

# 감귤의 香氣成分

이 현 유

(응용연구실)

## 1. 香의 역사

고대의 향료는 천연물로부터 얻어졌으므로 식물의 방향부분을 그대로 또는 생약의 형태로 이용하였다고 하며 보존과 사용상 편리를 위하여 식물체로부터 방향물을 추출하는 채취법이 고안되어 향료의 단서가 되었다고 한다.

향의 사용은 고대 이집트에서 시작되어 기원전 7세기에는 알렉산드리아에 다수의 제조공장이 있고 오리엔트제국, 페르시아, 인도에서도 정유의 제조가 기록되어 있다. 당시의 정유류가 어떤 방법으로 제조되었는지는 확실하지 않으며 최근과는 상당한 차이가 있어 꽃, 가지, 잎 등을 유지와 혼합하여 분리한 것으로 보인다.

최초의 정유 증류는 에스파니아의 Arnold de Villanova(1235-1311)가 불휘발성 성분으로부터 정유성분을 분리하는 방법이 연구되어 정유 및 향료의 제조기술에 크게 기여 하였다. Essential oil이라는 용어는 “quinta essentia(quintessence)”의 개념에서 유래되었으며 16-17세기에는 약 170종에 달하는 정유가 증류되면서 향료산업이 급격히 발전하였다.

1818년에 Labillardier의 terbin유에 관한 연구는 금일의 terpene 화학발전의 기초가 되었으며 terpene이  $C_5H_8$ 의 다량체임을 입증하였다. 즉, isoprene 중합에 의한 mono, di, tri 및 polyterpene의 조성을 나타내는 기본임을 밝혔다. 이 무렵 스웨덴의 화학자 Berzelius(1779-1848)는 정유의

연구에 있어서 고체성분을 stearoptene, 액상성분을 eleoptene 이라고 부르고 일반적으로 결정성 성분을 “camphor”라고 칭하였다. 예로 cedar camphor, borneo camphor, cubeb camphor인데 이는 금일의 comphor와는 별개의 것이다.

정유의 계통적 연구는 프랑스의 Dumas(1800-1884)에 의하여 탄화수소의 연구를 시작하게 되었으며 O, N, S 함유 물질의 연구도 중요한 분야로 부각되었다. 또 1837년에는 Liebig와 Wohler는 복숭아유를 연구하여 화학적, 식물생리학적인 면에서 큰 공헌을 하였다.

이와 같은 정유의 화학적 연구 발전에 따라 향료 산업은 추출, 분류, 수증기 증류 등의 물리적 조작이나 산, 알칼리처리에 의한 화학적 조작이 발명되어 1802년 Kindt는 테레빈유에 염화수소를 작용시켜서 “인조장뇌”(pinene hydrochloride, bonyl chloride)를 제조하였다. 또 프랑스의 Berthelot(1842-1926)은 pinene hydrochloride를 스테아린산과 바리움으로 처리하여 선풍성을 달리하는 유도체를 얻고 Tilden(1842-1926)은 terpene 탄화수소의 nitrosyl chloride 부가체를 만들어 계통적인 분류를 하였고 1866년에는 Kekule가 처음으로 “terpene” 용어를 사용하였다. Terpene 화학은 독일의 Wallach(1847-1931)에 의하여 계통적으로 이루어지면서 향료공업도 급격히 발전하게 되었다고 한다. Wallach를 중심으로 단체향료를 제조하였고 천연향료를 모방한 인공조합 정유의 제조까지 성공하게 되었으며 이들은 1874년 Haarmann과 같이

인공적으로 바닐린을 처음으로 제조하고 1891년 Reimer와 같이 oigenol로 부터 바닐린의 제조에 성공하였다.

1870-1900년 사이에 ionone, anisaldehyde, terpineol 등이 합성되었고 1920년경 terpene 류의 화학과 향료제조는 화합물의 미세구조, 특히 입체구조의 연구가 발전되면서 mentol, borneol이 밝혀졌으며 terpene 구성에 관한 isoprene 가설이 Wallach, Semmler에 의하여 강조되었다.

최근 과학기술의 진보는 물리적 방법으로서 표면 장력의 측정, 자외, 적외선 흡수 spectrum, 렌트젠, 원자 spectral 등의 광학적 분석법에 의하여 정밀한 측정이 가능하게 되고 각종 chromatography, 핵자기공명 등의 진보와 병행하여 천연물의 해명이 계속되고 있다.

## 2. 향과 화학 구조

Rue 및 Majewski는 발향단으로 -OH, -CHO, =COOR 등이 있음을 처음으로 제창하였으며 지금까지 알려진 것은 표 1과 같다.

