

乳 및 乳製品의 芳香成分

南陽乳業(株) 김 정 희

乳 및 乳製品의 芳香成分에 관하여는 지금까지 많은 연구가 되어왔다. 풍미성분의 연구과정을 역사적으로 볼 때 3 단계로 나뉘어지며 1940년대 중반까지는 주로 미생물적인 풍미의 악영향이나 유제품에 향기가 이행하는 물리적인 면에 관계된 것이었고 그후 20년 동안에는 분석기술의 발달과 병행하여 지방의 비효소적 변화와 butter나 cheese의 풍미에 관한 것이 주류를 이루고 있었다. 1965년부터는 더욱 진보하여 단백질과 탄수화물 분해산물의 상호관계에 역점을 두었으며 또한 풍미의 생성기작을 밝혀내는 연구가 시작되었다.

냄새는 휘발성 물질이 존재하여야 비로소 감지될 수 있는 것이나 함유된 양에도 관계되는 것으로서 역치(threshold) 이하의 양에서는 냄새성분이 있어도 감지되지 않는다. 또한 역치를 구했다 할지라도 이러한 풍미성분은 서로 연관성을 가지고 복합체를 나타내거나 변하기 때문에 올바른 판단을 내리기가 어렵다. 그러므로 풍미를 밝혀내는데 있어서는 Gas chromatography와 같은 분석기기의 사용과 더불어 더욱 중요한 방법은 휘발성 물질에 대한 알려져 있는 기초지식을 바탕으로 가정을 세운후 증명하는 Model System의 방법이 유용하다.

이러한 풍미성분을 분리, 동정하는 목적은 유제품 제조공정중 발생하는 풍미의 생성과정을 밝혀 공정관리를 하고자 하는데 있으며 분리, 동정을 하지 않고서는 복합된 형태의 방향성분을 구체적으로 이해할 수 없음은 물론 개선방안이 구체화 되지 않기 때문이다. 풍미성분의 생성 방법에 따라 4가지로 분류하였다.

1. Milk에 이행하는 Flavor 성분

Milk에 이행하는 flavor 성분은 주로 사료, 오염

물질 및 독성물질에 영향을 받는다.

○ 사료

섭취되는 사료는 위장내에서 소화, 흡수되어 혈액중에 들어가고 그 분해물중 어느 것은 milk에 이행한다.

Cabbage를 급여하면 mercaptan(R-SH)이 milk에서 발견되며 Alfalfa는 dimethyl sulfide((CH₃)₂S)에 기인하는 牛臭가 발생하며 Clover를 먹일 때 호밀을 먹일 때 보다 고기나 milk에 더욱 강한 풍미가 발생한다.

Milk의 linoleic acid의 함량을 높이기 위해 식물성유를 첨가한 Australia의 한 실험결과에 의하면 지질 가수분해에 의해 특수한 풍미가 유제품에서 생성되며 유지의 산패나 경화를 방지하기 위해 첨가되는 황산화제에 의해서도 특수한 낙농취가 생성된다고 한다.

Chocolate나 딸기향의 capsule을 제4위에 인위적으로 투여했을 때 cheese의 flavor를 개량할 수 있었으며 숙성기간을 단축할 수 있었다고 한다.

사료에 따른 풍미변화를 더 세밀히 검토하면 alfalfa와 귀밀을 잘게 분쇄한 기초사료에 황산화 처리된 해바라기 종자유를 섞어 줄 때 butter에 γ -dodec-cis- σ -enolactone과 γ -dodecanolactone의 혼합물에 기인하는 달콤한 raspberry 향이 발생한다.

한편 기초사료만 따로 주었을 때는 거의 전부 포화lactone에 기동하는 달콤한 풍미가 발생한다. 이것은 귀리와 같은 분쇄된 사료를 고 농도 사용함으로써 위 내의 pH가 떨어지고 위의 microflora가 변화하여 acetate 함량이 감소하고 propionate가 증가하기 때문이며 이러한 환경하에서 oleic과 linoleic acid는 가수분해되어 10-hydroxy acid를

형성하고 3번의 β -oxidation을 거쳐 γ -C₁₂ lactone를 형성하는 것이다.

