



Recreating Flavors from Nature

송 범 석

해태제과 연구소

향의 제조는 항상 조향사의 예술성과 화학자의 과학적 지식을 수반한다. 천연에 가장 근접한 향미를 가지는 향의 제조는 오랫동안 해결하지 못한 과제로 남아있다. 조향사들은 본래 식품, 향료 또는 herb의 fresh, juicy, green, ripe한 향미를 모방함으로써 천연향과 유사한 향을 만들려고 노력하고 있다. 다른 말로 표현한다면 조향사들의 목표는 우리의 미각과 후각을 자극하는 천연향의 미묘한 향조(nuance)를 만드는 것이다.

과거에 천연과 유사한 향의 제조는 여러 가지 기술적인 제약으로 인해 불가능하였다. 그리고 그 중 하나는 조향사들이 천연을 재현하기 위해 필요한 정밀분석기와 분석기술의 부족이었다. 조향사들이 종종 직면하는 난관은 그들의 코는 향기를 인식하나 장비들은 정확히 그러한 화학물질을 파악할 수 없다는 것이다. 이것은 조향사들로 하여금 천연향에서 발견되는 성분들을 합성하거나 그 주요성분들을 동정하는 것을 어렵게 하였다.

조향사들의 도전목표는 모든 면에서 천연을 모방하는 것이어서 종종 파악하기 힘든 향조를 나타

내기 위해 너무 많은 화합물을 제조하고자 하는 향에 첨가 하곤 한다. 그 결과는 예술가들이 2차 색을 만들기 위해 너무 많은 색을 섞어 그 생기와 색조를 잃어버리는 것과 같은 유사한 현상을 나타낸다. 또한 천연향 본래의 화학물질이 들어가지 않았을 때 역시 향은 고유한 향조와 강도를 잃게 된다.

1. 새로운 패러다임의 창조

수십 년 동안의 험난한 여정은 마침내 서서히 끝나가고 있다. 많은 천연의 비밀들이 판독되었으며, 분석화학은 새로운 분자를 합성하기에 충분한 정성적, 정량적 정보들을 제공하였다. 앞으로 당면하고 있는 작업은 주로 손대칭성(chiral) 향기 성분과 같이 천연으로부터 유도된 향에서 발견되어 특징적인 향조를 나타내는 특정한 화합물들을 분리하고 동정하는 일이다.

많은 특정한 chiral 화학물질들은 관능적 측면에서 대단히 흥미롭게 여겨지며 증진된 향을 나타내

는 향조를 부가하는데 유용하다. 예로 어떤 과일 향조의 휘발성 chiral ester는 라세미산 혼합물보다 깨끗한 향미를 나타낸다. 비록 이러한 발견이 유용할지라도 상업적으로 적용되기 위해서는 천연으로부터 특정한 성분을 포획하거나 합성하는 방법의 개발 작업을 필요로 한다.

천연의 복합물질은 향에 대한 전체적인 관능특성을 증가시키며 플라보노이드, 탄닌 등과 같이 천연 성분으로부터 유래되는 미각과 맛을 동반한다. 따라서 천연과 유사한 향의 완전한 재건을 위해서는 향에 이러한 성분들을 첨가할 필요가 있다. 그러나 천연물질로부터 그들을 합성하거나 분리시키는 것은 복잡할 수 있고 기술적으로 어려우며 비용이 많이 든다. 한 가지 선택은 천연 주스, 추출물, 증류액으로부터 분리된 성분을 섞는 것이다. 최근의 진보된 추출 기술은 천연 식품, 향료, herb에서 발견되는 향의 profile에 보다 근접한 향을 만들 수 있도록 기존에 사용되던 원료에 비해 우수한 원료의 제공을 가능케 한다. 이와 같은 향 paradigm의 변화는 최종적으로 우수한 향을 제조하기 위해 통합된 많은 기술들을 요구하고 있다.

2. 주요 성분의 동정

식품으로부터 천연향의 분리는 여러 가지 다른 기술과 방법에 의해 이루어질 수 있다. 분리의 성공은 기본 틀로서 사용 가능한 정보를 얻을 수 있는 기술을 선택하는 것에 달려있다. 향 산업에서 설계되어지는 향에 적절한 천연향을 선택하는 것은 소비자로부터 사업을 성공하느냐 실패하느냐를 결정짓기 때문이다.

