

녹차와 후발효차의 유리형 및 결합형 향기성분에 대한 연구

이혜진 · 박승국*

경희대학교 생명과학대학 식품공학과

Studies on the Free and Bound Aroma Compounds in Green and Fermented Teas

Hye-Jin Lee and Seung-Kook Park*

Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University

Abstract Free and bound aroma compounds in green and fermented teas treated with microbial-fermentation were analyzed using headspace-solid phase microextraction gas chromatography (GC) and GC-mass spectrometry. Aldehydes and ketones in green tea decreased during microbial fermentation, whereas linalool and geraniol increased in the fermented tea. After enzyme treatment, (Z)-3-hexen-1-ol increased significantly following enzymatic hydrolysis of both green and fermented teas. In addition, benzaldehyde, 3-hexenyl acetate, and geraniol also increased in green tea with enzyme treatment. Bound aroma compounds in the green and fermented teas increased at different levels of added enzyme. We demonstrated the enhancement of both green and fermented teas by enzyme treatment, which can lead to improvement in the flavor qualities of green and fermented teas.

Keywords: green tea, fermented tea, free aroma, bound aroma, enzyme treatment, HS-SPME

서 론

차는 품종, 재배지역, 가공과정, 향기와 맛에 따라 다양하게 분류할 수 있으나 기본적으로 가공방법에 따라서 녹차, 우롱차, 홍차로 분류하는 것이 일반적이다(1). 우롱차나 홍차에서의 발효는 차잎 자체에 존재하는 효소의 산화 작용으로 일어나는 차잎 성분의 변화를 의미하고, 이들 차를 효소발효차라 부르고 있다. 효소에 의한 발효와는 달리 녹차나 차잎 자체를 미생물에 의해 발효시킨 차를 미생물발효차 또는 후발효차라고 부르고 있다(2). 중국의 보이차가 후발효차에 속하며 중국을 중심으로 후발효차의 효능에 대한 연구가 많이 되어 있다(3,4).

녹차의 품질을 좌우하는 인자 중 하나는 차의 향기 성분이다. 차의 향은 차잎 자체의 독특한 향이 기본적으로 있지만 녹차 제조 과정 중에 조금씩 변해서 여러 가지 향기성분이 조화된 복잡한 향을 만들어 낸다. 향기성분은 미량이라도 매우 민감하며 차의 향은 품종에 따라 다를 수도 있고 품종이 같더라도 차 생산지나 제조 방법에 따라서도 달라진다(5). 미생물에 의한 발효에 의해 제조된 차인 후발효차는 미생물 작용에 의한 차잎의 성분 변화와 더불어 주로 흙 냄새와 곰팡이 냄새가 나지만 어떤 것은 과일향이나 꽃향과 같은 독특한 향기가 생성된다고 한다(6,7).

녹차와 후발효차의 다양한 향기성분들 중에는 유리형(free form)

향기성분으로 존재하므로 우려낸 녹차에서 휘발되어 코로써 느낄 수 있는 향기성분이지만 일부 향기성분은 당과 결합한 형태로 존재하는 결합형(bound form) 향기성분이 있다(8). 결합형 향기성분은 당과 배당체가 결합되어 있어 수용성이어서 비휘발성이므로 향기 특성을 주지 못하는 화합물로서, 현재 식물에 존재하는 많은 종류의 결합형 향기성분이 보고 되어 있다(9).

녹차의 결합형 향기성분은 가공과정에서 효소적 또는 화학적 가수분해에 의해 유리되며(8,10), 꽃향기를 부여하는 monoterpene alcohol류인 linalool, geraniol, 풀향기를 띠는 aliphatic alcohol류인 (Z)-3-hexen-1-ol, aromatic alcohol류의 benzyl alcohol, 2-phenyl ethanol 등이 있다(11,12).

녹차의 향기성분에 대한 연구는 국내외 적으로 많이 진행된 상태이며(13-15), 후발효차에 대한 연구는 주로 후발효차 추출물의 항산화 효과, 발효 중 미생물학적, 물리적 및 관능적 품질특성에 대한 연구를 중심으로 이루어지고 있다(1,6). 그러나, 녹차의 효소적 발효가 아닌 미생물 발효에 의해 만들어진 후발효차의 향기성분에 대한 연구는 아직 없는 실정이다.

이에 본 연구에서는 녹차와 마찬가지로 후발효차의 향기성분 또한 품질에 중요한 요소이므로, 녹차가 미생물에 의해 발효되는 과정 중에 휘발성 향기성분의 변화와 효소처리를 통해 녹차와 후발효차에 잠재적인 결합형 향기성분의 종류와 양이 얼마나 존재하는지를 분석하였다. 또한, 실제 녹차와 후발효차에 직접 효소처리를 하였을 때에 결합형 향기성분의 증가효과를 확인하였다.

