

## 동절기 저온현상과 채엽시기에 따른 녹차의 향기성분에 대한 연구

류경현 · 이혜진 · 박승국\*

경희대학교 생명과학대학 식품생명공학과

### Studies on the Effect of Low Winter Temperatures and Harvest Times on the Volatile Aroma Compounds in Green Teas

Kyung-Heon Ryu, Hye-Jin Lee, and Seung-Kook Park\*

Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University

**Abstract** Green tea leaves grown in Jeju island were harvested at different times in 2010 and 2011. Green teas harvested in 2010 experienced higher effective accumulative temperature than green teas harvested in 2011. The free and bound volatile compounds in green tea were analyzed using headspace-solid phase microextraction gas chromatography (GC) and GC-mass spectrometry. All green teas contained the 6 major volatile compounds  $\alpha$ -methylbutanal, pentanal, (*E*)-2-hexen-1-ol,  $\beta$ -linalool, geraniol and  $\alpha$ -farnesene. After enzyme treatment, (*Z*)-3-hexen-1-ol, benzaldehyde, (*Z*)-3-hexenyl acetate,  $\beta$ -linalool and geraniol were increased in all green teas. (*Z*)-3-hexen-1-ol increased significantly in green tea harvested in 2010, and benzaldehyde increased widely in green tea harvested in 2011. However, the total volatile compounds in green teas harvested in 2011 were remarkably decreased in comparison to harvested in 2010. It was confirmed that free and bound volatile compounds in green tea are affected by low winter temperatures.

**Keywords:** green tea, low temperature, harvest time, volatile compound, HS-SPME

## 서 론

차는 *Camellia sinensis* L.의 차잎을 이용하여 만든 음료로, 커피와 함께 세계적으로 널리 음용되고 있다(1). 우리나라의 주요 녹차 생산지는 전남, 경남, 제주도이며(2) 주로 남부지방에 위치하고 있다. 기온, 일조시간, 강수량 등의 환경적 요소는 녹차 재배에 있어 중요하게 작용하며 이 중 녹차의 품질은 온도의 영향을 크게 받는다. 녹차재배에 있어 한계온도는 연평균기온 14-16°C라고 알려져 있으며, 재배기간 중 온도의 변화는 차잎의 채취하기 및 맛에 영향을 미친다고 알려져 있다(3).

녹차의 품질을 좌우하는 인자 중 하나는 차의 향기성분이다. 차의 향은 품종에 따라 다를 수 있으며, 품종이 같더라도 차 생산지나 제조 방법에 따라서도 달라진다(4). 이러한 차의 향기성분은 향기특성을 고려하여 크게 두 가지 종류로 구분할 수 있다. Group I의 성분은 지질이 분해되어 생성되며 싱그러운 풀잎과 같은 그린향의 특성을 나타낸다. Group II의 성분은 terpenoid로부터 생성되며 차에 향긋한 꽃향기를 부여한다. 차의 향기품질은 Group I과 Group II 성분들의 비율에 따라 달라지게 된다(5). 또한, 차의 향기성분은 유리형 향기성분(free form)으로 존재하거나

당과 결합한 형태인 glycoside(bound form)로 존재하기도 한다(6). Glycoside 형태로 존재하는 향기성분은 당과 배당체가 결합한 형태이므로 수용성이이고 비휘발성이므로 향기 특성을 주지 못한다(7). 그러나, 신선한 차잎에 존재하는 비휘발성 화합물들은 차의 가공공정 동안에 차잎의 효소에 의하여 가수분해 되어서(8), 당과 분리된 향기성분은 휘발되어 향기특성에 영향을 줄 수 있다(9).

녹차의 향기성분에 대한 연구에는 녹차의 품종(4,10)과 채엽시기(11), 제조방법(12,13) 등에 따른 향기성분을 비교한 다수의 연구보고가 있다. 하지만 차의 향은 동일한 품종의 차엽으로 동일한 가공공정을 거치더라도 재배지역의 기후조건에 의해서 향기 특성이 달라질 수 있으며(11), 생육기간 중 기상조건이 품질과 수량성에 영향을 미칠 수 있다(2). 녹차는 맹아기에 이상기온현상으로 초순의 세포가 동결되면서 팽창하다가 해동되면서 초순이 수축됨으로써 고사하여 동해피해를 입게 된다(3). 특히, 2011년 1월에는 전국 평균기온이 평년보다 낮고, -10°C 이하 일수가 13.9일로 평년보다 8.3일 많아, 1973년 이후 가장 많은 저온 일수를 보였다. 이와 같은 한파와 추운 날씨가 계속되면서 녹차 주산지들이 동해피해를 입었으며, 수확에 차질을 빚었다. 재배지역과 생장환경에 따라 저온 정도가 다르기 때문에 피해 정도가 차이가 나지만 제주에서도 미미한 피해가 있었다. 현재까지 녹차의 품질에 영향을 미치는 요인들에 대한 연구들이 보고되어 왔으나, 동절기의 이상 저온현상이 녹차의 향기성분에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구는 없는 실정이다.

본 연구에서는 녹차의 재배기간 중의 수확한 차잎을 동일 조건에서 가공하여 제조한 녹차시료에 대해서 유리 및 결합형 향기성분을 분석하였고, 생물의 일정 시기에서 생장이나 발육에 유효한 온량을 나타내는 유효적산온도를 산출하여 동절기 저온현상이 녹차의 향기성분에 어떠한 영향을 미치는지 확인하였다.

