

지리산 녹차의 향기성분

최성희[†] · 배정은

동의대학교 식품영양학과

The Aroma Components of Green Tea, the Products of Mt. Chiri Garden

Sung-Hee Choi[†] and Jung-Eun Bae

Dept. of Food and Nutrition, Donggeui University, Pusan 614-714, Korea

Abstract

The aroma components of Korean green tea in the south western part of Mt. Chiri prepared by the traditional method from native variety were analyzed using GC and GC-MS. The patterns on GC chromatograms of the three samples from the flushes plucked in early spring were similar, though they are prepared by different producers in the area of Hadong-kun, Kyung sang nam-do. A total of 51 aroma compounds were identified in all samples. Main component in the aroma compounds of these teas were geraniol, benzyl alcohol, 2-phenylethanol, β -ionone, benzyl cyanide and linalool oxides. The aroma components of green teas manufactured by the different plucking periods were also compared. The amounts of geraniol, typical rose floral aroma were particularly decreased in the final plucking period. The amounts of pyrazines and furfuryl alcohol, typical roasted aroma and nutty aroma were slightly increased in later plucking period.

Key words: green tea, aroma components, native variety

서 론

지리산 서남단 일대는 중국으로부터 전래되어 온 차종의 첫시배지로서 역사적으로도 유명한 곳이며, 차가 생육되기 좋은 자연환경을 가지고 있으므로 지금도 재래종 차잎으로 전통적인 제다방법에 의해 좋은 품질의 녹차가 제조되고 있다(1,2).

우리나라에서 식재되고 있는 재래종 차나무는 중국 소엽종으로 알려져 있으며(2) 일본계 품종인 개량종(주로 L. var *yabukita*)과는 달리 4월 초 부터 늦어도 5월 하순까지 10일에서 15일 간격으로 4번 차잎을 수확하며 개량종(3)에 비해 수확시기의 간격이 비교적 짧고, 잎이 매우 작은 것이 특징이다.

이 지역의 녹차는 중국에서 전래된 방법인 덩음차의 제다공정을 거치나(4,5), 중국의 유명한 덩음차인 용정차의 제다공정(6,7)과는 약간의 차이가 있다. 덩음차는 차잎 중의 산화효소를 파괴하기 위하여 솜에다 차잎을 넣고 열을 가해 덩어서 만든다. 제다방법은 현대

식 기계를 이용한 대량 생산형태와 소규모의 가내수공업으로 만드는 방법이 있는데 지리산 지역의 일대에서는 재래종 차잎을 이용하여 거의 가내수공업에 의해 녹차가 제조되고 있다.

국산 녹차의 향기성분에 관한 연구로서 개량종을 현대식 기계설비에 의해 제조한 증제차와 덩음차에 대한 연구(8)는 있으나 지리산 일대에서 전통제다법으로 만들어진 녹차의 향기성분에 관한 상세한 연구는 없다.

본 연구에서는 지리산 일대의 농가에서 재배된 차잎으로 만든 녹차의 향기성분을 제다원별, 수확시기별로 구분하여 분석, 비교하였다.

재료 및 방법

재료

녹차 시료는 1994년도산 지리산 지역(경남 하동군)의 비교적 역사가 있고 우수한 제품을 생산하는 3곳의 제다원의 녹차를 구입하여 사용하였다.

[†]To whom all correspondence should be addressed

시료 A : 화개면 J제다원의 우전 녹차 : 4월 20일전에 수확

시료 B : 화개면 H제다원의 우전 녹차 : 4월 20일전에 수확

시료 C : 악양면 S제다원의 우전 녹차 : 4월 20일전에 수확

시료 D : 악양면 S제다원의 세작 녹차 : 4월 25일 수확

시료 E : 악양면 S제다원의 중작 녹차 : 5월 11일 수확

시료 F : 악양면 S제다원의 대작 녹차 : 5월 20일 수확

향기성분 화합물 표준품의 일부는 Aldrich(U.S.A.)사, Fluka(Switzerland)사와 Wako(Japan) 등에서 구입하여 사용하였다.

