

자연치즈와 치즈향 농축물의 화학적, 관능적 분석에 의한 향미 비교

한 영 실

부산수산대학교 식품영양학과

Comparison of GC Profile and Sensory Properties of Fermented Cheese Flavor Concentrates and Cheese Varieties

Young-Sil Han

Dept. of Nutrition and Food Science, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

Abstract

Volatile compounds in Cheddar, Emmentaler, Parmesan and Roquefort cheese and cheese aroma were concentrated using a microsteam distillation-extraction apparatus and those compounds were analyzed with GC. The lipase-treated cheese aroma concentrates showed significantly higher level of short-chain free fatty acids than natural ripened cheese. The sensory properties of rancidity was high in Emmentaler and Parmesan. Acidity and fruitness were shown high score in Roquefort. Correlation of free fatty acids and cheese flavors 'sharpness, rancidity and soapy' appear to be related ($r=0.8239, 0.8918$ and 0.7503), respectively. Methyl ketones, the most striking flavor components of Roquefort cheese showed high amounts in the series 2-heptanone > 2-nonanone > 2-pentanone > 2-undecanone. And the intensity of the Roquefort taste sensation 'acidity and fruitness' is linearly correlated with the methyl ketone concentrations ($r=0.9284, r=0.9659$).

Key words : cheese aroma concentrate, natural ripened cheese, free fatty acids, methyl ketone, sensory properties

서 론

근래 합성원료의 안전성에 의문을 제기하는 경우가 증가함에 따라 향미제 산업은 천연에 존재하는 향미, 정미물질만을 원료로 사용하여 조합향료를 제조하려는 시도가 이루어지고 있다. 즉, 천연원료에 생화학제제나 유전공학기술을 사용하여 향기성분의 함량을 증가시키는 것으로 유제품의 경우 천연물의 향취증강법은 지방 분해효소 및 단백질 분해효소를 사용하여 향취강도를 상승시키는 방법이 이용되고 있다(1).

치즈의 향미는 여러 구성성분이 복합적으로 관여하지만 최근의 연구결과에 의하면 유지방의 저급지방산(C₄~C₁₀)이 주 역할을 한다는 설이 지배적이다(2). 유지방은 치즈의 향미성분의 용매인 동시에 lactone, methyl ketone, ester류, alcohol류 그리고 지방산 같은 향기성분의 전구물질이다. 그래서 지방 분해효소 리파제에 의한 유지방에서의 지방산 생성에 관한 연구에 많은 관심이 기울여지고 있다. 또한 메틸케톤이 flavor impact com-

pound로 작용하는 Roquefort 치즈는 제조과정 중에 *Penicillium roqueforti*를 첨가함으로써 유리지방산으로부터 저급지방산을 생성하고 다시 메틸케톤의 생성을 촉진시킬 수 있다(3). 효소촉매의 생화학적 반응은 결정적으로 식품의 특징적인 향 생성에 기여할 것으로 생각된다.

본 연구는 aroma stuff의 발효적 추출을 통해 식품원재료에서 생성되는 것과 같은 천연향을 얻는데 목표를 두고 butter fat 혹은 milk에 지방분해효소를 첨가하여 발효시킨 뒤 얻은 치즈 aroma concentrate를 화학적, 관능적 분석을 통해 저급지방산이 flavor impact compound로 작용하는 cheddar, Emmentaler, Parmesan cheese aroma concentrates 그리고 메틸케톤이 flavor impact로 작용하는 Roquefort cheese와 비교 분석하고 아울러 natural ripened cheese와의 비교를 통하여 천연 치즈향미제 생산을 위한 기초 자료를 얻고자 수행하였다.

재료 및 방법

Cheddar, Emmentaler, Parmesan and Roquefort cheese aroma concentrates 및 natural cheese

치즈 아로마 (Fig. 1)는 덴마크 A/s Einer Willumsen사의 제품 (Köse-Aroma 9486, 9450, 9465, 9411)을 사용하였으며 내추럴 치즈는 슈퍼마켓에서 시판제품을 구입하여 사용하였다.

