

육의 향기성분

목 차

IV. 부류별 향기성분

1. 탄화수소류
2. 알콜과 폐놀류
3. 알데하이드류
4. 케톤류
5. 카르복실산과 에스테르화합물
6. 락톤류
7. 퓨란 및 파이란류
8. Pyrroles와 Pyridine

9. Pyrazines
10. 질소화합물
11. Oxazoles과 Oxazolines
12. 황화합물
13. Thiophenes
14. Thiazoles 및 Thiazolines
15. 기타 이원소환상 함황화합물
16. 기타의 향기성분

허 우 덕
(이화학연구실)

※ 1~5는 4권2호에 게재, 12~16은 4권4호에 게재.

IV. 부류별 향기성분

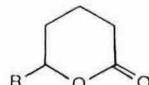
6. 락톤류

육류에서 생성되는 락تون류는 대개 지질의 가열시에 발생하며 저지방 육질에서는 소수의 락톤이 발견된다. 쇠고기나 돼지고기의 지질을 60°C에서 가열하면 탄소원자가 6개에서 14개 까지 함유되고 다섯개의 원소가 환상으로 구성된 락톤[4-hydroxyalkanoic acid lactones 또는 5-substituted-4,5-dihydro-2-(3H)-furanoues]이나 여섯개의 원소가 환상으로 구성된 5-hydroxyalkanoic acid lactones 또는 6-substituted-tetrahydro-2-pyrone 등이 생성된다. 또한 이들의 대부분은 양고기의 향기성분에서도 발견된다. 지방함량이 낮은 육질에서는 보다 저급 락톤이 생성된다. 탄소수가 열개 이상인 락تون류는 트리글리세라이드의 구성 지방산인 4- 또는 5- 위치에 수산기를 가진 지방산의 락тон화에 의해서 생성되거나 지질또는 지방산의 산화에 의해서 생성된다. 이들 락تون류의 향기특성은 기름내, 버터냄새, 과실향을 가지며 가열된 지질의 향기특성에 주요역할을 하지만 저지방육질의 향기성분에는 크게 영향을 미치지 않는다.

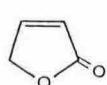
쇠고기에서는 몇 가지 불포화 락تون류가 분리되며 이 가운데 4-but-2-enolide(4-hydroxybut-2-enoic acid lactone)(XIII)은 methanethiol과 결합하여 3-methylthio-4-hydroxybutanoic acid lactone(XIV)을 생성한다(130). 이 물질은 또한 지질을 제거한 육의 추출물을 가열할 때에도 생성되며 양파의 유황냄새와 비슷한 냄새를 갖는다. 탄소수가 12이고 불포화 락톤인 4-hydroxy-(Z)-6-dodecenoic acid lactone (XV)는 사료에 해바라기씨를 섞어 사육한 양(146)과 소(147)의 피하지질에서 발견되었으며 이는 약간 달콤하고 기름내를 가지며 다소 불쾌한 향기특성을 가진다.



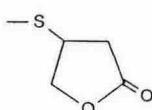
XI



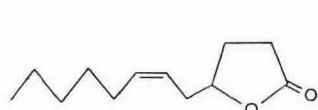
XII



XIII



XIV



XV

7. 퓨란및 파이란류

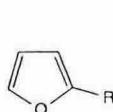
퓨란류는 1967년 Nonaka 등(112)에 의해서 육류에서는 처음으로 발견되었다. 이들은 조리된 끓의 휘발성 향기성분 가운데 methyl 기로부터 heptyl기로 치환된 일곱개의 2-alkylfuran을 발견하였다. 이후로 총 62개의 퓨란류가 발견되었으며 2의 위치가 치환된 퓨란이 대부분이다. 퓨란류는 익힌 쇠고기나 가압하여 끓인 돼지의 간에서 주로 발견되었으나 양고기에서 발견되는 것은 매우 적다(표7). alkylfuran(XVI) 가운데 octylfuran 까지는 대부분의 육류에서 발견되며 이중 가장 많은 것이 2-pentylfuran이다. 두개 또는 세개의 반응기가 치환된 퓨란류(XVII), 불포화 화합물인 alkenylfuran, dihydro 또는 teta-hydrofuran(XVIII-XIX) 등도 발견되었으며 돼지의 간에서는 difurylmethylene(XX), phenylfuran(XXI)과 구운 쇠고기에서는 2-methyldihydrobenzofuran

(XXII)이 발견되었다.

퓨란류는 몇 가지 경로를 통하여 생성되며 Maillard반응에서 탄수화물의 분해는 가장 중요한 생성경로이다. 또 다른 경로는 지질의 가열산화, thiamin의 분열과 5'-nucleotides의 분해등에 의해서도 생성된다. Chang등 (148)은 2-pentylfuran은 linoleic acid로부터 발생된 4-ketononanal의 환상화에 의해서 생성되는 것으로 발표하였으나 linoleic acid의 9-hydroperoxide를 거치는 것이 더욱 그럴듯하게 보인다(그림8). 2-pentylfuran은 또한 linoleic acid의 산화생성물인 2,4-decadienal의 산화로 생성된다. 2-methylfuran의 역치는 4mg/kg이지만 2-pentylfuran의 역치는 6×10^{-3} mg/kg(149)이며 이들 화합물은 콩비린내나 풀냄새의 향기특성을 갖고 있다(8). 2-pentylfuran은 대두유 변향의 가장 큰 원인으로 알려져 있다(148). 육의 향기성분에서 발견된 furan류의 절반 이상은 다른 반응기(carbonyl, alcohol, thiol 및 sulf-

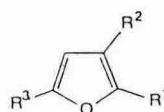
표7. Furans 및 Pyrans류

	Beef	Pork		Lamb/ Mutton	Chicken
		Cured	Uncured		
Alkyl substituent	18	7	5	3	12
O-containing substituent	17	6	15	2	2
S-containing substituent	5	1	4	-	1
Furanones	3	2	1	-	1
Other furans	1	-	3	-	-
Pyrans	3	-	-	-	-



R = alkyl

XVI

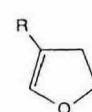


R = H or alkyl

XVII

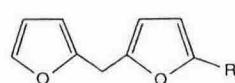


XVIII



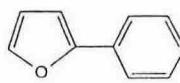
R = H or Me

XIX

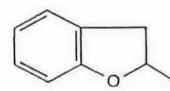


R = H or Me

XX



XXI



XXII

ide등)의 구름과 결합되어있으며 부분은 쇠고기에서 발견된다. 산소와 결합된 furan류는 가열된 모든식품에서 발견되며 이들은 대개 Maillard반응에서 탄화수소로부터 생성된다(56). Maillard반응에서 Amadori생성물의 분해로 인하여 furfural, furanone류 그리고 이외에도 산화된 furan류 등이 생성된다. 2-furfural, 5-methylfurfural, 2-acetylfuran 그리고 furanmethanol 등은 일반적으로 육류의 향기성분에서 흔히 발견되는 물질들로 1-amino-1-deoxy-2-ketose의 Amadori 생성물의 deamination이나 dehydration에 의해서 용이하게 생성된다. 이와 비슷하게 4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone 과 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone 과같이 두가지의 중요한 furanone은 각각 오탄당과 육탄당의 Amadori생성물로부터 생성된다. 이를 물질은 쇠고기 국물에서 분리되

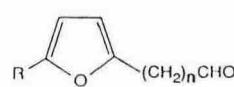
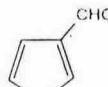
었으나 (150) 다른 육류에서는 아직 발견되지 않았다.

