

저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우 에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건 을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.







2011年 **2**月 碩士學位論文

생엽과 덖음녹차의 휘발성 향기성분 분석

朝鮮大學校 大學院 國際茶文化學科 李 順 任

생엽과 덖음녹차의 휘발성 향기성분 분석

Analysis of Volatile Flavor Components in Fresh and Roasted Green Tea

2011年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院 國際茶文化學科 李 順 任

생엽과 덖음녹차의 휘발성 향기성분 분석

指導教授 金 敬 洙

이 論文을 碩士學位 申請論文으로 提出함.

2010年 10月

朝鮮大學校 大學院 國際茶文化學科 李 順 任

李順任의 碩士學位論文을 認准함

委員長 全南大學校 박 근 형 인

委 員 朝鮮大學校 황병하 인

委 員 朝鮮大學校 김 경 수 인

2010年 11月

朝鮮大學校 大學院

목 차

LIST OF TABLESiii
LIST OF FIGURES v
ABSTRACT ······vi
제1장 서 론1
제2장 차의 일반적 현황4
1. 녹차의 재배 및 생산 현황4
2. 가공 및 수출입현황11
제3장 실험재료 및 방법17
제1절 실험재료, 시약 및 분석기기17
1. 재료
2. 시약17
3. 분석기기17
제2절 실험방법19
1. 수분분석19
2. 휘발성 향기성분의 추출19
3. 휘발성 향기성분의 분석22
가. 머무름 지수(retention index)의 수립 ······22
나. 휘발성 향기성분의 분석23
다 희박성 향기 성분의 환인 및 정량25

제4장 결과 및 고찰26
제1절 수분분석26
제2절 휘발성 향기성분 분석26
1. 휘발성 향기성분 분석을 위한 조건 수립26
2. n-Alkan의 머무름 지수 ·······27
제3절 생엽의 휘발성 향기성분30
1. 생엽의 휘발성 향기성분 분석30
2. 생엽의 휘발성 향기성분 관능기별 분류40
3. 생엽의 주요 휘발성 향기성분의 향기특성42
제4절 덖음녹차의 휘발성 향기성분45
1. 덖음녹차의 휘발성 향기성분 분석45
2. 덖음녹차의 휘발성 향기성분의 관능기별 분류52
3. 덖음녹차의 주요 휘발성 향기성분의 향기특성54
제5절 생엽과 덖음녹차의 향기성분 비교57
1. 생엽과 덖음녹차의 휘발성 향기성분 비교57
2. 생엽과 덖음녹차의 휘발성 향기성분 관능기별 비교63
제5장 요 약64
참고문헌66

LIST OF TABLES

Table 1. 국내 다원의 지역별 녹차 품종4
Table 2. 세계 차 재배면적5
Table 3. 지역별 차 재배현황6
Table 4. 국가별 녹차 생산량7
Table 5. 국내 녹차 재배면적 및 생산량8
Table 6. 세계 각국의 연간 1인당 차 소비현황10
Table 7. 식품공전상의 분류12
Table 8. 녹차를 이용한 제품 및 특징13
Table 9. 녹차의 국가별 차종별 수입량15
Table 10. 국내 차의 수출입현황16
Table 11. GC/MS conditions for identification of volatile compounds 24
Table 12. 생엽과 덖음녹차의 수분함량26
Table 13. Retention time of n-alkanes(C10-C25) for GC/MS retention index29

Table 14.	Volatile components identified in fresh leaves of Thea sinensis
	L36
Table 15.	Relative content of functional groups in identified volatile components from fresh leaves of <i>Thea sinensis</i> L. ———————41
Table 16.	Aromatic characterization of identified major volatile components from fresh leaves of <i>Thea sinensis</i> L. ——————42
Table 17.	Threshold values of n-hexenols and n-hexenals for odor and taste, by double bond position and $(E)/(Z)$ geometry 48
Table 18.	Volatile components identified in roasted leaves of <i>Thea sinensis</i> L
Table 19.	Relative content of functional groups in identified volatile components from roasted leaves of <i>Thea sinensis</i> L
Table 20.	Aromatic characterization of identified major volatile components from roasted leaves of <i>Thea sinensis</i> L
Table 21.	Volatile components identified in fresh leaves and roasted leaves of <i>Thea sinensis</i> L. ———————————————————————————————————

LIST OF FIGURES

Fig.	1.	세계 차 음용 형태9
Fig.	2.	Diagram of simultaneous steam distillation and extraction (SDE) apparatus according to Likens and Nickerson
Fig.	3.	Scheme for analysis of volatile flavor components in fresh and roasted leaves of <i>Thea sinensis</i> L. ———————————————————————————————————
Fig.	4.	GC/MS total ion chromatogram of n-alkane standard mixture(C10-C25)28
Fig.	5.	GC/MS total ion chromatogram of volatile components in fresh leaves of <i>Thea sinensis</i> L
Fig.	6.	Biosynthesis pathway of C6 and C9 components (green note) by lipoxygenase ————————————————————————————————————
Fig.	7.	An overview of primary metabolites and their links to secondary metabolites ————————————————————————————————————
Fig.	8.	GC/MS chromatogram of volatile flavor components in roasted leaves of <i>Thea sinensis</i> L. ————————————————47
Fig.	9.	Comparison of functional groups of volatile flavor components identified in fresh and roasted leaves <i>Thea sinensis</i> L

ABSTRACT

Analysis of Volatile Flavor Components in Fresh and Roasted Green Tea

Lee, Sun-Im

Advisor: Prof. Kim, Kyong-Su, Ph.D. Department of International Tea Culture Graduate School of Chosun University

Volatile flavor components from fresh and roasted leaves of *Thea sinensis* L. were extracted by SDE (simultaneous steam distillation and extraction) method using the mixture of n-pentane and diethyl ether (1:1, v/v) as an extract solvent. The volatile extracts were analyzed by GC-FID and GC/MS. Identification of the volatile flavor components was mostly based on the RI of GC and mass spectrum of GC/MS.

The total number of 83 volatile flavor components were identified in fresh leaves, and (E)-2-hexenal characterized as green note was the predominantly abundant component. Also, monoterpene alcohols such as linalool and geraniol etc. were identified as major compounds. Major functional group was alcohols including C_6 -alcohols and monoterpene alcohols accounting for 63%, and aldehydes followed by second functional groups. They were considered as important compounds contributing fresh leaves like flavor. But unlike roasted leaves, theaspirans which is identified in Osmanthus fragrance were detected in fresh leaves. They are used in cosmetics and foods.

Volatile flavor components of 73 were identified in roasted leaves of T.

sinensis L., and the contents was 87.40 mg/kg. 4-Vinyl phenol and $1\text{-ethyl-}\ 1\text{H-pyrrole-}2\text{-carbaldehyde}$ were detected as the major volatile compounds accounting for 6.8 and 6.5%, respectively. Appreciable amounts of benzyl alcohol, (E)-nerolidol, indole, ethyl acetate were detected in roasted leaves. The major functional group was alcohols almost consisting of terpene alcohols.

Leaf aldehyde such as (E)-2-hexenal and leaf alcohol such as hexanol detected in fresh leaves were significantly decreased in roasted leaves. Esters, ketones, and N-containing compounds produced during heating in roasting process were detected higher than in fresh leaves. As a result, these compounds such as caramel and Maillard reaction products produced by heat could be used for establishment of roasting process to make a green tea having high quality. Also, the results of this study would contribute to the presentation of scientific data about special quality of various tea products for accurate food choice of customers.

제1장서 론

무의식적으로 느껴지는 각종 향기는 우리의 후각 기능을 통하여 뇌에 전달되어 뇌를 자극하므로 인체에 여러 가지 영향을 끼치게 된다. 향이 우리에게 미치는 파급효과는 큰 편이어서 단순히 느끼는 향에서 가공된 많은 상품들이 개발되고 있다. 특히 茶의 향은 우리의 건강과 교육 그리고 정신문화에 까지 많은 부분 영 향력을 미쳐 다양하게 변화 발전하고 있다. 이러한 차나무(Thea sinensis L.)의 발견은 약 5천년 전으로 거슬러 올라간다. 중국 삼황오제의 신농에서 시작되었다 (茶之爲飮, 發乎神農氏,聞於魯周公)고 육우(陸羽)의 『다경』 '六之飮'에 기술하 고 있다. 차는 본래 약용에서 시작하여 식용 그리고 지금의 기호음료로 자리잡게 되었으며 맛, 향, 색에 의한 결정체라 볼 수 있다. 차나무(Thea sinensis L.)는 다년생 식물로 산다화과(Theaceae)에 속하는 상록관엽수(常綠灌葉樹)의 실화상봉 수(實花相逢樹)이다. 세계적으로 약 30속 500여 종류가 온대, 열대 그리고 아열대 지역에 분포되어 있으며 우리나라에서는 5속 6종이 자라고 있다(1).

차나무(*Thea sinensis* L.)를 분류학적으로 보면 아삼종(var. assamica)과 중국종(var. sinensis)로 분류할 수 있다. 열대, 아열대에 주로 분포되어 있는 아삼종(var. assamica)은 폴리페놀 함량이 많아 발효차인 홍차로 적당하며, 온대지역의 중국종(var. sinensis)은 소엽종으로 녹차나 반발효차를 제다하기에 적당하다(2). 우리나라의 차나무는 중국의 소엽종이 대부분이며 일본의 야부기다종이 개량종으로 보급되어 있다(3,4). 남위 30°에서 북위 40°에 이르기까지 광범위하게 분포되어 있는 차나무의 생육온도는 연평균 기온 13~16℃에서 잘 자라고 겨울 최저 평균 온도는 -5~-6℃ 이상의 기온이 적정하다. 또한 최소 극 기온은 -13℃~-14℃이하가 되어야 한다. 생육기간 중 강수량은 1,500 mm이상이 적절하며, 연간 최저 1,300 mm이상, 3~10월 중에는 최소한 1,000 mm 이상의 강수량이 필요하고, 생육조건은 기상조건과 매우 밀접한 관계가 있어 밤과 낮의 온도차가 크고 호수나강 주변의 공중습도가 높은 지역에서 생산된 차가 향기 성분이 많아지며 맛도 좋다. 또한 토양은 茶의 품질에 영향을 미치며 약산성인 pH 4.5~5.5의 토양에서 잘 자라는 성질을 가지고 있다.

녹차는 항산화작용이 강하고 항균 및 혈소판 응집효과, 항암작용을 가지고 있으며 비타민 C의 함량이 높다(5-8). 반발효차는 항산화작용과 알레르기 억제를 하며 발효차는 심장병에 효과가 좋다(5, 9-11). 최근에는 생엽으로부터 기능성 성분을 추출하여 의약, 식품, 음료, 화장품 그리고 건강기능식품이나 담배에 이르기까지 녹차를 이용한 제품이 확대되고 있다(12-14). 녹차 잎에 다량 함유된 catechin류는 콜레스테롤 저하작용, 혈압 강하작용, 항암작용 그리고 항산화작용이 있으며 이에 대한 연구는 꾸준히 진행되고 있다(15-18). 녹차는 쓴맛과 떫은맛그리고 감칠맛과 단맛 등이 어우러지면서 차의 독특한 맛을 만들어 낸다. 주로 쓴맛과 떫은맛은 카테킨류에 기인하지만 카페인과 사포닌도 쓴맛에 약간의 영향을 미치며 아미노산류는 茶의 단맛과 감칠맛을 낸다. 아미노산류 보다 적게 든과당, 포도당, 핵산물질, 설탕 등의 당류도 단맛과 감칠맛을 내는데 관여한다(19).

녹차의 기호적 특성을 나타내는 관능 즉 색, 맛 그리고 향은 재배조건, 제조방법, 품종에 따라 많은 변화를 보인다. 특히 제조시 첫잎에 함유되어 있는 polyphenol oxidase에 의한 산화 정도에 따라 녹차(綠茶), 반발효차(烏龍茶), 발효차(紅茶) 등으로 구분된다. 녹차는 발효되지 않은 茶이며 반발효차는 12~60%발효된 차를 나타내며 85% 이상 발효된 茶를 홍차로 분류할 수 있다(20,21). 음용인구를 살펴보면 전세계 음다 인구의 70% 이상이 홍차를 즐기며, 韓國 및 中國그리고 日本에서는 녹차의 소비가 높다(22). 日本에서는 녹차를 주로 증제법으로제조하며 中國과 韓國, 그리고 베트남에서는 덖음법으로 생산하고 있다. 같은 품종의 녹차라도 독특한 가공과정에 따라 특징이 다른 향기를 가질 수 있다(23,24). 이러한 녹차류의 향기성분은 매우 다양하게 존재하며 茶를 만드는 과정에 따라조금씩 변화하여 복잡한 향의 휘발성 향기성분들이 만들어 진다(19).

현재 茶의 품질이 찻잎의 향기 성분에 따라 달라지기 때문에 녹차, 오룡차 그리고 홍차의 향기 성분에 대한 연구는 많이 이루어 졌으나(25-29) 지금까지는 생엽에서 휘발성 화합물을 분석한 자료가 부족하여 찻잎이 기본적으로 가지고 있는 휘발성 향기성분들과 가공된 다류의 화합물들을 비교 분석하는데 한계가 있다. 따라서 본 연구는 찻잎의 산화효소를 막기 위하여 가마솥에다 넣고 열을 가하여 덖어서 만드는 한국의 전통 제조방법에서 생기는 특징이 다른 휘발성 향기성분을 추출하고자 하며 생엽 자체에 함유되어 있는 휘발성 향기성분을 추출하여 덖음녹

차에서 분석될 수 있는 휘발성 향기성분과 비교 하므로서 향기생성에 관여하는 효소에 의한 생엽의 향기 화합물의 생성변화와 덖음과정에서의 열처리에 의한 효소의 불활성의 영향 뿐 만 아니라 가열에 따른 caramel 반응이나 Maillard 반응에 의해 생성되는 향기화합물의 변화를 분석하고자 한다. 휘발성 향기성분을 SDE(Simultaneous distillation and extraction) 장치를 이용하여 추출하고 유효성분의 정량 비교 분석과 함량의 변화를 GC/MS(gas chromatography/ mass spectrometry)로 확인한다.

생엽의 휘발성 향기성분에 대한 연구는 다양한 차의 원료가 되는 생엽이 본래가지고 있는 향기성분의 화학적 특성에 대한 과학적 데이터를 제시함으로써 반발효차 및 발효차 제조시 효소 활성을 고려한 가공조건에 응용할 수 있다. 덖음녹차의 휘발성 향기성분에 대한 연구 또한 덖음 녹차 가공시 가열 처리 등 덖음조건에 활용 하므로서 사용자의 기호도에 맞는 다양한 유형의 차를 제조하는데 필요한 과학적 자료가 될 것이다.

제 2 장 차의 일반적 현황

1. 녹차의 재배 및 생산현황

녹차는 재배면적과 생산량의 급격한 증가 추세를 보이고 있는 성장작목이다. 현재 우리나라에서 재배되고 있는 녹차는 중국의 소엽종이 대부분이며 일본의 개량종인 야부기다도 상당부분 차지하고 있다. 국내에서 재배되고 있는 녹차의 품종으로는 보성, 광양, 하동 등의 지역의 다원에서는 주로 재래종이 재배되고 있으며 강진, 해남 및 제주도 등의 다원에서는 일본의 개량종인 야부기다 종이 재배되고 있다(Table 1).