휘발성성분의 분리 및 농축

치즈와 치즈 아로마의 휘발성 성분의 추출은 동시 증류추출방법 (Simultaneous micro-steam distillation-extraction, SDE [Chrompack (Netherland)]) (4)을 이용하였으며 sample flask에 치즈 (혹은 치즈 아로마 농축물) 50g을 넣고 100ml의 증류수를 가하고 solvent flask에는 2ml의 n-pentane을 넣은 뒤 추출하였다. Internal standard로는 D-Campher (20µg/g)을 사용하였다.

GC분석

Volatile concentrates 1µg을 Shimadzu GC-14A를 통하여 분석하였으며 칼럼은 Supelcowax 10 (30m×0.25 mm) fused silica capillary column을 사용하였고 오븐 온도는 30°C에서 4분간 머문 후 190°C 까지 6°C/min 속도로 승온 후 190°C에서 10분간 유지하였다. 운반기체는 질소가스를 사용하였으며 35ml/min로 주입하였다. 개스크로마토그램은 Shimadzu integrator C-R5A로 기록, 표준물질의 머무름 시간 및 area %로 부터 계산되

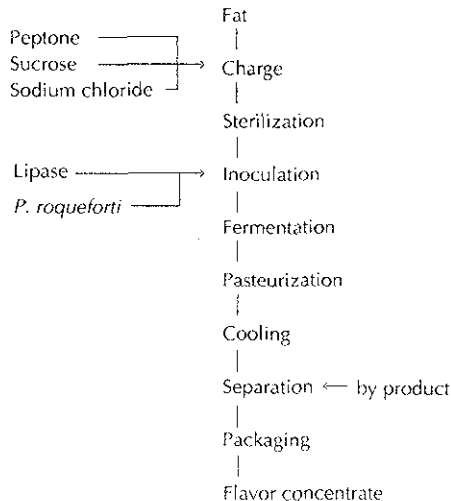


Fig. 1. Cheese flavor concentrate processing (13).

었다.

관능검사

관능검사는 오전 11시 본대학교(독일) 식품공학연구소내 관능검사실에서 잘 훈련된 6명의 본대학교 동 연구소원들에 의해 행해졌으며 이들에게는 치즈 및 치즈 아로마 농축물 등에 대해 사전 훈련을 충분히 하였다. 치즈 및 치즈 아로마 농축물에 대한 관능적 특성 평가는 sharpiness, rancidity, soapy, acidity, fruitness, off-flavor, 그리고 overall-quality에 대해 실시하였다. 모든 치즈 및 치즈 아로마 농축물에 대해서는 반복해서 테스트를 하였으며 평가표에 7 point scale을 택하여 (1=none, 7=very strong) 평가하였다 (5). 치즈샘플은 가로 세로 1cm 크기로 썰어 뚜껑이 달린 플라스틱 용기에 넣었고 치즈 아로마 농축물 샘플은 시판 프로세스드 치즈에 각각 2.5%씩 첨가하여 역시 뚜껑이 달린 플라스틱 용기에 넣어 사용하였다.

통계처리

관능검사 결과는 SAS package (6)로 통계처리하였으며 각각 다른 종류의 치즈, 치즈 아로마 농축물 시료간의 유의성 검증은 Anova test와 Duncan의 다중비교 검정을 하였으며 치즈와 치즈 농축물간의 비교는 t-test를 하였다. GC profile과 관능적 특성과의 상관관계는 Pearson's correlation (7)으로 처리하였다.