Furfural류와 furanone류는 일반적으로 카라멜향과 감미 그리고 과실향의 향기특성을 갖는다. 5-methylfurfural은 탄냄새, 카라멜냄새, 그리고 약한 고기냄새를 내며 1-(2-furyl)-2-propanone(XXIX, N=1)은 럼주와 비슷한 냄새를 갖는다(8).

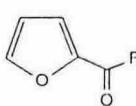
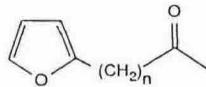
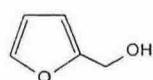
2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone은 Tonsbeek 등에 의해 쇠고기국물에서 분리되었으며(150) 파인애플, 딸기, 북극의 나무딸기등에서도 발견되었다(8). 이물질의 향기특성은 카라멜, 단내음, 파인애플 냄새와 비슷하지만 낮은 농도에서는 딸기냄새가 된다(8). 한개의 methyl기가 결합된 유도체(XXXVI)는 매플시럽의 향과 치코리 뿌리를 태운 냄새가 복합된 냄새가 난다. 산화된 furan류는 육의



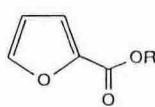
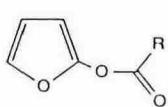
XXIII R = H

XXIV R = Me
XXV n = 1 or 2

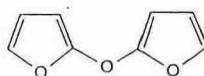
XXVI

R = H or Me
XXVIIR = Et or But
XXVIIIn = 1 or 2
XXIX

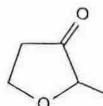
XXX

R = H or Et
XXXI

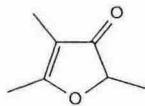
XXXII



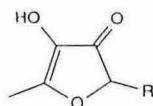
XXXIII

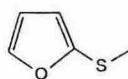


XXXIV

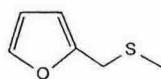


XXXV

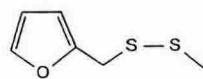
XXXVI R = H
XXXVII R = Me



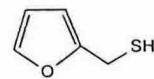
XXXVIII



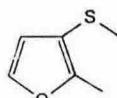
XXXIX



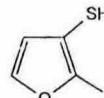
XL



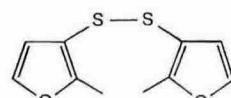
XLI



XLII



XLIII

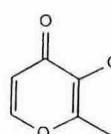


XLIV

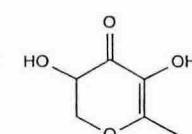
향기에 크게 작용하지 못하지만 thiopene류나 다른 함황화합물을 포함한 향기성분과 상승작용이 있다. 황화수소나 cysteine의 hydroxyfuranones과의 반응으로 육의 향기성분의 생성경로를 구명하는 연구가 시도되었다(49, 151, 152). 이 반응생성물은 육의 향기특성과 매우 유사하며 mercaptofuranones, mercaptothiophenes, thiophenes, dithiolanes 그리고 trithiolanes 등과 같은 많은 함황 향기성이 생성된다. 이들 대부분은 육의 향기특성을 가지지만 실제로 육에서 분리된 성분은 적은 편이다. MacLeod는 이와같은 model system에 관한 연구에 대하여 집중적으로 정리하였다(16). Thiol, methylthio 치환체 또는 함황화합물과 furans류와의 향기특성의 육의 향기특성과 매우 유사하다(153). 2-mercaptop기가 치환된 furans류나 thiophene류는 탄내음 또는 황의 냄새가 나지만 3또는 4의 위치가 thiol로 치환된 것은 육의 향기가 난다(9). 그러나 아직도 육의 향기특성을 갖는 thiofurans 육에서 분리되었다는 연구보고는 없다. 5-methylthiofurfural은 Hirai등에 의해서 육의 향기성분가운데 하나로 지적되었으나(154) Ohloff와 Flament에 의해 사실이 아닌것이 발표되었다(8). 2-(methylthio)furan은 최근 숙성된 햄에서 보고되었으며(100) 2-(methylthiomethyl)furan과 2-(methylidithiomethyl)furan 등 두개의 다른 함황 furan은 가압증자된 돼지의 간과(104) 삶은 쇠고기와 볶은 돼지고기에서(103) 각각 분리되었다. 그리고 2-furanmethanethiol도 삶은 쇠고기와 볶은 돼지고기에서 발견되었다(103). 이들 성분들은 비록 육류에서 분리되었으나 육의 향기특성을 갖지않았으며 커피에서도 보고된 바있다.

최근 MacLeod와 Aames는 쇠고기의 조리시에 나타나는 향기특성의 주성분으로 2-methyl-3-(methylth-

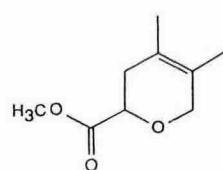
io)furan(XLII)을 발견하였다. 이 성분은 효모추출물의 향기성분에서도 발견되었으며(155) 낮은 역치를 가지고 있으며 ($5 \times 10^{-5} \text{ mg/kg}$) 10^{-3} mg/kg 보다 낮을 때에는 육의 향이 나지만 더 높은 농도에서는 thiamin과 비슷한 냄새가 (156). 이어서 Gasser와 Grosch(65)는 쇠고기의 향기성분가운데 방향성이 높은 성분을 연구하기위하여 회석하는 방법을 사용하였다. 가장 육의 냄새에 근접되고 강한 방향성을 가진 물질은 2-methyl-3-furanthiol과 이의 이물질의 함황화합물인 bis(2-methyl-3-furyl)disulfide(XLIV)이었다. 두 개의 황원자가 결합된 화합물의 역치는 $2 \times 10^{-8} \text{ mg/kg}$ 로 가장 낮은 역치중의 하나이다(64). thiol은 methyl유도체인 2-methyl-3-(methylthio)furan 보다 약 2500배 정도의 낮은 역치를 가지고 있다(65). 이 성분은 쇠고기의 향기추출물에서도 발견되고 있으나 향기가 약하여 Gasser Grosch methylfuranthiol이나 disulfide보다도 중요도가 극히 낮다. 2-methyl-3-furanthiol과 disulfide가 고기냄새와 비슷하다는 것은 Evers등에 의해 발견되었다(153). 그리고 thiol은 4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone과 황화수소의 반응생성물 가운데 하나이었다(그림1). 이 성분은 또한 thiamin의 분해산물(60), 효모추출물(155) 그리고 thiol이 주성분인 cysteine과 ribose의 반응생성물등에서도 발견된다(157).



XLV



XLVI



XLVII

육의 향기성분 가운데 이제까지 보고된 pyran의 유도체는 모두 쇠고기의 향에서 발견되었다. 이들은 맥아 특유의 향인 maltol (3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone)(XLV), 육탄당 amadon 반응생성물의 탈수에서 maltol의 전구물질인 5,6-dihydro-3,5-dihydroxy-2-methyl-4-pyrone 그리고 특이한 끓내를 내는 methyl-3,4-dimethyl-5,6-dihydro-2-pyran-6-carboxylate(XLVII) 등이다.

