

동결 농축 두누리 와인의 품질 특성과 휘발성 향기 성분

박혜진 · 최원일 · 한봉태 · 노재관* · 박정미

충청북도농업기술원 와인연구소 농업연구사, *충청북도농업기술원 와인연구소 농업연구관

Quality Characteristics and Volatile Flavor Compounds of Doonuri Wine Using Freeze Concentration

Hyejin Park, Wonil Choi, Bongtae Han, Jaegwan Noh* and *Jung-Mi Park

Researcher, Wine Research Institute, Chungcheongbukdo Agricultural Research and Extension Services, Yongdong, Chungbuk, 29151, Korea

*Senior Researcher, Wine Research Institute, Chungcheongbukdo Agricultural Research and Extension Services, Yongdong, Chungbuk, 29151, Korea

Abstract

The purpose of this study was to investigate the quality characteristics and volatile flavor components of Doonuri wine, using freeze concentration. The freeze concentration can increase the sugar concentration in grape juice by reducing its water content. In this study, after eight days of fermentation, the alcohol content of freeze-concentrated Doonuri wines was 12.5~14.1%. The pH of the wine was 3.42~3.50 and the total acid content was 0.68~0.94 g/100 mL, respectively. The brightness of freeze-concentrated Doonuri wines was 19.28~54.42, the redness was 41.98~49.58, and the yellowness was 36.16~42.36. The organic acid analysis of Doonuri wines was that most of the organic acids contain tartaric and malic acid. By using freeze concentration with grape juice, significant increase in the total polyphenol content of Doonuri wines was 122.40~137.26 mg/mL, the total anthocyanin content was 117.06~118.40 mg/L and the tannic acid content was 66.23~83.70 mg%. In GC/MS analysis, the volatile flavor component analysis of Doonuri wines identified six alcohols, five esters, two ketones, on acid, two alkanes, and four other compounds.

Key words: Doonuri wine, freeze concentration, quality characteristics, fermentation

서 론

와인은 전 세계적으로 가장 많이 소비되는 과일주로 국내에서 생산되는 와인은 주로 캠벨얼리(Campbell Early), MBA(Muscat Bailey A), 거봉(Kyoho) 등으로 와인을 제조하고 있다. 하지만 양조용 포도 품종에 비해 당도가 낮고 신맛이 강한 것으로 보고되어 있으며(Lee 등 2004), 껍질의 색은 진하지만 포도알이 크기 때문에 와인을 제조할 때 껍질로부터 용출되는 색소가 희석되어 와인의 색이 옅어지고 짙은 맛을 내는 탄닌 함량이 적으므로 이러한 품종으로 제조한 국산 와인은 수입산 와인과 비교하여 적색도나 탄닌 함량이 낮다고 한다(Chang 등 2008).

와인을 제조하기 위해 국내에서 재배되는 포도 품종을 이용하여 다양한 발효 방법으로 와인을 제조하는 연구가 진행되어

캠벨얼리를 사용하여 탄산 침용 양조 공정(carbonic maceration vinification process)방법으로 와인을 제조, 특성을 연구하였고(Park 등 2004), Lee & Kim(2006)은 CaCO₃을 첨가하여 주석산을 침전 제거하는 precipitation과 carbonic maceration 방법에 대한 연구를 보고하였다. Sweet wine을 제조할 때, 첨가하는 당을 달리하여 첨가한 후, 발효 과정 중에 일어나는 이화학적 변화와 품질 특성을 조사한 연구에서 xylitol을 첨가한 와인에서 가장 좋은 기호도를 보였다는 연구결과도 있으며(Kim 등 2001), Lee 등(1999)은 역삼투 처리에 의해 포도 착즙액 중 수분을 제거해 자체 당도를 높인 와인을 제조하여 성분 변화와 향기성분을 분석하기도 하였다. 그 외에도, Aramon 농축포도과즙, 캠벨얼리 및 활성건조효모를 이용한 와인 발효 특성에 대한 보고(Moon 등 2004)와 국산 포도를 이용한 와인 발효 품질 평가 시험에서 MBA 와인이 캠벨얼리 와인

* Corresponding author: Jung-Mi Park, Researcher, Wine Research Institute, Chungcheongbukdo Agricultural Research and Extension Services, Yongdong, Chungbuk, 29151, Korea. Tel: +82-43-220-5872, Fax: +82-43-220-5679, E-mail: hosu3457@korea.kr

보다 외관상 우수함을 보였다(Yoo 등 1984).

다양한 와인 제조 기술 중 하나인 아이스 와인 제조 방법은 포도알이 동결되는 추운 날씨까지 포도를 수확하지 않고 남겨두었다가 포도가 동결되면 압착하여 착즙액을 발효시켜 제조하는 와인이다(Jeon & Kim 2014). 아이스 와인 제조는 독일에서부터 2세기 전 만들어지기 시작해서 캐나다 북부, 미국 일부지역에서 생산되고 있지만, 우리나라에서는 이러한 방법으로 포도를 자연적으로 동결하여 아이스 와인을 제조하는데 어려움이 있다. MBA를 인공적으로 동결 건조하여 아이스 와인을 제조한 연구가 있으며(Jeon & Kim 2014), 캠벨얼리 포도즙을 동결농축하여 품질 특성에 대한 보고(Hwang & Park 2009), 캠벨얼리 포도즙을 동결 건조하여 내당성 효모를 이용한 발효 연구(Hwang 등 2011) 등이 있다.