결과 및 고찰

유리지방산 함량

치즈와 치즈 아로마 농축물간의 GC 분석을 통해 얻어진 저급지방산의 함량을 Fig. 2~Fig. 5에 나타내었으며 총 함량은 Fig. 6과 같았다. 효소처리를 하여 저급지방산의 생성을 촉진시켜 준 치즈 아로마 농축물이 모두 자연 치즈 보다 저급지방산 함량이 상당히 높게 나타났다. 또한 저급지방산이 그 특유의 향미를 나타내는데 가장 큰 영향을 미치는 성분으로 알려져 있는 Parmesan치즈 아로마 농축물과 저급지방산이 향미의 주 성분으로 알려진 Cheddar 치즈 아로마 농축물은 다른 시료 보다 10 배 이상 높은 함량을 보였으며 메틸케톤이 그 품이에 결정적인 역할을 하는 Roquefort 치즈 아로마 농축물이 가장 낮은 함량을 보였다.

Methyl ketone 함량

각 종류별 치즈 및 치즈 아로마 농축물의 GC 분석결

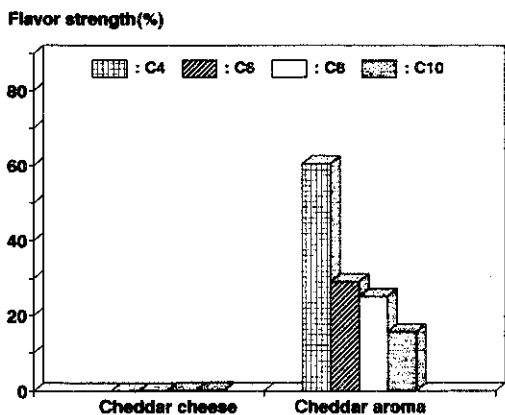


Fig. 2. Free fatty acids contents of Cheddar cheese and Cheddar aroma.

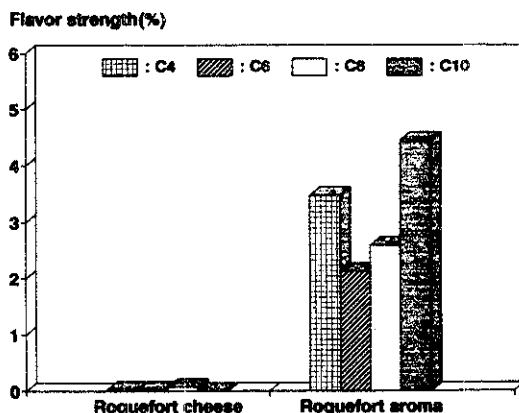


Fig. 5. Free fatty acids contents of Roquefort cheese and Roquefort aroma.

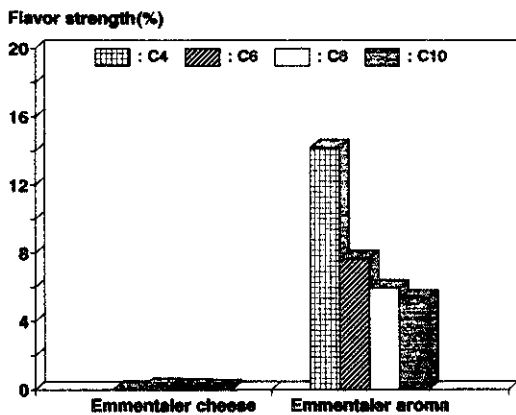


Fig. 3. Free fatty acids contents of Emmentaler cheese and Emmentaler aroma.

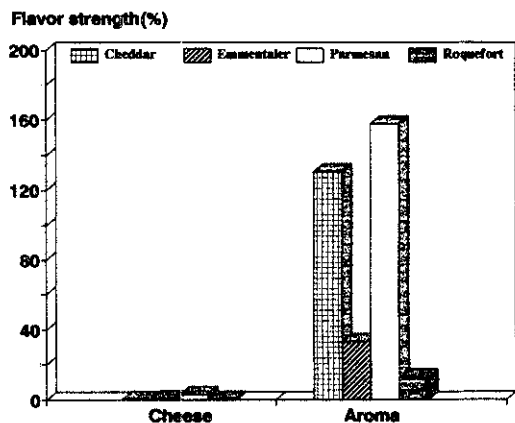


Fig. 6. Comparison of free fatty acids contents in cheese and aroma varieties.