8. Pyrroles와 pyridine

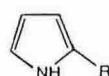
육류에서 총 33개의 pyrroles과 이에 관련된 화합

물이 보고되어 있으나 광범위하게 존재하는 것은 아니다. 1-pyrroline(XLVIII)과 2-acetylpyrrole(LII, R=Me) 두 가지는 예외적으로 양에서는 발견되지 않았다. pyrroles, pyrroline 그리고 pyrrolidines 등은 가열된 여러가지 식품에서 발견되며 이들은 proline과 같은 amino acid의 가열분해, Amadori 반응생성물의 분해로 얹어진 dicarbonyl과 암모니아와 또는 furfural과 ammonia와의 반응으로 생성된다(56)(그림3).

쇠고기에서 대부분의 pyrroles류는 2-formyl 또는 2-acetyl(LII, LIII)과 같은 alkyl기가 치환된 환상이다(XLIX, L)(표8). 두 개의 alkyl기가 치환된 pyrrole diones, dimethyl-그리고 ethyldimethylmaleinimide



XLVIII

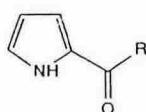
R = H, Me, Et,
Bu or isoButR = Et, diMe,
triMe or EtMe

R = Me, isoBut, or PenI

XLIX

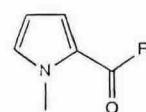
L

LI



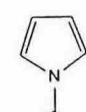
R = H, Me or Et

LII



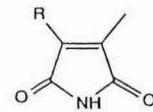
R = H or Me

LIII



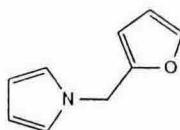
R = H, Me or Pro

LIV

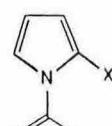


R = Me or Et

LV

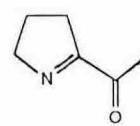


LVI

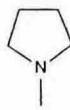


X = Cl or Br

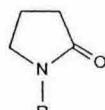
LVII



LVIII

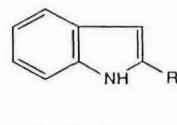


LIX



LX R = Me

LXI R = Et



R = H or Me

LXII

(LV)등은 쇠고기의 향기추출물에서 분리되었다(130). 가압증자된 돼지의 간에서 분리된 pyrroles은 formyl, acetyl 또는 propanoyl등의 유도체이다(104). 돼지고기에서 발견된 유일한 pyrrole류는 pyrrole과 1-(2-furfuryl)pyrrole(LVI)로 이들은 잘 구운 돼지고기에서 발견되었다(103).

2-formyl또는 2-acetylpyrroles는 튀긴 베이컨에서 1-acetylpyrrole(LVII)의 2-bromo 및 2-chloro유도체와 함께 분리되었다(98). 닭튀김에서 2-methyl 또는 2-acetyl-pyrrole 이외에 1- 및 2-(2-methylpropyl)pyrrole, 1-butanoylpyrroles등이 분리되었다(80).

MacLeod와 Coppock은 pyrroles류가 쇠고기의 향기특성을 정의하는데 중요할지는 모르나 향기성분 가운데 가장 양이 적은 분류에 속한다고 발표하였다. 또한 pyrroles류는 종종 탄내나 훅냄새와 비슷한 향기특성을 가지고 있으나 Baines와 Mlotkiewicz는 양고기에서 분리된 1-pyrroline(XLVIII)을 마가린에 혼합한 결과 버터냄새가 상승되는 사실을 발견하였다(9).

쇠고기에서 분리된 pyrrolines과 pyrrolidines은 갖구운 뺨껍질의 향기특성을 갖는(65) 2-acetyl-1-pyrroline과 methylpyrrolidine이다. 1-methylpyrrolidin-2-one은 튀긴 닭의 유지에서 분리되지만 1-ethylpyrrolidin-2-one은 삶은 돼지고기의 특징적인 성분이다(8, 161).

Benzopyrroles, indole 그리고 3-methylindole(skatole) 등은 모든 육류에서 불쾌취를 유발하는 물질들

이며 대사과정에서 생성된다. 이들물질은 매우 낮은 역치를 가지며 별의 냄새와 비슷한 향기특성을 갖고 있다. 목장에서 방목할 경우에 후추와 같은 풀을 먹게되면 tryptophan의 대사과정에서 생성된 indole과 skatole의 배설이 불가능하게 육에 축적이되어 결국에는 육에 변과 비슷한 불쾌취를 유발하게 된다(162). 이성분은 또한 5 α -anhydrost-16-en-3-one과 함께 수퇘지의 불쾌취에 연루되어 있다(136).

한개 또는 두개의 methyl기나 ethyl기가 치환된 pyridines과 2-acetylpyridine은 대부분의 육류에서 발견되지만(표8) 육의 전체적인 향기특성에는 큰 영향을 주지 못하는 것으로 생각된다. 이외에도 분자량이 큰 alkylpyridines가 양의 지질에서 분리되었다. Butterly등은 구운 양고기의 지질을 수중기증류하여 methyl부터 hexyl까지 총14개의 alkylpyridine과 다수의 dialkylpyridines을 분리하였다(129). 대부분이 2-의 위치에 치환된 화합물이었으며 2-pentylpyridine의 함량이 가장 많았다. 이물질의 역치는 6×10^{-3} mg/kg이며 향기특성은 짐승의 기름냄새와 비슷하며 많은 소비자들에게 양고기가 환영받지 못하는 것도 alkylpyridine으로 간주되고 있다(129). 이들은 지방산화에서 생성된 dienals류와 아미노산의 분해로 생성된 암모니아의 반응으로 생성되는 것으로 보이며 따라서 pentylpyridine은 2,4-decadienal과 암모니아와의 반응으로 생성된다(그림 9). 2-pentylpyridine은 기름에 튀긴 쇠고기에서 분리되었으며 최근에는 닭튀김(80)과 구운 돼지고기(103)

표8. Pyrroles, Pyridines 및 유도체

	Beef	Pork		Lamb/ Mutton	Chicken
		Cured	Uncured		
1H-Pyrrole	1	-	1	-	1
Alkylpyrroles	8	-	-	-	5
Acylypyrroles	4	5	5	1	3
other Pyrroles	3	1	1	-	2
Pyrrolines and pyrrolidines	2	1	-	1	1
Pyridine	1	1	1	1	1
Pyridines-Me/Et substituted	10	3	7	7	7
other Alkylpyridines	2	-	1	8	3
other Pyridines	4	1	1	1	1
Piperidines	4	-	-	-	-

