

녹차나무꽃의 향기성분 분석

백순옥* · 복진영 · 한상빈 · 조경숙 · 방극필† · 김일광††

*한국인삼연초연구소

† 전남농촌진흥원, 보성녹차시험장

†† 원광대학교 화학과

(1996. 7. 26. 접수)

Analysis of Volatile Flavor Constituents in Green Tea Flower

Soon Ok Baik*, Jin Young Bock, Sang Bin Han, Kyung Suk Cho†, Guk Pil Bang, and Il Kwang Kim††

*Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejon, 305-345, Korea

† Po Song Tea Experiment Station, Chonnam Provincial RDA

†† Chemistry Department, Wonkwang University, Iksan, 570-749, Korea

(Received July 26, 1996)

요약 : 국내산 녹차나무꽃의 향기성분을 기체 크로마토그래피 및 질량분석법으로 분석하였다. 시료 중 56종의 화합물이 분리 확인되었으며, hydrocarbon류 22종, alcohol류 14종, aldehyde류 6종, ester류 5종, 기타 9종이었다. Heneicosyl formate와 α -phenyl ethyl alcohol, acetophenone 등이 많이 포함되어 있었고, sesquiterpene 성분인 germacrene D도 확인되었다.

Abstract : Flavor constituents of green tea flower produced in Korea were analyzed by gas chromatography and mass spectrometry. 56 compounds in sample were separated and identified as 22 hydrocarbons, 14 alcohols, 6 aldehydes, 5 esters, and 9 others. Higher concentrated substances were heneicosyl formate, α -phenyl ethyl alcohol, and acetophenone. Germacrene D as a sesquiterpene were also identified.

Key words : green tea flower, flavor analysis, GC-MS analysis

1. 서 론

다년생 상록 관목인 녹차나무(*Camellia sinensis*, L.)의 잎은 한국, 중국, 일본 등지에서 오래 전부터 기호음료의 중요한 재료로 널리 이용되어 오고 있다. 녹차잎에 대한 연구는 일본, 중국 등에서 활발히 진행되어 녹차 중의 polyphenols 성분은 항암성, 항산화성 효과가 있는 것으로 알려져 있으며^{1~3}, 최근에는 녹차 뿐

아니라 오룡차, 홍차에 대한 항산화성 및 항들연변이 성의 연구도 진행되고 있다.⁴ 차의 품질은 차잎의 향기 성분에 따라 달라지기 때문에 녹차, 홍차 및 오룡차의 잎에 함유된 향기성분은 이미 많이 조사되어 알려져 있다.^{5~7}

녹차꽃은 흰색으로 10월 중순경부터 12월까지 피며, 꽃의 향기가 매우 신선하고 꽃의 양도 많으나, 꽃의 효용가치가 알려져 있지 않고 녹차잎의 생산에 도움이

되지 않으므로 거의 폐기하는 실정이다. 본 연구에서는 녹차꽃의 정유성분을 향료물질의 개발에 이용할 목적으로 녹차꽃의 향기성분을 기체 크로마토그래프(GC) 및 질량분석계(MS)로 분리 및 분석하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 실험에 사용한 녹차꽃은 1995년 11월말 전남 보성군 녹차 시험장에서 채취한 것으로 냉동보관하여 사용하였다.

2.2. 방법

녹차꽃의 향기성분은 동시증류추출장치(simultaneous steam distillation extraction apparatus)를 이용하여 다음과 같이 추출하였다. 즉, 시료 200g을 물과 함께 mixer로 길어서 antifoam agent를 넣은 후, Schultz⁹의 방법에 따라 상압에서 3시간 diethyl ether 500mL로 추출하였으며, 잔류액은 따로 보관하였다. 추출된 ether층은 무수 Na₂SO₄로 4°C에서 하룻동안 탈수하고 여과하였다.