\*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 December 6, 2011; revised April 10, 2012;

accepted July 9, 2012

## 재료 및 방법

### 채업시기 및 유효적산온도

본 실험에 사용된 차 잎은 2010년 5월(1, 5, 10, 13, 15일), 6월(23, 25, 30일), 7월(1, 4일)과 2011년 5월(3, 14, 17, 19, 22일), 6월(29일), 7월(1, 4, 8, 10일)에 제주도에서 수확한 것으로 ‘아모레퍼시픽’에서 제공 받았다.

차 재배 년도에 따른 차 재배지역의 유효적산온도와 총 일조 시간, 강수량을 조사하기 위해 재배기간 중 이상 저온 현상이 나타난 겨울철 3개월(12, 1, 2월) 동안의 일평균기온과 일조시간, 강수량을 기상청 기상관측자료로부터 수집하였다. 측정위치는 ‘고산(기)’ 지점이었으며, 유효적산온도 산출에는 Nurse-Saul에 의해 제안된 식 (1)을 사용하였다.

$$M = \Sigma(T - T_0) \times \Delta t \quad (1)$$

여기서, M: 유효적산온도( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{D}$ )

T:  $\Delta t$  시간중의 일평균온도( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_0$ : 발육영점온도( $^{\circ}\text{C}$ )

$\Delta t$ : 시간(Day)

### 녹차 제조

모든 차 잎은 약  $100^{\circ}\text{C}$ 의 증기를 이용하여 30-40초간 찐 후에 열풍온도 약  $90\text{-}95^{\circ}\text{C}$ 로 20분간 건조시켰으며, 밀봉상태로 냉동실 ( $-15\pm3^{\circ}\text{C}$ )에 보관하여 실험에 사용하였다.

### 유리형 휘발성 향기성분 추출

각각의 녹차시료를 약 2 g씩 취해 고속밀(IKA model A10, Staufen, Germany)을 이용하여 20초간 미세하게 분쇄한 후 SPME 용 16 mL vial(Supelco, Bellefonte, PA, USA)에 0.5 g씩 넣은 후 초순수물(aquaMax-Ultra 370, Younglin Instrument, Anyang, Korea) 5 mL를 넣고 마개로 막았다. 이 후  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 약 24시간 동안 저장한 후 분석하였다. 정량을 위한 내부표준물질로는 ethyl decanoate ( $0.64\times10^{-3}$  mL)를 사용하였으며 시료의 최종 농도는  $0.074 \mu\text{g/mL}$  이었다. 녹차시료의 휘발성 향기성분 추출은 SPME(Solid Phase Microextraction) 방법을 이용하였다.  $40^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 자석식 교반기(IKA, RCT basic)에서 550 rpm으로 교반시키면서, 노출시킨 SPME fiber(50/30  $\mu\text{m}$  DVB/Carboxen/PDMS, Supelco)에 휘발성 향기성분이 흡착되도록 하였다.

### 결합형 휘발성 향기성분 추출

각각의 녹차시료를 약 2 g씩 취해 고속밀(IKA model A10)을 이용하여 20초간 미세하게 분쇄한 후 SPME용 16 mL vial(Supelco)에 0.5 g씩 넣은 후 초순수물(aquaMax-Ultra 370, Younglin Instrument) 5 mL를 넣고 마개를 막았다. Glycoside로 존재하는 향기성분의 가수분해를 위해 효소(*A. niger*로부터 정제한  $\beta$ -glycosidase) 0.01 g을 넣은 후  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 약 24시간 동안 저장한 후 분석하였다. 내부표준물질로는 ethyl decanoate( $0.074 \mu\text{g/mL}$ )를 넣었다. 이후  $40^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 자석식 교반기(IKA, RCT basic)에서 550 rpm으로 교반시키면서, 노출시킨 SPME fiber(50/30  $\mu\text{m}$  DVB/Carboxen/PDMS, Supelco)에 휘발성 향기성분이 흡착되도록 하였다.

### GC 및 GC-MS분석

휘발성 향기성분의 분석과 동정에는 GC-FID(HP 6890, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA)와 GC-MS(7890A GC-5975C MS,

Agilent technology, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였다. GC-FID에 사용된 capillary column은 HP-5(30 m×0.32 mm×0.25  $\mu\text{m}$ , J&W, Folsom, CA, USA)이었다. 초기 오븐 온도는  $40^{\circ}\text{C}$ 에서 3분간 유지한 후에  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 상승시켜 최종온도  $230^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 유지하였고 carrier gas는 helium(2.2 mL/min)을 사용하였다. 향기성분이 흡착된 SPME fiber를 FID가 설치된 GC 주입구에 넣어 5분간 탈착 시켜 splitless mode로 분석하였다. 분리된 성분의 동정을 위해 GC와 연결된 mass spectrometer(Agilent 5975C)와 HP-5MS column (30 m×0.25 mm×0.25  $\mu\text{m}$ , J&W)을 사용하였다. 초기 오븐 온도는  $40^{\circ}\text{C}$ 에서 4분간 유지한 후에  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 상승시켜 최종온도  $230^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 유지하였고 carrier gas는 helium(1.0 mL/min)을 사용하였다. MS의 이온화는 70 eV에서 실행하였고 splitless mode로 분석하였다.