Table 1. 국내 다원의 지역별 녹차 품종

지 역	품 종 명
보 성	재 래 종
강진, 해남	야 부 기 다
광양, 구례	재래종(야생)
하 동	재래종(야생)
제 주 도	야 부 기 다

자료 : 농림통계, 2006

지역별 차 재배현황을 살펴보면 보성(571 ha)을 중심으로 한 전남이 1.345 ha(58.3%), 하동(474 ha)을 중심으로 한 경남이 698.8 ha(30.2%)로 주산지로 분류

하며 신산지로 제주도의 재배면적의 확대가 주목된다. 2007년 기준 세계 다원면적은 239만 ha이며 이 중 아시아에서 80% 이상 대부분을 차지하고 있으며 근래에는 아프리카에서의 생산량이 큰 폭으로 증가하고 있다. 이 가운데 중국은 다원면적의 39%로 가장 큰 비중을 차지하고 있으며, 그 외 인도가 약 20%, 스리랑카가 약 8%의 비중을 차지하고 있으며 그밖의 인도네시아, 터키, 베트남, 일본, 방글라데시 순으로 재배면적이 많다(Table 2).

Table 2. 세계 차 재배면적

단위: 1,000ha

			ı	년 5	-		
국 가 	1980	1985	1990	1995	2000	2003	2006
아프리카	153	181	193	218	222	212	243
아시아	2,108	2,039	2,114	1,986	2,061	2,050	2,049
방글라데시	-	45	47	48	49	49	54
중국(대만)	1,157	1,069	1,084	888	952	908	898
인도	378	400	420	430	420	430	443
인도네시아	86	62	95	113	110	121	120
이란	-	_	32	34	34	31	33
일본	61	61	59	54	51	50	50
스리랑카	245	232	222	189	195	189	189
터키	54	67	91	77	77	77	77
베트남	50	55	44	71	58	98	99
세계	2,396	2,342	2,442	2,313	2,337	2,353	2,393

자료: 사단법인 일본다업중앙회, 「일본 차 관계자료」, 2007

국내 재배면적은 448 ha(1999년)에서 2,308 ha(2006년)으로 약 5.2배 증가하였다. 이 중 전남이 1,345 ha로 약 58%를 차지하며 다음으로는 경남, 제주, 광주 순으로 나타났으며 남부지역에서 생산되고 있다(Table 3).

Table 3. 지역별 차 재배현황

구 분	전 남	경 남	제 주	광 주	전 국
면 적 (ha)	1,345(58.3)	698.8(30.2)	197(8.5)	13(0.6)	2,308(100)
생산량 (M/T)	1,424(61.3)	355(15.2)	531(22.9)	5(0.2)	2,322(100)
농가수 (호)	1,719(52.4)	1,520(46.3)	9(0.3)	1(0.1)	3,281(100)

자료 : 농림 통계 , 무역 통계, 2006

차 생산의 주요 국가는 생산량별로 중국, 일본, 인도네시아, 베트남, 대만, 인도, 스리랑카로서 국가별 차의 생산량을 보면 2006년 76만 여 톤이 생산되고 있으며 해마다 약 4%의 증가를 나타내고 있다. 전 세계 생산량 중 중국에서 74%로 가장 많이 생산되고 있으며 그 외 인도네시아, 일본, 베트남 순으로 생산량이 증가하고 있다. 특히 베트남은 차생산량이 가장 뚜렷한 증가를 보이고 있으며 스리랑카 엮시 많은 생산량의 증가를 보이고 있다(Table 4).

Table 4. 국가별 녹차 생산량

	1999년	2000년	2001년	2002년	2003년	2004년	2005년	2006년
- 인도	8,274	8,271	8,616	8,191	8,300	8,500	8,500	8,500
신도	(+1.2)	(+0.0)	(+4.2)	(-4.9)	(+1.3)	(+2.4)	(+0.0)	(+0.0)
방글라데시	131	139	193	242	372	186	200	200
경르다네시	(-74.1)	(+6.1)	(+38.8)	(+25.4)	(+53.7)	(-50.0)	(+7.5)	(+0.0)
) 크上크	542	567	618	389	950	1209	57.2	1598
스리랑카	(+17.1)	(+4.6)	(+9.0)	(-37.1)	(+144.2)	(+27.3)	(-52.7)	(+179.4)
인도네시아	34,000	36,000	38,000	37,000	38,000	40,000	40,000	41,000
신도네시아	(+9.1)	(+0.0)	(+5.6)	(-2.6)	(+2.7)	(+5.3)	(+0.0)	(+2.5)
	422,252	443,164	480,211	496,986	498,057	513,154	546,124	569,907
중국	(+2.0)	(+5.0)	(+8.4)	(+3.5)	(+0.2)	(+3.0)	(+6.4)	(+4.4)
 일본	88,700	91,200	82,600	88,500	89,300	89,800	84,200	85,000
현근	(+4.6)	(+2.8)	(-9.4)	(+7.1)	(+0.9)	(+0.6)	(-6.2)	(+1.0)
대만	22,500	23,500	22,000	21,500	19,500	19,000	19,500	20,000
네인	(+12.5)	(+4.4)	(-6.4)	(-2.3)	(-9.3)	(-2.6)	(+2.6)	(+2.6)
베트남	28,100	28,000	29,500	32,000	29,000	32,000	33,000	35,000
메드급	(+5.6)	(-0.4)	(+5.4)	(+8.5)	(-9.4)	(+10.3)	(+3.1)	(+6.1)
그루지야	1,700	1,600	2,300	2,200	2,600	2,700	2,800	2,800
ユナハԳ	(-10.5)	(-5.9)	(+43.8)	(-4.3)	(+18.2)	(+3.8)	(+3.7)	(+0.0)
러시아	480	320	300	380	400	500	520	550
니시아	(-43.5)	(-33.3)	(-6.3)	(+ 26.7)	(5.3)	(+25.0)	(+4.0)	(+5.8)
الد	6,08,679	632,761	664,338	687,388	686,479	707,049	735,416	764,555
세계	(+3.2)	(+4.0)	(+5.0)	(+3.5)	(-0.1)	(+3.0)	(+4.0)	(+4.0)

단위 : 톤(전년대비 증감률:%)

자료 : International Tea Committee, 2006

국내 녹차 생산량은 생엽수량으로서 1995년 1,480 톤에서 2007년 24,104 톤으로 약 16.2배 증가했으며 10 a당 생산수량도 같은 기간 약 2배 증가한 것으로 나타났으며(Table 5) 국내에서 차재배에 농가수는 2006년 기준 3,280농가로 보고되었다. 생산량이 늘어남에 따라 차의 음용 인구도 증가하였으며 전 세계적으로 볼때 70% 이상이 홍차를 음용하는 것으로 나타내었다(Fig. 1).

Table 5. 국내 녹차 재배면적 및 생산량

년도	재배면적(ha)	생엽수량(t)	10 a당 수량(kg)
1995년	448	1,480	330
2002년	1,505	7,104	472
2005년	2,308	11,608	503
2007년	3,106	24,104	689

자료 : 농림 통계 , 무역 통계

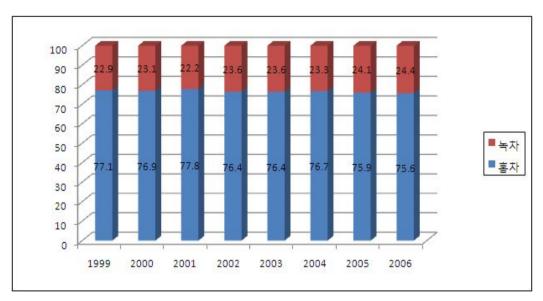


Fig. 1. 세계 차 음용 형태

자료: International Tea Committee, 2006

중국, 일본, 우리나라에서와 같이 동아시아지역에서는 주로 음용되며 인도 및 아랍권 등에서는 홍차의 소비가 많다. 세계 각국의 연간 1인당 차 소비현황을 살펴보면 아일랜드가 1위로 2.71 kg을 소비되고 있으며 영국 또한 2.28 kg으로 많은 량을 소비하고 있다. 특히 아랍권 리비아, 터키, 쿠웨이트, 이라크, 이란 등 중동지역에서 년간 2 kg이상 소비되어 많은 량을 소비하고 있으며 동아시아 지역에서는 일본의 녹차 소비량이 1.14 kg으로서 가장 많이 음용하고 있으나 세계적으로 볼 때 소비량은 15위에 그치고 있다. 중국 또한 1인당 년간 소비량이 0.36 kg이며 한국은 0.04 kg으로서 세계 차 음용으로는 적은량을 차지하고 있다(Table 6).

Table 6. 세계 각국의 연간 1인당 차 소비현황

소 비 국	1인당 소비량(kg/년)	순 위
아일 랜드	2.71	1
리 비 아	2.65	2
쿠웨 이트	2.29	3
영 국	2.28	4
카 타 르	2.23	5
이 라 크	2.20	6
터 어 키	2.17	7
이 란	1.43	8
홍 콩	1.36	9
일 본	1.14	15
중 국	0.36	30
한 국	0.04	

자료 : International Tea Committee, 「Annual Bulletin of Statistics」, 2006

2. 가공 및 수출입 현황

가공방법은 전통적 볶음식과 대규모 가공에 유리한 증제식으로 구분할 수 있지만 대부분의 영세 가공업체는 가내 수공업적 덖음 가공 형태를 취하고 있다. 덖음차는 자동 생산 시설에 의한 기계 제다법에 비해 제품의 균일화와 대량 생산에 의한 가격의 저렴화 차원에서는 경쟁력이 약하겠으나 섬세한 수작업으로 인해 마실 때 감칠맛과 단맛, 담백한 맛이 있어 단점을 보완하고 장점을 살려 우량한 제품을 생산함으로써 차의 고급화를 선도할 수 있다고 보고하고 있다. 녹차의 가공은 수확시기와 잎의 크기에 따라 우전, 곡우, 세작, 중작, 그리고 대작으로 구분할수 있다. 우전은 곡우(4월 20일)전의 잎으로 만든 차이고 곡우는 곡우 직후(4월 20일~4월말)의 잎으로 만든 차이다.

차의 음용형태는 식품 공전 상에서 차의 분류는 식품군중 다류로 분류되어 있으며 차로 만든 가공형태는 주로 침출차이며 다류는 2007년 10월 이전까지 녹차, 우롱차, 홍차로 명확히 분류되어 있었으며 가공 곡류차 및 기타 단일 침출차등에 일정분의 찻잎을 섞어 가공하는 형태로 판매하고 있었으나 2007년 식품공전이 개정되어 이들 단일 침출차의 종류들이 침출차의 유형으로 통합되었다(Table 7). 녹차는 다류 중 침출차, 액상차, 고형차를 말하며 수분함량이 4% 이내여야 한다. 차나무 잎의 어린 싹을 주원료로 하여 가공한 것으로서 물에 침출하여 그여액을 음용하는 기호성 식품을 말한다.

Table 7. 식품공전상의 분류

개 정 전	현 행	비고
10. 다류	16. 다류	
10-1 침출차		
(1) 단일침출차		
① 녹차		
② 우롱차		
③ 홍차	(1) 침출차	<유형 통합>
④ 가공곡류차		
⑤ 기타 단일침출차		
(2) 혼합침출차		
10-2 추출차		
(1) 고형추출차	(3) 고형차	
(2) 액상추출차	(2) 액상차	
10-3 분말차	(3) 고형차	
10-4 과실차		
(1) 분말과실차	(3) 고형차	
(2) 액상과실차	(2) 액상차	

자료 : 2007. 식품공전

녹차는 직접적인 소비뿐만 아니라 다양한 가공 상품들이 개발·보급되고 있으며 현재 음료를 비롯하여 의약품, 여성용 화장품, 첨가식품 그리고 담배에 이르기까지 꾸준히 확대되고 있는 추세이다.

녹차의 성분 중에 항암, 항산화효능, 뇌졸중, 심혈관 질환 등의 발생률을 낮추는 등 여러 생리활성 효과가 있다고 보고 되었으며(30-34), 이런 기능성 효과를 이용하여 녹차를 이용한 다양한 형태의 제품을 출시하고 있다(Table 8).

Table 8. 녹차를 이용한 제품 및 특징

차 종류	주 요 용 도	특 성		
	녹차국수,녹차우동	녹차의 색과 영양성분이 조화된 건강요리		
	녹차아이스크림	단맛이 적고 단백한 맛, 다이어트 효과		
	녹차빵, 케이크	녹차 맛이 조화된 건강식빵 단맛이 적음		
	녹차쿠키, 비스켓	녹차 풍미가 가미된 고급과자		
	녹차양갱, 푸딩	차와 어울리는 간식		
	녹차 초콜릿	단맛이 적고 충치예방에 효과		
1) H m	소주칵테일분말	숙취해소 및 알코올분해 촉진		
녹차분말	녹차사탕, 캔디	충치예방, 입 냄새 제거		
	녹차쨈	단맛이 적은 건강 쨈		
	녹차먹인 돼지, 소	지방이 적은 고기생산		
	녹차계란	계란 중 콜레스테롤을 20%이상 감소시킨 계란		
	녹차소금	녹차분말과 소금을 마쇄하여 혼합		
	녹차라떼	600 mesh 이상의 녹차분말과 설탕, 밀크혼합		
	녹차팩	녹차의 영양성분을 이용한 미용팩		
	화장수, 화장품	항 산화, 활성산소제거, 피부미용 효과		
	카테킨치약	충치 균 살균효과 및 냄새제거		
	의약품	항암 및 심장병 치료		
	미용식품	활성산소제거		
	건강식품	면역력 증감 및 성인병 예방효과		
카데킨	요구르트제품	충치세균에 대한 살균효과		
	유지산화방지제	식용유지 및 유지첨가 제품 산화방지		
	공기청정기	인플루엔자 바이러스 불활성화		
	에어필터	자동차, 에어컨의 필터에 첨가		
	카데킨 마스크	인플루엔자 및 화분 알레르기 예방		
	카데킨 비누	피부미용, 피부염증 제거		

	의료제품	아토피성 피부염 제거		
	화장지, 물티슈, 생리대	냄새제거 및 살균효과		
નો નો ગો	카데킨 메트	카데킨 첨가로 집안의 냄새제거		
카데킨	카티킨 코팅팬	냉장고, 식기건조기의 음식냄새 제거		
	염장어류 및 육류	산화방지, 선도유지		
	변취제거	노인 간병환자 변 냄새 제거		
	차 음료	저 칼로리 건강음료, 입 냄새 제거		
	녹차 껌	입 냄새 제거, 충치예방		
	차 소주, 와인	숙취해소 효과가 있는 기능성 술		
ええる	화장품	미용효과 피부보호 효과		
추출액	그린콘돔	콘돔의 고무냄새를 없앤 친환경적인 콘돔		
	보이차 농축액	숙취해소 음료		
	녹차입욕제	녹차의 피부미용 효과를 이용한 입욕제		
	녹차염색소재	침대커버, 매트, 이불, 녹차양말		
	녹차추출분말	항산화 및 다이어트 효과		
추출분말	우롱차 추출분말	다이어트 소재로 활용		
	인스턴트 차	인스턴트 녹차, 우롱차, 홍차		
	GABA 차	고혈압 저하효과가 있는 차		
	녹차조미료	차의 영양성분 섭취		
녹차잎	입욕제	피부미용, 채취제거		
기기표	탈취제	냉장고, 집안 냄새 제거		
	김치숙성억제	김치 장기 보존		
	스프용원료	라면 등의 스프 소재로 기름기 및 냄새제거		
종자유	녹차오일	식용유, 화장품, 올리브유의 성분 조성이 유		
		사		
찌꺼기	유기질비료	냄새를 없애주는 유기질 비료		
	동물사료	콜레스테롤 저하, 지방감소		

자료 : Food World, 2006

국내의 녹차 수입은 1995년부터 이루어지고 있었으나 시장 접근물량 이상의 물량에 대해 513.6%의 관세를 높이 부과하고 있어서 본격적인 수입은 이루어지지않고 있었다. 최근 국내 소비 붐에 힘입어 차 수입이 증가추세를 보이고 있는데 주요 수입국은 중국, 스리랑카, 미국, 인도네시아, 인도 순이다. 국내의 전체 차수입량은 2006년 888만 톤을 정점으로 2009년 446 톤으로 급격히 감소되고 있으며 주로 발효차 형태로 수입하고 있다(Table 9).