곡물사료도 역시 4-methyl octanoic 과 같은 methyl 계 지방산의 형성을 촉진하며 이 물질은 산양의 특수한 냄새를 유발한다.

○오염물질

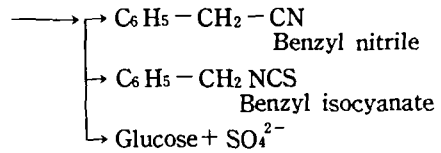
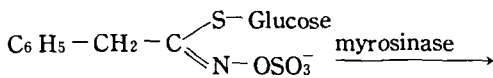
Chlorophenol은 제초제나 살충제, 소독제속의 불순물과 공기나 물의 오염에 기인된 것으로 공업용수의 phenol은 낙농기계 내에서 chlorine과 반응하여 이 chlorophenol을 생성하며 phenol보다 약 천배의 강한 off-flavor를 발생한다. 이 물질은 paint 용매의 불순물로 존재하므로 식품 공장에서는 ketone 함유 paint나 lacquer를 제거할 필요가 있다고 한다.

○독성물질

먹이 조성이 소의 생리상태를 변화시켜 우유의 풍미를 변화시키는 원인이 되기도 하는데 십자화과 (crusiferae)의 목초나 사료는 약리적으로도 활성이 있을 뿐 아니라 또한 우유에 강한 냄새를 유발한다.

이것은 Crusiferae에 glucosinolate가 함유되어 있어 분쇄할 때 효소에 의해 가수분해 되어 sulphate, glucose, isothiocyanate 및 nitrile을 생성하기 때문이며 isothiocyanate는 thiol(R-SH)과 amine의 반응으로 항세균 성질을 가지며 nitrile은 동물에 독성을 가진다.

한편 이 2화합물은 위내의 균총을 변화시켜 우유에 강한 냄새를 나게 한다.



2. Cheese의 효소적 반응

우유와 rennet 그리고 starter 만을 사용하고 무균 상태로 Cheddar cheese를 만든다면 전형적인 Cheddar flavor를 발생할 것이다.

Law & sharpe 및 Manning은 Cheddar cheese 화합물에 enzyme이 직접 관여하는 것은 아니며 rennet나 죽은 starter 세포에서 유리된 enzyme에 의해 비휘발성 물질에서 비효소적으로 휘발성 물질이 생성되는 것이라고 하였다.

결국 starter enzyme의 역할은 반응을 일으키기 위한 양호한 조건을 부여하고 그들 제품에 안전성을 주는 역할을 한다. 이들 조건이란 ① lactose, protein 및 지방을 효소적으로 분해하여 flavor의 전구물질을 공급한다든지 ② pH(high acidity)를 낮춤에 의해 효소 촉매 반응이 너무 빨리 진행되는 것을 방지하고 조적이 부패되는 것을 억제하며 ③ 산화환원 전위를 낮춤(-150 ~ -200 mV)에 의해 전반적인 반응의 평형을 조절할 뿐 아니라 특수하게 methanethiol과 같은 화합물을 환원된 상태로 유지시키는 역할을 한다.

○ Fatty acid

Milk triglyceride에 함유된 휘발성의 저급 지방산과 Cheddar cheese에 함유된 지중 지방산의 비교 실험치(Table)에서는 Cheddar cheese에 함유된 저

Table 1. Free fatty acids in Cheddar cheese(10, 11, 25)

Acid	Milk fat, %*	Cheddar cheese		Threshold value	
		%	ppm	ppm	Cheese slurry †
Butyric	3.15	6.36	115	25	
Caproic	1.85	2.10	38	25-50	
Caprylic	1.40	2.23	41	200	
Capric	2.85	3.09	49	200	
Total free fatty acids,ppm			1973		

*In milk fat triglyceride of cow.

†B. J. Sutherland, private communication.

ppm, Parts per million.

