한국식품과학회지

FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY

@The Korean Society of Food Science and Technology

진공 증류 공정에 의해 제조된 무알코올 레드 와인의 이화학적 및 관능적 특성 분석

김예나^{1,3} · 김성수¹ · 유화희² · 김태완^{2,*}

'한국식품연구원 가공공정연구단, '한국식품연구원 전통식품연구단, '충남대학교 바이오시스템기계공학과

Physicochemical and sensory properties of non-alcoholic red wine produced using vacuum distillation

Ye-Na Kim^{1,3}, Sung-Soo Kim¹, Hwan Hee Yu², and Tae-Wan Kim^{2,*}

Research Group of Food Processing, Korean Food Research Institute

Abstract In this study, the vacuum distillation process for producing non-alcoholic red wine was optimized via response surface methodology. As a result of optimizing the responses (alcohol content, yield) for independent variables (operating time, boiling point, and temperature difference), 1% alcohol content and 81.15% yield were obtained at an operating time of 24.5 min, boiling point of 65°C, and temperature difference of 8°C. To investigate the physicochemical and sensory properties, non-alcoholic wines with different boiling points (bp 25°C, bp 45°C, and bp 65°C) and a blended wine (4.2% of control wine added) were prepared. As the boiling point increased, the alcohol content decreased, and CI (color intensity) and Hue increased. Blended wine exhibited the highest value and bp 65°C showed the lowest value in terms of sensory properties. In conclusion, distillation at a low boiling point and blending control wine could be used to prepare non-alcoholic wine with a high preference.

Keywords: non-alcoholic wine, vacuum distillation, response surface methodology, dealcoholization, sensory properties

서

포도에는 레스베라트롤, 안토시아닌, 카테킨, 퀘르세틴과 같이 심혈관계 질환 예방, 항산화능 등의 효능이 있는 인체에 유익한 페놀화합물이 다량 함유되어 있다(Chang 등, 2013; Gehm 등, 1997; Han 등, 2019; Xia 등, 2010). 이러한 유용성분들은 발효과 정을 통해 함량이 증가되기도 한다(Darias-Martin 등, 2001; Fang 등, 2007; Gaensly 등, 2015). Kim 등(2020)에 따르면, 와인에는 포도주스의 2배 이상에 해당하는 총폴리페놀과 총플라보노이드 가 함유되어 있다고 보고하였다. 이는 와인 제작 공정 중, 발효 와 숙성 과정에서 증가된 것으로 보이며 특히, 과피가 제거되지 않은 레드 와인이 화이트 와인에 비해 높은 함량을 보였다.

이렇듯 와인의 다양한 생리활성 성분들에 의한 항산화, 항염증, 항암 등의 효과가 여러 연구를 통해 보고되고 있다(Artero 등, 2015; Chiva-Blanch 등, 2013; Tsang 등, 2005). 하지만 이러한 유 용성에도 불구하고 과도한 양의 알코올 섭취는 암, 당뇨병, 심혈 관 질환 등의 질병을 유발할 수 있다(Rehm, 2011). 건강에 대한 소비자들의 관심 증대 및 건전한 음주 문화의 확산에 따라 저알 코올 또는 무알코올 음료에 대한 수요가 전 세계적으로 증가하 는 추세이다(Liguori 등, 2018). 무알코올 와인은 임신, 건강, 종교 적 이유 등으로 알코올을 섭취하지 못했던 소비자들에게 적절한 대안이 될 수 있다. 무알코올 와인을 섭취하게 되면 알코올에 의 한 부정적인 영향은 피하면서도 와인의 기능성 성분들을 온전하 게 섭취할 수 있다. Caccetta 등(2001)은 간 손상의 지표가 되는 혈중 감마글루타밀전이효소(gamma-glutamyltransferase, γ-GT)의 농 도가 알코올이 함유된 와인을 섭취했을 때는 증가하였지만, 무알 코올 레드 와인에서는 유의미하게 감소됨을 확인하였다. Wang 등(2005)은 무알코올 와인이 일반 와인과 비슷한 수준으로 죽상 경화성 플라그(atherosclerotic plaques)의 면적을 현저히 감소시켜 죽상동맥경화증(atherosclerosis)의 위험도를 낮출 수 있음을 확인 했다.

와인의 알코올 함량을 조절하는 방법은 와인 제조과정 중 적 용되는 시기에 따라 크게 세 가지로 나뉘는데, 각각 포도 재배 단계에서 포도의 당도를 조절하는 방법(Balda와 Martinez de Toda, 2013), 발효 전(prefermentation)에 포도즙의 당도나 사용되는 효모 를 변경하는 방법(Heymann 등, 2013; Varela 등, 2016), 발효 후 에 와인 속 알코올을 제거하는 방법이다(postfermentation)(Liguori 등, 2018). Postfermentation 방법에는 진공 증류(vacuum distillation) (Aguera 등, 2010; Gomez-Plaza 등, 1999), spinning cone column (SCC) (Belisario-Sanchez 등, 2009), 초임계 추출(solvent supercritical extraction) (Fornari 등, 2009), 역삼투(reverse osmosis) (Schmidtke 등, 2012), 삼투 증류(osmotic distillation) (Diban 등, 2013; Lisanti

Tel: 82-63-219-9368 Fax: 82-50-4273-4372

E-mail address: ktwco@kfri.re.kr

Received June 21, 2021; revised August 13, 2021;

accepted October 1, 2021

²Research Group of Traditional Food, Korea Food Research Institute

³Department of Biosystems Machinery Engineering, College of Agricultural and Life Science, Chungnam National University

^{*}Corresponding author: Tae-Wan Kim, Research Group of Traditional Food, Korea Food Research Institute, Wanju, Jeonbuk 55365, Korea

등, 2013) 방법이 있다. 이 중에서 산업적으로 가장 많이 사용되는 방법은 진공 증류와 SCC이며, 진공 증류는 상대적으로 저렴한 설비와 운영비용으로 인하여 postfermentation 방법 중 가장 경제적이다.

