J Korean Soc Food Sci Nutr
38(5), 580~586(2009)

한국식품영양과학회지
DOI: 10.3746/jkfn.2009.38.5.580

씨앗의 혼입이 Black Raspberry 발효주의 화학적 특성에 미치는 영향

이보경[1] · 신혜현[1] · 정지현[1] · 황금택[1†] · 김태영[2]

[1]서울대학교 식품영양학과 · 생활과학연구소
[2]농촌진흥청 농업과학기술원 농촌자원개발연구소

Effect of Blending Seeds on Chemical Characteristics of Black Raspberry Wine Fermentation

Bo-Kyung Lee[1], Hye-Hyun Shin[1], Ji-Hyun Jung[1], Keum Taek Hwang[1†], and Tae-Young Kim[2]

[1]Dept. of Food and Nutrition and Research Institute of Human Ecology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
[2]Rural Resource Development Institute, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Gyeonggi 441-853, Korea

Abstract

Black raspberry was fermented with or without seeds. Chemical characteristics were analyzed during wine fermentation. pH of black raspberry wine decreased in the early stage of the fermentation and thereafter increased. Total acidity increased until the 4th day of fermentation with little change afterwards. Both pH and acidity were not affected by the blending of the seeds. Sugar concentration decreased and alcohol concentration increased during the fermentation, and they were not influenced by the blending of the seeds. L^*, a^*, and b^* values of black raspberry wines tended to increase until the 12th day of the fermentation and decreased or little changed thereafter. L^*, a^*, and b^* values of black raspberry wines made from the fruits with seeds (BRSW) were lower than those of black raspberry wines without seeds (BRW) with no significance. Monomeric anthocyanin (MA) and polyphenol contents (PC) decreased during fermentation. MA was not significantly influenced by the blending of the seeds. PC in BRSW were higher than those in BRW with no significance. Alcohols were the major volatile components, and there were no differences between alcohol compositions in the two wines. There were also no differences in color, flavor, taste and overall acceptability in sensory characteristics. Similarity in the chemical characteristics between the BRSW and BRW suggests that development of black raspberry wine with seeds blended is possible.

Key words: black raspberry, wine, seed, chemical characteristics

서 론

Black raspberry(*Rubus occidentalis*)는 낙엽성 관목으로 북미가 원산지인 나무딸기류 중 하나이다. 나무딸기류는 장미과(Rosaceae)에 속하며, raspberry, boysenberry, blackberry 등이 있다. 나무딸기류의 과일에는 anthocyanin 등의 polyphenol 화합물이 함유되어 있어 항산화능을 가지며(1), 잎과 줄기에는 triterpene류가 존재하여 약리 효과를 가지는 것으로 알려져 있다(2-4). 우리나라에서 생산되는 나무딸기류는 대부분 black raspberry로서, 나무딸기류 중에서도 색이 진하여 anthocyanin 함량이 매우 높은 것으로 알려져 있기 때문에(5,6), 이를 이용한 가공식품들이 개발되고 있으며, 그 중 대표적인 것이 black raspberry 과일주이다.

과일주는 과일을 원료로 하여 만든 술을 통칭하는 것으로 과일즙을 발효시켜서 만드는 발효주와 과일 고유의 색, 향, 맛 등을 주정으로 추출하여 만든 침출주가 있다. 과일주는 생과와 비교할 때, 발효과정 중에 변화에 의하여 생과와는 다른 화학적 조성을 가질 것으로 판단된다. 최근 과일주의 약리기능이 점차 과학적으로 입증되고 있는데, 포도주 속에 존재하는 polyphenol이 강력한 항산화작용에 의해 심장질환 등과 같은 각종 만성질환에 대해 예방효과를 갖는다는 연구가 그 대부분을 차지하고 있으며(7-9), 각종 포도를 발효시켜 제조한 발효주의 성분에 대한 연구가 조금씩 진행되고 있다. 우리나라에서 생산되고 있는 과일주 중 black raspberry 과일주는 독특한 향취미가 있는 술로서, 그 효능 및 기호성 때문에 선호도가 좋은 과일주 중 하나이다.

씨앗은 나무딸기 과일 중 26~62%(w/w, dry basis)를 차지하고 있다(10). 이 씨앗은 지방이 13~28%를 차지하고 있

†Corresponding author. E-mail: keum@snu.ac.kr
Phone: 82-2-880-2531, Fax: 82-2-884-0305

으며, linoleic acid와 linolenic acid가 각각 53%와 32~33% 차지하여 불포화지방산이 90% 이상인 것으로 나타났다(10). 또한 씨앗 중에 지방 이외의 물질들 중 생리활성이 기대되는 물질이 함유되어 있을 것으로 보인다. Luther 등(11)은 black raspberry 씨앗 가루의 추출물이 지질 산화를 억제하고 미생물의 생육을 막아 천연 식품 보존제로서의 가능성을 가질 수 있다는 것을 제시하였다. 또한 Juranic 등(12)은 서로 다른 5종의 raspberry들의 씨앗 추출물이 인간의 대장암 세포에 대해 항 증식력을 가지며, 이는 씨앗 추출물에 함유되어 있는 ellagic acid와 관련이 있다고 발표하였다. 따라서 씨앗에 함유되어 있는 이와 같은 생리활성물질이 과일주에 전이될 수 있도록 씨앗을 갈아 넣고 발효시켜, 씨앗 성분을 포함한 과일주 개발의 가능성을 검토해볼 필요가 있다고 판단되어, 본 연구에서는 black raspberry의 씨앗을 즙에 포함한 발효주를 제조하고, 즙만을 발효하는 일반적인 경우와 비교하여 화학적 특성을 분석, 조사하였다.