급지방산의 비율이 더 높은 것을 알 수 있으며 특히 butyric acid의 비율은 2 배 이상으로 많이 함유되어 있는데 이는 lipase의 선택적 지방분해와 미생물의 합성에 의한 것으로서 cheddar cheese flavor에는 이 butyric acid가 관여한다는 것은 틀림없는 사실이다.

또한 citric acid에서 주로 유도되며 lactose에서도 다소 유도되는 acetic acid도 Cheddar cheese에 sharp한 flavor를 주는데 필수적인 것이다.

그러나 NIRD 과학자들은 이들 지방산들이 독특한 Cheddar cheese flavor에 필수적인 것이라고 믿지 않으며 이들의 역할은 cheesy background나 cheesiness에 기여하며 독특한 cheese flavor에는 다른 화합물들이 관계하고 있다고 본다.

한편 많은 European cheese의 특성적인 flavor에는 이 fatty acid가 크게 관여하고 있다. Table 2에 의하면 Blue cheese에서는 mould(penicillium roqueforti) enzyme이 지방산을 대량 생산하여 다른 lipase가 butyric acid를 생성한다든지 acid가 methyl ketone으로 변하는 선택적인 작용을 완전히 mask한다.

또한 우유를 원료로 하는 Blue cheese와 산양유로 만든 Roqueforti 사이에 flavor 차이에 산양유의 지방에 caprylic이나 caproic acid의 비율을 더 높기 때문에 나타난 것으로 보여진다.

○ ketone

Penicillium roqueforti에서 생성되는 여러 enzyme의 활성을 조사한 결과 methyl ketone($\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} -$

CH_3)이나 alkan-2-ones($\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$)는 Blue cheese flavor의 중요한 성분으로 인정되었다. 그러나 Cheddar cheese의 경우는 적용되지 않아 methyl ketone은 Cheddar cheese flavor에 기여한다고 볼 수 없다. 이것은 C₇, C₉, C₁₁의 지방산을 함유하는 합성 triglyceride를 Cheddar cheese에 첨가하여도 이에 대응하는 C₆, C₈, C₁₀의 methyl ketone이 그다지 생성되지 않았기 때문이다.

alkan-2-ols도 cheese flavor에 기여하지만 ketone에 의해 mask되어 있다.

○ Sulphur compounds

Sulphur 화합물은 Cheddar와 다른 cheese flavor에 기여한다.

지방산과 H₂S의 반응은 그 자체로서 중요하며 -SH-와 -S-S-group은 enzyme activity를 변형시켜 간접적으로 풍미에 기여한다고 본다.

Methional(3-methiopropionaldehyde)은 amino acid인 methionine이 degradation이라고 알려진 비효소적 반응에 의해 deamination과 decarboxylation의 과정을 거쳐 생성되는 것이며 이것은 다시 metnanethiol과 dimethyl sulfide로 분해되어 Cheddar flavor에 영향을 준다.

2-Mercaptoacetaldehyde는 cysteine으로부터 형성되는 것으로서 그 acid, alcohol 및 ester는 cheese flavor를 가진 한 범주의 화합물이다.

그러나 Cheddar cheese aroma에 더욱 중요하게 작용하는 것은 분자량이 더 적은 화합물 즉 methanethiol과 같은 저급 휘발성 물질인 것으로 본다.

Table 2. Free fatty acids in Blue cheese made from milk of cow and ewe(10,11)

Acid	Milk fat, % *		Cheddar cheese		Blue cheese		
	Cow	Ewe †	ppm	%	Cow		Ewe, ppm
					ppm	%	
Butyric	3.15	3.3	115	3.18	1,839	1.43	337
Caproic	1.85	3.8	38	2.00	1,158	1.90	448
Caprylic	1.40	5.6	41	1.73	999	2.87	676
Capric	2.85	6.6	49	2.97	1,715	6.00	1,414
Total free fatty acids, ppm	Total free		1,793		57,775		23,564

*In milk fat triglyceride.

†Yousef & Ashton (79), ppm, Parts per million.

