

아로니아 막걸리의 안토시아닌 안정성

이슬애¹ · 김계원² · 황은선³ · 심재용^{1,2*}

¹한경대학교 식품생물공학과, ²한경대학교 양조연구센터, ³한경대학교 영양조리과학과

Stability of Anthocyanin Pigment in *Aronia Makgeolli*

Seul-Ae Lee¹, Gye Won Kim², Eun-Sun Hwang³, and Jae-Yong Shim^{1,2*}

¹Department of Food & Biotechnology, Hankyong National University, Korea

²Brewing Research Center, Hankyong National University, Korea

³Department of Nutrition & Culinary Science, Hankyong National University, Korea

Abstract

This study was conducted to investigate the effects of koji on the stability of anthocyanin pigments in *aronia makgeolli*. Adding a 12% amount of *aronia* was determined due to its feasible alcohol fermentation and color discrimination. Redness and total anthocyanin contents of *sul-dut* decreased with the fermentation period. In the *nuruk* group, adjustment of initial pH to 3.0, 3.5, and 4.5 resulted in higher redness and anthocyanin contents than non-pH adjustment at the initial fermentation period, whereas no significant differences in redness and anthocyanin contents were found between the two groups at the termination of fermentation. The *ipguk* group showed higher stability of pigments than the *nuruk* groups. The residual cyanidin-3-O-arabinoside of the *ipguk* group was determined to be more than three times that of the *nuruk* groups. Furthermore, cyanidin-3-O-xyloside was only detected in the *ipguk* group at the termination of fermentation. Therefore, it was thought that *ipguk* was a more suitable leavening agent than *nuruk* for the maintenance of anthocyanin stability on brewing of *aronia makgeolli*.

Key words: *aronia*, *makgeolli*, anthocyanin, koji, fermentation

서 론

막걸리는 우리나라 전통 발효주류 중 하나로 녹말이 포함된 재료와 국 및 물을 원료로 하여 발효시킨 술덧을 여과하지 아니하고 혼탁하게 제성한 것을 말한다고 정의되어 있다(Korea Food & Drug Administration, 2000). 막걸리는 다른 주류에 비해 단백질, 식이섬유, 당질이 풍부하게 함유되어 있고, 비타민 B 복합체 및 발효 과정에서 효모와 유산균에 의해 생성된 다양한 생리활성물질을 함유하고 있는 것으로 알려져 있다(Yoo, 1981; Lee, 1993; Kim et al., 2007; Lee et al., 2011). 그리고 감미, 산미, 신미, 고미 및 삭미의 오미가 고루 조화되어 있으며 특유의 지미(旨味)와 청량미를 지닌 우리 고유의 발효주류로서 생효모나 비타민 B군을 비롯한 phenylalanine, threonine과 leucine 등의 필수 아미노산 및 glutathion을 함유하는 영양가가 풍부한 주류

로 알려져 있다(Lee et al., 1987; Woo et al., 2010).

블랙 초크베리(black chokeberry)라고 불리는 아로니아(*Aroniamelanocarpa*)는 장미과(roaceae)에 속하는 베리류의 식물열매로 다른 베리류 식물보다 비교적 많은 7.2-8 g/kg의 안토시아닌을 함유하고 있으며(Jeppsson & Johansson, 2000; Tsuneo & Akira, 2001), cyanidin의 배당체인 cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-xyloside, cyanidin-3-galactoside, cyanidin-3-arabinoside 으로 구성되어 있다(Lidija et al., 2012). 최근 안토시아닌의 anti-inflammatory activities (Vlaskovska et al., 1990), redox potentials(Gabor, 1988), anticonvulsant activity(Drenska et al., 1989), antioxidative activity(Costation et al., 1992) 등의 생물학적 활성이 밝혀지면서 colorant 뿐만 아니라 기능성 물질로서 관심이 높아지고 있다(Igarashi et al., 1989; Meunier et al., 1989; Hirotoshi & Atsushi, 1994). 또한, 천연 항산화제로서 피부 노화방지는 물론 주름개선에 효과가 있으며, 근시, 원시, 난시를 비롯하여 야맹증, 안정피로, 중심 및 주변망막변성 등의 안과질환으로 인한 시력저하를 개선하는 효과가 뛰어나다는 것이 알려져 있다(Kim et al., 2006).

최근 합성색소의 유해성이 제기되면서 안토시아닌과 같은 천연 원료로부터 얻어지는 식용색소의 중요성이 강조되

*Corresponding author: Jae-Yong Shim, Department of Food & Biotechnology, Hankyong National University, 327 Jungang-ro, Anseong-si, Gyeonggi-do, 456-749, Korea
Tel: +82-31-670-5158; Fax: +82-31-677-0990
E-mail: jyshim@hknu.ac.kr
Received August 20, 2014; revised October 2, 2014; accepted October 6, 2014

고 있지만 저장이나 식품 가공 시 열에 의해 안토시아닌 색소 함량이 감소되는 등 매우 불안정한 소재로 식품 가공에 이용하기에는 많은 제약을 갖고 있다. 따라서 본 연구에서는 기능성 소재인 아로니아를 이용하여 새로운 가공식품으로서 아로니아 막걸리를 개발 하고자 발효제로 입국와 개량누룩을 사용하고 발효 조건을 달리하여 막걸리 술덧 발효를 통해 아로니아 안토시아닌의 안정성을 유지할 수 있는 제조 조건을 찾고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 백미는 경기도 안성시 석정동 소재 농협 하나로 마트에서 구매한 국내산 안성마춤쌀을 사용했으며, 아로니아는 경북 영천의 아로니아 재배농장에서 수확한 것을 구입하여 사용하였다. 발효제는 경기도막걸리세계화 사업단에서 제조한 입국과 한국효소에서 구입한 개량누룩을 사용하였으며, 효모는 La Parisienne(Brown yeast, Vision corporation, Seoul, Korea)을 사용하였다.

