Korean J. Food Preserv.
Vol. 17, No. 6. pp. 881-888, December 2010

사단법인 한국식품저장유통학회
THE KOREAN SOCIETY OF FOOD PRESERVATION

Carbonic Maceration 처리온도에 따른 캠벨얼리 발효액의 양조특성

장은하[1] · 정석태[2†] · 노정호[1] · 정성민[1] · 박서준[1] · 이한찬[1] · 최종욱[3]
[1]국립원예특작과학원 과수과, [2]국립농업과학원 발효이용과, [3]경북대학교 식품공학과

Enological Characteristics of Campbell Early Grape Must Studied Using Various Carbonic Maceration Temperatures

Eun-Ha Chang[1], Seok-Tae Jeong[2†], Jeong-Ho Roh[1], Sung-Min Jeong[1], Seo-Jun Park, Han-Chan Lee[1] and Jong-Uck Choi[3]
[1]*Fruit Research Division, National Institute of Horticultural & Herbal Science RDA, Suwon 440-310, Korea*
[2]*Fermentation & Food Processing Division, National Academy of Agricultural Science RDA, Suwon 441-853, Korea*
[3]*Department of Food Science & Technology, Kyungpook National University, Daegu 720-701, Korea*

Abstract

We investigated the influence of carbonic maceration (CM) at different temperatures on the enological characteristics of Campbell Early grape must. Total acid levels decreased after 5 d, as CM temperature increased. All of pH; redness; and total anthocyanin, polyphenol, and tannin concentrations increased as CM temperature increased. Malic acid concentration fell at high CM temperatures, but lactic acid level increased under such conditions. Polyphenol levels and antioxidant activity were higher when CM was conducted at 35℃ than at other temperatures. The results show that the temperature of CM treatment greatly influences wine quality factors such as color, taste, and antioxidant capacity.

Key words : wine, carbonic maceration, organic acid, antioxidant capacity

서 론

Carbonic Maceration (CM) 처리는 포도를 송이채 밀폐용기에 담아 2주 혹은 그 이상 CO_2를 유지하며 혐기적 조건하에서 포도가 자체적으로 발효되는 방식의 포도주 제조방법이다. CM처리 중 포도의 세포내 당과 사과산(malic acid)의 대사를 통해 에탄올과 CO_2 같은 성분이 생성되고 사과산(malic acid) 함량이 감소함으로 CM처리 포도주는 부드러워지고 신맛이 감소하게 되며, 이 후 CM처리에 의한 세포내 발효로 생성된 에탄올이 세포막 손상을 일으킨다고 알려져 있다(1).

캠벨얼리 포도는 착색이 잘되는 품종으로 조기 수확시 신맛이 매우 강하다. 완전히 성숙되지 않은 원료로 포도주를 제조할 경우 산 함량이 높으며, 포도주에 있어서 신맛은 포도주 기호성에 절대적으로 영향을 미친다. 최근 국내에서 산함량이 높은 포도의 산함량을 감소시키기 위한 방법으로 CM처리를 이용하는 실험이 몇몇 연구에서 보고되었다(2-4). 포도주와 같은 과실주의 산미를 감소시키기 위한 방법으로는 화학적 방법과 미생물학적 방법이 이용된다. 화학적 방법으로는 물 또는 당을 혼합하거나 당도가 높은 포도주를 혼합하는 희석법(5), 탄산칼슘이나(6), 복합염에 의한 침전처리법(7), 이온교환수지법(8) 등을 이용한 방법이 있다. 또한 미생물학적 방법으로는 젖산균에 의해 사과산(malic acid)를 젖산(lactic acid)으로 전환시키는 malo-lactic fermentation (MLF) 방법과(9) 효모에 의하여 사과산을 알코올로 전환시키는 malo-alcoholic fermentation (MAF) 방법이(10) 있다. 국내에서 과실주의 감산발효 연구로는 딸기 과피로부터 사과산 분해효모 *Schizosaccharomyces japonicus var. japonicus* St-3를 분리한 실험(11)이나, 사과주의 감산에 미치는 여러 인자의 영향을 조사하여 이를 Sch. pombe O-77과 비교 검사한 결과(12)와 포도주의 감산

†Corresponding author. E-mail : jst@korea.kr
Phone : 82-31-299-0560, Fax : 82-31-299-0554

연구(13) 등이 있으며 산머루(14) 및 개량머루주의 감산에 관한 연구(15)들이 있다.

본 연구팀은 여러 가지 발효전처리가 포도주 품질에 미치는 영향에 관한 전 연구를 통해 CM처리가 포도주의 총산을 감소시킨다는 것을 확인하였는바(4), 본 연구에서는 CM처리 온도가 포도주 품질특성에 어떤 영향을 미치는 지에 관한 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

재료 및 사용 효모

포도주 제조에 사용된 포도는 2008년 국립원예특작과학원에서 생산된 캠벨얼리(Campbell Early)품종이었고 발효에 사용한 효모는 *Saccharomyces cerevisiae* (Fermivin 7013, Netherlands)였다.

