

주류에서의 분석화학적 기술과 응용



박 승 국

(경희대학교 생명과학부 교수)

■ 目 次 ■

I. 서론

II. 주요발표내용의 요약

Session 1: Sensory analysis and sensors

Session 2: Organic and mineral
contaminants and traces

Session 3: Chemical and biochemical
reactions

Session 4: Quality and authenticity of
products

Session 5: Constituents of grapes, wine
and spirits

III. 맺음말

I. 서론

지난 초여름 6월 14일부터 16일에 “분석화학적 기술의 와인, 브랜디, 증류주에 응용 (In Vino Analytica Scientia 2001: *Applications de la Chimie Analytique aux Vins, Alcools et Spiritueux*)”이라는 주제로 제 2차 국제학술회의가 프랑스 보르도에서 개최되었다. In Vino Analytica Scientia 2001 국제학술회의는 매 2년마다 개최되며, 3회는 2003년에 포르투갈에서 개최예정이다. 이번 회의의 조직은 유럽분석화학회 (EECA)에서 담당하였고, 프랑스화학회 (SFC), 국제와인협회 (OIV) 등 6개 단체가 지원한 회의였으며 전 세계 30개국에서 약 350명이 참석하였다. 회의의 관심 대상이 와인, 브랜디, 증류주에 대한 분석화학적, 화학적인 연구이었으나, 와인에 대한 연구발표가 대부분이었고, 주류와 화학에 관한 매우 전문적인 분야이었으므로 참석자의 숫자는 적은 편이었으나 참석자의 대부분이 각 분야에서 세계적으로 권위 있는 사람들이므로 매우 수준 높은 연구결과가 발표되었다. 본 학술회의에서 발표된 연구결과가 와인에 중심을 두기는 하였으나 최근에 개발된 정밀분석기기를 이용한 분석화학적 기술이 주류의 연구에 어떻게 이용되고 있는지에 대해서 이해할 수 있는 좋

은 기회가 되었다. 특히, 소비자가 요구하는 주류의 품질이 해가 갈수록 높아지고 까다로워지고 있으므로, 과거의 전통에만 의존하여 주류를 제조하는 방법으로는 소비자의 요구에 부응할 수 없을 뿐더러 치열한 세계경쟁시장에서도 생존이 어렵게 된다는 사실을 인식하고 있는 유럽 주류업계와 관련학회에서는 분석화학적기술의 이용이 주류의 품질문제를 해결하고 동시에 경쟁력을 향상시킬 수 있는 가장 중요한 방법이라고 인식을 하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 최근의 인식을 바탕으로 개최된 이번 Symposium에서는 주제별로 아래와 같이 5개의 session으로 나누어져, 각 session마다 약 5에서 10개의 구두발표와 20개의 poster 발표가 있었다.

- Session 1: Sensory analysis and sensors
- Session 2: Organic and mineral
contaminants and traces
- Session 3: Chemical and biochemical
reactions
- Session 4: Quality and authenticity of
products
- Session 5: Constituents of grapes, wine
and spirits

II. 주요 발표내용의 요약

각 session별로 중요하거나 참고가 될만하다고 생각된 연구발표내용을 요약해 보면 다음과 같다.