향기성분 농축물의 제조

Likens-Nickerson장치를 이용한 SDE법은 가열에 의해 녹차향에 기여하는 약간의 성분이 분해되므로(7) 녹차 향기성분 추출에 잘 이용되는 방법인 감압증류법(8-10)을 사용하였다. 즉, 분쇄한 녹차 100g에 비등수 500ml를 가하여 감압하에서(40°C, 25~30mmHg) 2시간 증류한 후, 다시 50°C의 증류수 300ml를 더하여 같

은 조건에서 1시간 동안 증류하였다.

추출액은 얼음-소금으로 냉각한 trap관에 포집하였다. 포집한 추출액은 상법에 따라 식염으로 포화시킨 뒤 diethyl ether로 향기성분을 추출하고 무수황산나트륨으로 탈수한 뒤 상압에서 증류, 농축하여 향기성분 농축물을 얻었다.

분석과 동정

향기성분의 분석과 동정은 gas chromatography(GC)와 gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)법에 의하였다. GC는 Shimadzu Model 9A형을 사용하였다. Column은 PEG 20M fused silica capillary column(0.25mm×50m)을 사용하였고, column 온도는 60°C에서 8분간 유지시키고, 60°C에서 190°C 까지 4°C/min 속도로 승온하였으며, 질소 유량은 1ml/min로 하였다.

GC-MS는 Hewlett-packard 5790 GC와 JEOL-JMS-DX 300 mass spectrometer가 연결된 것을 사용하였으며, JEOL-DA-5000 data processing system을 사용하였다. Carrier gas로 He를 사용한 것을 제외한 GC 조건은 위에 나열한 GC의 조건과 거의 동일하다. MS의 이온화전압은 70eV로 하였다. GC에 의해서 분리된 각 peak의 성분은 표준물질의 머무름시간(t_r) 및

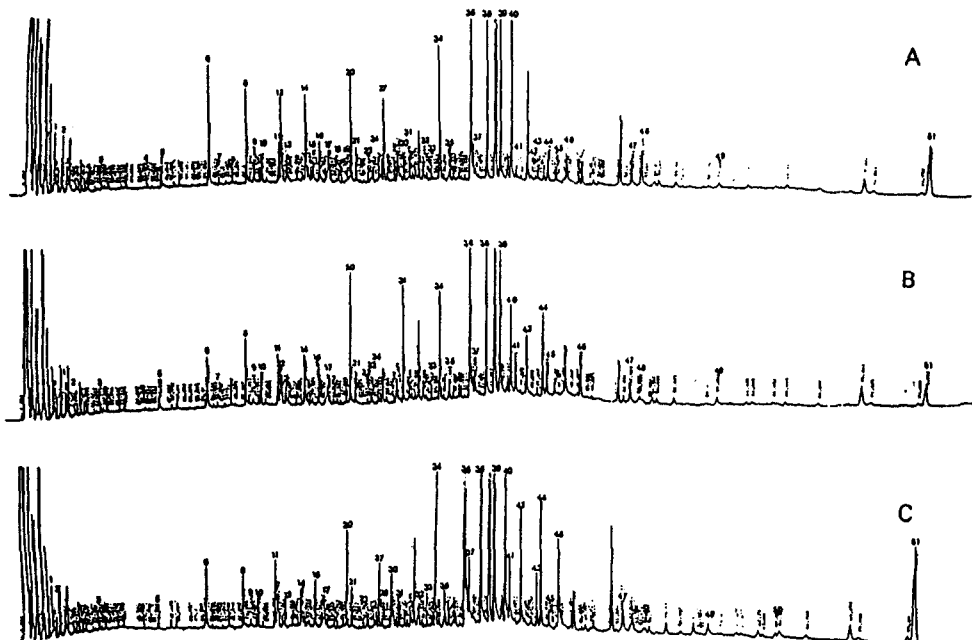


Fig. 1. Gas chromatograms of concentrate from early spring green teas.

Sample A, B and C were made by different producers from the flushes of the first crop.