Table 9. 녹차의 국가별 차종별 수입량

단위: kg

국가별	녹차 (3kg이하)	기타 녹차	발효차 (3kg이하)	기타 발효차	합 계
미국	97	8	27,637	46	27,788
일본	878	352	649	424	2,303
중국	1,256	120,523	47,753	80,141	249,673
대만	61	0	3,580	2,308	5,949
싱가폴	0	0	18,825	0	18,825
영국	0	0	8,997	99	9,096
인도	0	0	11,032	181	11,213
스리랑카	3	0	6,278	121,200	127,481
인도네시아	0	0	6,292	11,000	17,292
기타	223	1,019	10,576	286	12,104
전체	2,518	121,902	141,619	215,685	481,724

자료:「품목별수출입통계」관세청, 2006

주요 수입국으로는 절반이상을 중국으로부터 수입하고 있으며 그밖에 스리랑카 와 인도네시아 등에서 수입하고 있다.

생산량의 증가와 더불어 국내에서 가공되어 수출하고 있으며 2006년에 1,540 여 톤으로 가장 많은 량을 나타냈고 2009년에는 1,202 톤으로 줄어들었다. 수출형 태로는 주로 70% 이상이 녹차 형태로 가공되어 수출하였으며 주요 수출국으로서는 미국과 일본이며 미국은 발효 상태인 홍차로 일본은 주로 녹차로 수출되고 있으며 주로 티백 형태로 이루어지고 있다. 국내 판매용 포장에 수입국의 식품표시기준을 표기한 스티커를 부착하여 수출되는 실정이다(Table 10).

Table 10. 국내 차의 수출입현황

단위 : kg

		구 분	2006	2007	2008	2009
 수	녹차	발효 않은 것(3kg이하)	481,335	367,806	224,000	625,651
		발효 않은 것(기타)	285,637	67,798	88,714	151,057
출	ক ভা	발효 한 것(3kg이하)	239,867	109,323	44,547	228,574
	홍차	발효 한 것(기타)	534,042	268,980	279,569	198,723
수입	녹차	발효 않은 것(3kg이하)	2,730	3,783	3,828	6,747
		발효 않은 것(기타)	170,868	45,335	25,975	8,473
	홍차	발효 한 것(3kg이하)	454,834	395,093	208,264	225,653
		발효 한 것(기타)	262,410	292,117	212,188	207,029

자료 : 농림 통계 , 무역 통계

제 3 장 실험재료 및 방법

제 1 절 실험재료 및 방법

1. 재료

본 실험에 사용한 차나무의 생엽과 덖음녹차는 전라남도 보성군에서 재배한 녹차를 보성군 현지에서 2010년 5월에 직접 구입하였다. 생엽은 5월에 채다한 잎을 사용하였고 덖음녹차는 4월에 제다한 우전 녹차이며 이들을 휘발성 향기성분 실험용으로 사용하였다.

2. 시약

본 연구에 사용한 모든 시약은 미국 Sigma사에서 특급시약을 구입하였으며, 추출에 사용한 diethyl ether, n-pentane 등의 유기용매는 Fisher Scientific(U.S.A)에서 구입하여 wire spiral packed double distilling장치(Normschliff Geratebau, Germany)로 재증류한 것을 사용하였다. 또한 물은 순수재증류장치(Millipore Milford, USA)에서 얻은 Milli Q water를 사용하였다. 유기용매의 탈수에 사용된 무수 Na₂SO₄는 650°C 회화로에서 충분히 태운 뒤 desicator에서 방냉한 후 사용하였다.

3. 분석기기

- 가. 유기용매증류장치 : Wire spiral packed double distilling apparatus (Normschliff Geraetebau, Germany)
- 나. Blender: Multi mixer (Braun MR 550 CA, Braun, Spain)
- 다. pH meter: pH/ION meter (Pinnacle 530P, Nova Analytics Corporation,

- woburn, USA)
- 라. 연속증류추출장치(Simultaneous steam distillation and extraction, SDE): Likens & Nickerson type simultaneous steam distillation & extraction (Normschliff, Wertheim, Germany)
- 마. 농축 column : Vigreux column (250 ml Normschliff, Wertheim, Germany)
- 바. Gas chromatograph/mass spectrometer : HP 6890 gas chromatograph/ HP 5973 Mass selective detector (Agilent technologies Inc., USA)
- 마. Capillary column : DB-Wax (60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μ m film thickness, J&W, USA)

제 2 절 실험방법

1. 수분분석

수분분석은 A.O.A.C(Assocoation of Official Analytical Chemists) 방법(35)에 준하여 수분을 105°C 상압가열건조법에 의하여 수행하였다. 건조감량법은 dry oven에서 공접시 2~3시간 건조 시켰으며 desicator에서 20~30분 방냉 후 무게를 3번 측정하여 항량하였으며 0.03까지 허용하였다. 시료 10 g과 공접시 무게를 잰 후 dry oven에서 2~3시간, desicator에 20~30분 방냉 후 무게 측정하였다. dry oven의 온도는 105°C 이상에서 실시하였다.

2. 휘발성 향기성분의 추출

차의 생엽과 덖음녹차를 시료로 하여 추출방법에 따른 휘발성 향기성분의 추출 조건 실험에서 선택된 연속수증기 증류추출(simultaneous steam distillation and extraction, SDE, Normschliff, Germany) 장치를 이용하여 추출하였다. 분석 시료 생엽 150 g, 덖음녹차 30 g과 Milli Q water 500 mL를 혼합하여 Waring blender 로 3분간 분쇄한 후 1 N NaOH 용액과 1 M phosphate buffer(pH 7.0)를 첨가하 여 pH 7.0으로 조정하고 이를 휘발성 향기성분의 추출용 시료로 사용하였다.

휘발성 향기성분의 추출은 Schultz 등(36)의 방법에 따라 개량된 SDE장치(Fig. 2)에서 추출용 시료에 spiral로 충전된 double distilling apparatus로 재증류한 n-pentane: diethyl ether 혼합용매(1:1, v/v) 100 mL를 사용하여 상압 하에서 3시간 동안 추출하였다. 정량분석을 위해 n-butylbenzene을 추출용 시료에 첨가하였다. 향기성분의 유기용매 분획구에 무수 Na₂SO₄를 가하여 수분을 제거한 후, Vigreux column과 질소가스를 이용하여 약 0.5 mL까지 농축하여 GC/MS의 분석시료로 사용하였다(Fig. 3).

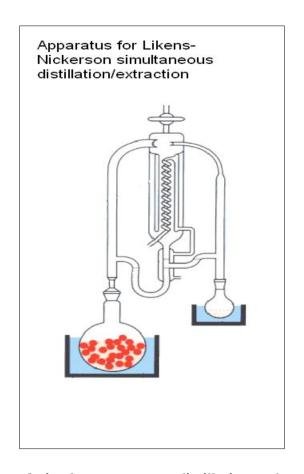


Fig. 2. Diagram of simultaneous steam distillation and extraction (SDE) apparatus according to Likens and Nickerson.

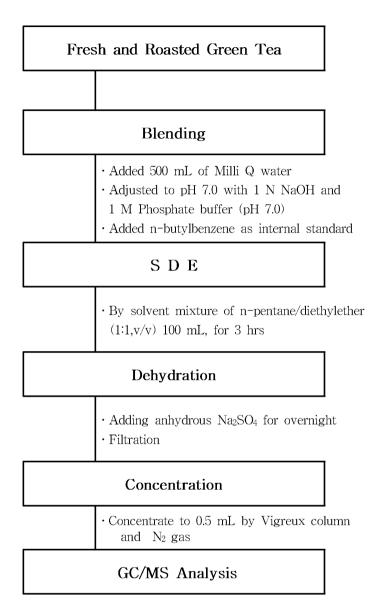


Fig. 3. Scheme for analysis of volatile flavor components in fresh leaves and roasted green tea.

3. 휘발성 향기성분의 분석

가. 머무름 지수(retention index)의 수립

머무름 지표의 합리적인 표시법으로써 Kovats(37)가 제안한 머무름 지수 (retention index or Kovats index, RI)는 직쇄 알칸을 기준으로 하여 머무름 시간을 등간격으로 표시한 것이다.

머무름 지수는 chromatogram으로부터 용질을 확인하기 위하여 사용된 parameter로서 어떤 한 용질의 머무름 지수는 혼합물의 chromatogram 위에서 그용질의 머무름 시간의 앞과 뒤에 나타나는 두 개의 직쇄 알칸의 머무름 시간으로 부터 구할 수 있다.

$$RI_{i} = \ 100 \ Z + \ 100 \ \{ \ \frac{Log \ V_{R(i)} - Log \ V_{R(Z)}}{Log \ V_{R(Z+1)} - Log \ V_{R(Z)}} \ \}$$

·RIi: 화합물 i의 retention index

 \cdot $V_{R(i)},~V_{R(Z)},~V_{R(Z+1)}$: 화합물 i,~ 탄소수가 각각 Z,~Z+1인 직쇄 알칸의 각 공간보정 시간 $(V_{R(Z)} \leq V_{R(Z+1)})$

직쇄 alkane의 머무름 지수는 column 충진제, 분리온도 및 다른 chromatography 조건과 무관하게 그 화합물에 들어 있는 탄소 수의 100배와 같은 값을 갖는다. 따라서 n-alkane은 어느 분석 column에서도 항상 CH₄(RI=100), C₂H₆ (RI=200) ··· C_nH_{2n+2}(RI=100n)이라는 표준지표를 나타낸다.

머무름 지표를 구하기 위하여 탄소수 10개부터 25개까지의 n-Alkane 표준물질을 구입하여 재증류된 10 mL의 n-hexane에 희석하여 조제하였다. 조제된 stock 혼합액의 n-alkane 표준물질를 희석하여 분석용 혼합액으로 조제하였으며 1 μ L를 취하여 휘발성 향기성분의 GC/MS 분석조건과 동일한 조건에서 분석하였다.

나. 휘발성 향기성분의 분석

휘발성 향기성분의 질량분석을 위해 HP 5973 Mass selective detector(Agilent technologies Inc., USA)가 연결된 HP 6890 Series gas chromatograph를 사용하였으며, 시료의 이온화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, injector와 ion source 의 온도는 각각 250℃, 230℃이며, 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 40~350으로 설정하였다. Column은 DB-Wax(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, USA)를 사용하였고, 온도 프로그램은 40℃에서 3분간 유지한 다음 2℃/min의 속도로 120℃까지 상승시켜 5분간 유지하고 동일한 속도로 180℃까지 상승시켜 5분간 유지하고 동일한 속도로 180℃까지 상승시켜 5분간 유지하고 당일한 속도로 180℃까지 상승시켜 5분간 유지하 수십킨후 10분간 유지한 다음 5℃/min의 속도로 230℃까지 상승시킨후 10분간 유지한 도록 설정하였다. Carrier gas는 helium을 사용하여 유속이 1.0 ml/min가 되게 하였으며, 시료는 1 μL를 split ratio 10:1으로 주입하였다(Table 11).

Table 11. GC/MS conditions for identification of volatile compounds

GC/MS	HP 6890GC/5973MS
Column	DB-WAX (60 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μ m film thickness, J&W)
Carrier gas	Helium(1.0 mL/min)
Temp. program	$40\mathrm{C}(3\mathrm{min}) - 2\mathrm{C/min} - 120\mathrm{C} - 2\mathrm{C/min} - 180\mathrm{C} - 4\mathrm{C/min} \\ -200\mathrm{C}(10\mathrm{min}) - 5\mathrm{C/min} - 230\mathrm{C}(10\mathrm{min})$
Injector	250°C
Ion source temp.	230℃
Interface temp.	280℃
Ionization	Electron impact ionization(EI)
Ionization voltage	70 eV
Mass range (m/z)	$40 \sim 350$
Injection volume	1 μL

다. 휘발성 향기성분의 확인 및 정량

GC/MS에 의해 total ionization chromatogram (TIC)에 분리된 각 peak의 성분 분석은 mass spectrum library (WILEY 275&7N, NBS 75K)와 mass spectral data book의 spectrum(38,39)과의 일치 및 GC-MS 분석에 의한 retention index 와 문헌상의 retention index(40,41)와의 일치, 그리고 실험실에 축적된 표준물질 의 분석 data를 비교하여 확인하였다.

정량을 위하여 향기성분 추출 시 내부표준물질로 첨가된 n-butylbenzene과 동정된 향기성분의 peak area를 이용하여 건 시료 1 kg에 함유된 휘발성 향기성분을 상대적으로 정량하였으며, 정량을 위해 사용한 내부표준물질과 동정된 각 화합물의 검출기 내에서의 response factor 등은 고려하지 않았다.

Component Content (mg/kg) =
$$\frac{C \times 1000}{A \times B}$$

· A : 각 시료에서 internal standard의 peak area

· B : 시료의 양(g)

·C : 각 시료에서 각 성분의 peak area

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 수분분석

본 실험에서 사용된 성분의 함량은 Table 12와 같다. 시료 10 g을 취하여 균질화한 생엽과 일반 생엽에서는 78.54 ± 1.17%의 함량을 보였으며 덖음녹차에서는 2.08 ± 0.39%의 수분함량을 보였다. 본 수분함량 분석결과는 생엽과 덖음녹차향기성분의 정량적 비교시 적용하였다.

Table 12. 생엽과 덖음녹차의 수분함량

구	분	시료 무게	건조 후 무게	수분함량(%)
	1	10.008	2.235	
생 엽	2	10.013 2.194		78.54 ± 1.17
	3	10.018	2.016	
	1	10.003	9.834	
덖음녹차	2	10.011	9.764	2.08 ± 0.39
	3	10.005	9.794	

제 2 절 휘발성 향기성분 분석

1. 휘발성 향기성분 분석을 위한 조건 수립

SDE방법으로 추출, 농축된 정유를 gas chromatography(GC)와 gas chromatograph/mass spectrometry(GC/MS)를 사용하여 분석하였다.