재료 및 방법

실험 재료

실험에 사용한 black raspberry는 전라북도 고창군에서 2008년 5~6월에 수확한 것을 구입하여 -20°C에서 냉동 보관하였고, 발효주 제조 시에는 실온에서 해동하여 사용하였다.

Black raspberry 발효주 제조

Black raspberry 과일을 두 군으로 나누어, 한 군은 손으로 으깨고, 다른 한 군은 녹즙기(Angelia, Angel Juicer Co., Ltd., Busan, Korea)를 이용하여 씨앗이 으깨지도록 갈은 후, 두 군 모두에 potassium metabisulfite(Junsei Chemical Co., Ltd., Kanto, Japan) 150 mg/kg를 첨가하고 60°C에서 30분간 가열하였다. 실온에서 냉각시킨 후, 효모(Fermivin, *Saccharomyces cerevisiae*, Gist-Brocades, Seclin Cedex, France)를 첨가(2 g/kg)하고, 25°C에서 발효를 시작하였다. 24시간 후 초기 당도가 24%가 되도록 설탕을 첨가하고, 18°C에서 발효시켰으며, 8일째 압착하고, 21일째 발효를 완료하여 4°C에 보관하였다.

pH 및 산도 측정

pH는 pH meter(pH/mV/TEMP Meter P25, Istek Inc., Seoul, Korea)로 측정하였다. 산도는 원시료를 10 mL 취하여, pH 7이 될 때까지 0.1 N NaOH로 적정하고, 그 적정량을 이용하여 citric acid(%)로 나타내었다.

Citric acid (%)=(V×N×F×D×64×100)/ (1000×v)

V: NaOH 용액 적정량

N: NaOH 용액 농도(N)

F: NaOH 용액 Factor

D: 시료 희석 배수

v: 시료 사용량(mL)

알코올 함량 측정

시료 100 mL를 환류냉각장치로 증류하여 약 90 mL 정도 받은 후 증류수로 100 mL까지 채우고 15°C에서 주정계(Deakwang Inc., Seoul, Korea)로 측정하였다.

당도 및 당 함량 측정

과일 중의 당도는 당도계(Master-M, ATAGO Co., Ltd., Itabashi-Ku, Tokyo, Japan)로 측정하여 °Brix로 나타내었으며, 발효 시작 후 당 함량은 Somogyi 변법(13)으로 정량하였다. 정량을 위한 시약 용액을 다음과 같이 제조하였다. 용액 A: $KNaC_4H_4O_6 4H_2O$(Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Pyeongtaek, Korea) 90 g과 $Na_3PO_4 12H_2O$(Samchun Pure Chemical Co.) 225 g을 1 L volume flask에 넣고 3차 증류수를 500 mL까지 채워 녹였다(a). $CuSO_4 5H_2O$(Samchun Pure Chemical Co.) 30 g을 3차 증류수 100 mL에 녹였다(b). KIO_3(Samchun Pure Chemical Co.) 3.5 g을 3차 증류수 100 mL에 녹였다(c). (b)와 (c)를 (a)에 합하여 증류수로 1 L를 만들었다. 용액 B: $K_2C_2O4H_2O$(Samchun Pure Chemical Co.) 90 g과 KI(Samchun Pure Chemical Co.) 40 g을 3차 증류수에 녹여 1 L를 만들었다. 용액 C: H_2SO_4(95~98%, Samchun Pure Chemical Co.) 55 mL를 3차 증류수로 희석하여 1 L를 만들었다. 용액 D(0.05 N $Na_2S_2O_3$ 용액): 0.1 N $Na_2S_2O_3$ 용액(Samchun Pure Chemical Co.)을 2배 희석하였다.

발효주 10 mL에 35% HCl(Samchun Pure Chemical Co.) 5 mL를 가한 후 70°C에서 5분간 가열하여 비환원당을 환원당으로 가수분해하였다. 가열이 끝나면 급냉하고 pH 7이 될 때까지 5 N NaOH(Samchun Pure Chemical Co.)를 가하여 중화한 후 3차 증류수를 가하여 100 mL로 만들었다. 가수분해를 완료한 시료와 대조액인 3차 증류수 10 mL에 용액 A와 증류수 10 mL씩을 첨가한 후, 정확히 3분 동안 끓이고 찬물에서 냉각시켰다. 각 시료에 용액 B와 용액 C를 10 mL씩 가하고, 대조액과 시료를 하늘색으로 변할 때까지 용액 D로 적정한 후, 다음 식에 의해 당 함량을 산출하였다.

당함량(%)=(대조액에 사용한 0.05 N $Na_2S_2O_3$ 용액 적정량 −시료에 사용한 0.05 N $Na_2S_2O_3$ 용액 적정량)×1.449×0.05 N $Na_2S_2O_3$ 용액의 factor/10

색도 측정

원심분리한 시료의 색도는 색차계(CM-3500d, Minolta Co., Ltd., Osaka, Japan)를 사용하여 CIE 색도 L^*(lightness), a^*(redness), b^*(yellowness)를 측정하였고, 광원은 Illuminant D65-10°을 사용하였다.