재료 및 방법

녹차 및 후발효차

본 실험에 사용된 생엽은 2008년 5월 제주도에서 수확한 것으로 써 약 100°C의 수증기로 30-40초 찐 후에 180-200°C의 덤음용

*Corresponding author: Seung-Kook Park, Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi 446-701, Korea

Tel: 82-31-201-2655

Fax: 82-31-204-8116

E-mail: skpark@khu.ac.kr

Received January 6, 2011; revised May 22, 2011;
accepted May 31, 2011

기계에 투입하여 7분간 교반하는 방식으로 뒤집 과정을 거친 옥록차이다. 후발효차는 앞의 제조과정을 마친 녹차 잎의 수분함량이 40%일 때 *Aspergillus niger*를 5×10^7 CFU/g 접종하여 60°C에서 7일간 발효시킨 것으로, 밀봉 상태로 냉동실에 보관하여 실험에 사용하였다.

유리형 및 결합형 향기성분의 추출

약 2 g의 녹차와 후발효차 시료를 각각 고속밀(IKA model A10, Staufen, Germany)을 이용하여 10초 동안 분쇄하여 SPME(Solid Phase Microextraction Method)용 16 mL vial에 0.5 g씩 넣고 5 mL의 초순수물(aquaMax-Ultra 370, Younglin Instrument, Anyang, Korea)을 넣었다. 가수분해를 위해 녹차와 후발효차 각각의 vial에 효소(*A. niger*로 부터 정제한 β -glycosidase) 0.01 g을 넣은 후, 정량을 위한 표준물질로 ethyl decanoate(0.053 ng/mL)를 첨가하였다. 4개의 시료 모두 결합형 향기성분이 분쇄된 차잎으로부터 용출되어 효소와 충분히 반응하도록 25°C에서 3일 동안 저장한 후에 분석하였다.

녹차잎과 후발효차잎의 효소처리

녹차와 후발효차의 차잎 자체에 직접 효소의 적용 여부를 확인하기 위하여, 적정 효소양에 대한 실험을 실시하였다. 종류수 40 mL에 β -glycosidase를 0, 0.1, 0.5, 1.0 g씩 넣어 4가지 농도의 효소액을 제조하였다. 제조한 4가지 효소액을 녹차와 후발효차 100 g씩에 골고루 뿌려서 섞어준 후에 알루미늄 호일로 밀봉하여 50°C의 배양기에서 약 3일 동안 반응시켰다. 이와 같은 효소처리 실험은 두 번 반복하였다. 반응이 끝난 후에 효소처리를 한 녹차(대조군, 0.1, 0.5, 1.0 g)와 후발효차(대조군, 0.1, 0.5, 1.0 g) 시료 8종류를 각각 2 g씩 취하여 고속밀(IKA model A10)을 이용하여 분쇄하여 SPME용 16 mL vial(Supelco, Bellefonte, PA, USA)에 0.5 g씩 넣고 5 mL의 초순수물과 소금 1.5 g을 넣은 후에 분석하였다.

휘발성 향기성분의 분석 조건

녹차 및 후발효차의 휘발성 향기성분 추출은 SPME법으로 하였고, 40°C에서 30분간 자석식교반기(IKA, RCT basic)에서 550 rpm으로 교반시키면서 SPME fiber(50/30 μm DVB/Carboxen/PDMS, Supelco)에 향기성분을 흡착시켰다. 휘발성 향기성분의 분석은 동정은 GC-FID(HP 6890, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였다. 향기성분이 흡착된 SPME fiber를 FID가 설치된 GC 주입구(230°C)에서 5분간 탈착시켜 분석하였으며, 사용된 GC column은 HP-5(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm , J&W, Folsom, CA, USA)이었다. 초기 오븐 온도는 40°C에서 3분간 유지한 후에 10°C/min의 속도로 상승시켜 최종온도 230°C에서 5분간 유지하였고 carrier gas는 helium(2.2 mL/min)을 사용하였다. 분리성분의 동정은 GC와 연결된 mass spectrometer(Agilent 5973C, Palo Alto, CA, USA)와 HP-5MS column(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm , J&W, USA)을 사용하였다. 초기 오븐 온도는 40°C에서 4분간 유지한 후에 5°C/min의 속도로 상승시켜 최종온도 230°C에서 5분간 유지하였고 carrier gas는 helium(1.0 mL/min)을 사용하였다. MS의 이온화는 70 eV에서 실행하였다. GC-FID와 GC-MS의 주입은 splitless mode이었다. 분리성분의 최종 확인은 GC-MS의 library(Wiley/NBS), 표준물질, 그리고 C₆-C₂₂의 n-Paraffine mixture(Supelco, Bellefonte, PA, USA)를 이용한 Retention Indices(RI)의 계산결과를 참고하였다. 정량을 위해 농도별로 만든 각각의 외부표준 물질인 (Z)-3-hexen-1-ol, benzaldehyde, linalool, geran-

iol(Sigma Aldrich, Milwaukee, WI, USA)은 녹차와 후발효차의 시료용액에 첨가하여 정량을 실시하였다. 녹차와 후발효차 시료의 분석은 최소 3회 이상 반복하였다.

통계처리

모든 실험은 3회 반복 측정한 다음, 통계처리 프로그램인 SAS(Statistical analysis program)를 이용하여 5% 유의 수준에서 평균값과 표준편차 그리고 Duncan's multiple range test로 평균간의 다중비교를 실시하였다.

