

## 국내산 반발효차의 향기성분

최 성 희\*

동의대학교 식품영양학과

## Volatile Aroma Components of Korean Semi-fermented Teas

Sung-Hee Choi\*

Department of Food Science and Nutrition, Dong-Eui University

This study was carried out to characterize aroma of semi-fermented teas made traditionally in Korea temple. These teas had favorable floral aroma. The extraction of aroma compounds was accomplished by a simultaneous distillation and extraction method using a Likens and Nickerson's extraction apparatus. The concentrated extract was analyzed and identified by GC and GC-MSD. The main aroma components of these teas were 3-methylbutanal, 2-methylbutanal, (E)-2-hexenal, phenylacetaldehyde, 2-phenyl ethanol, geraniol,  $\beta$ -ionone and nerolidol. Particularly, the concentration of phenylacetaldehyde was much higher concentration in semi-fermented teas than in green tea prepared from same place. The GC patterns of the aroma components in the semi-fermented teas were slightly different, though they were prepared in same place.

**Key words:** semi-fermented tea, floral aroma, aroma components

### 서 론

세계의 차 생산국에서 그 기호와 기술에 맞추어 다종다양한 특징을 가진 차가 만들어져 내려오고 있다. 차나무의 품종, 산지, 계절, 제법, 형상 및 풍미 등에 따라 여러 가지 종류의 차가 있지만 차의 분류는 통상 발효 정도에 따라 구분되는 것이 기본이다. 홍차나 반발효차의 발효에는 미생물이 관여하지 않고 차잎에 들어 있는 효소 polyphenol oxidase에 의한 차의 주성분인 카테킨(catechin)류를 산화시켜 색깔을 변화시킨다. 효소에 의한 색깔 변화도 발효(fermentation)라는 용어를 사용하고 있다. 중국의 대표적인 반발효차는 우롱차이다. 근년에 이르러 미생물이 관여하는 후발효차(後發酵茶)나 발효식음료(發酵食飲料)는 홍차의 발효와 구별하여 미생물 발효차라고 불리어진다<sup>(1,2)</sup>. 우리 나라에서 제조되는 차의 대부분은 불발효차인 녹차이며, 반발효차의 경우에는, 사찰을 중심으로 극히 일부 제조되고 있으며, 상품화는 녹차에 비해 극히 미미한 실정이다. 오<sup>(3)</sup>는 수입개방에 대비한 차 산업의 발전 방안으로 차 품종의 개량, 우리 입맛에 맞는 새로운 제품개발, 원가 절감 방안, 늦게 딴 차잎을 이용한 고부

가 가치 상품의 개발 등을 들고 있다. 국내산 재래종 녹차는 4월 하순에서 5월 하순 사이에 수확이 끝나게 되며, 수확시기가 늦을 경우 이용률이 낮아지게 된다. 반면, 발효차는 수확시기에 크게 영향을 받지 않는다는 점에서 5월 말 이후의 차를 이용 할 수 있으며, 그 이용가치가 높을 것으로 보여진다. 오<sup>(3)</sup>뿐만 아니라 국산차를 애호하는 많은 사람들이 수입개방에 따라 값싼 저질의 수입차가 밀려와 비싼차로 둔갑되는 것도 막고 국민 건강이나 기호에도 맞는 우리 차잎으로 만든 다양한 국산차의 개발을 시급하게 생각하므로 본 연구에서는 사찰 등을 중심으로 극히 일부 제조되고 있는 반발효차를 시료로 하여 기호면에서 무엇보다 중요한 향기성분을 중심으로 분석하여 우리 입맛에 맞는 다양한 제품개발을 하여 상품화하는데 그 기초 자료로 삼고자 한다. 지금까지 국내산 차의 향기 성분연구로는 개량품종을 이용한 시판 증제차와 덩음차의 향기성분<sup>(4)</sup>과 재래품종인 지리산 녹차의 향기성분<sup>(5)</sup>에 관한 연구가 있으나 국내산 반발효차의 향기 성분에 관한 연구는 되어 있지 않다.