Monomeric anthocyanin 함량 측정

Monomeric anthocyanin 함량은 pH differential method를 사용하여 측정하였다(14). 이 방법은 anthocyanin은 pH의 변화에 따라 가역적으로 구조적 변형을 일으켜 유색의

oxonium 형태는 pH 1.0에서, 무색의 hemiketal 형태는 pH 4.5에서 우세하다는 특성에 기초한 것이다. 0.025 M potassium chloride(Oriental Chemical Ind. Co., Ltd., Seoul, Korea) buffer로 시료를 희석하여 흡광도 값이 0.7~1.0이 나오도록 희석배수를 정하고, 그 희석배수로 시료를 0.025 M potassium chloride(Oriental Chemical Ind. Co.) buffer(pH 1.0)와 0.4 M sodium acetate(Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Seoul, Korea) buffer(pH 4.5)로 각각 희석하였다. 15분 동안 평형화시킨 후, spectrophotometer (Beckman DU® 530; Beckman Coulter, Fullerton, CA, USA)를 사용하여 최대흡수파장(515 nm)과 700 nm에서 흡광도를 측정한 후, 다음 식에 의하여 monomeric anthocyanin 함량을 산출하였다.

$$\text{Monomeric anthocyanin (mg/L)} = \frac{(A \times MW \times DF \times 1000)}{(\epsilon \times 1)}$$

$A = (A_{\lambda\ vis\text{-}max} - A_{700\ nm})_{pH\ 1.0} - (A_{\lambda\ vis\text{-}max} - A_{700\ nm})_{pH\ 4.5}$

$A_{\lambda\ vis\text{-}max}$: 최대흡수파장에서의 흡광도

$A_{700\ nm}$: 700 nm에서의 흡광도

MW: cyanidin-3-glucoside의 분자량=449.2

DF: 희석배수

ε: 몰흡광계수=26,900

Polyphenol 함량 측정

Black raspberry 침출액의 polyphenol 함량은 Folin-Ciocalteu 방법(15)에 따라 측정하였다. 시료 20 μL에 증류수 1.58 mL와 2 N Folin-Ciocaltue reagent(Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA)를 첨가하였다. 3분 후 20% Na_2CO_3 용액 300 μL를 가하여 40°C에서 30분간 방치한 후, spectrophotometer(Beckman DU® 530)를 사용하여 765 nm에서 흡광도를 측정하였다. Gallic acid(Sigma Chemical Co.)에 의한 표준곡선($y=0.0009x-0.0288$, $R^2=0.9952$)을 이용하여 polyphenol 함량을 산출하였다.

휘발성 성분 분석

Black raspberry 발효주를 환류냉각장치로 증류하여 얻은 증류액의 휘발성 성분을 분석하였다. GC는 FID가 부착된 Clarus 600(Perkin Elmer, Fremont, CA, USA)을 사용하였고, column은 DB-WAX(30 m×0.53 mm×1 μm; Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA)를 사용하였다. Detecter의 온도는 250°C, injector의 온도는 200°C로 하였으며, split ratio는 20:1로 하였다. Carrier gas인 He의 유량은 4 mL/min로 하였으며, oven 온도는 45°C에서 2분간 유지한 후, 230°C로 올려 4.5분간 유지하여 총 25분간 분석하였다.

관능평가

Black raspberry 과일을 이용하여 제조한 씨앗을 포함한 발효주와 과즙액만을 이용한 발효주를 관능평가 하였다. 식품영양학과 대학원생 20명을 대상으로, 색, 향, 맛의 강도와 기호도를 포함하여 종합적인 기호도에 대해 9점 척도법(1점: 매우 싫다, 5점: 싫지도 좋지도 않다. 9점: 매우 좋다)으로 실시하였다. 관능평가를 실시하기 전에 기준물질로 black raspberry 과일즙, 주정, 오렌지주스를 제시하였고, 시료 하나에 대한 평가가 끝나면 물로 입을 헹구고 빵 한 두 조각을 씹은 후 다음 시료를 평가하도록 하였다.

통계 분석

본 실험에서는 발효주를 3회 반복 제조하여 분석하였으며, 실험결과는 SPSS program (SPSS version 12.0)을 이용하여, 평균과 표준오차(mean±SE)를 구하였고, two-sample t-test로 $p<0.05$ 수준에서 실험군 간의 유의성을 검증하였다.

결과 및 고찰

pH 및 산도

Black raspberry 발효주의 발효과정 중 pH와 산도 변화는 Fig. 1, 2에 제시하였다. Black raspberry 과일의 pH는 3.47

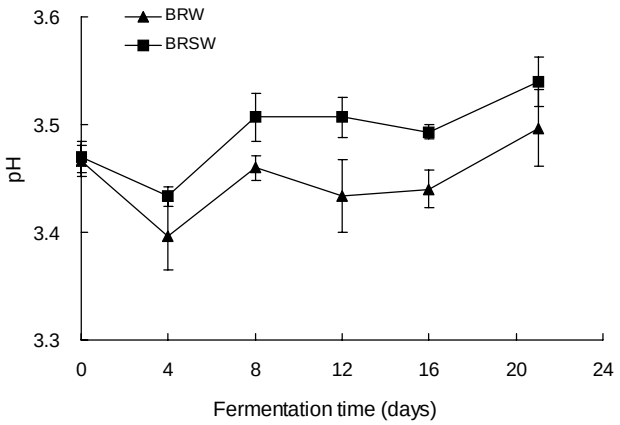

Fig. 1. pH of black raspberry wines during fermentation. BRW, black raspberry wine without grinding; BRSW, black raspberry wine with seeds blended. Bars represent standard errors (n=3).