Table 1. The aroma constituents identified from parched green teas in Mt. Chiri

Peak No.	Compounds	Peak area(%)					
		A	B	C	D	E	F
1	Ethyl acetate	0.24	0.10	0.23	0.17	0.36	0.05
2	Ethanol	0.20	0.4	0.07	0.1	0.16	t
3	Toluene	0.13	0.1	0.07	0.1	0.12	t
4	4-Methyl-3-pentene-2-one	0.07	t	0.04	t	t	0.08
5	1-Pentene-3-ol	0.29	0.21	0.08	0.10	0.16	0.30
6	1-Pentanol	1.43	0.75	0.39	0.40	0.62	1.07
7	Methyl pyrazine	0.09	0.0	t	t	t	0.04
8	2,5-Dimethyl pyrazine	1.00	0.79	0.29	0.14	0.22	0.69
9	2-Ethyl pyrazine	0.36	0.18	0.11	0.08	0.14	0.07
10	1-Hexanol	0.37	0.43	0.17	0.25	0.24	0.15
11	cis-3-Hexenol	0.88	0.70	0.40	0.76	0.82	0.91
12	2-Methyl-5-ethyl pyrazine	0.27	0.43	0.23	0.18	0.56	0.25
13	trans-2-Hexenol	t	0.25	0.06	0.10	0.08	0.30
14	Linalool oxide I	1.00	0.72	0.27	0.34	0.32	0.48
15	3-Ethyl-2,5-dimethyl pyrazine	0.18	t	0.08	0.11	0.10	0.12
16	Linalool oxide II	0.40	0.38	0.27	0.67	0.52	0.84
17	trans, trans-2,4-Haptandienal	0.63	0.52	0.06	0.07	0.34	0.16
18*	trans, trans-3,5-Heptadiene-2-one	0.13	t	0.03	0.05	t	0.08
19*	trans, cis-3,5-Octadiene-2-one	0.09	t	0.06	t	t	0.11
20	Linalool	1.01	1.36	0.48	0.96	0.62	0.64
21	1-Octanol	0.37	0.37	0.21	0.31	0.18	0.30
22	trans, trans-3,5-Octadiene-2-one	0.16	0.06	0.04	0.16	0.20	0.09
23	5-Methyl furfural	0.12	0.19	0.09	0.05	0.12	0.07
24*	cis-3-Hexenyl hexanoate	0.06	0.12	0.05	t	t	0.08
25	2-Acetyl furan	t	0.13	0.05	0.05	t	0.08
26*	2,6,6-Trimethyl-2-hydroxycyclo hexanone	t	t	0.09	t	0.16	0.19
27*	1-Ethyl-2-formyl pyrrole	0.93	t	0.36	0.18	0.14	0.25
28	3,7-Dimethyl-1,5,7-octatriene-3-ol	t	t	0.07	t	t	0.13
29	β -Cyclocitral	t	t	0.03	0.05	t	0.21
30*	trans-3-Hexenyl-hexanoate	0.35	t	0.26	0.89	0.12	0.33
31	Furfuryl alcohol	0.31	1.27	0.16	0.16	0.24	0.33
32*	4-Hexanolide	0.40	t	0.30	0.40	0.32	0.51
33	Linalool oxide III	0.17	0.19	0.17	0.38	0.34	0.38
34	Linalool oxide IV	1.54	1.28	0.96	1.59	1.56	1.21
35	Methyl salicylate	0.11	0.41	0.27	0.46	0.64	0.39
36	Geraniol	6.90	5.47	11.02	7.37	6.30	5.30
37	Geranyl acetate	0.01	0.55	0.35	1.13	0.36	0.53
38	Benzyl alcohol	2.15	4.26	4.50	4.48	4.52	6.72
39	2-Phenylethanol	2.57	4.02	5.63	5.77	5.34	7.66
40	β -Ionone + Benzyl cyanide	2.41	1.29	2.30	1.61	2.42	1.66
41	cis-Jasmone	0.13	0.96	0.68	0.82	0.86	1.32
42	Acetyl pyrrole	0.10	1.03	0.82	0.55	0.20	0.42
43	5,6-Epoxy- β -ionone	0.22	0.17	0.43	0.55	0.62	0.40
44	Phenol	0.45	1.18	0.95	2.58	1.64	0.68
45	Nerolidol	0.16	0.47	0.18	t	t	t
46	Octanoic acid	0.46	0.72	0.76	1.25	1.11	0.08
47	Docosane	0.26	0.44	0.38	0.33	0.70	0.59
48	Jasmine lactone	0.77	0.11	0.22	0.13	0.46	0.52
49	Dihydroactinidiolide	0.14	0.21	0.16	0.24	0.22	0.11
50	4-Vinyl phenol	t	t	0.07	0.07	t	0.43
51	Indole	1.79	0.77	1.71	1.79	3.24	0.89

*Tentatively identified

Sample A, B and C were made by different producers from the flushes of the first crop. Sample C, D, E and F were made by same producer from the flushes of different crop periods [Sample C: April 11, Sample D: April, 25, Sample E: May 11, Sample F: May 20(all 1994 product)]

*Peak numbers in this table correspond to the numbers in Fig. 1

GC-MS분석 결과로 얻은 mass spectral data와 비교하여 동정하였다.