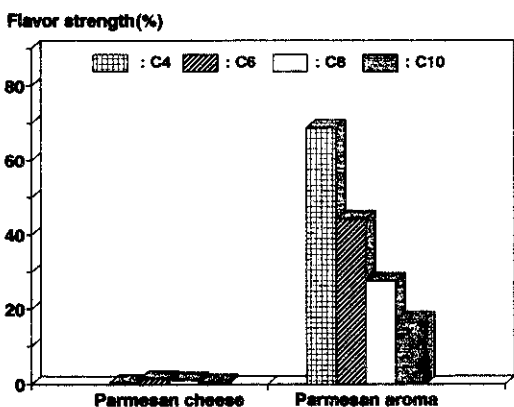


Fig. 4. Free fatty acids contents of Parmesan cheese and Parmesan aroma.

계 영향을 미치지 않는 Cheddar, Emmentaler, Parmesan 치즈 및 치즈 아로마 농축물에는 큰 차이를 보이지 않으나 메틸케톤이 그 독특한 풍미의 결정적 요소가 되는 Roquefort 치즈의 (8) 경우는 큰 함량 차이를 나타내어 제조시 리파아제 및 *P. roqueforti*의 첨가로 메틸케톤의 생성을 촉진시켜준 Roquefort 아로마 농축물은 자연치즈에서 보다 그 함량이 상당히 높게 나타났다.

관능검사 결과

4종의 치즈 및 치즈 아로마 농축물에 대한 관능검사 결과는 Table 1과 같으며 이에 대한 sensory profilogram은 Fig. 12, 13과 같았다. 치즈의 향미와 성분과의 관계에 대한 연구들을 보면 sharpness, rancidity, soapy 등은 free fatty acids와 관련이 있다고 보고되어 있으며 특히 rancidity는 C4, C6이, soapy는 C8, C10이 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 그리고 acidity, fruitiness는 methyl

과 얻어진 메틸케톤 함량은 Fig. 7~Fig. 10과 같고 총 함량은 Fig. 11에 나타내었다. 메틸케톤이 치즈향미에 크

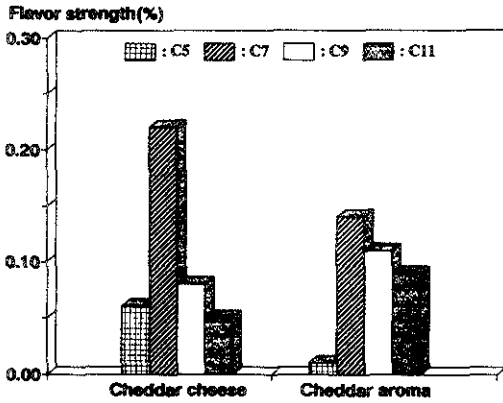


Fig. 7. Methylketone contents of Cheddar cheese and Cheddar aroma.

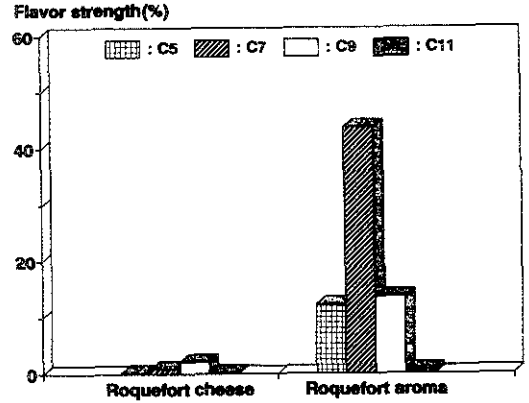


Fig. 10. Methylketone contents of Roquefort cheese and Roquefort aroma.