### 재료 및 방법

#### 시료

본 연구에 사용한 차(*Camellia Sinensis*)시료는 부산 금정산 범어사 D암에서 제조된 반발효차 3종 및 비교시료로서 녹차 1종을 이용하였다. 이곳의 제다법은 기계를 사용하지 않고 수작업으로 행하여지며 녹차는 채취한 생잎을 가마솥

\*Corresponding author : Sung-Hee Choi, Department of Food Science and Nutrition, Dongeui University, 24 Gaya-Dong, Pusanjin-Ku, Pusan 614-714, Korea  
Tel: 82-51-890-1590  
Fax: 82-51-890-1579  
E-mail: choish@hyomin.dongueui.ac.kr

에 넣어 고온에서 뒤어내는 덩음차이다. 반발효차의 제다법은 녹차를 만드는 기법으로 몇 번을 뒤고 비빈 다음 차를 보자기에 사 온돌방에서 약간 발효를 시킨 것이다.

시료1(S1): 6월 하순에 D암에서 수확한 찻잎으로 제조한 반발효차(술에서 건조)

시료2(S2): 8월 중순에 D암에서 수확한 찻잎으로 제조한 반발효차(햇별에서 건조)

시료3(S3): 7월 초순에 화개에서 수확한 찻잎으로 D암에서 시료1(S1)과 같은 방법으로 제조한 반발효차(술에서 건조)

비교시료(G1): 5월초순에 D암에서 수확한 차를 발효과정을 거치지 않고 통상의 덩음차로 제조한 녹차.

### 향기 성분 농축물의 제조

저자는 지금까지 차 향기성분 추출에 감압증류법<sup>(4,5)</sup>을 주로 사용하였으나 차류의 분석시 Likens and Nickerson형 동시증류추출장치로 1시간만 추출한 경우 감압증류법으로 추출한 향기성분의 pattern과 큰 차이가 없었으므로<sup>(6)</sup> 휘발성 향기성분의 추출에는 Likens and Nickerson형 동시증류추출장치를 사용하였다. 즉, 분쇄한 차 시료 각 50 g과 증류수 500 mL를 Likens and Nickerson형 동시증류추출장치의 시료플라스크에 넣고 용매플라스크에는 diethyl ether 50 mL를 가한 후 1시간 동안 가열 환류 하여 향기성분을 추출하였다. 무수 황산나트륨으로 탈수 후 diethyl ether를 상압에서 증류, 제거한 후 휘발성 향기성분 분석 시료로 사용하였다.

### 휘발성 향기성분의 분석 및 동정

분석 및 동정은 gas chromatography(GC)와 gas chromatography-mass selective detector(GC-MSD)에 의하였다. GC는 Shimadzu model GC-17A형을 사용하였다. Column은 HP-5 (50 m×0.32 mm×0.52 μm film)를 사용하였으며, column 온도는 60°C에서 5분간 유지시킨 후 220°C까지 2°C/min의 속도로 승온하였다. Carrier gas는 질소를 사용하였으며, 유량은 1.2 mL/min으로 조정하였다. GC-MSD는 HP 6890와 HP 5973 Mass Selective Detector가 연결된 것을 사용하였다. Carrier gas를 helium을 사용한 것을 제외하고는 column과 온도조건은 GC의 조건과 동일하게 하였다. MS의 이온화 전압은 70 eV로 하였다.

### 결과 및 고찰

수확시기 및 장소가 다르고 제조방법이 약간 다른 3종의 반발효차와 비교시료로서 1종의 녹차의 향기 성분 농축물의 gas chromatogram을 Fig. 1에 나타내었고 표준물질의 머무름 시간과 GC-MSD 분석결과로 얻은 mass spectral library data와 비교하여 동정한 결과를 Table 1에 나타내었다. 반발효차의 향기성분으로는 총 47종의 화합물이 동정되었다. 공통적으로 동정된 주요 화합물은 3-methylbutanal, 2-methylbutanal, (E)-2-hexenal, phenylacetaldehyde, 2-phenyl ethanol, geraniol, β-ionone 및 nerolidol 등이었다. 6월에 D암에서 수확한 찻잎으로 제조한 반발효차인 시료1(S1)을 우린 차액은 관능적으로 달콤한 꽃냄새, 초콜릿을 연상케 하는 향기를 띠었으며, 녹차에서의 떫은맛이 없고 부드러우며 시각적으로도 황금색