결과 및 고찰

제다원이 각각 다른 3종류의 우전녹차의 향기성분 농축물의 gas chromatogram을 Fig. 1에 나타내었고, GC-MS 분석을 하여 각 peak 성분을 추정하고 표준물질의 머무름 시간과 비교하여 동정한 결과는 Table 1에 나타내었다.

4월 초에 수확한 잎으로 제조된 우전녹차 시료 A, B 및 C 사이의 gas chromatogram의 pattern에는 큰 차이가 없었다.

GC-MS분석 결과에서 지리산 일대의 우전녹차의 주요 성분은 geraniol, benzyl alcohol, 2-phenylethanol, β -ionone, benzyl cyanide와 linalool oxide 등으로 밝혀졌다. 각 시료의 주요성분의 조성비가 비슷한 경향을 나타낸 것은 이 일대의 우전녹차는 같은 시기에 수확된 재래종 차잎에 의해 거의 비슷한 제다법으로 제조되기 때문이라 생각된다. 특히, 동정된 향기 성분 중에서 geraniol이 3종류의 시료에서 각각 제일 많은 것이 특징으로 전보(8)에서 보고한 개량종의 향기성분 조성과는 그 양상이 달랐다. Geraniol의 함량은 수확시기가 거의 같고 차잎이 같더라도, 제다원에 따라 약간의 차이가 있었다. 이것은 제다원마다의 제다공정상의 미묘한 차이에서 비롯된 것이라 생각된다. 특히, 시료 C에 들어 있는 geraniol의 함량(11.0%)은 지리산 덩음차와 제다법이 유사한 중국의 용정차(geraniol 5.2%)와 일본의 덩음차(geraniol 2.9%)에서 보다 많았다(7,11). Geraniol은 또한 고급 홍차(Keemun 29.6%, Uva 3.1%, Dimbula 10.5%)와 고급 포종차에도 많은 함량이 포함되어 있다(11-13).

시료 B와 C에는 2-phenylethanol(B: 4.0% C: 5.6%)과 benzyl alcohol(B: 4.3%, C: 4.5%)의 함량이 많았다. 2-phenylethanol과 benzyl alcohol 등과 같은 terpene alcohol류는 꽃이나 과일향에 기여하는 화합물로(14)

최근에 그 생성 mechanism에 관한 연구가 진행되고 있다(15,16).

중국의 포종차를 제조할 때 햇볕에 위조(solar-withering)하는 시간에 따른 향기성분을 비교한 결과 2-phenylethanol과 benzyl alcohol은 위조시간이 길어지면 많은 양 생성되었으나, geraniol의 함량은 햇볕에 위조하는 시간과 상관없이 거의 일정했다(13).

녹차의 특징적인 향에 의한 화합물의 분류(17)를 Table 2에 나타내고 지리산 우전녹차에 들어 있는 특징적인 향기화합물의 peak면적 비율은 Table 3에 나타내었다.

지리산 우전녹차에는 공통적으로 장미향을 띄는데 기여하는 geraniol, 2-phenylethanol의 함량이 동정된 향기성분 중에서 제일 많았다. Geraniol과 2-phenylethanol은 합성되어 식품류나 화장품 등의 향료에도 많이 이용된다(18).

시료 A에는 장미꽃 향기성분을 제외한 차스민 등의 꽃향기에 기여하는 화합물의 함량이 시료 B와 C에 비해 약간 많았다. 덩음차는 무엇 보다 덩음의 공정이 중요하다. 덩음 과정이 부족하면 풋냄새가 나고 유통 중에 발효가 빨리 진행되며 너무 지나치게 덩음하면 탄냄새가 난다. 따라서 풋냄새를 없애고 구수한 향이 적절하게 생성될 수 있도록 온도와 시간을 조절해야 한다(2).

