



분자구조와 향특성과의 관계

백신* · 장석수 · 김근수

KT&G 중앙연구원

(2009년 11월 2일 접수 ; 2009년 11월 23일 수정 ; 2009년 12월 1일 승인)

Relationship of molecular structure and aroma characteristic

Shin Baek *, Seok-Su Jang, Kun-Soo Kim

KT&G Central Research Institute, Daejeon 305-805, Korea

(Received November 2, 2009; Revised November 23, 2009; Accepted December 1, 2009)

향료산업은 화학의 발전과 더불어 번창하였다. 초기에는 시나믹 알데하이드, 바닐린 등과 같은 합성 원료가 제조 되었으며 그 후 장미 천연향의 구성 성분인 메틸 아이오논이 합성되었고 점차 더 섬세하고 지속성이 강하며 안정성 및 확산성이 좋은 신규향료 개발로 연구가 진행되었다. 점차 미량으로도 충분한 향을 발현할 수 있는 향 강도가 강한 향료 개발이 가속화 되었다. 특히 최근에는 GC-MS와 GC-Olfactometry 기술의 발전에 따라 천연물에 존재하는 화합물의 확인이 더 용이해 지면서 향 화학자들의 연구 영역이 점점 더 확대되고 있다.

본 논문에서는 담배에 사용되는 케미칼 향의 분자 골격 또는 골격에 다양한 결가지로 유도체를 합성함으로써 분자구조에 따른 향 특성 변화에 대해 논의 하였다. 세계적으로 점차 담배에 사용되는 향의 종류가 감소되는 추세에서 동일한 향 계열 중 본 논문에서 언급된 다양한 향을 적절히 선택하여 대체 사용함으로써 첨가제의 축소 및 감소에 많은 도움이 되리라 생각된다.

우선 단맛(sweet)을 내는 물질에 대해 논하는데 이 부분은 상당히 광범위하다. 그래서 단맛의 대표적인 열대과일 향과 초코렛 향에 대해 먼저 언급하고, 다음으로 구수한 스모키 향과 팝콘 향, Cooling하고 Fresh한 향 특징을 주는 멘솔 유도체 향, 과일 향, 버섯 향, 꽃 향, 스파이스한 향 등에 대해 언급하였다.

단맛을 내는 향(열대과일 향)

패션 후루트, 키위 등과 같은 열대 과일 추출물에 함유된 향료는 Fig. 1에서와 같이 황을 포함한 분자들로 되어 있다. Fig. 1에서 (1)의 황 화합물은 1-3- 위치에 황과 산소를 갖는 6각형 모양의 골격으

로 2- 위치에 메틸, 4- 위치에 프로필을 갖는 화합물로 2-메틸-4-프로필-1,3-옥사사이안(Tropathiane)으로 잘 알려진 화합물이다. (2) 화합물은 (1)에서 6각형 고리 구조가 열려 형성된 싸이올 형태로 3-머캅탄-1-헥사놀(패션 후루트 머캅탄)로 변화되면

*연락처자 : 305-805 대전광역시 유성구 신성동 302 번지, KT&G 중앙연구원

*Corresponding author : KT&G Central Research Institute, 302 Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea (phone: 82-42-866-5577; fax: 82-42-866-5544; e-mail: wvlee@ktng.com)

강력한 패션-후루트 머캅탄 향을 발현하고 확산성도 상당히 높아진다. (3)는 3-의 위치에 머캅탄 관능기를 갖고 산소의 위치에 COCH₃의 케톤 관능기를 갖는 3-메틸사이오헥실아세테이트로 (2)에 비해 향 강도가 상당히 낮다. (4)화합물은 1-의 겐가지 에스터에 프리 머캅탄 γ-그룹을 갖는 3-머캅토헥실헥사노에이트로 역시 향 강도는 약하다. 많은 열대성 과일에서 발견되는 황을 포함하는 화합물은 1999년 FEMA와 GRAS 목록에 포함되었다 (Rowe, et al, 1999)