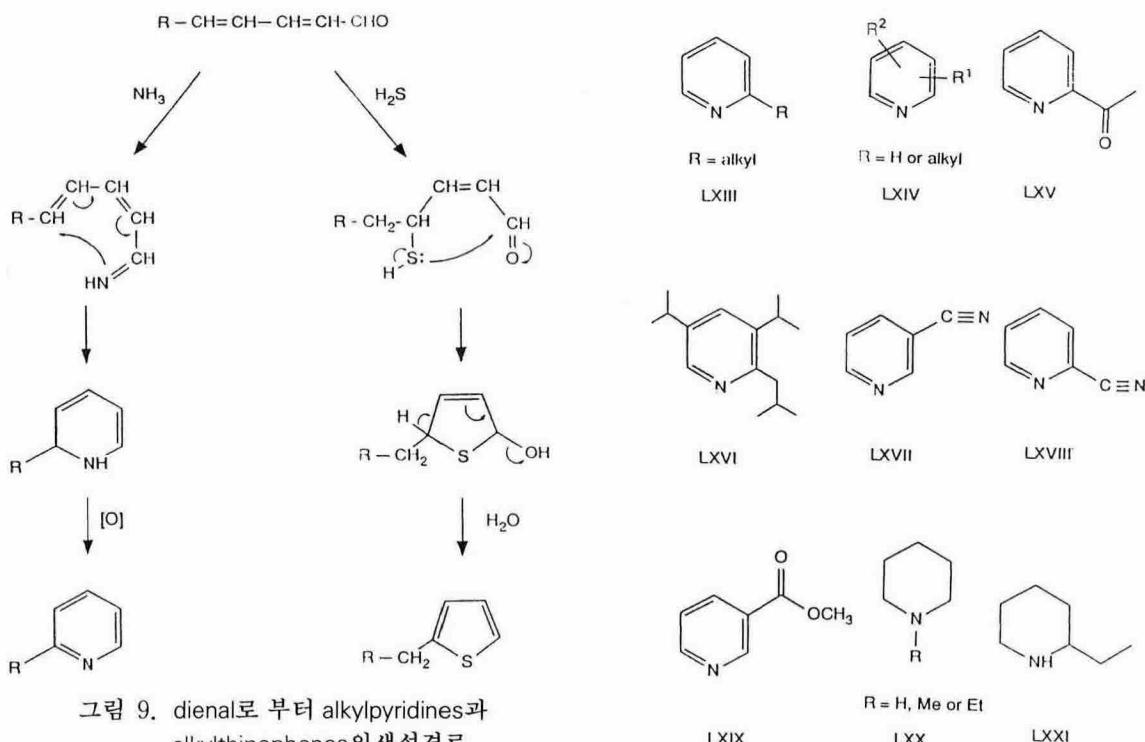


그림 9. dienal로 부터 alkylpyridines과 alkylthiophenes의 생성경로

에서도 분리되었다.

pyridine 가운데 흥미로운 물질은 볶은 코코아의 향기특성을 갖는 trialkylpyridine인 2-(2-methylpropyl)-3,5-diisopropylpyridine으로 최근에는 닭튀김에서 분리되었으며 3-methylbutanal과 ammonium sulfide와의 반응에 의해서도 생성되는 것으로 밝혀졌다. 또 다른 2,3,5-trialkylpyridine은 2-pentyl-3,5-dibutyl유도체로 hexanal과 ammonium sulfide와의 반응으로 생성되며 닭튀김의 향기특성을 갖는다 (165).

양고기의 향기성분 가운데는 다른 육류보다 분자량이 큰 alkylpyridines이 훨씬 더 많으며 이와같은 사실로 볼때 다른 육류에서는 없거나 양이 적은 모종의 전구물질이 양고기에 존재한다는 사실을 말해 준다. Baines와 Mlotkiewicz(9)는 양고기에는 다른 육류보다 아미노산의 함량이 많은 반면 당의 함량은 적은 것을 발견하여 암모니아가 중요한 측정 인자가 될수 있을 것으로 보았다. 이들은 이와같은 양적 불균형상태에서는 아미노산이 Maillard 반응에 관여하여 아미노태질소가 pyrazines과 같은 다른 성

분으로 혼입되는 것보다 가열분해로 인하여 암모니아가 되는 것으로 생각하였다. 이와같이 아미노산으로부터 생성되는 암모니아의 이용에 관한 가설은 최근 쇠기름에 glycine을 첨가하여 가열한 연구와 인지질이 혼합된 Maillard반응을 연구한 결과 어느 정도 신빙성이 있는 것으로 밝혀졌다. 2-pentylpyridine과 2-butylpyridine은 모두 쇠기름에 glycine을 첨가하여 가열한 경우에 생성되었으나 glycine을 첨가하지 않은 경우에는 생성되지 않았다(83). 또한 glycine이나 cysteine에 ribose를 혼합한 model system에 계란으로부터 추출한 lecithin을 혼합하여 반응시킨 결과 2-pentylpyridine이 생성되었다. 이 연구에서는 cysteine의 Strecker degradation에 의해서 암모니아가 생성되어 cysteine첨가구에서 glycine 첨가구보다 결과적으로 더많은 2-pentylpyridine이 생성되었다 (84).

이외에도 쇠고기에서 확인된 pyridine유도체는 nicotinonitrile과 이의 유도체인 pyridine-2-carbonitrile, methyl nicotinate이 있고 piperidine과 이의 N-methyl, N-ethyl, 2-ethyl등의 동족체가 있다.

9. 파이라진류

Pyrazines류는 여러가지 식품에서 매우 중요한 향기성분으로 바람직하고 맛이 있는 향기특성을 갖고 있다. tetramethyl pyrazine이 1879년 사탕무우의 당밀에서 처음으로 분리되었고 이어 1928년에 몇 가지 alkylpyrazines류가 커피에서 발견되었다. 그러나 1960년대에 이들성분이 여러가지 식품에서 분리되기 시작하여 이후부터 많은 관심속에 연구가 계속되었다. 식품의 향기성분 가운데 이 물질의 출현과 역할에 대한 고찰도 발표되었다(166, 167). 알킬기가 하나에서 네개까지 치환된 pyrazines류는 모두 육류의 향기성분에서 분리되며 다른 모든 향기성분과 같이 쇠고기에서 가장 많은 종류가 보고되었다(표 9). 가장 일반적으로 methyl기와 ethyl기를 함유한 pyrazines류가 보고된 바 있으며 때로는 2,3-diethylpyrazine이나 네개의 알킬기가 치환된 유도체도 분리된다. 이밖에도 육의 향기성분에서는 alk-enylpyrazine류 뿐만 아니라 propyl, butyl, pentyl기가 치환된 pyrazines도 생성된다. Alkylpyrazine는 일반적으로 견과류, 약간의 흙과 비슷한 냄새나 감자와 비슷한 냄새를 가진 배소취등과 같은 향기특성을 갖고 있다(168). methyl기가 하나에서부터 네개까지 결합된 pyrazines의 역치는 상당히 높아 (1mg/kg 이상) 육의 향기성분에 중요한 역할을 차지하지 못한다. 그러나 하나 또는 그 이상의 methyl기가 ethyl기로 치환된 경우에 역치는 급격히 낮아지며 (169) 조리된 육의 배소취 가운데 중요한 위치를 차지하고 있다.