결과 및 고찰

녹차와 후발효차의 유리형 및 결합형 향기성분의 분석

녹차와 후발효차의 휘발성 향기성분을 분석한 GC chromatogram은 Fig. 1에, 각각의 성분을 분석한 결과는 Table 1에 나타내었다. 녹차의 주요 휘발성 향기성분은 5종(α -methylbutanal, pentanal, 2-methyl-2-penten-4-one, β -linalool, β -ionone)과 후발효차의 휘발성 향기성분은 5종(2-ethylfuran, β -linalool, α -terpineol, geraniol, β -ionone)이 동정 되었다. 검출된 휘발성분들 중 꽃향인 linalool이 녹차와 후발효차 모두에서 확인되었고, 장미향의 특성이 있는 geraniol은 후발효차에서만 검출되었다. Monoterpene alcohols인 linalool과 geraniol은 주로 mevalonate의 생합성 경로에 의하여 생성되며, 이후 효소적 반응에 의해서 당이 결합된 화합물로 알려져 있다(15). 그러나, 후발효과정에서 배당체가 분리되어 휘발성분으로 변화되었음을 알 수 있었다.

옥록차는 뒤집 과정을 거치면서 열에 의해 (Z)-3-hexen-1-ol 등의 C₆-향기성분들이 감소하여 뜯내가 줄어들게 되고, 비교적 낮은 온도에서 가공하는 증제차는 향기성분에 monoterpene alcohol과 ketone이 포함되어 있어 주로 꽃향을 낸다고 알려져 있다(13). 시료로 사용된 녹차와 후발효차는 증제와 뒤집과정을 모두 거친 차잎으로 만들어 졌기 때문에 이미 보고된 녹차의 향기성분과는 차이가 있었다.

보이차(후발효차)의 휘발성 향기성분의 분석 결과를 보면 끓는 점이 낮은 aldehyde류와 ketone류는 감소하였고, 끓는 점이 높은 monoterpene alcohol류는 증가한다고 하였다(16). 이 결과와 마찬가지로 녹차에서 후발효차를 제조하는 과정에서 녹차의 향기성분들 중 aldehyde류인 α -methylbutanal과 pentanal이 감소하는 반면에 linalool과 geraniol 같은 monoterpene alcohol류는 후발효차가 될 때 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

녹차에 비해 후발효차의 휘발성 향기성분의 종류가 감소하고, 꽃향기를 띠는 linalool(17)의 peak area가 3배 이상 증가하였다. 이는 후발효차를 만드는 가공공정 중 열처리 과정에 의해 휘발성 향기성분이 감소하는 것으로 보이며, *A. niger*에 의한 발효과정 중 결합형 향성분이 효소에 의해서 가수 분해되어 향기성분이 증가한다고 볼 수 있다(16).

녹차는 제조과정의 초기단계에서 높은 열로 가열하여 차잎 중의 효소작용을 억제시킨 불발효차이므로 안정한 형태의 결합형 향기성분이 잠재적으로 존재하고 있을 것으로 예상할 수 있다(18). 효소처리 후에 녹차와 후발효차의 휘발성 향기성분을 분석해 보면 효소처리 전보다 향기성분이 전체적으로 증가한 것을 볼 수 있다(Fig. 1). 녹차에서 효소처리 전에 7가지, 효소처리 후에 15가지가 동정되었고, 후발효차에서는 효소처리 전 5가지, 효소처리 후 10가지의 휘발성 향기성분이 동정 되었음을 확인하였다(Table 1).