포도주 제조방법

적포도주 제조를 위해 포도의 송이줄기를 제거하고 파쇄하면서 산화나 잡균 오염 방지를 위해 메타중아황산칼륨(potassium metabisulfite, $K_2S_2O_5$)을 100 mg/kg 농도로 첨가하였다. 포도즙의 당도는 초기 당도를 고려하여 백설탕으로 22 °Brix가 되게 조절하였으며, 효모접종은 아황산처리 후 5시간 이상이 지난 뒤 포도 무게에 대하여 0.02%(w/w)의 효모를 메이커의 지시에 따라 활성화시킨 다음 접종하고 25℃로 온도를 유지하면서 발효를 시켰다. 효모 접종 후 매일 2회씩 교반해 주어 상층의 과피 및 과육으로 형성된 cap을 가라앉히어 공기주입(aeration)을 조장하여 효모의 증식을 촉진시키는 한편 과피나 씨로부터 폴리페놀 성분이 원활하게 추출되도록 하였다. 1차 발효를 한 후 압착하고 발효액을 용기에 넣고 에어락(air lock)을 설치하여 공기의 유입을 차단하면서 잔당 발효를 실시하였다. 발효가 완료된 후 효모균체 및 부유물이 가라앉으면 앙금분리를 실시하고 15℃에서 숙성시켰으며 이러한 제조공정을 대조구로 하였다. CM처리 방법은 먼저 발효조에 1일간 배양한 발효가 왕성하게 일어나는 발효액을 넣고 깨끗한 포도를 선별하여 포도과립을 터트리지 않고 송이줄기가 붙어 있는 상태로 발효조에 채운 뒤 외부공기의 유입을 차단하였다. 초기에 투입한 발효액은 이산화탄소를 발생시켜 발효조 내를 혐기적 상태로 만들며, 발효가 진행됨에 따라 포도무게에 의하여 밑으로 가라앉은 포도즙을 발효시켜 계속적으로 이산화탄소를 발생시켜 혐기적 상태를 유지하게 하였다. CM처리는 온도별로 20, 25, 30, 35℃로 설정된 항온 발효조에 넣어 9일간 유지하였으며 처리가 끝난 후 압착하여 발효즙을 분리하였다. 가당 방법은 CM처리 완료 후 압착한 다음 초기 포도즙의 당도를 감안하여 22 °Brix가 되게 계산하여 설탕으로 보충해 주고 25℃에서 7일간 발효시킨 후 앙금분리를 하고 15℃에서 숙성시켰다.

시료 채취

대조구와 CM처리를 한 포도를 분석하기 위한 시료의 채취는 먼저 대조구의 경우 일반적인 포도주 발효법으로 제조를 하였으므로 발효 2일과 5일째 포도즙을 취해 분석에 사용하였다. CM처리구는 CM처리 5일째 포도알맹이를 취하여 분석에 사용하였으며, 9일째는 CM처리가 완료되었다고 판단하고 CM처리 포도와 이산화탄소 발생원인 발효액을 통째로 압착한 발효즙을 분석에 사용하였다.

품질분석

pH 및 총산

pH는 pH meter (Model 115PD, Istek, Korea)로 측정하였고, 총산은 포도주 시료 5 mL에 증류수 20 mL를 넣은 다음 0.1 N NaOH로 pH 8.2까지 적정하여 주석산(tartaric acid)으로 환산하였다.

유기산 함량

유기산 함량은 포도주를 3배 희석한 후 HPLC용 메탄올과 3차 증류수로 활성화 한 Sep-pak C18 cartridge로 처리하고 0.45 μm membrane filter로 여과한 후 HPLC (Agilent 1100 HPLC series, California, USA)로 분석하였다. HPLC의 조건은 다음과 같이 column은 Zorbax SB-Aq (4.6×250 mm, 5 μm, Agilent, California, USA)이었고, 이동상은 gradient로 20 mM phosphate buffer (pH 2.0)와 acetonitrile을 97:3의 비율로 0.4 mL/min의 속도로 흘러주었다. Detecter는 variable wavelength detecter이었고 검출파장은 210 nm로 설정하였으며 injection volume은 10 μL이었다.

적색도, 총안토시아닌 및 총폴리페놀 측정

포도주의 적색도는 포도주 원액을 2 mm cell에 담아 520 nm에서 흡광도로 측정하였다. 총폴리페놀 및 총안토시아닌 함량은 적포도주의 경우 증류수로 5배 희석한 후 희석액 1 mL에 0.2 M sodium acetate (pH 1.0) 9 mL를 넣어 총폴리페놀은 280 nm, 총안토시아닌은 520 nm에서 동시에 측정한 후 standard로 총폴리페놀은 gallic acid 표준용액 검량선으로 총안토시아닌은 malvidin-3-glycoside 표준용액 검량선으로 환산하여 나타내었다.