분리성분의 최종 확인은 GC-MS의 library(Wiley/NBS)와  $C_6\text{-}C_{22}$ 의 n-paraffine mixture(Supelco)를 통한 Retention Indices(RI)의 계산결과를 참고하여 결정하였다. 정량을 위하여 사용한 표준물질인 (Z)-3-hexen-1-ol, benzaldehyde, linalool, geraniol(Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA)은 각각의 농도 별로 만들어 녹차시료에 첨가한후에 calibration curve를 만들어 정량을 하였다. 모든 시료는 3반복 분석하였다.

### 통계처리

모든 실험은 3회 반복 분석한 후, 통계처리 프로그램인 SPSS (Statistical Package for the Social Sciences, version 20.0, Chicago, IL, USA)를 이용하여 5% 유의 수준에서 평균값과 표준편차 그리고 Duncan's multiple range test로 평균간의 다중비교를 실시하였다.

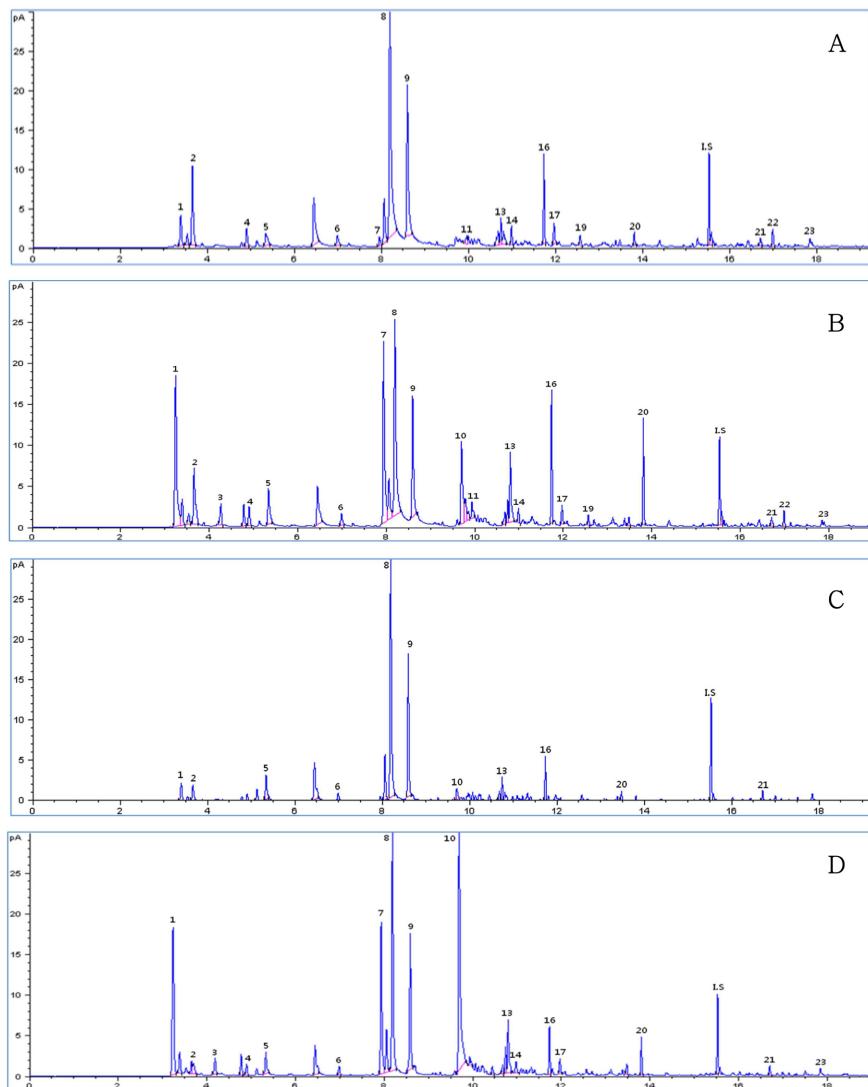
## 결과 및 고찰

### 재배년도에 따른 기후변화

유효적산온도 산출에서 차의 발육영점온도는  $-2^{\circ}\text{C}$ 로 지정하였다. 2010년도 겨울철 차의 재배기간(2009.12-2010.02) 중 유효적산온도는  $41,724^{\circ}\text{C} \cdot \text{D}$ 이며, 2011년도 겨울철 차의 재배기간(2010.12-2011.02) 중 유효적산온도는  $30,735^{\circ}\text{C} \cdot \text{D}$ 로 나타났다. 같은 시기의 총 일조시간은 2010년에 284.5 h, 2011년에 298.9 h을 나타내었다. 연 강수량은 각각 91.2, 87.2 mm로 나타났다. 두 해의 겨울철 총 일조시간과 강수량은 비슷하였으나 유효적산온도는 차이를 보였다.

### 채업시기에 따른 유리형 향기성분의 변화

채업시기에 따른 2010년도 녹차와 2011년도 녹차의 휘발성 향기성분을 분석한 GC chromatogram을 Fig. 1, 2에, 각각의 성분을 분석한 결과는 Table 1에 나타내었다. 재배된 시기에 상관없이 녹차의 주요 향기성분은 6종(2-methylbutanal, pentanal, (E)-2-hexen-1-ol,  $\beta$ -linalool, geraniol,  $\alpha$ -farnesene)이 공통적으로 확인되었다. 검출된 휘발성분들 중 꽃향기를 띠는  $\beta$ -linalool과 장미향의 특성이 있는 geraniol은 채업시기가 늦어질수록 감소하거나 사라졌다. 이는 채업시기가 늦을수록 linalool과 geraniol 등의 성분이 감소한다는 Kato(14)의 보고와 유사하였다. 생엽의 경우, 4월과 5월 채업의 향기성분 휘발량이 가장 많았고 그 이후에는 급격히 감소한다고 알려져있다(11). 채업시기가 다른 2010년 녹차에서도 5월 채업시료에서 휘발성분의 양이 가장 많았으나 그 이후 감소되는 정도는 생엽과 비교해 보았을 때 크지 않았다(Fig. 3). 차잎은 가공공정 중에 배당체 향기성분이 가수분해 되어 휘발할 수