우선 천연향의 주요 성분들 chiral aroma chemicals이 화학적 분석법에 의해 동정되어야 한다. *Aromashuttle*은 휴대하기 편하고 쉽게 표본채취 할 수 있는 방법으로써 야생 식물의 천연향을 채집, 동정할 수 있게 해준다. 또한 과실이 숙성되는 동안의 휘발성 복합물질을 채집할 수 있다.

이 방법에서 흡착코팅은 용기 내부 벽에 고정되어 있다. 이 용기는 딱딱하거나 유동성이 있을 수 있다. 용기가 봉합 되었을 때 흡착코팅은 오랜 기간 동안 냄새 성분을 함유하고 있고 그 성분의 공급원을 운반하지 않고 이동시킬 수 있는 장점이 있다. 기체-질량 크로마토그래피 분석 또는 냄새를 맡기 위해 열 또는 탈착기술에 의해 향기성분을 방출시킨다.

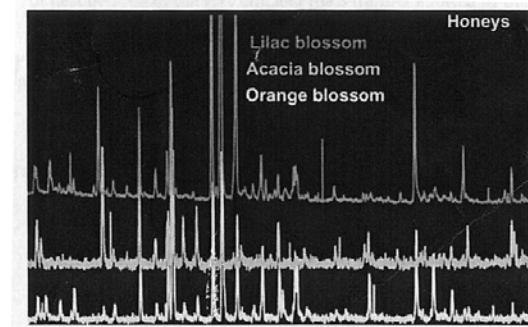


Fig. 1. Differences in honey flavor chromatographic profiles from various sources, indicating the aroma profile of the honey using a static proprietary sampling method called Crownspace.

일단 식품으로부터 천연향이 분리되었다면 그 향을 구성하는 화학물질들을 잘 분리하는 것이 중요하다. 전통적으로 기체 크로마토그래피는 각각의 구성성분들을 분리하는데 사용되고 질량분석기는 각각의 구성성분을 동정하는데 사용된다. *Aromashuttle*을 사용하고 *Crownspace*라 불리는 static headspace sampling 방법과 짝지어진 GC-MS의 우수성을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서와 같이 근원이 다른 꿀의 휘발성 물질의 profile은 그들의 GC분석에 의한 결과에 의해 다른 것으로 밝혀졌다. GC로부터 얻은 정보는 휘발성 성분들의 강도를 나타내고 GC-MS분석은 그들이 어떤 물질인지를 나타낸다. 이러한 휘발성 성분들에 대한 파악이 중요하지만 그들이 조사되어질 물질의 전반적인 향에서는 중요한 역할을 하지 않을 수도 있다. Gas chromatography olfactometry(GCO)라 불리는 또 다른 기술을 사용하여 포획된 휘발

성 물질의 혼합물에서 발견되는 향기 성분들을 동정하였다. (GCO기술은 뒷부분에서 논의될 것이다.)

특정화된 향기의 질량분석 자료들은 각각의 성분들을 동정하는데 일조한다. 특별한 GC 검출기들이 황과 질소를 함유한 성분처럼 특정한 성분들에 대한 민감성을 얻기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어 atomic emission detector를 사용한 GC-AED는 황, 질소, 인을 함유하는 미량의 성분들을 검출하는데 사용될 수 있다. 이러한 성분들의 많은 수는 매우 낮은 역가를 가지며 본래 향기의 특징적인 향기와 향조에 중요한 역할을 한다.

몇몇 경우에 있어 천연향의 가장 중요한 성분들은 MS에 의해 검출되지 않는다. 인체의 코는 향기를 갖는 휘발성 물질에 대해 보다 민감한 검출기이다. 많은 경우에 있어 GC에 의해 분석된 향 profile에 있는 성분들은 중요한 향을 가지고 있지 않다. 그러나 MS 또는 AED에 검출되지 않는 미량 성분들은 GCO분석에 의해 발견될 수 있다. 이 기술에서 조향사들과 분석화학자들은 다양한 천연제품의 추출물을 준비하여 GC로 주입한다. 그 다음 GC를 통해 나오는 성분의 냄새를 맡고 특징짓는다(Fig. 2).