Session 1: Sensory analysis and sensors

본 회의에서는 주류의 맛과 향을 미각(또는

관능)적인 방법으로 분석한 연구와 화학적 또는 생화학적 sensor를 사용하여 분석한 연구결과가 발표되었다. 미국 캘리포니아대학의 Noble교수는 가격, 품질, 브랜드명, 라벨 등이 소비자가 와인을 구입하거나 선택할 때에 미치는 영향에 대한 연구결과를 발표하였다. 현재 미국 국민 중에서 10%가 와인을 마시고 있으며, 계속적으로 소비층이 증가하고 있다고 하였으나, 경쟁이 치열해지고 있으므로 소비자가 와인을 구입할 때에 원하는 요소를 정확하게 파악하여야 만이 판매를 증가시킬 수 있다고 하였다. 연구는 20종류의 저렴한 가격의 Chardonnay를 대상으로 하여 소비자가 와인을 선택하는 요인이 무엇인지를 분석하였다. 분석항목으로는 맛이나 향과 같은 직접적인 품질요소와 이와는 무관한 브랜드, 제조회사, 가격, 라벨 등 비관능적 요인으로 구분하였다. 몇몇 그룹의 소비자들은 오크통(barrel)에서 발효시킨 후에 오크숙성된 향의 특성이 있는 Chardonnay를 선호하는 경향을 보였으며, 또 다른 그룹은 향긋한 꽃이나 과실향이 비교적 강하고 오크향은 낮은 것을 선호하였다. 특히, 와인에 대한 지식과 경험이 많을 수록 유명 와인생산지명이나 제조회사를 매우 중요시하는 결과로 보아서 와인의 선호는 직접적인 품질요소 이외의 심리적이고 경험적인 요소도 중요함을 강조하였다. 독일의 Ulrich Fisher박사는 포도재배, 가공, 발효, 숙성조건에 따른 와인의 향품질에 대해서 향성분의 화학적, 관능적 특성에 대해서 심도 있는 연구결과를 발표하였다. 특히, 향긋한 꽃향기계통의 향이 나는 품종인 Riesling와인에 대해서 향을 증가시키기 위한 효소처리기술을 이용하여 이들 제품의 관능적 향특성을 비교 분석하였다. 프랑스 보르도2대학의 Darriet박사 연구팀은 포도와 와인의 흙냄새와 관련된 화학성분인 geosmin

의 입체이성질체를 Cabernet Sauvignon으로부터 추출하여 GC-MS로 분석한바, (-)형이 (+)형보다도 더 냄새의 강도가 강하다는 것을 확인하여 (-)형의 존재를 분석해냄으로서 (-)geosmin이 와인의 이취성분이 될 수 있음을 확인하였다. 특히, 부분적으로 손상된 포도로부터 만든 포도주스에서 geosmin이 발견된 것으로 보아서 미생물에 의한 오염으로 볼 수 있으며, 이러한 포도로 와인을 제조한 경우에는 와인에서도 이취가 나는 것을 확인하였다. 호주와인연구소(AWRI)의 Waters박사 연구팀은 와인의 짙은맛에 영향을 미치는 탄닌과 중합체인 proanthocyanidin성분에 대한 화학적인 구조와 짙은 맛에 대한 관능적 특성에 대해서 발표를 하였다. 특히, 포도씨에서 얻어진 proanthocyanidin은 procyanidin밖에 없었으나 포도껍질의 proanthocyanidin은 procyanidin과 prodelfinidin으로 구성되어있음을 확인하였다. 또한, 포도씨의 탄닌은 껍질의 탄닌보다도 gallic acid와 더 많이 결합되어 있으나 평균적인 중합도는 껍질의 탄닌이 더 높다고 하였으며, 여러 가지의 중합도를 갖는 탄닌을 와인으로부터 분획하여 이들에 대한 관능적 특성에 대한 연구결과를 발표하였다.

스페인의 Izcarra박사팀은 기기로써 분석한 와인의 색과 phenolic화합물이 색의 종류, 색의 강도, 짙은맛의 조화와 지속강도 등의 관능적 특성과 어떠한 연관이 있는지에 대해서 연구를 하였다. 분석수치와 관능평가결과 사이에는 매우 밀접한 관계를 찾을 수 있다고 하였다. 즉, 짙은맛은 총phenol함량에 비례하였고, 색은 proanthocyanidin등의 화합물의 관계가 있다고 하였다. 프랑스 보르도2대학의 Dubourdieu교수는 와인의 관능검사와 관련된 심리적 요인에 대해서 발표를 하였다. 와인과 같이 매우 복잡한 향미특성을 갖는 음료의 경우에는 향미를

언어로서 표현하는 것이 매우 어렵기 때문에 와인의 향미를 분석적인 관능검사 즉, Quantitative Descriptive Analysis (QDA)로 분석하기가 매우 어렵다고 하였다.

프랑스 보르도대학의 Dubernet박사는 FT-IR과 신경망 (neural network)을 이용하여 포도의 수확시의 신속하게 포도의 품질을 분석하는 방법에 대해서 발표를 하였으며, 이탈리아 Molise대학의 Esti박사팀과 루마니아의 Serban박사팀은 전기화학적인 amperometric biosensor를 사용하여 과당, 포도당, 에탄올의 변화상황을 발효과정 중 실시간으로 측정할 수 있는 기구와 방법을 개발하였다. 이 biosensor는 백금전극에 효소membrane을 도포하여 FIA분석기기에 연결하여 사용하였으며, 실시간으로 측정이 가능하므로 발효지연이나 발효중단 등의 문제점을 신속하게 파악할 수 있다고 하였다.