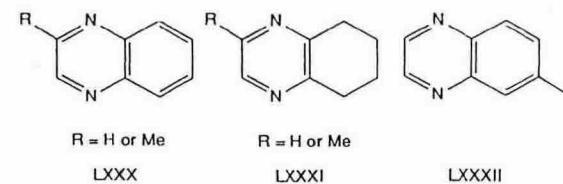
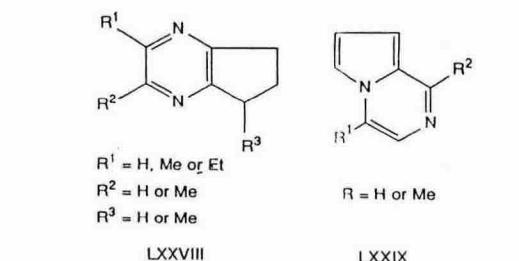
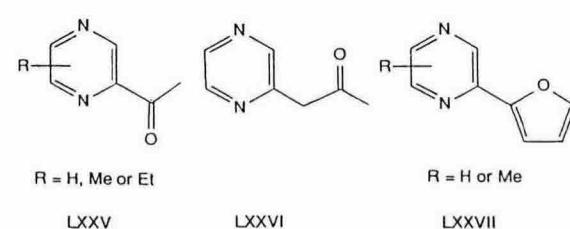
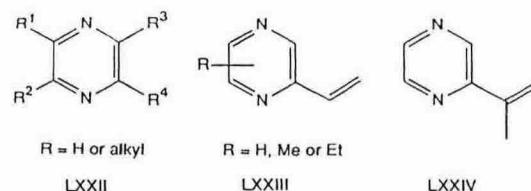
Pyrazine류에서 산소를 함유한 치환체는 매우 적

표9. Pyrazines류

	Beef	Pork	Lamb/ Mutton	Chicken
		Cured	Uncured	
Alkylpyrazines	26	18	25	14
				17
Alkenylpyrazines	4	1	2	1
				3
Acylpyrazines	4	2	4	-
				-
Cyclopent- apyrazines	7	-	6	1
				2
Pyrrolopyrazines	7	-	-	-
				-
Quinoxalines	2	1	5	-
				-
Other	1	-	2	-
				-

어 acetylpyrazines(LXXV)은 가압증자된 돼지의 간(104), 쇠고기(170) 기름에 튀긴 베이컨(98), 구운 돼지고기(103)등에서 분리되었다. Pyrazinyl-2-propanone(LXXVI)은 가압증자된 쇠고기에서 분리되었고 몇몇 (furyl-2)pyrazines(LXXVII)는 돼지의 간에서 발견되었다. Acetylpyrazines류는 팝콘과 비슷한 냄새를 가지며 역치도 낮은 ug/kg 정도의 수준으로 매우 중요한 향기성분중의 하나이다(168).

인조향의 조합시 쇠고기의 향기성분으로 분리된 물질들의 기여도를 측정하는 실험에서 Bodrero등은 (171) 2-acetyl-3-methylpyrazine과 황화수소를 혼합한 조합이 가장 우수한 것을 발견하였다.



굽거나 기름에 튀기거나 볶은 육류의 향기성분중 관심있게 보아야 될 pyrazines류는 6,7-dihydro-5(H)-cyclopentapyrazines(LXXVIII)이다. 이들 이중환상화합물의 향기특성은 구운냄새, 탄내, 그리고 볶은 냄새등이다. 따라서 이와같은 방법으로 조리된 육류의 향기성분에서는 매우 중요하게 취급되고 있다(8). 이들중 pyrrolo-[1,2a] pyrazine(LXXIX)은 Filament등 (172)에 의해서 탈지된 쇠고기의 추출물을 가열하여 분리하였다. alkyl기가 치환된 pyrrolopyrazines류는 다른 식품에서는 분리되지 않았다. 가압자숙된 돼지고기의 간에서 분리된 복환상 pyrazines류는 quinoxaline(LXXX), 5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline(LXXXI) 그리고 이의 methyl 유도체이다. 이 tetrahydroquinoxalines는 가압자숙된 쇠고기에서도 분리되었다(170).

Pyrazines류는 Maillard반응에 의해서도 생성되는 중요한 향기성분이며 이들의 생성에 대해서는 많은 연구가 수행되었다. 아미노산과 환원당을 조합한 여러가지 서로다른 model system에 대한 연구뿐만 아니라 아미노산과 당의 대신에 암모니아와 카보닐화합물을 사용하는 단순한 반응계에 이르기까지 다양한 연구가 수행되었다(56). 이와같은 반응계에서 반응온도, 반응시간, pH, 반응물질의 농도 및 수분 활성도등이 반응생성물의 특성과 함량을 결정짓는 중요한 인자로 알려져있다(56, 167, 173). 따라서 이와같은 사실은 서로다른 방법으로 조리된 육류의 Maillard반응생성물에 관한 연구뿐만아니라 휘발성 pyrazines류의 연구에 있어서도 매우 중요한 관점이 된다.

Pyrazines류는 -5°C에서 30일간 저장할 경우에도 생성되지만 중요한 pyrazines류는 70°C 이상으로 가열될 때와 수분함량이 낮을 때에 본격적으로 생성된다(167). 따라서 커다란 덩어리의 고기를 구울 때에는 중심온도가 보통 70-80°C를 넘지 않으므로 적은 양의 pyrazines가 생성되며 대개의 경우에 갈변반응이 일어난 표면부위에서 주로 생성된다(37).

돼지의 간을 163°C에서 가압자숙한 경우 35가지의 pyrazines류가 생성되었으며 이들이 전체향기성분의 40%를 상회하는 것으로 보고되었다(104). 그러나 삶은 쇠고기와 돼지고기의 향기성분은 직쇄상의 알데하이드류와 케톤류가 주종을 이루며 pyrazines류와 이원소환상물질의 양은 매우 적은 편이다(71). T-ang등은 기름에 튀긴 닭의 향기성분에서는 21가지

의 pyrazines류가 분리되었으나 삶은 닭의 향기성분에서는 methylpyrazine만이 발견되었다고 보고하였다(80).

서로다른 조건에서 가열된 돼지고기로부터 생성된 이원소환상물질이나 직쇄상물질을 비교하는 연구에서는 잘구워진 육에서는 27가지의 pyrazines류가 분리되었으며 headspace 농축법에 의한 분리결과 이들이 전체량의 77%를 차지한 반면 가볍게 굽거나 삶은 육에서는 겨우 1%이내의 methyl 또는 dimethylpyrazines가 분리되며 주성분은 직쇄상의 알데하이드류와 알콜류이다(103).

식품에서 pyrazines류의 생성경로에 대해서는 여러가지 경로가 제창되어 있으나 alkylpyrazines류의 생성은 Strecker degradation에서 amino화합물과 dicarbonyl의 축합에 의해 생성된 α -aminoketone으로부터 생성되는 것으로 알려져있다. Aminoketone은 자체적인 축합이거나 다른 aminoketone과의 축합으로 dihydropyrazine이 되며 이는 산화되어 pyrazine이 된다(그림 10). 독특한 pyrazines류는 dicarbonyl과 질소의 유일한 공급원인 amino화합물의 상태에 따라 생성된다(174). 여러가지 model system의 연구 결과 pyrazines류는 암모니아와 dicarbonyl화합물의 반응에 의해서 생성되는 것으로 나타났으며(175) 아미노산과 유리암모니아가 조합된 반응계가 aminocarbonyl화합물의 필수적인 생성경로이므로 따라서 pyrazine도 동일한 경로로 생성된다.