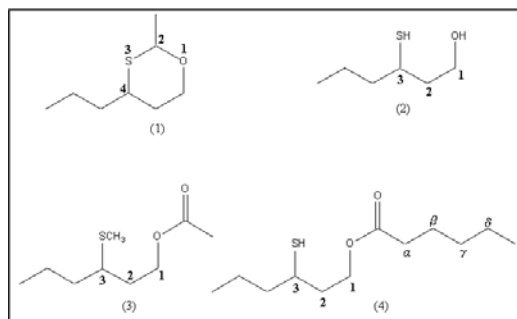


Fig. 1. 패션후루트에서 발견되는 황화합물류

열대 과일향의 특징을 이루는 골격은 Fig. 2와 같이 1, 3- 산소, 황의 골격을 갖고 있으며 강한 향 특성을 갖고 있다.

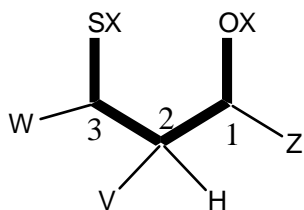


Fig. 2. 1에 산소, 3의 위치에 황을 갖는 화합물의 기본골격 W, V, H, Z: 각각의 위치에 치환된 관능기

일반적으로 이런 향 특징을 갖는 화합물은(Fig. 2) 기본 골격에 탄소 길이와 겐가지가 다르지만 향 전달체(odorophore)인 기본 골격을 항상 내포하고 있다. Fig. 3에서와 같이 파인애플 머캅탄인 알킬싸

이오-에스터 형태(10), 싸이오멘톤(9)에 있는 머캅토 케톤 형태, 블랙커런트 머캅탄(8)의 머캅토 에테르 형태, 트로패티안(troPATHIAN, 7)에 있는 싸이오아세탈 형태, 패션 과일 머캅탄(6) 등도 겐가지나 탄소길이는 다르나 Fig. 2의 기본 골격을 함유하고 있다.

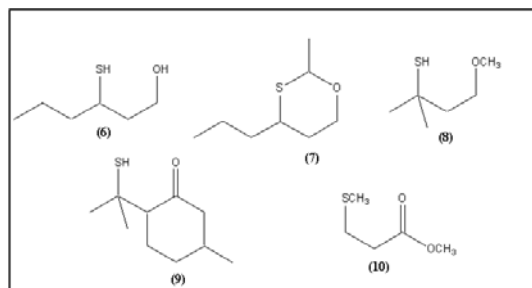


Fig. 3. 1,3-산소, 황의 향 전달체 기본골격을 갖고 있는 화합물

이러한 골격을 하고 있는 황화합물은 α,β-불포화 카보닐 화합물에 핵을 좋아하는 황의 마이클 첨가 반응에 의해 생성된다(Fig. 4).

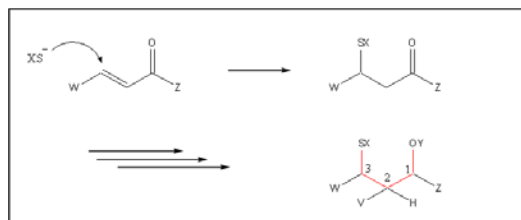


Fig. 4. 열대과일 향 특징을 결정짓는 1,3-산소, 황의 향 전달체 합성과정

단맛을 내는 향(초코렛 향)

단맛을 내는 향중에 초코렛 향은 세계적으로 가장 선호하는 향이며 매우 복잡한 과정을 거쳐 생성된다. 향은 코코아 빈을 굽는 과정에서 메틸아드 반응에 의해 알데하이드, 피라진, 푸란, 황 화합물 등의 생성이 유도된다.

