

정밀화학 - 13주차

향료

2005. 5. 28.



서론

향료(Perfume)의 정의

- 넓은 의미 - 향료는 특유의 냄새 또는 맛을 주는 단일 물질뿐 아니라 두 가지 이상의 조합물질
- 사전적 의미 - 화장품, 식료품 등의 생활용품에 향기를 가하기 위해 첨가하는 향기가 강한 유기물질

향료공업의 특징

- 맛과 냄새감각은 인간의 감각기관에 의해서만 평가가능-따라서 인간이 필수적인 요소.
- 향료 원료의 대부분은 어느 한 나라에서 조달 불가능.
- 지역 우세성.
- 생산하는 제품이 대부분 OEM방식이 주류를 이룸.

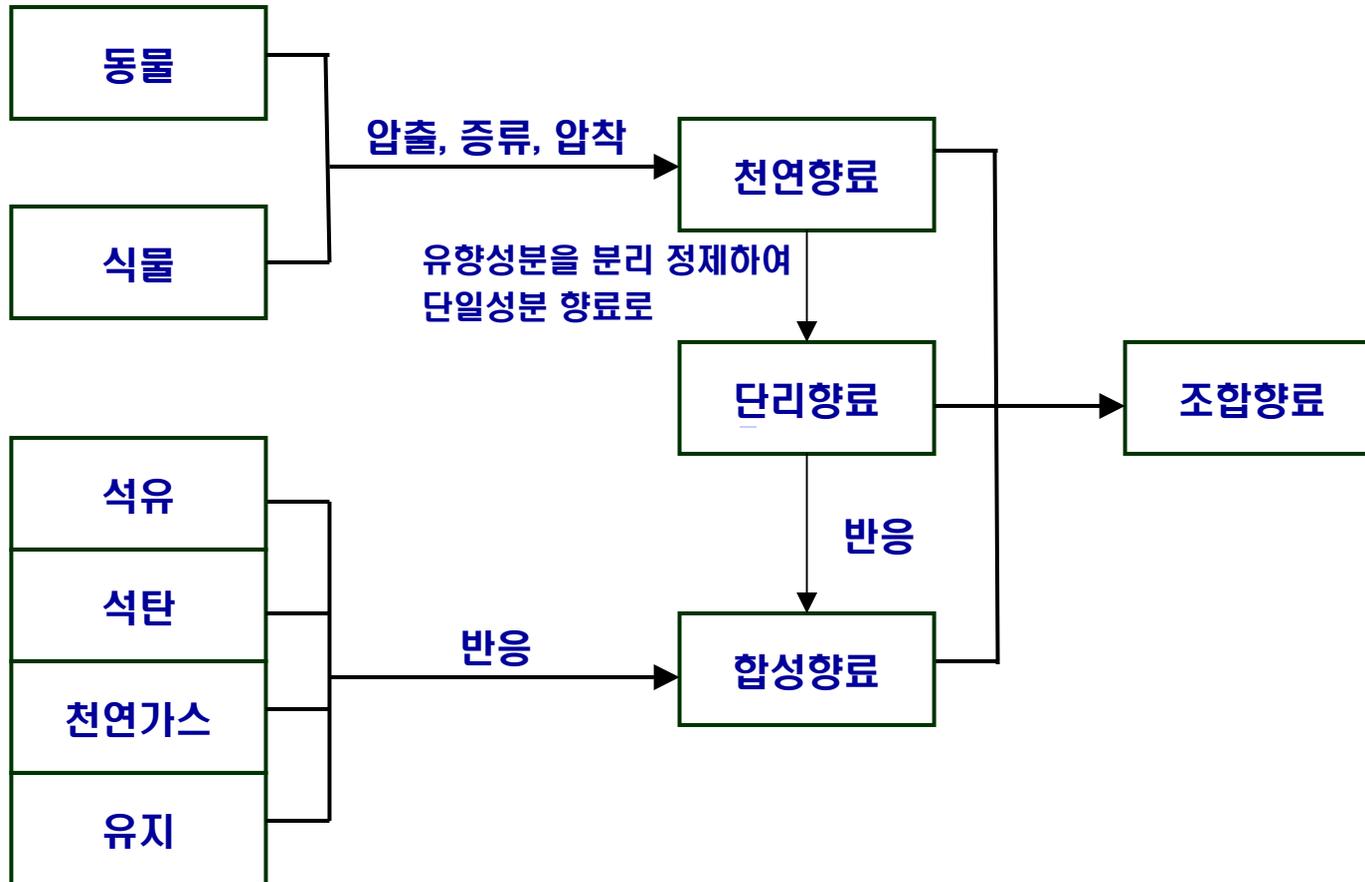
방향을 가지는 유기화합물

-OH, -O-, -COOR, -CO-, -CHO, -NO₂, NH₂, -S-, -SH 등

용도

화장품, 욕실용품, 비누, 식품, 의약품, 청량음료, 주류, 담배 등

향료의 분류



시장 현황

국내향료시장현황

- 외국 기업 점유율 80%
- 원료 수입 의존율 100%

세계 향료시장 현황 및 전망

- 서유럽 미국 일본이 75%차지
- 동남아 아프리카 중남미 동유럽 25%(중국, 인디아의 향료 수요증가)