표 1. Radical of flavor components

name	radical	name	radical
alcohol	-OH	ether	-O-
phenol	-OH	aldehyde	-CHO
ketone	=CO	thioether	-S-
carboxylic acid	-COOH	nitro	-NO <sub>2</sub>
ester	-COOR	amide	-NH <sub>2</sub>
lactone	-CO-O-	nitrile	-CN
thioalcohol	-SH	thiocyan	-SCN

분자내 발향단의 배열은 향물질의 물리적 성상에 큰 영향을 주며 분자내 진동에도 변화를 주므로 화학구조와 비교하여 물리적인 변화가 향에 현저하게 영향을 준다.

발향단 중에는 -SH, -S-, -NC 등 같이 불쾌한

냄새를 내는 것이 있으며 이들을 악발향단(kukosmophore)이라고 부르며 이에 대하여 -OH, -O-, -COOR 등을 발발향단(enosmophore)이라 한다.

Halogene은 강렬한 냄새를 갖고 있고 탄화수소와 화합하여 특이한 향을 내며 오존도 특이취를 갖고 있으나 비소, 인 화합물과 같은 유기화합물은 강한 불쾌취를 내는 것이 많다.

Hydrocarbone는 저급일 수록 냄새가 없으며 탄소수가 C<sub>8-15</sub> 사이가 가장 높다고 하며 고분자일수록 향이 감소하는 것은 분자가 불휘발성으로 되기 때문으로 보인다. 일반적으로 사슬화합물은 고리화합물보다 향이 강하며 불포화성을 갖는 것이 강하다. 예로써 ethane은 냄새가 없으나 ethylene은 ether냄새, acethylene은 마늘 냄새를 갖는다.

Alcohol성 수산기는 강한 발향단이지만 여기에 2중결합이나 3중결합이 있으면 향이 강하여 지고, -OH기에 가까운 위치에 있으면 더 현저하다. 그러나 -OH의 수가 많으면 오히려 향이 감소된다. 방향족 alcohol의 향은 보통 지방족 alcohol보다 약하고 수소화 방향족 alcohol은 방향성의 것이 많다.

Phenol류에서는 OH기가 1개 일때 향이 가장 강하여 공존하는 방향단의 종류와 위치에 따라서 향의 강도가 크게 변화한다.

지방족 ether는 휘발성이 좋고 방향족 ether 또는 phenolether는 대개 향이 온화하며 naphtolether는 베타 위치에 ether결합을 갖는 것이 방향을 띄고 알파 위치의 phenolether는 불쾌취를 낸다.

Carbonyl산에서는 지방족의 경우에 향이 있으며 저급이 것이 더 강하다고 하며 ester류는 알코올과 산의 향을 적당히 갖고 있다.

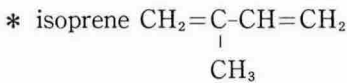
Aldehyde, ketone은 천연에 널리 존재하는 향물질로서 일반적으로 강한 방향성의 것이 많다.

Lactone은 보통 ester류와 비슷한 구조를 갖고 향도 비슷하나 감마, 델타 및 엡실렌 lactone같이 안정한 구조를 갖는 lactone은 치환기의 위치와 크기에 의하여 향이 변화한다. Lactone환이 클수록 향은 강하게 되지만 방향성은 감소하는 경향이

다. 또한 향물질 분자의 입체구조에 따라 달라지는데 mentol의 이성체인 geraniol과 nerol이 그 예이다.

Terpenoids는 자연계 중의 대부분 식물속에 존재하고 있으며 이는 isoprene의 oligomers 유도체들로 terpene hydrocarbones를 분류하면 다음과 같다.

monoterpenes	$C_{10}H_{16}$
sesquiterpenes	$C_{15}H_{24}$
diterpenes	$C_{20}H_{32}$
triterpenes	$C_{30}H_{48}$
tetraterpenes	$C_{40}H_{64}$
polyterpenes	$(C_5H_8)_n$



Essential oil에는 terpenoids가 가장 많이 존재하고 있고 이들 terpenes 또는 sesquiterpenes의 복합물질은 alcohols, aldehydes, ketones, acids와 ester 들이다.

### 3. 향기물질의 분석 및 확인

식품에서 taste는 매우 중요하지만 일반적으로 식품의 특징적인 flavor를 결정하는 것은 aroma이다. 이 향기물질은 식품에서 생성되어 코로 느껴지는 감각을 말하며 이런 감각을 야기시키는 성분을 말하고 있다.

이 방향성 물질을 연구하는데는 우선 다음의 4단계가 요구된다.