**Fig. 1. GC-chromatograms of volatile compounds identified in green teas harvested in 2010.** A: Green tea harvested in May, 2010; B: Green tea harvested in May, 2010 with enzyme treatment; C: Green tea harvested in July, 2010; D: Green tea harvested in July, 2010 with enzyme treatment

있다고 알려져 있다(8). 시료로 사용된 녹차는 생엽과 달리 가공 공정을 거쳤기 때문에 채엽시기가 늦은 차엽에서 추가적으로 향기성분이 휘발되었음을 알 수 있었다. 2011년 녹차의 경우는 채엽시기에 따른 총 향기성분의 GC peak area 차이가 5% 내외로 미미하였고 이는 동절기 저온현상의 영향이 있는 것으로 보인다.

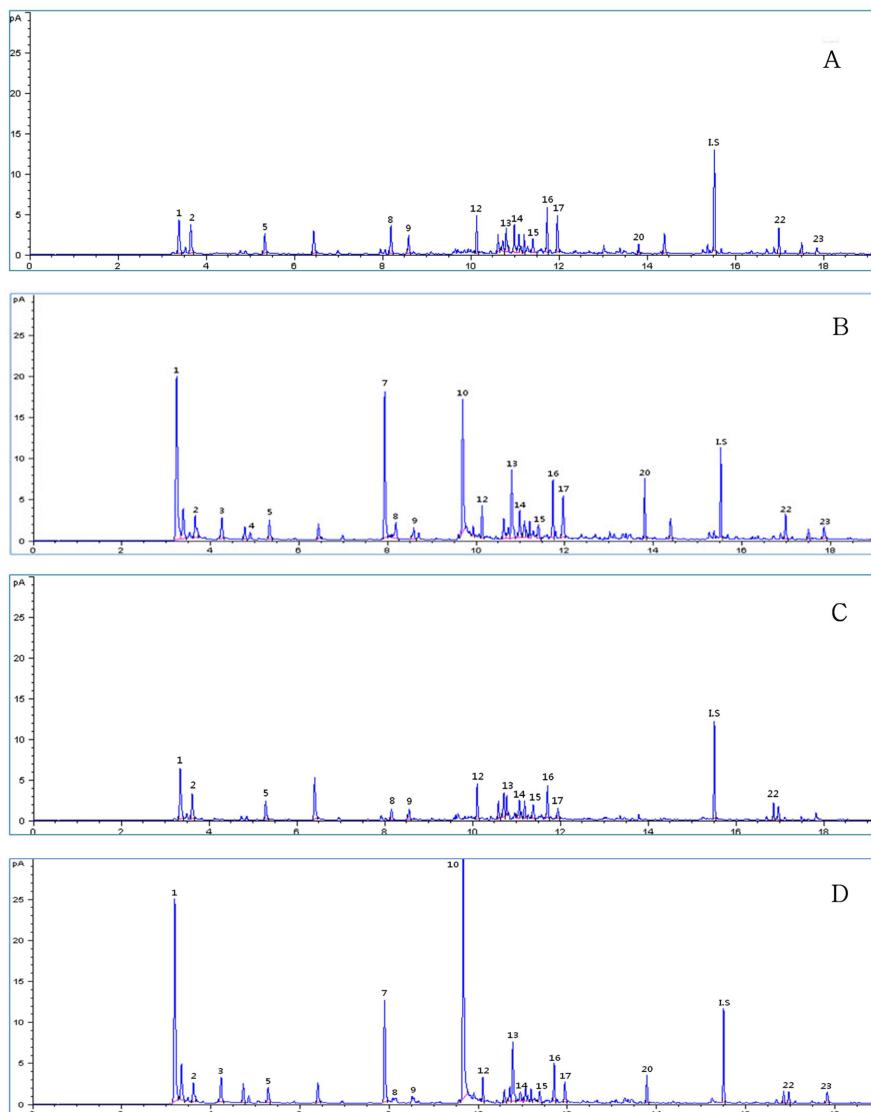
#### 동절기 저온현상에 따른 유리형 향기성분의 변화

2010년 수확된 녹차의 유효적산온도는  $41,724^{\circ}\text{C} \cdot \text{D}$ 이며 2011년 수확된 녹차의 유효적산온도는  $30,735^{\circ}\text{C} \cdot \text{D}$ 였다. 그 해의 총 일조시간은 각각 284.5, 298.9 h, 강수량은 각각 91.2, 87.2 mm를 나타냈다. 총 일조시간과 강수량은 큰 차이가 없었으며 유효적산온도에서 차이를 보였기 때문에 온도에 의한 향기성분 변화에 초점을 맞췄다. 유효적산온도가 낮은 2011년 녹차의 총 유리형 향기성분량은 GC peak area로 표시하여, 538.282 peak area로써 2010년의 2103.659 peak area보다 3배 이상 감소하였다(Fig. 3). 꽃향기를 띠는  $\beta$ -linalool(15)은 2010년 7월에 수확한 녹차에 비해 2011년 7월에 수확한 녹차에서 2.2배 감소하였다. 이는 terpenoid 계 화합물인 linalool과 geraniol이 환경적인 요인에 크게 영향을

받는다는 보고(16)와 유사한 결과를 나타내었다. 또한 linalool과 같은 terpenoid 화합물은 mevalonate의 생합성 경로를 통해 생성되는데(11), 재배기간 중 낮은 온도에 의해 호흡속도가 감소하게 되면, 호흡과정 중 생기는 acetyl CoA로부터 mevalonate의 전환 이 줄어들면서 향기성분 생성 또한 줄어들 수 있을 것으로 추측된다(16,17).