스페인 Castilla-La Mancha대학의 Diaz-Plaza 박사팀은 탄닌의 함량이 다른 와인들을 프랑스산 오크통에 6개월간 저장시킨 후에 오크숙성 향들인, t-, c-whisky lactone, guaiacol, 4-ethyl guaiacol, eugenol, 4-ethyl phenol, vanillin, furfural, γ -butyrlactone등의 향기물질을 methylene chloride로 추출하거나, 또는 thermal desorption 방법으로 시료를 추출하여 GC-MS로 분석하였다. 2가지방법을 비교한 결과 후자의 방법이 신속하고 추출효율이 높은 것으로 나타났으며, 와인의 품질평가에서는 포도를 압착하여 얻은 포도탄닌을 첨가한 와인이 "smoky"와 "oasty" 향이 적으므로 가장 좋다고 평가되었다.

벨기에의 St.-Lieven대학의 Dirinck박사는 몇 가지 종류의 malt위스키, 혼합위스키, 위조위스키를 GC-MS-PCA로 분석한 결과 malt위스키의 경우에는 향기성분에 의해서 제품간의 구분이 확실하게 가능하나 혼합위스키와 위조

위스키의 경우에는 제품간의 구분이 비교적 복잡하다고 하였다. 포르투갈국립와인연구소의 Caldeira박사팀은 오크통과 밤나무통에서 숙성된 포르투갈산 브랜디(Lourinha brandy)의 향기특성을 관능적으로 분석하였다. 관능검사원들에 의해서 표현된 향기특성은 fruity, vanilla, spicy, smoke, burned, caramel, woody, rancid, dried fruit, coffee, green/grassy, tails, glue/varnish (ethyl acetate 등이었으며 5점 척도법에 의하여 각각의 강도를 표시하였다. Analysis of Variance (AOV)분석 결과 숙성나무의 종류에 따라서 향기특성에 매우 큰 차이가 있었으며 특히, vanilla, woody, caramel, burnt, coffee 등의 특성에서 많은 차이가 있었다. 나무통의 가열정도에 따라서는 fruity, vanilla, woody, rancid, spicy, caramel, burnt, dried fruit, smoke, coffee, green 등의 특성에 차이가 있는 것으로 나타났다. 본 연구를 통해서 밤나무도 브랜디의 숙성에 사용될 수 있는 가능성이 있다고 하였다. 프랑스 툴르즈약학연구소의 Monje박사팀은 레드와인에서 종종 발견되는 이취성분인 ethyl phenol을 GC-SPME-FID로 분석하였다. Ethyl phenol은 아마도 미생물에 의해서 오염되는 것으로 알려져 있으나 정확한 요인은 아직도 잘 알려져 있지 않고 있다. SPME방법으로 분석한 결과 와인에서 4-ethyl phenol, 4-methoxy-2-ethylphenol, ethyl guaiacol등이 분석되었다.

스페인 Rovira i Virgili대학의 Busto박사팀은 와인의 향을 전자코로 분석한 결과를 보고하였다. 최근까지 전자코로 와인을 분석하는 것은 다량의 알코올에 의한 sensor의 포화문제로 인하여 불가능하였으나 sensor array대신에 mass spectrometer를 sensor로 사용하여 알코올에 의한 포화문제가 해결되므로 전자코를 이용한 와인향 분석이 어느 정도 가능하게 되

었다고 하였다. 러시아의 St. Petersburg대학의 Legin박사와 이태리 Rome대학의 D'Amico박사 등이 공동 연구한 전자혀(electronic tongue)를 이용한 와인의 분석 결과발표에서는 30개의 전위차화학sensor와 결과분석장치로 구성된 전자혀를 사용하여 이태리산 레드와인의 맛을 분석하였다. 전자혀의 보정은 전문 관능요원에 의해서 평가된 결과와 화학적인 성분분석결과를 이용하였으며 보정된 전자혀로써 이태리와 와인의 맛에 따른 구분이 가능하였으므로 전자혀를 이용한 와인의 품질관리가 가능할 것이라고 하였다. 독일 Munster대학의 Meier박사팀은 와인의 발효시에 여러가지 당성분의 변화를 현장에서 신속하고 간편하게 분석하므로써 발효의 진행상황에 따른 의사결정을 신속하고 효과적으로 할 수 있는 multienzyme biosensor를 개발하여 사용방법과 결과에 대한 발표를 하였다.