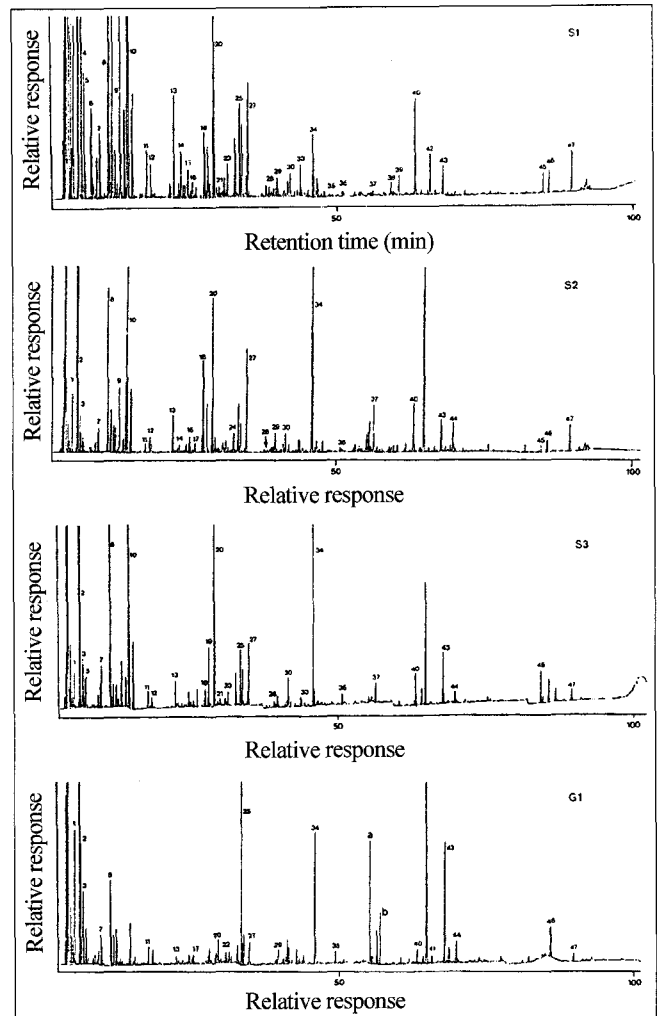


Fig. 1. Gas chromatograms of aroma concentrates extracted from semi-fermented teas and green tea.

S1, S2, S3: semi-fermented tea, G1: green tea, a: cis-3-hexenyl hexanoate, b: cis-jasmone

의 기호도 높은 색깔을 나타내었다. 향기 성분으로 동정된 주요 화합물은 3-methylbutanal, 2-methylbutanal, hexanal, (E)-2-hexenal, phenylacetaldehyde, 2-phenyl ethanol, geraniol, β-ionone 및 nerolidol 등이었다. 이 중 2-phenyl ethanol, 및 geraniol은 생엽에 함유된 향기성분이며, 특히 geraniol은 지리산 덩음차와 제다법이 유사한 중국의 용정차와 일본의 덩음차<sup>(7)</sup>, 고급홍차(Keemun 29.6%, Uva 3.1%, Dimbula 10.5%)<sup>(7,8)</sup>와 중국의 반발효차의 일종인 고급 포종차<sup>(9)</sup>에도 많이 포함되어 있는 성분이다. Benzyl alcohol과 2-phenyl ethanol 등과 같은 테르펜 알콜류는 꽃향기나 과일향에 기여하는 화합물로서 최근 그 생성 mechanism에 관한 연구가 진행되고 있다<sup>(10)</sup>. Peak 20의 phenylacetaldehyde은 peak 27의 2-phenyl ethanol의 산화물로서 라일락이나 히야신스 꽃향기를 갖는 화합물로 이미 보고되어져 있으나<sup>(11)</sup>, 녹차의 향기성분으로는 거의 동정되지 않고 반발효차에 해당하는 우롱차와 일본산 반발효차의 향기성분으로 동정되었으나 함량은 본연구의 시료에 비해 그리 높지 않았다<sup>(12)</sup>. 반발효차인 포종차 제조과정에서 phenylacetaldehyde가 동정되어 햇별에 건조하는