발효제의 효소 활성 및 수분 함량 분석

발효제의 당화력(SP)과 단백분해력(SAP)은 식품첨가물공전(KFAC, 2013)에 따라 분석하였다. 산도는 국제청 주류분석규정(NTS, 2010)에 따라 분석하였으며, 발효제의 수분 함량은 적외선 수분 측정기 (Model MX-50, AND, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였다.

막걸리 술덧 담금

백미는 세미 후 2시간 동안 물에 침지하고 30분 동안 물 빼기 후 100°C에서 증미기(MODEL-1, Bluebrewlab, Seongnam, Korea)를 이용하여 2시간 동안 증미하고 실온에서 냉각한 다음 양조에 이용하였다. 아로니아는 믹서기(SY-3500, Samyang Electronics, Gimpo, Korea)를 이용하여 분쇄한 뒤 막걸리 술덧 담금 시 첨가하였다. 막걸리 담금 조건은 Table 1과 같으며, 담금 순서는 Fig. 1과 같다. 발효제에 따라 담금 방식의 차이가 있는데 입국을 사용할 때에는 주모 담금을 하여 48시간 발효 후 1 단 담금을 실시하였다. 개량누룩을 사용한 막걸리 술덧 담금 시 보산은 1 단 담금 시 젖산(Lactic acid 85-92%, Samchun Chemical, Pyeongtaek, Korea)을 이용하여 pH를 조절하였다.

알코올 함량

막걸리의 발효 기간 중 알코올 함량은 국제청 주류분석규정(NTS, 2010)에 따라 시료 100 mL을 메스실린더에 취하고 15 mL의 물로 2 회 씻은 액을 합쳐서 500 mL 플라스크에 옮긴 후 냉각기에 연결하여 증류시킨 후 증류액 80 mL를 메스실린더에 회수한 다음 100 mL까지 증류수로

Table 1. Ingredients of makgeolli sul-dut.

(Unit: g)

Step	Sample materials	N-5 ¹⁾	N-12 ²⁾	N-20 ³⁾	I-5 ⁴⁾	I-12 ⁵⁾	I-20 ⁶⁾
Seed mash	<i>Ipguk</i>	-	-	-	264	264	264
	Yeast	-	-	-	11.25	11.25	11.25
	Water	-	-	-	396	396	396
1st	<i>Nuruk</i>	23.4	23.4	23.4	-	-	-
	<i>Ipguk</i>	-	-	-	1086	1086	1086
	Yeast	11.25	11.25	11.25	-	-	-
	Water	2250	2250	2250	1854	1854	1854
2nd	Rice	1500	1500	1500	150	150	150
	<i>Nuruk</i>	46.8	46.8	46.8	-	-	-
	Water	4500	4500	4500	4500	4500	4500
	<i>Aronia</i>	225	540	900	225	540	900

¹⁾ N-5: *Nuruk*, *aronia* 5%

²⁾ N-12: *Nuruk*, *aronia* 12%

³⁾ N-20: *Nuruk*, *aronia* 20%

⁴⁾ I-5: *Ipguk*, *aronia* 5%

⁵⁾ I-12: *Ipguk*, *aronia* 12%

⁶⁾ I-20: *Ipguk*, *aronia* 20%

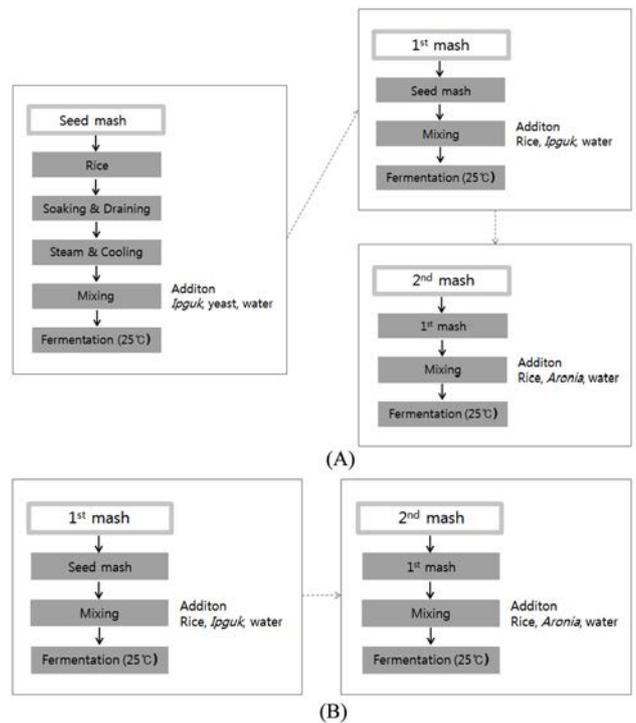


Fig. 1. Schematic diagram of makgeolli sul-dut fermentation; (A) *Ipguk* method, (B) *Nuruk* method.

채운 후 density meter(DMA 35 portable density meter, Anton Paar, Wundschuh, Austria-Europe)를 이용하여 20°C에서 측정하였다.