Session 2: Organic and mineral contaminants and traces

본 session에서는 포도나 와인에 함유되어 있는 미량의 유기 또는 무기오염물질에 대한 발표가 있었다. 포르투갈 국립포도연구소의 Curvelo-Garcia박사는 와인에 함유되어 있는 미량의 유해성분인 ethylcarbamate, chloroform 등에 대한 최근의 분석방법에 대해서 논의하였다. 한국의 필자는 현재 세계적으로 고품질의 와인을 제조하는 과정에서 발생하는 이취성분인 황화합물 발생요인의 신속한 확인과 발생방지를 위하여 개발된 sulfide detecting tube와 이를 이용한 방지방법에 대한 최근의 연구결과를 발표하였다. 스페인 Rovira i Virgili 대학의 Busto박사팀은 와인에서 존재하는 비교적 휘발성이 낮은 "heavy sulfur화합물"을

여러 가지 시료처리 방법을 사용하여 비교 분석하였다. 사용된 방법은 liquid-liquid extraction, purge and trap, HS-SPME방법으로써, 세 가지 비교방법에서 HS-SPME방법으로 분석한 결과가 가장 효과적이고 신속하였으며, 이 시료처리방법의 조건인 시료의 이온강도, 시료의 양, 처리시간 등에 대해서 발표하였다. HS-SPME로 "heavy sulfur화합물"을 분석한 결과, 2-mercaptoethanol, methylthioacetate, ethylthioacetate, dimethyldisulfide, 2,5-dimethylthiophene 등 15개의 화합물이 검출이 되었으며 이러한 화합물은 와인의 향품질에 많은 영향을 미친다고 하였다.

독일 Geisenheim대학의 Eschnauer박사연구팀은 ICP-OES와 ICP-MS를 사용하여 와인에 존재하는 미량 또는 극미량의 원소성분 중 Beryllium과 Zirconium의 분석방법과 그리고 이들 성분의 와인에 유입되는 경로에 대한 연구 결과를 발표하였다. 벨기에의 Quétel박사연구팀은 유럽연합공동연구센터에서 전세계 39개 국가의 160실험실에서 참여하여 수행된 와인의 납과 납동위원소성분분석에 대한 국제공동평가프로그램에 대해서 발표를 하였다. 와인에서 납은 포도 재배시에 토양과 자동차의 배기가스로부터 흡수될 수 있고 또한 제조과정에서도 오염이 될 수도 있다고 하였다. 유럽연합공동연구센터에서 개발한 납분석방법은 매우 정밀한방법으로서 동위원소희석에 의한 ICP-MS 방법을 사용하였다. 이태리 San Michele농업연구소의 Larcher박사는 와인의 중금속을 ICP-OES(Optical Emission Spectrometry)를 사용하여 분석하였다. 와인의 미량원소는 와인의 안정성에 영향을 미칠 수 있으며 일부 중금속은 인체에 유해하며, 미량원소의 동위원소는 와인의 산지를 확인할 수 있는 지표가 된다고 하였다. 분석대상은 Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co,

Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, V, Zn 등이었다. 이태리 Trentino에서 생산된 와인의 경우에 프랑스와인보다도 Rb의 농도가 높았고, Cd, Li, Mn, Zn의 농도는 낮은 것으로 나타났다. 레드와인의 경우에는 B, Ba, Fe, K, Li, Mg, Ni, Pb, Rb, Sr의 농도가 화이트와인에 비해서 매우 낮게 나타났다. 노르웨이과학기술대의 Schroder박사는 와인이나 증류주 등에 있는 중금속을 on-line으로 연속적으로 monitoring할 수 있는 sensor를 치과용아말감합금을 이용하여 전극으로 만들어서 voltametry방법으로 측정할 수 있는 기술을 개발하였다. 통상적으로 주류의 유해중금속은 AAS (Atomic absorption spectroscopy)나 ICP(Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)로 분석하였으나 현장에서 연속적인 분석법으로는 적합하지 않으므로 쉽고 간편하고 연속적인 monitoring이 가능한 전극방법을 개발하게 되었다고 하였다.

