

天然香의 分析方法과 조합香의 제조

채 영 복
(한국과학기술연구소 이학박사)

먼저 여러분에게 몇마디 말씀을 드릴기회를 만들어주신 회장님과 여러회원님께 감사드립니다.

연구생활에 쫓기다보니 제대로 준비를 못해 먼저 사과의 말씀을 드립니다.

지금부터 대략 어떤방법으로 天然香을 分析할 수 있고 어떻게하면 조합을하여 좋은香을 만들어 낼 수 있는가 하는데 대해 제 나름대로의 소견을 말씀드리겠습니다.

地球上에 存在하고 있는 모든 생물체, 박테리아로부터 여러가지 고등생물, 고등동물인 인간에 이르기까지 그 냄새와 맛이라는 것은 그 생활과 밀접한 관계를 갖고 있는 것으로 알고 있습니다. 예를들어 식물에 있어서 향기를 통해 자기 스스로의 생명을 유지하는데 또는 자기를 번식시키는데 직접적인 무기로써 사용하고 있습니다.

꽃하면 향기로운것을 누구나 다 알고있지만 그 향기는 공연히 쓸데없이 존재하는 것이 아니라 자기 스스로의 번식을 위해서 존재하는 것입니다.

열매를 맺기 위해서 나비나 벌을 끌어들이는 수단으로써 존재하며 또한 동물세계에서도 작은 곤충으로부터 커다란 고등동물에 이르기까지 어떠한 냄새를 사용하여 자기종족의 번식에 한 수단으로 쓰고 있습니다. 예를 들어서 누에벌레조차도 그 꿈무니에서 아주 미세하나 작은 양의 냄새를 풍기고 있습니다.

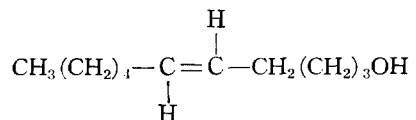
그 냄새로인해 자기의 숫벌레를 유인하는 즉 암벌레의 존재위치를 아르게 주는 signal 역할을 하고 있습니다.

뿐만아니라 최근에 이르러 이러한 연구가 많이 이루어져 고등동물, 즉 예를 들면 인간에

해로운 쥐같은 동물의 향기를 추출하여 어떻게 이러한 것을 이용해서 해충, 또는 해로운 동물들을 없앨수 없는가 하는 연구방향도 많이 진행되고 있습니다.

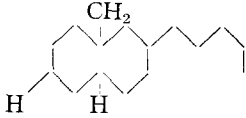
모든 생명체에는 자기 생존의 수단 또는 번식의 수단으로써 일정한 독특한 향기를 가지고 있으며 식물인경우, 꽃의 향기, 과일인 경우는 맛(flavour)도 갖고 있습니다. flavour를 통해 자신이 발이 없는 대신에 자기씨를 간접적으로 먼 곳에 심어줄 수 있도록하는 역할을 달성키위해 과일의 살에 좋은 냄새를 넣어서 동물이 과일을 먹고 씨를 배설해서 적당한 장소에 심어주길 바라고 있습니다.

고등동물인 인간에 이르러서도 역시 똑같이 적용된다고 볼 수 있겠습니다. 물론 현대 남성들은 남성들 대로의 화장품도 있겠지만 원래 화장이라는 것은 여성들이 하는 것으로 알고 있는데 어떻게 하면 자기의 모습을 아름답게 할 수 있나, 그래서 여성에게 매력적인 모습을 보여줄 수 있는가하는 것이 인간에게도 적용이되며 때문에 오늘날 화장품 공업이 상당한 비중을 차지하고 있는 것도 사실입니다. 앞서 말씀한 누에벌레의 경우, 암놈이 갖고 있는 냄새의 구조를 결정하고 합성하는데 성공을 했습니다. 독일에 있는 Max plank 생물화학연구소에서 제카취급을 했습니다만, 누에나비 약 2톤정도를 모아서 암, 수를 따로 분류하여 암놈의 꿈무니를 잘라추출한결과 unsaturated Alcohol로 판명되었습니다.