두누리(Doonuri)는 2006년 농촌진흥청 국립원예특작과학원에서 육종한 포도 품종으로 기존의 캠벨얼리가 와인 제조에 어려움이 있으므로 이를 보완한 품종으로 1982년 ‘실리’ 품종과 ‘캠벨얼리’를 교배하여 얻은 실생 중에서 최종 선별하여 명명하였다(Chang 등 2012). 국내 육성 품종인 두누리를 이용한 다양한 양조 가공 기술 개발을 통해 기존에 국내에서 와인에 이용되는 품종과는 다른 와인을 개발하여 국산 와인의 다양화 및 수입 와인의 대체가 필요하다. 이에 본 연구에서는 두누리 포도즙을 동결 농축하여 아이스 와인으로서의 양조 적성을 확인할 뿐 아니라, 품질 특성과 향기성분을 조사하여 새로운 와인 제품 개발에 대한 가능성을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료 및 시약

이번 연구에 사용한 두누리(2018년산)는 충북 영동 와인연구원에서 재배한 것을 이용하였으며, 와인 제조에 사용한 효모는 *Saccharomyces cerevisiae*(Fermivin 7013, DSM Food Specialities B. V. Netherlands)이고, 백설탕(씨제이제일제당(주), 한국), 메타중아황산칼륨(Instytut oenologque de champagne, France)을 이용하여 와인을 제조하였고, 총폴리페놀 함량과 DPPH 라디칼 소거능 분석에 이용된 gallic acid, Folin-Ciocalteu reagent, sodium carbonate, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)의 시약은 Sigma Chemical Co.(St. Louis, MO, USA) 등에서 구입하였고, 그 외 분석에 이용한 시약은 특급 시약을 사용하였다.

2. 동결 농축 두누리 와인의 제조

무가당 와인을 제조하기 위해 포도(두누리)는 제경 파쇄하여 과경을 분리하고, 포도즙은 메타중아황산칼륨 200 ppm을

첨가한 다음 동결 농축기(Slushia, Sewon syschen, Korea)에 10 L씩 넣어 부피를 30%, 40%, 50%까지 농축하였다. 각각의 농축 포도즙에 효모는 전체 무게의 0.02%(w/w)를 각각 첨가하고, 18°C에서 알코올 발효하였다. 알코올 발효가 끝난 후 숙성하면서 앙금을 제거하여 벤토나이트(Instytut oenologque de champagne, France)와 필터프레스(Yeswine Co., Boeun, Korea)를 이용하여 청징과 여과를 하였다.

3. 품질 분석

1) pH 및 총산, 휘발산

pH는 pH meter(Thermo Scientific Orion pH meter, USA)를 이용하여 측정하였고, 총산도는 와인 시료 10 mL에 1% phenolphthalein 2-3방울을 넣고 0.1 N NaOH를 가하여 pH 8.2가 되는 시점을 종말점으로 적정하였고, 0.1 N NaOH의 소비된 양으로부터 tartaric acid에 상당하는 유기산 계수로 환산하였다. 휘발산은 증류한 샘플에 0.01 N NaOH를 가하여 총산 측정과 동일하게 pH 8.2가 되는 시점을 종말점으로 하여 적정한 후 소비된 양으로부터 acetic acid에 상당하는 유기산 계수로 환산하여 휘발산을 산출하였다(Yoon 등 2016).

2) 알코올 농도, 당도

알코올 함량은 시료 100 mL를 취하여 증류수 100 mL를 혼합한 후 증류시켜 증류액 70 mL를 받고 증류수로 100 mL 정용한 후, 15°C에서 주정계를 사용하여 측정하였으며, 가용성고형물(°Brix)은 디지털당도계(PAL-1, Atago, Tokyo, Japan)을 이용하였다.

3) 색도 및 Hue, Color intensity

시료의 색도는 colorimeter CM-5(Konica Minolta, Tokyo, Japan)를 이용하여 Hunter L, a, b 값을 측정하였다. Hunter L(Lightness, 명도), a(redness, 적색도) 및 b(yellowness, 황색도) 값은 각각 zero, white calibration을 통해 보정하였으며 이때 백색판의 색도는 L=99.55, a= -0.05, b= -0.33이었다.

4) 유기산 함량

시료를 0.45 μm membrane filter로 여과한 후 Hi-Plex H(7.7 × 300 mm, Agilent) 컬럼을 장착한 HPLC(1200 Infinity, Agilent Technologies, Santa Clara CA, USA)를 이용하여 분석하였다. 이동상은 0.01 M H₂SO₄, 유속은 0.6 mL/min, 시료 주입량은 20 μL로 하였다. UV 210 nm에서 검출하였으며, 표준물질은 citric acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid, acetic acid (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)로 개별 유기산 함량의

정량 분석에 사용하였다.

4. 생리 활성 측정

1) 총 폴리페놀 함량

총 폴리페놀 함량은 Folin-Ciocalteu phenol reagent를 이용하여 청색으로 발색되는 원리로 분석하였다(Amerine & Ough 1980). 즉, 각각의 시료 0.1 mL에 2% Na_2CO_3 용액 2 mL를 가한 후 3분간 방치하고, 50% Folin-Ciocalteu reagent 100 μL 를 첨가하여 30분간 반응 후, 750 nm에서 흡광도 값을 측정하였다. 페놀 화합물 함량은 표준물질인 gallic acid를 이용한 표준곡선으로 양을 환산하였고, 와인 중의 gallic acid equivalent(GAE)로 나타내었다.

