

Apple Wine 및 Apple Brandy 製造工程에 있어서의 Methanol 含量의 推移에 關한 研究

李 星 範

(國稅廳 釀造試驗所)

Studies on the changes of methanol content in manufacturing process of apple wine and it's brandy

Lee, Sung Bum

(Brewing Experiment Station, National Taxation Office)

Abstract

Studies on the changes of methanol content in the manufacturing process of apple wine and apple brandy.

The results from the studies of transition and changes of methanol content in the fermentation of wine and brandy from Korean apple, Kugkwang and Iwai are as follows.

① Pectin, the source of methanol, can be extracted as dregs more than 85% of its in the process of pressing to get juice.

② In the process of fermenting wine, the occurrence of methanol depends on the condition of the apple itself (i.e. species, freshness, change in quality, or corruption). It seems that the insoluble pectin in the fresh apples changes into the soluble pectin as time goes by.

③ The heating treatment of fresh apples produced more methanol compared with nonheating treatment.

④ The content of methanol in apple brandy can influence free methanol content in mash pulp.

緒 論

사과酒와 사과 Brandy 製造에 있어서 그 濁濁의 主因은 pectin 質의 存在에 起因하며, methanol 의 生成은 pectin 質中의 methoxyl 基의 遊離때문임을 Fellenberg(1918), 澤崎(1946),⁽⁹⁾ 高川 (1939),⁽⁸⁾ 等이 報告한바 있다.

麻生(1951)氏는 사과加工品中의 methanol 의 推移에 關하여 報告하면서, 溶汁에 約 14%가 移動되고, 醱酵 및 殺菌工程에서 그含量이 減少한다고 하였다. 玉置, (1954)等은 絲狀菌의 存在가 果汁中의 methanol 含量을 增加시킨다고 報告하였다.

그러나 果實의 品種 및 部分의 差異 또는 製造工程中에서 methanol 의 含量이 어떻게 變化하는가의 문제는 現今 研究되지 않았다.

著者は 이點을 究明하기 爲하여 韓國產 사과물 材料로 하여 實驗을 實施하였다.

本研究遂行에 있어서 國立工業研究所長 李星範 博士의 指導를 깊이 感謝를 드립니다.

材料 및 方法

사과酒와 사과 Brandy 에 쓰여진 사과의 品種은 “이와이”와 “國光”의 2種이었다.

1) 供試材料의 條件

“이와이”는 主로 여름철에 收穫되었고, “國光”은 겨울철에 收穫되기 때문에 2種을 同一 時期에 同一 條件으로 實驗하기는 어려운 일이므로 不得已 따로 實施하였다.

品種 “이와이”는 慶北 河陽產으로서 7월에 收穫

되어 粗殼中에서 貯藏된 것을, 品種 “國光”은 慶北 永川産으로서 11월에 收穫되어 前者와 같은 方法으로 提供된 것이다.

實驗材料는 實驗의 目的에 따라 自然放置, 腐敗處理, 部分除去等 前處理를 行한 後 破碎, 搾汁하여 사과 pulp 를 얻었다.

2) 製造工程

사과의 속(芯)을 除去한 除芯사과, 속과 껍질을 除去한 除芯 除皮溜과 및 사과全體 原狀 그대로를 使用하였다. 이와같이 前處理된 原料는 磨碎器로 破碎하여 사과 pulp 를 얻어 實驗에 提供하였다.

(a) 사과酒 製造는 各果汁 300ml 에 葡萄糖 80g (T.S.78%)과, 酵母(Apple yeast No.37 醸造試驗所 提供)(麴汁培養)液 10ml 을 加하고 全量 400ml 되게 加水하여 室溫 25~29°C 에서 醱酵시켰다.

(b) 사과 Brandy 製造는 各사과 pulp 狀態를 無處理, 80°C, 10間分處理 및 無酵母對照의 3 個區로 仕込 醱酵시켰다. 仕込方法의 內容은 다음과 같다.