이러한 물질을 유리해 냈습니다. 이물질 한방

울을 무한회석시켜 수소의 코에 발랐을 때 소가 매우 쾌감을 느낄 수 있는 그런 진한 향을 지니고 있고 반면 어떤 곤충들은 자기거처를 알리기 위해 또는 숫놈이 자기를 찾게하기 위해 향기를 지니고 있습니다. 그러한 것중에 예를 들면

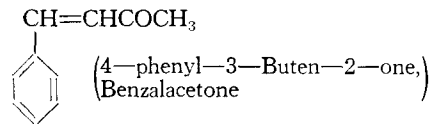


이러한 물질입니다. 이러한 flavor (perfume) 계통이 진하면 그러한 물질을 만들 수 있습니다. 오늘날 이러한 물질이 곤충을 모을수 있는 하나의 무기로서 사용이 됩니다. 예를들어 우리나라 벼농사의 경우, 벼뚜기가 벼를 먹는 해충의 역할을 할때 이것을 어떻게 구충할 것인가 하는 문제가 대두하는데 일일이 사람의 손으로 잡을 수는 없으므로 이때 어떤냄새(향기)를 配合해서 어느장소에 뿌려놓으면 곤충이 자기쾌감을 만족시키기 위해서 그장소에 모이게되므로 사람이 곤충을 없애기에 좋은 무기가 됩니다. 현재 이러한 물질이 시가로 1gr 에 3,700弗이나 됩니다. 향인경우에 1그램에 3,700弗이라는 것은 큰 문제가 되지않습니다. 사실 유기화합물에서 이보다 훨씬 값비싼 물질들이 얼마든지 있습니다. 그러나 1그램에 3700弗이라면 금에 비교도 안될 정도로 비싸다고 하겠습니까. 그런데 이향의 출발 물질이 1그램당 약 4弗 정도라고 하는데 이 차이를 보아서 이러한 합성을 하는데 여러 어려운점이 있을 것으로 보고 있습니다. 그러나 1그램에 4弗하는 물질로 시작하여 1그램에 3,700弗 하는 물질을 만들 수 있다는 것이 저의 생각으로는 짊을 취급하는 분들, 화장품공업분야에서 일하는 분들이 돈을 벌수 있는 아주좋은 분야가 아닌가 생각합니다. 어쨌든 향기 또는 맛을 좋아 하는것은 동물들의 본능으로 이러한 본능을 과거 원시적인 시대에 만족시키기 위한 수단, 방법이 지역적으로 제한되어 있었습니다. 예를들어 서예근방에 사는 사람은 서울근방에 있는 향기의 source 인 꽃이라든가 서울에서만 자라는 과일이라든가를 가지고서 향기를 충족시켰는데 이제 인류생활이 향상이 되고 또 교통수단이 발달되어 지역적인 격차를 단축시키는데 성공됨에

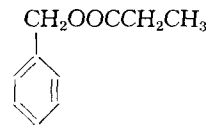
따라 상당히 지역적으로 먼데 있는 향기를 가져다가 자기만족을 시키는데 성공하고 있습니다. 우리나라에도 Jasmin 같은 향료 또는 장미향같은 좋은 향료들이 외국에서 수입되어 우리나라에서도 화장품속에 들어가고 있는데 이렇게 지역적으로 먼데서 이러한 향을 공급하게 되기 때문에 생기는 문제가 첫째로 값이 비싸지게 되는데 또한 이러한 향이 어떻게보면 계절적인 제약도 주게되어 인류가 착안하기 시작한 것이 향을 어떻게 만들 수 없겠는가하는데 착안하게 됐는것 같습니다. 우선 향을 하나 만들기 위해서는 향자체 본연의 성분이 무엇인가를 알아야 되겠습니다.