포르투갈 Porto대학의 Azenha박사팀은 SPME-GC-ITMS(Ion Trap Mass Spectrometry)방법을 사용하여 와인에 있는 butyltin을 분석하였다. Butyltin은 인체에 잠재적으로 유해할 수 있는 화합물로서 식품이나 와인에 함유될 수 있으므로 환경, 생물체, 식품에 존재하는 butyltin의 분석방법에 많은 관심을 기울여왔다. 그러나, 와인의 butyltin관련논문은 현재까지 2편의 논문밖에 없었다. 이두가지 방법 모두 liquid-liquid extraction방법을 사용하여 추출한 뒤에 Grignard반응으로 유도체를 만든 다음 분석하는 방법이었으므로 복잡한 절차 및 시간을 필요로 하였으나, SPME,방법을 사용할 경우에는 NaBET4로써 ethylation시킨 후에 SPME fiber에 흡착시켜서 직접 분석함으로써 매우 간단하고 신속하게 와인의 butyltin을 분석할 수 있다고 하였다.

Session 3: Chemical and biochemical reactions

본 발표회의는 와인 성분의 화학적특성 및 반응메카니즘에 대한 것으로서, 독일 Wuppertal 대학의 Guth박사는 프랑스의 보르도레드와인과 독일의 화이트와인인 Gewurztraminer의 향기성분차이를 GC-olfactometry, isotope dilution analysis (IDA) 등의 기술을 사용하여 연구하였다. 보르도산 레드와인에서 중요한 향기성분을 IDA로 확인한 결과, 3-methylbutanol, 2-phenylalcohol, (E)- β -damascenone, wine lactone, vinylguaiacol, vanillin, ethyllactone, ethyl hexanoate, ethyl octanoate 등 이었다.

프랑스 보르도대학의 Bertrand박사연구팀은 아미노산인 cysteine과 acetoin이나 acetol과 같은 carbonyl화합물 또는 α -dicarbonyl화합물인 glyoxal, methylglyoxal, diacetyl, pentan-2,3-dione이 와인과 유사한 화학적인 조건에서 어떠한 종류의 Maillard 반응물질이 만들어지는지에 대한 분석적 연구를 하였다. Cysteine과 carbonyl이 반응할 경우에 만들어지는 화합물은 thiazole, 4-methylthiazole, 2, 4-dimethylthiazole, 2-acetylthiazole, 2-acetylthiazoline, trimethylthiazole, 2-methyl-furanthiol, 2-furanmethanethiol, 2-acetylthiazole, thiophene-2-thiol 등 이었다. 이들 중에서 trimethyloxazole는 잘 익은 과일냄새, thiazole는 popcorn이나 볶은 땅콩, furan과 thiophene는 볶은 커피나 탄 냄새를 나타낸다고 하였다. 독일 함부르크 대학의 Hoenicke박사팀은 독일의 대표적인 와인품종인 Riesling와인에서 자주 발견되는 “기름냄새 또는 석유냄새”를 “untypical aging off-flavor”라고 표현했으며, 냄새의 직접적인 원인물질은 2-aminoacetophenone이며 이 물질은 아미노산인 tryptophan이 발효과정에서

효모에 의해 indole-3-acetic acid를 만들면서 생성이 된다고 하였다. 따라서, 효모의 종류와 포도품종, 아미노산의 종류 및 양, 온도와 같은 발효조건 등이 “석유냄새”를 발생시키는데 중요한 요소라고 하였다.

포르투갈 생물공학연구소(ESB)의 Moreira 박사팀은 와인의 발효시에 발생하는 이취성분인 휘발성황화합물의 발생과 관련된 요소 중에 하나인 효모의 대사와 질소영양분과의 관계에 대한 연구결과를 발표하였다. 특히, 발효용 포도액에 함유아미노산인 methionine과 cysteine을 첨가하여 발효시킨 결과 H₂S, 2-mercaptoethanol, 3-(methylthio)propyl acetate, 3-(methylthio)propionic acid 등의 황화합물의 농도가 증가하였다고 하였다. 포도의 품종에 따라서 질소영양분의 차이가 있었고 또한, 질소영양분에 따라서 휘발성황화합물의 농도에 차이가 있으므로 휘발성황화합물의 양으로써 품종을 구별할 수도 있다고 하였다. 프랑스 보르도대학의 Glories박사팀은 탄닌이 단백질이나 다당류와 결합하여 안정된 부유물질로 되므로써 와인을 혼탁하게 되는 조건인 pH, 온도에 대해서 발표를 하였고, 또한 탄닌의 쓴맛과 떫은맛에 대해서는 탄닌의 중합도와 탄닌의 유래 즉, 씨나 껍질에 따라서 쓴맛과 떫은맛의 차이가 있다고 하였다. 호주 Adelaide대학의 Lambert박사팀은 레드와인의 적색색소인 anthocyanin의 안정성과 관련된 화학적 반응인 copigmentation의 반응 mechanism에 대해서 발표하였다. 특히, 포도에 많은 malvidin-3-monoglucoside와 여러종류의 flavonoid와의 분자간 copigmentation을 측정하기 위하여 UV/VIS spectrometer를 사용하여 반응의 열역학적인 변수를 측정하였다. 프랑스 Montpellier의 국립농업연구소(INRA)의 Remy-Tanneau박사팀도 anthocyanin-flavan-3-ol과