2) DPPH 라디칼 소거능 분석

시료의 항산화 활성을 확인하기 위해 DPPH 라디칼소거능을 분석하였다(Lu & Foo 2000). Blois MS(1958)의 방법을 변형하여 측정하였고, 각 시료 0.2 mL에 0.4 mmol 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl(DPPH) 용액 0.8 mL를 넣고 10초간 진탕하고 실온에서 10분 동안 방치한 다음 510 nm에서 흡광도를 측정하였다. 전자공여능은 시료 첨가구와 대조구(증류수)의 흡광도를 백분율로 나타내었다(Park 등 2018).

3) 총 안토시아닌 함량

안토시아닌 분석은 시료 100 μL 에 900 μL 의 0.025 M potassium chloride buffer(pH 1.0)와 0.4 M sodium acetate buffer(pH 4.5)를 혼합한 후 510 nm와 700 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 총 안토시아닌의 함량(mg/L)은 cyanidin-3-glucoside의 몰흡광계수($\epsilon=26,900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)를 이용하여 산출하였다(Giusti & Wrolstad 2001).

4) 탄닌 함량

탄닌 함량은 Duval & Shetty(2001)의 방법에 따라 측정하였다. 시료 1 mL에 95% Ethanol 1 mL와 증류수 1 mL를 가하여 진탕하고, 5% Na_2CO_3 용액 1 mL와 1 N-Folin-Ciocalteu's reagent 0.5 mL를 첨가 후 실온에서 60분간 발색시킨 다음 725 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 총 탄닌 함량은 표준물질 tannic acid(Sigma-Aldrich Co.)를 이용하여 정량하였다.

5. 향기성분 분석

향기성분 분석은 Losada 등(2012)의 방법을 일부 변형하여 사용하였다. 시료 10 mL에 내부표준물질인 4-methyl-2-pentanol을 첨가하였으며, 향기성분의 추출은 direct headspace trap 기술 장비인 Turbomatrix 40 trap(Perkin Elmer)을 사용하였다.

Gas chromatograph/mass spectroscopy(Perkin Elmer Clarus 680GC/Clarus SQ8T MSD)로 분석하였으며, 컬럼은 Elite Volatile MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm , Perkin Elmer)를 장착하고 헬륨(99.9995%)을 carrier gas로 이용하였다. 향기성분의 동정은 GC-MS를 이용하여 얻은 mass spectrum을 NIST data base로 검색하여 동정(Mass 범위는 45-450 m/z)하고, 정량은 내부표준 물질인 4-methyl-2-pentanol의 면적비를 기준으로 정량하였다.

6. 통계분석

모든 분석은 3회 반복하였고, 결과에 대한 통계분석(Statistical Analysis System, v8.1, SAS institute Inc., Cary, NC, USA) 통계프로그램을 이용하였고, 결과의 유의성 검정은 분산분석(ANOVA) 후 시료 간 차의 유무를 Duncan's multiple range test로 비교 분석하였다($p<0.05$).

결과 및 고찰

1. 동결 농축 와인의 일반성분 분석

두누리 포도즙의 동결 농축 정도별 일반성분 분석 결과는 Table 1과 같다. 포도즙의 부피가 30%, 40%, 50%까지 농축된 포도즙의 실제 농축비율은 73.7, 64.3, 54.6%로 농축되는 양이 적을수록 실제 당의 농축 수율은 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 실제 포도즙을 농축할 때 목표 당을 설정하고, 농축하는 것과 부피를 설정하고 농축하는데 큰 차이가 있는 것을 알 수 있다. 또한 포도즙이 농축되어 수분이 제거될 때에 총산 함량이 증가하는 연구(Moon 등 2004)와 일치하여 두누리 포도의 낮은 총산 함량이 0.66~0.50 g/100 mL까지 상승하였다. Table 2에서 두누리 와인은 총산 함량이 0.47 g/100 mL로 일반적인 레드와인의 산도보다는 낮게 나타났으며, 유기산

Table 1. Chemical characteristics of Doonuri grape must using freeze concentration^{1),2)}

	Control	A ³⁾	B	C
Sugar content (°Brix)	15.0±0.06 ^d	27.3±0.00 ^a	24.1±0.01 ^b	22.1±0.00 ^c
pH	3.76±0.01 ^a	3.42±0.06 ^c	3.50±0.03 ^b	3.42±0.03 ^c
Total acidity (g/100 mL)	0.40±0.01 ^d	0.66±0.16 ^a	0.58±0.02 ^b	0.50±0.00 ^c

¹⁾ All values are mean±S.D. of triple determinations.

²⁾ Means with different superscripts in the same row are significantly different ($p<0.05$).

³⁾ All abbreviations mean different freeze concentrated grape must, respectively.

Control: no freeze concentration, A: freeze concentration of 30%, B: freeze concentration of 40%, C: freeze concentration of 50%.

Table 2. Chemical characteristics of Doonuri wine using freeze concentration^{1),2)}

	Control	A ³⁾	B	C
Sugar content (°Brix)	7.4±0.0 ^d	13.1±0.0 ^a	8.7±0.1 ^b	7.9±0.0 ^c
pH	3.59±0.04 ^a	3.42±0.06 ^c	3.50±0.03 ^b	3.42±0.03 ^c
Total acidity (g/100 mL)	0.47±0.01 ^d	0.94±0.16 ^a	0.72±0.02 ^b	0.68±0.00 ^c
Volatile acidity(g/100 mL)	0.01±0.00 ^c	0.04±0.01 ^a	0.04±0.01 ^a	0.03±0.01 ^b

¹⁾ All values are mean±S.D. of triple determinations.

²⁾ Means with different superscripts in the same row are significantly different ($p<0.05$).