첫단계로 분석을 해야하고 그물질이 어떠한 성분과 구조를 가지고 있는지 그 구조를 결정해야 할것입니다. 다음에 percentage 등을 산출하여 그대로 다시 배합을 시키면 거의가까운 천연향이 되지 않느냐 하는 문제가 됩니다. 지금 외국에서는 이에관한 연구가 많이 행해지고 있고 또한 공업분야에도 상당히 응용되고 있습니다. 특히 미국의 경우에 향도 그렇지만 맛(flavour)에 대한 연구가 상당히 발전되고 있습니다. 예를들면 이전에는 coffee 에다 milk 를 타서 먹었는데 milk 는 잘상하므로 잘 변질이 안되는 대용 milk 를 만들게 되었습니다. 여러분도 사용하지 않겠지만 corn flower 에 적당히 milk 의 flavour 를 합성하여 넣었더니 milk 를 넣는것보다 오히려 더좋은 맛이 났다하는 예도 있습니다. 몇가지 천연 flavour 나 또는 향이 어떤 성분을 가지고 있는가 분석결과를 소개해 드리겠습니다. 먼저 포도의경우 여러성분이 있겠으나 우선 냄새에 중요역할을 하는 성분들은

1) Benzylidene Actone :

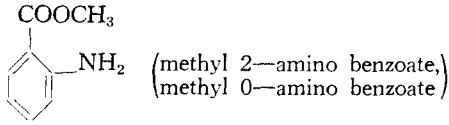


2) Benzyl propionate :

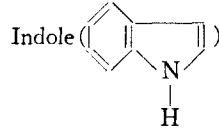
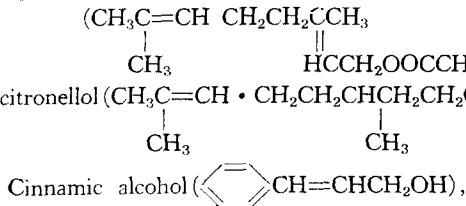
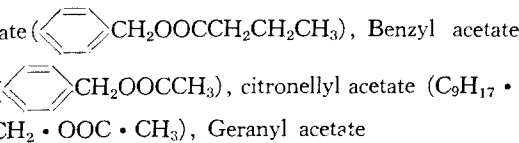


3) ethyl caproate :

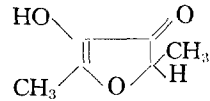
4) methyl anthranilate :



이러한 여러 성분이 합쳐서 포도의 맛과 냄새를 일으키게 됩니다. Benzylidene acetone 약 155그램, Benzyl propionate 약 22g 정도, ethyl caproate 50그램정도에다 methyl anthranilate를 섞어 약 1kg 정도로 만들어 주면 농축된 포도냄새 1kg이 생기게 됩니다. 이것을 다시 음식같은데 넣는다면 극히 소량 몇 ppm 정도되게 희석시켜 사용하면 천연포도를 쓰지 않아도 포도의 맛을 볼수 있게 됩니다. 제가 전문가가 아니지만 향기의 중요한 대목으로써 rose, jasmin 같은 것이 중요하다하는 것으로 알고 있습니다. Jasmin의 경우 상당히 많은 물질이 배합되어 Jasmin의 imitation을 형성하게 됩니다. 우리가 식물이나 과일의 flavour나 향기를 분석한다는 것은 어려운 문제라고 보는데 왜냐하면 장미향기를 예를 들더라도 장미가 봉우리졌을때, 꽃이 피었을 때, 피고난 다음에 이 세 경우의 향기가 틀리게 됩니다. 그것은 꽃은 꽃대로의 신진대사를 하고 있기 때문에 초마다 시시 각각이 신진대사가 계속되고 있는데 어떠한 시기에서 그 향기를 pick-up 하는냐에 따라 성분이 전혀 다른것은 아니나 상당히 차이가 있게 됩니다. 그결과 jasmin, rose 등을 분석하여 정확히 이 성분은 몇% 저성분은 몇% 하는 수치를 얻을 수없으며 우리가 얻을 수 있는 것은 대략의 산술 평균치를 얻을 수 있습니다. jasmin을 분석한 결과 그 성분들은 대개 Linalul acetate (CH3 \cdot COOC_{10}H_{17}), Benzyl Butyrate(C6H5CH2OOCCH2CH2CH3), Benzyl acetate(C6H5CH2OOCCH3), citronellyl acetate (C9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_3), Geranyl acetate (CH_3C=CHCH_2CH_2CCH_3)