진공 증류 공정에서는 압력, 온도와 같은 물리적 매개변수에 따라 와인의 알코올 농도가 변하게 된다(Taran 등, 2014; Taran 등, 2016). 이 외에도 증류 시간, 회전 속도 등 증류 과정에서 적 용되는 여러 가지 요인들이 복합적으로 작용하기 때문에 와인에 포함되어 있는 알코올 농도의 예측에 한계가 있다. 알코올 농도 뿐만 아니라 수율 또한 무알코올 와인을 제조하는 데 있어 중요 한 변수 중 하나이다. 진공 증류에 의해 용매가 제거되면 성분들 이 농축되면서 안정성이 저하되어 탁해지는 현상이 발생되기도 한다(Stoleicova, 2015). 따라서 알코올만 선별적으로 제거하면서 수율은 보존하기 위해 물리적 매개변수들의 정확한 조절이 필요 하다. 하지만 무알코올 와인 제조를 위하여 특정 알코올 농도와 수율에 도달하기 위한 압력, 온도, 증류 시간의 영향을 복합적으 로 검증하고, 이를 통해 알코올 농도와 수율을 최적화하고 이를 이화학적, 관능학적으로 분석한 선행 연구는 부족한 실정이다. 이 에 본 논문에서는 진공 증류 공정에서 박스-벤켄 계획법(Box-Behnken design)을 바탕으로 증류 시간, 끓는점(압력), 온도차를 독립변수로 설정하여 무알코올 와인의 알코올 농도와 수율을 반 응표면분석법(response surface methodology, RSM)으로 최적화하 였다. 또한, 세 가지 압력 및 온도 조건에서 제조된 무알코올 와 인의 이화학적 및 관능적 특성 분석을 통해 압력에 따른 품질 변 화를 확인하였다.

재료 및 방법

와인 제조방법

와인 제조를 위해서 김제산 캠벨 얼리(Campbell Early)를 세척 한 후 수작업으로 포도알을 분리하여 시료로 사용하였다. 세척된 포도는 실온에 방치하여 표면의 물기를 제거한 후 가정용 대용 량 블렌더(CT641KR, SharkNinja, Needham, MA, USA)로 갈아서 과피와 씨를 포함한 과즙을 만들었다. 과즙의 가용성 고형분 함 량은 12.2°Brix였다. 일반적인 와인 제조 공정상에서 12% 정도의 높은 알코올 함량을 얻기 위해 24°Brix까지 가당을 하지만 본 연 구에서는 무알코올 와인 제조에 활용할 예정이기에 가당을 하지 않았다. 이렇게 하여 얻은 포도즙은 발효조에 옮긴 후 아황산염 (K₂S₂O₅, Potassium metabisulfite)을 100 ppm 처리하여 실온에서 5 시간 정치한 뒤 건조 효모(Saccharomyces cerevisiae Fermivin 7013 strain, Inra, Narbonne, France)를 포도즙의 0.02% (w/w) 접 종했다. 건조 효모는 37-40°C의 멸균 증류수에서 20분간 활성화 시킨 후 접종하였다. 발효는 20°C의 배양기에서 10일 간 진행하 였으며, 초기 원활한 산소 공급과 균일한 발효를 위해 처음 이틀 동안은 하루에 두 번 저어주었고, 3일차부터는 하루에 한 번만 저어주었다. 발효가 완료된 와인은 여과포에 넣고 착즙하였으며, 5,000 rpm에서 10분 간 원심분리한 뒤 여과지(Whatman No.4)로

여과하여 불순물을 제거했다. 그 후 병에 담고 4℃에서 냉장보관 하며 이후 실험에 사용하였다. 제조된 저알코올 와인의 알코올 함량은 5.64%였다.

무알코올 와인 제조를 위한 진공 증류 방법

진공 증류를 위한 장비는 rotary evaporator N-1300, vacuum pump NVP-2100, low temperature circulator CCA-1112A, water bath SB-1300 (EYELA, Tokyo, Japan) 및 vacuum controller (CVC 3000, Vacuubrand, Wertheim, Germany)를 사용하였다. 실험은 1 L의 농축 수기에 와인 200 mL를 넣고 일정한 압력과 항온수조 온도에서 일정 시간만큼 증류한 후, 농축된 와인을 회수하였다. 압력은 vacuum controller로 조절하였으며, 물의 끓는점이약 25, 45, 65°C가 되는 압력인 29, 81, 200 Torr에서 일정하게유지시켰다. 항온 수조 온도는 끓는점과의 차이가 8, 12, 16°C가되는 온도를 유지시켰으며(끓는점이 25°C인 29 Torr에서는 33, 37, 41°C), 물의 양과 농축 수기의 접촉 면적은 모든 실험에서 항상일정하게 하였다. 농축 수기의 회전 속도는 모든 실험에서 50 rpm으로 고정하였으며 증류 시간은 15분, 30분, 45분으로 설정하여 해당 시간이 되면 감압을 풀고 와인을 회수하였다.

알코올 함량 및 수율 측정

알코올 함량은 시료 100 mL를 증류하여 증류액을 70 mL 회수한 후, 증류수로 100 mL까지 정용하여 15°C에서 밀도계(DMA 4500 M, Anton Paar, Graz, Austria)로 측정하여 % (v/v)로 나타내었다. 와인의 수율은 아래의 식으로 계산하였으며, 중량을 측정한 직후에는 4°C에 보관하여 열에 의한 변성을 최소화하였다.