Shibamoto와 Russell은 glucose, 암모니아 그리고 횡화수소의 반응생성물로부터 10가지의 pyrazines류를 분리하였으며 암모니아의 농도가 높을수록 pyrazines류의 생성량도 증가되었으며 개별 pyrazine의 비교생성량도 변화되는 것을 발견하였다(176, 177). 이와는 반대로 Koehler 등은 아미노산의 특성에 따라 서로 다른 양의 pyrazines가 생성되는 것을 발견하여 carbonyl화합물과 축합되는 초기에는 amino태 질소가 amino산에 그대로 남아있는 것을 알수있다. 반응계의 pH는 반응속도에 영향을 미치어 대개 pH 5.6부근인 육의 정상적인 pH에서는 carbonyl화합물과 아미노산 또는 amine과의 반응은 pyrazine의 생성방향으로 진행된다. 그러나 아미노산에서 유리되는 암모니아의 농도가 진해지면 pH도 상승하게되고 암모니아의 높은 농도로 인하여 pyrazine의 생성은 유리암모니아와의 반응이 먼저 일어난다.

Alkyl-6,7-dihydro-5(H)-cyclopentapyrazines

(LXXVIII)은 model system반응계에서 예를들어 2, 3-butanedione과 같은 α -dicarbonyl화합물의 존재 하에 암모니아와 2-hydroxy-3-methyl-cyclopentenone과 같은 cyclic diketone의 축합에 의해서 생성되는것으로 밝혀졌다(179). 이와 유사한 pyrrolo[1,2-a] pyr-

azine(LXXIX)의 생성기작에 대해서도 비슷한 생성 경로가 주장된 바있다. 이경우에 cyclic diketone 대신에 5탄당이나 6탄당의 분해에 의해서 생성된 hydroxy- α -dicarbonyl이 반응에 참여하는 것으로 알려졌다(그림 10).

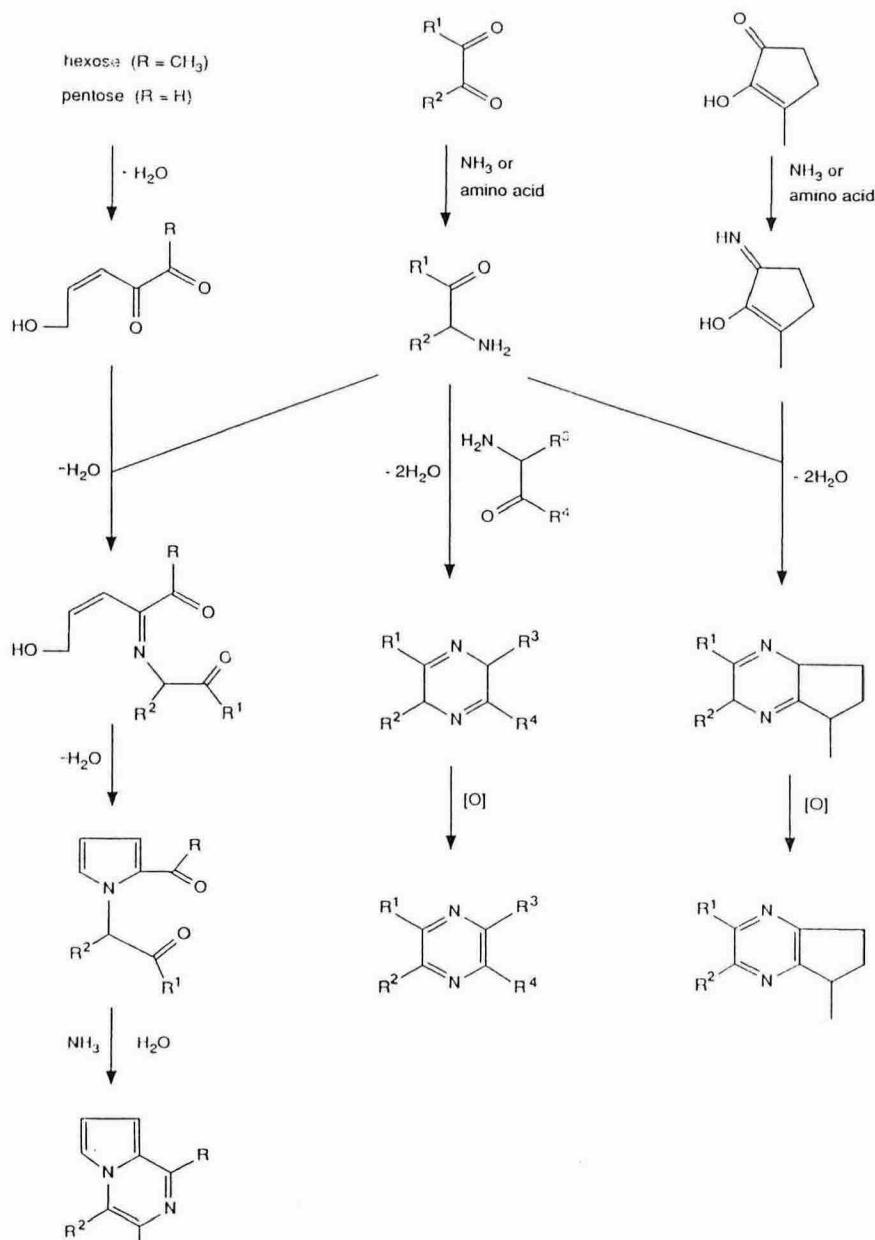
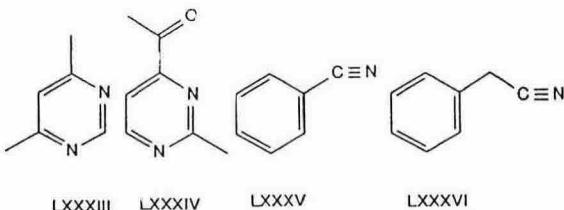


그림 10. Maillard 반응 중간생성물로부터 Pyrazime 유도체의 생성경로

10. 질소화합물

쇠고기 향기성분의 농축물에서는 두가지의 pyrimidine이 보고되어 있다. 수용성물질을 가열하여 Flament등은 4,6-dimethylpyrimidine(LXXXIII)을 발견하였으며(130) 시판되고 있는 쇠고기추출물에서는 4-acetyl-2-methylpyrimidine(LXXXIV)을 분리하였다. Pyrazine의 dimethyl유도체는 alkyl유도체와 향기특성이 매우 유사하며 acetyl methylpyrimidine은 전형적인 구워진 쇠고기의 향을 내고 검출한계는 0.5mg/kg이다.



1970년대 숙성하기위해 준비된 돼지고기나 다른 육류에서 2급아민의 존재는 염지액에 함유된 질산염과 반응하여 발암성의 nitrosamine이 생성될수 있는 가능성으로 인하여 사회적으로 커다란 문제가 되었다(180). 그러나 dialkylamine은 신선한 돼지고기, 베이컨등의 염지육뿐만아니라 삶은 쇠고기에서도 발견되었다(181). 몇가지 N-nitrosamine은 각종 염지육에서 발견되며 베이컨에서 때로는 0.1mg/kg의 수준까지 분석된 경우도 있다(182). 이들 휘발성분은 향기성분과 거리가 멀고 다른 방향에서 취급되고 있다(183).