탄닌 함량

탄닌 함량은 Folin-Ciocalteu의 방법에 따라 Folin-Ciocalteau's reagent가 포도주의 폴리페놀 화합물에 의해 환원된 결과 청색으로 발색하는 원리로 측정하였다. 즉, 시료 1 mL에 증류수 60 mL를 가하고 Folin-Ciocalteu (Sigma, USA)시약 5 mL를 가하여 반응시키고 여기에 15% 탄산나트륨 15 mL를 첨가한 후 증류수로 100 mL 정용하였

다. 2시간 동안 실온에서 방치한 후 765 nm에서 흡광도를 측정하고 탄닌산(tannic acid) 용액 표준곡선을 이용하여 탄닌 함량으로 나타내었다.

항산화력 측정

발효액의 항산화력의 측정은 van den Berg 등(16)에 의해 발전된 ABTS · + cation decolorization assay 법을 변형한 방법(17)으로 시행하였다. 즉 ABTS 7.4 mM과 potassium persulphate 2.6 mM을 하루 동안 암소에 방치하여 ABTS 라디칼을 형성시킨 후 이 용액을 734 nm에서 흡광도 값이 1.0이 되도록 증류수로 희석하였다. 희석된 ABTS 라디칼 용액 5 mL에 포도주 시료 0.2 mL를 가하여 흡광도의 변화를 90분 후에 측정하였으며 표준물질로서 L-ascorbic acid를 농도별로 제조하여 ABTS 라디칼 용액에 동량 첨가하였다. ABTS 라디칼 제거능은 ascorbic acid equivalents antioxidant capacity(AEAC)로 나타내었으며 이는 포도주의 항산화력을 표준물질인 ascorbic acid와 비교한 값으로 ascorbic acid 표준곡선을 이용하여 정량하였다.

알코올 성분 분석

알코올 성분 분석은 포도즙 및 포도주 10 mL에 증류수 20 mL를 넣고 증류한 후 증류액 5 mL를 받아 GC (Varian Instrument co. Ltd., model 3900, California, USA)로 분석하였다. Column은 Supelco Wax (30 m length×0.25 mm i.d×1.0 μm film thickness)를 이용하였으며 injection volume은 1 μL 이었다. Injector 온도는 250℃, oven 온도는 110℃, FID detector 온도는 250℃로 설정하였으며, carrier gas 설정은 He gas 20 mL/min, H2 gas 30 mL/min, air 300 mL/min로 설정하였고 column flow는 5 mL/min으로 설정하였다. 각 알코올 성분 동정은 표준품의 retention time과 비교하여 동정하였고 함량은 농도별 표준품의 표준곡선을 이용해 나타내었다.

통계처리

실험결과 통계처리는 SAS (Statistical analysis system) program의 SAS-Enterprise Guide 4를 이용하여 분산분석과 Duncan's multiple range test에 의해 유의차를 검정하였다.

결과 및 고찰

pH 및 총산 함량

CM처리 온도별 캠벨얼리 포도의 pH를 발효초기부터 대조구는 2일 및 5일에 측정하였고 CM처리는 5일 및 9일에 측정하였으며 결과를 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 모든 온도별 CM처리 5일째 pH가 발효초기보다 높아졌음을 알 수 있었고 CM처리 온도가 높아질수록 pH도 높아졌다. 이는 CM처리가 포도주의 pH를 높인다는 보고와 일치하였는데(18) CM처리 발효는 포도가 자체적으로 무기호흡을 함에 따라 유기산 특히 malic acid를 pyruvate로 전환시키고 최종적으로 알코올을 생성하는 발효특성 때문인 것으로 사료된다(19,20). Table 2에서 CM처리 9일째 대부분의 CM처리 pH가 5일보다 낮아진 것은 5일째와 같이 포도 알맹이만을 취해 분석한 것이 아니라 CM처리가 끝난 포도를 압착한 다음 시료를 취하였으므로 이산화탄소 발생원으로 사용한 포도즙의 산과 포도에 남아 있던 산이 대부분 용출되었기 때문에 pH가 낮아진 것으로 판단된다.

CM처리 온도별 캠벨얼리 포도의 총산 함량은 Table 1에서와 같이 발효초기에 0.57%에서 대조구의 발효 기간 중 총산함량이 조금 더 높아져 0.62%를 나타내었다. CM처리의 경우에는 처리 5일에 20℃는 0.38%, 25℃는 0.32%, 30℃는 0.32%, 35℃는 0.27%를 나타내어 CM처리구에서 총산함량이 낮아졌음을 알 수 있었고, 전반적으로 CM처리 온도가 높을수록 감산효과가 크게 나타남을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 CM처리 방법이 총산을 감소시킨다는 보고(4,20)와도 일치하는 것이다. Table 2의 총산함량 결과는 CM처리 9일에 이산화탄소 발생원인 발효액과 CM처리 포도를 함께 착즙했기 때문에 산의 용출로 총산함량이 5일보다 높아졌을 것으로 생각된다. 산함량이 높은 품종의 포도나 완숙되지 않은 포도를 이용해 포도주를 제조할 경우, 총산이 너무 높아 기호성을 떨어뜨릴 수 있으나 CM처리에 의해 자체적으로 산함량을 감소시키므로 신맛이 강하지 않은 부드러운 와인을 제조 할 수 있을 것으로 생각된다.