- 1) 비휘발성 물질로부터 휘발성 물질의 분리
- 2) 휘발성 물질의 농축
- 3) 구성성분 단위로 향기물질의 분해
- 4) 구성성분의 확인으로 나누는데 1, 2 단계를 분리, 농축하는데는 다음의 두 단계로 나눌 수 있다.

가) headspace 분석이나 주스에서 발생하는 증기의 분석, 나) 총 휘발물질의 분석으로 이는 주스를 증류

하고 증류액을 유기용매로 추출하든지 또는 유기용매로서 직접 주스로부터 추출하는 방법이다. 3단계의 aroma 물질을 각각의 구성성분으로 분해하는 방법은 GLC에 의하여 retention time을 비교하거나 GC/MS, IR, NMR 등의 기기분석을 이용하고 있다.

Head space analysis의 장점은 여러가지 있기는 하나 기체 시료를 대량으로 직접 주입하여야 하며 이에 따라 peak가 sharp하지 않기 때문에 정확한 분석치를 얻을 수 없다. 그러므로 향기물질을 증발시킬 때 저온 trap을 사용하여 불활성 기체와 함께 GC로 들어가게 하는 방법도 고안되었으나 물이 column내로 들어감으로 해서 GC의 수명을 단축시킬 우려가 있으므로 바람직한 방법이 못된다. 물의 혼입을 막기 위하여 Porak Q(ethylvinyl-benzene-divinylbenzene의 공중합체), chromosob 102(styrene-divinyl benzene의 공중합체) 또는 tenax GC(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide의 다공성 중합체) 같은 흡착제를 사용하여 precolumn에 포집 후 불활성 기체로 GC에 주입하는 방법이 많이 사용되고 있다.

Headspace analysis 외에 휘발성 물질을 분리하는데 널리 이용하는 방법은 증류방법이 있다. 이 증류방법은 상압 또는 감압에서 하며 정확성을 기하기 위하여 ice, dry ice, liquid nitrogen 등을 이용한 cold trap system을 도입하고 있으나 GC에 직접 주입하지 않으면 곧 휘발되므로 분석에 상당히 어려운 점이 있다. 상압 또는 감압으로 추출한 물질은 바로 분석에 이용하기도 하지만 일반적으로는 유기용매로 재추출하여 정유물질의 순도를 높여서 분석에 이용한다.

향기물질의 확인은 paper chromatography, TLC, GC의 발전과 ultraviolet, infrared spectroscopy, nuclear와 proton magnetic resonance, mass spectrometry 등 이화학적 방법이 개발되면서 발전되었다.

근년 들어서는 column technology, stationary phases, detectors, column 온도의 program-

ming, carrier gas, data system의 전산화 등으로 박차를 가하고 있다.

1958년 Bernhard는 캘리포니아산 lemon oil에서 5개의 물질을 분리하였고 2년 후에는 32개의 물질중 25개를 확인하였다. 1961년에는 바렌사 오렌지 오일에서 50개 이상을 분리하고 7개의 terpene fraction과 36개의 oxygenated fraction 등을 확인하였으며 Fernandez(1963)는 Florida orange oil에서 72개의 성분이 있다고 하였다. Kovats(1963)와 Kugeler(1963)는 lime과 만다린 오일에서 100개 이상을 분리할 수 있었으며 이들중 반을 확인하였다.

이들 감귤류에서 향의 분리는 1970년부터 Florida citrus experiment station이 Wolford와 Attaway 그리고 미 농림성에 있는 Fruit and Vegetable Products Laboratory(Florida)의 Veldhuis, Hunter 및 Western Regional Research Laboratory(Albany)의 Stanley와 Teranishi들이 중심이 되어 활발한 연구가 계속되었다.

감귤류 껍질로부터 essential oil을 상업적으로 이용하는 것은 cold press 또는 증류방법에 의해 추출되는데 cold press는 flavedo 안에 있는 oil sacs를 압착하여 원심분리기에 의해 분리하고 있으며 distilled oil은 감귤류나 부산물에서 steam distillation시켜 회수되며 이는 냉각장치를 통해 얻어지고 있다.

#### 4. 감귤류 주스의 향기성분

국내산 감귤류인 mandarin과 수입산 sweet orange의 향기성분을 GC를 이용하여 분석한 결과는 표 2와 같다.