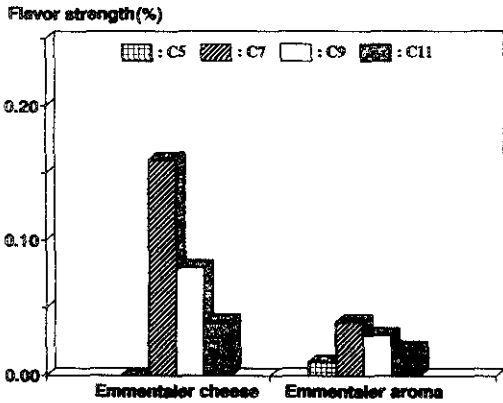


Fig. 8. Methylketone contents of Emmentaler cheese and Emmentaler aroma.

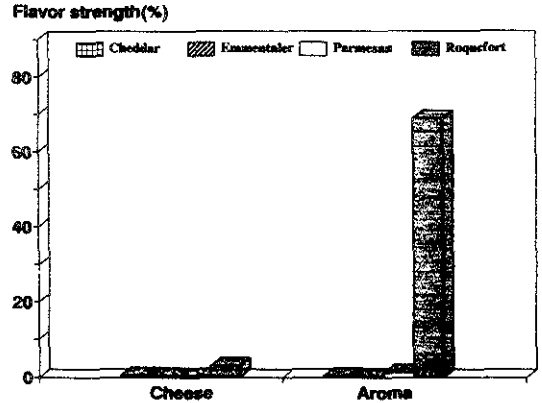


Fig. 11. Comparison of methylketone contents in cheese and aroma varieties.

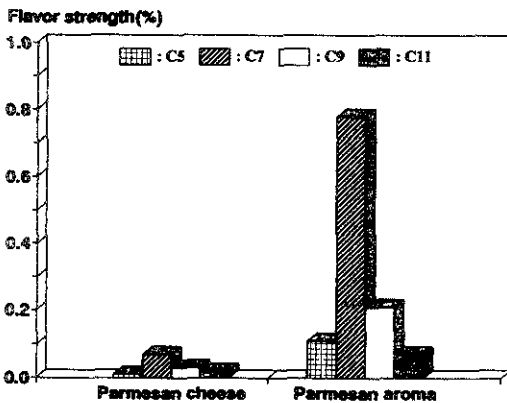


Fig. 9. Methylketone contents of Parmesan cheese and Parmesan aroma.

ketone과 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다(9-12). 관능검사 결과 각기 다른 종류의 치즈샘플의 경우 sharp-

ness, rancidity, soapy는 Parmesan, Roquefort 치즈가 Cheddar, Emmentaler 치즈 보다 유의성 있게 높은 것으로 나타났다. 다른 특성에 대해서는 별다른 차이를 보이지 않았다. 치즈 aroma 농축물에 있어서는 Emmentaler와 Parmesan 치즈 aroma가 rancidity가 유의성 있게 높았으며 soapy는 Parmesan 치즈 aroma, 그리고 acidity와 fruitiness는 Roquefort 치즈 aroma가 유의성 있게 높은 결과를 나타내어 GC 분석 결과와 일치함을 보였다. 치즈 aroma 농축물 역시 off-flavour와 overall-quality는 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 치즈와 치즈aroma 농축물간의 관능적 특성 차이를 비교해 보면 Cheddar, Emmentaler, Parmesan 시료의 경우는 sharpness, rancidity, soapy의 평가가 치즈 aroma 농축물이 치즈 보다 유의성 있게 높게 나타났다. Roquefort 치즈 aroma 농축물은 치즈 보다 acidity, fruitiness 등이 유의성 있게 높은 점수를 보여 GC 분석 결과와 상당히 일치함을 나타내었다.