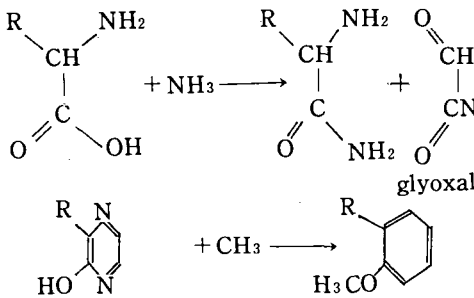
이 methanethiol은 cysteine, dithiothreitol 및 glutathione 과 같은 환원성 물질에 의해 methionine 이 분해되어 생성된다고 하며 starter는 적당한 환원상태를 유지하는데 중요한 역할을 한다.

2.4 - Thiapentan은 Gouda 및 Camembert cheese 에서 분리되는 화합물로서 HCHO와 methanethiol 이 결합한 dimethyl thioacetal이며 cheese에 존재 한다.

Thiamine의 분해보로부터도 H₂S, 3-mercapto-propanol, 2-methyl thiophene과 같은 sulphur 화합물이 생성될 수 있다.

○약간의 합성적인 off-flavor

Alkyl pyrazine과 pyridine은 Grynère de comté 에서 분리되며 강한 생감자의 off-flavor를 가지고 있다. 3-methoxy-2-propyl pyridine이 주된 화합물로 생각되며 이것은 2-methoxy alkyl pyrazine에 대한 대사가 관계되는 biochemical pathway에 의해 형성된다고 생각된다.



과실향은 Cheddar cheese에 혼한 결합으로서 ethyl butyrate와 ethyl caproate에 주로 기인하는 것이다.

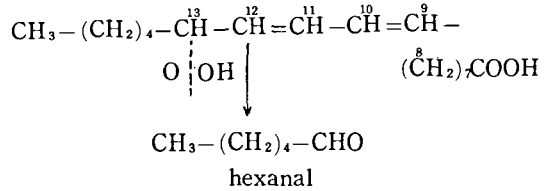
최근 연구에서 lactic acid bacteria 중 5종과 psychrotrophic bacteria 중 2종이 ethanol과 함께 butyric과 caproic acid를 esterifying할 수 있는 esterase를 함유하고 있다고 한다.

3. Milk와 Milk product의 비효소적 반응

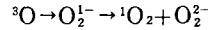
산화는 낙농제품에 비효소적으로 반응하는 바람직하지 못한 flavor를 생성하는 현저한 원인이 되

며 그 전구물질은 보통 불포화지방산이며 그중 가장 중요한 지방산은 arachidonic, linoleic, linolenic 및 oleic acid와 그 이성체이다.

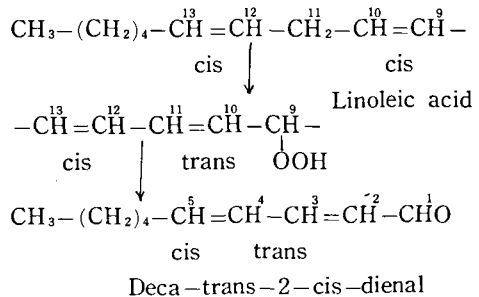
자가 산화는 100°C 이하의 온도에서도 진행되며 2중결합에 인접해 있는 methylene group에 O₂가 부가되어 allylic hydroperoxide를 형성하며 그 hydroperoxide는 linoleic acid의 경우 13-hydroperoxide가 hexanal과 같은 직선상의 aldehyde로 분해된다.



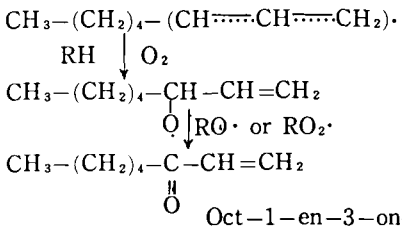
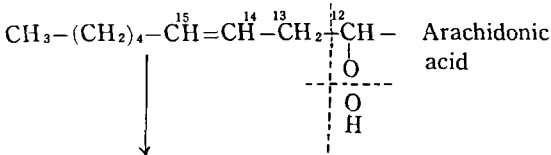
그러나 hydroperoxide(ROOH)가 형성되는데는 O₂의 상태가 singlet O₂의 상태로 활성화 되어야 한다.