분석에 사용한 GC/MS는 HP 5973 Mass selective detector(Agilent technologies Inc., USA)가 연결된 HP 6890 Series gas chromatograph를 사용하

였으며, column은 DB-WAX(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μ m film thickness, J&W, USA)를 사용하였고, 온도 프로그램은 40° C에서 3분간 유지한 다음 2° C/min의 속도로 120° C까지 상승시켜 5분간 유지하고 동일한 속도로 180° C까지 상승시켜 5분간 유지하였으며, 다시 4° C/min의 속도로 200° C까지 상승시킨 후 10분간 유지하였다. 다음 5° C/min의 속도로 230° C까지 상승시킨 후 10분간 유지하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250° C, 300° C이며, carrier gas는 helium을 사용하였고 유속은 1.0° mL/min으로 하였으며 시료는 1° μ L를 split ratio 1:10로 주입하였다. 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70° eV로 하였고, ion source 온도는 230° C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 40° 350으로 설정하였다.

2. n-Alkane의 머무름 지수

머무름 지수의 수립을 위하여 n-alkane 표준물질을 GC/MS로 분석하여 머무름 시간을 구하였다. n-Alkane 표준물질 mixture(C₁₀-C₂₅)를 DB-WAX capillary column을 이용하여 분석한 total ion chromatogram을 Fig.4에 나타내었고 각각의 탄소수에 해당되는 retention time을 retention index(RI) 수립을 위한 basic program에 입력하여 분리된 각 peak의 RI를 구하였다(Table 13).

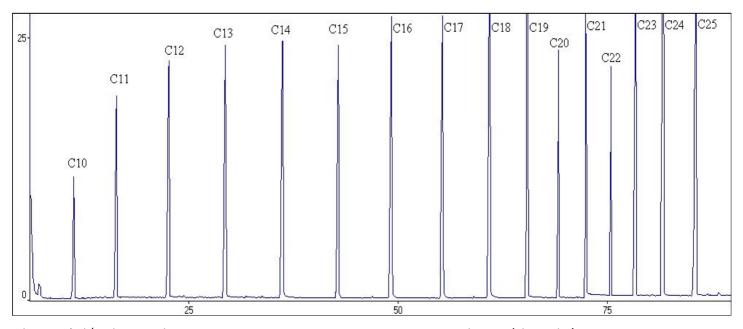


Fig. 4. GC/MS total ion chromatogram of n-alkane standard mixture(C_{10} - C_{25}).

Table 13. Retention time of n-alkanes($C_{10}^ C_{25}$) for GC/MS retention index

n-Alkane	Name	Retention time
$C_{10}H_{22}$	n-Decane	11.410
$C_{11}H_{24}$	n-Undecane	16.334
$C_{12}H_{26}$	n-Dodecane	22.320
$C_{13}H_{28}$	n-Tridecane	28.745
$C_{14}H_{30}$	n-Tetradecane	35.193
$C_{15}H_{32}$	n-Pentadecane	41.431
$C_{16}H_{34}$	n-Hexadecane	48.142
$C_{17}H_{36}$	n-Heptadecane	55.415
$C_{18}H_{38}$	n-Octadecane	61.911
$C_{19}H_{40}$	n-Nonadecane	67.783
$C_{20}H_{42}$	n-Eicosane	73.183
$C_{21}H_{44}$	n-Heneicosane	78.345
$C_{22}H_{46}$	n-Docosane	83.735
$C_{23}H_{48}$	n-Tricosane	88.568
$C_{24}H_{50}$	n-Tetracosane	93.475
C ₂₅ H ₅₂	n-Pentacosane	99.266

제 3 절 생엽의 휘발성 향기성분

1. 생엽의 휘발성 향기성분

차나무의 생엽으로부터 SDE방법으로 휘발성 향기성분을 추출하여 GC/MS로 분석한 total ion chromatogram은 Fig. 5에 나타내었고, 동정된 향기성분 조성의 상대적 비율은 Table 14에 나타내었다.

차의 생엽에서 동정된 휘발성 향기성분 중 phytol 함량이 29.19 mg/kg으로 분석되었으며 이는 전체 향기성분의 36.9 %로 대부분을 차지하였다. 이 성분은 주로 식물에 존재하는 chlorophyll 구조의 말단기에서 분리된 성분으로 isoprene Counit(CH₂=C(CH₃)-CH=CH₂)를 가지는 acyclic terpenoid인 diterpene로 향기특성은 floral로 분류되나, aroma threshold가 높아 녹차의 전체 향기에 대하여 크게 기여할 수 없고 *Staphylococcus aureus*에 대한 항균활성을 나타낸다(42,43). Phytol이 생엽에서 많은 함량으로 확인된 이유는 향기성분을 추출하기 위한 시료전처리 과정 중에 chlorophyll의 가수분해로 다량 생성된 것으로 판단된다. 또한 차의 생엽에서 향기성분으로는 (E)-2-hexenal(14.4 mg/kg)과 linalool(6.33 mg/kg)이었으며, 구성 비율은 각각 18.2% 및 8.00%로 전체의 25% 이상을 차지하는 것으로 나타났다.

특히 차나무의 생엽에서 다량 동정된 탄소수 6개의 화합물(C₆)은 신선한 풀향 (green note)으로 정의되는데 이들 C₆-compound들은 차엽의 엽록체의 이중막 (Thyllakoid membrane)에 존재하는 1,4 diene system을 가진 linoleic acid(C_{18:2}) 나 linoleneic acid(C_{18:3}) 등 불포화 지방산에 lipoxygenase나 hydroperoxy lyase 또는 isomerase등이 작용하여 생성되는 성분이다(Fig. 6). Linolenic acid는 이 효소에 의하여 (Z)-3-hexenal을 형성하고 부분적으로 alcohol oxidoreductase (alcohol dehydrogenase)에 의하여 (Z)-3-hexenol을 형성하며 isomerase에 의해 (E)-2-hexenal을 형성하며, 이와같은 방식으로 linoleic acid로 부터는 이중결합이 없는 위에서 열거한 C₆ 화합물이 생성된다(44,45).

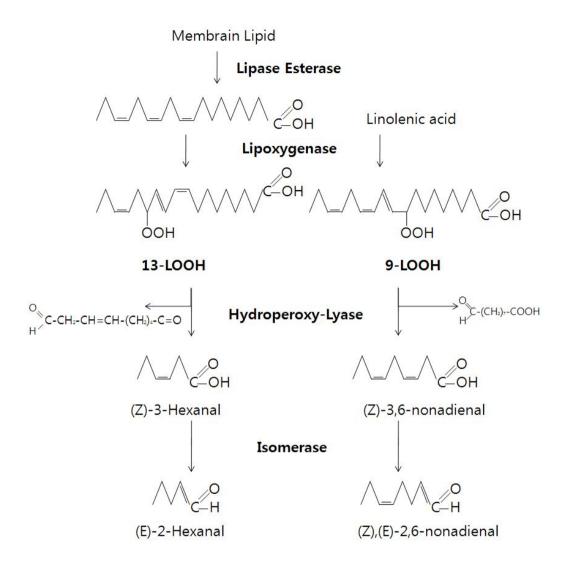


Fig. 6. Biosynthesis pathway of C₆ and C₉ components (green note) by lipoxygenase.

13-LOOH(13-L-Hydeoperoxy-cis-9,trans-9,15-octadecatrienoic acid)

9-LOOH(9-D-Hydroperoxy-cis-12,15,trans-10-octadecatrienoic acid)

차나무의 생엽에서 동정된 (Z)-3-hexenol, hexanal, (E)-2-hexenol, (Z)-3-hexenal, hexanol 등 C_6 -aldehyde류가 5종, C_6 -alchol류가 4종이 확인되었으며 이들의 함량은 19.1 mg/kg으로써 전체 휘발성 향기성분 함량의 23.3% 에 달한다. C_6 -alcohol류와 C_6 -aldehyde류 녹차의 휘발성 향기성분은 신선한 풀향 (green note, grassy, greenish)을 나타내며 이들 성분이 차나무 생엽의 주요 향기 인상을 나타나는 것으로 생각된다.

차나무의 생엽에서 확인된 (E)-2-hexenal, hexanal, (Z)-3-hexenol 등과 같은 차는 채엽 시기에 따라 향기특성이 달라지는 것으로 알려져 있는데, 생엽의 주요 휘발성 향기성분인 (E)-2-hexenal은 4월 중순에 생성되기 시작하여 7월 동안 최대량으로 도달하고 가을이 되면서 점차 감소하여 겨울에는 거의 없어지는 것으로 보고되어 있다(46). 또한, terpene류와 terpenoid glycoside류의 가수분해 반응으로 생성되는 terpene류는 linalool과 같이 mevalonate의 생합성경로에 의해 배당체가 분리되어 생성되어 진다(Fig. 7). 생엽의 휘발성 향기성분에서 분석된 terpene 화합물은 linalool, α -terpineol, geraniol, nerol등 monoterpene계 alcohol 류 8종과 (E)-citral 과 같은 monoterpene계 aldehyde류가 1종 확인되었으며 이중 linalool이 전체 휘발성 향기성분 함량의 8.0%에 달한다. (E,E)- α -farnesene이나 δ -cadinene 등 C_{15} 의 sesquiterpene이 각각 0.38%, 0.11% 확인되었고 (E)-nerolidol, α -eudesmol, β -eudesmol등과 같은 sesquiterpene alcohol류도 상당량 동정되었다. 이러한 terpene 성분들은 상큼한 꽃향기, 달콤한 과일향기를 부여한다(44,45).

생엽의 주요 휘발성 향기성분인 linalool, geraniol은 배당체 형태로 차엽에 존재하여 효소작용에 의해 발현되는 향기성분으로 1981년 Takeo 등이 차 생엽에 β -glucosidase를 작용시켜 생성되는 것을 관찰하여 보고되었으며(42,43), benzyl alcohol, 2-phenyl ethanol 및 methyl salicylate 등의 방향족 alcohol류 향기전구체도 배당체 형태로 존재하는 것으로 확인되었다. 또한 각종 식물체에 폭넓게 존재하는 휘발성 성분이면서 차에 꽃향을 부여하는 중요한 향기성분으로 4종의 linalool oxide류가 있는데 본 연구에 사용된 차 생엽에서도 4종 모두가 확인되었으며 furan-form의 (E)/(Z)-linalool oxide가 pyran-form 보다 약 10배 많은 것으로 확인되었다.

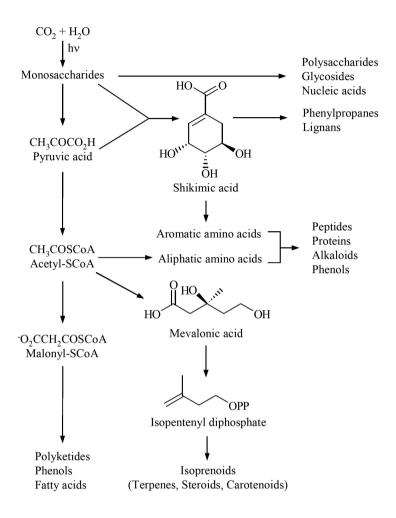


Fig. 7. An overview of primary metabolites and their links to secondary metabolites.

생엽에서 isoprenoid 류인 C_{13} 화합물인 β -ionone 성분이 미량 동정되었으며 이 화합물은 carotinoid중 β -carotene의 효소적 분해산물이며 향기성분중 전형적인 floral note를 가지며 단일성분으로 존재시 제비꽃향기를 나타낸다.

본 실험에서 사용된 녹차 생엽에서 확인된 휘발성 향기성분은 83종이 확인 되었으며 이들 휘발성 유기화합물의 총량은 79.12 mg/kg(dry weight)이었다.

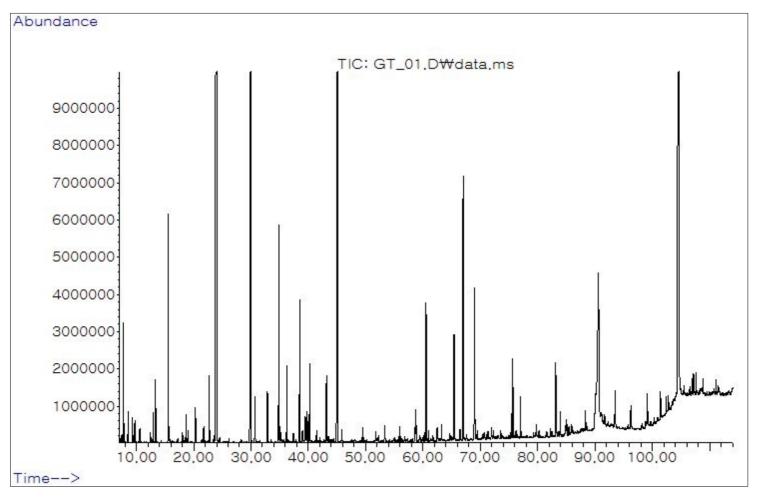


Fig. 5. GC/MS total ion chromatogram of volatile components in fresh leaves of *Thea sinensis* L.

Table 14. Volatile components identified in fresh leaves of Thea sinensis L.

No.	$RI^{1)}$	Compound Name	$\mathbf{MF}^{2)}$	MW ³⁾	mg/kg	%Total	ID ⁴⁾
1	882	2-Methyltetrahydrofuran	C ₅ H ₁₀ O	86	0.027	0.03	RI, MS
2	884	Butanal	C ₄ H ₈ O	72	0.048	0.06	RI, MS
3	893	Ethyl acetate	$C_4H_8O_2$	88	0.824	1.04	RI, MS
4	897	1,1-Diethoxy ethane	$C_6H_{14}O_2$	118	0.066	0.08	RI, MS
5	904	2-Butanone	C_4H_8O	72	0.009	0.01	RI, MS
6	916	2-Methylbutanal	C ₅ H ₁₀ O	86	0.057	0.07	RI, MS
7	920	3-Methylbutanal	$C_5H_{10}O$	86	0.225	0.28	RI, MS
8	943	Ethanol	C_2H_6O	46	0.192	0.24	RI, MS
9	956	2-Ethylfuran	C_6H_8O	96	0.155	0.20	RI, MS
10	980	2,3-Butanedione	$C_4H_6O_2$	86	0.098	0.12	RI, MS
11	982	Pentanal	$C_5H_{10}O$	86	0.110	0.14	RI, MS
12	1025	1-Penten-3-one	C_5H_8O	84	0.104	0.13	RI, MS
13	1035	2-Butanol	$C_4H_{10}O$	74	0.244	0.31	RI, MS
14	1063	2,3-Pentadione	$C_5H_8O_2$	100	0.016	0.02	RI, MS
15	1087	Hexanal	$C_6H_{12}O$	100	1.905	2.41	RI, MS
16	1117	3-Pentanol	$C_5H_{12}O$	88	0.031	0.04	RI, MS
17	1135	(E)-2-Pentenal	C_5H_8O	84	0.036	0.05	RI, MS
18	1139	4-Methyl-3-Penten-2-one	$C_6H_{10}O$	98	0.043	0.05	RI, MS
19	1144	(Z)-3-Hexenal	$C_6H_{10}O$	98	0.228	0.29	RI, MS
20	1149	2-Methyl-2-pentenal	$C_6H_{10}O$	98	0.096	0.12	RI, MS
21	1170	1-Penten-3-ol	C ₅ H ₁₀ O	86	0.283	0.36	RI, MS
22	1186	1-Ethyl-1H-pyrrole	C_6H_9N	95	0.021	0.03	RI, MS
23	1188	2-Heptanone	C7H14O	114	0.006	0.01	RI, MS
24	1190	Heptanal	C7H14O	114	0.123	0.16	RI, MS
25	1193	Pyridine	C ₅ H ₅ N	79	0.143	0.18	RI, MS