적정 산도 및 pH

적정 산도는 국제청 주류분석규정(NTS, 2010)에 따라 10 mL의 시료를 취하여 B.T.B & N.R 혼합지시약

(Bromothymol Blue 0.2 g, Neutral Red 0.1 g, 95% ethyl alcohol 300 mL)을 2-3방울 떨어뜨린 다음 0.1 N NaOH로 중화 적정한 후 젓산으로 환산하여 표시하였다. pH는 pH meter(HI2215-02, HANNA Instruments, Woonsocket, RI, USA)로 측정하였다.

환원당 함량

시료의 환원당 함량은 Dinitrosalicylic acid(DNS)법(Chae et al., 2008)에 따라 분광광도계(Genesys 10-S, Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA)를 이용하여 측정하였으며 표준당은 포도당으로 하여 환원당으로 계산하였다.

당도

시료를 원심분리기를 이용하여 4,500 rpm에서 15분간 원심분리한 다음 상등액을 취하여 syringe filter(Nylon, 0.45 µm 13 mm)를 이용하여 여과한 후 당도계(HI 96811 Wine refractometer, HANNA Instruments, Woonsocket, RI, USA)를 이용하여 측정하였다.

색도

시료를 원심분리기를 이용하여 4,500 rpm에서 15분간 원심분리한 다음 상등액을 취하여 실험에 이용하였다. 색도는 색차계(CR-400, Konica Minolta, Osaka, Japan)를 이용하여 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)를 측정하여 Hunter's color value로 나타내었다.

안토시아닌 조성

시료를 원심분리기를 이용하여 4500 rpm에서 15분간 원심분리한 다음 상등액을 취한 후 Syringe filter(Nylon, 0.45 µm 13 mm)를 이용하여 여과한 후 시료 10 µL를 Eclipse XDB-C18(4.6×250 mm, 5.0 µm, Agilent, Santa Clara, CA, USA) column을 사용하여 HPLC(HP 1200 series, Agilent, Santa Clara, CA, USA)로 분석하였으며, diode array detector(Agilent, Santa Clara, CA, USA)를 검

Table 2. Operating conditions of HPLC analysis for the determination of *aronia* anthocyanin.

Items	Instrumental conditions
Instruments	Agilent HP 1200 series
Detector	Diode Array Detector, Agilent
Column	Agilent Eclipse XDB-C18 (4.6×250 mm, 5.0 µm)
Detection Wavelength	520 nm
Flow rate	0.8 mL/min
Injection volume	10 µL
Run time	40 min
Mobile phase	A: Water + 5% Formic acid B: Acetonitrile + 5% Formic acid
Column temperature	30°C

Table 3. Physicochemical properties of *aronia*.

	Value	Contents
	Reducing sugar ¹⁾	2.73
	Brix	15.20
	Acidity ²⁾	0.66
	pH	4.03
Anthocyanin ³⁾	cyanidin-3-glucoside	187.9
	cyanidin-3-galactoside	3677.1
	cyanidin-3-arabinoside	1277.5
	cyanidin-3-xyloside	226.1

¹⁾Unit: mg/mL

²⁾Unit: %

³⁾Unit: mg/kg

출기로 사용하였다. HPLC의 작동 조건은 Table 2와 같다. 이 때 mobile phase는 8 분 까지 용매 A를 95%로 하였고, 8 분부터는 90%, 13 분부터는 85%, 25 분부터는 80%, 28 분부터는 70%, 35 분부터는 다시 95%로 조절하였다.

결과 및 고찰

아로니아

본 연구에 사용된 아로니아의 이화학적 분석 결과는 Table 3에 나타내었다. 아로니아의 환원당은 2.73 mg/mL, 산도는 0.66%, pH는 4.03으로 나타났다. 아로니아의 총 안토시아닌 함량은 5368.6 mg/kg이었으며, 안토시아닌 조성은 cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-galactoside, cyanidin-3-arabinoside, cyanidin-3-xyloside 등 총 4 가지로 함량은 각각 187.9, 3677.1, 1277.5, 226.1 mg/kg 로 cyaniding-3-galactoside의 함량이 가장 높았다. 이와 같은 결과는 아로니아의 품종 별 총 안토시아닌 함량은 2477.0-6470.0 mg/kg 이며 모든 품종에서 cyanidin-3-galactoside가 가장 높은 함량을 나타내었다는 보고(Lidija et al., 2012)와 유사하였다.

발효제

발효제로 사용한 입국과 개량누룩의 당화력, 산도, 수분 함량의 결과는 Table 4와 같다. 개량누룩의 당화력, 단백질 분해력이 입국에 비해 높게 나타났고, 산도는 입국이 0.76%로 개량누룩의 0.11%보다 높았으며, 수분함량은 개

Table 4. Characteristics of *koji*.