여과액을 vigreoux column으로 농축한 다음, 질량분석계(Finnigan Mat 318)가 연결된 기체 크로마토그래프(HP 5890)로 분석하였으며, 질량분석계에 입력되어 있는 Wiley library software를 이용하여 검색하고 한국담배인삼공사에서 평소 확보되어 있던 녹차잎 성분 조사 결과와 비교하는 방법으로 확인하였다. GC / MS의 분석 조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

녹차꽃 시료성분의 전체 이온크로마토그램(TLC)은 Fig. 1에 보였으며, 여기에서 peak No. 32 다음에 오는 BHT는 추출액의 변질을 막기 위해 가하는 butylated hydroxytoluene의 약자이다. Fig. 1에서 질량분석계로 확인된 성분은 모두 56종으로 Table 2에 나타내었다.

확인된 성분 중 많은 화합물은 hydrocarbon류로서 모두 22종이 확인되었으며, 그 중에는 특히 cyclopropane, cyclotetradecane, cyclohexadecane 등의 cyclohydrocarbon류가 6종 포함되었다.

Cyclohydrocarbon 이외에 탄소수 20개 이상의 aliphatic 화합물도 6종이 검출되었는데, 이는 Yamaguchi 등이⁹ 밤나무꽃에서 5종, Watanabe 등이¹⁰ Zinchoge flower에서 검출된 8종 등과 비교해서 비슷한 수준의 조성으로 생각된다.

다음으로 많이 함유한 화합물은 alcohol류였으며, 모두 14종류가 검출되었다. 이 중 함량이 많은 화합물은 α -phenyl ethyl alcohol이었다. 이 결과는 일반적으로 꽃의 향기성분에는 β -phenyl ethanol이 많은 양으로 함유되고 있으나^{9,11,12}, 녹차꽃의 성분에는 β -phenyl ethanol에 비해 α -phenyl ethyl alcohol이 많이 함유된 것으로 나타났다.

이외에 alcohol 성분으로서 2-pentanol, 3-hexen-1-ol, linalool 등이 검출되었으며, 이런 alcohol류는 녹차잎의 성분에서도 모두 검출되었다고 보고된 바 있는 성분들이다.¹³

Table 1. GC / MS operating conditions.

Instruments	Conditions
GC	Column : DB-Wax fused silica capillary (30m × 0.32mm ID), 10 μ m film thickness Column temp. : 50°C for 3min. → 230°C at 3°C / min. for 30min. Injection temp. : 230°C Carrier gas : H ₂ (1.0mL / min)
MS	Finnigan Mat 318 Ionization voltage : 70eV Mass range : 50~300m / e