Alkyl nitrates(RONO_2), benzonitrile(LXXXV), phenylacetonitrile(LXXXVI), 몇가지 고급 alkane nitriles(RCN) 등의 물질이 삶거나 기름에 튀긴 베이컨에서 분리되며 이들은 숙성시 침가된 아질산소다와 지질의 분해반응에 의해서 생성되는 것으로 알려졌다(101, 102). 직쇄상의 화합물은 상당히 높은 역치 때문에 숙성된 육제품의 향기특성에 기여하지 못하는 것으로 알려졌다. 아몬드와 비슷한 향기특성을 갖는 방향성 질소화합물들은 전체적인 향기특성에 영향을 주지만 모든 육류의 주요한 향기성분 가운데 하나인 benzaldehyde와 향기특성이 비슷한 것은 benzonitrile과 phenylacetonitrile 단독으로는 숙성된 경우와 숙성되지 않은 육의 향기특성의 차이에

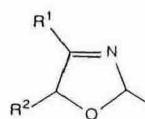
기인되는 것은 아니다. nitriles류는 때때로 닭고기나 쇠고기의 향기성분에서 분리되지만 이들의 존재가 중요하리만큼 많지도 않다.

11. Oxazoles류와 Oxazolines

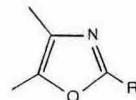
2,4,5-trimethyl-3-oxazoline(LXXXVII, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}$)은 1968년도 Chang등에 의해 삶은 쇠고기의 향기성분에서 분리된(184) 이후 다른 연구에서도 자주 보고되고 있다. 이 물질은 최근 기름에 튀긴 닭고기의 향기성분에서도 보고되었다(80). 몇가지 다른 oxazoles(LXXXVIII~XCI)와 3-oxazolin-

표10. Oxazoles, Thiazoles 및 유도체

	Beef	Pork	Lamb/ Mutton	Chicken
	Cured	Uncured		
Oxazoles, dialkyl	1	1	-	2
trialkyl	5	1	1	2
Benzoxazole	1	-	-	-
Oxazolines	6	1	-	2
Thiazole	1	-	1	-
Thiazoles, monoalkyl	4	1	1	1
dialkyl	4	-	9	2
trialkyl	12	3	4	6
other	2	1	1	1
Benzothiazoles	2	1	1	-
Thiazolines	4	-	-	2



$\text{R}^1 = \text{H, Me or Et}$

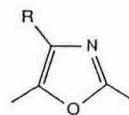


$\text{R} = \text{H, Me, Pro, isoPro, isoBut or Hex}$

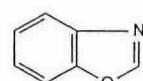
LXXXVII

LXXXVIII

LXXXIX



$\text{R} = \text{But or Hex}$



XCI

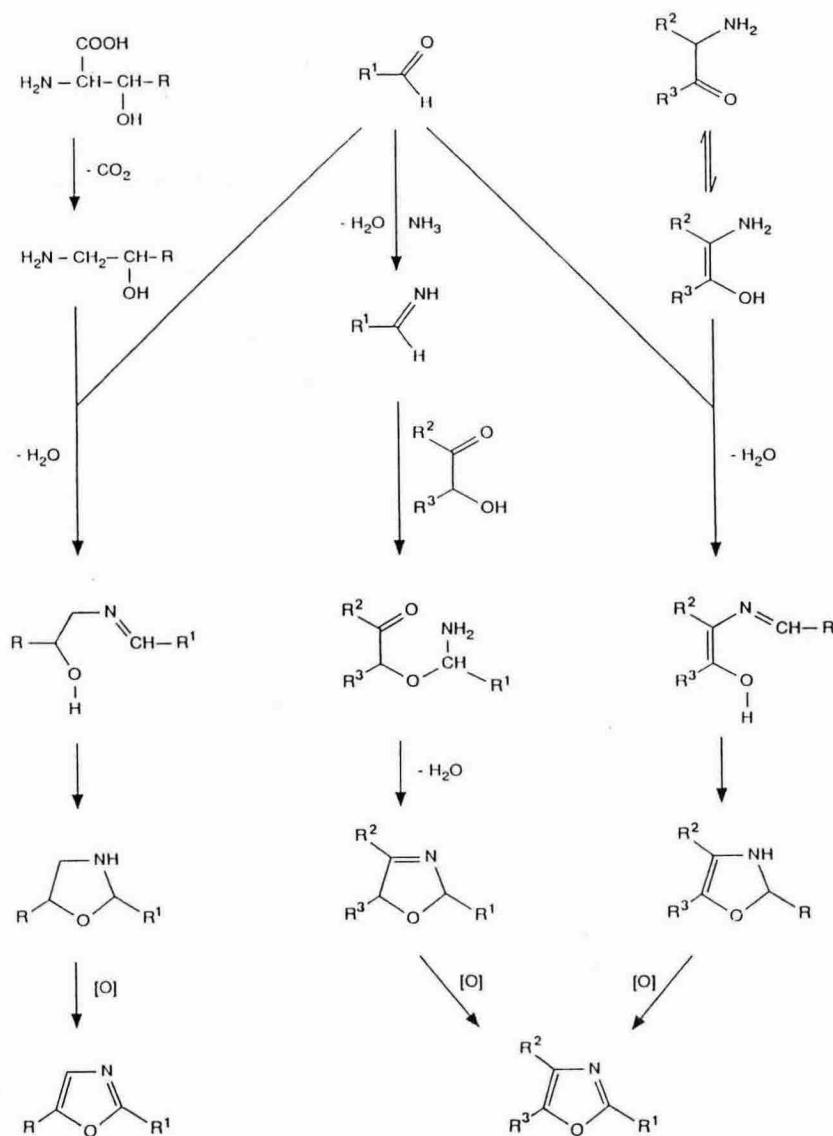


그림 11. Oxazoles과 Oxazolines의 생성경로

es(LXXXVII)등도 육의 휘발성 물질에서 보고되고 있지만 trimethyloxazoline만큼 자주 거론되지는 않 는다(표 10). 최근 Hartam 등에 의해서 구운 쇠고기 (87), 튀긴 닭(80) 그리고 튀긴 베이컨(98)에서 2-m ethylpropyl, butyl, 또는 hexyl기 등이 이중 또는 삼 중으로 치환된 또 다른 oxazolines을 발견하였다. ox azoles은 여러가지 식품에서 분리되고 있지만 cocoa

또는 coffee에서 30가지가 넘는 유도체가 발견되 었다. 그러나 3-oxazoline은 아직까지는 육류에서만 분리되었고 mono-, di- 그리고 tri-methyl 유도체는 땅콩에서 발견되었다(185).

삶은 쇠고기에서 2,4,5-trimethyl-3-oxazoline이 처 음 발견되었을 때만해도 이 성분이 육류 특유의 향 기특성을 나타내 주기를 바꿨으나 순품으로 합성되

고보니 나무냄새, 곰팡이냄새 또는 풋내등을 내며 역치는 1mg/kg이었다(154, 186). 다른 3-oxazoline은 견과류냄새, 달콤하거나 야채의 냄새들을 내는 것도 있고 oxazoline은 야채의 냄새나 풋내 등을 내므로(186) 전체적인 육의 향기특성에 이들 성분은 thiazoles이나 thiazoline 만큼 중요하게 기여하지 못하는 것으로 보인다.