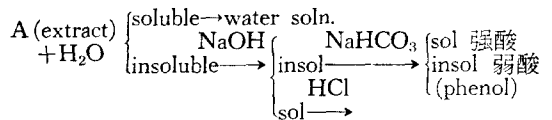


methyl anthranilate 등의 물질이 들어 있습니다. 다음에 맛에 대한 것을 하나 소개해 드리면 pine apple이 좋은 예가 되겠습니다. 일반 대중이 즐기는 미각을 즐수 있는 pine apple을 분석한 결과 대개 ester계통으로 methyl acetate, ethyl acetate, ethyl acrylate 등의 수십가지가 존재하며 ester 외에 산이 존재하는데 거기에 식초산이 포함되어 있으며 alcohol의 경우 이상하게도 methanol이 약간 들어 있고 다음에 ethanol, propanol, isobutanol, pentanol 등이 들어 있습니다. 그외에 carbon compound로써 acetone, formaldehyde, acetaldehyde, furfural 등의 많은 물질이 들어 있는데 여기서 pine apple의 냄새에 가장 크게 기여하는 물질을 들면



2, 5-dimethyl-4-hydroxy-3-oxy-2hydro furan으로 이 물질 4ppm 정도가 pine apple juice에 들어 있습니다. 이 물질 4ppm이 pine apple의 짙은 냄새를 내고 있습니다. 미국 같은데서는 이러한 성분을 pine apple에서 추출하기 보다는 차라리 화학적으로 합성하여 음료수 등에 사용하는 경향이 많습니다.

천연향기를 어떻게 분석하느냐 하는 문제에 들어가서 그 천연향기를 분석하는 방법 역시 일반적인 유기화합물 합성 방법을 적용하면 됩니다. 즉



이와같이 A라는 extract가 있는데 이 extract는 정확히는 수십종 내지 수백종의 화합물을 포함하고 있다고 볼수 있는데 처음에 H₂O로 녹여서 soluble과 insoluble의 fraction으로 구분하여 insoluble fraction은 다시 NaOH같은 것에 용해 시킵니다. 여기서도 soluble과 insoluble fract-