 $^{^{1)}\!}Retention$ index, $^{2)}\!Molecular$ formula, $^{3)}\!Molecular$ weight, $^{4)}\!Identification.$

Table 14. Continued

No.	RI ¹⁾	Compound Name	MF ²⁾	MW ³⁾	mg/kg	%Total	ID ⁴⁾
26	1228	(E)-2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	98	14.370	18.16	RI, MS
27	1238	2-Pentyl furan	$C_9H_{14}O$	138	0.038	0.05	RI, MS
28	1263	Pentanol	$C_5H_{12}O$	88	0.032	0.04	RI, MS
29	1294	Octanal	$C_8H_{16}O$	128	0.029	0.04	RI, MS
$IS^{5)}$	1319	Butylbenzene	$C_{10}H_{14}$	134	_	-	_
30	1324	(E)-2-Penten-1-ol	$C_5H_{10}O$	86	0.021	0.03	RI, MS
31	1333	(Z)-2-Penten-1-ol	$C_5H_{10}O$	86	0.419	0.53	RI, MS
32	1346	6-Methyl-5-hepten-2-one	$C_8H_{14}O$	126	0.014	0.02	RI, MS
33	1366	Hexanol	$C_6H_{14}O$	102	0.408	0.52	RI, MS
34	1376	(E)-3-Hexen-1-ol	$C_6H_{12}O$	100	0.022	0.03	RI, MS
35	1395	(Z)-3-Hexen-1-ol	$C_6H_{12}O$	100	1.903	2.40	RI, MS
36	1399	Nonanal	$C_9H_{18}O$	142	0.166	0.21	RI, MS
37	1404	(E,Z)-2,4-Hexadienal	C_6H_8O	96	0.024	0.03	RI, MS
38	1409	(E,E)-2,4-Hexadienal	C_6H_8O	96	0.025	0.03	RI, MS
39	1418	(E)-2-Hexen-1-ol	$C_6H_{12}O$	100	0.624	0.79	RI, MS
40	1455	(Z)-Linalool oxide	$C_{10}H_{18}O_2$	170	1.186	1.50	RI, MS
41	1469	Heptanol	$C_7H_{16}O$	116	0.040	0.05	RI, MS
42	1471	Furfural	$C_5H_4O_2$	96	0.235	0.30	RI, MS
43	1476	6-Methyl-5-hepten-2-ol	$C_8H_{16}O$	128	0.231	0.29	RI, MS
44	1483	(E)-Linalool oxide	$C_{10}H_{18}O_2$	170	0.886	1.12	RI, MS
45	1500	2-Ethyl hexanol	$C_8H_{18}O$	130	0.102	0.13	RI, MS
46	1509	Theaspirane A	$C_{13}H_{22}O$	194	0.035	0.04	RI, MS
47	1527	Benzaldehyde	C_7H_6O	106	0.621	0.78	RI, MS
48	1546	Theaspirane B	$C_{13}H_{22}O$	194	0.052	0.07	RI, MS
49	1556	Linalool	$C_{10}H_{18}O$	154	6.331	8.00	RI, MS
50	1567	Octanol	C ₈ H ₁₈ O	130	0.143	0.18	RI, MS

 $^{^{1)}\!}Retention\ index,\ ^{2)}\!Molecular\ formula,\ ^{3)}\!Molecular\ weight,\ ^{4)}\!Identification,\ ^{5)}\!Internal\ standard.$

Table 14. Continued

No.	$RI^{1)}$	Compound Name	MF ²⁾	MW ³⁾	mg/kg	%Total	ID ⁴⁾
51	1617	1-Ethyl-1H-pyrrole-2-carbaldehyde	C7H9NO	123	0.048	0.06	RI, MS
52	1620	Ho-trienol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.139	0.18	RI, MS
53	1652	(E)-2-Decenal	$C_{10}H_{18}O$	154	0.096	0.12	RI, MS
54	1658	Acetophenone	C ₈ H ₈ O	120	0.072	0.09	RI, MS
55	1673	Furfuryl alcohol	$C_5H_6O_2$	98	0.201	0.25	RI, MS
56	1708	a-Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.150	0.19	RI, MS
57	1740	(E)-Citral	$C_{10}H_{16}O$	152	0.023	0.03	RI, MS
58	1751	(E)-Linalcol oxide pyranoside	$C_{10}H_{18}O_2$	170	0.128	0.16	RI, MS
59	1753	(E,E) - α -Farnesene	$C_{15}H_{24}$	204	0.302	0.38	RI, MS
60	1763	δ-Cadinene	$C_{15}H_{24}$	204	0.085	0.11	RI, MS
61	1775	(Z)-Linalool oxide pyranoside	$C_{10}H_{18}O_2$	170	0.086	0.11	RI, MS
62	1780	Methyl salicylate	$C_8H_8O_3$	152	1.384	1.75	RI, MS
63	1812	Nerol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.126	0.16	RI, MS
64	1816	(E,E)-2,4-Decadienal	$C_{10}H_{16}O$	152	0.024	0.03	RI, MS
65	1824	Isogeraniol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.145	0.18	RI, MS
66	1861	Geraniol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.983	1.24	RI, MS
67	1887	Benzyl alcohol	C7H8O	108	2.525	3.19	RI, MS
68	1923	eta-Phenyl ethyl alcohol	$C_8H_{10}O$	122	1.446	1.83	RI, MS
69	1932	Benzyl cyanide	C_8H_7N	117	0.092	0.12	RI, MS
70	1948	β -Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	192	0.052	0.07	RI, MS
71	1962	3,7-dimethyl-1,5-octadien-3,7-diol	$C_{10}H_{18}O_2$	170	0.044	0.06	RI, MS
72	1983	Neophytadiene	$C_{20}H_{38}$	278	0.076	0.10	RI, MS
73	2049	(E)-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.648	0.82	RI, MS
74	2127	Hexahydrofarnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.133	0.17	RI, MS
75	2205	2-Methoxy-4-vinylphenol	C9H10O2	150	0.302	0.38	RI, MS

 $^{^{1)}\!}Retention$ index, $^{2)}\!Molecular$ formula, $^{3)}\!Molecular$ weight, $^{4)}\!Identification.$

Table 14. Continued

No.	$RI^{1)}$	Compound Name	$\mathbf{MF}^{2)}$	MW ³⁾	mg/kg	%Total	$ID^{4)}$
76	2226	Methyl hexadecanoate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.162	0.20	RI, MS
77	2236	α-Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.106	0.13	RI, MS
78	2245	β-Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.128	0.16	RI, MS
79	2295	Isophytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296	0.178	0.22	RI, MS
80	2342	Decanoic acid	$C_{10}H_{20}O_2$	172	6.188	7.82	RI, MS
81	2401	4-Vinylphenol	C_8H_8O	120	0.470	0.59	RI, MS
82	2449	1H-Indole	C ₈ H ₇ N	117	0.344	0.43	RI, MS
83	2628	Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296	29.187	36.89	RI, MS
		Total	·		79.12	100	

 $^{^{1)}\!}Retention$ index, $^{2)}\!Molecular$ formula, $^{3)}\!Molecular$ weight, $^{4)}\!Identification.$

2. 생엽의 휘발성 향기성분의 관능기별 분류

차나무의 생엽으로부터 SDE방법으로 휘발성 향기성분을 추출하여 GC/MS로 분석하여 확인된 향기성분의 관능기별 비율은 Table 15에 나타내었다.

차나무의 생엽에서 분리 동정된 성분은 총 83종이었으며, alcohol류가 36종으로 전체 휘발성 향기성분의 63.3%를 차지하였고, aldehyde류는 19종이 분석되어 전체함량의 23.3%으로 이들 두 그룹이 대부분을 차지하였다. 또한 ketone류가 10종으로 0.69%, 함질소화합물이 5종으로 0.82%, ester류와 hydrocarbon류가 각각 3종으로 2.99%와 0.58%이 동정되었고, acid류 1종 및 기타 6종의 순으로 확인되었다.

Alcohol류는 leaf alcohol로 특정지어지는 C₆ 화합물이 대부분이며 monoterpene alcohol류가 상당량 검출되었으며 이들 성분이 녹차의 향기특성에 주된 영향을 미친다. aldehyde류의 대부분 성분은 (E)-hexnal로서 이 또한 lipoxygenase 생합성 경로에서 생성되는 leaf aldehyde로 특정지어지며 이들 C₆ 화합물들은 풀내음 (green note, grassy)의 인상을 주며 거의 모든 식물성 잎의 주된 향기성분중의하나이다. 확인된 acid류는 decanoic acid로서 7.82%의 함량을 보였으나 acid 화합물의 높은 thrashold value로 생엽의 휘발성 향기성분에는 큰 영향을 미치지않을 것으로 생각된다. Ester류는 ethyl acetate와 방향족 ester인 methyl salicylate가 각각 전체 향기성분 함량의 1.04%와 1.75%로 분석되었다.

Table 15. Relative content of functional groups in identified volatile components from fresh leaves of *Thea sinensis* L.

Functional group	No.	mg/kg	%Total
Acids	1	6.188	7.82
Alcohols	36	50.09	63.3
Aldehydes	19	18.44	23.3
Esters	3	2.369	2.99
Hydrocarbons	3	0.462	0.58
Ketone	10	0.546	0.69
N-Containing compounds	5	0.647	0.82
Miscellaneous	6	0.373	0.47
Total	83	79.12	100

3. 생엽의 주요 휘발성 향기성분의 향기특성

생엽의 휘발성 향기성분의 분석에서 확인된 주요 향기성분의 구조, 향기특성과 이들 성분이 동정되는 주된 천연재료를 Table 16에 제시하였다.

Table 16. Aromatic characterization of identified major volatile components from fresh leaves of *Thea sinensis* L.

Compound Name	$MF^{1)}$	Chemical structure	Fragrance	Natural accurence
Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	<u></u>	frechly cut grass and unripe fruits, freen odor	Apple, Plum, Butter, Cheese, Honey, Rum, Arak, many fruits complex
(Z)-3-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O		Powerful, deep-green, leafy odor reminiscent of Strawberry-leaf and wine-leaf, freshly crushed	Apple, Plum, Butter, Cheese, Honey, Rum, Arak, many fruits complex
(<i>E</i>)–2–Hexenal	C ₆ H ₁₀ O		Powerful green-fruity, pungent vegetable like odor, delicately floral or fruity fragrance types, freshness of such sweet flavor	Strawberry, Banana, Apple, Apricot, Plum, Pear and berry or fruits complexes
(<i>Z</i>)-3-Hexen- 1-ol	C ₆ H ₁₂ O	OH	Powerful and intensely green, grassy odor	Germanium oil, Galbanum, Oakmoss, Lavender and Mint oils in Various fragrance types
(<i>E</i>)-2-Hexen- 1-ol	C ₆ H ₁₂ O	H0 //	Powerful and intensely green, grassy odor	Germanium oil, Galbanum, Oakmoss, Lavender and Mint oils in Various fragrance types

Table 16. Continued

Compound Name	$\mathbf{MF}^{1)}$	Chemical structure	Fragrance	Natural accurence
(Z)-Linalool oxide	$C_{10}H_{18}O_2$	ОН	Powerful sweet-woody, penetrating odor, floral-woody-earthy undertones	essential oils (Lacandin, Geranium, Lavender, etc.)
(E)-Linalool oxide	$C_{10}H_{18}O_2$	THE OH	Powerful sweet-woody, penetrating odor	floral-woody-earthy undertones essential oils (Lacandin, Geranium, Lavender, etc.)
Theaspirane A	. C ₁₃ H ₂₂ O		Green, Herbal, Metallic, Spicy, Woody minty, vanilla, wine-like Raspberry, Soft, Vanilla	Osmanthus fragran Fruits, Teas, Passionfruit
Theaspirane B	3 C ₁₃ H ₂₂ O		Green, Herbal, Metallic, Spicy, Woody minty, vanilla, wine-like Raspberry, Soft, Vanilla	Osmanthus fragran Fruits, Teas, Passionfruit
Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	но	Light and refreshing, floral-woody odor with a faintly citrusy note	Blueberry, Lemon, Lime, Orange, Grape and Cloa compositions, Apricot, Pineapple date, Blackcurrant Plum, Peach, Cardamon and other fruit
Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	OH	Mild and sweet, floral Rose-type odor	Apple, Apricot, Strawberry, Raspberry, Plum, Peach, Honey, Cherry, Lemon, Cassia, Cinnamon, Nutmeg, Rootbeer, Ginger Ale,

Table 16. Continued

Compound Name	$\mathbf{MF}^{1)}$	Chemical structure	Fragrance	Natural accurence
β-Phenyl ethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	СН₂СН₂ОН	Very sweet, rosy-fruity, honey-like odor, fruity notes, leafy-green tonality, rosy notes, Vanilla flavors, floral and Rose type flavors, etc.	Butter, Apple. Aprieot, Caramel, Honey, Passionfruit, Peach, Strawberry and fruit complex
(E)-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	ОН	Mild and delicately woody-floral, slightly green odor	Sweet pea, Muguet, Honeysuckle, Peony, Sandalwood, Oakmoss, Perubalsam, Tolubalsam, Clary Sagr products.
α–Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	OH	fixative for woody, floral and spicy fragrance types.	Araucaria oil, Eucalyptus oils.
β-Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	HO	fixative for woody, floral and spicy fragrance types.	Araucaria oil, carious Eucalyptus oils.
1H-Indole	C ₈ H ₇ N		Extremely diffusive and Powerful odor, floral notes, pleasant radiation ,0.2ppm have fairly pleasant taste	Jasmin, Lilac, Neroli, Gardenia, Muguet
Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	OH	odorless and tasteless, very delicate, floral-balsamic notes,Nerolidol and Farnesol	Isolation from the Chlorophyll-extract (Alfalfa grass)

¹⁾ Molecular formular

제 4 절 덖음녹차의 휘발성 향기성분

1. 덖음녹차의 휘발성 향기성분 분석

덖음녹차로부터 SDE방법으로 휘발성 향기성분을 추출하여 GC/MS로 분석한 total ion chromatogram은 Fig. 8에 나타내었고, 동정된 향기성분은 Table 18에 제시하였다.

덖음녹차에서 확인된 주요 휘발성 향기성분으로는 4-vinyl phenol(5.90 mg/kg)과 1-ethyl-1H-pyrrole-2-carbaldehyde(5.70 mg/kg)로 각각 6.8 및 6.5%를 차지하였으며, 그 다음으로 benzyl alcohol(3.80 mg/kg), (E)-nerolidol(3.77 mg/kg), indole(2.83 mg/kg), ethyl acetate(2.03 mg/kg) 등 순으로 확인되었다. 그 외에 1-ethyl-1H-pyrrole, methyl linoleate, methyl linolenate, (Z)-jasmone이 약 1.5 mg/kg 수준으로 확인되었으며, ethanol, hexanal, (Z)-linalool oxide(pyran), linalool이 약 1.0 mg/kg 수준으로 나타나 다양한 휘발성 향기성분들이 덖음녹차의 향기특성에 기여하는 것으로 확인되었다. 그 밖에 phytol(21.8 mg/kg)과 decanoic acid(14.2 mg/kg)가 생엽과 유사하게 많은 양을 차지한 것으로 나타났으나 높은 향기역가로 덖음녹차의 향기 특성에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.