초코렛 향 특징을 부여해 주는 주요한 향은 두 가지 구조로 되어있다. 한 가지는 9개의 탄소골격을 갖는 알데하이드 형태로 분자 맨 끝의 알데하이

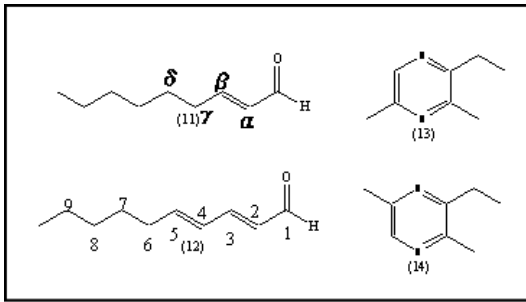


Fig. 5. 몇 가지 중요한 초콜렛 아로마 화합물

드에 α, β -불포화 탄소를 갖고 트랜스 형태로 되어있다. 대표적인 것으로는 Fig. 5의 트랜스-2-노네알(11)이 있다. 다른 하나는 10개의 탄소 골격을 갖는 알데하이드로, 2-, 4-의 위치에 두 개의 불포화 탄소를 갖는 알데하이드로 역시 트랜스 형태로 트랜스-2-트랜스-4-데카디엔알(12)이다. 두 개의 화합물은 초콜렛 향 특성을 갖고 있지만 약한 지방성 향 특징도 갖고 있다. 다른 중으로는 피라진 구조를 갖고 있는 것으로 1-의 위치에 에틸, 2-의 위치에 메틸을 갖는 기본 골격에 4-의 위치에 메틸 또는 5-의 위치에 메틸기를 갖고 있는 것이다. 이 화합물들은 구수한 향 특징을 갖고 있다. 조향사가 이런 골격을 이해하게 되면 향 특징을 예측하고 다른 향과 혼합되었을 때 어떤 형태로 향이 변화될 것인가를 예상할 수 있을 것이다.

스모키한 향 특징을 갖는 화합물

스모키한 향 특징을 갖는 화합물들은 일반적으로 식물체의 리그닌이 열 분해되어 생성되는 페놀류에 기인한다. 스모키한 향들도 서로 다른 미묘한 차이를 나타내며 목재 종류에 따라 향 특성이 결정된다. 오크, 참나무, 소나무 등 다양한 목재가 연소되면서 서로 다른 향 특징을 갖게 된다. 가장 대표적인 아로마 케미칼로는 구아이어콜류로 페놀의 기본 골격을 갖고 있으며 2- 위치에 메소옥시기가 결합되어 붙어있는 Fig. 6의 구조(15)이다. 이 구아이어콜 기본 골격의 다양한 위치에 관능기가 치환되어 유도체를 형성하며 서로 다른 스모키한 향 특징을 갖게 된다. 구아이어콜 기본골격의 4- 위치에 메틸 결합자를 갖고 있는 유도체로는 크레졸(creosol,

16)과 4- 위치에 에틸이 치환된 4-에틸구아이어콜(17)이 있으며 4- 위치에 비닐기가 도입된 화합물(18)도 있다. (18)화합물은 크로브의 뉘앙스를 주는 스파이시한 향 특징도 같이 갖고 있다. 이들은 공통적으로 스모키한 향 특징을 갖고 있으나 서로 미묘한 차이를 나타낸다. 기본향 배경을 스모키하게 그리고 작은 변화를 주고 저 할 때 혼합 사용하면 다양한 스모키한 향을 창조할 수 있다.