녹차에서는 (Z)-3-hexen-1-ol>benzaldehyde>3-hexenyl acetate>

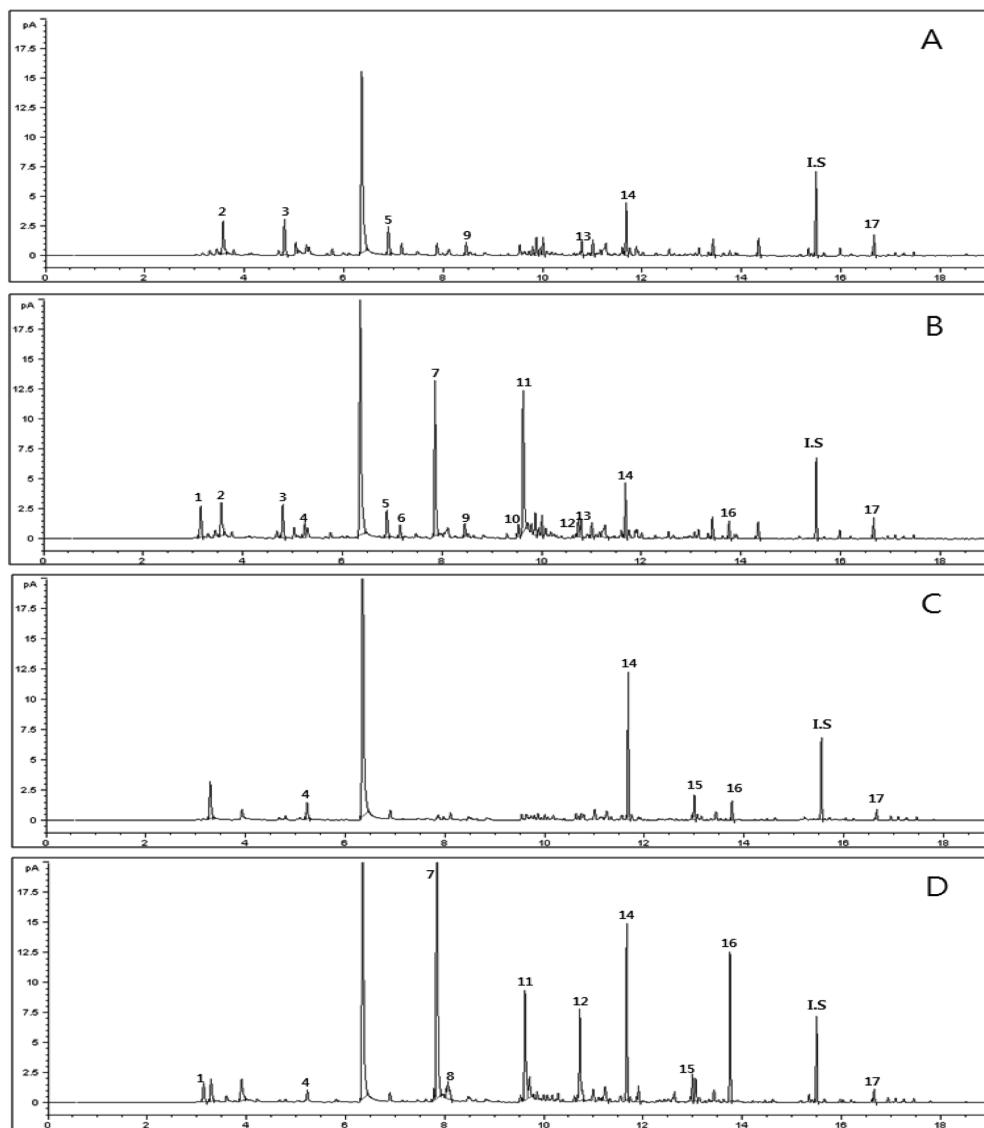


Fig. 1. GC chromatograms of volatile compounds in green and fermented teas by GC-FID. A: Green tea (control); B: Green tea with enzyme treatment; C: Fermented tea (control); D: Fermented tea with enzyme treatment

geraniol 순으로 녹차의 주요 향기성분이 증가되었고, 후발효차에서는 (Z)-3-hexen-1-ol>benzaldehyde>geraniol>3-hexenyl acetate>1-hexanol 순으로 증가하였다. 녹차와 후발효차에서 효소에 의해 공통적으로 4가지 향기성분이 증가하였고, 후발효차에서는 미량이지만 1-hexanol 성분이 검출되었다. 각 화합물들의 총 GC 피크 면적을 비교하면, 효소에 의해 전체적으로 차의 향기성분이 증가하였고, 특히 녹차보다는 후발효차에서 효소의 영향이 더 크다는 것을 알 수 있었다(Fig. 2). 녹차에서 후발효차를 제조하는 발효 과정 중에 *A. niger*가 생성한 효소 작용에 의해 1차적으로 결합형 향기성분이 가수분해되었고, 이후에 첨가한 β -glycosidase에 의해 더 분해가 진행되었으므로 녹차보다는 후발효차에서 효소에 의한 영향이 더 큰 것으로 추측된다.

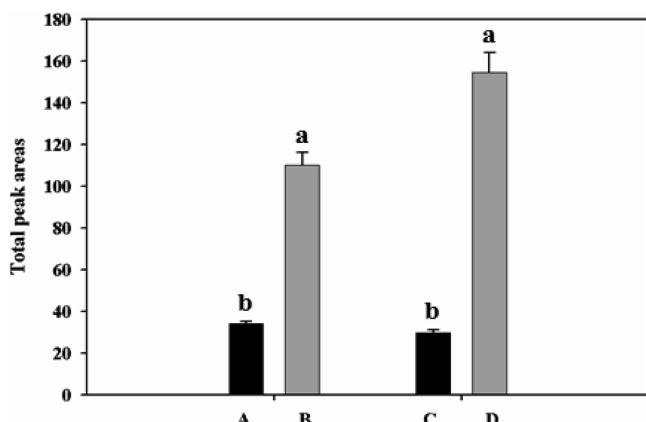
Table 1에서 녹차에 효소처리를 했을 때에 결합형 향기성분인 linalool이 증가하지 않은 이유는, 아마도 녹차잎의 표피조직이 단단하므로 효소에 의해서는 증가되지 않았고, 녹차보다 후발효차에서 2.5배 이상 검출된 linalool 역시 녹차에서 후발효차가 될 때 발효과정을 거치면서 이미 많이 생성되었기 때문에 효소의 영향

을 그다지 받지 않은 것으로 예상할 수 있다.