##### 가. 탄화수소류

Mandarin과 sweet orange에 함유되어 있는 탄화수소는 limonene, myrcene, terpinene, terpinolene, alpa-copaene, 1,4,7-octatriene,

gamma-cadinene, calarene, valencene, delta-selinene, alpa-mumurolene, alpa-cadimeme, acethyl cedrene 이었다. 전체 향기물질중 탄화수소류가 차지하는 비율은 mandarin이 65.5%, sweet orange가 95.3%로 대부분이었으며 특히 limonene은 sweet orange에 88.6%, mandarin에 62.6%를 함유하고 있는 중요한 향기물질로서 mandarin보다 sweet orange에 25.9%나 많이 함유하고 있다. 이들 결과는 Rangana 등이 orange 향기물질중 탄화수소류가 90-95% 존재하고 있다는 결과와 show 등이 sweet orange에 limonene 함량이 83-97%, mandarin에 65-94% 함유한다는 보고와 비슷하였다.

이들 탄화수소류는 terpenoids 물질로 monoterpenene이 가장 널리 알려져 있으며 sesquiterpene은 존재하더라도 향을 내지 않는다고 한다. 즉, 탄화수소 수가 너무 적거나 많으면 강한 향을 내지 못하고 탄소수 8-15개가 좋은 향을 내며 사슬화합물이 고리화합물보다 강하고 불포화도가 많을 수록 향을 많이 휘발시킨다고 한다.

Limonene, terpinene은 레몬향, myrcene은 향긋한 향, terpinolene은 감미로운 향, pinene은 잣나무향을 내는데 이들은 모두 탄화수소 10개, 분자량 136.23이나, 탄소수가 15개가 넘는 cadinene 등은 향을 휘발하지 않는다고 한다.

##### 나. 알코올류

Mandarin에 함유되어 있는 알코올 성분은 linalool, decanol, terpineol, citronello, cis-carveol, farnesol, 2-buten-1-ol-3 methyl, cis-hexene-2-ol-1, methyl heptenol, fenchyl alcohol 이었고 sweet orange에는 이외에 2-methyl-1-butanol이 확인되었다.

이들 알코올성 수산기는 2중, 3중 결합성이 있으면 향이 강하고 위치에 따라서도 향의 감지는 다르다고 하며 OH수가 많으면 향이 오히려 감소하고 방향족 알코올이 지방족 알코올보다 약하다고 한

다. 확인된 향기물질의 탄소수 수는 8-15, 분자량은 154-158 이었으며 linalool은 레몬향, fenchyl alcohol은 라임향, farnesol과 1-decanol은 꽃향, citronellol은 장미향을 내지만 terpineol은 좋지 않은 냄새를 낸다고 한다.

다. 알데하이드류

Mandarin에 존재하고 있는 알데하이드류의 향기물질들은 octanal, benzen actaldehyde, citronellal, decanal, furfural이 확인 되었고 sweet orange에는 이외에 citral과 furan carboxy aldehyde가 있었는데 총 함량은 sweet orange가

3.9%로 mandarin의 3.3% 보다 다소 많이 함유되어 있다.

확인된 향기물질의 탄소수는 8-10, 분자량은 128-156 이었으며 octanal과 decanal은 특 쓰는 강한 향, citronellal은 장미향, citral은 레몬향을 낸다. 특히 알데하이드류는 방향성이 좋아 정유의 지표물질로 하고 있다.

라. 에스테르류

Ethylisobutyrate와 linalylacetate가 확인되었고 이들은 탄소수 6개, 분자량은 116으로 사과향을 낸다.

표 2. Contents of volatile constituents in mandarin and sweet orange juices by GC

Compounds	Retention time	Mandarin	Sweet orange
2-Methyl 1-butanol	3.15 (min)		0.02 (area%)
Ethyl isobutyrate	3.64	0.10	0.01
2-Buten-1-ol-3-methyl	4.32		0.05
$\alpha$ -Pinene	5.62	0.43	0.15
Furfural, $\beta$ -Pinene	6.37		3.22
Myrcene	7.51	tr	1.00
2-Ethyl 5 methyl furan	8.30		0.10
Limonene	9.27	62.63	88.56
$\alpha$ -Terpinene	9.54	0.37	0.01
Octanal	9.72	2.67	0.12
2-Furan carboxy aldehyde 5-methyl	10.41		0.08
Terpinolene	10.95	0.47	0.37
Styrene	11.76	0.85	0.19
Benzene acetaldehyde	12.73	0.08	0.26
Linalool	13.16	0.08	0.22
Terpinene 4-ol	15.23		tr
Citronellal	15.64	0.56	0.09
Decanol	16.53	tr	0.42
Terpineol	16.78	3.73	0.42
Linalyl acetate	17.60	0.11	0.02
$\alpha$ -Citronellol	18.25	0.69	0.26
cis-Carveol	18.71	0.39	0.20
1-Decanal	19.26	0.09	0.05
$\alpha$ -Copaene	19.85	0.09	0.29
Citral	20.10	0.16	0.08
Cyclopentane-1-one	20.54		0.04
Elemene	21.80		0.47
Calarene	23.20	0.07	0.23
$\alpha$ -Selinene	23.40	0.10	0.19
Valencene	23.94	0.12	4.34
$\alpha$ -Cadiene	24.45	0.25	0.81
Farnesol	30.83	0.48	0.08

