다. 증류주 300ml에 沈澱할 참나무 절편의 크기는 李의 방법<sup>14)</sup>에 준하여 算定하고 早期熟成을 위하여 1 × 1 × 3cm의 참나무 切片을 3개씩 첨가하였다.

숙성시험은 증류주를 용기속에 넣을 때 병속의 공기만으로도 내용물의 酸化熟成이

#### 4 亞熱帶農業研究

이루어질수 있도록 고려하여 밀봉하고 室溫, 30°C, 45°C 등 溫度에 따른 숙성효과와 삼각후라스크에 코르크(cork)마개를 한 후 계속 자외선조사를 하여 자외선에 의한 숙성효과를 검토하였다. 또한, 증류수의 pH를 2.7, 3.5, 4.1, 5.1로 조절한 다음 숙성시켜 pH별 숙성효과를 검토하였다.

#### 官能檢査

3~6개월간 숙성시킨 미숙성 브랜드 (young brandy)에 대한 관능 검사를 실시하였다. 색, 향기, 맛에 대해 각각 5점 만점으로 하여 항목별 평가는 good : 5점, fair : 4점, ordinary : 3점, poor : 2점, bad : 1점으로 하고 관능 검사자를 22명으로 하여 합계한 점수의 평균치를 표시하였다.

## 結 果

#### 감귤주 증류주의 化學的 組成

감귤주 증류주의 숙성에 있어서는 술통의 참나무 품종과 숙성방법 및 숙성기간에도 관계가 있지만 과일주 증류주의 화학적 조성이 증류주의 숙성에 큰 영향이 있을 것으로 판단되어 이를 分析한 결과는 Table 1과 같다. 감귤주를 단식증류한 다음 증류주를 숙성하는데 필요한 주정농도인 60v/v%로 조절한 다음 분석하였다. 酸含量은 감귤주에 비하여<sup>1)</sup> 다소 증가하였으며, pH는 약간 떨어졌다. 증류주의 pH는 2.7로서 다른 과일주 증류주에 비하여<sup>2)</sup> 다소 酸性이 강한 편이었으며, 메탄올 함량은 0.136%로서 과일주에 비하여<sup>3)</sup> 높았으나 사과증류주<sup>4)</sup>에 비

하여 약간 적었다. 휴젤유 및 메탄올 함량은 다른 증류주에 비해<sup>5)</sup> 낮은 값을 나타내었다.

Table 1. Chemical analysis of citrus fine spirit\*

Density	0.916
pH	2.70
Total acid (g/100ml)	0.045
Methanol (g/100ml)	0.136
Aldehyde (g/100ml)	4.07
Fusel oil (g/100ml)	18.35
Ester (g/100ml)	27.03

\* Ethanol concentration in fine spirit was 60v/v%.

#### 蒸溜酒의 熟成

감귤주 증류주 300ml를 갈색용기에 넣고 1 × 1 × 3cm 크기의 참나무 절편을 3개씩 침지한 다음 온도를 달리하여 숙성시키면서 참나무의 색소침출에 의한 숙성효과를 측정한 결과는 Table 2에서 보는 바와 같다. 숙성온도가 높을수록, 그리고 숙성기간이 길수록 참나무의 색소침출은 증가하는 경향을 나타내었다.

숙성시 증류주의 주정농도는 참나무의 색소침출에 큰 영향을 미치지 않았으며, 색소침출에는 숙성온도가 가장 큰 영향이 있는 것으로 판단되었다. 그러나 너무 고온일 경우에는 에탄올이 휘산될 우려가 있는 것으로 판단되었으며, 45°C에서 숙성할 경우에는 6개월 정도 숙성한 young brandy의 흡광도가 0.34로서 외관상 시판하는 洋酒와 유사하였다.