세계 향료시장에서의 향료사용 현황

| | 합성향료 | 천연향료 | 식품향료 | 화장품향료 |
|--------|------|------|------|-------|
| 사용율(%) | 14.8 | 17.5 | 28.5 | 29.2 |

세계향료기업

- IFF, Givaudan-Roure, Quest, H&R, Firmenish, Takasago, BBA, Dragoco등 8개 업체가 65~66%차지

물리화학적 성질

분자량

물질을 형성하고 있는 분자가 상온에서 어느 정도의 증기압을 가지지 못하면 코의 후각신경에 도달될 수 없다. 따라서 분자가 휘발성을 갖도록 하기 위해서는 분자량이 300이하의 물질로 제한된다.

25℃에서 증기압

| 물 질 명 | 증 기 압 | 물 질 명 | 증 기 압 |
|----------------|-------|---------------------|-------|
| Acetophenone | 360 | Eugenol | 14 |
| p-Anisaldehyde | 32 | Linalool | 165 |
| Benzyl acetate | 120 | Linalyl acetate | 100 |
| Citral | 60 | Menthol | 54 |
| Citronellol | 15 | Phenylethyl alcohol | 54 |
| | | Vanillin | 0.17 |

물리화학적 성질

수용성 및 지용성

향료분자가 코의 후각신경에 도달하여 자극을 줄려면 우선 점막외피의 수성층을 통과하여 신경세포의 지질층에 도달해야 한다. 따라서 수용성 및 지용성 양쪽의 성질이 필요하다. 이를 위해 향료는 수용성을 나타내기 위한 수산기나 산성기와 같은 치환기와 지용성을 나타내기 위한 탄소쇄가 필요하다.

관능기와 불포화 결합

유향물질의 화학적구조는 발향단이라고 불리우는 관능기, 즉 수산기, 카르보닐기, 에스테르기, 락톤, thio alcohol, 에테르, 니트로기, 아미노기, 니트릴기나 이중결합, 삼중결합등을 분자내에 가지고 있는 형태이다

-OH, -O-, -COOR, -CO-, -CHO, -NO₂, NH₂, -S-, -SH 등

천연 향료

식물성 향료

식물의 꽃, 잎, 과실, 종자, 수지, 뿌리 등에서 다양한 방법으로 향기성분을 얻어냄.

Table 9.1 참조

동물성 향료

동물의 분비물에서 얻을 수 있다.

1) 앰버그리스(ambergris:용연향) - 향유고래의 배설물, 주성분은 앰브레인(ambrein)



2) 사향(Musk 향, 麝香)-사향노루의 땀주머니를 건조시킨 것으로 향료성분은 무스콘(muscon)



무스콘 - 화학식 $C_{16}H_{30}O$. 사향 향내가 나는 무색의 점성이 있는 유상액체로 분자량 238, 끓는점 $328^{\circ}C$. $330^{\circ}C$ 에서는 일부 분해한다. 물에는 잘 녹지 않으나, 알코올에는 잘 녹는다.

천연 향료

3) 시벳(영묘낭향, civet) - 사향고양이의 분비물을 모은 것으로 성분은 시벳톤으로 이루어지며 사향 비슷한 향기가 난다.



4) 카스토르(해리향, castor) - 비버(beaver)의 분비물로 향의 성분은 분명치 않다.



천연 향료 제조법

일반적인 방법 - 증류법

최근 발달되어지는 방법 - 용제 추출법

1) 수증기 증류

식물의 잎이나 줄기 또는 뿌리 등을 채집. 음건해 절단 파쇄한 후, 이를 원료로 하여 증기를 통과시켜 향기성분을 수증기와 함께 공비현상을 이용, 냉각기를 통과시켜 응축, 분리, 정유와 유출수를 얻는다.

2) 압착에 의한 제조

과일의 과피에서 에센셜 오일을 추출하는데 이용

3) 흡수에 의한 제조법

정제한 동물성 유지에 꽃향기를 흡수 포화시킨 것을 알콜로 처리해 향료를 분리, 취득한 것.

4) 용제 추출법

- 용제 : 향료이외의 불순물을 녹이지 않는 저비점이 좋다. 석유 에테르를 주로 사용
- 추출이 끝난 꽃은 증기를 흡입해 부작용제를 제거한 뒤 진공 증류로 완전회수해 잔량은 남지 않음.