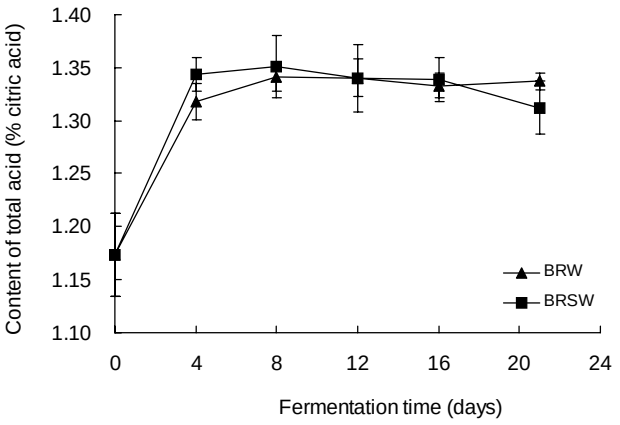

Fig. 2. Total acidity of black raspberry wines during fermentation. Abbreviations are the same as in Fig. 1. Bars represent standard errors (n=3).

이었는데, 발효 시작 후 4일째에 씨앗을 포함한 발효주는 3.43, 과즙액만을 이용한 발효주는 3.40으로 감소하였다가 이후에는 완만하게 증가하는 경향을 보여 발효를 끝낸 21일째에는 씨앗을 포함한 발효주와 과즙액만을 이용한 발효주의 pH가 각각 3.54와 3.50이었다. 이는 pH 3.75인 복분자가 발효 5일 경에 산이 급격히 생성되어 pH가 최저치를 보이다가 20일까지 완만하게 상승한 Kang(16)의 복분자를 이용한 발효주의 연구 결과와 유사하였다. 본 연구에서도 발효가 활발한 초기에 산의 생성으로 pH가 감소하였으나, 발효 속도가 감소하고 알코올 함량이 증가하여 희석되는 등의 원인으로 pH가 조금씩 상승하는 것으로 판단하였다.

Black raspberry 발효주의 산도는 발효 초기인 8일째까지 증가하였다가 완료 시까지 감소하는 경향을 나타냈다. 즉 1.17%(citric acid)이었던 black raspberry 과일의 산도가 발효 시작 4일째에 씨앗을 포함한 발효주는 1.34%, 과즙액만을 이용한 발효주는 1.32%로 증가하였고, 두 발효주 모두 8일째까지 완만하게 증가하였으며, 그 이후에는 조금씩 감소하였다. pH와 산도 모두 씨앗을 포함한 것과 과즙액만을 이용한 것의 차이는 없었다($p>0.05$). Choi 등(17)은 나무딸기류의 하나인 복분자의 발효과정 중 유기산의 변화를 분석한 결과, citric acid와 malic acid가 다른 성분에 비하여 크게 감소하였으며, 복분자주 발효 중 적정산도가 발효액 중의 citric acid 함량변화와 유사한 경향을 보였다고 보고하였다.

알코올 함량 및 당 함량

Black raspberry 발효주의 당 함량 및 알코올 함량은 Fig. 3에 나타냈다. 발효 시작 전에 당 함량이 24%였던 black raspberry 발효액이 발효가 시작된 후 4일째에 씨앗을 포함한 발효주와 과즙액만을 이용한 발효주가 각각 1.4%와 1.7%로 급격하게 감소하였고, 그 이후에는 완만하게 감소하거나 뚜렷한 변화가 없었다. 또한 발효주의 알코올 함량은 발효 4일째에 씨앗을 포함한 것과 과즙액만을 이용한 것이 각각 12.2%와 11.2%였으며, 8일째에 13.6%와 13.7%, 12일째에

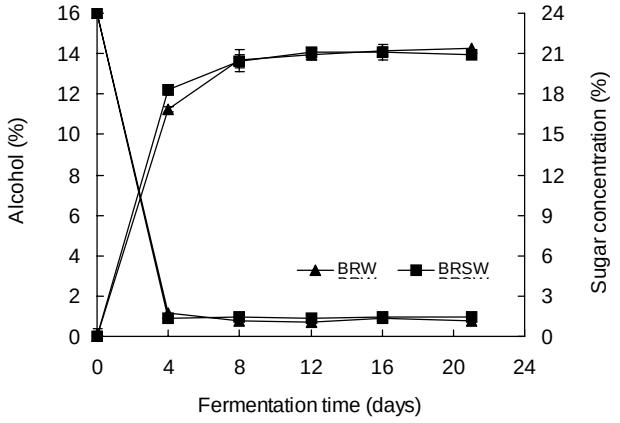

Fig. 3. Alcohol and sugar concentrations in black raspberry wines during fermentation. Abbreviations are the same as in Fig. 1. Bars represent standard errors (n=3).

14.1%와 14.0%까지 상승한 후 발효 완료 시점인 21일째까지 변화가 없었다. Black raspberry 발효주의 발효과정 중 당과 알코올 함량의 변화로 보아 발효주를 제조하고 4일째까지 발효가 활발히 진행되었고, 21일째까지 발효시켰으나 12일째에는 모든 발효과정이 완료된 것으로 판단하였다. 또한 씨앗을 포함한 발효주와 과즙액만을 이용한 발효주 모두 당 함량과 알코올 함량 변화에 비슷한 경향을 보여 차이가 없었다($p>0.05$). Kang(16)의 연구에서는 복분자주 발효 시 발효 초기 6일경까지 당이 소비되면서 급격하게 감소하고 알코올 함량은 증가하여, 전 발효기간인 20일 경에는 총 당 함량이 4.8%이고, 알코올 함량이 12.3%가 되어 본 연구결과와 유사하였다.