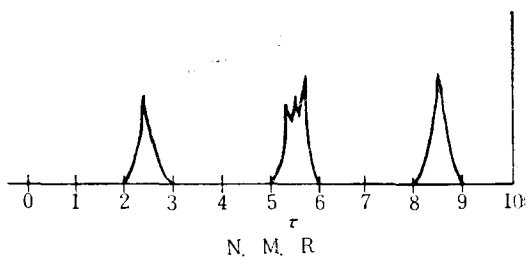
ion으로 나누게 되며 NaOH에 녹는것은 酸類가 되겠고 이 녹는 부분을 농축시켜 다시 NaHCO_3 또는 Na_2CO_3 로 용해시켜 soluble, insoluble fraction으로 나누고 이때에 NaHCO_3 또는 Na_2CO_3 에 녹는 물질은 강산을 지닌 compound로 되어 있고 insoluble fraction은 약산, 예를들면 phenol 제통이 되겠습니다. 이러한 방법으로 다시 insoluble fraction을 산에 녹이면 산에 녹는 물질은 알칼리성 Basic compound가 되겠고 녹지 않는 물질은 대개 neutral compound가 되겠는데 neutral compound는 다시 濃縮산 같은 것에 녹여보아서 녹지 않고 불변이면 상당히 stable한 유기 화학적 compound임을 알 수 있습니다. 이러한 방법으로 A라는 extract를 수분이나 열에다 fractionation을 할 수 있습니다. fraction을 한다면 fraction 자체가 여러 물질로 합쳐 있기때문에 그것을 다시 분리해야 하는데 분리하는 방법으로는 실험실적 정성적인 실험을 한다면 Gas chromatography 같은 방법을 쓰면 좋겠고 대략 분리하는 방법으로는 solvent를 사용하여 extraction을 한다든지 열의 차이를 이용한다든지 또는 ion exchange나 Aluminum oxide 등으로 흡착법을 이용하여 공업적으로 분리해낼 수도 있습니다. 이렇게 하여 분리된 단일 component 즉 단일 유기 물질이 생길때 그 성분들 중에서 어떤 성분이 냄새에 많이 공헌하고 있는가 찾아낼 수가 있습니다. 이렇게 향기에 중요역할을 하는 이러한 fraction이 무슨 물질인지 분석해야 되는데 그 방법을 간단히 소개하면 처음에 중요시 해야 될 것은 분자량 다음에 어떠한 종류의 원소가 거기에 포함되어 있느냐 하는것이 중요합니다.

1) 分子量

2) 元素의 種類(元素定性分析)를 분석함에 있어 원소의 定性分析의 경우 유기물질에 많이 포함되어 있는 질소 유황이 없다는 것이 판정이 되며 산소의 경우는 분석방법이 어려워 대개 탄소와 수소를 분석하여 100%에서 탄소 및 수소의 성분비의 합을 빼준 것으로 산소 성분이라고 할수 있습니다. 다음에 분자량을 통해 H,C,O 의 比率를 구하여 시성식을 만들 수 있습니다. 시성식이 나오면 C,H,O 가 각각 몇 원자라는 것까지

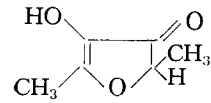
나오나 이것이 어떠한 구조를 가지고 있는가 하는 문제가 중요한데 이 구조를 알아내는것이 어렵습니다. 그러나 현재로서는 많은 물리화학적인 기구를 가지고 있기 때문에 복잡하지 않게 분석 할 수 있습니다. 총분자량 측정은 여러가지 방법으로 할 수 있겠으나 우리나라에도 보급되어 있는 Mass spectroscopy를 사용하면 분자량을 용이하게 구할 수 있습니다. 다음에 Functional group analysis를 해야 하는데 예를 들어 산소가 존재하는 곳에 Ketone, Aldehyde, Alcohol, ether 등의 형으로 존재할 수있으며 이것을 어떻게 확인하느냐 하면 처음에 실험을 통해 Alcohol의 유무를 확인합니다. Alcohol이 없으면 하나의 possibility를 cancel out시켜 버릴 수가 있습니다. OH를 확인하는 방법은 여러가지 있겠지만 실험적으로 Methyl magnesium bromide 같은 Grignard's Reagent을 넣어주면 Methane gas가 나오는데 Methane gas의 Volume을 측정하여 대개 OH가 있으면 이 한 분자에 OH기가 몇개 들어있다 하는것을 확인 할 수 있습니다. 만약 methane gas가 나오지 않는다면 OH기가 없다는 것이 판명됩니다. 다음 ketone類인데 phenylhydrazine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$)이나 p-Nitro phenyl hydrazine ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{NHNH}_2$)으로 반응시키면 hydrazone을 形成하므로 positive나 negative냐에 따라 ketone가 있나 없나가 판명됩니다. infrared Spectroscopy를 사용시 Carbonyl기가 있을 때는 約 1,600~1,700 사이에 Carbon band가 나타나며 OH기의 경우는 3,000정도에서 나타납니다.