유기산 함량

유기산은 포도에서 신맛을 나타내는 주요 성분이며 주석산, 사과산 및 구연산이 유기산의 대부분을 차지하지만 포도주에서는 발효과정 중 효소작용에 의해 젖산(lactic acid), 초산(acetic acid), 호박산(succinic acid) 등이 생성된다.

발효전 온도별 CM처리 캠벨얼리 포도즙의 유기산 함량 중 주석산 함량은 Table 3 및 Table 4와 같다. 먼저 주석산 함량은 발효초기에 2,791 mg/L에서 대조구의 경우 발효 2일에 2,977 mg/L, 발효 완료일인 5일에는 1,186 mg/L를 나타내어 발효가 진행될수록 감소하는 경향을 나타내었다. CM처리 5일째 주석산 함량은 CM-20, 25℃ 처리에서는 약간 증가하였고 CM-30, 35℃는 감소하였다. CM-20, 25℃의 주석산 함량이 증가한 이유는 9일에 발효액과 함께 착즙해 발효액의 주석산 함량에 영향을 미쳤거나, 포도의 세포내 액포에 존재하는 유기산들이 초기 착즙 시 완전히 추출되지 않다가 오랜 CM처리로 세포내 CO_2와 에탄올의 증가로 인해 세포가 파괴되어 착즙 시 더 용이하게 주석산이 추출되었기 때문인 것으로 보인다.

CM처리 중 초산 함량은 발효가 진행될수록 증가하는 것으로 보아 초산균에 의한 것으로 추측된다. 초산생성에

Table 1. Enological characteristics of Campbell Early grape must fermented for 5 days in different carbonic maceration temperature

Treatments	Sampling day after treatment	pH	Total acid (%, w/v)	Total anthocyanins (mg/L)	Red color (A520 nm)	Total polyphenols (mg/L)	Tannin (mg/L)
Intact grape	0	3.59[d1)]	0.57[a]	204[b]	0.022[c]	290[c]	1,173[b]
Control	2	3.52[d]	0.61[a]	940[a]	0.908[a]	921[a]	2,190[a]
CM-20℃	5	3.92[c]	0.38[b]	55[c]	0.168[b]	359[bc]	746[c]
CM-25℃	5	4.01[b]	0.32[c]	43[c]	0.136[b]	311[c]	661[c]
CM-30℃	5	4.01[b]	0.32[c]	46[c]	0.154[b]	339[c]	717[c]
CM-35℃	5	4.25[a]	0.27[d]	70[c]	0.197[b]	473[b]	976[bc]

[1)]means with the different letters in same column are significantly different($p<0.05$) by Duncan's multiple range test..
Abbreviations: CM-20℃, CM-25℃, CM-30℃ and CM-35℃ mean carbonic macerarion temperature at 20, 25, 30 and 35℃

Table 2. Enological characteristics of Campbell Early grape must fermented for 9 days in different carbonic maceration temperature

Treatme-nts	Sampling day after treatment	pH	Total acid (%, w/v)	Total anthocyanins (mg/L)	Red color (A520 nm)	Total polyphenols (mg/L)	Tannin (mg/L)	ABTS (AEAC, mg/L)
Control	5	3.57[c1)]	0.62[a]	1,222[a]	1.09[a]	1,151[a]	2,532[a]	1,732[ab]
CM-20℃	9	3.72[b]	0.49[b]	134[c]	0.30[b]	606[c]	1,469[c]	925[c]
CM-25℃	9	3.75[b]	0.48[b]	182[c]	0.33[b]	679[bc]	1,506[c]	1,066[c]
CM-30℃	9	3.85[a]	0.49[b]	437[bc]	0.54[b]	1,045[ab]	2,068[b]	1,559[b]
CM-35℃	9	3.86[a]	0.50[b]	819[b]	0.73[ab]	1,195[a]	2,346[a]	1,845[a]

[1)]means with the different letters in same column are significantly different($p<0.05$) by Duncan's multiple range test.
Abbreviations are the same as in Table 1.