분석기술이 개발됨에 따라 cis와 trans의 분리가 가능하게 되었으며 그에 따라 flavor도 달라진다. linoleic, linolenic 및 arachidonic acid는 methyl기에 의해 분리된 cis형의 double bond로만 되어 있으나 hydroperoxide가 형성됨에 따라 double bond는 trans형으로 변하게 된다. 이런 과정을 통해 linoleic acid로부터 deca-2,4-dienol을 형성한다.



유제품에 금속취를 나타내는 화합물로서 oct-1-en-3-one가 분리 되었으며 그 생성 기작에 관하여 여러가지 가설이 있으나 그 중 하나는 C¹²에 hydroperoxide가 형성되어 mesomerism화하는 arachidonic acid ester에 단계 되는 것이다.

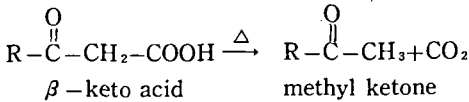


○Heating

대부분의 유제품은 가공도중 어느정도 가열을 받는다.

Milk triglyceride는 항상 glycerol과 FFA로 구성된 것은 아니고 다른 형태의 산이 대체되어 있을 수 있는데 이러한 산이 가열에 의해 분해되어 flavor 화합물을 생성할 수 있다.

인유와 같이 가열 받은 제품에서는 β-keto acid가 유지방의 가수분해에 의해 유리되고 decarboxylation되어 methyl ketone으로 될 것이다.



유사한 방법으로 δ-hydroxy acid나 이것을 함유하는 triglyceride로부터 열에 의해 lactone이 생성될 것이다. 우유 제품에는 δ-hydroxy acid가 풍부하여 δ-lactone이 현저하게 생성되어 가열한 butter의 향취를 이룬다.

UHT 살균 처리를 한 우유는 색이나 flavor에 변화를 덜 받지만 공정중 형성되는 free sulphhydryl과 반응 하기에 충분한 O₂가 존재하여야 하며 너무 많은 량의 O₂가 존재할 때 산화취나 부패취를 발생하므로 PO₂가 60~100mm일때 적당하다.

Carmel flavor는 sugar가 150°C까지 가열받을 때 형성되며, formic, lactic 및 pyruvic acid와 같은 aliphatic acid로부터 phenol, benzaldehyde와 같은 benzenoid 화합물을 거쳐 furan에 이르기 까지 많은 휘발성 물질이 생성된다.

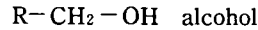
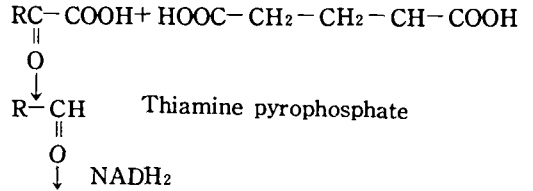
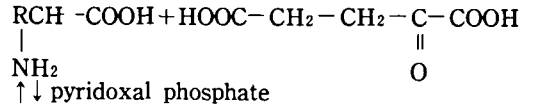
4. 2차적인 부가반응

상기에서 언급한 사항은 주로 milk의 주요 성분을 분해하여 휘발성, 소분자 화합물이 생성되는 과

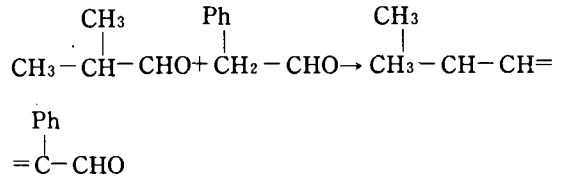
정을 설명한 것이다. 그러나 이 물질 중에는 2차적으로는 반응이 더 진전되어 다른 형태의 flavor를 발생하기도 한다.