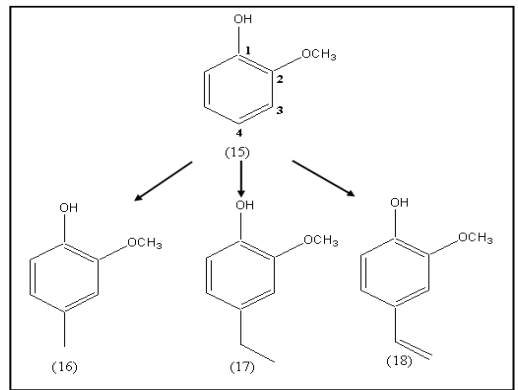


Fig. 6. 스모키한 향 특징을 갖는 구아이어콜 유도체

장미향과 담배향의 발현(다마스콘 동족체)

장미향은 최초로 Firmenich's사(Britten et al. 2001)에 의해 합성이 시작되었으며 가장 일반적으로 알려진 향 특징이 강한 것으로는 Fig. 7에서와 같이 장미 케톤으로 불리는 β -다마세논(19)과 β -다마스콘(20)이 있다.

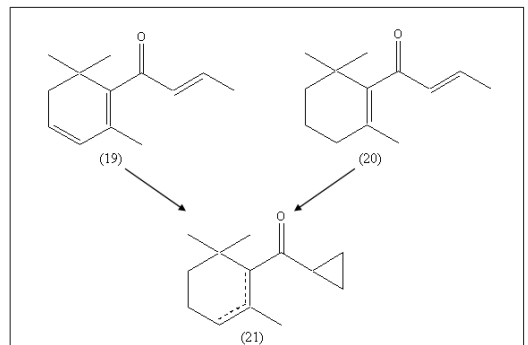


Fig. 7. β -다마세논, β -다마스콘 그리고 다마스콘 동족체

처음에 이런 합성 케톤류는 장미 조성물에 없는 물질과 혼합하여 향의 복잡성을 증가시키기 위해 사용 하였지만 지금은 다양한 향 발현을 위해 광범위하게 사용된다. 최근에는 이런 기본 분자 골격에 새로운 변화를 시도한 유사 케톤 혼합물을 IFF에서 특허 출원하였다

향 특징은 장미 꽃향을 베이스로 하며, 담배취, 향긋함, 목재취 등의 다양한 향취를 갖고 있으며 약간의 피크취도 갖고 있다. 특히 삼각형 모양의 싸이크로프로필기의 결가지를 갖는 올레핀 대체 구조 (21)는 안정도가 증가되고 광(햇빛)에 대한 민감성을 줄여주어 다양한 용도로 사용되며 때로는 컨쥬게이트된 구조와 결합되기도 한다.

팝콘 향을 갖는 화합물

아세틸기를 갖는 수많은 화합물들은 구수한 팝콘 향 특성을 갖으며 스트레스홀드가 낮아 소량으로도 다양한 향을 발현시킬 수 있다. 이러한 화합물들은 일반적으로 헤테로싸이클 골격에 아세틸 결가지를 갖고 있으며 대표적인 것으로는 Fig. 8과 같다

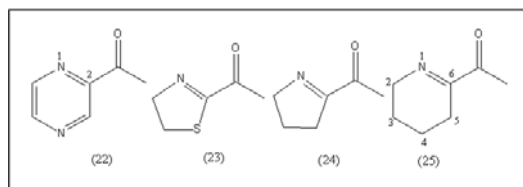


Fig. 8. 헤테로싸이클 골격과 아세틸기를 갖는 화합물

피라진 분자 골격을 갖는 2-아세틸피라진(22)은 스트레스홀드가 0.4 ng/l이며 싸이아졸 골격을 갖는 것으로는 2-아세틸-2-싸이아졸린(23)으로 스트레스홀드가 0.05 ng/l 이다. 피로린 골격을 갖고 있는 것으로는 2-아세틸-2-피로린(24)으로 스트레스홀드는 0.02 ng/l 이다. 또한 피리딘 골격을 갖는 것으로는 6-아세틸테트라하이드로피리딘(25)이 있으며 스트레스홀드는 0.02 ng/l로 가장 소량으로도 향 감지가 가능하다.

이러한 헤테로싸이클 화합물에 치환된 아세틸기 이외의 다른 결가지를 도입하여 다양한 향 특성의 변화와 스트레스홀드를 낮추어 소량 사용하더라도 향

조합의 효과를 극대화 하려는 노력이 계속 진행되고 있다.