녹차의 휘발성 향기성분은 (E)-2-hexenal, (Z)-3-hexenol 등과 같이 불포화지 방산이 lipoxygenase에 의해 분해되어 생성되는 C_6 -alcohol류와 C_6 -aldehyde류 등의 신선한 풀향(grassy, greenish)과 terpene류와 terpenoid glycoside류의 가수 분해 반응으로 생성되는 nerolidol, linalool, geraniol, benzyl alcohol, 2-phenyl ethanol 등의 향긋한 꽃향(floral), 그리고 β -ionone과 같이 carotinoid류의 산화반 응 등으로 생성되는 성분에 의한 미량의 달콤한 향(sweet, fruity, floral)의 특성 을 가진다(46.47). 또한, 녹차의 제조과정 중 차잎을 덖는 과정이나 마지막 단계인 pan firing 과정에서 pyrazine류, furan류 및 pyrrole류가 생성되며 이들 화합물은 덕음차 특유의 구수한 향에 기여한다(46).

덖음차의 특징은 특유의 가열 향기를 띠게 되는 반면, (Z)-3-hexenol 등 C_6 단

위 향기들이 현저히 감소하게 되는데(49), 본 연구에서도 신선한 향기에 기여하는 (E)-2-hexenal이 0.094 mg/kg으로 미량 확인되었으며, 총 확인된 C_6 화합물은 4종으로 전체 향기성분의 1.97%를 차지하였다. Threshold value가 낮은 n-hexenal류의 함량이 적어 덖음 녹차의 신선한 향기 특성에 대한 기여도는 낮을 것으로 생각된다(Table 18). 구수한 향기에 기여하는 3종의 pyrrole류는 전체의 8.63%를 차지하는 것으로 나타났다.

덖음 녹차에서 상당량 확인된 4-vinyl phenol(4-VP)은 ρ-coumaric acid의 thermal decarboxylation을 통해 생성되는데, Suematsu 등(50)은 4-VP을 녹차음료에서 나타나는 레토르트 냄새의 key compound로 보고하였다. 4-VP가 많을 경우 녹차 향기성분의 열하를 예측할 수 있을 것으로 판단되며, 덖는 공정의 최적화를 위한 indicator로써 활용 가능할 것으로 생각된다. Choi와 Lee(51)는 녹차의향기성분을 수확시기별로 분석하였는데, 수확시기가 늦은 녹차에서 4-vinyl phenol의 비율이 높게 나타났으나, 주요 향기성분으로 geraniol, benzyl alcohol, 2-phenyl ethanol, β-ionone 등 녹차의 좋은 향기에 기억하는 화합물들이 주요성분으로 확인되어 본 연구결과와 다르게 나타났다. 이러한 결과는 볶는 동안의온도, 시간 등 덖음공정의 차이에 기인한 것으로 생각된다.

Nerolidol은 꽃향이나 나무와 같은 냄새를 띠는 향기성분으로 녹차나 홍차에 비해 반발효차에 많다고 밝혀져 있으나, Choi(52)는 한국시판 녹차에 많다고 하였으며, 본 실험결과에서도 상당량 확인되어 유사한 결과를 나타내었다. 이외에 꽃향기를 띠는 geraniol, linalool 등 monoterpene류와 beznyl alcohol, 2-phenyl ethanol 등의 방향족 alcohol류가 덖음녹차의 향기성분에 기여하는 것으로 나타났다.

본 실험에 사용된 덖음녹차에서 총 73종의 휘발성 향기성분이 확인되었으며, 총량은 87.40 mg/kg(dry weight)이었다.

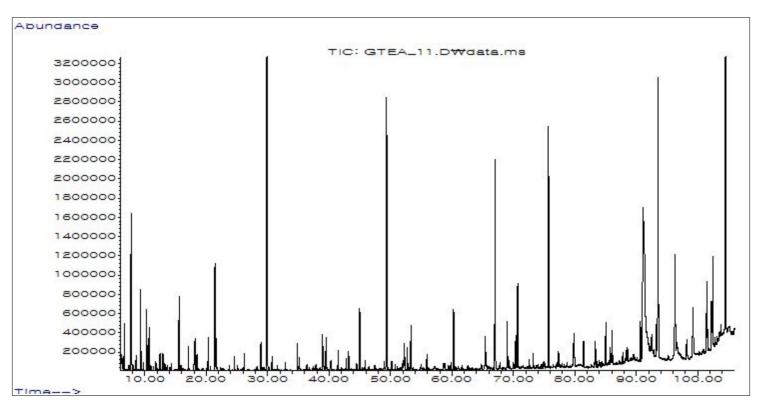


Fig. 8. GC/MS total ion chromatogram of flavor components in roasted leaves of *Thea sinensis* L.

Table 17. Threshold values of n-hexenols and n-hexenals for odor and taste, by double bond position and (E)/(Z) geometry

		Double bond position							
	C	-2	C-3		C-4				
C ₆ compounds	(E)	(Z)	(E)	(Z)	(E)	(Z)	C-5		
Odor									
n-Hexenol	10	10	1	1	0.1	0.1	1		
n-Hexenal	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001		
Taste									
n-Hexenol	0.6	2	1	0.03	0.3	0.09	2		
n-Hexenal	0.06	0.08	0.006	0.0008	0.008	0.002	0.002		

Table 18. Volatile components identified in roasted leaves of Thea sinensis L.

No.	$RI^{1)}$	Compound Name	$\mathbf{MF}^{2)}$	MW ³⁾	mg/kg	%Total	ID ⁴⁾
1	893	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	2.025	2.32	RI, MS
2	897	1,1-Diethoxy ethane	$C_6H_{14}O_2$	118	0.131	0.15	RI, MS
3	905	2-Butanone	C_4H_8O	72	0.069	0.08	RI, MS
4	916	2-Methylbutanal	C ₅ H ₁₀ O	86	0.126	0.14	RI, MS
5	920	3-Methylbutanal	C ₅ H ₁₀ O	86	0.190	0.22	RI, MS
6	943	Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	1.158	1.32	RI, MS
7	956	2-Ethylfuran	C_6H_8O	96	0.112	0.13	RI, MS
8	980	2,3-Butanedione	$C_4H_6O_2$	86	0.424	0.49	RI, MS
9	982	Pentanal	$C_5H_{10}O$	86	0.649	0.74	RI, MS
10	1035	2-Butanol	$C_4H_{10}O$	74	0.263	0.30	RI, MS
11	1063	2,3-Pentadione	$C_5H_8O_2$	100	0.095	0.11	RI, MS
12	1087	Hexanal	$C_6H_{12}O$	100	1.055	1.21	RI, MS
13	1114	2-Pentanol	$C_5H_{12}O$	88	0.348	0.40	RI, MS
14	1140	4-Methyl-3-Penten-2-one	$C_6H_{10}O$	98	0.233	0.27	RI, MS
15	1170	1-Penten-3-ol	$C_5H_{10}O$	86	0.543	0.62	RI, MS
16	1187	1-Ethyl-1H-pyrrole	C_6H_9N	95	1.633	1.87	RI, MS
17	1188	2-Heptanone	$C_7H_{14}O$	114	0.152	0.17	RI, MS
18	1190	Heptanal	C7H14O	114	0.473	0.54	RI, MS
19	1192	Pyridine	C_5H_5N	79	0.049	0.06	RI, MS
20	1225	(E)–2–Hexenal	$C_6H_{10}O$	98	0.094	0.11	RI, MS
21	1238	2-Pentyl furan	$C_9H_{14}O$	138	0.200	0.23	RI, MS
22	1258	(E)-Ocimene	$C_{10}H_{16}$	136	0.033	0.04	RI, MS
23	1263	Pentanol	$C_5H_{12}O$	88	0.267	0.31	RI, MS
24	1292	2-Octanone	$C_8H_{16}O$	128	0.063	0.07	RI, MS
25	1294	Octanal	$C_8H_{16}O$	128	0.070	0.08	RI, MS
IS ⁵⁾	1320	Butylbenzene	$C_{10}H_{14}$	134	_	-	_

 $^{^{1)}\!}Retention\ index,\ ^{2)}\!Molecular\ formula,\ ^{3)}\!Molecular\ weight,\ ^{4)}\!Identification,\ ^{5)}\!Internal\ standard.$

Table 18. Continued

No.	$RI^{1)}$	Compound Name	$\mathbf{MF}^{2)}$	MW ³⁾	mg/kg	%Total	ID ⁴⁾
26	1333	(Z)-2-Penten-1-ol	C ₅ H ₁₀ O	86	0.253	0.29	RI, MS
27	1346	6-Methyl-5-hepten-2-one	$C_8H_{14}O$	126	0.070	0.08	RI, MS
28	1366	Hexanol	$C_6H_{14}O$	102	0.141	0.16	RI, MS
29	1395	(Z)-3-Hexen-1-ol	$C_6H_{12}O$	100	0.426	0.49	RI, MS
30	1399	Nonanal	C9H18O	142	0.259	0.30	RI, MS
31	1455	(Z)-Linalool oxide	$C_{10}H_{18}O_2$	170	0.047	0.05	RI, MS
32	1462	Acetic acid	$C_2H_4O_2$	60	0.880	1.01	RI, MS
33	1471	Furfural	$C_5H_4O_2$	96	0.494	0.57	RI, MS
34	1481	(Z)-3-Hexenyl 2-methyl butanoate	$C_{11}H_{20}O_2$	184	0.058	0.07	RI, MS
35	1483	(E)-Linalool oxide	$C_{10}H_{18}O_2$	170	0.178	0.20	RI, MS
36	1500	2-Ethyl hexanol	$C_8H_{18}O$	130	0.307	0.35	RI, MS
37	1521	1H-Pyrrole	C_4H_5N	67	0.209	0.24	RI, MS
38	1528	Benzaldehyde	C_7H_6O	106	0.347	0.40	RI, MS
39	1555	Linalool	$C_{10}H_{18}O$	154	0.992	1.13	RI, MS
40	1568	Octanol	$C_8H_{18}O$	130	0.168	0.19	RI, MS
41	1576	(<i>E,E</i>)-3,5-Octadiene-2-one	$C_8H_{12}O$	124	0.090	0.10	RI, MS
42	1612	2,6-Dimethyl cyclohexanol	$C_8H_{16}O$	128	0.198	0.23	RI, MS
43	1618	1-Ethyl-1H-pyrrole-2-carbaldehyde	C7H9NO	123	5.699	6.52	RI, MS
44	1655	Safranal	$C_{10}H_{14}O$	150	0.205	0.23	RI, MS
45	1658	Acetophenone	C_8H_8O	120	0.645	0.74	RI, MS
46	1665	(Z)-3-hexenyl hexanoate	$C_{12}H_{22}O_2$	198	0.394	0.45	RI, MS
47	1673	Furfuryl alcohol	$C_5H_6O_2$	98	0.842	0.96	RI, MS
48	1708	a-Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.295	0.34	RI, MS
49	1751	(E)-Linalool oxide pyranoside	$C_{10}H_{18}O_2$	170	0.186	0.21	
50	1754	(E,E)-a-Farnesene	$C_{15}H_{24}$	204	0.120	0.14	RI, MS

 $^{^{1)}\!}Retention$ index, $^{2)}\!Molecular$ formula, $^{3)}\!Molecular$ weight, $^{4)}\!Identification.$

Table 18. Continued

No.	$RI^{1)}$	Compound Name	$\mathbf{MF}^{2)}$	MW ³⁾	mg/kg	%Total	ID ⁴⁾
51	1776	(Z)-Linalool oxide pyranoside	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.998	1.14	RI, MS
52	1812	Nerol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.107	0.12	RI, MS
53	1861	(E)-Geraniol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.710	0.81	RI, MS
54	1887	Benzyl alcohol	C7H8O	108	3.795	4.34	RI, MS
55	1923	β-Phenyl ethyl alcohol	$C_8H_{10}O$	122	0.863	0.99	RI, MS
56	1933	Benzyl cyanide	C_8H_7N	117	0.052	0.06	RI, MS
57	1949	β-Ionone	$C_{13}H_{20}O$	192	0.656	0.75	RI, MS
58	1955	(Z)-Jasmone	$C_{11}H_{16}O$	164	1.561	1.79	RI, MS
59	2001	β-Ionone epoxide	$C_{13}H_{20}O_2$	208	0.275	0.31	RI, MS
60	2050	(E)-Nerolidol	$C_{15}H_{26}O$	222	3.770	4.31	RI, MS
61	2128	Hexahydrofarnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.639	0.73	RI, MS
62	2130	(Z)-3-Hexen-1-yl benzoate	$C_{13}H_{16}O_2$	204	0.172	0.20	RI, MS
63	2198	α-Cadinol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.128	0.15	RI, MS
64	2205	2-Methoxy-4-vinylphenol	$C_9H_{10}O_2$	150	0.233	0.27	RI, MS
65	2227	Methyl hexadecanoate	$C_{17}H_{34}O_2$	270	0.717	0.82	RI, MS
66	2296	Isophytol	$C_{20}H_{40}O$	296	0.233	0.27	RI, MS
67	2343	Methyl jasmonate	$C_{13}H_{20}O_3$	224	0.693	0.79	RI, MS
68	2353	Decanoic acid	$C_{10}H_{20}O_2$	172	14.19	16.2	RI, MS
69	2401	4-Vinylphenol	C ₈ H ₈ O	120	5.900	6.75	RI, MS
70	2449	1H-Indole	C_8H_7N	117	2.826	3.23	RI, MS
71	2500	Methyl linoleate	$C_{19}H_{34}O_2$	294	1.578	1.81	RI, MS
72	2573	Methyl linolenate	$C_{19}H_{32}O_2$	292	1.543	1.77	RI, MS
73	2624	Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296	21.80	24.9	RI, MS
		Total			87.40	100	

 $^{^{1)}\!}Retention$ index, $^{2)}\!Molecular$ formula, $^{3)}\!Molecular$ weight, $^{4)}\!Identification.$

2. 덖음녹차의 휘발성 향기성분의 관능기별 분류

덖음녹차로부터 SDE방법으로 휘발성 향기성분을 추출하여 GC/MS로 분석하여 확인된 휘발성 향기성분의 관능기별 상대적 비율은 Table 19에 나타내었다.

덖음녹차에서 분리 동정된 성분은 총 73종이었으며, alcohol류가 28종으로 다수확인되었고, 13종의 ketone류, 11종의 aldehyde류, 8종의 ester류, 6종의 함질소화합물, 각각 2종의 acid류와 hydrocarbon류 및 기타 3종의 순으로 확인되었다. 관능기별로 확인된 이들 화합물의 구성비는 alcohol류가 51.7%로 대부분을 차지하였으며, acid류(17.2%), 함질소화합물(12.0%), ester류(8.21%), ketone류(5.69%), aldehyde류(4.53%) 순으로 나타났으며, hydrocarbon류와 기타 화합물은 0.7% 이하로 확인되었다.

Alcohol류는 nerolidol, linalool, geraniol, α-terpineol 등 mono- 및 sesquiterpene 류와, 4-VP, benzyl alcohol, 2-phenyl ethanol 등 방향족 alcohol류가 대부분으로 덖음녹차의 향기성분에 주된 영향을 미친다. Ketone류도 (Z)-jasmone, β-ionone, hexahydrofarnesyl acetone, β-ionone epoxide 등 terpene류가 대부분이었으며, aldehyde류는 hexanal, pentanal, heptanal, furfural, benzaldehyde 등 지질, 당질, 아미노산 등의 분해에 의해 생성되는 성분으로 구성되었다. Ester류에는 과일향으로 대표되는 ethyl acetate(2.32%)의 기여율이 높았으며 지방산 methyl ester류와 녹차의 특징적인 향기로 묘사되는 (Z)-3-hexenyl hexanoate 등 (Z)-3-hexenyl 화합물들이었다. 함질소화합물들은 볶음과정에 생성되어 구수한 향을 나타내는 pyrrole류가 대부분이었으며, 기타 화합물로 가열에 의해 생성되는 furan류가 확인되었다.