색도

색차계를 이용하여 측정한 black raspberry 과일주의 CIE 색도 값은 Fig. 4에 나타냈다. 발효가 시작되어 12일째까지는 씨앗을 포함한 발효주는 L^* 값이 0.3, 과즙액만을 이용한 발효주는 0.4로 증가하였다가 이후에 조금씩 감소하거나 변화가 없어, 발효 완료 시점인 21일째는 씨앗을 포함한 발효주와 과즙액만을 이용한 발효주의 L^* 값이 모두 0.3이었다. 발효 시작 전의 black raspberry 과일의 a^* 값과 b^* 값은 각각 1.4와 0.3이었으며, L^* 값과 마찬가지로 발효 12일째까지는 증가하는 경향을 보였다가 이후에는 감소하거나 변화가 없었다. 발효주의 a^* 값은 0.7~2.0, b^* 값은 0.2~0.4로 낮은 값을 보였는데, 이는 발효주가 진하고 어두운 보라색을 가지기 때문으로 판단된다. 한국산 적포도주의 색도 변화에 관한 Lee 등(18)의 연구에서는 포도주의 발효과정 중 L^* 값은 발효 50일까지 감소하여 2.5~7.6의 값을 보이다가 점점 증가하는 경향을 보였는데, 이는 SO_2 첨가와 청징, 여과 등이 원인이라고 보고하였다. 또한 a 값은 발효 28일까지 증가하여 적색에 가까운 색으로 변하였고, 알코올 발효 후 숙성 전까지 감소하였으며, 이러한 a 값의 감소 현상은 착즙에 의한 phenol 함량의 감소, pH의 증가, SO_2의 첨가 등에 의한 것이라고 판단하였다.

씨앗을 포함한 발효주와 과즙액만을 이용한 발효주의 색도를 비교해 보면, 씨앗을 포함한 발효주의 L^*, a^*, b^* 값이 과즙액만을 이용한 발효주의 값에 비해 조금씩 낮았으나, 유의적이진 않았다($p>0.05$). 이것은 씨앗에서 침출된 성분들이 발효주의 색에 큰 영향을 주지 않는다는 점을 시사한다.

Monomeric anthocyanin 함량

Black raspberry 발효주의 monomeric anthocyanin 함량은 Fig. 5와 같다. 발효 초기인 4일째에 monomeric anthocyanin 함량은 씨앗을 포함한 발효주가 2469 mg/L, 과즙액만을 이용한 발효주가 2587 mg/L였고, 발효가 진행될수록 점점 감소하여, 21일째에는 씨앗을 포함한 것이 2214 mg/L, 그렇지 않은 것이 2131 mg/L였으며, 씨앗을 포함한 발효주와 과즙액만을 이용한 발효주 간에는 차이가 없었다($p>$

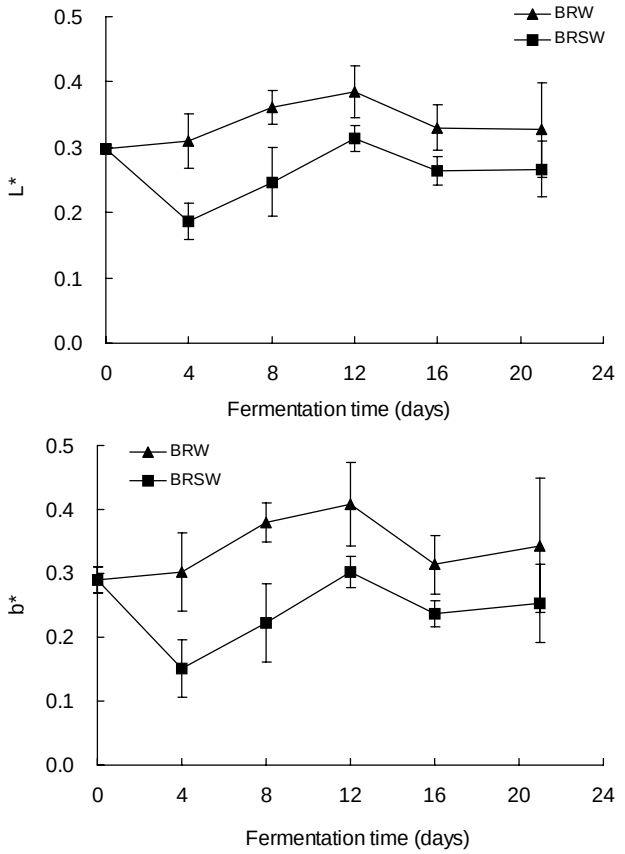

Fig. 4. L*, a*, and b* values of black raspberry wines during fermentation. Abbreviations are the same as in Fig. 1. Bars represent standard errors (n=3).

0.05). Cabernet Franc, Merlot, Pinot Noir 등 세 가지 포도주의 anthocyanin과 phenol 화합물을 분석한 Mazza 등(19)의 연구에서는 anthocyanin이 알코올 발효 초기에 증가하다가 2~3일째에 최대값에 이르고 이후에는 천천히 감소하여 저장기간 중에 계속 감소하였으며, anthocyanin이 감소하는 이유는 polymerization 반응 때문이라고 보고하였다. Shoji 등(20)은 gel permeation chromatography를 이용하여 rosé cider와 red wine의 anthocyanin 색소를 분리한 후 분석한 결과, rosé cider의 발효와 숙성 중에 monomeric anthocyanin이 감소하였음을 보고하였다.