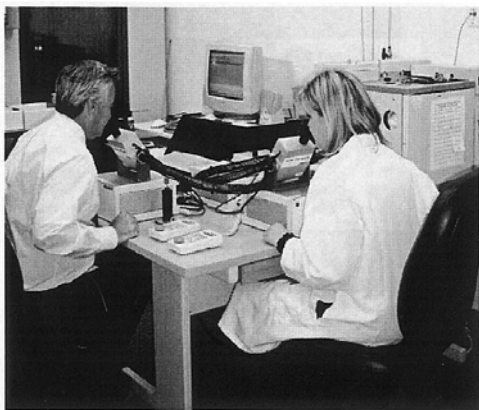


Fig. 2. In gas chromatography olfactometry, flavorists identify and characterize key aroma compounds by sniffing compounds as they elute from the gas chromatograph and determining their retention times.

그런 다음 aroma extract dilution assay(AEDA)라 불리는 기술에서, 시료들은 어떠한 향기 성분의 냄새를 더 이상 맡을 수 없을 때까지 단계별로 희석된다. 이러한 방법의 장점은 향기에 영향을 미치는 주요성분을 GC분석으로 동정하고 분석할 수 있다는 것이다.

향 성분들은 희석배수(FD)로 나타내며 높은 FD는 강력한 향기 성분을 말한다. 예를 들면 한 향기 성분이 3번의 연속적으로 희석 후 마지막으로 검출되었다면 그 성분의 FD는 3이다. 이러한 자료로부터 aromagram(Fig. 3)이 형성되고 GC chromatogram과의 차이(GC chromatogram에서 점선은 aromagram에서 발견되는 강력한 향기 성분을 나타낸다)를 나타내었다. 종종 GC chromatogram과 aromagram은 매우 다르게 나타난다. 이것은 몇몇 강력한 향기 성분들은 종종 GC에 의해 검출되지 않고 사람의 코에 의해서 검출되기 때문이다. 이 같은 정보는 조향사들이 천연제품과 유사한 향을 제조하는데 있어 매우 중요하다. 이유는 주된 성분들은 종종 GC 또는 GC-MS만을 사용했을 때는 검출되지 않기 때문이다. 이러한 주요성분이자 미량 향기성분의 retention이 기록되고 그 시료는 농축되고 동정하기 위해 동일한 상태에서 GC에 주입된다.

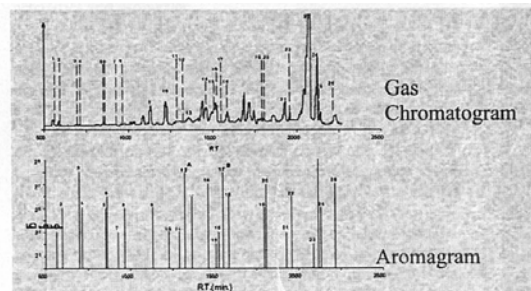


Fig. 4—Comparison of a gas chromatogram to an aromagram.

Fig. 3. Comparison of a gas chromatogram to an aromagram.

3. 향기 성분의 생산

앞서 말한 기술들은 최적의 향을 만드는데 필요한 정보를 제공하며 조향사들은 그 정보를 통해 최적의 향을 만들기 위해서 향기 성분들을 원한다. 그 향기성분은 천연으로부터 유도되어 지거나 합성될 수 있다.

천연물질의 생산은 많은 노력을 요구한다. 또한 천연 상태의 성분을 분리하기 위해 정밀한 장비를 필요로 한다. 이러한 일을 해결하기 위한 세 가지 주요 방법은 다음과 같다.

3.1. Supercritical Fluid Extraction

첫 번째 방법은 초임계의 액체 이산화탄소에 의해 휘발성 유기물질을 추출하는 장비를 이용하는 것이다. Fig. 4는 이산화탄소를 이용하여 향 성분을 추출하는 공정도를 나타내었다. 이것은 낮은 온도와 고압(Step 1)에서 이루어지며 이는 추출될 천연향 복합물의 열 손상을 최소화시키기 위함이다(Step 2). 그리고 용매를 가스로 분출시켜 제거시키는 과정에서 열이 사용되지 않는다(Step 3). 추출물은 많은 천연의 향조를 가지는 고품질의 향 profile을 갖는다.

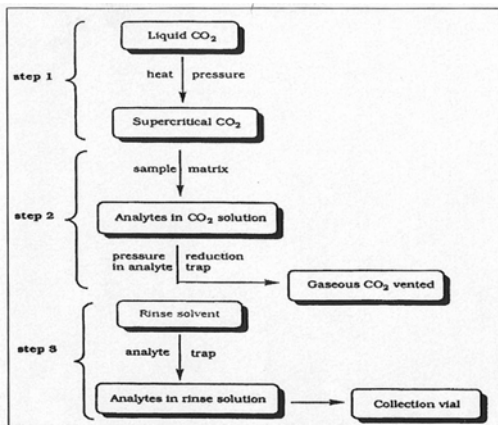


Fig. 4. Typical flow diagram for the extraction of flavor ingredients by supercritical fluid extraction with carbon dioxide.