합성 향료

천연향료로부터 그 주성분을 물리, 화학적 방법으로 단리한 것과 이들의 단리향료를 재합성한 것 외에 석탄, 석유, 유지, 천연가스 등의 자원에서 화학적으로 합성시켜 만들.

출발원료나 합성법 등에 따라 다음 세가지로 나뉨.

- **테르펜계 합성향료** - 종전에 천연정유의 주성분인 테르펜 화합물은 정유로부터의 단리향료를 가공하여 만들었으나, 테르펜계 합성향료의 소비량 증대로 이들을 합성하게 되었다.
- **벤젠계 합성향료** - 방향을 가진 것이 많고, 대부분 콜타르나 석유화학계 원료로부터 전합성되며, 합성이 곤란한 기를 가진 것은 단리향료를 원료로 한다
- **인조사향** - 천연사향의 향성분이 큰고리 모양 케톤인 무스콘이라는 것이 발견된 후부터 많은 무스크향을 가지는 향료가 합성되었다

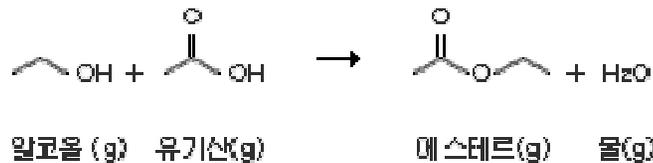
합성향료 제조법

(1) 에스테르화 반응

- 알코올과 산을 촉매하에서 반응시켜 얻는다.

합성원소 : 무색액체, 물에 소량 용해, 알코올과 잘 혼합됨, 휘발성

기상 에스테르화



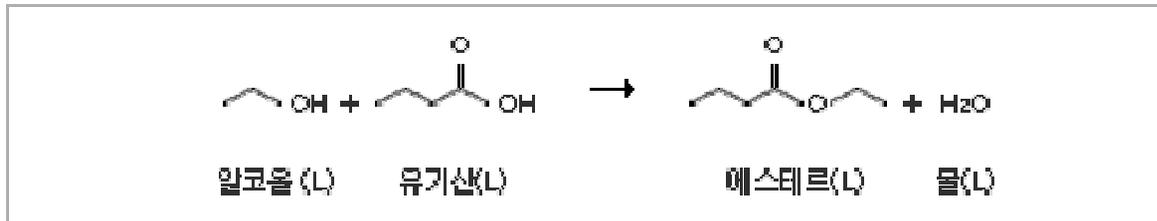
기상 에스테르화 반응기술의 화학반응식



2-페닐에탄올계 에스테르 화합물 제조기술의 화학반응식

합성향료 제조법

비용매상 에스테르 화합물 제조기술



비용매상 에스테르 화합물 제조기술의 화학반응식

[2] 축합반응

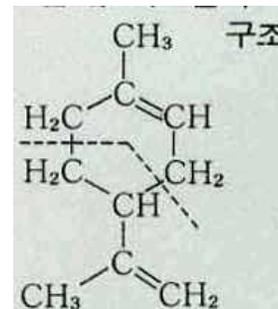
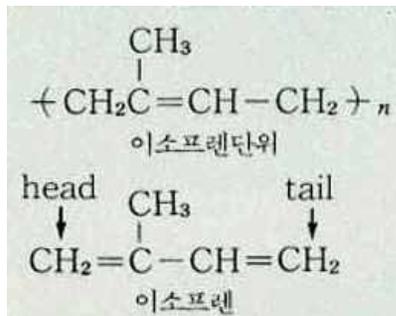
- 알데이드화합물과 질소 화합물을 열반응시켜 고점성의 보류성이 좋은 합성원료를 제조
 냄새 : 지속성이 있는 냄새, 오렌지 꽃, 자스민 향기 연상
 축합물 : 황색 고점성의 액체, 물에 용해되지 않음, 알콜에 용해됨