Polyphenol 함량

Black raspberry 발효주의 발효과정 중 polyphenol 함량 변화는 Fig. 6에 나타냈다. 발효 4일째의 polyphenol 함량은 씨앗을 포함한 발효주가 6624 mg gallic acid equivalent (GAE)/L, 과즙액만을 이용한 발효주가 5926 mg GAE/L였으며, 발효 과정 중에 서서히 감소하여, 발효 21일째는 씨앗을 포함한 것이 5954 mg GAE/L, 과즙액만을 이용한 것이

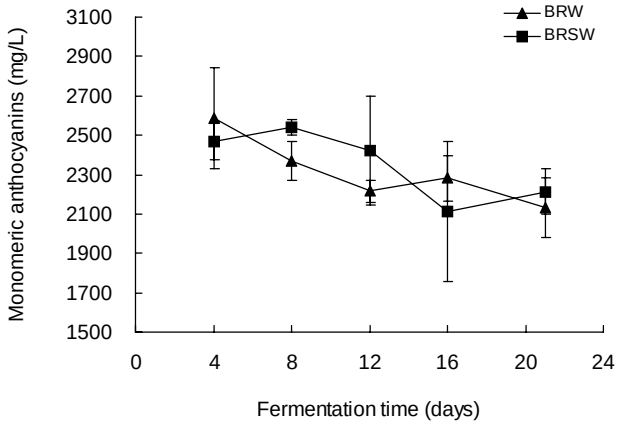

Fig. 5. Monomeric anthocyanin contents in black raspberry wines during fermentation. Abbreviations are the same as in Fig. 1. Bars represent standard errors (n=3).

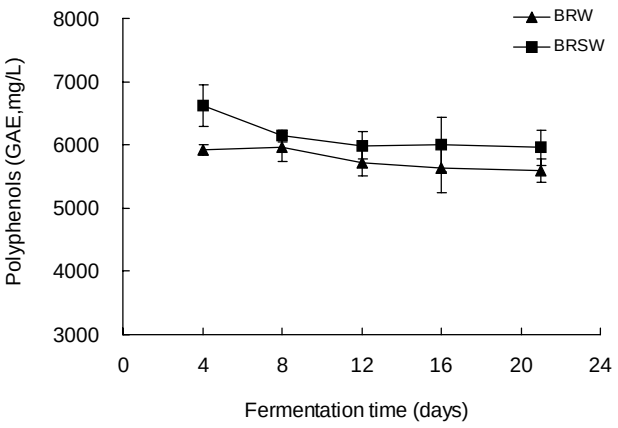

Fig. 6. Polyphenol contents in black raspberry wines during fermentation. GAE: gallic acid equivalent. Abbreviations are the same as in Fig. 1. Bars represent standard errors (n=3).

5592 mg GAE/L였다. 즉, 씨앗을 포함한 발효주의 polyphenol 함량이 과즙액만을 이용한 것보다 유의적이진 않지만($p>0.05$), 높은 값을 나타내어 씨앗에 polyphenol 화합물이 약간의 영향을 미칠 수 있음을 암시하였다. Black raspberry를 비롯한 여러 과일들의 씨앗 분말을 분석한 Parry 등(21)의 연구에서는 씨앗 분말의 total phenolic content가 14.5~186.3 mg GAE/g이었으며, 높은 radical scavenging capacity와 결장암 세포에 대한 항증식력을 보여, 씨앗 가루의 인간 건강을 위한 천연 항산화제로서의 가능성을 보고하였다. Bushman 등(22)의 연구에서 *Rubus* 속인 다양한 caneberry의 씨앗을 분석한 결과, 씨앗 중에 total phenolic 함량이 44.6~58.1 mg GAE/g이었으며, polyphenol 화합물에 속하는 ellagic acid가 6.7~32.3 mg/g이었다고 보고하였다. 본 실험에서 씨앗을 포함한 발효주의 polyphenol 함량이 유의적으로 높게 나타나지 않은 것($p>0.05$)은 8일째에 압착을 하였으므로 씨앗의 polyphenol 성분들이 침출하기에 기간이 짧았거나, 씨앗에 함유된 polyphenol 성분이 발효주에 영향을 미치기에 충분하지 않은 것으로 판단된다.

휘발성 성분

발효를 마친 black raspberry 발효주의 휘발성 성분을 GC를 이용하여 분석한 결과를 Table 1에 나타냈다. 휘발성 성분들로는 alcohol류로 methanol, n-propanol, iso-butanol n-butanol, iso-amyl alcohol, n-amyl alcohol, 2-phenyl ethanol 등 ester류로 methyl acetate, ethyl acetate, iso-amyl acetate, ethyl heptanoate, ethyl lactate, ethyl caprylate, ethyl pelagonate, ethyl caprate, diethyl succinate, ethyl laurate, ethyl palmitate 등, carbonyl류로 acetaldehyde와 furfural 등이 검출되었으며, 씨앗을 포함한 발효주와 과즙액만을 이용한 발효주는 휘발성 성분들의 종류와 양에 있어 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 위의 휘발성 성분 중 methanol과 iso-amyl alcohol이 가장 많은 함량을 보였고, 그 다음으로 iso-butanol이 많은 양 검출되어 black raspberry 발효주의 휘발성 성분에는 알코올이 대부분을 차지하고 있었다. 또한 휘발성 성분의 식품공전 기준은 methanol이 0.5~1.0 mg/mL, acetaldehyde는 0.1~0.7 mg/mL인데(23), 본 연구에서 제조한 두 발효주의 휘발성 성분인 methanol과 acetaldehyde의 함량은 공전 기준을 초과하지 않음을 알 수 있었다.