Table 1. Analysis of variance and mean intensity^{a)} for sensory properties of cheese samples and cheese aroma samples by analytical sensory test

	Cheddar		Emmentaler		Parmesan		Roquefort	
	Cheese	Aroma	Cheese	Aroma	Cheese	Aroma	Cheese	Aroma
Sharpness	3.2 ^b	5.5	3.3 ^b	5.2	5.0 ^a	5.5	6.3 ^a	4.3
Rancidity	1.3 ^b	4.0 ^{xy}	1.3 ^b	3.7 ^y	2.8 ^x	5.2 ^y	3.3 ^a	2.8 ^y
Soapy	1.2 ^b	2.8 ^y	1.2 ^b	2.7 ^y	2.6 ^a	5.2 ^x	2.5 ^a	2.5 ^y
Acidity	2.7 ^a	2.7 ^{xy}	1.3 ^b	2.3 ^{xy}	1.7 ^{ab}	2.2 ^y	1.5 ^{ab}	3.5 ^x
Fruitness	2.0	1.3 ^z	1.8	1.5 ^y	2.7	2.0 ^y	1.3	3.7 ^x
Off-flavour	1.0	1.3	1.0	2.0	2.0	2.2	1.7	1.3
Overall-Quality	4.7	4.7 ^x	4.7	4.5 ^y	4.2	3.8 ^y	4.5	4.0 ^{xy}

^{a)}Number sharing same letters within columns are not significantly different at the p<0.05 level

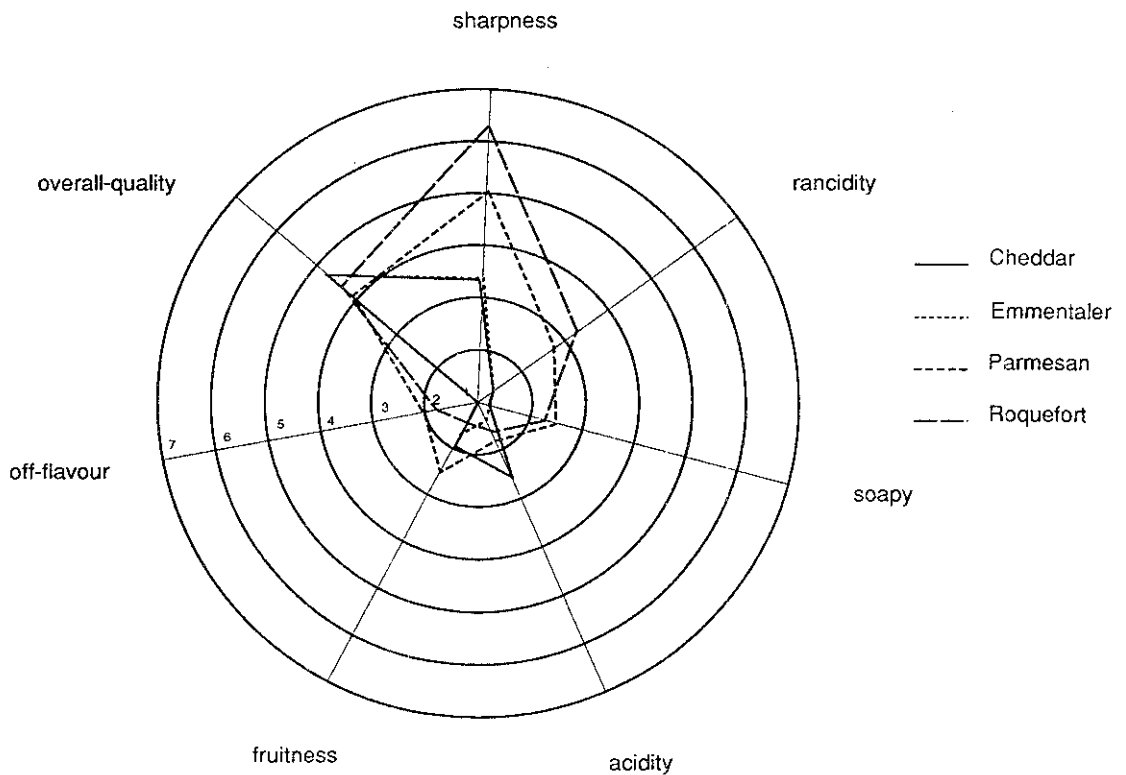


Fig. 12. Sensory profilogram of cheese varieties.