³⁾ All abbreviations mean different freeze concentrated wine, respectively.

Control: no freeze concentration, A: freeze concentration of 30%, B: freeze concentration of 40%, C: freeze concentration of 50%.

분석했을 때 다른 품종들에 비해 유기산의 종류가 적고 비율이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 두누리 대조구 와인은 총산 함량이 0.47 g/100mL로 낮게 나타났지만, 동결농축 와인은 포도즙의 농축으로 인해 0.68~0.94 g/100mL로 일반적인 레드와인의 총산 함량과 유사한 것으로 나타났으며(Lee 등 2004), A 와인(30%까지 동결농축한 와인)은 다른 와인들과는 달리 당도가 13.1°Brix로 설탕을 첨가하지 않은 스위트 와인이었다. 알코올 발효와 당도는 밀접한 관련이 있어 효모가 당분을 이용하여 알코올 발효가 일어남으로 알코올 농도가 높아질수록 당도는 감소하고(Yoon 등 2017), 당도가 제일 높은 A만이 알코올 발효 후에도 당도가 다른 와인에 비해 많이 남아 있는 것을 알 수 있었다.

두누리 대조구와 동결농축 와인의 알코올 함량은 Fig. 1과 같다. 와인의 일반적인 알코올 함량인 12%까지 발효하는 기간은 8일이었으며, 발효기간 중 2일 간격으로 시료를 채취하여 분석하였다. 알코올 발효는 2일에서 6일 사이에 급격히 발효가 진행되었으며, A 와인은 다른 와인에 비해 발효 속도가 빠르고, 14%까지 알코올 농도도 높게 생성되었다. 당이 농축된 아이스 와인의 경우, 내당성 효모를 주로 이용하여 와인을 발효하지만, 본 연구는 Jeon & Kim (2014)의 연구와 같이 시판되는 효모를 이용하여 아이스 와인 발효한 연구와 유사하게 알코올 발효가 일어났다.

와인의 휘발산 함량은 품질을 판단하는 중요한 척도로 초산균의 오염이 되는 기준이 0.05 g/100 mL이고, 소비자가 맛으로 인지하는 농도는 0.07 g/100 mL이다(Yoon 등 2017). 동결 농축 두누리 와인은 0.04~0.03 g/100 mL로 높게 나타나 초산 발효의 가능성이 있으므로 앞으로 산화 방지에 관한 처리 연구가 수행되어야 할 것이다.

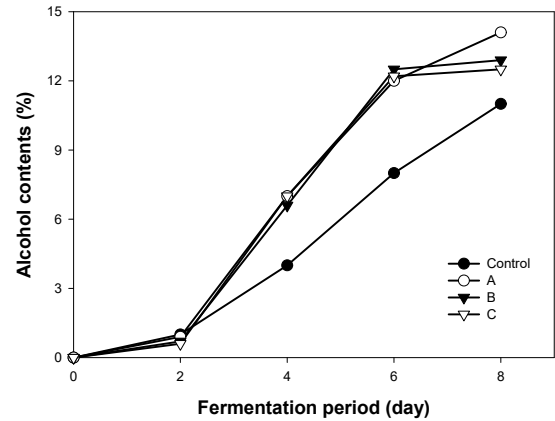


Fig. 1. Changes in alcohol contents of Doonuri wine using freeze concentration. Contrl: no freeze concentration, A: freeze concentration of 30%, B: freeze concentration of 40%, C: freeze concentration of 50%.

와인을 평가할 때 중요한 항목 중의 하나인 색도는 품질을 평가하는 요소이며, 양조 및 숙성 과정을 예측할 수 있는 지표가 되기도 한다(Zoecklein 등 1995). 와인의 색은 적색 색소인 anthocyanin계 색소와 황색, 녹색계 색소인 chlorophyll, carotene, xanthophyll, flavone 등으로 대별된다(Hwang & Park 2009). 두누리 와인의 색도 분석은 Table 3과 같이 Hunter 색차계로 측정하였다. 먼저 명도값(L값)은 49.28~54.42로 동결농축의 유무와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 적색도(a)는 A와인에서 49.58로 가장 높은 값으로 anthocyanin계 색소가 대부분일 것으로 보이며, 와인의 숙성과정에서 pH, SO₂, 총 폴리페놀 함량의 변화 등으로 대조구와 큰 차이가 없는 것으로 나타났으며(Lee 등 2002), 황색도(b)는 동결 농축 포도즙을 이용한 것과 비동결 농축 대조구에서 큰 차이를 나타내어 대조구는 18.85, 동결농축 와인은 36.16~42.36으로 유의적인 차이를 나타내어 chlorophyll, carotene, xanthophyll, flavone 등

Table 3. Hunter's color values of Doonuri wine using freeze concentration^{1),2)}

	L(Lightness)	a(Redness)	b(Yellowness)
Control	53.62±0.06 ^b	41.26±0.06 ^d	18.85±0.06 ^d
A	54.42±0.01 ^a	49.58±0.01 ^a	36.16±0.00 ^c
B	49.28±0.00 ^d	44.83±0.01 ^b	42.36±0.00 ^a
C	52.77±0.01 ^c	41.98±0.01 ^c	36.85±0.01 ^b

¹⁾ All values are mean±S.D. of triple determinations.

²⁾ Means with different superscripts in the same column are significantly different ($p<0.05$).

Samples are the same as Table 2.

의 동결 농축되어 함량에 차이가 있음을 알 수 있다(Hwang & Park, 2009).