Yield (%)=
$$\frac{W_f}{W_0} \times 100$$

W₀: 증류 시작 전 와인의 중량 (g) W_r: 증류가 종료된 시점의 와인의 중량 (g)

반응표면분석법 설계

제조된 와인의 알코올 증류를 위한 공정에 영향을 줄 수 있는 독립변수로 시간(X_1 , 분, 기기 작동시간), 끓는점(X_2 , °C, 설정된 압력 하의 물의 끓는점), 온도차(X_3 , °C, 항온 수조 설정 온도와 끓는점의 차이)를 설정하였다. 반응표면분석을 위하여 박스-벤켄 계획법을 사용하였으며, 독립변수의 범위는 예비실험 결과를 토대로 시간(X_1)은 15-45분, 끓는점(X_2)은 25-65°C, 온도차(X_3)는 8-16°C로 설정하여 Table 1과 같이 3 수준(-1, 0, 1)으로 부호화한 뒤 4개의 중심점을 포함해 Table 2와 같이 실험을 진행하였다. 증류 와인의 알코올 농도(Y_1) 및 초기 중량 대비 수율(Y_2)을 종속변수로 설정하였으며 실험 결과는 Design-Expert 12 (Stat-Ease, Minneapolis, MN, USA) 소프트웨어를 이용하여 설정된 독립변수가 종속변수에 미치는 영향력, 모델식의 적합성을 평가하였고 반응표면모델을 제작하여 알코올 농도 및 수율을 최적화하였다.

Table 1. Independent variables and their coded and actual values used for optimization of dealcoholization condition of red wine

In doman domt vanishlas	Units	Symbol -	Coded levels		
Independent variables	Offits	Symbol –	-1	0	1
Operating time	min	X_{l}	15	30	45
Boiling point of water	$^{\circ}\mathrm{C}$	\mathbf{X}_{2}	25	45	65
Temperature difference	$^{\circ}\mathrm{C}$	X_3	8	12	16

Table 2. Box-Behnken design for the independent variables and corresponding response values

	Coded	levels of v	ariable	Alcohol content		
Runs -	X_1	X_2	X_3	(%)	Yield (%)	
1	-1	-1	0	1.99	81.76	
2	-1	0	-1	2.40	86.63	
3	-1	1	0	1.30	81.45	
4	-1	0	1	0.97	72.40	
5	1	-1	0	0.06	47.57	
6	1	0	-1	0.16	63.93	
7	1	0	1	0.00	24.63	
8	1	1	0	0.00	48.87	
9	0	0	1	0.01	46.21	
10	0	-1	-1	1.27	77.58	
11	0	-1	1	0.15	49.80	
12	0	1	-1	0.58	77.10	
13	0	1	1	0.05	50.95	
14	0	0	0	0.19	60.98	
15	0	0	0	0.19	59.68	
16	0	0	0	0.17	58.67	
17	0	0	0	0.18	60.07	

 X_1 , operating time; X_2 , boiling point of water; X_3 , temperature difference

와인의 온도 측정

증류 중 끓는점(25, 45, 65°C)과 온도차(4, 8, 12, 16, 20°C)에 따른 실제 와인의 온도를 확인하기 위해, 증류 시간을 30분으로 고정하여 증류를 진행하였다. 와인의 온도는 증류가 끝난 직후 농축 수기에 탐침 온도계(SK-250WPII-N, SATO, Tokyo, Japan)를 넣어 중심 온도를 측정하였다.

분석용 시료 제조

이화학적 및 관능적 특성 분석에는 증류 전 원액(control), 세종류의 복원액(끓는점 25°C (restored), 끓는점 45°C (restored), 끓는점 65°C (restored)) 및 배합 와인(blended wine)을 사용하였다. 복원액은 각 끓는 점에서 증류 후에 제거된 용매의 중량만큼 증류수로 복원한 무알코올 와인이고, 배합 와인은 전체 알코올 함량이 0.5%가 초과하지 않는 기준 하에 끓는점 25°C 복원액에 원액 와인을 4.2% 첨가한 와인이다. 배합의 목적은 진공 증류를 통해 유실된 향기 성분을 보완하고, 복원액만 사용하는 것보다 기호도를 향상시키기 위함이었다. 따라서 복원액 중에 가장 원액와인과 이화학적 특성이 유사하고, 관능적 특성이 우수한 끓는점 25°C 복원액을 사용하였다.

증류 와인의 이화학적 분석

증류 와인의 이화학적 분석은 pH, 총산도, 가용성 고형분 함량 및 색도 분석으로 진행하였다. pH는 pH meter (Orion Star A211, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)를 이용하여 측정하였다. 총산도는 20배로 희석한 와인 20 mL를 0.1 N NaOH로 pH 8.2까지 적정한 다음, tartaric acid의 양으로 환산하였다. 가용성 고형분은 굴절당도계(RX-5000α, ATAGO, Tokyo, Japan)를

사용하여 "Brix로 나타내었다. 증류 와인의 색도 분석은 CI (color intensity)와 Hue를 이용하여 측정하였다. 증류 와인 시료를 10배 희석하여 UV/VIS 분광광도계(V-650, Jasco, Tokyo, Japan)로 420, 520 및 620 nm에서 측정한 흡광도 값을 아래 식에 대입하여 나타내었다(Liguori 등, 2013).

$$CI = A_{420nm} + A_{520nm} + A_{620nm}$$

Hue=
$$\frac{A_{420nm}}{A_{520nm}}$$

관능검사

관능검사는 한국식품연구원의 연구원 20명을 대상으로 실시하였으며, 원액 와인을 제외한 무알코올 와인 시료를 대상으로 진행하였다. 즉, 세 종류의 복원액 및 배합 와인에 대해 9점 기호 척도(1점: 매우 싫다, 5점: 좋지도 싫지도 않다, 9점: 매우 좋다)로 색상, 향, 전체적인 기호도가 평가되었고, 세부 항목으로 단맛의 정도, 신맛의 정도, 떫은맛의 정도를 just-right-scale (1점: 대단히 약하다, 5점: 보통이다, 9점: 대단히 강하다)로 평가하였다. 시료는 상온에서 난수표로 표기되어 플라스틱 컵에 제시되었고, 검사원은 무작위로 제시된 시료에 대해 평가를 진행하였다.