Sample	SP ¹⁾	SAP ²⁾	Acidity ³⁾	MC ⁴⁾
Ipguk	85.89	6.47	0.76	6.55
Nuruk	1609.89	23.71	0.11	7.51

¹⁾SP: Saccharogenic power

²⁾SAP: Spectrophotometric acid protease unit

³⁾Acidity: Total acidity (unit; %)

⁴⁾MC: Moisture content (unit; %)

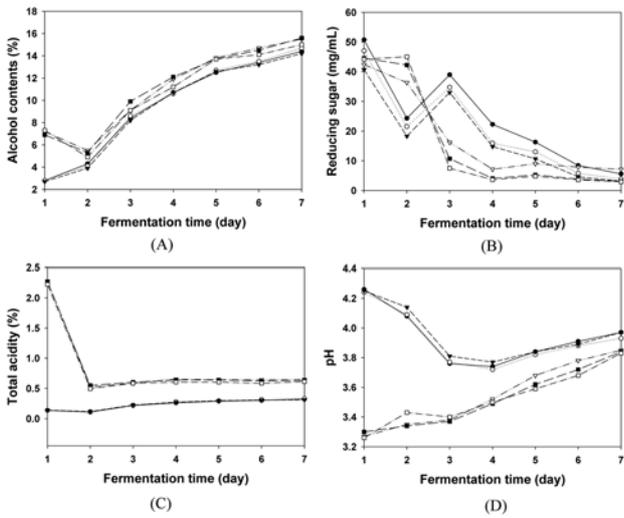


Fig. 2. Alcohol contents (A), reducing sugar (B), total acidity (C) and pH (D) of *makgeolli sul-dut* during fermentation by different amounts of *aronia* and different kinds of *koji* (N-5, *Nuruk*, *Aronia* 5%, : N-12, *Nuruk*, *Aronia* 12%, : N-20, *Nuruk*, *Aronia* 20%, : I-5, *Ipguk*, *Aronia* 5%, : I-12, *Ipguk*, *Aronia* 12%, : I-20, *Ipguk*, *Aronia* 20%).

량누룩과 입국이 각각 6.55, 7.51%로 나타났다.

발효제 종류와 아로니아 첨가량에 따른 술덧의 발효 특성 발효제로 입국(I)과 개량누룩(N)을 이용하여 각각 총 원료 대비 아로니아를 5, 12, 20% 첨가하여 막걸리 술덧을 발효하였다. 발효과정 중의 알코올, 환원당, 산도 그리고 pH의 변화를 Fig. 2에 나타내었으며, 술덧의 색도는 Fig. 3에 나타내었다.

7일 차의 알코올 함량은 입국을 발효제로 사용한 I-5, I-12, I-20이 각각 15.5, 15.6, 15.0%, 개량누룩을 발효제로 사용한 N-5, N-12, N-20이 각각 14.4, 14.7, 14.2%로 입국과 개량누룩 시험군 모두 아로니아 20%의 첨가군이 5, 12% 첨가군에 비해 알코올 함량이 낮은 것을 확인할 수 있었다. 환원당 함량은 2단 담금 2일차에는 증가하는 경향을 보였지만 발효 일수가 늘어남에 따라 감소하는 경향을 보였다(Fig. 2). 술덧의 발효 중 환원당의 감소는 알코올의 생성과 밀접한 관계를 가지며, 특히 발효 과정 중에는 당의 생성과 알코올로의 전환이 복합적으로 이루어지기 때문에 환원당의 감소와 비례하여 알코올 농도가 증가하는 것으로 판단된다. 7일차의 산도는 입국 시험군에서는 I-20이 0.61%, 개량 누룩 시험군에서는 N-20이 0.31%로 가장 낮게 나타났는데 이는 알코올 발효의 지연과 상관성이 있는 것으로 판단되었다(Woo et al., 2010). pH는 입국 시험군이 3.27-3.85, 개량누룩 시험군이 3.72-4.26의 범위를 유지하였는데 이는 발효 중 술덧 산도와 상관성이 있는 것으로 판단되었다.

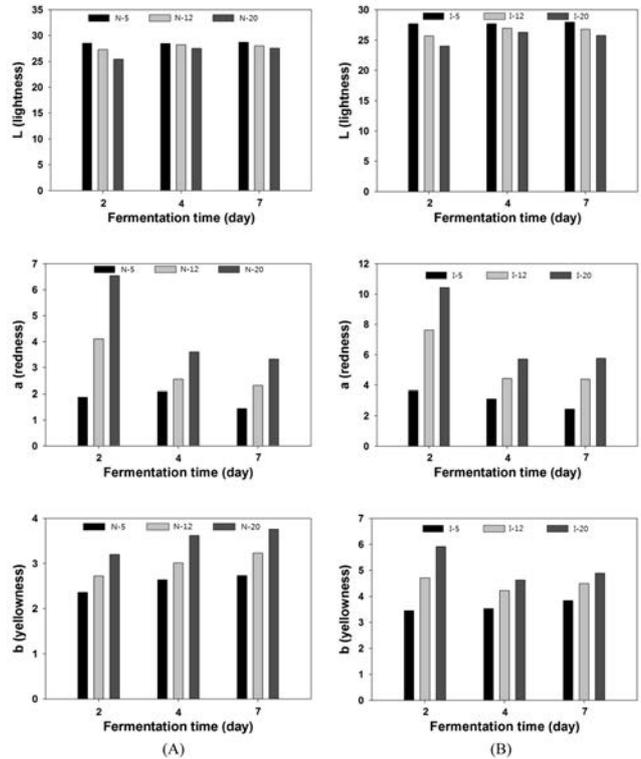


Fig. 3. Hunter's color of *makgeolli sul-dut* during fermentation by *Nuruk* (A) and *Ipguk* (B). (N-5: *Nuruk*; *aronia* 5%, N-12: *Nuruk*; *aronia* 12%, N-20: *Nuruk*, *aronia* 20%, I-5: *Ipguk*, *aronia* 5%, I-12: *Ipguk*, *aronia* 12%, I-20: *Ipguk*, *aronia* 20%).