2. 동결 농축 와인의 유기산 함량 분석

두누리 와인의 유기산 함량을 분석한 결과는 Table 4와 같다. Chang 등 (2012)에 따르면 두누리의 유기산은 대부분 주석산과 사과산으로 이루어져 있다고 하며, 이와 유사하게 비동결 농축 대조구 와인은 주석산과 사과산이 대부분이고, 와인 발효를 통해 소량의 젖산이 0.06 mg/mL과 생성되었다. 동결 농축 와인은 총산 함량과 마찬가지로 유기산의 농축으로 전반적으로 높게 측정되었다. 와인 발효 중에 발생하는 유기산인 젖산, 개미산, 초산 등의 함량이 농축 정도가 높을수록 함량이 증가한 것으로 나타나, 젖산은 0.50~0.18 mg/mL이고, 개미산은 0.12~0.15 mg/mL로 확인되었다. 초산의 경우 휘발산 함량 분석과 유사하게 A 와인에서 0.03 mg/mL인 것으로 분석되었고, 와인이 발효되면서 사과산의 함량이 가장 많이 증가하여 1.44~2.04 mg/mL이며, 이는 동결 건조 MBA 포도로 만든 아이스 와인에서 사과산 함량이 가장 많이 농축된 연구 결과와 일치하였다(Jeon & Kim 2014).

3. 동결 농축 와인의 생리활성

동결 농축 와인의 생리활성을 분석하기 위하여 총폴리페놀 함량, DPPH 라디칼 소거활성능, 총안토시아닌 함량, 탄닌 함량을 분석하였다. 먼저, 폴리페놀 화합물은 flavonoids, anthocyanins, tannins, catechins 등을 총칭하며, 과일 및 엽채류와 같은 식물에 다량 함유되어 있다(Urquiaga & Leighton 2000). 폴리페놀(polyphenols)에 존재하는 하이드록실기(-OH)는 여러 화합물과 쉽게 결합하여 항산화 효과를 비롯하여 항암, 항염 효과가 있어 인체 건강에 유용한 것으로 알려져 있다(Cha 등 1999, Lu & Foo 2000). 총폴리페놀 함량은 Folin-Ciocalteu's 방법을 이용하여 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 2와 같다. 동결 농축의 정도가 높을수록 총폴리페놀 함량도 증가하여 A와인에서 137.26 mg%로 측정되었고, 대조구에서는 122.72 mg%로

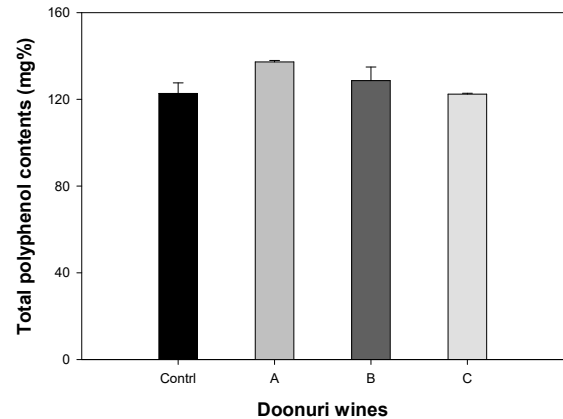


Fig. 2. Total polyphenol contents of Doonuri wine using freeze concentration. All values are mean±S.D. of triple determinations. Control: no freeze concentration, A: freeze concentration of 30%, B: freeze concentration of 40%, C: freeze concentration of 50%.

나타났다. 이는 동결 농축에 의해 포도즙의 총 폴리페놀 화합물 함량이 농축되어 값이 상승하였으나, 실제 동결 농축한 수준과 비교하여 큰 차이를 나타내지 않는다. 이러한 결과는 동결농축과정의 손실에서 발생된 것으로 생각되며, MBA 동결 농축와인에서는 135.0 mg%로 약 4배 정도 증가하여(Jeon & Kim, 2014) 본 연구와는 차이가 있었다. 하지만 두누리 품종 자체는 국내산 레드 와인의 총 폴리페놀 함량이 95.5~121.5 mg% 범위에 있는 연구 결과보다 높게 나타났다(Lee 등 2002).

항산화 활성은 DPPH 라디칼 소거활성능을 측정하였고, Table 5에 나타났다. 동결 농축의 유무와 관계가 없이 82.95~83.93%로 높은 항산화 효과가 있는 것으로 나타났다. 항산화 활성은 대조구 자체가 높은 값을 나타내기 때문에 DPPH 라디칼 소거활성능이 동결 농축이 되었다고 해서 그 값이 더 상승하지는 않은 것으로 판단된다. DPPH 라디칼 소거활성능은 특정물질이 생체의 생리작용 혹은 산화 작용에 의해 발생하는 hydroxyl radical 혹은 superoxide radical 등을 제거하는

Table 4. Organic acid contents of Doonuri wine using freeze concentration^{1,2)}

(mg/mL)

	Control	A	B	C
Tartaric acid	1.009±0.015 ^d	1.583±0.072 ^a	1.569±0.028 ^b	1.254±0.050 ^c
Malic acid	0.852±0.015 ^d	2.040±0.056 ^a	1.718±0.017 ^b	1.441±0.029 ^c
Lactic acid	0.055±0.005 ^d	0.495±0.094 ^a	0.263±0.045 ^b	0.176±0.011 ^c
Formic acid	ND	0.145±0.045 ^a	0.122±0.025 ^b	ND
Acetic acid	ND	0.025±0.008 ^a	ND	ND

¹⁾ All values are mean±S.D. of triple determinations.

²⁾ Means with different superscripts in the same row are significantly different ($p < 0.05$).