또한 GC profile과 관능적 특성과의 상관관계는 치즈 아로마 농축물에 있어서의 free fatty acids와 sharpness, rancidity, soapy와의 상관계수는 각각 0.82391, 0.89183, 0.75036으로 높게 나타났으며 methyl ketone과 acidity, fruitness와의 상관계수도 각기 0.92843, 0.96590으로 매우 높게 나타났다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때 적합한 조건을 사용하여 특유의 풍미성분의 생성을 촉진시킴으로써 제품의 향취 강도를 높일 수 있다고 사료된다.

요 약

Cheddar, Emmentaler, Parmesan 그리고 Roquefort 치즈 등 자연 숙성 치즈와 지방 분해효소를 첨가하여 발효시킨 뒤 치즈향 농축물의 휘발성 향기 성분을 GC 및 관능적 분석을 통하여 비교하였다. 저급지방산이 그 특유의 향미를 나타내는데 가장 큰 영향을 미치는 성분으로 알려진 Parmesan 치즈향 농축물과 향미의 주성분으로 알려진 Cheddar 치즈향 농축물은 그 함량이 다

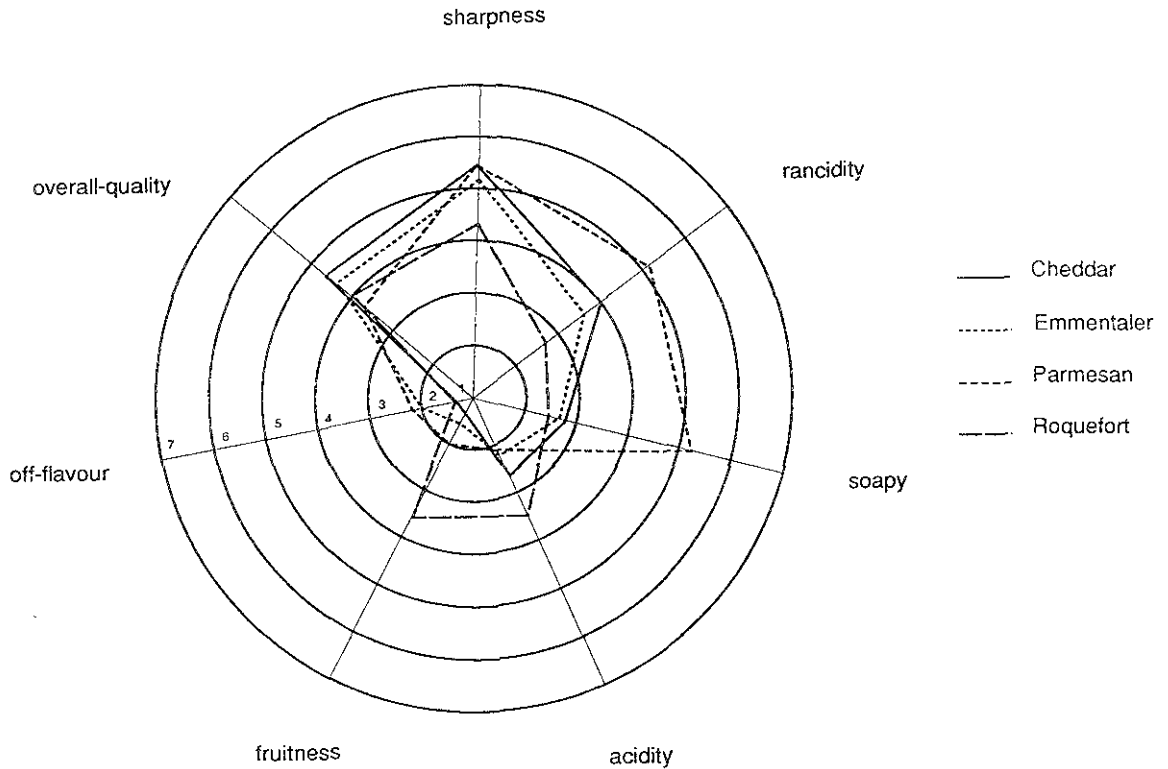


Fig. 13. Sensory profilogram of cheese aroma concentrates.

른 시료 보다 10배 이상 높게 나타났다. 또한 메틸 케톤 이 그 독특한 풍미의 결정적 온도가 되는 Roquefort 치즈의 경우는 제조시 lipase 및 *P. roqueforti*의 첨가로 메틸 케톤의 생성을 촉진시켜준 Roquefort 향 농축물의 함량이 월등히 높았다. 관능적 특성 차이를 비교한 결과 Cheddar, Emmentaler 그리고 Parmesan 치즈향 농축물이 sharpness, rancidity, soapy의 강도가 자연치즈 보다 유의성 있게 높았다. 반면, Roquefort 향 농축물에 있어서는 acidity, fruitiness 등이 유의성 있게 높게 나타났다. GC profile과 관능적 특성과의 상관관계는 free fatty acid와 sharpness, rancidity, soapy는 각각 0.8239, 0.8918, 0.7503 그리고 methyl ketone과 acidity, fruitiness는 각각 0.9284, 0.9659의 높은 상관계수를 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 해외 Post-Doc. 연수지원으로 수행된 과제 중의 일부이며, 지원에 감사드립니다.

문헌

1. 정규승 : 조립식품의 Flavouring. 식품과학, 15, 37 (1982)
2. Ney, K. H. : Recent advances in cheese flavour research. In "The quality in food and beverages" Charalambous, G. and Inglett, H. (eds.), Academic Press, London-New York, p.389 (1981)