#### 채엽시기에 따른 결합형 향기성분의 변화

효소를 사용하여 결합형 향기성분을 가수분해 하였을 때, 효소 처리에 의해 추가적으로 휘발되는 향기성분을 분석해 보면 2010년과 2011년에 수확한 녹차 모두에서 효소처리 전보다 향기성분이 증가하는 것을 확인할 수 있다(Fig. 3). 채엽시기가 다른 녹차에서 모두 5종((Z)-3-hexen-1-ol,  $\beta$ -linalool, benzaldehyde, geraniol, (Z)-3-hexenyl acetate)의 결합형 향기성분이 확인되었다. 이는 Lee(18)의 보고와 비슷한 결과이다. 결합형 향기성분 중 주요 성분 (Z)-3-hexen-1-ol, benzaldehyde,  $\beta$ -linalool, geraniol을 정량하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 2010년 5월에 수확한 녹차에서 (Z)-3-hexen-1-ol(3.76  $\mu\text{g/g}$  tea leaves)의 결합형이 가장 많이



**Fig. 2. GC-chromatograms of volatile compounds identified in green teas harvested in 2011.** A: Green tea harvested in May, 2011; B: Green tea harvested in May, 2011 with enzyme treatment; C: Green tea harvested in July, 2011; D: Green tea harvested in July, 2011 with enzyme treatment

존재했으며, 7월에 수확한 녹차에서 benzaldehyde(1.18 µg/g tea leaves) 결합형의 존재량이 증가하였다. 2011년 5월에 수확한 녹차에서도 (Z)-3-hexen-1-ol(2.38 µg/g tea leaves)의 결합형이 가장 많이 존재했으며 7월에 수확한 녹차에서 benzaldehyde(0.93 µg/g tea leaves) 결합형의 존재량이 증가하였다. 채엽시기가 늦어질수록 benzaldehyde가 배당체로 존재한다는 것을 알 수 있었다. 일본 식품첨가물공전에 따르면 benzaldehyde는 비알콜 음료에 30-40 ppm 수준으로 사용하도록 권고되고 있다. 그러나, 녹차에 자연적으로 존재하는 결합형 benzaldehyde의 수준을 고려해 보았을 때 안전한 수준으로 판단된다. 자연상태에서의 결합형 향기성분은 식물의 조직에 있는 효소와 만나게 되면서 가수분해 되는데 benzaldehyde의 경우는  $\beta$ -glucosidase와 mandelonitrile lyase 두 효소의 작용을 받아야 분해가 된다고 알려져 있어서(19)  $\beta$ -glucosidase에 의해서만 가수분해되는 (Z)-3-hexen-1-ol보다 효소작용을 덜 받게 되면서 수확시기가 늦어질수록 결합형으로 많이 존재하는 것으로 보인다.

#### 동절기 저온현상에 따른 결합형 향기성분의 변화

유리형 향기성분과 마찬가지로 유효적산온도가 낮았던 2011년 녹차의 결합형 향기성분은 2010년 녹차보다 그 휘발성분의 양이 적었다(Fig. 3). 결합형 향기성분 역시 환경적인 요인에 영향을 받는다고 예상할 수 있다. 싱그러운 그린향을 내는 “leaf alcohol” (Z)-3-hexen-1-ol(3.76 µg/g tea leaves)은 유효적산온도가 높았던 2010년 5월에 수확한 녹차에 가장 많이 존재하였다. Almond, cherry, sweet 향기특성을 갖는 bezaldehyde(1.18 µg/g tea leaves)는 2010년 7월에 수확한 녹차에 가장 많이 존재하였고, 그 다음으로 2011년 7월에 수확한 녹차에 많이 존재하였다. 꽃향기를 내는  $\beta$ -linalool(0.47 µg/g tea leaves)은 유리형으로 더 많이 존재했으며, 장미향을 내는 geraniol(2.95 µg/g tea leaves)은 2010년 5월에 수확한 녹차에 가장 많았고, 그 다음으로 2011년 5월에 수확한 녹차에 많이 존재하였다. 효소처리에 의해 각각의 성분이 증가하였고, 효소처리 전과 유의적인 차이를 보였다( $p<0.05$ ). 결합형 향기성분은 효소적 가수분해뿐 아니라, 유념과 중유 등의 가공공정과