Samples are the same as Table 2.

항산화 능력을 평가할 때 사용되는 지표(Lee 등 2011)로 페놀성 물질의 함량이 높을수록 소거활성이 증가한다고 한다(Rice-Evans 등 1997).

총 안토시아닌 함량 분석은 Cyanidin-3-glucoside의 몰흡광계수를 이용하여 함량을 나타냈으며, 두누리 와인의 결과는 Table 5와 같다. A 와인에서 118.40 mg%로 가장 높게 측정되었고, 다른 동결 농축 와인도 대조구와 유의적 차이를 나타내었다. 동결 농축 수준에 비해 안토시아닌 화합물 함량이 증가하지 않은 것은 동결 농축와인의 발효 중 안토시아닌 성분의 안정성이 떨어져서 농축수준에 비해 큰 차이가 보이지 않는 것으로 사료되며, 이러한 결과는 오디 와인과 같이 안토시아닌 함량이 발효 안정성에 따라 차이가 나는 것과 유사한 것으로 판단된다(Kim 등 2008).

와인의 탄닌은 원료에 들어 있는 안토시아닌, 페놀산, 퀘세틴 유도체와 같은 물질들이 입안에서 떼은맛을 내며 와인의 구조감에 중요한 역할을 한다. 동결 농축한 두누리 와인의 탄닌 함량은 Fig. 3과 같으며, 동결 농축 정도에 따라 탄닌 화합물도 함께 농축이 되어 83.70~66.23 mg%로 분석되었다. 시판되는 국산와인의 탄닌 함량은 245~350 mg%로(Yoon 등 2017) 다른 품종에 비해 낮은 것으로 나타났다. Chang 등 (2012)은 두누리 와인의 탄닌 함량이 92.3~119.6 mg%로 캠벨얼리 와인에 보다 높다는 연구 결과와는 차이가 있으며, 이와 같은 차이는 포도 재배지의 기후, 재배 방법, 수확시기에 따라 달라지는 것으로 판단된다.

4. 동결 농축 와인의 향기성분

두누리 와인의 향기성분 분석결과는 Table 6과 같다. 검출된 향기성분은 총 20종이며, alcohol류는 6종, ester류는 5종, ketone류는 2종, acid류는 1종, alkane류는 2종, 기타 화합물은 4종으로 나타났다. 향기 성분을 정량했을 때 가장 많은 성분

Table 5. Total anthocyanin contents and DPPH free scavenging activity of Doonuri wine using freeze concentration^{1,2)}

Sample	Total anthocyanin contents (mg%)	DPPH free scavenging activity (%)
Control	103.20±2.60 ^d	83.93±1.45 ^a
A	118.40±1.30 ^b	83.32±1.75 ^d
B	117.06±4.65 ^c	83.71±2.07 ^b
C	117.11±1.28 ^b	82.95±1.64 ^c

¹⁾ All values are mean ± S.D. of triple determinations.

²⁾ Means with different superscripts in the same column are significantly different ($p < 0.05$).

Samples are the same as Table 2.

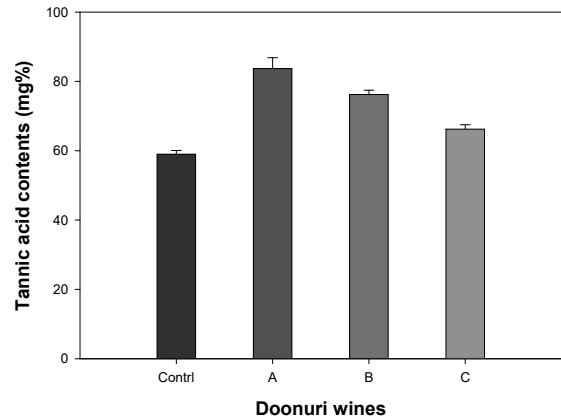


Fig. 3. Tannic acid contents of Doonuri wine using freeze concentration. All values are mean±S.D. of triple determinations. Control: no freeze concentration, A: freeze concentration of 30%, B: freeze concentration of 40%, C: freeze concentration of 50%.

은 alcohol류이며, 56.86~121.41 mg/mL로 정량되었다. 그 다음으로 ester류는 10~24.65 mg/mL로 검출되었으며, 이러한 ester 화합물은 발효 과정에서 acetyl-CoA의 도움으로 효소적 에탄올 분해 작용에 반응하는 전구체들로부터 합성되며, 와인의 관능적인 부분에서 좋은 맛, 향을 보여야한다고 알려져 있다(Swiegers & Pretorius, 2005). 본 연구에서는 5종의 ester 화합물이 검출되었으며, 특히 ethyl ester류는 와인에서 중요한 방향족 화합물로 과일의 맛과 향을 나타내고 있어 와인의 품질에 긍정적으로 작용한다고 알려져 있다(Duarte 등 2010). 동결 농축한 와인의 향기 성분은 20종이고, 비동결 농축한 대조구 와인은 16종으로 동결 농축한 와인에서 향기 성분이 더 많이 검출되었으며, 특히, 기타 화합물들의 향기성분이 검출되지 않았다. 특히 A 와인에서 가장 많은 향기 성분이 검출되어 1-heptanol, ethyl 3-hydroxybutyrate, hexaethylene glycol, biphenyl은 A 와인에서만 검출된 향기성분이다. 본 연구에서 주로 검출된 향기 성분은 알코올 발효에 의해 생성되는 성분으로 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol이 검출되었고, 동결 농축한 와인에서는 6.08~9.14 mg/mL, 68.56~96.11 mg/mL로 나타났으며, 이러한 성분은 모든 와인에서 검출되었다. 와인의 주요 ester류 성분인 ethyl acetate는 7.99~20.17 mg/mL로 3-methyl-1-butanol 다음으로 많은 양의 향기 성분이 검출되었다. Ethyl acetate와 3-methyl-1-butanol은 동결 농축 정도에 따라 그 함량이 높아지는 것으로 나타났으며, 다른 향기성분들 보다 월등히 높게 나타났다. Ethyl hexanoate는 파인애플의 주요 향기성분이며, 2,6-dimethyl-4-heptanone은 페퍼민트 향을 내는 성분으로 이러한 성분들은 동결 농축 정도와는 차이가 없이 검출되었다. 향기성분 분석 결과를 종합해