멘솔과 분자골격이 다르나 시원하고 차가운 느낌을 주는 향

최근에는 멘솔의 기본 골격과 다른 구조를 갖고 있지만 멘솔보다 더 시원하고 차가운 효과를 얻기 위한 화합물 연구(Kenmochi et al, 1999)가 진행되고 있다.

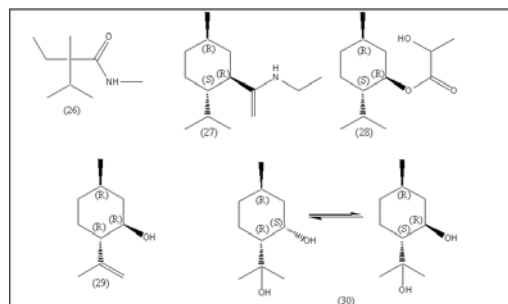


Fig. 9. 멘솔 보다 더 강한 시원함과 차가움을 주는 치환체 구조

특히 반응 자리를 갖고 있지 않아 이성질체가 없으며 강한 시원함을 주는 2-아이소프로필-N-2,3-트리메틸부틸라미드(26) 화합물이 합성되었다 (Fig. 9.). 이 화합물은 상온에서는 자체적으로 냄새가 거의 없는 하얀색 분말이지만 제품에 적용하면 때때때때때 자극성을 주며 연소될 때는 약간의 이취 감을 준다. (27) 화합물인 N-에틸-p-멘탄-3-카보하이드라이드는 하얀색 고체이며 향을 갖고 있지 않지만 민트 오일과 혼합 사용하면 시원한 효과를 주며 향의 지속성이 증가하고 신선감과 충격을 보다 더 높여 준다. 입안에서 천천히 시원한 느낌을 일으키며 약한 캬퍼와 민티한 향 특성을 장기간 지속시켜 준다. (28) 화합물인 (-)-멘틸 락테이트는 맛은 없지만 약한 민트향은 갖고 있고 시원한 효과를 더 지속시켜 준다. (29) 화합물인 (-)-아이소푸레골은 시원한 감각을 주며 민티하고 향긋한 향 특징을 주며 (30) 화합물인 (+)-시스(왼쪽 화합물)와 (-)-트랜스(오른쪽 화합물) p-멘탄-3,8-다이올 (비율 62:38)이성질체 혼합물은 (-)-멘솔과 비교하

여 9.8배나 더 강한 시원한 효과를 준다.

이와 같이 멘솔보다 더 강한 시원함을 주는 다양한 분자들이 계속 발견되고 있으며 이에 대한 연구도 계속되고 있다. 아울러 이런 분자구조를 갖고 있는 물질의 독성 연구와 생리기능 연구도 병행되고 있다. 연구 중에서는 시원함을 주는 물질과 인간의 감각 수용 체와의 관계를 이해하고 이들의 메커니즘을 규명하려는 연구(Andrea et al, 2002)도 시도 되고 있다.

과일향, 버섯향, 꽃향-스파이시 향 (C-7~C-13의 케톤류)

C-7~C-13을 갖는 케톤, 알코올류의 화합물은 사슬의 길이에 따라 향이 다양하게 변화한다. 기본 골격은 아니스 노트, 향긋함-비터한 향특징을 갖고 스투스홀드는 30~40 ppm을 갖는다. 합성 과정은 Fig. 10.과 같다.