Table 1. The aroma compounds in semi-fermented teas and green tea

Peak No.	$t_R$ (min)	compound	Peak area (%)			
			S1 <sup>1)</sup>	S2	S3	GI <sup>2)</sup>
<b>Alcohols</b>						
3	7.211	1-Penten-3-ol	0.87	0.44	0.67	1.21
6	8.955	3-methylbutanol	0.58	0.09		
7	10.278	(Z)-2-Penten-1-ol	0.48	0.37	0.74	0.73
14	23.878	1-Octen-3-ol	0.51	0.44		
19	28.438	Benzyl alcohol	0.65	1.19	1.51	0.72
23	31.717	(Z)-Linalool-3,6-oxide	0.44	0.41	0.44	0.59
24	32.988	(E)-Linalool-3,6-oxide	0.76	0.60	0.93	0.99
25	33.726	Linalool	1.22	1.33	1.54	7.32
27	35.044	2-Phenyl ethanol	1.38	2.73	1.66	1.27
29	39.838	(E)-Linalool oxide-3,7-oxide	0.26	0.54	0.36	0.69
34	45.916	Geraniol	0.81	6.49	6.96	5.39
43	67.986	Nerolidol	0.37	0.97	1.57	5.31
<b>Aldehydes</b>						
1	6.628	3-Methylbutanal	7.15	4.47	7.39	3.51
2	6.849	2-Methylbutanal	6.07	4.00	6.65	1.88
8	11.830	Hexanal	10.23	2.88	8.45	2.96
9	13.730	Furfural	1.98	1.12	0.87	
10	15.063	(E)-2-Hexenal	24.08	6.12	16.37	
11	18.089	Heptanal	0.52	0.20	0.40	0.61
12	18.714	(E,E)-Heptadienal	0.36	0.33	0.31	
13	22.762	Benzaldehyde	1.11	0.90	0.67	0.34
16	25.820	Octanal	0.25	0.24	0.25	
20	29.464	Phenylacetaldehyde	4.79	3.96	6.88	0.42
26	34.072	Nonanal	1.09	0.96	1.14	
31	42.167	Safranal	0.34	0.27	0.21	
32	42.899	Decanal	0.08	0.12		
33	43.840	$\beta$ -Cyclocitral				
<b>Ketones</b>						
4	7.353	1-Penten-3-one	0.89	0.23	0.62	
18	27.243	2,6,6-Trimethylcyclohexanone	0.04	2.35	0.46	
22	31.172	3,5,5-Trimethylcyclohexanone	0.28	0.52	0.25	
37	55.759	$\beta$ -Damascenone	0.07			
38	59.132	$\alpha$ -Ionone	0.02	0.20		
39	60.642	Geranyl acetone	0.35	0.30	0.22	
40	63.234	$\beta$ -Ionone	1.30	1.40	0.99	0.82
b	57.066	(Z)-Jasmone				2.36
<b>Esters</b>						
44	69.952	(Z)-3-Hexenyl octanoate		1.03	0.50	
47	89.612	Methylhexadecanoate	0.70	0.91	0.42	
a	55.260	(Z)-3-Hexenyl hexanoate				1.54
<b>Hydrocarbons</b>						
17	26.484	Limonene	0.12	0.29	0.45	0.38
41	65.322	$\alpha$ -Farnescene	0.09	0.27		0.52
45	84.832	Neophytadiene	0.28	0.20	1.02	
46	85.844	Neophytadien(isomer)	0.32	0.38	0.21	1.54
<b>Furans</b>						
5	7.622	Ethyl furan	0.69	0.18	0.45	
15	25.005	2-Pentyl furan	0.36	0.24	0.43	0.62
<b>Phenols</b>						
30	41.715	Methyl salicylate	0.25	0.29	0.91	
36	50.729	4-Vinyl-2-methoxyphenol	0.09	0.13	0.32	