3.2. Spinning Cone Extraction

두 번째 방법은 산업적으로 적용 가능한 Spinning Cone Column(Fig. 5)을 사용하는 것이다. 이 방법에서 향 성분은 식품의 희석된 수용액(essence) 또는 슬러리로 부터 분리될 수 있다. Spin cone은 거의 단일층으로 용액을 펼쳐서 휘발성 향성분의 효과적인 분리를 가능케 한다. 장비의 설계상 많은 양의 이동이 이루어지기 때문에 증류는 매우 낮은 열량으로 안정한 대기에서 실행된다.

모든 형태의 식품, herb, 향료들이 천연향의 상업적 생산을 위해 앞서 언급된 두 가지 방법에 의해 가공될 수 있다.

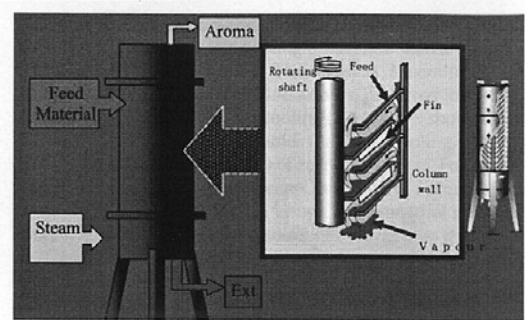


Fig. 5. How the Spinning Cone Column works.

4. 효소 또는 화학적 방법

효소작용 또는 발효에 의한 천연물질의 생산은 천연과 유사하다. 천연효소 또는 미생물들은 식품을 고농도의 향기성분으로 전환시키기 위해 사용된다. 식물성유지와 같은 다양한 식품들과 효소 및 미생물들이 사용될 수 있다.

케톤체 특히 C₃에서 C₁₁까지의 methyl ketone들은 blue 또는 Camembert 치즈의 특정한 향을 부가하는데 있어 매우 중요하다. 그들은 전형적으로 우유와 크림에서 발견되는 creamy note를 부여하

기 위해 낮은 수준에서 사용된다. 이러한 향기 성분들은 유지방을 특이적 lipase를 사용하여 가수분해시켜 만든다. 우리는 주요 향기 성분을 만들거나 추출하기 위해 다양한 효소처리와 추출과정들의 조합을 사용하고 있다.

l-Menthol은 보다 더 좋은 향취와 청량 효과 때문에 향에 사용된다. 초기에 수확된 페퍼민트에서 아주 높은 수준으로 나타나는 *l*-Mentone에서 *l*-mentol을 생산하는 것은 가능한데 이는 *Pseudomonas putida*에 의해 가능하다.

이러한 방법들은 최종 향이 천연이어야 할 경우 필요하다. FDA 법령(Code of Federal Regulations, Title21, Section 101.22)은 천연 식품, herb, 향료에 향기 성분의 발효, 전환 또는 발현을 위한 효소나 미생물의 사용은 천연 가공법이고 그로인해 생산된 성분은 천연으로 인정하고 있다.

5. Chiral chemistry

특성있는 주요 향기 성분들을 생산하는 또 다른 방법은 chiral 화학물질을 이용하는 것이다.

자연은 매우 특이적인 모양의 화학물질들을 생산하고 있다. 많은 일반적인 향기 성분들은 여러 가지 이성질체 형태들 중 하나 또는 그 혼합물의 형태로 존재한다. 두개의 이성질체의 분자구조가 우리의 왼손과 오른손처럼 다른 하나의 거울 속 영상과 일치한다면 그들을 각각의 광학이성질체라고 하거나 이성질체의 거울상쌍이라 한다. 광학이성질체처럼 거울상으로 겹쳐질 수 없는 분자들을 chiral 분자라 한다. 다른 방식으로 편광시키고 따라서 광학적으로 활성화된 물질로서 언급되는 chiral 향기 화학물질들은 독특하고 흥미 있는 특징들을 나타낸다.