Table 6. Volatile compounds of Doonuri wine using freeze concentration

(mg/mL)

	R.T. ¹⁾	Compounds	Control	A	B	C
Alcohols	4.80	2-Methyl-1-propanol	4.55	9.14	6.08	6.35
	7.04	Ethanol	5.41	12.98	10.77	8.57
	16.16	3-Methyl-1-butanol	45.53	96.11	89.36	68.56
	22.45	1-Hexanol	1.16	2.26	1.70	2.11
	26.86	1-Heptanol		0.13		
	43.74	Phenylethyl alcohol	0.21	0.79	0.63	0.50
		Total alcohols	56.86	121.41	108.54	86.09
Esters	6.21	Ethyl acetate	7.99	20.17	19.60	10.83
	9.75	Ethyl butyrate	0.41	0.91	1.40	0.76
	12.81	3-Methylbutyl acetate	0.67	2.50	2.49	1.86
	17.47	Ethyl hexanoate	0.93	0.92	0.91	1.73
	29.29	Ethyl 3-hydroxybutyrate		0.15		
		Total esters	10	24.65	24.4	15.18
Ketones	8.80	Methyl isobutyl ketone		0.59	0.54	0.18
	14.93	2,6-Dimethyl-4-heptanone	4.80	4.43	4.92	4.94
		Total ketones	4.8	5.02	5.46	5.12
Acid	26.20	Acetic acid	0.12	3.08	0.68	0.35
		Total acid	0.12	3.08	0.68	0.35
Alkanes	6.33	1,1-Diethoxy-ethane	1.24	5.25	4.32	1.56
	7.28	2,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolane	0.87	3.96	3.14	1.93
		Total alkanes	2.11	9.21	7.46	3.49
Miscellaneous	7.99	1,2,3,6,7,8,9,10,11,12-Decahydrobenzo[e]pyrene		0.50	0.22	0.57
	17.60	1,2,4-Trimethyl-benzene	0.32	0.74	0.60	0.69
	30.05	Hexaethylene glycol		0.13		
	46.27	Biphenyl		0.17		
	Total miscellaneous	0.32	1.54	0.82	1.26	

¹⁾ Retention time.

보면, 동결 농축한 두누리 와인은 비동결 농축한 대조구에 비해 더욱 풍부하고 많은 양의 향기 성분을 함유하고 있으며, 관능적 품질에 긍정적인 영향을 주었을 것으로 사료된다.

요약 및 결론

국내에서 육성된 두누리 포도 품종을 이용하여 동결 농축한 후 품질특성과 향기성분을 분석하였다. 동결 농축한 두누리 와인은 알코올 발효가 8일에서 주정도가 12% 이상으로 올라갔으며, 산도는 0.68~0.94 g/100mL이며, 당도는 7.9~13.1°Brix로 나타났다. 두누리 와인의 유기산 함량은 주로 주석산과 사과산으로 이루어져 있으며, 동결 농축한 두누리 와인은 와인 발효 중에 발생하는 젖산(0.05~0.18 mg/mL), 개미산(0.12~

0.15 mg/mL), 초산(0.03 mg/mL) 등 분석되었다. 동결 농축되면서 사과산 함량이 가장 많이 농축되어 1.44~2.01 mg/mL로 나타났다. 두누리 와인의 생리활성 분석 결과, 총폴리페놀과 총안토시아닌 함량, 탄닌 함량은 동결 농축 와인에서 높게 나타나, 총폴리페놀 함량은 122.40~37.26 mg/mL, 총안토시아닌 함량은 117.06~118.40 mg/L, 탄닌 함량은 66.23~83.70 mg%로 동결 농축 정도에 따라 화합물의 함량도 함께 농축된 것으로 판단된다. 향기성분 분석 결과, 총 20종이며, alcohol류는 6종, ester류는 5종, ketone류는 2종, acid류는 1종, alkane류는 2종, 기타 화합물은 4종으로 나타났다. 그 중에서 A와인에서 가장 많은 향기 성분을 함유하고 있어 풍부한 향을 지닌 것을 알 수 있다. 두누리 와인은 동결 농축 기술을 이용하여 기존의 와인보다 향상된 품질의 와인으로 무가당 프리

미엄 와인 개발 가능성을 보여주었다.

감사의 글

본 논문은 농촌진흥청 연구사업(주관과제명: 양조용 포도 생산기술 및 고품질 포도주 제조기술 개발, 과제번호: PJ013481)의 지원에 의한 것으로, 이에 감사드립니다.