이정도로는 상세히 모르므로 N.M.R에 찍어봅니다. 이런경우 대개 methyl group이 C와 coupling해서 doublet로 나타나고 H는 methyl의 세개의 proton과 couple되어 quartette로 나타납니다.



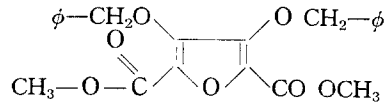
최초에 OH 基가 생성하는데 τ Value 약 2.6 정도에서 상당히 좋은 spectrum 이 나타나게 됩니다. 5.62 정도의 τ Value 에서 quartette 가 나타나고 7.8 정도에서 singlet 가 8.62 에서 signal 이 나타납니다. τ Value 라함은 수소가 전자(electron)를 어떤분자에 의해서 능히 뺏기고 있는가 하는 정도라 하겠습니다. Fibure 의 外型을 보면 1의 위치에 OH 의 H 가 들어가고 수소하나짜리는 τ Value 가 상당히 낮으므로 어떠한 분자에 의해 전자를 빼앗기고 있는 단계로 볼 수 있습니다. 다음에 두개의 methyl group 이 있는데 적어도 둘중 하나는 그옆에 수소 1개가 있어 그것에 의해 coupling 을 일으켜서 두개로 갈라지는데 이것을 Figure 의 3에서 읽을수 있습니다. 다른 하나의 methyl group 은 수소가 전연 없다는것을 나타내주고 있는데 이러한 information 을 가지고 우리가 찾을 수 있는것은 OH 基가 1개있으며 IR 에서 나오는 파장을 보아서 conjugated electron 으로 존재한다는 것과 하나의 H 가 methyl group 의 electron 을 잡아다니는 힘에 의해 인접되어서 protonic particle 로써 분리되며 또 이 methyl group 이 상당히 낮은쪽으로 τ 가 움직이는 것으로 봤을때 산소가 존재한다는 것을 알 수 있습니다. 그리고 단편적이거나 $-C-CH_3$ 를 가지고 있다는 추측을 할 수 있겠으며 이후는 우리나라름대로의 구조식을 만들어 볼 수 있습니다.

여러가지 empirical structure 를 구상해낸 다음에 화학반응 또는 물리화학적 방법을 통하여 그중 하나를 골라낼 수 있습니다. 이와같 분이석결과 최종의 물질이 나오는데 우리가 이것을 어떻게 합성할 것인가 하는 합성문제가 나오게 됩니다. 이물질