Table 2. Temperature effect on aging of citrus brandy\*

Ethanol Conc. (v/v%)	Aging temperature (°C)	Aging time (Month)					
		1	2	3	4	5	6
60	Room temp.	0.03	0.04	0.05	0.08	0.10	0.11
60	30	0.11	0.12	0.13	0.15	0.15	0.16
60	45	0.14	0.15	0.18	0.23	0.32	0.34
43	30	0.09	0.10	0.10	0.11	0.12	0.12
43	45	0.14	0.17	0.21	0.25	0.30	0.33

\* Absorbance at 500nm

증류주의 pH를 3.1, 4.1, 5.1로 각각 조정하여 참나무 절편을 沈漬하고 밀봉한 다음 숙성시키면서 색소의 침출효과를 측정 한 결과는 Table 3과 같다. 숙성온도가 낮았을 때에는 色素의 沈出效果가 類似하였으나 45 °C에서는 pH 4.1에서 가장 좋은 효과를 나타내었다.

증류주를 후라스크 용기에 넣고 자외선을 계속하여 조사하면서 색소침출에 의한 숙성 효과를 측정하였으나 대조구에 비해 차이를 나타내지 않았다. 또한, 숙성기간중에 주기적으로 진탕을 시킴으로써 색소의 침출을 향상시킬 수 있었으며, 침적한 참나무 절편의 상태도 숙성에 영향을 주는 것으로 보였다.

### 관능검사

관능검사 실시에 있어서 가능한 객관성을 띄도록 노력하였으나 관능검사자의 선정 및 주관성의 문제를 배제하기 힘들기 때문에 앞으로 전문가들로 구성된 관능평가가 필요 할 것으로 여겨지나, Table 4에서 보는 바와 같이 감귤주 증류주의 상품화의 가능성은 충분한 것으로 평가되었다.

### 考 察

良質의 과실주를 생산하기 위해서는 良質의 양조원료를 선택하는 것이 무엇보다도 중요하다. 감귤류에는 다른 과실에 비해 糖

Table 3. pH effect on aging of citrus brandy\*

Aging temperature (°C)	pH	Aging time (Month)					
		1	2	3	4	5	6
30	4.1	0.10	0.11	0.13	0.15	0.15	0.16
30	5.1	0.09	0.12	0.14	0.16	0.16	0.17
45	2.7	0.16	0.18	0.20	0.29	0.32	0.34
45	3.5	0.14	0.17	0.24	0.31	0.34	0.40
45	4.1	0.19	0.34	0.43	0.52	0.60	0.63
45	5.1	0.18	0.24	0.32	0.32	0.45	0.50

\* Absorbance at 500nm

Table 4. Sensory evaluation of citrus brandy

Sample*	Color		Flavor		Taste		A500
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	
1	1.67	0.73	2.71	1.01	2.90	0.99	0.32
2	3.71	0.56	3.43	1.12	3.14	0.96	0.54
3	4.00	0.95	3.62	0.81	3.10	1.18	0.62
4	4.05	0.92	3.95	1.02	3.91	0.94	0.32

\* Citrus fine spirit of 60° alcohol concentration was aging at room temperature for 6 month with dipping oak chip, and then diluted to 43° alcohol concentration. Samples were prepared as follows respectively: 1) Diluted citrus brandy, 2) Diluted and blended citrus brandy with addition of caramel pigment, 3) Diluted and blended citrus brandy with addition of caramel pigment and fresh citrus fine spirit, 4) Commercial Scotch whisky aged for 12 years.

Panel score with 22 panelists is expressed as follows: good: 5, fair: 4, ordinary: 3, Poor: 2, and bad: 1.

함량이 떨어지고 산함량이 많은 편이며 有機酸의 대부분은 구연산으로 되어 있다<sup>12)</sup>. 그러나 본 실험에 사용한 감귤<sup>7)</sup>은 有機酸함량이 높아서 供試試料를 수확한 과수원의 위치가 기상조건으로 보았을 때 제주도내에서 감귤재배의 한계점에 있기 때문으로 보여진다. 이와 같은 生食用으로 상품가치가 떨어진 감귤이 제주도내의 생산량 중에서 상당한 비중을 차지하여 가공용으로서 활용이 요구되고 있다.