관련된 적색반응에 대한 연구를 LC-ESI-MS (Liquid Chromatograph-Electrospray ionization-Mass Spectrometer) 기술을 이용하여 수행하였다. 레드와인을 저장 또는 숙성하는 과정에서 phenolic 화합물은 여러 가지 반응을 통하여 화학적으로 변화를 일으키므로 적색의 형태 및 짙은 맛에도 큰 영향을 미치게 된다. 호주 국립 와인/포도산업센터 (NWGIC)의 Scollary 박사는 구리이온(Cu^{++})이 와인의 catechin을 어떻게 산화시키는지를 LC와 LC-MS를 사용하여 분석하였다. 구리이온은 발효과정이나 발효 후에 와인에 존재하는 H_2S 를 제거하기 위해 인위적으로 첨가하는 물질로서, 화이트와인에 구리이온 농도가 높을 경우에는 산화적인 갈변화반응이 일어남으로서 와인의 품질을 저하시키는 것으로 알려져 있다. 화이트와인의 갈변화는 와인의 flavonol과 (+)-catechin의 농도와 비례하며 (+)-catechin의 농도가 갈변화의 지표로 사용될 수 있다고 하였다. 호주 국립 와인/포도산업센터 (NWGIC)의 Bradshaw 박사와 프랑스 Montpellier의 농업연구센터 (INRA)의 Cheyner 박사 연구팀은 ascorbic acid의 첨가로 인하여 발생하는 catechin의 갈변화반응에 대해서 발표를 하였다. Ascorbic acid는 이미 잘 알려진 산화방지제이나 ascorbic acid가 산화방지 역할을 하고 발생하는 hydrogen peroxide는 오히려 강력한 산화제 (prooxidant)로서 작용하므로 사용 시에는 많은 주위가 필요하다고 하였다.

프랑스 보르도대학의 Merillon 박사 연구팀은 레드와인에서 혈액의 산화와 심장병 예방에 중요한 성분인 phenolic 화합물을 ^{13}C 동위원소가 포함된 phenolic 화합물을 포도세포에서 생합성시킨 후에 phenolic 화합물이 어떻게 인체의 혈액에 흡수되어 대사 되는지에 대한 연구를 수행하였다.

Session 4: Quality and authenticity of products

와인 및 증류주에 본래의 물질이 아닌 다른 물질을 혼합하여, 흔히 말하는 위조된 가짜술을 만드는 경우가 현재까지도 종종 발견되고 있다. 이러한 불법적인 혼합 (adulteration)에 의한 술의 위조 여부 (authenticity)를 분석적으로 확인하려는 노력은 1980년대 중반에 프랑스에서 최초로 시작되었으며, 현재까지 분석 기술 및 방법에 많은 발전을 해오고 있다. 프랑스의 Martin 박사는 기조연설에서 와인과 코냑의 경우에는 프랑스 정부의 적극적 지원으로 분석방법의 개발과 단속의 체제가 확립되어가고 있다고 하였으며, 와인의 경우에 불법적 혼합의 형태로는, 포도의 자체 발효에서 만들어진 알코올 이외에 감자, 보리, 옥수수 등으로 만들어진 알코올을 첨가하는 경우, 물을 섞어서 술의 농도나 알코올 농도를 조정하는 경우, 탄산가스를 첨가하는 경우, 부드러움과 감미를 증진시키기 위하여 glycerol을 첨가하는 경우 등의 예를 들었다. 현재는 이러한 불법적인 혼합을 ^2H , ^{13}C , ^{18}O 등의 stable isotope NMR 방법을 이용하여 약 95%까지의 확률로 진위 여부를 가리고 있다고 하였다. 이미 오래 전의 일이지만, 1980년 중반에 미국에 수입된 유럽 와인에서 자동차의 부동액으로 사용하는 diethylene glycol이 섞여 있는 사실이 발견되어 사회적으로 큰 문제가 된 적이 있었다. Diethylene glycol은 소량 섭취하여도 실명의 위험이 높은 매우 위험한 화학물질이나, 매우 부도덕한 유럽의 일부 와인제조업자에 의해서 와인에 부드러움과 약간의 단맛을 주기 위해서 불법적으로 첨가된 것으로 확인되었다. 독일의 Wittkowski 박사도 생산지를 속이거나 위조된 가짜와인을 정밀 분석적으로 가려내는 방법에