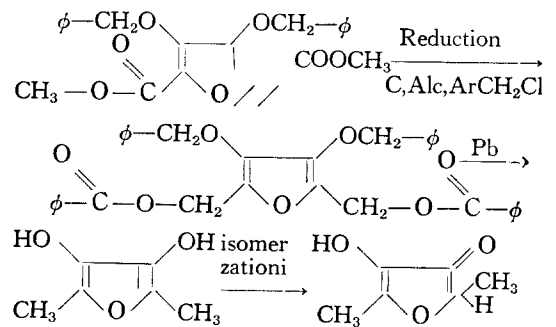


은 합성이 용이한 물질중의 하나입니다. 이물질을 합성하는 간단한 mechanism 을 보면

처음에

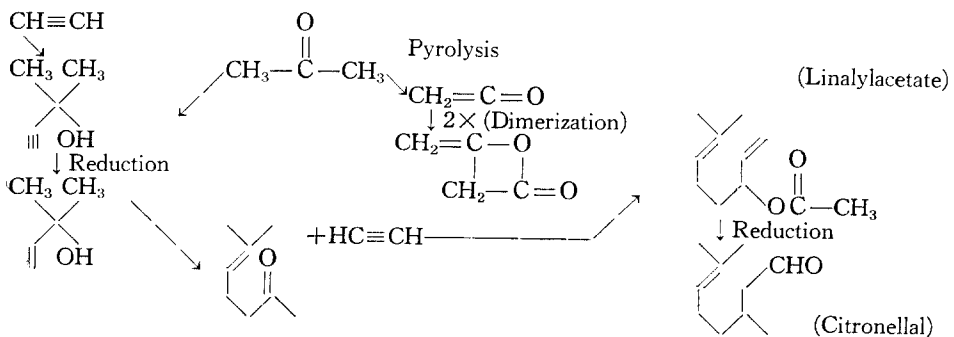


로 시작하여 Alcohol 에 Benzyl Chloride 를 넣어 출발물질을 환원시키면



비교적 쉽게 이러한 물질을 합성할 수 있습니다. 다른 합성방법 하나를 소개하면 우리가 많이 쓰는 Jasmin 향료같은데 들어가는 물질인 Linalool, Linalylacetate, Citronellal 등에 대한 Roche 회사의 일반합성과정은 그 출발물질이 Acetylene 과 Acetone 인것 같습니다.

저렴한 값에서 상당한 고가의 물질을 합성하고 있는 것입니다. 간단히 그리면



이상과 같은 방법으로 여러물질이 나오게 됩니다. 지금까지 제가 말씀드린것은 어떻게하면 우리가 좋은 물질을 분석하고 구조를 결정하여 합성할 수 있는가 간단히 몇가지 예를 들어 말씀드렸습니다. 몇가지 더 말씀드리고 싶은 것은 작년도(1968년도) 상공부에 의한 통계를 보면 향료년간수입이 400만불에 달하고 있습니다. 1967년도에는 약 250만불을 수입했는데 이와같이 해마다 100~150만불이 증가하는 추세를 보이고 있습니다. 그런데 국내실정을 보면 국내에서 이러한 향을 제조하는데 대해 너무 어렵게 생각하고 있고 전혀 신경을 쓰고 있지 않은 형편인것 같습니다. 제가 보는 견지에서는 단향들을 합성한다는것이 별로 어려운 일이 아니라고 봅니다. 합성기술자가 몇년 연구하면 우리나라에서 많이 쓰는 주요한 품목들을 합성해낼 수 있습니다. 그러나 한가지 어려운 문제는 합성된 단향을 어떻게 Combination시켜 좋은 천연향과 비슷하게 만들수 있느냐 하는 것입니다. 색깔같은 것은 상당히 발달되어 기계에 집어넣으면 원색이 분석되어 percentage 까지 정확히 나오나 냄새에 관한 것은 전혀 발달이 되어 있지 않기때문에 사람사람마다 주관적으로 코로 냄새를 맡아서 판단할

수 밖에 없습니다. 우리나라의 경우 그러한 experts를 별로 양성하고 있지 않습니다. 지금 화장품공장 같은데서도 우선 당면한 문제는 수입에만 의존하고 experts를 양성치 않고있는 실정입니다. 앞으로 이러한 문제가 해결되면 우리나라에서 이와같은 향을 합성하고 추출하여 배합하게되면 현재 외국에서 수입하고 있는 그런향을 자급자족할 수 있을 뿐만아니라 해외시장에 가장 좋은 item으로 등장시킬 수 있습니다.

현재 유기화학공업을 살펴보면 한 item을 가지고 수백수천만불을 들여 한 품종이 나오는데 그러서는 국제경쟁이 되지않습니다. 예를들어 PVC 경우 우리나라에서 출혈적으로 대규모 생산을 하더라도 외국의 값에 비하여 적어도 50~100% 비싼 물질이 됩니다. 그런반면에 이러한 향의 방향으로 머리를 쓰면 일년에 수백톤을 만들어 내는것도 아니고 소규모의 공장으로도 조금 만들어 값비싸게 이익을 남길 수 있을 것입니다. 그래서 저와 같은 유기화학을 하는 사람 입장에서 우리나라에서도 하루속히 이러한 향의 분야에 눈을 떠서 큰시설을 들이지않고 국제적인 경쟁이 될 수 있는 item을 찾아내어 장사를 할 수 있다면 좋지 않을까 생각합니다.