Table 1. Continued

Peak No.	$t_R$ (min)	compound	Peak area (%)			
			S1 <sup>1)</sup>	S2	S3	G1 <sup>2)</sup>
<b>Others</b>						
21	30.319	1-Ethyl-2-formyl pyrrole	0.13		0.28	
35	49.283	Indole	0.05	0.08	<i>t</i>	0.54
42	65.792	Dihydroactinidiolide	0.57	0.15		

<sup>1)</sup>S1, S2, S3: semi-fermented tea

<sup>2)</sup>G1: green tea

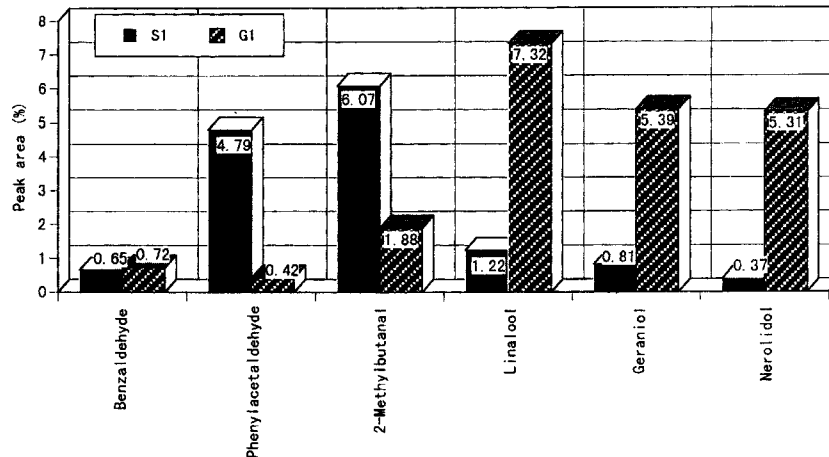


Fig. 2. Compositional differences of main aroma compounds between semi-fermented tea(S1) and green tea(G2).

동안 함량이 증가한다는 보고가 있으나 햇볕에서 과잉으로 건조하면 감소한다는 보고가 있다<sup>(13)</sup>. 3-Methylbutanal 및 2-methylbutanal과 같은 저비점 알데히드의 함량이 높았다. 이 향은 달콤한 초콜릿 향을 낸다고 한다<sup>(14)</sup>. 8월에 D암에서 수확한 반발효차(햇별건조)인 시료2(S2)를 우린 차액은 관능적으로 꽃향기는 낮으나 풀냄새와 발효취가 약간 있었으며, 시료1(S1)에 비해 맛이나 색깔이 떨어졌다. 시료2는 시료1과 비교하여 peak pattern에는 큰 차이가 없었으나, 저분자 aldehyde의 함량이 적었다. 7월 중순에 화개에서 수확한 찻잎으로 제조한 반발효차인 시료3(S3)을 우린 액은 관능적으로 시료1(S1)과 유사하였으나 달콤한 향은 부족하였다. 중요 향기성분으로는 지리산 녹차<sup>(3)</sup>에 많은 꽃향기 성분인 geraniol 및 benzyl alcohol 등의 함량이 시료1과 시료2에 비해 많았으며 phenylacetaldehyde 함량은 현저하게 높았다. (E)-2-hexenal 및 hexenal의 함량도 높았다. 발효차의 향기성분을 향기성분에 중요하다고 생각되는 몇 가지 관능기별로 고찰해보면 알콜류는 benzyl alcohol, 2-phenyl ethanol을 비롯하여 14성분이 동정되었다. 1-penten-3-ol, 3-methyl butanol 및 (Z)-2-penten-1-ol 등은 발효 식품 중에 많이 보이는 화합물로 발효취, 저장취의 특성을 갖는다<sup>(15)</sup>. Benzyl alcohol과 2-phenyl ethanol은 달콤한 꽃향기 성분으로 중국의 기문홍차의 주성분이며, 본래 찻잎이 가지고 있는 것이지만, 발효공정에서 효소반응에 의해 더 많이 생성된다. (Z)-Linalool 3,6-oxide, (E)-Linalool 3,6-oxide는 5원환의 산뜻한 향으로 녹차보다 현저하게 작으며, 6원환의(E)-linalool-3,7-oxide은 약간의 무거운 향으로 Linalool의 산화생성물이다<sup>(5)</sup>. Aldehyde류로서, hexenal, (E)-2-