대해서 논의하였다. 비록 법적인 규제가 있고 표시기준이나 제조기준이 있지만 부도덕한 제조회사나 유통업체는 마음만 먹으면 얼마든지 가짜 술을 만들 수가 있다고 하였다. 따라서 가짜여부를 가려내는 정밀 분석적인 사후관리가 매우 중요한 문제로 대두되고 있다고 하였다. 와인의 생산지 위조는 와인의 미량유기화합물인 terpene, 고급알코올, aldehyde, ester 등과 무기미량원소 등을 분석하여 어느 정도 확인이 가능하고, 설탕, 물, 알코올, glycerol등을 섞은 불법적인 위조 술인 경우에는 동위원소 분석용질량분석기를 사용하여 정확하게 혼합 여부를 가려낼 수 있다고 하였다. 와인의 품종을 허위로 표기하는 경우에는 색소나 Shikimic acid등을 분석하므로써 진위를 가려낼 수 있다고 하였다.

폴란드 농학/식품생물연구소의 Milewski박사팀은 증류주의 원산지에 대한 진위여부를 확인하기 위하여 GC-MS를 사용하여 시료의 수소와 탄소의 동위원소의 비율을 분석하므로써 주류의 원료가 옥수수, 감자, 호밀 등 인지의 여부를 매우 정확하게 분석할 수 있다고 하였다. 예를 들면, 옥수수가 사용된 경우에는 탄소동위원소의 $\delta^{13}C$ 의 비율이 -12.3에서 -10.1%이며, 탄소와 수소동위원소의 비율은 $\delta D(CH_4)$ -154에서 -145%로 나타났다. 감자로 만든 증류주의 경우 탄소의 $\delta^{13}C$ 의 비율은 -28.8에서 -28.2%이며, 탄소와 수소동위원소의 비율은 $\delta D(CH_4)$ -191에서 -190%로 나타났다.

이태리의 Bari대학의 Sacco박사팀은 레드와인의 생산지를 분석적으로 확인하는 방법을 개발하였다. 분석에 사용된 기기는 HPIC, ICP-OES(Emission Spectroscopy), 1H -NMR을 사용하였으며 이들 분석결과들을 다변량 통계 분석을 통하여 지역별특성을 구별하므로써 생산지의 특성과 진위여부의 판별이 가능하다고

하였다.

미국 Thermo Finnigan회사의 Juchelka박사팀은 와인이나 증류주의 화학적성분 특성을 분석하는 데에 효과적으로 사용할 수 있는 동위원소분석방법과 응용분야에 대해서 논의하였다. Isotope Ratio Spectrometry로 동위원소비율의 측정 전에 필요한 분리 기술로는 capillary chromatography와 GC 등이 있으며 최근에 Finnigan에 의해서 개발된 기술은 "Continuous Flow-Isotope Ratio Mass Spectrometry"가 있다고 소개하였다.

와인의 품질에 많은 영향을 미치는 cork마개의 품질관리에 대해서 cork의 주 생산국가인 portugal의 Delgado박사연구팀은 Solid Phase Micro Extraction (SPME)방법을 사용하여 시료를 흡착시킨 후에 GC-MS로 쉽고, 빠르고, 감도가 높은 이취의 분석방법과 관리기준을 마련하였다고 보고하였다. 프랑스의 Mireille박사팀은 영국, 이스라엘, 벨기에 등과 공동으로 수행한 와인의 중금속인 납과 strontium원소를 ICP-MS, TOF-MS, TOF-ICP-MS, MC-ICP-MS 등 여러 가지 정밀원소분석기구를 이용하여 분석한 결과 MC-ICP-MS가 가장 정밀도가 높다고 하였다.