Table I. Method of alcohol fermentation with apple

Expt. Composition	Non-pasteurization	pasteurization	control
pulp	1,500g	1,500g	300g
yeast	150ml	150ml	0
water	1,350ml	1,350ml	300ml
Total volume	2,950ml	2,720ml	645ml

Table 2. The composition of apple "Iwai" (gm/100g)

part	weight (g)
Flesh	81~84
Cortex	11~12
Center	5~7

3) Methanol 의 定量

美國公定法을 참고로 하고 Chromotropic Acid 比色法으로 다음과 같이 methanol 을 定量하였다.

㉞ Reagent

a 液(酸化劑) : $KMnO_4$ 5g 와 H_3PO_3 (純磷酸으로) 5g 을 蒸溜水에 녹여 100ml 로 하였다. b 液(還元劑) : Na_2SO_3 (無水物) 20g 을 蒸溜水에 녹여 全量 100ml 로 하였다.

c 液: Chromotropic acid (Merck 製) 0.1g 을 80~82% H_2SO_4 의 少量에 이긴 다음 같은 H_2SO_4 로 冷

却시키면서 溶解하여 全量 100ml 로 하여 褐色瓶에 담아 두었다.

㉟ 定量操作

試料 1ml 와 對照液(5% Alc 液) 1ml 를 各各試驗管에 取하여 a) 液 0.5ml 을 넣고 攪拌하여 섞은 다음, 室溫에서 10間分 두었다가 b) 液 0.2ml 와 濃黃酸 1 滴을 添加하여 完全脫色시킨 다음 c) 液을 徐徐히 加하여 100°C 水浴中에 30 間分 加熱發色케 하고 2 時間後 比色定量하였다.

㊱ 標準曲線의 作成

Methanol 濃度 0.1r/ml. (Blank), 10r/ml. ~ 40r/ml.

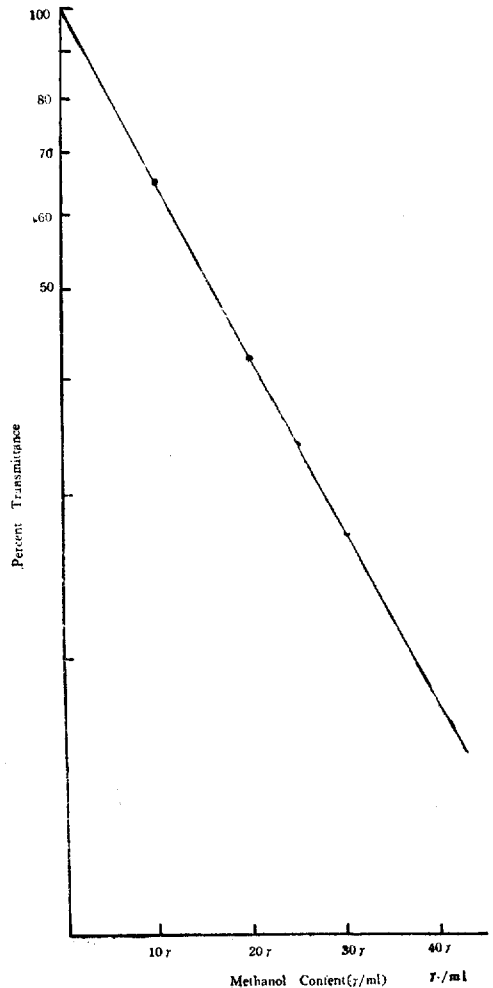


Fig. 1. Standard curve of methanol with chromotropic acid reagent
※ Chromotropic acid 570 μ . cell, 16mm.

인 標準液을 各各 단들어 定量操作과 같이 標準曲線을 作成하였다. 여기에 使用한 比色計는 Coleman Spectrophotometer model 6A 이고 Cell 16mm 일때 最大吸收波長은 570m μ 이었다. 但 酒精濃度는 5% (vol)로 調整하였다.

結果 및 考察

1) 사과 的 構成比(重量)와 成分

사과 的 構成比(重量)은 Table 2 와 같다.