Table 19. Relative content of functional groups in identified volatile components from roasted leaves of *Thea sinensis* L.

Functional group	No.	mg/kg	% Total
Acids	2	15.07	17.2
Alcohols	28	45.15	51.7
Aldehydes	11	3.961	4.53
Esters	8	7.180	8.21
Hydrocarbons	2	0.153	0.18
Ketone	13	4.97	5.69
N-Containing compounds	6	10.47	12.0
Miscellaneous	3	0.444	0.51
Total	73	87.40	100

3. 덖음녹차의 주요 휘발성 향기성분의 향기특성

덖음녹차의 휘발성 향기성분의 분석에서 확인된 주요 향기성분의 구조 및 향기특성과 이들 성분이 동정되는 주된 재료를 Table 20에 제시하였다.

Table 20. Aromatic characterization of identified major volatile components from roasted leaves of *Thea sinensis* L.

Compound Name	$\mathbf{MF}^{1)}$	Chemical structure	Fragrance	Natural accurence
Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	<u></u>	frechly cut grass and unripe fruits, freen odor	Apple, Plum, Butter, Cheese, Honey, Rum, Arak, many fruits complex
1-Ethyl-1H-p yrrole	C ₆ H ₉ N		Sweet, warm-ethereal, slightly burntnauseating odor	bone oil, Ammonium mucate with glycerin or mineral oil
(<i>Z</i>)-3-Hexen- 1-ol	C ₆ H ₁₂ O	ОН	Powerful and intensely green, grassy odor	Germanium oil, Galbanum, Oakmoss, Lavender and Mint oils in Various fragrance types
Nonanal	C ₉ H ₁₈ O		floral-waxy, more rosy and sweet, fresh as Neroli.	Citrus, Lemon, Mandarin,
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	Н	_ , ,	Butterscotch, Caramel , Coffee, Bread, Molass es, fruit, nut, cinnamon
(E)-Ethyl hexanol	C ₈ H ₁₈ O	он	mild, oily, sweet and slightly floral-rosy odor	powerful floral, fruity materials

¹⁾ Molecular formular

Table 20. Continued

Compound Name	$\mathbf{MF}^{1)}$	Chemical structure	Fragrance	Natural accurence
Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	но	Light and refreshing, floral-woody odor with a faintly citrusy note	Blueberry imitation, Lemon, Lime, Orange, Grape and Cloa compositions, in Apricot, Pineapple date, Blackcurrant
Safranal	C ₁₀ H ₁₄ O		floral, bitters, iodoform ,dry grass	Saffron crocusLycium chinense MILL,Gardenia jasminoides
(Z)-3-hexenyl hexanoate	C ₁₂ H ₂₂ O ₂		fruity-green,diffusi ve odor,	Pear-Pineapple,con ventional material
α-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	√	delicately floral and sweet of Lilac type	Fougere, Appleblossom, Pine oil
Nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	OH	sweet and rosy-fruity taste	mimosa, magnolia,lilac,neroli , alpine violet, jasmin,muguet
(E)-Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	ОН	Mild and sweet, floral Rose-type odor	Apple, Apricot, Strawberry, Raspberry, Plum, Peach, Honey, Cherry, Lemon, Cassia, Cinnamon, Nutmeg, Rootbeer, Ginger Ale
Benzyl alcohol	C7H8O	ОН	Faint, nondescript odor, rather sweet	Blueberry, Cherry, Grape, Honey, Loganberry,Muscat el, Nut,Orange,Raspbe rry

¹⁾ Molecular formular

Table 20. Continued

Compound Name	$\mathbf{MF}^{1)}$	Chemical structure	Fragrance	Natural accurence
eta-Phenyl ethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	СH₂СН₂ОН	Very sweet, rosy-fruity, honey-like odor, fruity notes, leafy-green tonality, rosy notes, Vanilla flavors, floral and Rose type flavors, etc.	Butter, Apple. Aprieot, Caramel, Honey, Passionfruit, Peach, Strawberry and fruit complex
β-Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	Ž,	Warm, woody, somewhat dry odor with a fruity undertone, typical Violet odor, sweeter	Raspberry, Loganberry, Strawberry, Cherry, Grape, Muscater, Nut, Pistacio, Pineapple
(Z)-Jasmone	C ₁₁ H ₁₆ O		Diffusive, warm-spicy,somewha t fruity, floral	Jasmin,Orris rhizome,
(E)-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	ОН	Mild and delicately woody-floral, slightly green odor	Sweet pea, Muguet, Honeysuckle, Peony, Sandalwood, Oakmoss, Perubalsam, Tolubalsam, Clary Sagr products, etc.
α–Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	OH	Pungent, choking dry-tarry odor poor tenacity, anticavity,	herb, wood(Eriobotrya japonica, combava, Hinoki Cypress)
4-Vinylphenol	C ₈ H ₈ O	ОН	powerful, spicy, Clove-like odor	Coffee, Cocoa, Vanilla
1H-Indole	C ₈ H ₇ N		Extremely diffusive and Powerful odor, floral notes, pleasant radiation ,0.2ppm have fairly pleasant taste	Jasmin, Lilac, Neroli, Gardenia, Muguet
Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	OH	odorless and tasteless, very delicate, floral-balsamic notes,Nerolidol and Farnesol	Isolation from the Chlorophyll–extract (Alfalfa grass)

¹⁾ Molecular formular

제 5 절 생엽과 덖음녹차의 향기성분 비교

1. 생엽과 덖음녹차의 휘발성 향기성분 분석

녹차의 생엽과 덖음녹차에 대하여 상압연속 증류추출법(SDE)를 통하여 GC/MS에 의해 휘발성 향기성분을 확인하였으며 이들 향기성분의 비교를 Table 21에 제시하였다.

녹차의 생엽과 덖음녹차에서 확인된 휘발성 향기성분의 총 97종이 동정되었으며 생엽과 덖음녹차에서 각각 83종과 73종이 분석되었다. 녹차의 생엽에서 확인된 휘발성 향기성분의 총 함량은 79.12 mg/kg과 덖음녹차에서는 87.39 mg/kg으로 동정되었다.

green note로 특정되어지는 C_6 및 C_9 화합물에 대한 생엽과 덖음녹차의 총 함량은 각각 19.67 mg/kg과 1.97 mg/kg으로 분석되었다. 생엽에서는 (E)-hexenal과 hexnaol을 비롯한 leaf aldehyde 와 leaf alcohol 등 10여종이 확인되었으나 덖음녹차에서는 이들 화합물이 생엽에 비하여 현격하게 감소되었다. 이들 향기성분의 차이는 C_6 및 C_9 화합물을 생성하는 생화합성 경로에 관여하는 lipoxygenase 등의효소가 덖음과정의 열에 의한 불활성화에 기인한 것으로 관찰되었다. 특이하게 (Z)-3-hexenyl 2-methyl butanoate, 2-Ethyl hexanol, (Z)-3-hexenyl hexanoate 등과 같이 C_6 화합물이 생엽의 향기성분에서는 확인되지 않았으나 덖음녹차의 향기성분에서 확인되었는바 미량 생성된 이들 화합물이 덖음과정 중에 다른 성분과 반응하여 결합된 것으로 관찰되었다.

생엽에서는 0.06 mg/kg으로 미량분석 되었으나 덖음녹차에서는 5.67 mg/kg으로 전체 향기성분 함량의 6.5%를 차지하여 다량 동정된 1-Ethyl-1H-pymole-2- carbald-ehyde 화합물 뿐만 아니라 1-Ethyl-1H-pyrrole, Furfural 등 가열에 의한 caramel 생성물과 Maillard product 등이 덖음녹차에서 다량 확인되었으며 이들 화합물은 덖음녹차의 구수한 향기특성에 기여한다. floral과 fruity 향기특성이 있는 (Z)-ja-smone과 methyl jasmonate 또한 덖음녹차에서만 확인되었다. Chlorophyll 구조의 가지에서 분리되어 생성된 탄소수 20개 alcohol인 phytol은 생엽과 덖음 녹차의 총향기성분에서 각각 36.9%와 24.9%를 차지하였지만 이 화합물은 높은 threshold 값으로

향기 특성에는 크게 기여치 않는 것으로 판단되었다.

Table 21. Volatile components identified in fresh and roasted leaves of *Thea sinensis* L.

NO.	D11)	C1	Fresh le	aves	Roasted 1	eaves
NO.	RI	Compound name	mg/kg d.w ²⁾	%Total	mg/kg d.w	%Total
1	882	2-Methyltetrahydrofuran	0.027	0.03	-	-
2	884	Butanal	0.048	0.06	_	_
3	893	Ethyl acetate	0.824	1.04	2.025	2.32
4	897	1,1-Diethoxy ethane	0.066	0.08	0.131	0.15
5	904	2-Butanone	0.009	0.01	0.069	0.08
6	916	2-Methylbutanal	0.057	0.07	0.126	0.14
7	920	3-Methylbutanal	0.225	0.28	0.190	0.22
8	943	Ethanol	0.192	0.24	1.158	1.32
9	956	2-Ethylfuran	0.155	0.20	0.112	0.13
10	980	2,3-Butanedione	0.098	0.12	0.424	0.49
11	982	Pentanal	0.110	0.14	0.649	0.74
12	1025	1-Penten-3-one	0.104	0.13	-	-
13	1035	2-Butanol	0.244	0.31	0.263	0.30
14	1063	2,3-Pentadione	0.016	0.02	0.095	0.11
15	1087	Hexanal	1.905	2.41	1.055	1.21
16	1114	2-Pentanol	-	_	0.348	0.40
17	1117	3-Pentanol	0.031	0.04	-	-
18	1135	(E)-2-Pentenal	0.036	0.05	-	-
19	1139	4-Methyl-3-Penten-2-one	0.043	0.05	0.233	0.27
20	1144	(Z)-3-Hexenal	0.228	0.29	-	_
21	1149	2-Methyl-2-pentenal	0.096	0.12	-	_
22	1170	1-Penten-3-ol	0.283	0.36	0.543	0.62
23	1186	1-Ethyl-1H-pyrrole	0.021	0.03	1.633	1.87
24	1188	2-Heptanone	0.006	0.01	0.152	0.17
25	1190	Heptanal	0.123	0.16	0.473	0.54

¹⁾Retention index. ²⁾dry weight

Table 21. Continued

NO	$RI^{1)}$	C1	Fresh le	aves	Roasted green tea		
NO.	RI .	Compound name	mg/kg d.w ²⁾	%Total	mg/kg d.w	%Total	
26	1193	Pyridine	0.143	0.18	0.049	0.06	
27	1228	(E)-2-Hexenal	14.37	18.16	0.094	0.11	
28	1238	2-Pentyl furan	0.038	0.05	0.200	0.23	
29	1258	(E)-Ocimene	_	_	0.033	0.04	
30	1263	Pentanol	0.032	0.04	0.267	0.31	
31	1292	2-Octanone	_	_	0.063	0.07	
32	1294	Octanal	0.029	0.04	0.070	0.08	
30	1324	(E)-2-Penten-1-ol	0.021	0.03	0.253	0.29	
31	1333	(Z)-2-Penten-1-ol	0.419	0.53	-	_	
32	1346	6-Methyl-5-hepten-2-one	0.014	0.02	0.070	0.08	
33	1366	Hexanol	0.408	0.52	0.141	0.16	
34	1376	(E)-3-Hexen-1-ol	0.022	0.03	-	_	
35	1395	(Z)-3-Hexen-1-ol	1.903	2.40	0.426	0.49	
36	1399	Nonanal	0.166	0.21	0.259	0.30	
37	1404	(E,Z)-2,4-Hexadienal	0.024	0.03	-	_	
38	1409	(E,E)-2,4-Hexadienal	0.025	0.03	-	_	
39	1418	(E)-2-Hexen-1-ol	0.624	0.79	-	_	
40	1455	(Z)-Linalool oxide	1.186	1.50	0.047	0.05	
41	1462	Acetic acid	_	-	0.880	1.01	
42	1469	Heptanol	0.04	0.05	_	_	
43	1471	Furfural	0.235	0.30	0.494	0.57	
44	1476	6-Methyl-5-hepten-2-ol	0.231	0.29	_	_	
45	1481	(Z)-3-hexenyl 2-methyl butanoate	-	-	0.058	0.07	
46	1483	(E)-Linalool oxide	0.886	1.12	0.178	0.20	
47	1500	2-Ethyl hexanol	0.102	0.13	0.307	0.35	
48	1521	1H-Pyrrole	_	_	0.209	0.24	
49	1509	Theaspirane A	0.035	0.04	-	_	

¹⁾Retention index. ²⁾dry weight

Table 21. Continued

NO.	DI ¹⁾	Compound name	Fresh le		Roasted leaves	
<u>NO.</u>	IXI	Compound name	mg/kg d.w ²⁾	%Total	mg/kg d.w	%Total
50	1527	Benzaldehyde	0.621	0.78	0.347	0.40
51	1546	Theaspirane B	0.052	0.07	_	_
52	1556	Linalool	6.331	8.00	0.992	1.13
53	1567	Octanol	0.143	0.18	0.168	0.19
54	1576	(E,E)-3,5-Octadiene-2-one	_	_	0.090	0.10
55	1612	2,6-Dimethyl cyclohexanol	-	_	0.198	0.23
56	1617	1-Ethyl-1H-pyrrole-2-carbaldehyde	0.048	0.06	5.699	6.52
57	1620	Ho-trienol	0.139	0.18	_	-
58	1652	(E)-2-Decenal	0.096	0.12	_	-
59	1655	Safranal	_	_	0.205	0.23
60	1658	Acetophenone	0.072	0.09	0.645	0.74
61	1665	(Z)-3-hexenyl hexanoate	_	_	0.394	0.45
62	1673	Furfuryl alcohol	0.201	0.25	0.842	0.96
63	1708	α-Terpineol	0.150	0.19	0.295	0.34
64	1740	(E)-Citral	0.023	0.03	_	-
65	1751	(E)-Linalool oxide pyranoside	0.128	0.16	0.186	0.21
66	1753	(E,E) - α -Farnesene	0.302	0.38	0.120	0.14
67	1763	δ-Cadinene	0.085	0.11	_	-
68	1775	(Z)-Linalool oxide pyranoside	0.086	0.11	0.998	1.14
69	1780	Methyl salicylate	1.384	1.75	_	-
70	1812	Nerol	0.126	0.16	0.107	0.12
71	1816	(E,E)-2,4-Decadienal	0.024	0.03	-	-
72	1824	Isogeraniol	0.145	0.18	_	-
73	1861	Geraniol	0.983	1.24	0.710	0.81
74	1887	Benzyl alcohol	2.525	3.19	3.795	4.34