3. Hagg, U., Luck, T. and Kunz, B. : Untersuchungen zur kinetic der lipasekatalysierten Hydrolysis von Butterfett bei der Fermentation von K searomakonzentrate. *Bioengineering*, 4, 2 (1990)
4. Frutos, M., Sanz, J. and Martinez-Castro, I. : Simultaneous distillation-extraction (SDE) method in the qualitative and quantitative GC analysis of cheese volatile components. *Chromatographia*, 25, 10 (1988)
5. Larmond, E. : Methods for Sensory Evaluation of Food. Food Research Institute, Central Experimental Farm, Ottawa (1973)
6. SAS'STAT : Guide for Personal Computer's, Version 6 Edition, SAS Institute (1985)
7. 김해식 : SPSS 컴퓨터 분석기법. 박영사, p.76, p.101 (1987)
8. Rothe, M., Rutloff, H., Herrmann, H. and Engst, W. : Problems of technical production and characterization of Blue cheese aroma concentrate. *Die Nahrung*, 30, 791 (1986)

9. Dully, J. R. and Aston, J. W. : Cheddar cheese flavour. *The Australian J. of Dairy Technology*, **6**, 59 (1982)
10. Woo, A. H., Kollodge, S. and Lindsay, R. C. : Quantification of major free fatty acids in several cheese varieties. *J. Dairy Sci.*, **67**, 874 (1984)
11. Rothe, M., Engst, W. and Erhardt, V. : Studies on characterization of Blue cheese flavour. *Die Nahrung*, **26**, 591 (1982)
12. Lucas, J., Han, Y. S. and Kunz, B. : Recent development in cheese flavour research. *The J. of Korean Soc. of Food Sci.*, **8**, 351 (1992)
13. Kunz, B. : Grundri der Lebensmittelmikrobiologie. Behr's Hamburg, p.346 (1988)

(1995년 9월 28일 접수)