사과 “祝”種 的 分析結果는 Table 2 와 같다. 사과 “祝”種 的 構成別 成分은 Table 3 과 같다.

Table 3. Components of each part in apple “Iwaii”

	Total pectin(%)	Total methanol (mg)	Free methanol (mg)	Total sugar	Remarks
Pulo	1.40%	0.65	+	9.74%	whole part
Juice	0.29	0.06	+	9.87	"
Residue	7.29	3.86	0.027mg	8.74	"
Pulp	1.37	0.80	+	10.14	Center part was eliminated
Juice	0.23	0.08	+	10.62	"
Residue	7.72	4.26	+	9.61	"
Pulp	1.24	0.58	+	9.87	Flesh
Juice	0.26	0.04	+	9.87	"
Residue	7.64	4.00	0.15mg	8.01	"
Pulp	3.80	0.31	+	11.40	Cortex
Pulp	2.50	1.55	+	8.24	Center

註: ① 全 pectin: 檢體 100g(果汁 100ml) 中의 Ca Pectase 로 表示하였고,

② 全 methanol, 遊離 methanol, 蒸溜液 中의 Alcohol 이 5% 以下로 調整添加後 定量하여 methanol mg/g(果汁을 mg/ml)로 表示하였다. +記號表示는 methanol 5% 以下 檢出이다.

③ 總糖分: Bertrand 法으로 測定하여 檢體 100g(果汁은 100ml) 中의 Glucose 量으로 表示했다.

④ 原料에 對한 欠減은 破碎欠減 2.2%(對原料) 除心除皮時 欠減 0.7%, 搾汁欠減 0.9%의 成績이다.

위의 分析結果 全 pectin 量은 果肉 pulp 1.24%에 비해 果皮 pulp는 3.80%, 果心 pulp 2.50%의 多量이 含有되었고, pulp에 包含된 全 pectin 量은 全 果實 pulp 1.40% 除心果 pulp 1.37% 果肉 pulp 1.24%인데 비해 全果實粕에서 7.20% 除心果粕에서 7.72%, 果肉部粕에서 7.64%의 高率을 보인다. 이것은 約 85%의 pectin 量이 搾汁操作에 生진 粕에 移行된 것으로 본다.

全 methanol 量은 全果實粕에서 3.86mg 除心果粕에서 4.26mg에서 果肉部粕 4.00mg의 含量으로서, 粕에 가장 多量 含有되어 있고, 또 粕의 pectin 量과 正比例되는 結果이다.

製造工程에서 搾汁比率과 容量果汁比率을 表示하면 Table 4 와 같다.

Table 4. Percent of (pressed out) and total juice in apple.

Sample	Process.	pulp	Juice (%)		Residue
			per sap.	per vol.	
Whole apple		100	84	80.4	16
Cortex and flesh		100	85	80.7	15
Flesh		100	86	81.0	14

除心除皮사과에 비해 全果實의 粕 搾汁比率이 높고 (14:16), 除心除皮사과의 容量果汁比率을 81.0 이다

2) 사과酒製造에 있어서의 methanol 的 動向

第一次試驗에는 國光種은, 第二次試驗에는 “이와이”種을 原料로 하였다.

가) 第一次試驗

原料는 貯藏末期의 軟化爛熟狀態의 것을 使用했다. 果汁과 pulp는 다음과 같이 5部類로 處理했다.

No1. 全果果汁(比率 63%)

No2. 果肉部汁(" 64%)

No3. 除心果汁(" 63%)

No4. 除心果 pulp에 酵素添加(Sclase 0.05%25C, C, 12時間)後 搾汁한 果汁(果汁比率 85%)

No5 No3 果汁에 酵母添加없이 次亞硫酸소오 다 200.P.P.M.을 添加하여 自然醱酵抑制시켰다.