Table 3. Organic acid contents of Campbell Early grape must fermented for 5 days in different carbonic maceration temperature

Treatments	Sampling day after treatment	Tartaric acid (mg/L)	Acetic acid (mg/L)	Citric acid (mg/L)	Fumalic acid (mg/L)	Malic acid (mg/L)	Lactic acid (mg/L)
Intact grape	0	2,791[a1)]	-	144[b]	131[d]	1,532[a]	406[c]
Control	2	2,977[a]	1,885	147[b]	132[d]	1,530[a]	909[b]
CM-20℃	5	1,894[b]	-	288[a]	268[c]	1,581[a]	1,083[b]
CM-25℃	5	1,544[b]	-	262[a]	261[c]	1,432[a]	1,052[b]
CM-30℃	5	1,502[b]	-	305[a]	337[b]	1,448[a]	1,041[b]
CM-35℃	5	1,686[b]	-	297[a]	440[a]	889[b]	1,803[a]

[1)]means with the different letters in same column are significantly different($p<0.05$) by Duncan's multiple range test.
Abbreviations are the same as in Table 1.

Table 4. Organic acid contents of Campbell Early grape must fermented for 9 days in different carbonic maceration temperature

Treatments	Sampling day after treatment	Tartaric acid (mg/L)	Acetic acid (mg/L)	citric acid (mg/L)	Fumalic acid (mg/L)	Malic acid (mg/L)	Lactic acid (mg/L)
Control	5	1,186[b1)]	2,422[a]	201[b]	228[c]	1,505[a]	1,086[b]
CM-20℃	9	2,590[a]	627[d]	245[a]	270[b]	1,222[b]	1,074[b]
CM-25℃	9	1,602[b]	802[c]	221[ab]	261[b]	1,037[c]	1,051[b]
CM-30℃	9	1,419[b]	951[b]	238[a]	281[b]	1,009[c]	1,349[ab]
CM-35℃	9	1,210[b]	884[bc]	239[a]	315[a]	836[d]	1,553[a]

[1)]means with the different letters in same column are significantly different($p<0.05$) by Duncan's multiple range test.
Abbreviations are the same as in Table 1.

있어 CM처리가 대조구보다 적은 함량을 보였는데, CM처리에서는 혐기적 상태를 유지함으로 호기성 미생물인 초산의 증식이 억제된 것으로 사료된다(21). 초산은 포도주의 주요한 휘발산이며 포도주 발효 중 acetaldehyde 산화의 부반응의 결과로 미 (200~400 mg/L) 생기는 것이 정상이지만 *Acetobacter* 등의 미생물에 오염되었을 때 함량이 증가하게 된다(21). CM처리 중 사과산 함량은 CM처리 5일째, CM-20℃는 큰 변화가 없었고 CM-25, 30℃는 초기보다 5~6% 정도 감소하였지만 CM 35℃는 초기에 비해 42% 정도 감소되었다. CM처리 9일째에는 CM처리 온도가 높을수록 산과이 더 많이 감소되었다. 사과산 대사에 있어 혐기적 조건은 사과산을 효소적 작용에 의해 피루브산으로 전환시키고 최종 알코올을 생성한다고 알려져 있는데, CM처리 포도 알맹이 내에서 알코올 함량이 증가하는 이유도 이런 사과산의 혐기적 대사에 의한 영향으로 추정할 수 있다(19). CM처리 중 포도의 알코올 함량을 조사한 결과 Baco Noir 포도에서 최대 2.0%, Gamay 포도에서 최대 1.77%의 알코올 함량이 생성되었다고 보고된바 있다(20).

CM처리 중 젖산 함량은 Table 1.에서와 같이 발효 중 함량이 증가하였다. CM처리의 경우 CM처리 5일째에 CM-35℃를 제외하고 젖산 생성이 비슷한 것으로 나타났다. CM-20, 25℃는 처리 5일과 함량이 비슷하였고 CM-30℃는 증가하였으며 CM-35℃는 5일보다 조금 감소하였다. 사과산과 젖산은 포도주의 맛과 품질을 결정하는 중요한 유기산으로서 젖산은 효모 발효에 의해 생성되며 특히 사과산의 말로락틱 발효에 의해서 생성되는데 효모발효에 있어서도 D(-)형과 L(+)형의 젖산이 같이 생성되거나 D(-)형이 좀 더 많이 생성되지만, 말로락틱 박테리아에 의해서는 오직 L(-)사과산으로부터 L(+)젖산만 생성하게 되고 D(+)사과산은 말로락틱 발효에 이용되지 않는다(21). 우리나라의 캠벨얼리 품종은 사과산 함량이 높기 때문에 이를 감소시키기 위한 양조기술로서 말로락틱 발효나 CM처리가 유용하게 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