有機酸이 많은 감귤을 양조용 원료로 하였을 때는 발효중에 효모에 의한 有機酸의 資化가 잘 일어나지 않아 다소 酸味가 강한 과실주가 되며, 경우에 따라서는 기호도가 떨어질 우려가 있다. 또한, 제주지역에서 생산되는 감귤의 糖濃도가 평균 10°Brix 정도이기 때문에 다량의 糖을 첨가해야 하는 문제가 있으나, 감귤브랜디(citrus brandy)를 제조할 경우는 감귤 착즙부산물을 압착한 다음 농축하여 얻어지는 감귤당밀(citrus molasse)을 醱酵源으로 이용할 가치가 있

는 것으로 생각된다.

감귤발효주가 다른 과실주에 비해<sup>13)</sup> 원료 감귤중에 함유하고 있는 有機酸이므로 발효과정중에 생성하는 유기산의 증가로 총산함량은 높으나 芳香成分인 휘발산 함량이 낮아 감귤 발효주의 향기가 다소 떨어질 것이 예상되며, 특히 이를 증류하여 브랜디를 제조하였을 때 品質向上을 위한 香氣增進이 요구된다. 이를 위해 증류중에 감귤피의 精有成分의 이용 등이 고려되어야 할 것으로 보인다.

브랜디 제조에 있어서는 국산 참나무 통재가 외국산 참나무 통재에 비하여 증류주 숙성에 미치는 효과가 다소 떨어지기 때문에<sup>13)</sup>, 本實驗에 있어서는 단기간 熟成效果를 얻기 위하여 불란서산 참나무 통재를 사용하였다. 沈漬할 참나무의 切片의 크기 및 개수의 결정에 있어서 李의 방법<sup>9)</sup>에 따르면 증류주 300ml당 1 × 1 × 5cm의 참나무 절편 약 1개에 해당하지만 브랜디의 短期熟成을 위하여 참나무 절편 용적의 약 1.5배에

해당하는 量을 사용하였다. 또한, 이는 한 번 사용하였던 참나무 술통재의 재료를 사용하였기 때문에 浸出되는 성분량이 적을 것으로 예상되어 이를 보완하도록 고려하였다.

단기간 숙성한 감귤 브랜드의 상품성을 평가하는 것은 매우 어려운 일이며, 또한 브랜드와 위스키를 비교하는 것도 문제가 없는 것은 아니지만 대조구로서 위스키를 택한 것은 관능검사자들에게 비교적 친숙하고 기호에 맞는 증류주와 비교하는 것이 평가에 유리할 것으로 판단되었기 때문이다. 특히 本 實驗에서는 단기간 숙성효과만을 검토하였기 때문에 맛이 약간 담백하고 자극적인 경향을 띠고 있어서 시판되고 있는 양주와의 실제적인 비교는 어려운 것으로 판단되었다. 그러나 Table 4에서 보는 바와 같이 외국산 고급 위스키에 비해서는 향기와 맛에 있어서 약간 뒤진 점이 있으나 단기간 숙성에도 불구하고 모든 면에서 손색이 없을 정도로 기호도가 높고 상품성이 뛰어나 개발가능성이 충분한 것으로 평가되었다. 특히 증류주의 경우에 있어서는 각 회사마다 고유한 配合(blending) 기술에 있어서 학문적으로 이를 밝히고 산업적으로 활용하는 것은 어려운 실정이므로 앞으로 계속적인 연구를 통하여 제주도산 감귤을 원료로 하여 고급품질의 감귤주 증류주의 생산 및 이의 상품화가 충분할 것으로 기대된다.

이상에서 보는 바와 같이 본 실험결과는 감귤을 원료로 한 브랜드 제조가 다른 과실을 원료로 하여 제조한 제품과 비교하여 손색이 없으며, 경제성 분석, 공장생산을 위

한 기술 개발 등을 통하여 장래 제주지역의 관광상품으로서의 충분한 개발가치가 있는 것으로 생각된다.