\* tr : trace

### 5. Mandarin 과 sweet orange 의 혼합비율별 주스의 향기성분

혼합비율로 제조된 주스의 확인된 향기물질은 표 3과 같다.

표에서와 같이 mandarin 만으로 제조하였을 때 limonene 이 4.5%였으나 sweet orange 를 20, 30, 50, 70% 혼합시킨 것은 22.3, 34.3, 53, 63.9%였으며 전량 sweet orange 로 제조된 주스의 limonene 함량은 77.1%였다. myrcene 은 비율별로 sweet orange 를 많이 첨가함에 따라 0.016%에서 0.45, 0.59, 0.93, 1.12%로, octanal 은 0.08%에서 0.29, 0.35, 0.47, 0.65%로,  $\alpha$ -pinene 은 0.03%에서 0.06, 0.10, 0.12, 0.14%로, citronellal 은 0.14%에서

0.41, 0.52, 0.47, 0.46, 0.60%로 함량이 증가하였으며 이외에 linalool, decanal, terpineol 의 함량도 증가하는 경향이였다. 반면에 mandarin 량이 늘어남에 따라 furfural, terpinen-4-ol, calarene, cadinene, farnesene 등 이취가 증가하였으며 이러한 결과는 향기물질들이 농축과정 중상당 부분이 소실되었거나 이취를 생성시키는 것으로 보인다.

### 6. 참고 문헌

1. 玉田治: 香料化學總覽(I), 廣川書店, (1980)
2. 이현유: 한국산 감귤주스의 향기성분, 한국식품과학회지, 19, 4(1987)

표 3. Contents of volatile constituents in mixed orange juices by GC

Compounds	Mandarin 100%	80;20	70;30	50;50	30;70	Sweet orange 100%
Ethyl isobutyrate		0.05	0.06	0.06	0.07	0.01 (area%)
Methyl butyrate	tr	0.04	0.05	0.05	0.03	tr
2-Methyl-1-butanol	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
2-Hexanol			0.02		0.03	0.02
$\alpha$ -Pinene	0.03	0.06	0.10	0.12	0.14	0.19
$\beta$ -Pinene, Furfural	15.56	22.27	19.48	14.38	9.08	2.52
Myrcene	0.16	0.45	0.59	0.93	1.12	1.37
Limonene	4.45	22.27	34.33	53.00	63.85	77.05
Terpinene	tr	0.02	0.03	0.03	0.06	tr
Octanal	0.08	0.29	0.35	0.47	0.65	0.82
Benzaldehyde	0.14	0.30	0.32	0.33	0.33	0.32
Methyl heptenol	0.02	0.03	0.06	0.04	0.02	0.01
Styrene	0.26	0.36	0.50	0.44	0.39	0.24
Benzen acetaldehyde	0.91	1.06	0.86	0.66	0.55	0.20
Linalool	0.18	0.37	0.32	0.35	0.50	0.53
Fenchyl alcohol	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
Citronellal	0.14	0.41	0.52	0.47	0.46	0.60
Terpinene 4-ol	0.64	0.40	0.47	0.46	0.36	0.27
Decanal	0.19	0.32	0.37	0.44	0.52	0.50
Terpineol	0.93	2.71	3.28	3.09	2.63	3.15
Linalyl ester	0.11	0.13	0.05	0.05	0.05	0.05
$\alpha$ -Citronellol	0.43	0.74	0.55	0.48	0.62	0.56
cis-Carveol	0.30	0.49	0.41	0.36	0.40	0.29
Geraniol	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.04
Decanol	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01
$\alpha$ -Copaene	0.16	0.12	0.12	0.10	0.12	0.08
Citral	0.06	0.07	0.08	0.08	0.10	0.08
Benzoic acid	0.14	0.14	0.14	0.11	0.03	0.02
Elemene	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03
Caralene	2.66	1.73	1.61	2.11	1.93	1.14
$\alpha$ -Farnesene	1.15	0.67	0.68	0.49	0.10	
$\alpha$ -Cadinene	0.66	0.45	0.50	0.25	0.17	0.08

\* tr : trace