통계분석

증류 조건의 최적화 및 독립변수에 대한 종속변수의 영향을 확인하기 위해 Design-Expert 12를 이용하여 다중회귀분석(multiple regression analysis)과 분산분석(analysis of variance, ANOVA)을 실시하였고, p<0.05 수준에서 2차 다항식 모델의 적합성을 검증하였다. 이화학적 및 관능적 특성 분석에 해당하는 모든 실험은 3회 이상 반복하여 얻은 결과의 평균 및 표준편차로 나타내었으며, 통계처리는 SPSS 23.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 p<0.05 수준에서 one-way ANOVA를 실시한 후 시료군별유의적 차이를 Duncan's multiple range test로 검정하였다.

결과 및 고찰

반응표면모델의 적합성

박스-벤켄 계획법을 이용한 증류 와인의 알코올 함량 및 수율결과는 Table 2와 같고, 이를 통해 유도된 모델의 ANOVA 분석결과는 Table 3과 같다. 반응모델의 적합도를 나타내는 결정계수 (R^2) 값은 알코올 농도와 수율에서 각각 0.9997과 0.9989이었고, p<0.0001 수준에서 유의하여 높은 설명력을 보였다. 적합성 결여 검정(lack of fit)은 p>0.05일 때 변수와 실험 요인의 관계가 적절하게 설명된다고 볼 수 있는데(Priepke 등, 1980), 본 실험에서는 알코올 농도와 수율에서 모두 0.05 보다 높은 값을 나타내어 설정된 독립변수가 종속변수의 변화를 설명하는 데 적합함을 확인하였다.

설정된 독립변수에 의한 알코올 농도 및 수율의 최적화

Table 3의 회귀분석 결과를 통해 도출된 알코올 농도 (Y_1) 및 수 $\mathfrak{g}(Y_2)$ 에 대한 2차 다항식은 아래와 같다.

$$\begin{split} Y_1 &= 0.1864 - 0.8032 X_1 - 0.1922 X_2 - 0.4003 X_3 + 0.1573 X_1 X_2 \\ &+ 0.3157 X_1 X_3 + 0.1456 X_2 X_3 + 0.5085 X_1^2 + 0.1384 X_2^2 + 0.1918 X_3^2 \end{split}$$

 $Y_2 = 59.7871 - 17.1563X_1 + 0.2051X_2 - 13.4967X_3 + 0.4030X_1X_2 - 6.2667X_1X_3 + 0.4090X_2X_3 + 1.6133X_1^2 + 3.5747X_2^2 + 0.4323X_3^2$

Table 3. Regression coefficients and analysis of variance for alcohol content and yield

Source		Alcohol content (%)	Yield (%)
Intercept		0.1864	59.7871
Linear	\mathbf{X}_1	-0 .8032*** ¹⁾	-17.1563***
	\mathbf{X}_2	-0.1922***	0.2051
	X_3	-0.4003***	-13.4967***
Quadratic	X_1^{-2}	0.5085***	1.6133**
	X_2^2	0.1384***	3.5747***
	$X_3^{\ 2}$	0.1918***	0.4323
Interactions	$\mathbf{X}_1\mathbf{X}_2$	0.1573***	0.4030
	$\mathbf{X}_1\mathbf{X}_3$	0.3157***	-6.2667***
	X_2X_3	0.1456***	0.4090
\mathbb{R}^2		0.9997	0.9989
F-value (model)		2642.12	681.15
<i>p</i> -value (model)		< 0.0001	< 0.0001
<i>p</i> -value (lack of fit)		5.37	0.572

¹⁾Level of significance *p<0.05; **p<0.01; ***p<0.001

3가지 독립변수 모두 알코올 농도에 *p*<0.001 수준에서 유의적 으로 영향을 주었다(Table 3). 수율에서는 변수 X, X, X, X, X, X, 2, X_{2} 이 유의성이 있는 것으로 나타났다(p<0.05). 알코올 농도와 수 율의 2차원 등고선그래프를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1a는 온도 차(X,)의 수준을 0으로 고정했을 때 시간(X,)과 끓는점(X,)에 따 른 알코올 농도 변화를 나타낸 것으로, 끓는점과 시간이 증가함 에 따라 알코올 농도가 감소되었다. 알코올 농도는 끓는점에 비 해 시간의 영향을 더 크게 받는 것으로 보였다. 같은 조건에서 수율의 변화(Fig. 1d) 또한 끓는점은 큰 영향을 주지 않았지만, 시간에 비례하여 수율이 감소하였다. Fig. 1b는 끓는점의 수준을 0으로 고정했을 때 시간과 온도차에 따른 알코올 농도 변화를 나 타낸 것으로, 시간과 온도차가 증가할수록 알코올 농도가 감소하 였다. 같은 조건에서 수율의 변화(Fig. 1e) 또한 시간과 온도차에 비례하여 수율이 감소하였다. Fig. 1c는 시간의 수준을 0으로 고 정했을 때 끓는점과 온도차에 따른 알코올 농도 변화를 나타낸 것으로, 끓는점과 온도차가 증가할수록 알코올 농도가 감소함을 나타냈다. 같은 조건에서 수율의 변화(Fig. 1f) 또한 온도차에 비 례하여 수율이 감소했지만, 끓는점은 큰 영향을 주지 않았다.

반응표면본석법을 이용한 증류 와인의 알코올 농도 및 수율 분석 결과를 통해 무알코올 와인 제조 공정을 최적화한 결과, 증류시간 24.5분, 끓는점 65°C, 온도차 8°C의 조건에서 수행할 때, 주세법에 명시되어 있는 무알코올류 음료의 기준 1%까지 알코올 농도를 낮추면서 수율은 최대 81.15%까지 유지할 수 있음을 확인하였다(Korea Ministry of Government Legislation, 2021). 엄격한 기준인 0.5%까지 알코올 농도를 낮추기 위해서는 증류 시간 31.3분, 끓는점 65°C, 온도차 8°C의 조건에서 최대 76.2%의 수율을 유지할 수 있었다.