덩음차는 증제차에 비해 가열조건이 강하기 때문에 증제차 특유의 풋냄새는 감소되고 구수한 냄새가 증가

Table 3. The proportions of characteristic aroma compounds from early spring green teas

Aroma compounds	Peak area(%)		
	A	B	C
Rose floral	9.5	9.5	16.7
Other floral	9.4	7.5	7.2
Sweet, fruity	2.3	4.7	4.8
Roasted, nutty	3.5	4.3	2.2
Greenish, grassy	1.7	1.5	0.9

Sample A, B and C were made by different producers from the flushes of the first crop

Table 2. Classification of aroma compounds by characteristic aroma

Aroma	Compounds
Rose floral	Geraniol, 2-phenylethanol
Other floral	Linalool oxide I, II, III, IV, β -ionone, Benzaldehyde, cis-Jasmone, Nerolidol, asmine lactone, Indole
Sweet, fruity	Methyl salicylate, Benzyl alcohol
Roasted, nutty	Alkyl pyrazines(5 kinds), 5-Methyl furfural, 2-Acetylfuran, Furfuryl alcohol, 1-Ethyl-2-formyl pyrrole, Acetyl pyrrole
Greenish, grassy	1-Hexanol, cis-3-Hexanol, trans-2-Hexenol, cis-3-Hexenyl-hexanoate, trans-3-Hexenyl-hexanoate

된다. 녹차를 덫는 과정이나 마지막 단계인 pan firing 과정에서 pyrazine류, furan류 및 pyrrole류가 생성되며(11), 이들 화합물은 덫음차 특유의 구수한 향에 기여한다. Pyrazine류, furan류 및 pyrrole류 등의 함량은 시료 C 보다 A와 B에서 약간 많았다. 그러나, 시료 A와 B에서의 이들 화합물은 용정차 보다 적고 일본의 덫음차 보다 약간 많았다(7).

차잎을 따는 시기별로 4종류의 시료의 향기성분을 분석하여 동정한 결과를 Table 1(시료 C, D, E와 F)에 나타내었다.

수확시기가 늦어질수록 geraniol의 함량이 감소하였고, 반면에 pyrazine류와 furfuryl alcohol의 함량은 약간 증가하였다. 이것은 수확시기가 늦은 차일수록 차를 덫는 온도를 높혀 주거나 시간을 늘려주었기 때문이라 생각된다. 수확시기가 늦을수록 관능적으로 꽃 향기가 줄며 구수한 냄새가 증가하는 것은 이와 같은 결과 때문이라고 생각된다.

지리산 일대의 재래종 차잎으로 전통적인 방법에 의해 제조된 녹차와 전보(8)에서 보고한 현대식 제다공정에 의해 제조된 개량종 녹차제품의 향기성분을 비교하면, 현대식 제다공정에 의해 제조된 증제차는 덫음차가 아니기 때문에 향기성분의 gas chromatograms의 pattern은 달랐다. 즉, 증제차는 geraniol의 함량은 적고, nerolidol과 indole의 함량이 많았다.

지리산 우전녹차와 비슷한 시기에 수확하고, 현대식 제다공정에 의해 제조된 덫음 1번차와 비교 하더라도(8) geraniol과 benzyl alcohol의 함량이 대체로 많은 점은 유사했으나, 후자는 차의 향기를 농후하게 하는 indole(9)의 함량이 매우 많고 linalool 및 nerolidol의 함량도 대체로 많아 지리산 덫음녹차와는 다른 것이 인정되었다. Indole의 함량은 비료를 시비하는 양과도 상관관계가 있다고 한다(19).

이상의 결과로부터 차의 품종과 제다방법 등의 차이에 의해 향기성분의 양상이 달라지며 그 차이는 개량종으로 현대식 제다공정에 의해 제조된 녹차와 개량종으로 전통적인 방법에 의해 제조된 지리산 녹차가 각각 다른 향기를 내는 요인이 되는 것 같다.