색도는 두 시험군에서 모두 아로니아 첨가량에 비례하여 a값과 b값이 증가하였으며, 발효제 간 색도를 비교해 보면 입국 시험군의 a값과 b값이 개량누룩 시험군에 비해 높게 나타났다. 이는 두 시험군의 발효 술덧 특성에서 볼 수 있는 것처럼 입국을 발효제로 사용한 시험군과 개량누룩을 발효제로 사용한 시험군 간 산도와 pH의 차이에 의한 것이라고 판단되었다.

아로니아 첨가량 별 실험에서 20% 첨가군은 발효제의 종류에 상관없이 알코올 발효가 억제되는 것으로 보아 막걸리 발효에 있어 아로니아의 양은 20%보다 적게 첨가하는 것이 바람직할 것으로 생각되었고, 아로니아 5% 첨가군의 a값의 변화량의 차이가 크지 않아 시험군간 차이 식별이 명확하지 않을 것으로 생각되었다. 따라서 발효 특성 및 색도 변화를 고려하여 아로니아의 첨가량은 12%로 선정하였다.

아로니아 막걸리 술덧의 발효 특성과 색소 안정성

아로니아 안토시아닌의 안정성은 pH와 유기산 등에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Hwang et al., 2013). 따라서 본 연구에서는 아로니아 안토시아닌의 안정성에 대한 pH의 영향을 알아보기 위해 입국을 발효제로 사용한

Table 5. Alcohol contents, acidity, reducing sugar and pH during fermentation by different kinds of *koji* and initial pH.

Sample	Values	Fermentation time (day)	
		2	8
A ¹⁾	Alcohol contents (%)	7.00	17.80
	Reducing sugar (mg/mL)	15.18	5.05
	Acidity (%)	0.60	0.67
	pH	3.11	3.83
B ²⁾	Alcohol contents (%)	5.10	16.8
	Reducing sugar (mg/mL)	13.78	1.81
	Acidity (%)	0.14	0.35
	pH	4.12	4.02
C ³⁾	Alcohol contents (%)	6.20	17.60
	Reducing sugar (mg/mL)	33.38	1.38
	Acidity (%)	0.24	0.37
	pH	3.55	4.17
D ⁴⁾	Alcohol contents (%)	6.80	17.50
	Reducing sugar (mg/mL)	29.00	1.51
	Acidity (%)	0.19	0.32
	pH	3.71	4.20
E ⁵⁾	Alcohol contents (%)	6.30	17.30
	Reducing sugar (mg/mL)	21.53	1.49
	Acidity (%)	0.17	0.33
	pH	3.89	4.12

¹⁾ A: *Ipguk, aronia* 12%

²⁾ B: *Nuruk, aronia* 12%

³⁾ C: *Nuruk, aronia* 12%, added lactic acid (pH 3.0)

⁴⁾ D: *Nuruk, aronia* 12%, added lactic acid (pH 3.5)

⁵⁾ E: *Nuruk, aronia* 12%, added lactic acid (pH 4.5)

시험군과 막걸리 양조 산업현장에서 주로 사용하는 젖산으로 보산하여 pH를 조정한 개량누룩을 발효제로 사용한 시험군 간의 막걸리 술덧의 발효특성과 색소안정성을 비교하였다. 발효제로 입국을 사용한 시험군을 A, 개량누룩을 사용한 시험군을 B, C, D, E로 하였다. B는 보산을 하지 않은 시험군이며 C, D, E는 젖산을 첨가하여 각각의 pH를 3.0, 3.5, 4.5로 조절한 시험군이었다. 발효 2 일과 8 일차 발효 profile의 변화는 Table 5에 나타내었다. 발효 8 일차에 알코올 함량은 A 시험군이 17.8%로 가장 높았고 B 시험군이 16.8%로 가장 낮았으며, C, D, E 시험군은 각각 17.6, 17.5, 17.3%로 B 시험군보다 높은 함량을 나타내었다. 발효제를 달리한 시험군 간의 알코올 함량은 입국 담금 방식과 누룩 담금 방식의 차이에서 기인하는 것으로, 입국 시험군의 발효 시 1단 담금 이전에 주모 담금을 함으로써 효모의 발육 상태가 개량누룩 시험군에 비해 양호하기 때문으로 판단되었는데 이와 같이 술덧의 품질 특성이 발효제에 따라 달라짐은 선행 연구에서도 확인되었다 (So et al., 1999). 발효 8일 차 B, C, D, E 시험군의 환원당 함량은 각각 1.81, 1.38, 1.51, 1.49 mg/mL로 당이 거의 소비된 것으로 보아 알코올 발효가 종료된 것으로 판단되었다. 발효 8 일차에 A 시험군의 산도, pH는 각각 0.67%,