○산화화합물

Milk나 다른 낙농제품에서의 malty flavor는 *Streptococcus lactis* var. *maltigenes*의 enzyme의 촉매작용에 의한 Strecker degradation의 형식을 통해 발생한다.



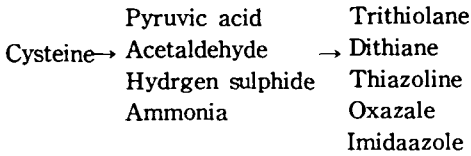
Amino acid에서 유래한 aldehyde와 lipid나 carbohydrate에서 유래한 carbonyl 화합물은 그들 스스로 또는 다른 화합물과의 aldol condensation 반응을 거쳐 광범위한 flavor 화합물을 형성한다. 즉 phenylacetaldehyde와 2-methyl propanal이 aldol condensation하여 chocolate flavor를 내는 4-methyl-2-phenyl-pent-2-enal이 생성되며, carbonyl 화합물의 condensation에 의해 butter에 oily flavor를 내는 2-butyl-out-2-enal을 생성한다.



○Sulphur Compound

Bading등은 unsaturated carbonyl compound에 단지 sulphur 화합물만 첨가해도 수많은 식품향이 될 수 있음을 보여주었다. 예를들어 hex-2-enal에 methanethiol을 첨가하면 cabbage flavor를 생성하며 but-2-enal에 methenethial을 반응하면 cheese flavor를 생성한다든지 어취를 가지는 산화 butter fat에 H₂S를 가하여 가열하면 어취의 off-

flavor는 완전히 없어지는 등이 이 경우에 속한다.
 Amino acid만이 분해로 생성되는 sulphur화합물도 매우 많다.



○ 질소화합물

Amino acid나 protein은 방향성분의 전구물질을 공급하는 외에도 그 스스로가 어떤 식품의 향을 변하게 한다. 예를들어 어취나는 butter에 casein을 처리할때 향기로운 butter가 된다. 이것은 lysine의 ε-amino group에 지방산화로 생긴 저급지방산이 반응하여 생긴 flavor이다. 유사하게 glutamic 과같은 dicarboxylic amino acid는 pH를 낮추거나 저

급 방향물질과 반응을 하기도 하며 입안의 느낌을 바꾸어서 호감이 가는 향을 유발한다.

유제품에 off-flavor를 방지여는 수단은 보통 많이 인식되어 있으나 바람직한 flavor를 얻는 방법은 언제나 알려져 있거나 예언될 수 있는 것은 아니다.

특히 cheese에 있어서는 바람직한 flavor를 얻는다는 것은 가치가 있는 작업으로 enzyme의 경우만 해도 enzyme의 반응조건 등의 개선에 의한 flavor 개선등 과제가 수없이 많다.

이러한 작업은 위에서도 언급한 바와 같이 제품에서 먼저 flavor의 성분을 찾아내고 이 성분이 유도될 수 있는 여러 mechanism을 밝혀냄으로서 장래는 더 진보된 flavor를 만끽할 수 있을 것이다.

유가공 기계에 많이 사용되는 고무제품

Rubber	Common Trade Marks	Basic Structure
Natural Rubber	SMR Heveacrub	cis - 1,4 - polyisoprene
Chloroprene	Neoprene Perbunan C Butachlor Nairit	Poly (2 - chloro - 1,3 butadiene)
S.B.R. (Styrene butadiene rubber)	Buna S Plioflex Intol Krylene	Co-polymer of styrene and 1,4 butadiene
Nitrile	Buna N Chemigum N Paracril Perbunan Hycar	Co-polymer of acrylonitrile 1nd 1,4 butadiene
E.P.D.M. (Ethylene propylene diene methylene)	Nordel Royalene Vistalon Dutral Keltan Intolan	Co-polymer of ethylene and propylene with a third monomer such as ethylidene norbonene, cyclopentadiene, etc.
Butyl	GR-I Bucar Socabutyl	Co-polymer of isobutylene and isoprene
Silicone	Silastic Silastomer Sil-O-Flex	e.g. Poly dimethyl siloxane Poly methyl vinyl siloxane