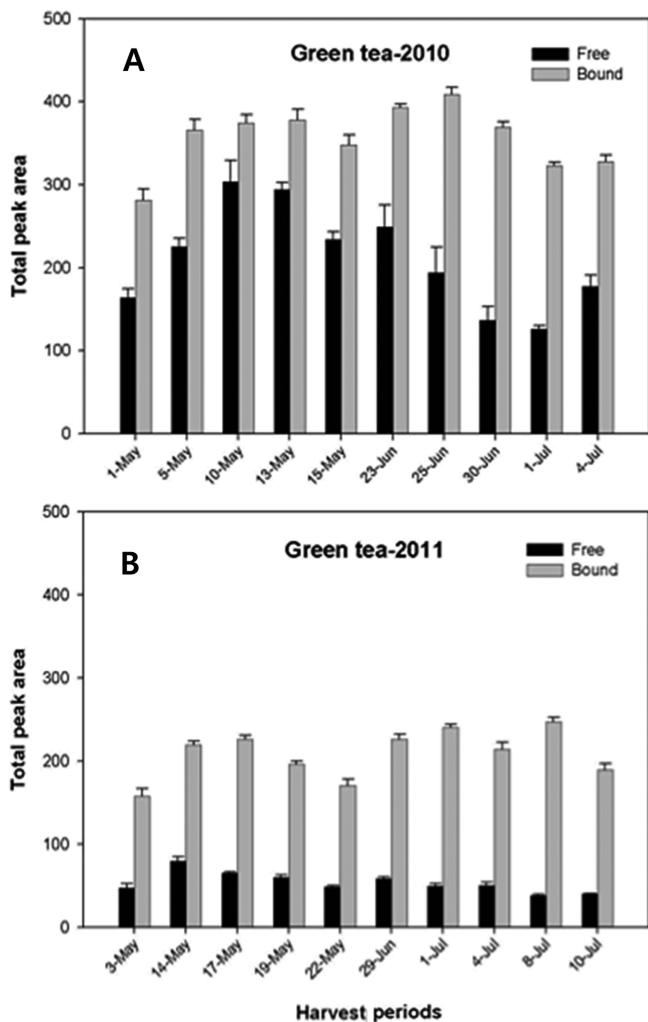
Table 1. Comparison of the volatile compounds identified in green tea by harvest times

Peak No.	R <sup>1)</sup>	Compounds	GC peak area						
			Green tea-2010 <sup>3)</sup>			Green tea-2011			
			May-B <sup>4)</sup>	July-F	July-B	May-F	May-B	July-F	July-B
1	-	β-methylbutanal	8.51±1.07 <sup>c2)</sup>	54.62±1.50 <sup>b</sup>	5.97±0.85 <sup>e</sup>	47.78±2.15 <sup>c</sup>	9.26±0.59 <sup>e</sup>	51.64±2.42 <sup>b</sup>	15.63±2.19 <sup>d</sup>
2	-	α-methylbutanal	24.35±1.58 <sup>a</sup>	20.59±1.03 <sup>b</sup>	4.81±0.18 <sup>e,f</sup>	3.04±0.22 <sup>f</sup>	7.66±0.32 <sup>c</sup>	7.19±1.63 <sup>cd</sup>	6.62±0.50 <sup>de</sup>
3	-	isopropyl acetate	-	4.99±0.81 <sup>a</sup>	-	5.01±0.33 <sup>a</sup>	-	5.70±0.69 <sup>a</sup>	6.61±1.71 <sup>a</sup>
4	659	2-ethylfuran	5.40±0.27 <sup>a</sup>	5.04±0.28 <sup>b</sup>	-	2.61±0.10 <sup>c</sup>	-	-	-
5	701	pentanal	8.13±1.24 <sup>b</sup>	13.22±0.41 <sup>a</sup>	7.65±0.08 <sup>b</sup>	5.75±0.48 <sup>c</sup>	5.38±0.23 <sup>c</sup>	5.18±0.11 <sup>c</sup>	4.58±0.37 <sup>cd</sup>
6	797	2-methyl-2-penten-4-one	4.24±0.44 <sup>a</sup>	4.01±0.25 <sup>a</sup>	-	2.54±0.04 <sup>b</sup>	-	-	3.85±0.43 <sup>d</sup>
7	860	(Z)-3-hexen-1-ol	2.60±0.21 <sup>e</sup>	53.93±4.06 <sup>a</sup>	-	42.08±0.89 <sup>b</sup>	-	33.97±2.11 <sup>c</sup>	25.18±0.32 <sup>d</sup>
8	875	(E)-2-hexen-1-ol	131.85±25.21 <sup>a</sup>	68.57±3.96 <sup>c</sup>	93.97±13.86 <sup>b</sup>	57.48±9.00 <sup>c</sup>	5.96±1.54 <sup>d</sup>	4.81±0.70 <sup>d</sup>	-
9	897	neptanal	68.03±15.07 <sup>a</sup>	33.55±1.69 <sup>bc</sup>	45.80±6.72 <sup>b</sup>	29.07±4.55 <sup>c</sup>	3.39±0.82 <sup>d</sup>	3.16±0.70 <sup>d</sup>	-
10	967	benzaldehyde	3.27±0.71 <sup>e</sup>	29.04±0.66 <sup>d</sup>	3.53±0.13 <sup>e</sup>	92.94±0.85 <sup>a</sup>	-	35.38±1.01 <sup>c</sup>	72.06±3.45 <sup>b</sup>
11	985	β-pinene	2.80±0.37 <sup>b</sup>	4.66±0.26 <sup>a</sup>	-	-	-	1.86±0.04 <sup>c</sup>	-
12	993	β-myrcene	-	-	-	-	5.79±1.62 <sup>a</sup>	6.05±0.81 <sup>a</sup>	3.66±0.92 <sup>b</sup>
13	1035	(Z)-3-hexenyl acetate	3.86±0.81 <sup>d</sup>	19.11±1.39 <sup>a</sup>	-	15.68±1.07 <sup>bc</sup>	5.05±2.10 <sup>d</sup>	17.71±0.93 <sup>ab</sup>	13.99±1.92 <sup>c</sup>
14	1052	E-β-octimene	4.03±0.09 <sup>c</sup>	2.98±0.27 <sup>d</sup>	2.08±0.28 <sup>d</sup>	2.66±0.19 <sup>d</sup>	5.20±1.05 <sup>b</sup>	6.44±0.56 <sup>a</sup>	-
15	1079	(Z)-linalool oxide(furanoid)	-	-	-	-	3.65±0.06 <sup>a</sup>	3.35±0.57 <sup>a</sup>	3.05±0.43 <sup>a</sup>
16	1101	β-linalool	21.76±4.96 <sup>a</sup>	23.72±2.90 <sup>a</sup>	9.79±0.64 <sup>b</sup>	9.07±0.49 <sup>b</sup>	8.99±0.59 <sup>b</sup>	9.61±1.30 <sup>b</sup>	5.74±0.50 <sup>b</sup>
17	1119	(E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene	4.17±1.06 <sup>cd</sup>	5.31±0.37 <sup>c</sup>	1.93±0.06 <sup>e</sup>	3.21±0.29 <sup>de</sup>	8.24±1.36 <sup>b</sup>	10.23±1.32 <sup>a</sup>	4.51±0.64 <sup>cd</sup>
18	1164	(Z)-linalool oxide(pyranoid)	3.14±0.57 <sup>a</sup>	2.26±0.20 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-
19	1226	methyl salicylate	2.34±0.08 <sup>a</sup>	2.39±0.03 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
20	1260	geraniol	2.61±0.31 <sup>e</sup>	18.78±2.28 <sup>a</sup>	-	7.78±0.38 <sup>c</sup>	2.10±0.39 <sup>e</sup>	10.53±0.57 <sup>b</sup>	5.18±0.17 <sup>d</sup>
21	1477	β-ionone	2.33±0.16 <sup>a</sup>	-	2.33±0.11 <sup>a</sup>	2.23±0.04 <sup>a</sup>	-	-	-
22	1526	α-farnesene	4.26±0.58 <sup>b</sup>	3.43±0.15 <sup>c</sup>	-	-	5.96±0.55 <sup>a</sup>	5.42±0.23 <sup>a</sup>	2.79±0.21 <sup>c</sup>
23	1602	nerolidol	-	-	-	-	3.78±1.03 <sup>a</sup>	3.70±0.68 <sup>a</sup>	3.59±0.42 <sup>a</sup>