끓는점에 따른 와인의 이화학적 특성 변화

와인 증류에서 가열 온도의 증가는 향기성분 감소 및 이취 생성에 의한 관능학적 변화, 안토시아닌 등 색소 성분의 산화를 유발할 수 있다(D'Auria 등, 2009; Romero와 Bakker, 2000). 따라서 끓는점에 따른 무알코올 와인의 이화학적 특성 분석을 진행하였

다. Fig. 2는 와인의 증류 시간을 30분으로 고정했을 때 물의 끓는점 및 온도차에 따른 와인의 온도 측정 결과이다. 온도차가 4-20°C일 때, 끓는점 25°C에서는 26.7-30.9°C, 끓는점 45°C에서는 45.7-49.2°C, 끓는점 65°C에서는 65.1-67.7°C까지 와인의 온도가 증가되는 것을 확인하였다.

와인의 이화학적 특성 변화를 확인하기 위해 끓는점별로 세 종류의 무알코올 와인을 제조하였다. 증류 시간, 수율 등 여러 변인을 통제하고 끓는점을 실험 변인으로 설정한 무알코올 와인 제조를 위하여 반응표면모델의 다중회귀식을 이용하였다. 다중회귀식에서 증류 시간이 30분일 때, 수율이 유사하게 도출되는 온도차를 찾아 Table 4와 같이 시료를 제조하였다. 모든 실험군에서온도차 12±5°C에서 61±1%의 수율이 나왔으며, 반응표면분석법을이용한 수율의 실험값이 예측값과 1% 내외의 차이로 일치하였다.

이화학적 특성 분석에 사용된 다섯 가지 시료의 알코올 함량, pH, 총산도, 가용성 고형분, CI, Hue의 실험 결과를 Table 5에 나타내었다. 증류 후에는 와인 속 성분들이 농축된 상태이므로, 제거된 용매의 중량만큼을 증류수로 복원하여 이후 분석에 사용하였다. 이에 따라 끓는점 25°C, 끓는점 45°C, 끓는점 65°C의 알코올 함량은 0.45, 0.24, 0.10%에서 0.28, 0.16, 0.07%까지 낮아졌다 (Table 4 및 Table 5). 실험에 사용한 배합 와인은 세계적으로 무알코올 음료의 표준이 되는 알코올 농도 0.5%를 넘지 않았다.

pH는 모든 시료가 3.42-3.64의 수치를 나타내었고, 총산도는 0.41-0.43%를 나타내어 처리군별 큰 차이를 보이지 않았다. 가용성 고형분('Brix)은 알코올이 제거된 후에 4.0에서 1.9까지 감소됨을 확인하였다. 이는 알코올이 'Brix를 측정하는 굴절계의 굴절률에 영향을 미쳐, 알코올 함량이 높을 때는 실제 와인 속 당도보다 'Brix가 높게 측정되기 때문으로 보인다. Rogerson과 Symington(2006)에 따르면, 굴절계로 측정한 'Brix는 와인의 알코올 함량을 추정하는 데 사용될 수 있다. 본 결과에서도 알코올함량이 낮을수록 'Brix 값이 낮았다.

CI는 색깔의 양, Hue는 오렌지색 혹은 갈색으로의 발전된 정도를 나타낸다. CI와 Hue는 와인의 품질을 평가할 수 있는 중요한 항목 중 하나로 발효과정, 숙성 정도를 예측할 수 있는 지표

X₁, operating time (min); X₂, boiling point of water (°C); X₃, temperature difference (°C)

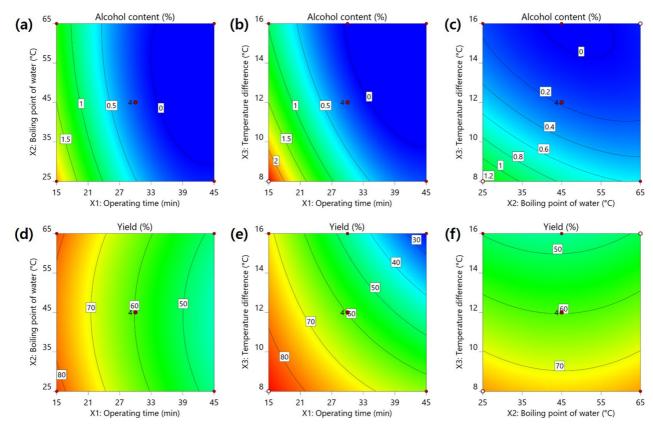


Fig 1. Contour plots showing the effects of vacuum distillation variables on alcohol content (a-c) and yield (d-f)

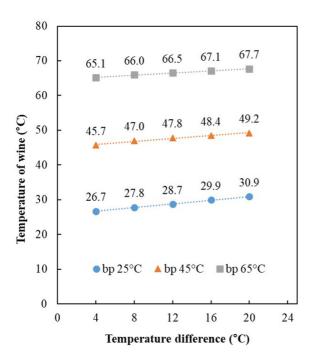


Fig 2. Temperature of wine according to the boiling point of water (bp 25°C, bp 45°C, bp 65°C) and temperature difference (4-20°C) when the operating time is fixed at 30 min

이며 와인 종류와 포도 품종에 따라 크게 변화한다(Park 등, 2017). 일반적인 레드 와인의 Hue는 0.5-0.7 부근이며, 과도하게 산화된 경우에는 1.0 이상의 값을 가진다(Ribereau-Gayon 등, 2006). 본 실험에서 끓는점 온도가 올라가고 알코올 함량이 낮아질수록 CI와 Hue 값이 모두 증가되었다(Table 5). CI와 Hue 값은 끓는점 65°C 복원액에서 가장 높았으며, 원액에서 가장 낮았다. 이는 와인의 알코올 함량이 낮아질수록 CI와 Hue 값이 감소된다고 보고한 Liguori 등(2013)의 결과와 일치하였다. Hopfer 등(2013)에 따르면, 와인의 저장 온도가 높아질수록 적색을 나타내는 a* 값은 감소하고, 황색을 나타내는 b* 값은 증가한다고 보고하였다. Czibulya 등(2015)은 14.85°C에서 34.85°C로 온도가 증가함에 따라 와인의 CI가 증가한다고 보고하였다. 이러한 선행 연구 결과를 통해, 알코올 함량의 감소와 와인 온도의 증가가 와인의 색변화에 복합적으로 영향을 미치는 것으로 판단된다. 세 가지 복원액 중 원액과 가장 유사한 특성을 보인 시료는 끓는점 25°C 복원액이었으며, 배합 와인은 알코올 함량이 0.21% 증가한 것 외에는 끓는점 25°C 복원액과 이화학적 특성에 있어서 큰 차이를보이지 않았다.