Table 5. Transition of methanol content in the process of apple wine fermentation(Kukkwang)

No	Juice			free methanol(mg/ml)			
	T.S.%	T.M.mg/ml	F.M.mg/ml	Beginning	3 days	7 days	
1	11.3%	0.14mg	0.06mg	0.06mg	0.09mg	0.12	} Alcohol contents after 7days.....7% (average)
2	11.5	0.11	0.06	0.06	0.11	0.11	
3	10.9	0.17	0.09	0.09	0.10	0.13	
4	11.2	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	
5	10.9	0.17	0.09	0.09	0.11	0.13	

Note: T.S.=Total Sugar, T.M.=Total methanol, F.M.=Free methanol.

遊離 methanol 은 No. 4 의 酵素處理 搾汁果汁에 서는 仕込時 0.26mg 가, 7 日後에도 0.26mg 으로서 全혀 變動이 없으나 No1, No2, No3, No5 는 仕込時 에 비해 遊離 methanol 이 生成增加되어가는 傾向 을 보였다. 醱酵終了後에는 自然清澄을 볼수 있었다.

나) 第二次試驗

原料는 收穫後의 期日이 얼마되지 않은것을 除心 한 다음 工程에 따르는 原料및 成分의 變化를 調査 하였다.

㉔ 仕込方法과 成分變化

原料(4,600gr)→除心(1300g)→破碎→pulp(4200g) pulp(4150g)→粕(1200gr)→果汁(2650ml, BX. 11. 1.) (20°C에서) 果汁 2520ml 에 Sugar 650g, 물 600ml 을 添加하

여 補糖果汁 3500ml 을 얻었다.

이 補糖果汁에 다시 酵母를 添加한것과 또 이 集 汁을 60°C에 30分間 加熱後冷却한 것(No.2)으로 兩 分하여 仕込하였다.

Table 6. Composition of mash for apple wine fermentation.

Mash	Expt.	Control(No1)	Pasteurized(No2)
Juice and glucose		2,000ml	1,500ml
Yeast (No37, strain)		180ml	150ml

㉕ Methanol 의 消長

사과酒 製造工程의 仕込即時부터 醱酵經過日數 에 따르는 methanol 의 消長을 polt 해 보았다. 그 結 果는 Table 7 과 같다.

Table 7. Transition of methanol content in apple wine fermentation

Expt.	Content	T.P %	T.Mm g./ml.	F.M Mg./ml.	BX(20°C)	Alc. %	Acidity %	Remarks
Inoculation	No 1	0.20%	0.13mg	0.004	28	—	5.2	
	No 2	0.20	0.14	0.006	28	—	5.3	Iwai
3days	No 1	—	—	0.022	8.0	8.4	5.3	
	No 2	—	—	0.023	6.5	10.1	5.4	
5days	No 1	—	—	0.020	—	12.2	5.8	
	No 2	—	—	0.024	—	13.0	5.7	
7days	No 1	—	—	0.020	—	13.2	5.9	
	No 2	—	—	0.023	—	13.3	5.7	

※T.P.=Total pectin. T.M=Total methanol F.M=Free methanol No. 1=Control No. 2=Pasteurized(60°C30分) BX=Brix degree.

遊離 methanol의 量은 無處理에서 보다 加熱處理에 있어서 多量 含有하였고 醱酵初보다 7日後에 增加하였다. 卽 이 現象은 第一次試驗에서의 增加되는 結果와 類似하다. 酒精分은 3日後의 4.4가 7日에서는 13.2%(No)의 成績이고 醱酵經過日數에 따라 增加를 보이나 그러나 加熱, 非加熱의 差異는 別로 없었다. 仕込後부터 日數經過에 따라 methanol이 一定量에 達한後에는 別로 增加하는 傾向이 없다. 그리고 醱酵終了後에도 淸澄하지 않고 潤濁狀態를 維持하였다. 이는 第一次試驗에 “國光”을 材料로 한 結果와는 差異가 있다.