References

- Amerine MA, Ough CS. 1980. Methods for Analysis of Musts and Wine. pp.176-180. John Wiley & Sons
- Blois MS. 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature* 181:1199-1200
- Cha JY, Kim HJ, Chung CH, Cho YS. 1999. Antioxidative activities and contents of polyphenolic compound of *Cudrania tricuspidata*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28:1310-1315
- Chang EH, Jeong SM, Noh JH, Park KS, Lim BS. 2012. Fruit and wine quality on ng time of Korea new grape cultivar 'Doonuri'. *Korean J Food Preserv* 19:882-892
- Chang EH, Jeong ST, Park KS, Yun HK, Roh JH, Jang HK, Choi JU. 2008. Characteristics of domestic and imported red wines. *Korean J Food Preserv* 15:203-208
- Duarte WF, Dias DR, Oliveira JM, Vilanova M, Teixeira JA, Almeida e Silva JB, Schwan RF. 2010. Raspberry (*Rubus idaeus* L.) wine: Yeast selection, sensory evaluation and instrumental analysis of volatile and other compounds. *Food Res Int* 43:2303-2314
- Duval B, Shetty K. 2001. The stimulation of phenolics and antioxidant activity in pea (*Pisum sativum*) elicited by genetically transformed anise root extract. *J Food Biochem* 25: 361-377
- Giusti MM, Wrolstad RE. 2001. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. In Handbook of Current Protocols in Food Analytical Chemistry. pp.19-31. John Wiley & Sons
- Hwang SW, Park HD. 2009. Characteristics of red wine fermentation of freeze-concentrated Campbell Early grape juice using various wine yeasts. *Korean J Food Preserv* 16: 977-984
- Hwang SW, Hong YA, Park HD. 2011. Characteristics of ice wine fermentation of freeze-concentrated Campbell Early grape juice by *S. cerevisiae* S13 and D8 isolated from Korean grapes. *Korean J Food Preserv* 18:811-816
- Jeon EJ, Kim JS. 2014. Fermentation characteristics of ice wines prepared with freeze-dried Muscat Bailey A grapes. *Korean J Food Sci Technol* 46:173-179
- Kim JS, Sim JY, Yook C. 2001. Development of red wine using domestic grapes, Campbell Early. Part (I) - Characteristics of red wine fermentation using Campbell Early and different sugars. *Korean J Food Sci Technol* 33:319-326
- Kim YS, Jeong DY, Shin DH. 2008. Optimum fermentation conditions and fermentation characteristics of mulberry (*Morus alba*) wine. *Korean J Food Sci Technol* 40:63-69
- Lee JE, Shin YS, Sim JK, Kim SS, Koh KH. 2002. Study on the color characteristics of Korean red. *Korean J Food Sci Technol* 34:164-169
- Lee JK, Kim JS. 2006. Study on the deacidification of wine made from Campbell Early. *Korean J Food Sci Technol* 38:408-413
- Lee SJ, Kim JH, Jung YW, Park SY, Shin WC, Park CS, Hong SY, Kim GW. 2011. Composition of organic acids and physiological functionality of commercial *makgeolli*. *Korean J Food Sci Technol* 43:206-212
- Lee SJ, Lee JE, Kim SS. 2004. Development of Korean red wines using various grape varieties and preference measurement. *Korean J Food Sci Technol* 36:911-918
- Lee SY, Kang HA, Jang YI, Jang KS. 1999. The changes of physicochemical composition of wine by reverse osmosis system. *Food Eng Prog* 3:1-7
- Losada MM, Lopez JF, Anon A, Andres J, Revilla E. 2012. Influence of some oenological practices on the aromatic and sensorial characteristics of white Verdejo wines. *Int J Food Sci Technol* 47:1826-1834
- Lu Y, Foo LY. 2000. Antioxidant and radical scavenging activities of polyphenols from apple pomace. *Food Chem* 68:81-85
- Moon YJ, Lee MS, Sung CK. 2004. The fermentation properties of red wine using active dry yeast strains. *Korean J Food Nutr* 17:450-457
- Park JM, Choi WI, Park HJ, Han BT, Noh JG. 2018. Quality characteristics of Jujube wines produced from various fruits. *Korean J Food Nutr* 31:696-702
- Park WM, Park HG, Rhee SJ, Kang KI, Lee CH, Yoon KE. 2004. Properties of wine from domestic grape, *Vitis labrusca* cultivar. Campbell's Early, fermented by carbonic maceration vinification process. *Korean J Food Sci Technol* 36:773-778
- Rice-Evans CA, Miller NJ, Paganga G. 1997. Antioxidant pro-

- perties of phenolic compounds. *Trends Plant Sci* 2:152-159
- Swiegers JH, Pretorius IS. 2005. Yeast modulation of wine flavor. *Adv Appl Microbiol* 57:131-175
- Urquiaga I, Leighton F. 2000. Plant polyphenol antioxidants and oxidative stress. *Biol Res* 33:55-64
- Yoo JY, Seog HM, Shin DH, Min BY. 1984. Enological characteristics of Korean grapes and quality evaluation of their wine. *Korean J Appl Microbiol Bioeng* 12:185-190
- Yoon HS, Park HJ, Park JH, Jeon JO, Jeong CW, Choi WI, Kim SD, Park JM. 2017. Quality characteristics and volatile flavor components of aronia wine. *Korean J Food Nutr* 30:599-608
- Yoon HS, Park JM, Park HJ, Jeong CW, Choi WI, Park JH, Kim SD. 2016. Quality characteristics of Korean domestic commercial white wines. *Korean J Food Nutr* 29:538-546
- Zoecklein BW, Fugelsang KC, Gump BH, Nury FS. 1995. *Wine Analysis and Production*. pp.129-168. Chapman and Hall
-
- Received 09 August, 2019
Revised 03 October, 2019
Accepted 11 October, 2019