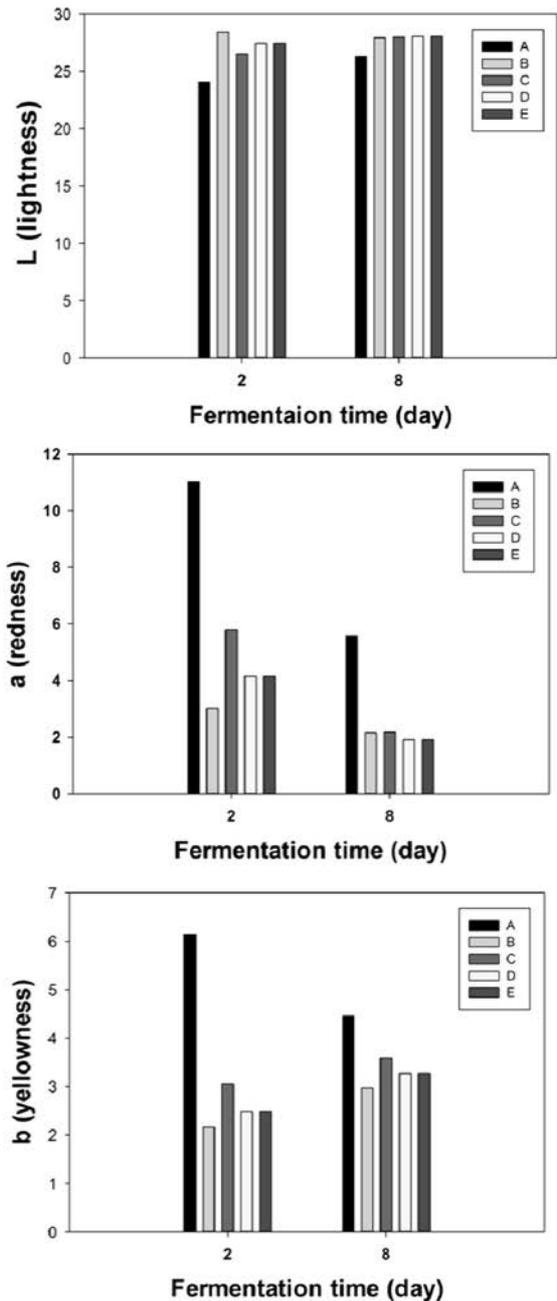


Fig. 4. Change of Hunter's color by different kinds of *koji* and initial pH. (A: *Ipguk, aronia* 12%, B: *Nuruk, aronia* 12%, C: *Nuruk, aronia* 12%, added lactic acid (pH 3.0), D: *Nuruk, aronia* 12%, added lactic acid (pH 3.5), E: *Nuruk, aronia* 12%, added lactic acid (pH 4.5)).

3.83으로 산도는 가장 높았고 pH는 가장 낮은 값을 나타내었다. B, C, D, E 시험군의 산도는 각각 0.35, 0.37, 0.32, 0.33%였으며, pH는 각각 4.02, 4.17, 4.20, 4.12로 나타나 1단 담금 시 pH 보정 효과가 막걸리 술덧의 발효 종료 시 뚜렷하게 반영되지 않은 결과를 나타내었는데 이에 대하여는 별도의 추가 연구를 통한 규명이 필요할 것으로 사료된다.

Table 6. Anthocyanin contents of *makgeolli sul-dut* during fermentation by different kinds of *koji* and initial pH. (Unit: mg/kg)

Sample	Anthocyanin	Fermentation time (day)	
		2	8
A ¹⁾	Cyanidin-3-O-galactoside	68.17	0.84
	Cyanidin-3-O-glucoside	-	-
	Cyanidin-3-O-arabinoside	19.43	15.74
	Cyanidin-3-O-xyloside	0.66	0.56
	Total contents	88.26	17.14
B ²⁾	Cyanidin-3-O-galactoside	4.26	0.29
	Cyanidin-3-O-glucoside	-	-
	Cyanidin-3-O-arabinoside	6.10	4.27
	Cyanidin-3-O-xyloside	-	-
	Total contents	10.36	4.56
C ³⁾	Cyanidin-3-O-galactoside	0.69	0.20
	Cyanidin-3-O-glucoside	-	-
	Cyanidin-3-O-arabinoside	5.11	3.97
	Cyanidin-3-O-xyloside	-	-
	Total contents	5.80	4.17
D ⁴⁾	Cyanidin-3-O-galactoside	0.92	0.43
	Cyanidin-3-O-glucoside	-	-
	Cyanidin-3-O-arabinoside	6.18	5.27
	Cyanidin-3-O-xyloside	-	-
	Total contents	7.10	5.70
E ⁵⁾	Cyanidin-3-O-galactoside	1.06	0.21
	Cyanidin-3-O-glucoside	-	-
	Cyanidin-3-O-arabinoside	5.90	4.77
	Cyanidin-3-O-xyloside	-	-
	Total contents	6.96	4.98

¹⁾ A: *Ippuk*, *aronia* 12%

²⁾ B: *Nuruk*, *aronia* 12%

³⁾ C: *Nuruk*, *aronia* 12%, added lactic acid (pH 3.0)

⁴⁾ D: *Nuruk*, *aronia* 12%, added lactic acid (pH 3.5)

⁵⁾ E: *Nuruk*, *aronia* 12%, added lactic acid (pH 4.5)

발효기간에 따른 술덧의 색도 변화(Fig. 4)는 L 값은 2 일 차에 A, B, C, D, E 각각 24.04, 28.43, 26.50, 27.43, 27.26이었던 것이 8 일차에는 26.25, 27.93, 27.99, 28.05, 28.30으로 B를 제외하고 모두 증가하는 경향을 보였고 8 일차에서 L값은 E가 가장 높았으며 A가 가장 낮았다. 적색도를 나타내는 a값은 2 일차에 A, B, C, D, E 각각 11.02, 3.02, 5.79, 4.15, 3.92로 A가 가장 높았으며, B, C, D, E는 술덧의 pH가 높아질수록 a값이 낮게 나타났다. 8 일 차에서는 A, B, C, D, E 각각 5.56, 2.16, 2.18, 1.91, 2.03으로 2 일 차에 비해 a값이 크게 감소하였으며, 시료 간 a값의 차이는 2 일 차의 경향과 유사하게 나타났다. 젖산으로 pH를 보정한 수용액에서 pH에 따른 아로니아 색소 안정성 시험과(data not shown), 동일한 pH로 보정한 막걸리 술덧에서의 a값을 각각 비교해보면 막걸리 술덧에서의 a값이 더 낮게 나타났는데 이는 유기산과 pH 외에도