Table 1. Contents of volatile components in black raspberry wines (μg/mL)

Volatile components	Wines	
	BRW	BRSW
Acetaldehyde	20.4±5.9[1)NS2)]	21.2±6.4
Methyl acetate	1.6±1.4[NS]	1.6±1.4
Ethyl acetate	27.9±4.3[NS]	25.6±3.0
Methanol	323.7±23.5[NS]	371.6±43.1
n-propanol	45.5±6.0[NS]	49.1±3.0
i-butanol	110.1±8.6[NS]	108.5±4.7
i-amylacetate	2.8±0.8[NS]	3.3±0.5
n-butanol	1.4±0.1[NS]	1.4±0.1
i-amyl alcohol	360.4±35.9[NS]	346.0±38.6
n-amyl alcohol	–	0.3±0.3
Ethyl heptanoate	0.3±0.5	–
Ethyl lactate	2.6±0.7[NS]	2.7±0.4
Ethyl caprylate	8.9±0.4[NS]	11.3±0.3
Furfural	2.0±0.1[NS]	1.9±0.2
Ethyl pelagonate	42.4±5.6[NS]	36.0±0.2
Ethyl caprate	10.8±0.8[NS]	12.5±0.9
Diethyl succinate	–	0.5±0.8
Ethyl laurate	2.4±2.4[NS]	2.1±1.8
2-phenyl ethanol	81.5±9.0[NS]	80.8±9.5
Ethyl palmitate	6.1±0.2[NS]	7.0±0.8

Abbreviations are the same as in Fig. 1.
[1)]Values are means±SE (n=3).
[2)]NS: not significant at $p<0.05$.

Table 2. Sensory scores of black raspberry wines

Sensory attributes	Wines	
	BRW	BRSW
Color	4.6±0.5[1)NS2)]	4.8±0.3
Flavor	6.6±0.4[NS]	6.2±0.4
Taste	5.6±0.5[NS]	5.8±0.2
Overall quality	5.8±0.4[NS]	5.8±0.2

Abbreviations are the same as in Fig. 1.
[1)]Values are means±SE (n=20).
[2)]NS: not significant at $p<0.05$.

관능평가

Black raspberry 과일을 이용하여 제조한 씨앗을 포함한 발효주와 과즙액만을 이용한 발효주를 관능평가 한 결과를 Table 2에 나타냈다. 색, 향과 맛에 대한 기호도 모두 발효주간의 차이는 없었으며($p>0.05$), 종합적인 기호도 역시 두 발효주간에 차이가 없었다($p>0.05$). 또한 Table에는 나타내지 않았지만, 두 발효주 모두 black raspberry 과일향이 강하며, 과일맛과 신맛도 강한 편이고, 쓴맛은 약하다는 평가가 나왔다.

결론적으로, 씨앗을 포함한 black raspberry 발효주와 과즙액만을 이용한 발효주를 비교하였을 때, 향미에 영향을 미칠 수 있는 화학적 성분이 차이가 거의 없었고 관능적 특성이 다르지 않으면서, 씨앗을 포함한 발효주에 함유되어 있는 polyphenol의 함량이 과즙만을 사용한 것에 비해 유의적이지는 않지만 다소 높게 나타났다. 따라서 본 실험의 결과와 상기한 바와 같이 *Rubus* 속의 씨앗 자체에 생리활성 물질이 다량 함유되어 있다는 기존의 연구 결과를 고려할 때, 생리활성이 높은 씨앗을 함유한 black raspberry 과일주를 개발할 수 있다고 판단한다.

요 약

Black raspberry의 씨앗을 즙에 포함하여 발효주를 제조한 후 화학적 특성을 분석하여 씨앗을 활용한 새로운 과일주의 개발 가능성을 검토하였다. pH는 발효 초기에 감소하였다가 완료 시점일까지 증가하는 경향을 보였고, 산도는 발효

초기에 증가하여 완료시점까지 변화가 없었으며, pH와 산도 모두 제조법에 따른 차이는 없었다. 발효가 진행될수록 당 함량은 감소하고 알코올 함량은 증가하였으며, 제조법에 따른 차이는 없었다. L^*, a^*, b^* 값은 12일까지 증가하는 경향을 보이다가 이후에는 감소하거나 변화가 없었으며, 씨앗을 포함하여 발효한 것이 낮은 경향을 보였으나 유의적이진 않았다. Monomeric anthocyanin과 polyphenol 함량은 발효가 진행될수록 감소하는 경향을 보였으며, monomeric anthocyanin 함량은 제조법에 따른 차이가 없었고, polyphenol 함량은 유의적이진 않지만 씨앗을 포함하여 발효시킨 것이 높게 나타났다. 휘발성 성분 중에는 알코올 성분들이 대부분을 차지했으며, 제조법에 따른 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 관능평가 결과, 색, 향, 맛에 대한 기호도와 종합적인 기호도 모두 두 발효주 간의 차이는 없었다. 씨앗을 포함한 black raspberry 발효주가 과즙액만을 이용한 발효주에 비하여 polyphenol 함량이 다소 높은 경향과 함께 발효에 따른 화학적 특성이 처리구간에 유사하였다. 따라서 씨앗을 발효 재료로 혼입하여 사용할 때 화학적 특성과 관능적 특성에 크게 영향을 주지 않으면서 씨앗에 함유되어 있는 생리활성물질의 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단한다.