끓는점에 따른 와인의 관능적 특성 변화

와인의 관능적 특성 분석에는 이화학적 특성 분석에 사용되었던 시료 중 증류 전 원액을 제외한 네 종류의 무알코올 와인을 사용하였으며 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 색상 기호도는 배합 와인이 가장 높은 값을 나타냈고, 끓는점 65°C 복원액이 가장 낮은 값을 나타냈다. 끓는점은 낮을수록 색상 기호도가 높았지만, 끓는점 65°C 복원액을 제외하고는 유의적인 차이가 없었다(p>0.05). 이러한 기호도 저하는 끓는점 65°C 복원액이 다른 와인에 비해 0.8 이상의 높은 Hue 값을 가져 와인의 색이 갈색에 가까워졌기 때문으로 보인다(Table 5). 향 기호도는 배합 와인, 끓는점 25°C 복원액이 유사하였으며, 끓는점 65°C 복원액이 가장

Table 4. Wine distillation conditions for analysis of physicochemical and sensory properties and comparison of predicted and observed values

Independent variables			Alcohol c	content (%)	Yield (%)	
Operating time (min)	Boiling point of water (°C)	Temperature difference (°C)	Predicted	Observed	Predicted	Observed
30	25	12.5	0.42	0.45±0.03	61.43	61.26±0.50
30	45	11.5	0.24	0.26 ± 0.02	61.48	60.81 ± 0.88
30	65	12.5	0.10	0.12 ± 0.02	61.94	60.40 ± 0.96

Table 5. Physicochemical properties of control, blended wine and restored non-alcoholic wine (bp 25°C, bp 45°C, bp 65°C)

	Alcohol content (%)	рН	Total acidity (%)	Total soluble solid (°Brix)	CI (color intensity)	Hue
Control	5.64	3.50±0.01°	0.43±0.00°	4.0±0.0°	0.517±0.001 ^e	0.697±0.001 ^d
Blended wine ¹⁾	0.49	3.42 ± 0.02^{e}	$0.42{\pm}0.00^{b}$	2.1 ± 0.0^{b}	0.533 ± 0.001^d	$0.709\pm0.001^{\circ}$
bp 25°C (restored) ²⁾	0.28	3.57 ± 0.01^{b}	$0.41{\pm}0.01^{b}$	2.0 ± 0.0^{c}	$0.535 \pm 0.003^{\circ}$	0.710 ± 0.001^{c}
bp 45°C (restored)	0.16	3.64 ± 0.01^{a}	0.41 ± 0.01^{b}	1.9 ± 0.1^{d}	0.593 ± 0.001^{b}	0.758 ± 0.001^{b}
bp 65°C (restored)	0.07	$3.48{\pm}0.01^d$	0.41 ± 0.01^{b}	1.9 ± 0.0^{d}	0.634 ± 0.002^a	$0.816{\pm}0.002^a$

bp, boiling point

1)4.2% of control and 95.8% of bp 25°C (restored) were blended

Values in the same column with different small letters are significantly different (p<0.05)

Table 6. Sensory properties of blended wine and restored non-alcoholic wine (bp 25°C, bp 45°C, bp 65°C)

	Blended wine ¹⁾	bp 25°C (restored) ²⁾	bp 45°C (restored)	bp 65°C (restored)
Color	7.37±1.07 ^a	7.26 ± 1.05^{a}	6.68 ± 1.00^{ab}	6.47±0.96 ^b
Odor	6.74 ± 1.15^{a}	6.53 ± 1.12^{ab}	$5.84{\pm}0.90^{\rm b}$	5.89 ± 1.10^{b}
Overall acceptability	7.32 ± 1.00^{a}	7.05 ± 1.22^{ab}	6.63 ± 1.01^{ab}	6.53 ± 0.90^{b}
Sweetness	3.53 ± 1.02^{a}	$3.37{\pm}1.12^a$	3.63 ± 1.07^a	$3.79{\pm}1.03^a$
Acidity	$6.32{\pm}1.06^a$	$6.05{\pm}0.85^a$	$5.84{\pm}0.96^a$	$5.74{\pm}1.05^a$
Astringency	4.00±0.82a	4.05 ± 1.13^{a}	$3.84{\pm}1.01^{a}$	3.63 ± 1.12^{a}

bp, boiling point

1)4.2% of control and 95.8% of bp 25°C (restored) were blended

Values in the same column with different small letters are significantly different (p<0.05)

낮았다. 와인에 열을 가하는 것은 와인 속 향기성분을 제거하거 나 변화시킬 수 있다. D'Auria 등(2009)은 와인을 30°C의 온도에 서 24시간 동안 보관한 결과, 20°C에서 보관한 것에 비해 ethyl acetate, diethyl butanedioate와 같은 휘발성 화합물이 크게 감소되 었고, 40°C 이상의 온도에서는 기존에 존재하지 않았던 향기성분 들이 생성되는 것을 확인했다. Zoecklein 등(1999) 또한 45℃ 이 상으로 열처리한 와인에서 대부분의 esters가 감소되는 것을 확인 했다. 본 연구에서 끓는점 25-65°C에서 증류된 와인 시료들은 Fig. 2와 같이 약 30분 동안 28.7-66.5°C의 온도에 노출되었으므로, 열 에 의한 향기성분의 변화가 있었을 것으로 사료된다. 전체적인 기호도는 배합 와인이 가장 높은 값을 나타냈고, 끓는점 65°C 복 원액이 가장 낮은 값을 나타냈지만, 원액을 배합하지 않은 와인 간의 유의적인 차이는 없었다(p>0.05). 단맛, 신맛, 떫은맛의 정도 에 있어서는 모든 시료 간의 유의적인 차이가 없었다(p>0.05). 이 러한 결과를 통해, 무알코올 와인의 색, 향, 기호도 등의 관능학 적 특성을 높이기 위해서는 시료 온도가 30℃ 미만이 되는 압력 과 온도에서 증류하는 것이 좋으며, 알코올 함량 0.5% 미만을 기

준으로 원액 와인을 일부 배합하는 것이 기호도 향상에 도움이 될 수 있음을 확인하였다.