[3] 매일라아드 반응

- 아미노 그룹을 가진 질소 화합물과 가열반응 → 갈색 물질 형성
 특유한 냄새

Terpene 계 합성향료

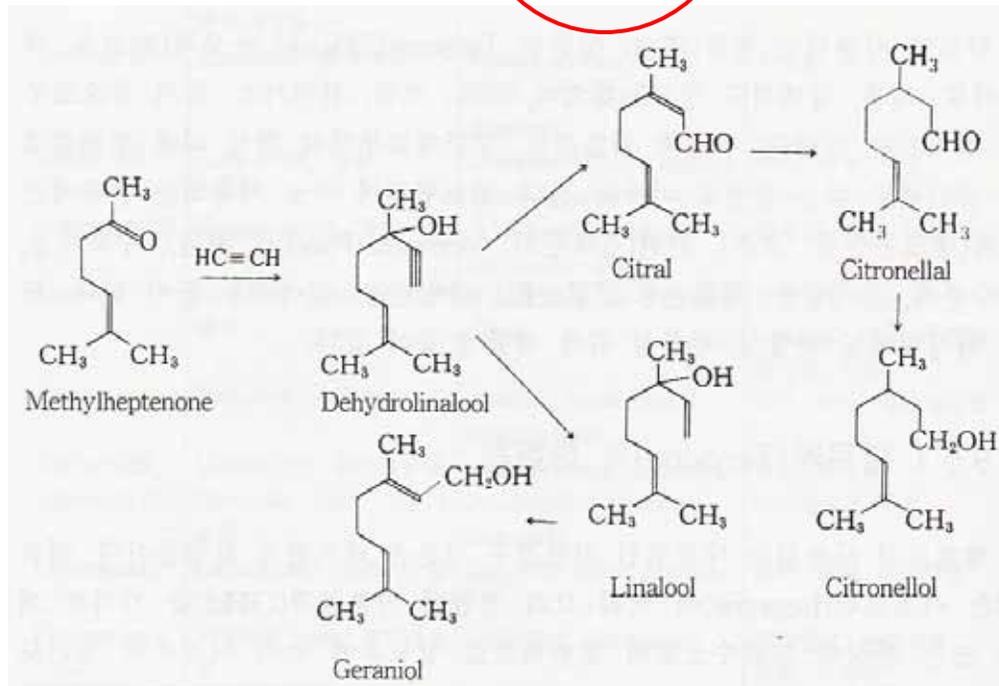
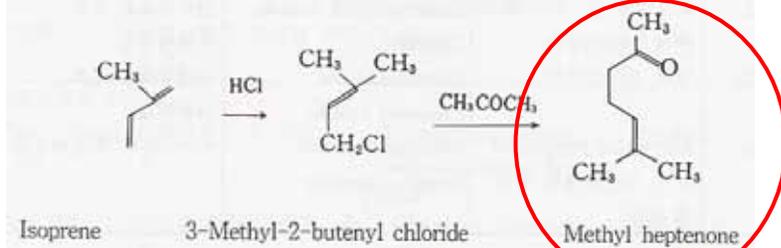
테르펜 – Isoprene이 머리-꼬리 결합한 기본골격(C_5H_8)_n 을 가지는 쇠상 또는 환상의 탄화수소



Monoterpene, $C_{10}H_{16}$

Terpene 계 합성향료

Methyl heptenone 으로부터 terpene 화합물 합성



PEA (2-Phenyl Ethyl Alcohol)

- 장미향을 가지고 있는 대표적인 향료
- 꽃향성 알콜과 함께 조합향료 제조에 필수적인 향료 원료
- 가격과 성능면에서 타원료와 비교해 우수
(장미오일이 kg 당 3000달러, 합성PEA는 7달러 내외)

- 제조방법

벤젠과 산화에틸렌을 원료로 한 Friedel-Crafts 반응
촉매를 이용해 Styrene Oxide를 수소화하는 방법

- 세계 PEA 수요량

전체 8000~1만톤 규모 (85%가량은 화장품용(Fragrance)와 식품용(Flavor)
15%가량은 각종 에스테르 화합물 제조용)

Benzyl Alcohol

- 달콤한 꽃향을 갖는 향료물질
[후에 공기중에 Benzaldehyde로 산화되어 과일향]
- 산업용 용제, Benzylacetate 등 타향료의 합성중간체로 사용
[Benzyl Alcohol 생산량 약 2만톤 중 600톤 가량이 직접 향료로 사용]
- 2.5 ~ 4.0 \$ /kg

-제조방법

톨루엔을 염소화해 Benzyl Chloride가 제조되고 다시 수화시켜 Benzyl Alcohol을 제조

조합 향료

천연향료와 합성향료(合成香料)를 배합하거나 각기 종류가 다른 합성향료들을 배합해서 만드는 향료를 말한다.

일반적으로 조합향료는 다음과 같은 조합에 따라 이루어진다.

- 기초제(base) - 향기타입의 근간을 나타낸다.
- 조화제(blender) - 각 성분의 향기를 조화시킨다.
- 변조제(modifier) - 향기의 향조에 변화를 주고 전체를 조정한다.
- 보류제(fixer) - 경시에 의한 향조의 변화를 막고 방향을 유지하고 잔류성을 조절한다.

조합향료의 제조법

- (1) 배합공정 - 각종 향료소재를 배합해 목적하는 향기를 내게하는 과정
- (2) 숙성 - 탱크 중에 일정 시간동안 방치해 자연 숙성하거나 온도를 가해 단시간에 숙성시키는 방법

조합 향료의 용도