술덧 중 안토시아닌 배당체 분해 효소 활성, 온도, 광 등의 영향에 의해 안토시아닌의 분해가 촉진되었기 때문이라고 판단되었다(Yoon et al., 1997). b값은 a값과 비슷한 경향을 나타내었고 2 일 차에 A, B, C, D, E 각각 6.14, 2.16, 3.06, 2.49, 2.57로 A가 가장 높았으며 B가 가장 낮게 나타났다. 또한 8 일 차에는 A, B, C, D, E 각각 4.46, 2.97, 3.59, 3.27, 2.93로 A를 제외한 모든 시험군은 2 일 차에 비해 b값이 증가하였다. 젖산으로 pH를 보정한 시험군에서는 발효 초기(2 일 차)에는 색소 안정화 효과가 있었지만, 발효 후기(8 일 차)에는 모두 a값이 감소하여 pH 무보정시험군과 차이를 나타내지 않았다. 입국 시험군도 발효일수가 경과할수록 a값이 감소하는 경향을 보였지만, 전반적으로 개량누룩시험군보다 높게 나타났다.

아로니아 막걸리술덧의 안토시아닌 조성 및 함량의 변화는 Table 6에 나타내었다. 색도 a 값의 경시적 변화와 동일하게 시험군 A에서 총 안토시아닌 함량이 가장 높았으며, 타 시험군은 시험군 간 총 안토시아닌 함량에서 큰 차이를 나타내지 않았다. 시험군 A에서 발효 2 일 차 cyanidin-3-O-galactoside 함량은 68.17 mg/L로 타 시험군 대비 잔존 농도가 매우 높은 것으로 나타났고, cyanidin-3-O-arabinoside 함량은 발효 2 일 차 및 8 일 차에서 타 시험군 대비 3 배 이상 잔존하는 것으로 확인되었으며, 미량이기는 하지만 타 시험군에서는 검출되지 않는 cyanidin-3-O-xyloside가 검출되는 것으로 확인되었는데 이와 같은 결과는 발효 8 일 차 막걸리 술덧의 육안 관찰에 의한 색도 차이에도 명확하게 반영되고 있는 것으로 확인되었다(data not shown). 한편, 안토시아닌의 안정성에 영향을 미치는 것으로 알려진 pH (Hwang et al., 2013) 효과를 확인하기 위하여 젖산으로 pH를 보정하여 발효를 진행시킨 개량누룩 시험군 전부에서 pH와 상관없이 유사한 양상으로 안토시아닌 함량이 매우 낮게 나타나 안토시아닌 함유 기능성 막걸리 양조 시 발효제로는 개량누룩보다는 입국의 사용이 안토시아닌 안정성유지에 적합할 것으로 판단되었다. 이와 같이 입국을 발효제로 사용한 시험군 A와 개량누룩을 발효제로 사용한 시험군들 간 색소 안정성 차이는 발효 술덧 중 pH의 차이와 본 연구에서 막걸리 술덧의 유기산 조성을 확인하지는 않았지만 구연산 수용액과 젖산 수용액 중 아로니아 안토시아닌 잔존 농도의 차이(data not shown), 그리고 입국 배양과 개량누룩 배양에 사용된 곰팡이 균종의 상이함 등을 고려한다면 막걸리 술덧의 발효 기간 중 pH 차이와 유기산 조성 및 발효제에 함유된 β -glucosidase 등 안토시아닌 배당체 분해 효소 활성 차이에 기인하는 것으로 판단되었다. 따라서, 본 연구에 적용된 아로니아 뿐만 아니라 안토시아닌 함유 원료를 첨가함으로써 막걸리에 안토시아닌 유래기능성을 효과적으로 부여하기 위하여는 안정성 개선에 적합한 유기산을 선정하고 안토시아닌 배당체 분해 효소 생산성이 낮은 균종을 배양하여 발효제로 사용

하는 것이 필수적이며 이에 대한 추가연구가 필요할 것으로 사료된다.

요 약

본 연구에서는 막걸리 양조 산업 현장에서 가장 많이 적용되고 있는 발효제인 입국과 개량누룩을 발효제로 사용하여 막걸리 술덧 발효를 실시하고, 아로니아 안토시아닌의 안정성에 대하여 검토함으로써 아로니아의 안토시아닌 유래 색도 유지 및 기능성을 개선할 수 있는 아로니아 막걸리의 제조 조건을 제시하고자 하였다.

본 연구에서 사용한 아로니아의 안토시아닌은 cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-galactoside, cyanidin-3-arabinoside, cyanidin-3-xyloside 으로 각각의 함량은 187.9, 3677.1, 1277.5, 226.1 mg/kg 이었다. 아로니아 첨가량에 따른 막걸리 술덧 발효특성을 조사한 결과 발효제의 종류에 상관없이 아로니아 20% 첨가 시험군의 알코올 발효가 억제되는 것으로 나타났고, 아로니아 5% 첨가군의 적색도 a값이 상대적으로 12, 20% 첨가군에 비해 아로니아 고유 색도를 나타내기 어려운 것으로 관찰되어 아로니아의 첨가량은 12%로 결정하여 후속시험을 실시하였다.