¹⁾Retention index. ²⁾dry weight

Table 21. Continued

NO.	DI ¹⁾	Compand nor	Fresh le	aves	Roasted leaves		
NO.	KI ′	Compound name	mg/kg d.w ²⁾	%Total	mg/kg d.w	%Total	
75	1923	β -Phenyl ethyl alcohol	1.446	1.83	0.863	0.99	
76	1932	Benzyl cyanide	0.092	0.12	0.052	0.06	
77	1948	β -Ionone	0.052	0.07	0.656	0.75	
78	1955	(Z)-Jasmone	-	-	1.561	1.79	
79	1962	3,7-dimethyl-1,5-octadien-3,7-diol	0.044	0.06	_	-	
80	1983	Neophytadiene	0.076	0.10	_	-	
81	2001	β -Ionone epoxide	-	_	0.275	0.31	
82	2049	(E)-Nerolidol	0.648	0.82	3.770	4.31	
83	2127	Hexahydrofarnesyl acetone	0.133	0.17	0.639	0.73	
84	2130	(Z)-3-Hexen-1-yl benzoate	-	-	0.172	0.20	
85	2198	a-Cadinol	-	-	0.128	0.15	
86	2205	2-Methoxy-4-vinylphenol	0.302	0.38	0.233	0.27	
87	2226	Methyl hexadecanoate	0.162	0.20	0.717	0.82	
88	2236	a-Eudesmol	0.106	0.13	_	-	
89	2245	β -Eudesmol	0.128	0.16	_	_	
90	2295	Isophytol	0.178	0.22	0.233	0.27	
91	2343	Methyl jasmonate	-	-	0.693	0.79	
92	2342	Decanoic acid	6.188	7.82	14.190	16.2	
93	2401	4-Vinylphenol	0.470	0.59	5.900	6.75	
94	2449	1H-Indole	0.344	0.43	2.826	3.23	
95	2500	Methyl linoleate	_	_	1.578	1.81	
96	2573	Methyl linolenate	-	_	1.543	1.77	
97	2628	Phytol	29.187	36.89	21.800	24.9	
		Total	79.12	100	87.39	100	

¹⁾Retention index. ²⁾dry weight

2. 생엽과 덖음녹차의 휘발성 향기성분 관능기별 비교

차나무의 생엽과 덖음녹차에서 확인된 향기성분을 관능기별로 분류하면 두 시료 공통으로 alcohol, aldehyde acid 및 ester 순으로 많은 양이 관찰되었다. alcohol과 aldehyde 그룹은 생엽이 덖음녹차 보다 많은 함량으로 확인되었으며 이는 생엽의 효소작용에 기인한 것으로 나타났다. ester류, ketone류 및 함질소화합물 등은 덖음 녹차에서 생엽보다 많이 확인되었는데 이는 덖음과정에서의 열처리에 의한 반응생성물로 확인되었다. 생엽과 덖음녹차의 관능기별 화합물의 생성량은 아래 Fig. 9에 나타내었다.

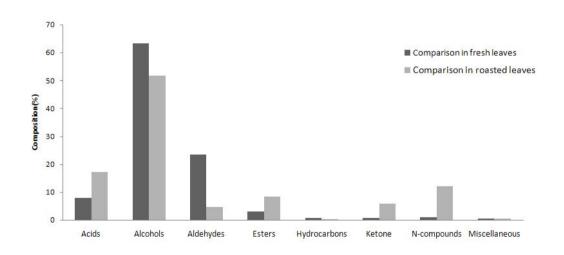


Fig. 9. Comparison of functional groups of volatile flavor components identified in fresh and roasted leaves of *Thea sinensis* L.

제 5 장 요 약

2010년 전남 보성에서 재배한 녹차의 생엽과 생엽을 덖어서 제다한 덖음녹차의 휘발성 향기성분을 SDE로 추출하여 이를 농축한 후 GC/MS로 분석하였다. 생엽에서는 휘발성 향기성분 83종을 동정하였고 건시료 기준 79.12 mg/kg로 확인되었다. 풀냄새(green note)로 특정지어지는 (E)-2-hexenal이 다량 확인되었으며 linalool과 geraniol 등 monoterpene alcohol류 등이 주요 화합물로 분석되었다. 생엽의 주요 관능기적 분포는 leaf alcohol로 불리어지는 C6-alcohol 및 monoterpene alcohol류 등 alcohol류가 63%로 가장 많았고 23.3%인 aldehyde류가 다음을 차지하였으며 이들 화합물이 생엽의 휘발성 향기성분에 영향을 끼쳤을 것으로 판단되었다. 특히 생엽에서는 지금까지 동정되지 않았던 theaspiran류가 동정되었으며 이는 Osmanthus fragrance으로 확인되었고 덖음녹차에서는 동정되지 않았다. 이는 향이 진하고 독특하며 fruits, teas 그리고 Passionfruit에서 동정됨을 알 수 있었다. Theaspiran은 화장품과 식품 등에 사용되고 있다.

덖음녹차로 부터 확인된 향기성분은 총 73종으로 건시료 기준 87.40 mg/kg로 확인되었다. 덖음녹차에서 확인된 주요 휘발성 향기성분으로는 4-vinyl phenol과 1-ethyl-1H- pyrrole-2-carbaldehyde로 각각 총 향기성분의 6.8 및 6.5%를 차지하였으며, benzyl alcohol, (E)-nerolidol, indole, ethyl acetate 등도 다량 분석되었다. 주요 관능기별 분포는 alcohol류가 대부분을 차지하였고 이는 주로 terpene alcohol이었다.

생엽과 덖음녹차에서 확인된 휘발성 향기성분을 비교한 결과, 생엽에서 확인된 (E)-2-hexenal과 hexnaol을 비롯한 leaf aldehyde와 leaf alcohol 등 10여종이 덖음 녹차에서는 현격하게 감소된 것으로 나타났다. 또한 ester류, ketone류 및 함질소화합물 등은 덖음녹차에서 생엽보다 많이 동정되었는데 이는 덖음과정에서의 열처리에 의한 반응생성물로 생각되었다. 덖음과정의 열에 의해 생성되는 카라멜 화합물이나 Maillard product 등 한국인의 입맛에 길들여진 구수한 향기들이 확인되어, 이러한 화합물들의 변화를 고려하여 덖음과정의 조건을 수립하는데 활용하므로서 기호성 높은 차 가공 시 유익한 자료가 될 것으로 판단된다.

본 연구결과 기본 생엽과 덖음녹차의 향기성분을 기본으로 과학적 자료를 축적할 수 있었으며. 가공 전 생엽의 향기성분에 대한 기초자료는 발효차나 반발효차 또는 덖음차 등 여러 유형의 가공된 다류와 비교 분석하여 기호에 맞는 차를 제조할 때 응용할 수 있는 객관적 자료를 제시하였다.

참 고 문 헌

- 1. 이영노. 1996. 한국식물도감. 교학사, pp538.
- 2. 송정호, 이정주, 강규석, 허성두. 2008. 희귀수종 망개나무 자생 집단의 엽형 변이. 한국임학회지, 97(4): 431-436
- 3. 김종태. 1995. *차이야기*. 오롬시스템, p.49
- 4. 박문호. 2005. Strategies of Advancing to the Foreign Market and Development of Products in Green Tea, p6-7
- Young-Ja lee. 1998. A Study on the Catechins Contents and Antioxidative Effect of Various Solvent Extracts of Green, Oolong and Black Tea. J. Fd Hvg. Safety 13(4), 370-376
- 6. Yeo SG, Ahn CW, Kim IS, Park YB, Park YH, Kim SB. 1995. Antimicrobal effect of tea extract from green tea, oolong tea and black tea. J Korean Soc Food Nutr 24: 293–298
- 7. Rhi JW, Shin HS. 1993. Antioxidant effect of aqueous extract obtained from green tea. *Korean J Food Sci Technol* 25: 759-763
- 8. Senji S, Mujo K, Makoto T, Takehiko Y, Takehiko Y. 1989. Antibacterial su -bstances in Japanese green tea extract against streptococcus mutans, acariogenic bacterium. *Agri Biol Chem* 53: 2307-2311
- 9. 中林郎, 伊知夫, 板田完三. 1991. 緑茶, 紅茶, 烏龍茶の化學と機能. 弘學出版社, 東京. p83-122.
- Sugiyama K. 1995. Anti-allergic effect of tea. J Food Sci Technol The 3rd international symposium on green tea. Seoul. Korea. p. 54-64.

- 11. Yeo SG, Ahn CW, Lee YW, Lee TG, Park YH, Kim SB. 1995. Antioxidative effect of tea extract from green tea, oolong tea and black. *J Korean Soc Food Nutr* 24: 299–304
- 12. Higdon JV, Frei B. 2003. Tea catechins and polyphenols: health effects, me -tabolism, and antioxidant functions. *Crit Rev Food Sci Nutr* 43: 89-143.
- 13. Tang S, Kerry JP, Sheehan D, Buckey DJ, Morrissey PA. 2001. Antioxidative effect of added tea catechines on susceptibility of cooked red meat, poultry and fish patties to lipid oxidation. *Food Res Int* 34: 651-657.
- 14. Lee JW, Do JH. 2005. Market Trend of health functional food and prospect of ginseng market. *J Ginseng Res* 29: 206-214.
- 15. Masami S, Sachiko O, Naoko S, Eisaburo S, Satoru M, Kazue I, Kei N, Hirosa F. 1999. Green tea and cancer chemoprevention. *Mutat. Res.* 428: 99–344
- 16. Kang WS, Lim IH, Yuk DY, Chung KH, Park JB, Yoo HS, Yun YP. 1999. Antithrom- botic activities of green tea catechins and (-)-Epiallocatechin gallate. *Thromb. Res.* 96: 229-237
- 17. Ian RR, Dreosti IE. 1998. Protection by black tea and green tea against UVB and UVA + B induced skin cancer in hairless mice. *Mutat. Res.* 422:191-199
- 18. Mukhtar H, Ahmad N. 2000. Prevantion of cancer and optimizing Health. Am. J. Clin. Nutr. 71: 1698–1704
- 19. Yamamoto, T., L. R. Juneja, D. C. Chu, M. J. kim. 1997. Chemistry and app -lications of green tea. *CRC Press.* p 13-22
- 20. 정동효, 김종태. 1997. 차의 과학. 대광서림, 서울. p. 25-261
- 21. 염숙. 2009. 다도학개론. 서울. p 28-137
- 22. Choi SH, Chung DS, Jea SJ. 2005. A comparison of volatile aroma components

- in high grade Korean, Chinese, and Japanese green tea. *J. Korean Home Eco.*Assoc. 43: 33-40
- 23. Horita H, Owuor PO. 1987. Comparison and characterization of volatile components of Kenyan clonal teas and various black teas from other producing areas of the world. Bulletin of the National Research Institute of Vegetables, Orn. Plants Tea 1B: 55-65
- 24. Ravichandran R, Parthiban R. 1998. The impact of processing techniques on tea volat- iles. *Food Chem.* 62: 347-353
- 25. Q. J. Liu, H. Horita, T. Hara, A. Yagi, and K, Ina. 1989. *Nipp. Shok. Kogyo Gakk.*, **36**(6), 486
- 26. T. Takeo. 1981. Nipp. Shok. Kogyo Gakk., 28(4), 176
- 27. T. Yamanishi. 1975. 農化, **49**(9), 63
- 28. Choi, S.H. 1991. Studies on flavor components of commercial korean green tea. Kor. *J. Food Sci. Technol.* 23: 98–101
- 29. Choi, S.H. and Bae, J.E. 1996. The aroma components of green tea the products of Mt. Chiri garden. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 25: 478-483
- 30. Miao Yl, Shi LH, Lei ZL, Huang JC, Yang JW, Yang YC, Sun QY, Chen DY. 2007. Effect of caffeine on in vivo and in vitri oocyte maturation in mice. Theriogenology 68: 640-645
- 31. Higgins GA, Grzelak ME, Pond AJ, Cohen-Williams ME, Hodgson RA, Varty GB. 2007. The effect of caffeine to increase reaction time in the rat during a test of attention is mediated through antagonism of adenosine A_{2A} receptors. Behav Brain Res 185: 32-42
- 32. Keast RS, Riddell LJ. 2007. Caffeine as flover additive in soft-drinks. Appetite

- 49: 255-259
- 33. Khan SM, Kour G. 2007. Subacute oral toxicity of chlopyliphos and protective effect of green tea extract. *Pesic Biochem Phys* 89: 118-123
- 34. Mohan KV, Gunasekaran P, Varalakshmi E, Hara Y, Nagin S. 2007. In vitro evaluation of the anticancer effect of lactoferrin and tea polyphenol combination on oral carcinoma cells. *Cell Biol Int* 31: 599–608
- 35. A.O.A.C 1995. Official methods of analysis (16th Edition). Assocoation of Official Analytical Chemists. Washington, D.C.
- 36. Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Eggling SB, Teranishi R. 1977. Isolation of olatile components from a model system. *J Agric Food Chem.* 25: 446-449.
- 37. Kovats E. Retention indexes of aliphatic halides, alcohols, aldehydes and ketones. *Helv. Chim. Acta.* 41: 1915–1932 (1958)
- 38. Robert PA. 1995. Identification of essential oil components by gas chromato -graphy/mass spectroscopy. Allured Publishing Corporation, IL, USA.
- 39. Stehagen E, Abbrahansom S, Mclafferty FW. 1974. The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data. John Wiley and Sons, NY, USA.
- 40. Davies NW. 1990. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases. *J Chromatogr* 503: 1-24.
- 41. Sadtler Research Laboratories. 1986. The Sadtler standard gas chromatography retention index library. Sadtler, Philadelphia, PA, USA
- 42. http://www.chemicalland21.com/specialtychem/perchem/PHYTOL.htm
- 43. Inoue, Y., Hada, T., Shiraishi. A., Hirose, K., Hamashima, H. & Kobayashi, S. 2005. Biphasic effects of geranylgeraniol, teprenone, phytol on the growth

- of S.aureus Antimicrob. Agents. Chemother. 49: 1770-1774
- 44. Moon JH, Park KH, Sakata K. 1996. Aroma formation mechanism of tea. *J. Korean Tea Soc.* 2: 271–296
- 45. Lee JY, Wang LF, Baik JH, Park SK. 2007. Changes in volatile compounds of green tea during growing season at different culture areas. *Korean J. Food Sci. Technol.* 39: 246–254
- 46. Hatanaka A, Kajiwara T, Sekiya J. 1976. Seasonal variations in trans-2-hexe -nal and linolenic acid in homogenates of Thea sinensis leaves. *Phytochem.* 15 :1889-1891
- 47. Christensen LP, Edelenbos M, Kreutzmann S. 2007. Fruits and vegetables of moderate climate. In Flavours and Fragrance Chemistry, Bioprocessing and Sustainability. Berger RG. ed. Springer, Berlin, Germany, pp. 135–187
- 48. Moon JH, Lee JK, Song BH, Park KH. 1996. Aroma of tea. *J. Korean Tea Soc.* 2: 147–161
- 49. Yamanishi T. 1989. Tea. Goryo (in Japanese) No. 161: 57
- 50. Suematsu S, Hisanobu Y, Suekane S, Nakano K, Komatsu Y. 1996. Changes in the odor qualities of canned green tea drinks during heat processing. 東洋 食品工兼短大·水澤食品研究所研究報告亂 21: 49-56
- 51. Choi SH, Bae JE. 1996. The aroma component of green tea, the products of mt. Chiri Garden. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 25: 478-483
- 52. Choi SH. 1995. The aroma components of commercial green tea picked in August. *Korean J. Life Sci.* 5: 20-24