적색도 및 총안토시아닌 함량

CM처리 캠벨얼리 포도즙의 적색도는 Table 1과 Table 2에 나타내었듯이 발효초기 0.022에서 발효가 진행될수록 대조구 및 CM처리에서 적색도가 증가하였고 CM처리 온도별로는 온도가 증가할수록 적색도도 증가하였다. 총안토시아닌 함량도 적색도에서와 같이 발효가 진행될수록 함량이 증가하였고 CM처리별로는 온도가 증가할수록 함량이 증가하는 것으로 나타났다. 본 실험의 결과에서 보는바와 같이 대조구에서 색도가 높게 나타난 것은 포도껍질이 분리됨으로 인해 포도 껍질의 색소성분이 쉽게 용출되었고 포도즙의 알코올성분 증가 또한 색소 용출을 용이하게 했을 것으로 생각된다. 반면 CM처리의 경우는 포도 자체를 파쇄하지 않고 그대로 CM처리 후 착즙하고 포도껍질을 제거시킨 상태에서 발효시킴으로써 포도과피의 색소용출이 제한되었을 것으로 판단된다. CM처리에 있어서는 처리 온도가 높아질수록 적색도와 안토시안닌 함량이 높아졌는데 이는 처리 온도가 높을수록 조직의 분해속도가 빨라지고 더 많은 색소가 용출이 되기 때문인 것으로 생각된다. Spranger 등(24)은 포도껍질과 줄기를 첨가해 오랫동안 발효를 하거나 CM처리 온도가 높으면 안토시아닌이 분해되어 함량이 감소될 수 있다고 보고한바 있다. 장기간 발효의 경우 안토시아닌 함량이 오히려 감소되는데 이는 효모나 포도 찌꺼기에 안토시아닌 분자들이 흡수되거나 분해 반응 또는 탄닌과 결합해 함량이 감소하는 것으로 사료된다(24). 따라서 포도주의 색을 향상시키기 위해선 포도껍질의 존재하에 적당한 온도와 발효기간을 설정하는 것이 중요하다고 할 수 있다.

총폴리페놀류 및 탄닌 함량

CM처리 캠벨얼리 포도의 탄닌 및 총폴리페놀 함량은 Table 1 및 2와 같다. 초기 탄닌 함량은 1173 mg/L에서 대조구의 경우 발효가 진행될수록 탄닌 함량이 증가하였으며 CM처리에서는 온도가 증가할수록 탄닌 함량도 증가하였다. 총폴리페놀 함량은 초기 290 mg/L에서 대조구의 경우 발효가 진행될수록 함량이 증가하였으며, CM처리별로도 처리 시간이 길어질수록 함량이 증가하는 것으로 나타났다. Sun(18) 등과 Bourzeix(25) 등은 CM 포도주가 일반 포도주보다 일반적으로 적색도는 낮지만 탄닌의 일종인 proanthocyanidins과 총폴리페놀 함량은 높다고 보고하였다. 또한 Spranger(24) 등은 다양한 양조 방법으로 제조된 포도주의 안토시아닌과 폴리페놀물질을 검토한 연구에서 CM처리 포도주가 catechin과 oligomeric 및 polymeric proanthocyanidins 함량에 있어 줄기첨가 포도주보다 높다고 하였고 포도주 제조에 있어 줄기 첨가는 monomeric과 polymeric flavan-3-ols을 증가시키는 중요한 급원이라 하였다. Spranger는 이와 같이 줄기첨가 포도주보다 CM처리 포도주의 폴리페놀 함량이 높은 이유를 CM처리 시 포도송이로부터 유출되는 phenolic 물질이 세포내 발효 중 산화나 다른 물리화학적 반응으로부터 보호되었거나 또는 다른 방식의 포도주 발효보다 CM 방식이 더 많은 발효시간을 요구하기 때문에 긴 발효시간 동안 폴리페놀물질이 더 많이 추출되었을 가능성이 있기 때문이라고 보고하였다. 본 실험에서도 총폴리페놀의 경우 초기보다 CM처리 5일에 포도알맹이 내 폴리페놀함량이 높은 것으로 보아 Spranger와 같은 이유에 기인하는 것으로 판단된다.

항산화활성

상대적인 항산화력 측정 방법인 ABTS법은 potassium persulfate와의 반응에 의해 생성된 ABTS 라디칼이 시료내의 항산화력 물질에 의해 제거되어 라디칼 특유의 색인 청록색이 탈색되는 것을 이용한 측정방법이다. 이 방법의

장점은 hydrogen-donating antioxidants와 chain breaking antioxidants 모두를 측정할 수 있고 aqueous phase와 organic phase 모두에 적용이 가능하며 표준물질을 사용함으로 시료 간 상대비교가 가능하다는 점이다(26). 본 실험에서는 표준물질로 수용성인 ascorbic acid를 사용하여 항산화력을 AEAC 값으로 산출하였다. 즉 AEAC 값을 mg ascorbic acid equivalent/L로 표현하였는데 이것은 포도주 1L 당 ascorbic acid mg과 동일한 항산화력을 지니는 것으로 해석할 수 있다. 온도별 CM처리 포도즙의 항산화활성은 Table 2와 같다. 발효초기에 항산화활성은 1,096 mg/L에서 대조구의 경우 발효가 진행될수록 활성도 증가하였고 CM처리별로도 온도가 증가할수록 항산화활성이 증가하였는데 폴리페놀류의 증가가 항산화활성을 증가시킨 것으로 생각된다. 폴리페놀 물질은 적포도주에 있어 중요한 성분이며 포도주의 색, 수렴성, 쓴맛, 산화에 직접 관여할 뿐 아니라 항산화제로서 건강에 유익한 영향을 미친다고 알려져 있다.