녹차와 후발효차에서 중요한 결합형 향기성분이라고 알려진 (Z)-3-hexen-1-ol, benzaldehyde, linalool, geraniol의 농도는 표준물질을 사용하여 정량을 하였다(Table 2). 녹차에서 효소처리 전에 검출되지 않았던 (Z)-3-hexen-1-ol(2.08 $\mu\text{g/g}$ tea leaves), benzaldehyde(1.59 $\mu\text{g/g}$ tea leaves), geraniol(0.44 $\mu\text{g/g}$ tea leaves)이 효소 처리를 통해 생성되었고, 또한 그 양이 증가하여 유의적으로 차이가 있는 것을 확인하였다. 후발효차에서는 효소처리 전에 검출되지 않았던 (Z)-3-hexen-1-ol(3.72 $\mu\text{g/g}$ tea leaves), benzaldehyde(1.22 $\mu\text{g/g}$ tea leaves)가 생성됨을 확인 하였고, 이미 존재하였던 linalool(0.25 $\mu\text{g/g}$ tea leaves)과 geraniol(3.22 $\mu\text{g/g}$ tea leaves)이 효소에 의해 증가하였음을 알 수 있었다. 특히, 후발효차에서 검출된 geraniol은 6.6배 증가하여 효소에 의한 효과가 크게 작용한 것을 확인하였다. 결합형 향기성분 중 가장 많이 검출된 (Z)-3-hexen-1-ol과 3-hexenyl acetate에 의해 차에 상쾌한 그린향(15)이 증가할 것으로 추측할 수 있으며, almond, cherry, sweet한 향기특성을 갖는 benzaldehyde는 녹차에 고소하고 달콤한 향을

Table 1. Comparison of the volatile aroma compounds in green tea, green tea with enzyme, fermented tea and fermented tea with enzyme

Peak No.	RI ¹⁾	Compounds	GC peak area			
			Green tea ³⁾	Green tea ⁴⁾	Fermented tea ³⁾	Fermented tea ⁴⁾
1	-	β -Methylbutanal	-	5.8±0.2 ^{a2)}	-	3.4±0.2 ^{a2)}
2	-	α -Methylbutanal	6.3±0.1 ^b	6.7±0.2 ^a	-	-
3	655	Pentanal	6.2±0.2 ^a	5.7±0.1 ^b	-	-
4	690	2-Ethylfuran	-	2.8±0.2 ^a	3.1±0.1 ^a	2.8±0.1 ^b
5	794	2-Methyl-2-penten-4-one	5.2±0.2 ^a	5.4±0.2 ^a	-	-
6	810	2-Ethylpyrrole	-	2.3±0.2 ^a	-	-
7	853	(Z)-3-Hexen-1-ol	-	28.8±1.9 ^a	-	65.1±2.0 ^a
8	865	1-Hexanol	-	-	-	3.6±0.6 ^a
9	887	2-Heptanone	2.0±0.1 ^a	2.4±0.3 ^a	-	-
10	954	Heptanol	-	2.0±0.1 ^a	-	-
11	959	Benzaldehyde	-	26.8±1.2 ^a	-	22.0±1.7 ^a
12	1032	(Z)-3-Hexenyl acetate	-	3.4±0.5 ^a	-	13.5±1.9 ^a
13	1035	α -Limonene	2.1±0.1 ^b	3.1±0.3 ^a	-	-
14	1095	β -Linalool	6.6±0.4 ^a	7.0±0.2 ^a	19.2±0.8 ^a	20.8±1.6 ^a
15	1192	α -Terpineol	-	-	3.4±0.2 ^a	3.5±0.3 ^a
16	1255	Geraniol	-	2.4±0.1 ^a	2.5±0.2 ^b	18.4±1.0 ^a
17	1489	β -Ionone	2.0±0.1 ^a	2.8±0.1 ^a	1.7±0.1 ^a	1.7±0.3 ^a

¹⁾RI: Retention indices(RI) were calculated using n-paraffin hydrocarbons (C_6-C_{22}) as external references.²⁾Mean±SD ($n=3$)³⁾Without enzyme treatment, ⁴⁾with enzyme treatment.*Means with the different letters in the same tea leaves are significantly different by Duncan's multiples range test ($p<0.05$).**Fig. 2. Changes of total GC peak areas in green and fermented teas by enzyme addition.** A: Green tea (control); B: Green tea with enzyme treatment; C: Fermented tea (control); D: Fermented tea with enzyme treatment. *The different letters are significantly different by Duncan's multiples range test ($p<0.05$).

부여할 것으로 기대된다. 또한 고급녹차에서 장미향을 부여하는 geraniol의 향긋한 꽃향기(15)가 증가 될 것이므로, 효소처리를 통해 녹차와 후발효차의 향기 품질을 향상시킬 수 있는 가능성을 확인하였다.