그러한 이성질체쌍의 예로 *d*-carvone과 *l*-carvone이 있다. Fig. 6은 두 광학이성질체 사이의 중요한

향기특정의 차이점을 나타내었다. 이들 이성질체들은 동일한 물리적 특징(분자량, 끓는점, 증기압 등)들을 나타내나, 매우 다른 향을 나타낸다. *d*-Carvone은 caraway와 dill을 연상시키는 향을 나타내는 반면 *l*-carvone은 spearmint와 거의 유사한 향을 나타낸다.

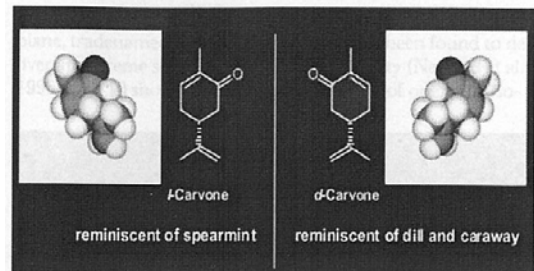


Fig. 6. Chirality of carvone. The two enantiomers have identical physical properties (boiling point, vapor pressure, etc.) but different olfactive qualities.

광학이성질체의 구분은 코 또는 미뢰와 같은 chiral 판별기를 요구한다. 실험실에서 광학이성질체의 분리는 chiral 크로마토그래피에 의해 이루어질 수 있다. 이러한 일을 수행하기 위해 기체 또는 액체크로마토그래피와 같은 여러 가지 분석법이 사용된다. 그러나 두 기술들은 chiral 물질을 판별 또는 분별하기 위해 chiral stationary phase를 요구한다.

자연에서는 종종 carvone같은 물질들은 단일 광학이성질체 또는 *d*와 *l*형의 혼합물로 생합성된다. 대조적으로 화학적 합성법은 거의 두 광학이성질체의 동일한 양의 복합물로 생성된다. 그러나 촉매적 비대칭 합성법으로 알려진 고도로 진보된 화학 합성법을 통해 우리는 천연을 모방할 수 있었고 단일 광학이성질체만으로 구성된 물질을 생산할 수 있게 되었다. 이러한 물질들을 사용한 결과물은 그들의 천연 유사 향기로 인해 상업적으로 성공할 수 있었다.

이 기술은 BINAP rhodium 또는 ruthenium 촉매제를 사용하여 광학적으로 활성화된 chiral 물질들을 선택적으로 생산해 낸다. 이러한 촉매제는 천연물질의 화학적 가공에서 효소의 선택성을 모방한다. 이 기술의 상업적인 성공은 Takasago와 2001년 비대칭 촉매법으로 노벨 화학상을 수상한 Royoji Noyori의 25년에 걸친 공동연구의 결과물이다. Takasago와 Noyori 교수는 이 기술에 대해 80개 이상의 공동 특허를 받았다.

비대칭 촉매법을 사용한 처음의 상업적 성공은 향과 청량 효과가 뛰어난 *l*-menthol의 산업적 생산이었다. Nagoya, Osaka대학과 Takasago의 공동연구를 통해 1983년에 세계에서 처음으로 산업화 되었다.

Menthol은 세 개의 chiral carbon center를 가지고 있어서 8개의 입체이성질체 또는 4쌍의 광학이성질체를 가지고 있다(Fig. 7). 이것은 향기 화학물질의 향미와 청량 효과에 있어 stereochemistry가 중요한 역할을 하는 좋은 예이다. 8개의 가능한 입체이성질체 중 *l*-menthol은 천연에서 가장 흔한 천연산물이고 향미 특성과 청량 효과에 있어 선호되는 물질이다. Fig. 8은 menthol의 다양한 이성질체들이 가지는 향, 청량감 그리고 쓴맛의 역할에 대한 중요한 차이점들을 나타내었다. 예를 들어 *l*-menthol의 청량감과 쓴맛의 역할은 *d*-menthol보다 낮다. 따라서 같은 청량감을 얻기 위해 *d*-menthol보다 *l*-menthol을 적게 사용하게 된다. 청량감은 menthol의 가장 중요한 특징 중 하나이고 따라서 조향사들은 자연적으로 발생된 *l*-menthol을 향기 성분으로서 사용되는 원료 중 최상의 이성질체라는 것에 동의한다. Chiral *l*-menthol의 산업적 생산은 비대칭 촉매 기술에 의해 이루어진다.