요 약

녹차의 기호도는 향기성분과 맛성분이 결정적인 기여를 한다. 그러나 지리산일대의 전통녹차의 기호도가 뛰어난 임을 입증하는 연구는 거의 되어 있지 않다. 본 연구에서는 지리산일대의 농가에서 재배 생산되어지는 전통녹차 중 우전녹차는 제조사별로 3개의 시료와

S제다원의 녹차중 제조시기별로 시판되는 4종류의 시료에 대해 향기성분을 분석, 비교하였다. 그 결과 제다원이 다른 3개의 우전녹차의 gas chromatogram의 pattern은 매우 유사하였다. 즉, 우전녹차의 주요성분으로는 geraniol, benzyl alcohol, 2-phenylethanol, benzyl cyanide와 linalool oxide 등이었다. 그러나 제다원별로 향기성분의 조성은 유사했으나 그 함량에는 약간의 차이가 있었다. 수확시기별로 분석한 결과에서는 수확시기가 늦어질수록 geraniol의 함량은 감소하고 pyrazine류와 furfuryl alcohol의 함량은 약간 증가하였다. 이상의 결과 지리산 일대의 전통녹차는 개량종을 이용해 제조된 시판품의 향기성분과 비교하면 개량종에 많은 indole의 함량은 현저하게 적고 linalool 및 nerolidol의 함량도 대체로 적었으며, 주요 peak성분은 geraniol, benzyl alcohol 및 2-phenylethanol 등이었다.

감사의 글

본 연구는 1995년 동의대학교 자체 학술연구비 지원에 의한 결과로서 이에 감사드리며, 표준물질의 일부를 제공해 주시고 실험에 대한 조언을 해 주신 일본 오茶的水女子大學 小林彰夫교수님께 감사드립니다.

문 헌

1. 김대성 : 차문화유적답사기(상). 불교영상, p.138(1994)
2. 김종태 : 차이야기. 오름시스템, p.49(1995)
3. 최성희, 류미라 : 시판녹차로부터 theanine 함량의 분석. 한국식품과학회지, **24**, 177(1992)
4. 석용운 : 한국다예. 도서출판 보림사, p.164(1987)
5. 감승희 : 한국다생활총서. 한국다생활교육원, p.62(1994)
6. Yamanishi, T. : Flavor characteristic of various teas. World Tea, Appendix of International Symposium on tea science, Shizuoka, Japan(1991)
7. Kawakami, M. and Yamanishi, T. : Flavor constituents of Longjing tea. *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 2077(1983)
8. 최성희 : 한국산 시판녹차의 향기성분에 관한 연구. 한국식품과학회지, **23**, 98(1991)
9. Kobayashi, A., Kawamura, M., Yamamoto, Y., Shimizu, K., Kubota, K. and Yamanishi, T. : Methyl Epijasmone in the essential oil of tea. *Agric. Biol. Chem.*, **52**, 2299(1988)
10. Wang, O., Ando, K., Morita, K., Kubota, K. and Kobayashi, A. : Optical isomers of linalool and linalool oxides in tea aroma. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **58**, 2050(1994)
11. Yamanishi, T. : Tea. Goryo(in Japanese) No. **161**, 57(1989)
12. Yamanishi, T. : The aroma of various teas. In

- "*Flavor of foods and beverages*" Charalambous, G. and Inglett, G. E.(eds.), Academic Press, New York, p.305(1978)
13. Kobayashi, A., Tachiyama, K., Kawakami, M., Yam-anishi, T., Juan, I. M. and Chiu, W. T. I. : Effects of solar-withering and turn over treatment during indoor-withering on the formation of pouchong tea aroma. *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 1655(1985)
 14. 藤卷正生 : 香料の辞典. 朝倉書店, 東京, p.351(1982)
 15. Yano, M., Toki, Y., Mutoh, H., Kubota, K. and Kobayashi, A. : Identification of Aroma precursors in tea science. Shizuoka, Japan, p.125(1991)
 16. Morita, K., Wakabayashi, M., Kubota, K., Kobayashi, A. and Herath, W. L. : Aglycone constituents in fresh tea leaves cultivated for green and black tea. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **58**, 687(1994)
 17. Zeng, X. and Wang, Z. : Study on the aroma of roasted green tea. Proceeding of international symposium on tea science. Shizuoka, Japan, p.62(1991)
 18. Tsukasa, H. : Introduction to synthetic aroma chemicals. Goryo(in Japanese), No. **178**, 27(1993)
 19. Yoko, T., Yoko, I. and Noriko, H. : The influence of the amount of supplied fertilizer and vinyl-house cultivation on the tea aroma. *Nippon Nogeikagaku*, **58**, 25(1978)

(1996년 4월 2일 접수)