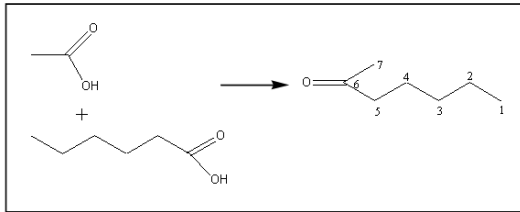


Fig. 10. C-7 케톤의 합성과 향 특징

이런 골격을 갖는 화합물은 가지 수나 가지가 대칭, 비대칭 일 때 다양하게 향 변화를 일으킨다 (Britten et al, 2001)

아래 Fig. 11의(31)는 C-7을 갖으며 케톤을 중심으로 부틸과 에틸기가 있는 비대칭 구조를 하고 있으며 향 특징은 신선함과 과일-그린 향 특징을 갖고 있다. 스투스홀드 농도는 50-60 ppm 이다. (32) 화합물은 C-7을 갖으며 케톤을 중심으로 프로필기를 갖는 대칭형 구조를 하고 있다. 이 화합물은 자극성이 있으며 약한 과일 향과 케미컬 노트가 혼재된 향 특성이 있다. 스투스홀드는 C-7에서 가장 낮은 10~15 ppm 농도에서도 감지된다. (33) 화합물은 케톤을 중심으로 부틸기를 갖는 대칭형 구조를 하고 있으며 강한 스파이시 노트와 약한 꽃-그

린 노트가 혼재된 향 특성을 갖고 있다. 스투스홀드는 20~30 ppm이다.

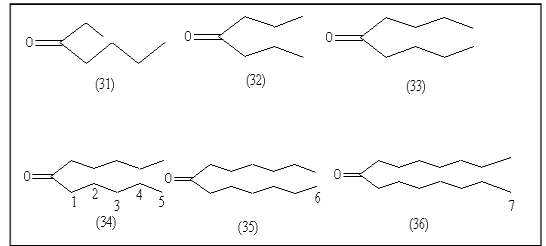


Fig. 11. C-7~C-15의 다양한 케톤 화합물

(34) 화합물은 케톤을 중심으로 펜탄의 대칭형 구조를 갖고 있으며 향 특징은 강한 지방노트와 버섯향을 갖는다. 스투스홀드는 25~40 ppm 이다. (35) 화합물은 케톤을 중심으로 헥실기를 갖는 대칭형 구조이다. 향은 부드럽고 과일향 중에서 사과, 살구와 같은 향 특징을 갖으며 약한 무스크 향 노트도 갖고 있다. 스투스홀드는 20~30 ppm이다. (36)는 케톤을 중심으로 헵틸기를 갖는 대칭형 구조로 사슬이 길어지므로 향은 사라진다. 이처럼 분자 구조가 대칭 또는 비대칭, 케톤을 중심으로 한 탄소 사슬의 길이에 따라 향 특징과 스투스홀드가 달라진다. 특히 C-7의 대칭형 구조에서는 사슬의 길이가 길어 짐에 따라 향이 사라진다.

과일향, 버섯향, 꽃향-스파이시향 (C-7~C-13의 알코올류)