hexenal을 비롯하여 14종류가 동정되었다. Hexenal은 풀냄새의 대표적인 향으로 중국의 발효차인 흑차(28.7%), 육보차(25.2%) 등에서 동정된 것이 보고되고 있으며, (E)-2-hexenal은 홍차에서 동정된 것이 보고 되어있다<sup>(7)</sup> Ketone류로서는 2,6,6-trimethyl cyclohexanone, 3,5,5-trimethyl cyclohexanone,  $\alpha$ -ionone,  $\beta$ -ionone등은 본래 찻잎에는 없으나, 차 제조중에 생성되며,  $\beta$ -carotene의 분해에 의한 것으로 시료2(S2)처럼 햇빛에 건조한 시료에서 많은 함량 생성되었다. 2,6,6-Trimethyl cyclohexanone, 3,5,5-trimethyl cyclohexanone 등은 특히 시료2에 많아 삶은 듯한 풀냄새의 한 요인이라 생각된다<sup>(16)</sup>. 반발효차에서 동정된 ester류로는 spring green tea의 특징이라 할 수 있는<sup>(17)</sup> (Z)-3-hexenyl hexanoate는 동정되지 않고 시료2에서 특히 methyl hexadecanoate와 (Z)-3-hexenyl octanoate가 많은 량 동정되었다. 본 연구에 사용한 반발효차와 같은 곳에서 제조한 녹차의 향기성분을 비교하기 위하여 5월에 D암에서 수확한 차를 발효과정을 거치지 않고 덩음차로 제조한 녹차를 비교시료(G1)로 사용하였다. 반발효차 중에서 관능적으로 가장 향미가 좋았던 시료1과 비교시료 녹차의 향기성분 중 중요하다고 생각되는 화합물을 상호 비교한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반발효차는 테르펜 알콜류인 linalool이 녹차에 비해 비교적 적은 양 포함되어 있고 geraniol과 nerolidol의 함량도 적었다. 그러나, phenylacetaldehyde, 2-methylbutanal등의 함량이 많은 것으로 나타났다. 또, 녹차 등에서 동정된 찻잎이 본래 가지고 있는 성분인 풀 냄새를 띄는 cis-3-hexenol과, 그것의 ester 화합물 등은 거의 동정되지 않았다. 이상의 결과로부터 국내산 찻잎으로 만든 반발효차의 경

우 수확시기가 아주 늦지 않고 술에서 건조한 시료1(S1)과 시료3(S3)의 경우 특히 관능적으로도 향미나 색택이 매우 우수하였으며 향기성분의 조성으로 볼 때 3종류의 시료 모두 비교적 우수한 편이었다. 반발효차는 녹차에 비해 수확시기가 늦은 것도 상품으로 이용할 수 있으며 녹차보다 떫은맛이 적어 차를 처음 접하는 초보자에게도 좋으며 보관기간이 녹차보다 긴 장점을 살려 다양하게 상품화하는 것이 바람직하다고 생각되어진다.