요 약

본 연구에서는 진공 증류 공정으로 무알코올 와인을 제조하는 과정에서 수율은 최대화하고 알코올만 선별적으로 제거하기 위해 반응표면분석법으로 공정을 최적화하였다. 이를 위해 증류 시간, 끓는점, 온도차를 독립변수로 설정하고 알코올 농도, 수율을 반응값으로 설정하였다. 그 결과, 증류 시간은 24.5분, 끓는점은 65℃, 온도차는 8℃일 때 알코올 농도를 1%까지 낮추면서 수율을 81.15%로 유지할 수 있었다. 끓는점에 따른 와인의 이화학적 및 관능적 특성 변화를 확인하기 위해 회귀분석 결과를 통해 도출된 반응표면모델을 활용하여 증류 시간 30분, 온도차 12±5℃, 끓는점 25-65℃의 조건에서 세 종류의 무알코올 와인을 제조하였다(끓는점 25℃, 끓는점 45℃, 끓는점 65℃). 또한, 기호도 항상을 위해 끓는점 25℃ 복원액에 원액 와인을 4.2% 첨가한 배합

²⁾Restored to initial weight (before vacuum distillation) with distilled water

²Restored to initial weight (before vacuum distillation) with distilled water

와인을 제조하였다. 끓는점이 증가할수록 알코올 농도가 감소하고 CI와 Hue가 증가했지만, pH와 총산도는 영향을 받지 않았다. 관능검사에서는 색상, 향, 전체적인 기호도에서 배합 와인이 가장 높은 값을 나타냈고, 끓는점 65°C 복원액이 가장 낮은 값을 나타냈다. 결과적으로 낮은 온도 및 끓는점에서 증류함으로써 관능 특성이 우수한 무알코올 와인을 제조할 수 있으며, 원액 와인의 배합으로 기호도를 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 한국연구재단 전통문화융합연구개발사업(2018M3C1 B505214813)과 농림축산식품부 포도 수출연구사업단(617070-05) 사업의 지원을 받아 수행됨.

References

- Aguera E, Bes M, Roy A, Camarasa C, Sablayrolles JM. Partial removal of ethanol during fermentation to obtain reduced-alcohol wines. Am. J. Enol. Vitic. 61: 53-60 (2010)
- Artero A, Artero A, Tarin JJ, Cano A. The impact of moderate wine consumption on health. Maturitas. 80: 3-13 (2015)
- Balda P, Martinez de Toda F. Decreasing the alcohol level and pH in wines by the "double harvest" technique. Cienc. Tec. Vitivinic. 28: 899-903 (2013)
- Belisario-Sanchez YY, Taboada-Rodriguez A, Marin-Iniesta F, Lopez-Gomez A. Dealcoholized wines by spinning cone column distillation: phenolic compounds and antioxidant activity measured by the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl method. J. Agric. Food Chem. 57: 6770-6778 (2009)
- Caccetta RAA, Burke V, Mori TA, Beilin LJ, Puddey IB, Croft KD. Red wine polyphenols, in the absence of alcohol, reduce lipid peroxidative stress in smoking subjects. Free Radic. Biol. Med. 30: 636-642 (2001)
- Chang EH, Jung SM, Park KS, Lim BS. Contents of phenolic compounds and trans-resveratrol in different parts of Korean new grape cutivars. Kor. J. Food Sci. Technol. 45: 708-713 (2013)
- Chiva-Blanch G, Arranz S, Lamuela-Raventos RM, Estruch R. Effects of wine, alcohol and polyphenols on cardiovascular disease risk factors: evidences from human studies. Alcohol Alcohol. 48: 270-277 (2013)
- Czibulya Z, Horvath I, Kollar L, Nikfardjam MP, Kunsagi-Mate S. The effect of temperature, pH, and ionic strength on color stability of red wine. Tetrahedron. 71: 3027-3031 (2015)
- Darias-Martiin J, Carrillo M, Diaz E, Boulton RB. Enhancement of red wine colour by pre-fermentation addition of copigments. Food Chem. 73: 217-220 (2001)
- D'Auria M, Emanuele L, Racioppi R. The effect of heat and light on the composition of some volatile compounds in wine. Food Chem. 117: 9-14 (2009)
- Diban N, Arruti A, Barcelo A, Puxeu M, Urtiaga A, Ortiz I. Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses: modeling and experimental validation. Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 20: 259-268 (2013)
- Fang, F, Li JM, Pan QH, Huang WD. Determination of red wine flavonoids by HPLC and effect of aging. Food Chem. 101: 428-433 (2007)
- Fornari T, Hernandez EJ, Ruiz-Rodriguez A, Senorans FJ, Reglero G. Phase equilibria for the removal of ethanol from alcoholic beverages using supercritical carbon dioxide. J. Supercrit. Fluids. 50: 91-96 (2009)
- Gaensly F, Agustini BC, da Silva GA, Picheth G, Bonfim TMB. Autochthonous yeasts with β-glucosidase activity increase resveratrol concentration during the alcoholic fermentation of *Vitis labrusca* grape must. J. Funct. Foods. 19: 288-295 (2015)
- Gehm BD, McAndrews JM, Chien PY, Jameson JL. Resveratrol, a polyphenolic compound found in grapes and wine, is an agonist for the estrogen receptor. Proc. Natl. Acad. Sci. 94: 14138-14143