3) 사과 Brandy의 製造工程에 있어서의 Methanol의 消長

原料 “이와이”의 果實全部를 破碎한 pulp狀態의 것을 80°C 10分間 加酵母加熱處理한것과 加酵母無處理 및 對照(酵母無添加, 不加熱)의 3者로 分하여 그組成醪中の methanol의 消長을 調査하였다. 但 이와이 果實의 成分은 total sugar 9.48% Total pectin 1.45%, total methanol 1.0m/gm, Free methanol 0.3mg/ml 이었다.

사과 Brandy 製造의 첫 段階仕込工程에서 無處理 2,950ml, 加熱處理 2,720ml, 對照 645ml을 2日間 熟成시킨다음 熟成醪에 對한 methanol이 推移를 調査한바는 Table 8과 같다.

Table 8. Transition of methanol content in apple brandy fermentation.

Comp.	Expt.	Unpasteurized	Pasteurized	control
fermented mash		2,900 ml	2,700 ml	640 ml
distilled alcohol		2.4 %	2.45 %	2.30 %
Free methanol		0.017 mg/ml	0.0185 mg/ml	0.020 mg/ml
Total methanol		0.55 mg/ml	0.57 mg/ml	0.52 mg/ml

Total methanol은 加酵母無處理區가 0.55g 加酵母加熱處理區가 0.57mg 無酵母對照區가 0.52mg의 成績이므로 加熱處理에 있어서 0.02~0.05mg가 더 많은 結果를 나타낸다. Free methanol의 量도 加

Table 9. Amount of methanol content in apple brndy.

Comp,	Expt.	Unpasteurized Brandy	Pasteurized Brandy
alcohol %		24.0	24.5
Total methanol mg/ml		0.1725	0.183
40% Brandy		0.287	0.299

熱處理에 있어서 增加되어 있음을 알 수 있다.

2日間 熟成醪試料의 各 1ℓ씩을 蒸溜한 後 다시 이를 100ml로 濃縮하여 얻은 Brandy를 分析한 結果는 Table 9와 같다.

Brandy의 換算 methanol의 量은 0.299 mg/ml인데 無處理區는 0.287 mg/ml로서 加熱處理區에서는 多少났고 Total methanol 量도 이와 비슷한 成績인 것으로 보아 加熱處理가 오히려 methanol의 增加를 招來하는 傾向이 있다고 할 수 있다.

醪狀態에서 Free methanol 含量이 많았던 加熱處理區가 그後 Brandy로 된 後에도 亦是 methanol 含量이 많아졌다.

考 察

사과酒 및 사과 Brandy 中の methanol의 存在에 關하여 Fellenberg⁽³⁾은 Pectin이 Pectase에 依하여 分解될때 methanol이 生成된다고 했고, 高川⁽⁹⁾은 Pectin의 含量이 많은 果實일수록 methanol 生成이 많다고 했고, 玉置等⁽⁶⁾은 果實液中的 methanol은 醱酵 Yeast에 由來하지 않고 果實中の Pectin과 Pectin methylesterase(PM)에 由來한다고 하는 報告等 Pectin 物質이 methanol 生成의 根源임을 究明한 바 있다.

著者は Pectin 物質이 製造工程의 어느 過程에서 가장 많이 檢索되는가를 사과의 成分으로부터 粕에 이르기까지의 各 段階를 調査한 結果, 粕에 果實全體 pectin의 85%가 檢索되었기에 이것의 完全除去가 methanol 除去에 도움이 된다는 것을 밝혔다.

이는 麻生(1951)⁽¹⁾이 原料사과의 methanol의 約 14%가 搾汁에 移行한다고 發表한바 卽 methanol이 粕에 依해 除去될 수 있다는 것을 暗示한바를 著者의 實驗에 依하여 確證되었다고 본다.

그리고 麻生⁽¹⁾, 玉置等^(6,7), 小林等⁽⁹⁾Fellenberg⁽³⁾ 高川等⁽⁹⁾ pectin³ 등의 methanol에 methanol에 對한 報告에서와는 달리 著者は 原料의 品種, 鮮度, 變質, 腐敗 등의 사과自體의 諸般條件에 따라 實驗한 結果 新鮮사과에 比해 變質, 腐敗사과가 methanol 生成에 重要하게 關與함을 알았다.