## 요 약

사찰을 중심으로 극히 일부 제조되고 있는 반발효차를 시료로 하여 기호면에서 무엇보다 중요한 향기성분을 중심으로 분석하여 우리 입맛에 맞는 다양한 제품개발을 하여 상품화하는데 그 기초 자료로 삼고자 하였다. 시료로는 수확시기 및 장소가 다르고 제조방법이 약간 다른 3종의 반발효차와 비교시료로서 1종의 녹차를 이용하였다. 휘발성 향기성분의 추출에는 Likens and Nickerson형 동시증류추출장치를 사용하였고 분리 및 동정에는 GC 및 GC-MSD를 사용하였다. 국내산 찻잎으로 만든 반발효차의 경우 수확시기가 아주 늦지 않고 술에서 건조한 시료1(S1)과 시료3(S3)의 경우 특히 관능적으로도 향미나 색택이 매우 우수하였다. 반발효차의 향기성분으로는 총 47종의 화합물이 동정되었다. 공통적으로 동정된 주요 화합물은 3-methylbutanal, 2-methylbutanal, (E)-2-hexenal, phenylacetaldehyde, 2-phenyl ethanol, geraniol,  $\beta$ -ionone 및 nerolidol 등이었다. 녹차와 비교하면 특히 phenylacetaldehyde, 2-methylbutanal 등의 함량이 많은 것이 특징이었다. 향기성분의 조성으로 볼 때 3 종류의 시료 모두 비교적 우수한 편이었다. 반발효차는 녹차에 비해 수확시기가 늦은 찻잎을 이용해도 좋으며 보관기간이 녹차보다 긴 장점을 살려 다양하게 상품화하는 것이 바람직하다고 생각되어진다.

## 감사의 글

이 논문은 2001년도 동의대학교 자체 학술연구조성비의 지원을 받아 작성되었으므로 이에 감사 드립니다.

## 문 헌

- No 3. (1995)
- Yamanishi, T. Flavor characteristics of various teas. pp.1-11 In: World tea. Proceeding of international symposium on tea science, Shizuoka, Japan (1991)
- Oh, S.Y. Development plan of korean tea industry against WTO agricultural negotiation. Proceeding of J. Kor. Tea Soc.: pp. 7-8 (2001)
- Choi, S.H. Studies on flavor components of commercial korean green tea. Kor. J. Food Sci. Technol. 23: 98-101 (1991)
- Choi, S.H. and Bae, J.E. The aroma components of green tea, the products of Mt. Chiri garden. J. Korean Soc. Food Nutr. 25: 478-483 (1996)
- Choi, S.H. and Kim, K.H. The Aroma components of Yun-nan Puerh tea by different extracting conditions. J. Kor. Tea Soc. 6: 103-110 (2000)
- Yamanishi, T. Tea. Goryo(in japanese) No. 161: 57-72 (1989)
- Yamanishi, T. The aroma of various teas. pp. 305-328 In: Flavor of foods and beverages Charambous, G. and Inglett, G.E. (eds), Academic Press, New York (1978)
- Yamanishi, T., Kosuge, M., Tokitomo, Y. and Maeda, R. Flavor constituent of pouchong tea and comparison of the aroma pattern with jasmine tea. Agric. Biol. Chem. 44: 2139-2142 (1980)
- Sakata, K., Guo, W., Moon, J.H., Watanabe, N., Okawa, K., Usni, T. and Luo, S. Molecular basis of alcoholic aroma formation in oolong tea. Proceeding of international tea-quality-human health symposium. Shanghai, China. pp. 175-185 (1995)
- Akahoshi, G. Koryonogakkak. Taenippondosyo, Tokyo, Japan, pp. 148 (1983)
- Kubota, K., Horita, H. and Hara, T. Comparison and characterization of aroma components of chinese oolong tea and japanese semi fermented tea. Bull. Natl Res Inst. Veg., Orn. Plants and Tea Japan No. 69: 35-41 (1989)
- Kobayashi, A., Tachiyama, K., Kawakami, M., Yamanishi, 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: 1655-1660 (1985)
- Cha, Y.J., Lee, G.H. and Cadwallader, K.R. Aroma-active compounds in salt-fermented anchovy. In Flavor and Lipid Chemistry of Seafood. Shahidi, F. and Cadwallader, K. R.(eds.), American Chemical Society, Washington D.C., pp. 131-147 (1997)
- Hara, T. and Kubota, E. Changes in aroma components of green tea after storage. Nippon Nogeikagaku Kaishi. 56: 625-630 (1982)
- Kawakami, M. and Yamanishi, T. Aroma characteristics of kabusecha (shaded green tea). Nippon Nogeikagaku Kaishi. 55: 117-123 (1981)
- Takei, Y., Ishiwata, K. and Yamanishi, T. Aroma components characteristics of spring green tea. Agr. Biol. Chem. 40: 2151-2157 (1976)

(2001년 6월 13일 접수)