입국을 발효제로 사용한 시험군 A의 경우, 발효일수가 경과할수록 a값이 감소하는 경향을 보였지만, 전반적으로 모든 개량누룩 시험군보다 높게 나타났다.

아로니아 막걸리 술덧 중 시험군 A에서 총 안토시아닌 함량이 가장 높았으며, 개량누룩을 발효제로 사용하고, 1단 담금 시 젖산으로 pH를 보정한 시험군들의 경우, 시험군 간 안토시아닌 조성 및 총 안토시아닌 함량에서 pH에 따른 큰 차이를 나타내지 않았다. 시험군 A에서 발효 2일차 cyanidin-3-O-galactoside 함량은 68.17 mg/L로 타 시험군 대비 잔존 농도가 매우 높은 것으로 나타났고, cyanidin-3-O-arabinoside 함량은 발효 기간에 상관 없이 개량누룩 시험군 대비 3 배 이상 잔존하는 것으로 확인되었으며, 미량 이기는 하지만 개량누룩 시험군에서는 검출되지 않는 cyanidin-3-O-xyloside가 검출되었다. 따라서, 안토시아닌 함유 기능성 막걸리 양조 시 발효제로는 개량누룩보다는 입국의 사용이 안토시아닌 안정성유지에 적합할 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 농림수산식품부 고부가가치식품기술 개발사업(과제번호 112078-3)에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

References

- Chae SK, Gang GZS, Rue ID, Ma SJ, Bang GY, Oh MH, Oh SH. 2008. Standard food analysis. Ji-Gu Publishing Co. Paju, Gyeonggi-do, Korea, pp. 403-404.
- Costation L, Albasini A, Rastelli G, Benvenuti S. 1992. Activity of polyphenolic crude extracts as scavengers of superoxide radicals and inhibitors of xanthine oxidase. *J. Planta. Med.* 58: 342-344.
- Drenska D, Bantutova I, Ovcharov R. 1989. Anti-convulsant effect of anthocyanins and antioxidants. *Farmatsiya. sofia.* 39: 33-40.
- Gabor E. 1988. Possible biological role of some anthocyanins in food. *Bull. Liaisongroup. Polyphenols.* 14: 130-133.
- Hirotooshi T, Atsushi Y. 1994. Antioxidative activity of monoacylated anthocyanins isolated from muscat bailey a grape. *J. Agr. Food Chem.* 42: 1612-1615.
- Hwang ES, Ki KN. 2013. Stability of the anthocyanin pigment extracted from aronia (*Aroniamelanocarpa*). *Korean J. Food Sci. Technol.* 45: 416-421.
- Igarashi K, Takanashi K, Makino M, Yasui T. 1989. Antioxidative activity of major anthocyanin isolated from wild grapes. *J. Japan Soc. Food. Sci. Technol.* 36: 852-856.
- Jeppsson N, Johansson R. 2000. Changes in fruit quality in black chokeberry (*Aroniamelanocarpa*) during maturation. *J. Hort. Sci. Biotechnol.* 73: 340-345.
- KFAC. 2013. Korea Food Additives Code. Ministry of Food and Drug Safety. Korea.
- Kim H, J. Deshane, S. Barnes, S. Meleth. 2006. Proteomics analysis of the actions of grape seed extract in rat brain: technological and biological implications for the study of the actions of psychoactive compounds. *Life Sci.* 78: 2060-2065.
- Kim JY, Sung KW, Bae HW, Yi YH. 2007. pH, acidity, color, reducing sugar, total sugar, alcohol and organoleptic characteristics of puffed rice powder added takju during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 39: 266-271.
- Korea Food & Drug Administration. 2000. Official Book for Food. Moonyoung Publishing Co., Seoul, Korea.
- 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 WK, Kim JR, Lee MH. 1987. Studies on the changes in free amino acids and organic acids of takju prepared with different koji strains. *J.Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 30: 323-327.
- Lidija J, Mato D, Valdimir J, Marijan S. 2012. Phenolic acids, flavonols, anthocyanins and antiradical activity of “Nero”, “Viking”, “Galicianka” and wilchokeberries. *Sci. Hor.*147: 56-63.
- Meunier MT, Duroux E, Bastide P. 1989. Antioxidant activity of procyanidol oligomers and anthocyanin with regard to superoxide anion and lipid peroxidation. *J. Plant. Med.* 23: 267-274.
- NTS. 2010. Alcohol Analysis Regulation. Technical Service Institute of National Tax Service .National Tax Service. Korea.
- So MY, Lee YS, Han SH, Noh WS. 1999. Analysis of major flavor compounds in takju mash brewed with a modified *muruk*. *Korean J. Food & Nutr.* 12: 421-426.

- Tsuneo T, Akira T. 2001. Chemical components and characteristics of black chokeberry. *J. Japan Soc. Food. Sci. Tec.* 48: 606-610.
- Vlaskovska M, Drenska D, Ovcharov R. 1990. Effect of antioxidants, alone and in combination, on the inflammatory process. *Probl. Vutr. Med.* 18: 3-19.
- Woo SM, Shin JS, Seong JH, Yeo SH, Choi JH, Kim TY, Jeong YJ. 2010. Quality characteristics of brown rice takju by different *nuruks*. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 39: 301-307.
- Yoo TJ. 1981. Korean famous wine. Central New Book. p. 9
- Yoon JM, Cho MH, Hahn TR, Paik YS, Yoon HH. 1997. Physicochemical stability of anthocyanins from a Korean pigmented rice variety as natural food colorants. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 211-217.