감사의 글

본 연구는 2009년 농촌진흥청 수확후관리 및 가공기술 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Tulio AZ Jr, Reese RN, Wyzgoski FJ, Rinaldi PL, Fu R, Scheerens JC, Miller AR. 2008. Cyanidin 3-rutinoside and cyanidin 3-xylosylrutinoside as primary phenolic antioxidants in black raspberry. *J Agric Food Chem* 56: 1880-1888.
2. Lien TP, Kamperdick C, Van Sung T, Adam G. 1998. Triterpenes from *Rubus cochinchinensis*. *Phytochem* 50: 463-465.
3. Ohtani K, Miyajima C, Takahasi T, Kasai R, Tanaka O, Hahn DR, Naruhashi N. 1990. A dimeric triterpene-glycoside from *Rubus coreanus*. *Phytoche*m 29: 3275-3280.
4. Wang BG, Zhu WM, Li XM, Jia ZJ, Hao XJ. 2000. Rubupungenoside A and B, two novel triterpenoid saponin dimers from the aerial parts of *Rubus pungens*. *J Nat Prod* 63: 851-584.
5. Wada L, Ou B. 2002. Antioxidant activity and phenolic content of Oregon caneberries. *J Agric Food Chem* 50: 3495-3500.
6. Wu X, Beecher GR, Holden JM, Haytowitz DB, Gebhardt SE, Prior RL. 2006. Concentrations of anthocyanins in common foods in the united states and estimation of normal consumption. *J Agric Food Chem* 54: 4069-4075.
7. Dreosti IE. 2000. Antioxidant polyphenols in tea, cocoa, and wine. *Nutr* 16: 692-694.
8. Janaeway CA. 1968. Progress in immunology. Syndromes of diminished resistance to infection. *J Pediatr* 72: 885-903.
9. Tedesco I, Russo M, Russo P, Iacomini G, Russo GL, Carraturo A, Faruolo C, Moio L, Palumbo R. 2000. Antioxidant effect of red wine polyphenols on red blood cells. *J Nutr Biochem* 11: 114-119.
10. Oh HH, Hwang KT, Shin MK, Lee HK, Kim SZ. 2007. Oils in the seeds of cane berries produced in Korea. *J Am Oil Chem Soc* 84: 549-555.
11. Luther M, Parry J, Moore J, Meng J, Zhang Y, Cheng Z, Yu L. 2007. Inhibitory effect of chardonnay and black raspberry seed extracts on lipid oxidation in fish oil and their radical scavenging and antimicrobial properties. *Food Chem* 104: 1065-1073.
12. Juranic Z, Zizak Z, Tasic S, Petrovic S, Nidzovic S, Leposavic A, Stanojkovic T. 2005. Antiproliferative action of water extracts of seeds or pulp of five different raspberry cultivars. *Food Chem* 93: 39-45.
13. Nelson N. 1944. A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of glucose. *J Biol Chem* 153: 375-380.
14. Giusti MM, Wrolstad RE. 2001. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-Visible spectroscopy. In *Current Procotols in Food Analytical Chemistry.* Wrolstad RE, ed. John Wiley & Sons, New York. p F1.2.1-F1.2.13.
15. Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventos RM. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol* 299: 152-178.
16. Kang J. 2006. Changes of antioxidantal components and activity during fermentation of *Rubus coreanus* Miq. and *Morus alba* L. fruits. *MS Thesis*. University of Jeonju, Korea. p 51-56.
17. Choi HS, Kim MK, Park HS, Shin DH. 2005. Changes in physicochemical characteristics of *Bokbunja* (*Rubus coreanus* Miq.) wine during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 37: 574-578.
18. Lee JE, Shin YS, Sim JK, Kim SS, Koh KH. 2002. Study on the color characteristics of Korean red wine. *Korean J Food Sci Technol* 34: 164-169.
19. Mazza G, Fukumoto P, Delaquis P, Girard B, Ewert B. 1999. Anthocyanins, phenolics, and color of Cabernet Franc, Merlot, and Pinot Noir wines from British Columbia. *J Agric Food Chem* 47: 4009-4017.
20. Shoji T, Yanagida A, Kanda T. 1999. Gel permeation chromatography of anthocyanin pigments from rosé cider and red wine. *J Agric Food Chem* 47: 2885-2890.
21. Parry J, Su L, Moore J, Cheng Z, Luther M, Rao JN, Wang JY, Yu LL. 2006. Chemical compositions, antioxidant capacities, and antiproliferative activities of selected fruit seed flours. *J Agric Food Chem* 54: 3773-3778.
22. Bushman BS, Phillips B, Isbell T, Ou B, Crane JM, Knapp SJ. 2004. Chemical composition of caneberry (*Rubus* spp.) seeds and oils and their antioxidant potential. *J Agric Food Chem* 52: 7982-7987.
23. Jung EH, Lee MJ, Kang GJ, Moon HS, Yoo BO, Hwang JG, Jang JS. 1992. Simultaneous analysis of ethanol and harmful components by GC in alcoholic liquors. *Korean J Food Hygiene* 7: 45-48.

(2009년 3월 11일 접수; 2009년 4월 27일 채택)