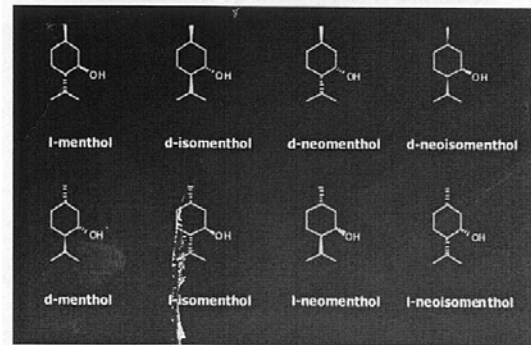


Fig. 7. Stereoisomers (chiral pairs) of menthol.

Threshold (ppm)	<i>l</i> -menthol	<i>d</i> -isomenthol	<i>d</i> -neomenthol	<i>d</i> -neoisomenthol
Flavor	0.4	0.7	0.5	0.2
Cooling	0.8	7	3	>25
Bitter	10 - 20	20	20 - 30	>25

Threshold (ppm)	<i>d</i> -menthol	<i>l</i> -isomenthol	<i>l</i> -neomenthol	<i>l</i> -neoisomenthol
Flavor	0.3	0.6	0.65	1.0
Cooling	3	30	30 - 30	8
Bitter	20 - 30	50	30	>25

Fig. 8. Thresholds of chiral pairs of menthol for flavor, cooling, and bitterness. From Enverger and Hopp(1988).

Chiral 향기 화학물질은 또한 중요한 환경학적 장점을 가진다. 대부분의 경우 단일 광학이성질체는 그 거울상 이성질체 보다 효과적으로 생분해된다. 따라서 이러한 chiral 물질들의 사용은 미생물에 의해 쉽게 대사되기 때문에 환경과 인체에 향 제조업체가 미치는 영향을 감소시켜 줄 수 있다.

Chiral 향기 성분들은 기준 성분들과는 달리 독

특하고 특성이 있는 후각적, 관능적, 안전성을 가지는 물질로서 향 제조의 새로운 시대로 인도하고 있다.

Chiral aroma chemical의 향 적용범위는 비대칭 촉매법에 의해 넓어졌고 독특하고 관능적으로 향상된 향을 생산하는데 이용되고 있다. 그러한 감각중심의 물질 중 하나는 4-(1-menthoxy-methyl)-2-(3'-methoxy-4'-hydroxyphenyl)-1,3-dioxolane 이다. Fig. 9는 capsaicin에 겹쳐지는 이성질체 중 하나의 분자구조를 나타내고 있다. Chirality의 중요성과 향각력의 연관을 증명하는 또 다른 예이다. 두 물질은 매운맛을 인지하는 맛 수용체에 유사하게 상호 작용한다. 청량감, 뜨거움, 따끔거림과 같이 감각에 중요한 영향을 미치는 물질은 향의 중요한 요소이나, 전형적으로 향의 향기 profile에 직접적으로 관여하지 않는다.

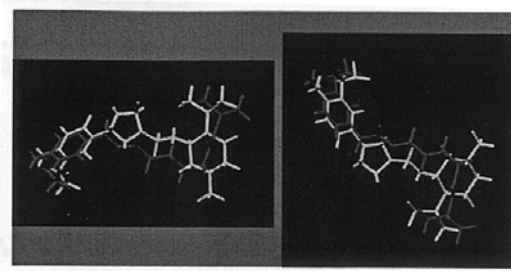


Fig. 9. Structural comparison of 4-(*l*-menthoxy)methyl-2-(3'-methoxy-4'-hydroxyphenyl)-1,3-dioxolane superimposed in two views on capsaicin, the pungent ingredient in chili peppers.

6. 우수성의 증명

이러한 모든 기술들을 활용하여 최종적인 향을 생산하는 것은 상당히 많은 양의 작업과 인내력을 필요로 하고 마지막 하나의 장애물이 존재한다. 그것은 이 향이 현재에 사용되는 것에 비해 우수하고 본래의 과일 또는 식품과 유사한가에 대한 관능검사 패널에 의한 확인이다. 식품 또는 음료의 적용에 있어 전문가 패널과 일반인 패널 모두에 의한 향의 평가는 그 향의 세밀화된 profile을 쉽게 만들 수 있게 한다. 동시에 응용 전문가들은 제조된 향을 다양한 제품에 적용하여 평가하고 그들의 저장기간을 측정할 것이다.

<출처 : *Food Technology*, 58(11), 2004>