Session 5: Constituents of grapes, wine and spirits

와인, 특히 red와인에서 가장 중요한 성분은 polyphenol로서 프랑스 Montpellier국립농업연구소 (INRA)의 Cheynier박사팀은, polyphenol을 HPLC-DAD, HPLC-MS, NMR등의 정밀 분석기를 사용하여 polyphenol성분 특히, anthocyanin과 tannin의 이 발효와 숙성과정에서 화학적으로 어떻게 변화하는지에 대한 연구를 발표하였다. 이 두가지 성분의 반응은 대

부분이 친핵적 첨가반응이며, 이 경우 anthocyanin과 tannin모두가 친핵체 또는 친전자체로 작용한다고 하였다. 와인과 같은 pH조건하에서 anthocyanin은 친전자적인 flavylum(A-)형태와 친핵적으로 무색의 hemiketal(AOH)로 존재한다고 하였다. 이들 성분들의 화학적 반응 결과로 레드와인의 탄닌 함량과 색의 특성이 결정된다고 하였다.

호주의 와인연구소(AWRI)와 Adelaide대학의 연구팀은 와인의 혼탁현상과 관련한 물질로서 응집된 “불안정 단백질”에 대한 연구보고를 하였다. 와인의 혼탁현상은 전 세계적으로도 문제가 되는 있는 현상으로서 원인이 되는 물질은 chitinases와 thaumatin과 유사한 종류의 질병관련 단백질로서 포도가 익어감에 따라서 더욱더 많은 양이 포도송이에 축적되어 지는 것으로 알려져 있다. 통상적으로 혼탁현상을 예방하기 위해서는 단백질흡착제인 bentonite를 사용하나, bentonite의 사용은 또 다른 문제점이 있으므로 혼탁을 예방할 수 있는 다당류의 사용과 와인 제조시에 순간적으로 가열하여 혼탁원인단백질을 불활성화시키는 방법 등 bentonite사용이외의 방법을 찾고 있는 중이라고 하였다.

스페인의 Moreno-Arribas박사팀은 와인의 혼탁현상과 관련이 있는 펩타이드와 단백질의 특성을 Native-PAGE, SDS-PAGE, IEF, CE, FPLC, SE-HPLC등 여러 가지의 분석기기와 방법을 개발하여 발표하였다. 포르투갈 Aveiro대학의 Coimbra박사팀은 FT-IR과 다변량분석 기술을 사용하여 와인의 다당류를 분석하는 방법을 개발하였는데, 이 방법을 이용하여 와

인에 있는 다당류의 특성과 종류 및 양을 매우 신속하고 정확하게 측정할 수 있다고 하였다.

III. 맺음말

이상과 같이 분석화학적 기술이 주류의 문제점 해결과 품질향상에 매우 유용하게 사용되고 있음을 알 수 있었으며, 이와 관련된 학문이 매우 발전되어가고 있음을 알 수 있었다. 또한, 주목하여야할 사항은 이러한 정밀화학적인 첨단연구기술들이 주로 대학의 실험실에서 수행되고 있다는 사실이다. 주류회사는 연합체를 형성하거나 학회의 구성원으로 참여하여 연구비를 제공하며 대학연구실은 제공된 연구비를 이용하여 연구결과를 주류회사들에게 제공할 뿐만 아니라 연구과정에서 주류연구원으로서 교육된 전문인력을 연구소와 회사에 공급하여 자연스럽게 서로가 발전할 수 있는 체계가 형성되어있다는 것이다.

또한, 주류제조의 전통과 기술이 발달된 유럽국가들이 연합하여 주류의 문제점과 품질에 대한 연구 등 공통적인 관심분야에 대해서 지속적으로 연구를 수행하고 있다는 점이 우리가 눈여겨보아야 할 점이라고 생각된다.

특히, 현재 우리나라에서는 와인과 위스키의 수입이 급증하고 있으며 세계시장이 급속도로 개방화되어가고 있는 현재의 상황을 냉철히 분석하고 인식하여 치열한 세계경쟁에서 품질로서 우리주류를 세계에 알림과 동시에 주류업계가 살아 나아갈 수 있는 방안을 모색하여야 하겠다.