녹차와 후발효차의 효소처리와 향기성분의 변화

녹차와 후발효차를 분쇄하여 분석한 결과 잠재적인 결합형 향기성분이 존재 한다는 것은 이미 확인을 하였으므로, 이를 바탕으로 실제 녹차와 후발효일차에 직접 효소처리를 하였을 경우에도 향기성분의 증가 효과가 있는지 여부를 실험하였다. 녹차와 후발효차 각각 100 g에 효소의 양을 달리하여(0, 0.1, 0.5, 1.0 g) 처리 하였을 때 녹차와 후발효차의 향기성분에 대한 변화를 보면, 녹차와 후발효차 모두 효소의 양이 증가함에 따라서 휘발성 향기성분이 증가하는 양상을 보였다(Table 3, 4). 녹차에서는 효소처리를 하지 않은 대조군에서 12가지 휘발성 성분이 검출되었고, 1.0 g의 효소로 처리 했을 때 총 15가지 휘발성 성분이 검출되었다. 후발효차에서도 마찬가지로 대조구에서 4가지가 검출되

Table 2. Concentration of the volatile aroma compounds in green and fermented teas by enzyme treatment

Compounds	Concentration ($\mu\text{g/g}$ tea leaves)			
	Green tea-F	Green tea-B	Fermented tea-F	Fermented tea-B
(Z)-3-Hexen-1-ol	0.00 ^b	2.08 ^a	0.00 ^b	3.72 ^a
Benzaldehyde	0.00 ^b	1.59 ^a	0.00 ^b	1.22 ^a
Linalool	0.09 ^a	0.09 ^a	0.23 ^b	0.25 ^a
Geraniol	0.00 ^b	0.44 ^a	0.48 ^b	3.22 ^a

*The different letters in the same tea leaves show the significant difference by Duncan's multiples range test ($p<0.05$).

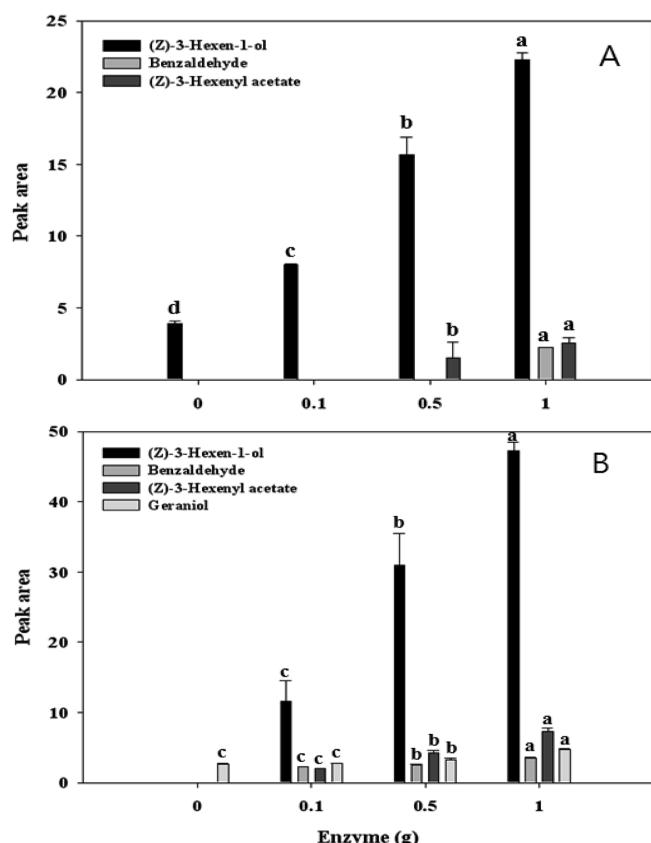


Fig. 3. Changes of volatile aroma compounds in green and fermented teas by different levels of enzyme addition. A: Green tea; B: Fermented tea. *The different letters show the significant difference by Duncan's multiples range test ($p<0.05$)

었고, 1.0 g을 처리 했을 때 총 9가지 성분을 확인하였다.

녹차와 후발효차를 고속분쇄기로 곱게 분쇄하여 효소를 처리

했을 때와 100 g의 시료에 직접 효소를 처리한 후 분석한 결과를 비교해 보면 GC 퍼크면적에 차이가 나는 것을 알 수 있는데, 그 이유는 녹차와 후발효차를 고속분쇄기로 곱게 분쇄하여 직접 효소와 반응시킨 결과와, 녹차와 후발효차 잎에 효소액을 직접 처리하고 반응시킨 후에 분석한 결과이기 때문에 차이가 난다고 볼 수 있다.

녹차와 후발효차에서 주요한 결합형 향기성분에 대한 GC 면적의 비교는 Fig. 3에 나타내었다. 그 중에서 특히 leaf alcohol로 알려진 (Z)-3-hexen-1-ol(14)의 경우 1.0 g의 효소를 처리했을 때 녹차와 후발효차 모두에서 가장 많이 증가하였다. Benzaldehyde 와 3-hexenyl acetate의 경우 (Z)-3-hexen-1-ol에 비해서 peak area는 작지만 효소에 의해 향기성분이 생성됨을 확인 할 수 있었다. 후발효차의 경우 장미향을 내는 geraniol이 효소에 의해 증가하였고, 1 g의 효소를 처리했을 때 가장 많이 생성되었다. 효소양이 많아질수록 휘발성 향기성분이 증가하는 경향을 보이지만 그 양이 증가 할수록 효소에 의해 녹차와 후발효차에서 갈변현상이 발생할 수 있기 때문에 품질에 바람직하지 않다고 판단하였다. 따라서 효소처리시 효소양의 적정기준을 1.0 g으로 정하였다. 녹차와 후발효차에 직접 효소를 처리하였을 때 역시 효소에 의해 결합형 향기성분이 증가하였고, 효소의 양을 달리하였을 때 1.0 g의 효소로 그린향과 꽃향이 증가하여 녹차와 후발효차의 향기성분을 개선시킬 수 있다는 가능성을 확인할 수 있었다.