腐敗變質됨에 따라 methanol 生成이 많아진다고 함은 玉置(1956)⁽⁶⁾의 絲狀菌이 methanol 增加의 要因이 된다는 主張에 一見 同調하는듯 하나 그러나 腐敗變質이 반드시 微生物中の 絲狀菌만이 關與하는 것이 아니고 他種의 菌 및 其他 化學的 要因도 함께 關與될 것으로 보아 玉置의 主張을 全的으로 同調하는 바라고는 할 수 없다.

本研究에 있어 新鮮原料에는 不溶性 pectin 이 많았고 變質, 腐敗에서는 可溶性 pectin 이 많았으므로 當初 不溶性 pectin 이 果實의 變質 腐敗에 따라 可溶化되는 것으로 볼 수 있다.

玉置 1956⁽⁶⁾은 methanol 의 生成이 P.Mase (Pectinmethylesterase)에 의해 pectin 이 分解되어 methanol 가 生産되므로, 加熱의 方法으로 PM 을 破壞하면 methanol 의 增加가 없다고 하였으나, 本研究에서는 新鮮한 사과, 이와이種에서는 加熱處理를 行해도 methanol 의 生成이 非處理보다 若干 많았다.

이것은 新鮮하였으므로 絲狀菌等の 微生物의 汚染이 極히 적었다는 事實과 新鮮하다는 條件이 PMase 의 存在를 左右했는지 알 수 없으나, 玉置의 主張과 判異함은 今後 더욱 研究하여야 할 것으로 본다.

加熱處理에서의 사과 Brandy 에서 methanol 가 無處理의 것보다 많은 것은, 이와이라는 品種과 新鮮하다는 條件에 의하여 玉置의 加熱處理結果와 methanol 含量의 推移에 比하여 差異가 생긴 것이라고 본다.

摘 要

1. Methanol 의 生成源인 Pectine 은 搾汁工程에서 粕으로 남게되어 約 85%가 除去될 수 있다.
2. 사과酒 製造工程에 있어서 Methanol 生成은 사과 自體의 條件(品種, 新鮮度, 變質, 腐敗)에 起因됨이 많았다.
3. 新鮮原料(搾汁)의 加熱處理는 無處理 보다 Methanol 生成이 若干 增加하였다.
4. 사과 Brandy 의 Methanol 含量은 醪中の 遊離 Methanol 含量에 따라 左右된다.

References

1. 麻生清, 中山悌三, 大内浩; 1951.
リンゴの加工に關する研究(第2報) リンゴ及リンゴ加工品中のメタノールに就て
醸酵工學雜誌 Vol.29, No.3, 74~77.
2. 舟木平太郎:
實驗草果加工法
3. 上林; 1958, Chromotropic Acid에 의한 工業用酒精中の 메타놀 比色定量法
日本醸酵協會誌 16卷 165p.
4. 金圭植, 李聖甲; 1975, 果實菜蔬加工調理에 問題가 되는 Pectic substances 成狀과 分析方法.
農村振興廳; 研究와 指導 8卷5號 61 p.
5. 小森茂, 小澤信作, 田中正三; 日化 52, 732~739(1931)
6. 玉置彌榮, 大塚洋三, 鈴木一郎, 青木進, 寺尾曲之. 1954.
工化 57, 585~7
7. 玉置彌榮, 大塚洋三, 鈴木一郎, 青木進, 寺尾曲之; 1956.
醸酵生産物中の 메タノールについて
絲狀菌の存在の影響並びに果汁中に於ける 메タノールの生成に就て
醸造工學雜誌 Vol.34, No.7, 345~348
8. 高川昇茂; 1938
醸造學, 17, 441
9. 澤崎輝藏; 1945.
生化學研究報告, 6, 1~17.
10. 山田正一, 1961. 메타놀 分析法.
醸造分析法 p159