알코올류 함량

포도주 제조에 있어 효모에 의한 알코올 발효 중 생성되는 2차 생성물인 고급 알코올은 원료에서 기인하는 아미노산 발효의 제반 조건 등에 따라 그 조성이나 생성량이 매우 다르다(27). 이를 구성하는 주요한 고급 알코올로는 isobutyl alcohol, isoamyl alcohol, active-amyl alcohol 및 n-propanol 등이다(28). 이들 각각의 성분은 매우 독특한 향기와 높은 휘발성으로 인하여 포도주와 같이 낮은 농도의 알코올성 음료에서는 flavor나 body감에 결정적인 영향을 미치는 중요한 구성 성분이며 포도주 숙성 중 에스테르와 반응하여 2차 숙성 향인 bouquest의 생성에도 기여하는 바 크다. 이러한 고급 알코올은 알코올 발효 중 특정의 고급 알코올에 상응하는 기질인 아미노산이 다른 아미노산으로의 전환 과정 중에 생성되는 중간물질인 α-keto acid에서 유래한다는 이론이 확립된 후 포도당의 대사 경로 중 부반응인 아미노산 합성에 의한 α-keto acid에서도 기인된다는 것이 밝혀져 있다(29). CM처리 캠벨얼리 포도의 알콜류 성분은 Table 5에서와 같이 발효초기 methanol 외에 다른 알코올류는 나타나지 않았으며 발효가 진행되면서 여러 가지 알코올성분이 나타나기 시작하였고 발효가 진행될수록 휘발성 알코올 함량도 증가하는 것으로 나타났다. 알코올성분 함량에 있어선 모든 처리구에서 methanol 다음으로 isoamyl alcohol 함량이 많았으며 1-propanol이 가장 적은 양을 나타내었다.

요 약

산 함량이 많은 원료로 포도주를 제조할 경우 감산의 한 방법으로 이용하는 CM처리에 있어, CM처리 온도가 포도주의 감산정도와 품질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실험을 수행하였다. 총산 함량에 있어 CM처리 온도가 높을수록 발효 5일째 총산함량은 큰 폭으로 감소하였으나 발효 9일째는 비슷한 것으로 나타났다. CM처리 5일째 포도의 유기산 함량은 CM-35℃에서 사과산 함량이 가장 많이 감소하는 것으로 나타났고, 반면 젖산 함량은 가장 높게 나타났다. CM처리 온도가 높을수록 적색도와 총안토시아닌, 탄닌 함량 등이 증가하는 것으로 나타났다.

총폴리페놀 함량 및 항산화력 또한 CM-35℃에서 가장 높게 나타났다. 휘발성분은 모든 처리에서 isoamyl alcohol 함량이 많았으며 1-propanol이 가장 적은 양을 나타내었다. 이상의 결과에서 CM처리는 포도의 유기산중에 사과산을 감소시킨다는 사실을 밝혀냈으며, 산함량이 많은 원료로

Table 5. Alcohols of Campbell Early grape must fermented in different carbonic maceration temperature

Treatments	Sampling day after treatment	Methanol (ppm, v/v)	1-Propanol (ppm, v/v)	Isobutanol (ppm, v/v)	Isoamylalcohol (ppm, v/v)
Intact grape	0	189±28[1)]	-	-	-
Control	2	223±35	27±4	99±9	173±16
	5	370±113	30±8	111±32	296±77
CM-20℃	5	493±64	-	12±3	41±7
	9	503±39	5±0.7	42±4	156±13
CM-25℃	5	421±5	-	12±1	47±3
	9	448±61	13±4	55±8	198±23
CM-30℃	5	305±164	-	17±1	74±5
	9	482±73	42±6	75±11	249±47
CM-35℃	5	418±131	3±0.3	33±5	121±19
	9	537±80	60±13	95±10	308±42

[1)]Mean±Standard Deviation(n=3)
Abbreviations are the same as in Table 1.

CM처리를 할 경우 20℃보다 35℃에서 처리하는 것이 감산을 시키는데 효과적이었다.