요약

본 연구에서는 녹차와 녹차에 미생물을 접종하여 발효시킨 후발효차의 유리형 및 결합형 향기성분을 headspace-solid phase microextraction(HS-SPME)-GC/GC-MS를 이용하여 분석하였다. 녹차가 미생물학적 발효과정을 거치는 중에 녹차에 존재하는 aldehyde 류와 ketone 류는 감소하였고 linalool과 geraniol은 증가하였다. 녹차와 후발효차 잎에 추가적으로 효소를 처리하여 분석한 결과 녹차에서는 (Z)-3-hexen-1-ol>benzaldehyde>3-hexenyl acetate>geraniol 순으로 향기성분이 증가되었고, 후발효차에서는 (Z)-3-hexen-

Table 3. Comparison of the volatile aroma compounds in green tea by different levels of enzyme addition

Peak No.	RI ¹⁾	Compounds	GC peak area			
			Control	0.1 g	0.5 g	1.0 g
1	853	(Z)-3-Hexen-1-ol	3.90±0.2 ²⁾	7.98±0.1 ^c	15.66±1.2 ^b	22.29±0.5 ^a
2	867	1-Hexanol	2.74±0.1 ^a	2.69±0.2 ^a	2.65±0.1 ^a	2.71±0.2 ^a
3	887	2-Heptanone	2.66±0.2 ^a	2.47±0.2 ^a	2.36±0.2 ^a	2.31±0.2 ^a
4	920	Methyl hexanoate	-	-	-	2.00±0.1 ^a
5	959	Benzaldehyde	-	-	-	2.26±0.0 ^a
6	983	1-Nonanol	3.21±0.2 ^a	2.95±0.1 ^a	2.94±0.3 ^a	2.96±0.1 ^a
7	988	2-Methyl-2-hepten-6-one	2.36±0.2 ^a	2.22±0.2 ^a	2.85±0.8 ^a	2.30±0.1 ^a
8	1031	(Z)-3-Hexenyl acetate	-	-	1.50±1.1 ^a	2.54±0.4 ^a
9	1035	β-cis-Ocimene	4.51±0.2 ^a	4.76±0.2 ^a	4.29±0.4 ^a	4.37±0.1 ^a
10	1049	1-Octanol	2.25±0.1 ^a	2.11±0.1 ^a	2.26±0.2 ^a	2.20±0.0 ^a
11	1097	β-Linalool	16.08±1.0 ^a	14.90±0.9 ^a	14.89±1.2 ^a	15.74±0.4 ^a
12	1199	2-(Methoxycarbonyl)phenoxy	2.46±0.2 ^b	2.61±0.1 ^b	2.72±0.2 ^b	3.27±0.1 ^a
13	1205	Safranal	1.86±0.1 ^{ab}	1.67±0.1 ^b	2.19±0.3 ^a	1.99±0.1 ^{ab}
14	1228	β-Cyclocitral	4.63±0.2 ^a	4.20±0.3 ^a	4.34±0.5 ^a	4.40±0.2 ^a
15	1490	β-Ionone	5.30±0.6 ^a	5.15±1.4 ^a	4.39±0.6 ^a	4.43±0.2 ^a

¹⁾RI: Retention indices (RI) were calculated using n-paraffin hydrocarbons (C_6 - C_{22}) as external references.

²⁾Mean±SD ($n=3$)

*Means with the different letters are significantly different by Duncan's multiples range test ($p<0.05$).

Table 4. Comparison of the volatile aroma compounds in fermented tea by different levels of enzyme addition

Peak No.	RI ¹⁾	Compounds	GC peak area			
			Control	0.1 g	0.5 g	1.0 g
1	853	(Z)-3-Hexen-1-ol	-	11.65±2.9 ^c	30.96±4.6 ^b	47.20±1.3 ^{a2)}
2	959	Benzaldehyde	-	2.25±0.0 ^c	2.56±0.1 ^b	3.55±0.1 ^a
3	1031	(Z)-3-Hexenyl acetate	-	2.01±0.0 ^c	4.23±0.4 ^b	7.30±0.5 ^a
4	1049	1-Octanol	-	2.17±0.1 ^c	3.70±0.6 ^b	5.77±0.2 ^a
5	1097	β-Linalool	18.99±0.8 ^a	19.09±0.5 ^a	17.39±0.5 ^b	18.88±1.2 ^a
6	1194	α-Terpineol	3.06±0.1 ^a	3.13±0.2 ^a	3.04±0.0 ^a	2.95±0.1 ^a
7	1199	2-(Methoxycarbonyl)phenol	-	-	-	3.35±0.2 ^a
8	1255	Geraniol	2.68±0.1 ^c	2.71±0.1 ^c	3.27±0.3 ^b	4.68±0.2 ^a
9	1490	β-Ionone	2.24±0.2 ^a	2.15±0.1 ^a	2.08±0.4 ^a	2.25±0.2 ^a

¹⁾RI: Retention indices (RI) were calculated using n-paraffin hydrocarbons (C₆-C₂₂) as external references.²⁾Mean±SD (n=3)

*Means with the different letters are significantly different by Duncan's multiples range test (p<0.05).