<sup>1)RI:</sup> Retention indices (RI) were calculated using n-paraffin hydrocarbons ( $C_6-C_{22}$ ) as external references.<sup>2)Mean±SD ( $n=3$ )</sup><sup>3)Harvest period (Year)</sup><sup>4)Free compounds of green tea</sup><sup>5)Bound compounds of green tea</sup>

**Table 2. Concentration of the volatile compounds in green tea by enzyme treatment**

Peak No.	RI <sup>1)</sup>	Compounds	Concentration ( $\mu\text{g/g}$ tea leaves)							
			May <sup>3)</sup>				July <sup>3)</sup>			
			Green tea-2010-F <sup>4)</sup>	Green tea-2010-B <sup>5)</sup>	Green tea-2011-F <sup>6)</sup>	Green tea-2011-B <sup>7)</sup>	Green tea-2010-F	Green tea-2010-B	Green tea-2011-F	Green tea-2011-B
7	860	(Z)-3-hexen-1-ol	0.20 $\pm$ 0.01 <sup>c2)</sup>	3.76 $\pm$ 0.28 <sup>a</sup>	-	2.38 $\pm$ 0.15 <sup>b</sup>	-	2.94 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>	-	1.77 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>
10	967	Benzaldehyde	0.09 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	0.40 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	-	0.48 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>	0.09 $\pm$ 0.00 <sup>c</sup>	1.18 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>	-	0.93 $\pm$ 0.04 <sup>b</sup>
16	1101	$\beta$ -Linalool	0.42 $\pm$ 0.11 <sup>a</sup>	0.47 $\pm$ 0.07 <sup>a</sup>	0.13 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	0.14 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>	0.15 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>	0.13 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>	0.06 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	0.09 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>
20	1260	Geraniol	0.49 $\pm$ 0.05 <sup>c</sup>	2.95 $\pm$ 0.35 <sup>a</sup>	0.42 $\pm$ 0.06 <sup>c</sup>	1.70 $\pm$ 0.09 <sup>b</sup>	-	1.28 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>	-	0.88 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>

<sup>1)</sup>RI: Retention indices (RI) were calculated using n-paraffin hydrocarbons ( $C_6$ - $C_{22}$ ) as external references.<sup>2)</sup>Mean $\pm$ SD ( $n=3$ )<sup>3)</sup>Harvest period (Month)<sup>4)</sup>Free compounds of green tea harvested in 2010<sup>5)</sup>Bound compounds of green tea harvested in 2010<sup>6)</sup>Free compounds of green tea harvested in 2011<sup>7)</sup>Bound compounds of green tea harvested in 2011**Fig. 3. Changes of total volatile compounds represented as GC peak area in green tea and green tea treated with enzyme during growing season. A: Green tea and green tea treated with enzyme harvested in 2010; B: Green tea and green tea treated with enzyme harvested in 2011**

뜨거운 물로 녹차를 추출할 때에도 휘발되게 된다(8). 이러한 공정을 통해 싱그러운 그린향을 갖는 (Z)-3-hexen-1-ol과 almond, cherry, sweet한 향을 갖는 bezaldehyde 등의 결합형 향기성분이

휘발될 수 있을 것으로 예상된다. 결합형 향기성분의 존재량을 확인해 봄으로써 유효적산온도가 낮은 녹차에서도 잠재적으로 존재하는 향기성분이 증가될 수 있는 가능성을 확인하였다.