참고문헌

1. Flanzy C, Flanzy M, Benard P. (1987) La vinification par la maceration carbonique. Institute National de la Recherche Agronomique, Paris, France, p.19-35
2. Lee JK, Kim JS. (2006) Study on the deacidification of wine made from campbell early. Korean J. Food Sci. Technol., 38, 408-413
3. Park WM, Park HG, Rhee SJ, Kang KI, Lee CH, Yoon KE. (2004) Properties of wine from domestic grape, *vitis labrusca* cultivar. Campbellp's Early: Fermented by carbonic maceration vinification process. Korean J. Food Sci. Technol., 36, 773-778
4. Chang EH, Jeong ST, Roh JH, Yun HK, Park, KS, Choi JU. (2008) Effect on wine quality of pre-treatment of grapes prior to alcohol fermentation. Korean J. Food Preserv., 15, 824-831
5. Koh KH, Chang WY. (1998) Changes of chemical components during seibel white grape must fermentation by different yeast strains. Korean J. Food Sci. Technol., 30, 487-493
6. Mattic LR, Plane RA, Weir LD. (1980) Lowering wine acidity with carbonate. Am. J. Enol. Vitic., 31, 350-357
7. Steele JT, Kunkee RE. (1978) Deacidification of musts from the western united states by the calcium double salt precipitation process. Am. J. Enol. Vitic., 29, 153-160
8. Castino M. (1974) Deacidification of wine with strong anion exchange resins in carbonate form. Vini. Ital., 16, 305-401
9. Webb M. (1974) In chemistry of winemaking, American Chemical Society, Washington D.C., USA, p.107
10. Hariantono J, Yokota A, Takao S, Tomita F. (1991) Ethanol production from raw starch by simultaneous fermentation using schizosaccharomyces pombe and a raw starch saccharifying enzyme from *Corticium rolfsii*. J. Ferment. Bioeng., 71, 367-371
11. Yu TS. (1978) Studies on the malic acid degradation in wine by yeast, I. Isolation and identification of yeast strain. Korean J. Appl. Microbiol. Bioeng., 6, 23-26
12. Chung KT, Yu TS, Kim JK, Kim CS. (1982) Studies on malo-alcohol fermentation in brewing of apple wine, I. Zymological properties of the malo-alcoholic yeast. Korean J. Food Sci. Technol., 14, 236-243
13. Lee SO, Pack MY. (1980) Malo-lactic bacteria in korean winery environment and their potential use in wine making. Korean J. Appl. Microbiol. Bioeng., 8, 193-198
14. Kim SH. (2008) Optimal condition for deacidification fermentation of wild grape wine by mixed culture. J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem., 51, 17-23
15. Kim SK. (1996) Deacidification of new wild grape wine. Korean J. Food Nutr., 9, 265-270
16. van den Berg R, Haenen GRMM, van den Berg H, Bast A. (1999) Applicability of an improved trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) assay for evaluation of antioxidant capacity measurements of mixtures. Food Chem., 66, 511-517
17. Han NS. (2006) Development and selection of yeast starter for the production of Korea-style wine. 2006 Grape Research Agency Report, Daejeon, Korea, p.259-273
18. Sun B, Spranger I, Roque-do-Vale F, Leandro C, Belchior P. (2001) Effect of different winemaking technologies on phenolic composition in tinta miuda red wines. J. Agric. Food Chem., 49, 5809-5816
19. Robin JP, Romieu CG, Sauvage FX (1989) Anaerobic metabolism of organic and amino acids in grape. Ⅰ. A device for measuring the decarboxylating and ethanol-releasing kinetics from a single 14C-labeled berry. Am. J. Enol. Vitic., 40, 161-169
20. Yang DY, Kakuda Y, Ronald ES. (2006) Higher alcohols, diacetyl, acetoin and 2,3-butanediol biosynthesis in grapes undergoing carbonic maceration. Food Res. Int., 39, 112-116
21. Yair M. (1997) Concepts in wine chemistry. The wine appreciation guild Ltd., San Francisco, USA, P.15-19
22. Bruemmer JH, Roe BW. (1970) Biochemical changes in grapefruit during anaerobic metabolism. Florida State Horticultural Society, 83, 290-294
23. Flanzy C, Flanzy M, Benard P. (1987) La vinification par la maceration carbonique. Institute National de la Recherche Agronomique, Paris, France, p.19-35
24. Spranger MI, Climaco MC, Sun B, Eiriz N, Fortunato C, Nunes A, Leandro MC, Avelar ML, Belchior AP. (2004) Differentiation of red winemaking technologies by phenolic and volatile composition. Analytica Chimica Acta, 513, 151-161
25. Bourzeix M, Weyland D, Heredia N. (1986) A study of the catechins and procyanidins of grape clusters, wine and other by-products of the vine. Bulletin de L'O.I.V., 59, 1171-1254
26. Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M,

Rice-Evans C. (1999) Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radic. Biol. Med., 26, 1231-1237
27. Ayrapaa T. (1968) Formation of higher alcohols by various yeasts. J. Inst. Brew., 74, 169-178
28. Rankine BC. (1967) Formation of higher alcohols by wine yeasts and relationship to taste thresholds. J. Sci. Food Agric., 18, 583-589
29. Camara JS, Alves MA, Marques JC. (2006) Changes in volatile composition of madeira wines during their oxidative ageing. Analytica Chimica Acta, 563, 188-197

(접수 2010년 6월 1일, 수정 2010년 11월 10일, 채택 2010년 11월 12일)