1-ol>benzaldehyde>geraniol>3-hexenyl acetate>1-hexanol 순으로 증가하였으며, 녹차보다는 후발효차에서 효소에 의해 증가되는 향기성분이 많았다. 효소양을 달리하여 처리하였을 때 녹차와 후발효차 모두 효소의 양이 증가함에 따라 휘발성 향기성분이 증가하는 양상을 보였다. 본 실험을 통하여 효소처리를 통해 녹차와 후발효차의 향기를 증가시킴으로써 녹차와 후발효차의 향기 품질을 향상시킬 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구를 위하여 녹차시료를 제공하여주신 아모레 퍼시픽 기술연구원에 감사의 말씀을 드립니다.

문 헌

- Hou CW, Jeng KC, Chen YS. Enhancement of fermentation process in Pu-Erh tea by tea-leaf extract. *J. Food Sci.* 75: 44-48 (2010)
- Han SK, Song YS, Lee JS, Bang JK, Suh SJ, Cho JY, Moon JH, Park KH. Changes of the chemical constituents and antioxidant activity during microbial-fermented tea (*Camellia sinensis L.*) processing. *Korean J. Food Sci Technol.* 42: 21-26 (2010)
- Liang YR, Zhang LY, Lu JL. A study on chemical estimation of Pu-erh tea quality. *J. Sci. Food Agric.* 86: 381-390 (2005)
- Haizhen MO, Yang Z, Chen Z. Microbial fermented tea-a potential source of natural food preservatives. *Trends Food Sci. Tech.* 19: 124-130 (2008)
- Choi SH, Chung DS, Jea SJ. A comparison of the volatile aroma components in high grade Korean, Chinese and Japanese green tea. *Korean Home Econo. Assoc.* 43: 33-40 (2005)
- Kang DJ, When YH, Choi KH, Oh DH, Eun JB. Microbiological, physical and sensory characteristics of microbial-fermented tea manufactured with *Aspergillus niger* during fermentation. *J. Korean. Tea Soc.* 15:107-113 (2009)
- Choi SH. Drinking Korean Tea and World Tea with Understanding. Jooang-Saenghwalsa, Seoul, Korea. pp. 32-35 (2002)
- Yano M, Okada K, Kubota K, Kobayashi A. Studies on the precursors of mono-terpene alcohols in tea leaves. *J. Agr. Food Chem.* 54: 1023-1028 (1990)
- Sarry JE, Gunata ZY. Plant and microbial glycoside hydrolases: volatile release from glycosidic aroma precursors. *Food Chem.* 87: 509-521 (2004)
- Guo W, Sakata K, Watanabe N, Nakajima R, Yagi A, Ina K, Luo S. Geranyl 6-O-β-D-xylopyranosyl-β-D-glucopyranoside isolated as an aroma precursor from tea leaves for oolong tea. *Phytochem.* 33: 1373-1375 (1993)
- Joe Porwoll, Aldrich Flavors & Fragrances. Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA (2001)
- Wang D, Yoshimura T, Kubota K, Kobayashi, A. Analysis of glycosidically bound aroma precursors in tea leaves. 1. Qualitative and quantitative analysis of glycosides with aglycons as aroma compounds. *J. Agr. Food Chem.* 48: 5411-5418 (2000)
- Choi SH, Bae JE. The aroma components of green tea, the products of Mt. Chiri garden. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 25: 478-483 (1996)
- Kim HJ, Ryu SK, Roh JC, Lee SJ, Park SK. Changes in lipoxygenase activity and volatile compounds of fresh tea leaves during early growing season. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* 46: 23-27 (2003)
- Lee JY, Wang LF, Baik JH, Park SK. Changes in volatile compounds of green tea during growing season at different culture areas. *Korean J. Food Sci. Technol.* 39: 246-254 (2007)
- Xu X, Yan M, Zhu Y. Influence of fungal fermentation on the development of volatile compounds in the puer tea manufacturing process. *Eng. Life Sci.* 5: 382-386 (2005)
- Jeon JY, Choi SH. Volatile flavor components in a mixed tea of *Pueraria Radix* and green tea. *J. Life Sci.* 20: 350-355 (2010)
- Yano M, Joki Y, Mutoh M, Kubota K, Kobayashi A. Changes of aroma during process of chinese jasmin tea. pp. 125-129. In: Proceedings of international symposium on tea science. Organizing Committee of ISTS. Shizuoka, Japan (1991)