2,4,5-trimethyl-3-oxazoline을 손쉽게 합성하는 방법은 acetaldehyde와 3-hydroxy-2-butanone을 암모니아수용액에서 반응시키는 방법이 있으며 이들 성분은 모두 육의 조리시에 생성되므로 이 방법이 가장 설득력이 있는 생성경로로 보인다(8)(그림 11). 이 반응에서는 또한 acetaldehyde와 ammonia가 반응하여 aldmine이라는 물질이 생성되며 이 물질은 hydroxyketone과 축합되어 결정의 oxazoline이 생성된다(186). 또 다른 방법은 3개의 반응기가 치환된 oxazoles이 α -amino acid의 Strecker degradation에 의해서 생성된 α -aminoketone과 동일한 Strecker degradation이나 지질의 산화에 의해서 생성된 aldehyde와 축합으로 생성되는 것이다(56). thiazoles나 thiazolines의 생성에서도 황화수소가 존재할 때에는 이와 유사한 반응이 일어난다. alkyloxazoles는 threonine과 같은 아미노산의 탈탄산에 의해서 생성된 amino alcohol과 aldehyde와 축합에 의해서 생성된다(187).

참 고 문 헌

146. Park, R.J., K.E. Murray, and G. Stanley, 1974. *Chem. Ind. (London)*, 380-382.
147. Ford, A.L., R.J. Park, and D. Ratcliff, 1976. *J.Food Sci.*, **41**: 94-96.
148. Chang, S.S., T.H. Smouse, R.G. Krishnamurthy, B.D. Mookherjee, and R.B. Reddy, 1966. *Chem. Ind. (London)*, 1926-1927.
149. Van Gemert, L.J., and Nettenbreijer, A.H., 1977. *Compilation of Odor Threshold Values in Air and Water*. TNO-CIVO Food Analysis Institute, Zeist, The Netherlands.
150. Tonsbeek, C.H.T., A.J. Plancken, and T.v.d. Weerdhof, 1968. *J.Agric. Food chem.*, **16**: 1016-1021.
151. Van den Ouwehand, G.A.M., H. Olsman, H.G. Peer, 1978. *Agricultural and Food Chemistry: Past, Present and Future*, AVI, Westport, pp. 292-314.
152. Shu, C.K., M.L. Hagedorn, B.D. Mookherjee, and C.T. Ho, *J.Agric. Food Chem.*, 1985. **33**: 638-641.
153. Evers, W.J., H.H. Heinsohn, B.J. Mayers, and A. Sanderson, 1976. *Phenolic, Sulfur and Nitrogen Compounds in Food Flavors*, American Chemical Society, Washington pp.184-193.
154. Hirai, C., K.O. Herz, J. Pokorny, and S.S. Chang, 1973. *J.Food Sci.*, **38**: 393-397.
155. Ames, J.M., and G. MacLeod, 1985. *J.Food Sci.*, **50**: 125-131.
156. Tressl, R., and R. Silwar, 1981. *J.Agric. Food Chem.*, **29**: 1078-1082.
157. Farmer, L.J., D.S. Mottram, and F.B. Whitfield, 1989. *J.Sci.Food Agric.*,
158. Ledl, F., W. Schnell, and T. Severin, 1976. *Z.Lebensm. Unters. Forsch.*, **160**: 367-370.
159. Lee, K.N., C.T. Ho, C.S. Giorlando, R.J. Peterson, and S.S. Chang, 1981. *J.Agric. Food Chem.*, **29**: 834-836.
160. MacLeod, G., and B.M. Coppock, 1977. *J.Agric. Food Chem.*, **25**: 113-117.
161. Swain, J.W., *Volatile flavor constituents of pork cured with and without nitrite*, 1973. Thesis, Univ. Missouri, 1972, No. 73-21836, University Microfilms, Ann Arbor, Michigan.
162. Empey, W.A., and W.A. Montgomery, 1973. *CSIRO Food Preserv.O.*, **19**: 30-31.
163. Watanabe, K., and Y. Sato, 1971. *J.Agric. Food Chem.*, 1971. **19**: 1017-1019.
164. Shu, C.K., B.D. Mookherjee, H.A. Bondarovich and M.L. Hagedorn, 1985. *J. Agric. Food Chem.*, **33**: 130-132.
165. Huang, S.S., J.T. Carlin, Y. Bao, G.J. Hartman, and C.T. Ho, 1986. *J.Agric. Food Chem.*, **34**: 534-542.
166. J.A. maga, and C.E. Sizer, 1973. Pyrazines in food, *CRC Crit. Rev. Food Technol.* **4**: 39-115

167. J.A. maga, Pyrazines in flavor, In : Morton, I.D., and A.J. MacLeod(eds.), *Food Flavors*, 1982. Elsevier, Amsterdam, pp. 283-323.
168. Fors, S., 1983. The American Chemical Society, Washington, pp. 195-286.
169. Guadagni, D.G., Buttery, and J.G. Turnbaugh, 1972. *J. Sci. Food Agric.* **23**: 1435-1444.
170. Mussinan, C.J., R.A. Wilson, and I. Katz, 1973. *J.Agric. Food Chem.* **21**: 871-872.
171. Bodrereo, K.O., A.M. Pearson, and W.T. Magee, 1981. *J.Food Sci.*, **46**: 21-31.
172. Flament, I., P. Sonnay, and G. Ohloff, 1977. *Helv. Chim. Acta*, **60**: 1872-1883.
173. Shibamoto, T., and R.A. Bernhard, 1976. *J.Agric. Food Chem.*, **24**: 847-852.
174. Koehler, P.E., M.E. Mason, and J.A. Newell, 1969. *J.Agric. Food Chem.*, **17**: 393-396.
175. Van Praag, M., H.S. Stein, and M.S. Tibbetts, 1968. *J. Agric. Food Chem.*, **16**: 1005-1008.
176. Shibamoto, T., and G.F. Russell, 1976. *J.Agric. Food Chem.*, **24**: 843-846.
177. Shibamoto, T., and G.F. Russell, 1977. *J.Agric. Food Chem.*, **25**: 109-112.
178. Koehler, P.E., and G.V. Odell, 1970. *J.Agric. Food Chem.*, **18**: 895-898.
179. Flament, I., M. Kohler, and R. Aschiero, 1976. *Helv. Chim. Acta*, **59**: 2308-2313.
180. Lijinsky, W., and S.S. Epstein, 1970. *Nature London*, **255**: 21-23.
181. Patterson, R.L.S., and D.S. Mottram, 1974. *J.Sci. Food Agric.*, **25**: 1419-1425.
182. Mottram, D.S., R.L.S. Patterson, R.A. Edwards, and T.A. Gough, 1977. *J. Sci. Food Agric.*, **28**: 1025-1029.
183. Crosby, N.T., and R. Sawyer, 1976. *Adv. Food Res.*, **22**: 1-72.
184. Chang, S.S., C.Hirai, B.R. Reddy, K.O. Herz, and Kato, 1968. *Chem. Ind. London*, 1639-1641.
185. Lee, M.H., C.T. Ho, and S.S. Chang, 1981. *J.Agric. Food Chem.*, **29**: 684-686.
186. Mussinan, C.J., R.A. Wilson, I. Katz, and M.H. Vock, 1976. *Phenolic, Sulphur and Nitrogen Compounds in Food Flavors*, American Chemical Society, Washington. pp. 133-145.
187. Vitzthum, O.G., and P. Werkhoff, Neu entdeckt e, 1974. *Z.Lebensm. Unters. Forsch.*, **156**: 300-307.