기본 골격을 케톤대신 알코올류로 대체 하였을 때의 대칭, 비대칭 또는 가지 수가 증가함에 따른 향 특성 및 스투스홀드를 보면

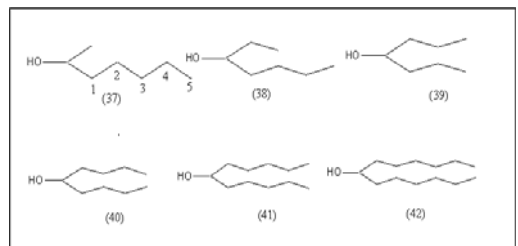


Fig 12. C-7~C-15의 다양한 알코올 화합물

Fig. 12의 (37) 화합물은 알코올 구조에 7개의 사슬을 갖고 있으며 알코올을 중심으로 메틸, 펜틸기의 비대칭 구조를 하고 있다. 향 특징은 허브향 노트와 케미칼-지방 취를 갖고 있어 불만족스럽다. 스트레스홀드 농도는 10~20 ppm 이다. (38) 화합물은 에틸기와 부틸기를 갖고 과일 향 특징을 갖는다. 스트레스홀드는 15~30 ppm 이다. (39) 화합물은 알코올의 양쪽에 프로필기를 갖는 대칭형 구조를 하고 있고 향 특징은 과일향중 딸기 향 특징을 갖고 있다. 스트레스홀드는 20~30 ppm이다. (40) 화합물은 부틸기를 대칭으로 갖고 있고 향이 강하며 신선한 과일 향과 꽃 향이 혼재된 향 특징을 갖고 있다. 스트레스홀드는 23~30 ppm 이다. (41) 화합물은 펜틸기를 대칭으로 갖고 있는 구조로 스트레스홀드는 80~100 ppm으로 높으며 페인트, 비누취와 지방취 특징을 갖는다. (42) 화합물은 헥실기를 대칭으로 하는 구조로 향이 약하고 확시한 향 특징을 갖고 스트레스홀드는 80~100 ppm으로 향 강도가 낮다.

맺음말

지금까지 논의한 바와 같이 분자구조 별로 단맛(열대과일향, 초코렛향), 스모키한 향, 장미향과 담배향, 구수한 팝콘향, 시원한 멘솔향, 버섯향, 꽃향, 스카이스한 향을 발현하는 C-7~C-13의 분자구조와 향 특징을 연계하여 알아보았다. 이러한 관계를 이해함으로써 조향사가 분자구조와 상품명만 보더라도 어떤 물질이 어떤 향 특징을 갖는지 예측할 수 있다. 또한 기본 골격에 다양한 유도체가 붙게 되면 향이 어떤 방향으로 변할 것이라는 것도 예측이 가능하리라 생각된다. 최근 담배첨가물의 축소 경향에 따라 유사향료 대체 시 어떤 유도체 물질로 대체하는 것이 기존의 향 특징을 유지하며 첨가량을 감소시키고 향강도를 동일하게 유지할지 고려가 가능하리라 생각된다. 이와 같이 향 유도체 화합물들은 분자구조에 따라 향 강도가 다르기 때문에 조향사가 이런 골격을 이해하게 되면 향 특징을 예측하고 다른 향과 혼합되었을 때 어떤 형태로 향이 변화될 것인가를 예상할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- Andrea, M., Peier, Aziz Moqurich, Anne, C., Hergarden, Alison, J., Reeve David, A., Andersson and Gina, M. (2002) A TRP Channel that Cold Stimuli and Menthol. *Cell* 108(5); 705~715.
- Bauer, K., Garbe, D. and Surburg, H. (2001) *Common Fragrance and Flavor Mateials. Wiley-VCH.* 146.
- Boix Camps, A (1985) Perfumery: Evolution of its techniques-Part I. *Perfum Flavor.* 10(3); 1~18
- Boix Camps, A. (1986) Perfumery techniques in evolution-Part III. *Perfum Flavor.* 11(3); 9~19
- Britten, K. M. (2001) New Aroma Chemicals: The Rosy Future. *Perfumer & Flavorist* 26: 34~40
- Clarl, G. C. & Stuart, E. (2001) The buttyl Acetates. *Perfumer & Flavorist.* 26; 20~28
- Fabre, C., and Goma, G. (1999) A Review of the Production of Green Notes. *Perfumery Flavorist* 24; 1~8.
- Frerot, Eric, Van Beem and Nicole (2002) Compounds derived from men use as refreshing agent. *United States Patent;* 6,359,168.
- Kenmochi, Hiroyuki, Akiyama, Teruyoshi, Yuasa, Yoshifumi, Kobayashi, Yoyohi ko, Tachikawa and Akio (1999) Method for producing para-menthane -3, 8-diol. *United States Patent;* 5,959,161.
- Rowe, D. (1999) Aroma Chemicals for the Sweet Field. *Perfumer & Flavorist* 24; 36~44
- Su, S. K. and Wiley, R. C. (1998) Changes in Apply Juice Flavor compounds During Processing. *Journal of Food science.* 63(4); 734~738.