## 摘 要

제주산 온주밀감을 이용하여 醱酵最適條件에서 얻어진 감귤주의 單式蒸溜하여 알콜농도를 43°와 60°로 조절한 다음 불란서산 참나무 술통재의 切片(1 × 1 × 3cm)을 浸漬하여 熟成條件을 검토하였다. 알콜농도 60°인 증류수중의 메탄올은 0.136g/100ml, 알데히드는 4.07mg/100ml, 揮發油는 18.35mg/100ml, 에스테르는 27.03mg/100ml였다. 알콜농도가 높고 온도가 높을수록 참나무 성분의 浸出이 잘 일어났으며, 단기간 熟成을 위해서는 다소 고온에서 熟成하는 것이 좋은 것으로 판단되었다. 숙성 pH는 4.1에서 색소침출효과가 좋았으며 자외선 처리효과는 없었다. 色素浸出은 온도에 많은 영향을 받고 있는 것을 알 수 있었으며, 官能檢査 결과 45°C, pH 4.1에서 6개월 熟成時에 외관 및 기호도에서 충분한 상품가치를 나타내었다. 감귤 브랜드의 경우 외국산 유명 제품과 큰 차이를 보이지 않아 브랜딩기술의 확립과 熟成技術의 보완한다면 産業化에 대한 충분한 가능성이 있는 것으로 評價되었다.

## 감사의 말

이 논문은 제주도와의 학술용역에 의하여 이루어진 연구결과의 일부를 수정보완한 것이며 이에 감사드립니다.

## 引用文獻

1. 고정삼, 강영주, 1992. 제주 농업생산과 감귤가공산업, 제주도, p. 73.
2. Amerine, M. A., H. W., Berg and W. V., Cruess, 1972. The Technology of Wine Making, 3rd ed., Avi, p. 541.
3. Loesecke, H. W., H. H., Mottern and G. N., Pulley, 1936. Wines, brandies, and cordials from citrus fruits, Ind. Eng. Chem., 28, 1224.
4. 山野浩一, 佐藤圭太, 内田年昭, 吉田保治, 1987. 温州みかん酒中の芳香成分について, 日本農藝化學會, 昭化62年度大會講演要旨集, p. 257.
5. 김승화, 문덕영, 김두섭, 김용배, 高正三, 1987. 柑橘 醱酵酒 製造에 관한 基礎研究, 農試論文集(園藝), 29(2), 13.
6. 高正三, 강상범, 고태암, 강순선, 1986. 柑橘醱酵酒의 澄清化를 위한 펙틴分解酵素의 生産과 그 酵素의 特性, 濟州大 亞農研, 3, 57.
7. 高正三, 고남권, 강순선, 1989. 제주도 산 감귤발효주의 양조특성, 한국농화학회지, 32(4), 79.
8. 이제호, 1977. 蒸溜酒 熟成에 관한 研究 (第1報) 사과 蒸溜酒 熟成에 있어서 熟成桶材로서 한국산 참나무 品種別 利用特性에 관하여, 한국농화학회지, 20(1), 66.
9. 小原哲二郎, 鈴木隆雄, 岩尾裕之 編, 1973. 食品分析, 建帛社, p. 334.
10. A. O. A. C., 1975. Official Methods of Analysis, p 158.
11. 高正三, 1992. 식품분석실험, 제주대학교, p. 58-60.
12. Ranganna, S., V. S. Govindarajan and K. V. R. Ramana, 1983. Citrus fruits-varieties, chemistry, technology, and quality evaluation, CRC Crit. Rec. Food Sci. Nutr., 18(4), 131.
13. 이제호, 양치범, 조재선, 高正三, 박상기, 1976. 증류주별 숙성통재에 있어서 국산 참나무 통재목의 품종별 이용특성에 관한 기초적 연구, 과학기술처 연구보고서, R-76-46.