## 요약

본 연구에서는 채엽시기가 서로 다르며, 유효적산온도가 높았던 2010년도 녹차와 유효적산온도가 낮았던 2011년도 녹차를 가지고 HS-SPME법을 이용해 휘발성 향기성분을 포집, 흡착한 후 GC-FID와 GC-MS를 이용하여 유리 및 결합형 향기성분을 분리 동정하였다. 채엽시기와 상관없이 6종( $\alpha$ -methylbutanal, pentanal, (E)-2-hexen-1-ol,  $\beta$ -linalool, geraniol,  $\alpha$ -farnesene)의 유리형 향기성분이 공통적으로 동정되었으며, 유효적산온도가 낮았던 녹차의 총 향기성분은 유효적산온도가 높았던 녹차보다 3배 이상 크게 감소하였다. 결합형 향기성분 역시 유효적산온도가 낮았던 녹차에서 그 존재량이 적었으며, 공통적으로는 (Z)-3-hexen-1-ol,  $\beta$ -linalool, benzaldehyde, geraniol, (Z)-3-hexenyl acetate가 확인되었다. (Z)-3-hexen-1-ol은 유효적산온도가 높았던 2010년 5월에 수확한 녹차에 가장 많이 존재하였으며, bezaldehyde는 2010년 7월에 수확한 녹차와 유효적산온도가 낮은 2011년 7월에 수확한 녹차 순으로 많이 존재하였다. 본 실험을 통해 녹차의 유리 및 결합형 향기성분이 재배기간 중 동절기 저온에 의한 영향을 받는다는 것을 확인하였다.

## 문헌

- Han SK. Changes of the chemical constituents and antioxidant activity during microbial-fermented tea (*Camellia sinensis* L.) processing. Korean J. Food Sci. Technol. 38: 21-26 (2006)
- Song IK, Oh EU, Kim BC, Kim SK, Yoon JH, Kim CS, Song KJ. Changes in quality characteristics of different cultivars at different tea seasons and shoot growth stages in Jeju. J. Korean Tea Soc. 17: 41-47 (2011)
- Hwang JG, Kim JC, Cho KH, Han JY, Kim RM, Kim YS, Cheong GW, Kim YD. Analysis of meteorological elements in the cultivated area of Hadong green tea. Korean J. Agric. Forest Meteorol. 12: 132-142 (2010)
- 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)
- Ravichandran R. Carotenoid composition distribution and degradation to flavour volatiles during black tea manufacture and the effect of carotenoid supplementation on tea quality and aroma.

- Food Chem. 78: 23-28 (2002)
6. Huafu W., Xiaoqing Y. Free and glycosidically bound monoterpenic alcohols in Qimen black tea. Food Chem. 56: 395-398 (1996)
7. Sarry JE, Gunata ZY. Plant and microbial glycoside hydrolases: Volatile release from glycosidic aroma precursors. Food Chem. 87: 509-521 (2004)
8. Guo W, Sakata K, Watanabe N, Nakajima R, Yagi A, Ina K, Luo S. Geranyl 6-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl- $\beta$ -D-glucopyranoside isolated as an aroma precursor from tea leaves for oolong tea. Phytochemistry 33: 1373-1375 (1993)
9. Yano M, Okada K, Kubota K, Kobayashi A. Studies on the precursors of mono-terpene alcohols on tea leaves. J. Agr. Food Chem. 54: 1023-1028 (1990)
10. Kim YG, Lee JD, Choi SH, Song KJ. Aroma of green tea processed by two manufacturing methods of the first crop with different tea cultivars. J. Korean Tea Soc. 16: 105-111 (2010)
11. 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)
12. SH C. Volatile aroma components of Korean semi-fermented teas. Korean J. Food Sci. Technol. 33: 529-533 (2001)
13. Park JH, Kim YO, Jung JM, Seo JB. Effect on quality of pan-fired green tea at different pan-firing conditions. J. Bio-Environ. Control 15: 90-95 (2006)
14. Kato M, Shibamoto T. Variation of major volatile constituents in various green teas from southeast asia. J. Agr. Food Chem. 49: 1394-1396 (2001)
15. Jeon JY, Choi SH. Volatile flavor components in a mixed tea of Pueraia Radix and green tea. J. Life Sci. 20: 350-355 (2010)
16. Rajeswara Rao BR, Kaul PN, Mallavarapu GR. Effect of seasonal climatic changes on biomass yield and terpenoid composition of rose-scented geranium (*Pelargonium* species). Biochem. Syst. Ecol. 24: 627-635 (1996)
17. Lee KP, Boo YC, Jung J. Metabolic imbalance between glycolysis and mitochondrial respiration induced by low temperature in rice plants. J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol. 43: 236-240 (2000)
18. Lee HJ, Park SK. Studies on the free and bound aroma compounds in green and fermented teas. Korean J. Food Sci. Technol. 43: 407-412 (2011)
19. Guo W, Sasaki N, Fukuda M, Yagi A, Watanabe N, Sakata K. Isolation of an aroma precursor of benzaldehyde from tea leaves (*Camellia sinensis* var. *sinensis* cv. Yabukita). Biosci. Biotechnol. Biochem. 62: 2052-2054 (1998)