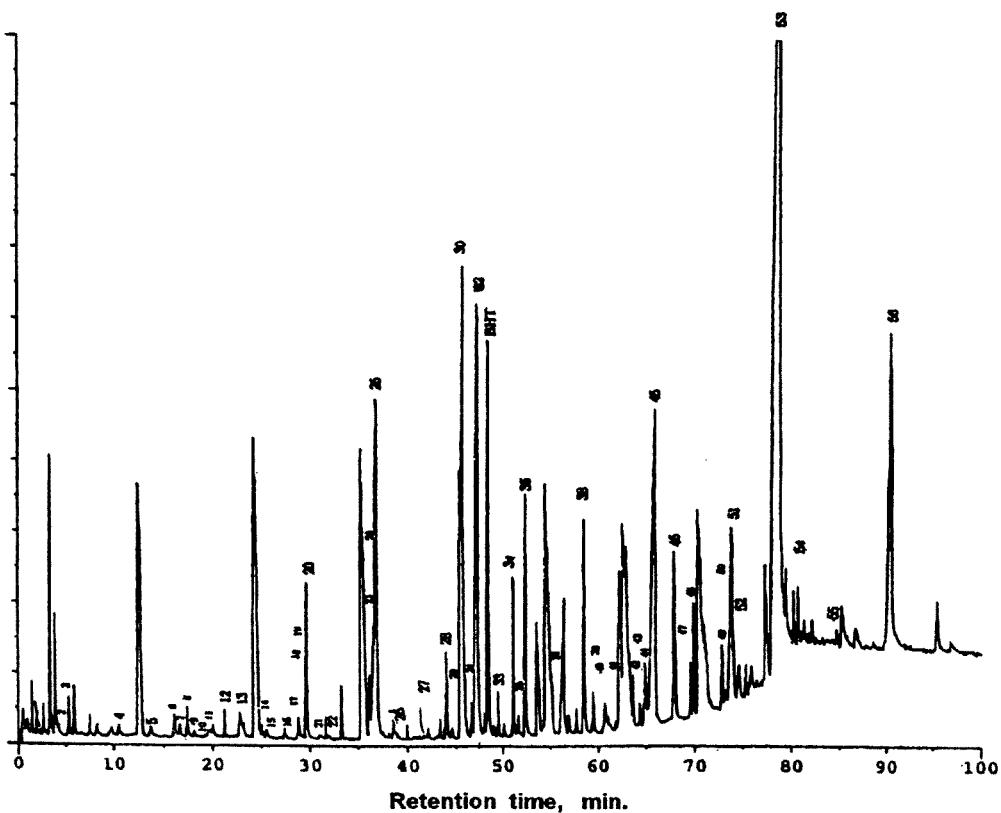


Fig. 1. Total ion chromatogram of green tea flower extract.

녹차잎에서는 aldehyde 종류인 furfural류가 많이 검출되었다고 보고되어 있으나⁷, 녹차꽃에서는 발견할 수 없었으며, hexanal, noranal, 16-octadecenal 등이 함유되어 있었다.

Ester 종류로서, 녹차잎에서는 hexenyl formate나 benzyl formate가 검출되었다고 보고되어 있으나⁷, 차 꽃의 향기성분에서는 heneicosyl formate가 많은 양을 함유하고 있는 것으로 나타났고 다른 formate류는 확인할 수 없었다.

이밖에 wood 향을 내는 methyl salicylate도 검출되었는데, methyl salicylate는 일반적으로 다른 꽃에서도 흔히 검출되는 것으로 보고되어 있다.^{9,12}

차잎에서의 acid류는 Yamanishi⁷에 의해 25종류가 보고된 바 있으나 녹차꽃에서는 2-ethylhexanoic acid 만이 검출되었으며, 도토리꽃¹¹이나 이보아카시아꽃¹³에서는 0~2종류 정도로 보고된 경우와 비교할 때 거의 비슷한 수준의 조성임을 알 수 있다.

Ketone류는 2종류로서 acetophenone, 2,5-octadiene-2-one이 검출되었는데, acetophenone은 orange 꽃 향을 내는 성분으로 차잎에서도 검출되고⁷ 다른 꽃에서도 많이 검출되는 성분 중의 하나이다.

Germacrene D와 terpene류 중의 하나인 α -terpinolene도 검출되었는데, α -terpinolene의 경우는 차잎에서 검출되었다는 보고가 있지만⁷ germacrene D는 차잎에서는 검출되지 않았었다. 그러나 꽃 중에서는 딸기꽃에서 검출되었다는 보고가 있고¹¹ Kepner¹⁵는 germacrene D가 어린 전나무잎에도 존재한다고 했지만, Buttery¹⁴는 호두나무와 무화과나무잎에서 주휘발 성분으로 존재한다고 보고한 바 있다.

이외에 일반적인 향기성분인 linalool oxide A, B도 검출되었다. 따라서 녹차잎은 풍부한 방향성분과 terpene류, 그리고 germacrene D가 함유되어 있는 것으로 확인되었으며, 분별추출의 과정을 거치면 자연향료와 피부관리 물질로 이용할 수 있는 충분한 가능성

Table 2. Identified flavor components of green tea flower.