(1997)

- Gomez-Plaza E, Lopez-Nicolas JM, Lopez-Roca JM, Martinez-Cutillas A. Dealcoholization of wine behaviour of the aroma components during the process. LWT-Food. Sci. Technol. 32: 384-386 (1999)
- Han F, Yang P, Wang H, Fernandes I, Mateus N, Liu Y. Digestion and absorption of red grape and wine anthocyanins through the gastrointestinal tract. Trends in Food Sci. Technol. 83: 211-224 (2019)
- Heymann H, LiCalzi M, Conversano MR, Bauer A, Skogerson K, Matthews M. Effects of extended grape ripening with or without must and wine alcohol manipulations on Cabernet Sauvignon wine sensory characteristics. S. Afr. J. Enol. Vitic. 34: 86-99 (2013)
- Hopfer H, Buffon PA, Ebeler SE, Heymann H. The combined effects of storage temperature and packaging on the sensory, chemical, and physical properties of a Cabernet Sauvignon wine. J. Agric. Food Chem. 61: 3320-3334 (2013)
- Kim HJ, Hong HG, Kwon YO, Ha JO, Song YN, Son MJ. Analyses of functional components of grapes and grape products. Korean J. Food Preserv. 27: 872-879 (2020)
- Korea Ministry of Government Legislation. LIQUOR TAX ACT. Available from: https://www.law.go.kr/LSW/lsInfoP.do?efYd= 20210301&lsiSeq=224879#0000. Accessed Mar. 1, 2021.
- Liguori L, Russo P, Albanese D, Di Matteo M. Evolution of quality parameters during red wine dealcoholization by osmotic distillation. Food Chem. 140: 68-75 (2013)
- Liguori L, Russo P, Albanese D, Di Matteo M. Production of low-alcohol beverages: current status and perspectives. pp. 347-382.
 In: Food Processing for Increased Quality and Consumption. Grumezescu AM, Holban AM (eds). Elsevier Inc., Amsterdam, The Netherlands (2018)
- Lisanti MT, Gambuti A, Genovese A, Piombino P, Moio L. Partial dealcoholization of red wines by membrane contactor technique: Effect on sensory characteristics and volatile composition. Food Bioproc. Technol. 6: 2289-2305 (2013)
- Park HJ, Choi W, Park JM, Jeong C, Kim S, Yoon H-S. Brewing and quality characteristics of new grape cultivar "Okrang" wine in fermentation process. J. Korean. Soc. Food. Sci. Nutr. 46: 622-629 (2017)
- Priepke PE, Wei LS, Nelson AI, Steinberg MP. Suspension stability of Illinois soybean beverage. J. Food Sci. 45: 242-248 (1980)
- Rehm J. The risks associated with alcohol use and alcoholism. Alcohol Res. Health. 34: 135 (2011)
- Ribereau-Gayon P, Glories Y, Maujean A, Dubourdieu D. The chemistry of wine stabilization and treatments. Vol. II, pp. 178-197. In: Handbook of Enology. John Wiley & Sons, New York, NY, USA. (2006)
- Rogerson F, Symington C. A method for the estimation of alcohol in fortified wines using hydrometer Baume and refractometer Brix. Am. J. Enol. Vitic. 57: 486-490 (2006)
- Romero C, Bakker J. Effect of storage temperature and pyruvate on kinetics of anthocyanin degradation, vitisin A derivative formation, and color characteristics of model solutions. J. Agric. Food Chem. 48: 2135-2141 (2000)
- Schmidtke LM, Blackman JW, Agboola SO. Production technologies for reduced alcoholic wines. J. Food Sci. 71: 25-41 (2012)
- Stoleicova VS. Influence of dealcoholization process on stability of white and red wines against different hazes. Pomicultura, Viticultura si Vinificatia, 59: 31-33 (2015)
- Taran N, Stoleicova S, Soldatenco O, Morari B. The influence of pressure on chemical and physical parameters of white and red wines obtained by dealcoholization method. J. Agroaliment. Processes Technol. 20: 215-219 (2014)
- Taran N, Soldatenco E, Vasiucovici S, Soldatenco O. Influence of dealcoholization process temperature on the quality of white wine chardonnay. pp. 318-323. In: Modern Technologies in the Food Industry. October 20-22, Chisinau, Republic of Moldova. Tehnica-Info, Chisinau, Republic of Moldova. (2016)
- Tsang C, Higgins S, Duthie GG, Duthie SJ, Howie M, Mullen W, Lean MEJ, Crozier, A. The influence of moderate red wine consumption on antioxidant status and indices of oxidative stress

- associated with CHD in healthy volunteers. Br. J. Nutr. 93: 233-240 (2005)
- Varela C, Sengler F, Solomon M, Curtin C. Volatile flavour profile of reduced alcohol wines fermented with the non-conventional yeast species *Metschnikowia pulcherrima* and *Saccharomyces uvarum*. Food Chem. 209: 57-64 (2016)
- Wang Z, Zou J, Cao K, Hsieh TC, Huang Y, Wu JM. Dealcoholized red wine containing known amounts of resveratrol suppresses ath-
- erosclerosis in hypercholesterolemic rabbits without affecting plasma lipid levels. Int. J. Mol. Med. 16: 533-540 (2005)
- Xia EQ, Deng GF, Guo YJ, Li HB. Biological activies of polyphenols from grapes. Int. J. Mol. Sci. 11: 622-646 (2010)
- Zoecklein BW, Hackney CH, Duncan SE, Marcy JE. Effect of fermentation, aging and thermal storage on total glycosides, phenol-free glycosides and volatile compounds of White Riesling (*Vitis vinifera* L.) wines. J. Ind. Microbiol. 22: 100-107 (1999)