No.	Retention time(min)	Compounds
1	2.17	Hexanoic acid, 2-methyl-3-oxo-, ethyl ester
2	4.21	Hexanal
3	5.24	2-Pentanol
4	10.51	1-Butene, 2-ethyl-3-methyl-
5	13.68	1,7-Octadien-3-one, 2-methyl-6-methylene-
6	16.04	Cyclopropane, 1,1,2,3-tetramethyl-
7	16.57	2-Penten-1-ol
8	17.32	Dimethyl cyclopropane
9	18.10	Propyl cyclopropane
10	19.60	Nonanal
11	19.99	3-Hexen-1-ol
12	22.70	Dodecane
13	23.16	Linalool oxide A
14	25.05	Linalool oxide B
15	25.51	2,4-Heptadienal
16	27.37	3-Ethyl, 1,4-hexadiene
17	28.79	3,5-Octadien-2-one
18	29.15	Benzaldehyde
19	29.54	Linalool
20	29.72	α -Terpinolene
21	31.07	Decane, 2,6,8-trimethyl-
22	31.86	4-Methyl-2-propyl-furan
23	36.10	Germacrene D
24	36.38	Heptadecane
25	36.77	Acetophenone
26	38.77	1-Octadien
27	41.69	Octadien
28	43.30	Methyl Salicylate
29	44.61	2,3-Decadienal
30	45.75	α -Phenyl ethyl alcohol
31	46.72	Nerol
32	47.46	Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester
33	49.50	Benzinemethanol
34	51.10	β -Phenyl ethyl alcohol
35	51.67	Cyclododecane
36	52.45	Hexanoic acid, 2-ethyl-
37	56.12	Docosane
38	58.41	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
39	59.51	Octadecanol
40	60.69	Tricosane
41	61.08	1-Docosanol
42	63.68	Undecanoic acid, ethyl ester
43	64.39	1-Docosanol, o-ethoxy-
44	64.96	Tetracosane
45	66.00	Pentacosane
46	67.81	16-Octadecenal
47	69.52	Hexacosane
48	69.88	Cyclotetradecane
49	72.84	Cyclotetradecane
50	73.66	Nonadecane, 9-methyl-
51	73.98	3-Eicosene
52	78.04	1-Octadecanol
53	78.79	Heneicosyl formate
54	80.72	Heptadecane, 2,3,10,15-tetramethyl-
55	84.74	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpropyl ester
56	90.20	Ethanol, 2-(octadecyloxy)-

을 보였다.

4. 결 론

우리 나라에서 재배된 녹차나무의 향기성분을 기체 크로마토그래피 및 질량분석법을 이용하여 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 모두 56종의 화합물이 분리 확인되었으며 hydrocarbon류 22종, alcohol류 14종, aldehyde류 6종, ester류 5종, 기타 9종이었다.
2. 향기성분 중 heneicosyl formate와 α -phenyl ethyl alcohol이 많이 함유되어 있었다.
3. Sesquiterpene의 일종인 germacrene D를 함유하고 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. A. Komori, J. Yatsanami, S. Okabe, S. Abe, K. Hara, M. Suganuma, S. J. Kim, and H. Fujiki, *Jpn., J. Clin. Oncol.*, **23**(3), 186(1993).
2. C. S. Yang and Z. Y. Wang, *J. Natl. Can. Inst.*, **85**(13), 1038(1993).
3. Y. T. Gao, J. K. McLaughlin, W. J. Blat, B. T. Ji, Q. Dai, and J. F. Fraumeni Jr., *J. Natl. Can. Inst.*, **86**(1), 855(1994).
4. M. Shiraki, Y. Hara, T. Osawa, H. Kumon, T. Nakayama, and S. Kawakishi, *Mut. Res.*, **323**, 29(1994).
5. Q. J. Liu, H. Horita, T. Hara, A. Yagi, and K. Ina, *Nipp. Shok. Kogyo Gakk.*, **36**(6), 486(1989).
6. T. Takeo, *Nipp. Shok. Kogyo Gakk.*, **28**(4), 176(1981).
7. T. Yamanishi, *麿化*, **49**(9), 63(1975).
8. T. H. Schultz, R. A. Flath, T. R. Mon, S. B. Eggling, and R. Teranishi, *J. Agric. Food Chem.*, **25**(3), 446(1977).
9. K. Yamaguchi and T. Shibamoto, *J. Agric. Food Chem.*, **27**(4), 847(1979).
10. I. Watanabe, T. Yanai, K. Awano, K. Kogami, and K. Hayashi, *Agric. Biol. Chem.*, **47**(3), 483(1983).
11. T. R. Hamilton-Kemp, J. H. Loughrin, and R. A. Andersen, *Phytochemistry*, **29**(9), 2847(1990).
12. R. A. Flath, T. R. Mon, G. Lorenz, J. Whitten, and J. W. Mackley, *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 1167(1983).
13. Sung-Hee Choi, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **23**(1), 98(1991).
14. R. G. Butterly, R. A. Flath, T. R. Mon, and L. C. Ling, *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 820(1986).
15. R. E. Kepner, B. O. Ellison, and H. Maarse, *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 343(1975).