Korean J Food Preserv, 30(3), 492-501 (2023)
https://doi.org/10.11002/kjfp.2023.30.3.492
pISSN: 1738-7248, eISSN: 2287-7428

Korean Journal of Food Preservation
한국식품저장유통학회지

Research Article

Changes in aroma compounds of decaffeinated coffee beans
디카페인 커피 원두의 향기성분 변화

Jin-Young Lee, Young-Soo Kim*
이진영 · 김영수*

Department of Food Science and Technology, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

전북대학교 식품공학과

Abstract In this study, we wanted to understand the impact of different decaffeination processes on aroma compounds of coffee. Therefore, we analyzed differences in physical characteristics and volatile aroma compounds profiles of regular coffee (RC), Swiss water process decaffeinated coffee (SWDC), and supercritical CO_2 decaffeinated coffee (SCDC) after roasting the coffee beans. The electronic nose analysis identified RC and SCDC as different groups which indicates that these groups volatile aroma compound compositions were different. The principal component analysis of volatile compound patterns identified using an electronic nose indicated that there was a large difference in volatile compounds between RC, which was not decaffeinated, and both decaffeinated SWDC and SCDC. The major aroma compounds of RC, SWDC and SCDC were propan-2-one and hexan-2-one which are ketone, and hexanal and (E)-2-pentenal which are aldehyde and 3-methyl-1-butanol which is an alcohol. After roasting, the composition of major volatile compounds appearing in the beans was similar, but the relative odor intensity was different. We identified 28 volatile aroma compounds from RC, SWDC, and SCDC using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry (HS-SPME-GC/MS), and analyzed 10 major compounds that were present in high abundance, including furfural, 2-furanmethanol, 2,5-dimethylpyrazine, and 2-ethyl-3-methylpyrazine.

Keywords coffee bean, decaffeinated process, electronic nose, volatile aroma compounds, HS-SPME-GC-MS

OPEN ACCESS

Citation: Lee JY, Kim YS. Changes in aroma compounds of decaffeinated coffee beans. Korean J Food Preserv, 30(3), 492-501 (2023)

Received: May 26, 2023
Revised: June 18, 2023
Accepted: June 19, 2023

***Corresponding author**
Young-Soo Kim
Tel: +82-63-270-2569
E-mail: ykim@jbnu.ac.kr

Copyright © 2023 The Korean Society of Food Preservation. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

국제커피협회(ICO)에 따르면, 2021년 5월 기준 대한민국 커피 소비량은 세계 6위이며, 이는 국내 성인 1인당 하루 약 1.3잔에 해당하는 양이다. 또한, 농림수산식품부의 식품 수입에 대한 통계자료에서 커피는 7위로 수입액은 약 13억 달러에 해당하며, 특히 브라질산 커피의 수입량이 약 4.7만 톤으로 보고되었다. 브라질산 커피는 특유의 달콤함, 부드러운 향과 적당한 쓴맛이 특징으로, 다른 원산지의 커피와 blending에 적합하여 수입량이 높은 것으로 보고되었다(Hong, 2017).

카페인은 커피생두에 1-2%(w/w) 정도 함유되어 있으며, 아데노신 구조로 되어 있어 중추신경계의 자극에 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Pietsch, 2017). 이로 인하여 적당한 양의 커피를 섭취하면 활기가 생기고 기분이 좋아지는 것으로 느낄 수 있지만, 카페인 민감성에 따라 소화불량, 수면장애 및 부정맥 등의 부작용을 유발할 수 있다(Yoo와 Park, 2021). 따라서, 카페인의 부작용을 줄이고자 카페인을 제거하여 제조한 디카페인 커피의 소비가 커피음료시장에서 점차 늘어나고 있다(KCS, 2022).

카페인 제거공정은 로스팅 전 커피생두(green bean) 상태에서 처리하며, 카페인을 제거하는 방법은 수침법, 초임계이산화탄소 용출법과 에틸아세테이트 처리법 등이 있다(Pietsch, 2017). 수침법 공정으로 알려진 Swiss water process(SWP)는 생두를 물에 8시간 이상 침지하여 카페인 및 수용성 성분을 용출한 후 탄소필터를 사용하여 카페인만 제거한 추출물(green coffee extract, GCE)을 만든다. 이렇게 카페인을 제거한 추출물(GCE)에 새로운 생두를 넣으면 확산을 통해 99.9% 카페인이 빠져나오게 되어 디카페인 커피생두가 제조되는 것으로 알려져 있다(Swiss Water Process, 2023). 초임계이산화탄소(CO_2) 용출법은 생두를 가습하여 표면적을 넓히고 300기압 이상의 조건에서 CO_2를 주입하여 카페인을 용출시키는 제조공정으로, 다른 성분의 용출 및 변화 없이 카페인 함유 농도를 크게 줄이는 방법으로 알려져 있다(Zabot, 2020).

커피의 향기는 커피의 특성 및 품질을 나타내는 가장 중요한 요소이므로 카페인이 제거된 디카페인 커피도 커피 고유의 향기성분 변화를 최소화하는 것이 중요하다. Zabot (2020)은 카페인 외 다른 화합물의 추출이 낮은 초임계 이산화탄소 처리 등 향후 지속적인 연구를 통해 카페인이 없는 제품이 더 많아질 것이며, 맛과 향에 있어 카페인을 함유한 제품과 유사도가 높아질 것으로 전망하였다. 커피의 향기성분을 연구하는 데 사용하는 방법 중 하나인 전자코는, 시료의 향기성분을 포집하여 사람이 코로 느끼는 후각과 유사한 수준으로 향을 인지하는 방법으로 패턴화를 통해 객관적인 데이터를 확보할 수 있어(Schaller 등, 1998), 이를 사용하여 커피의 원산지 분류, 커피원두의 향기패턴 분석 등 커피의 향기성분에 대한 연구들이 진행되어 왔다(Kim 등, 2014; Seo 등, 2006). 또한, HS-SPME-GC-MS는 시료에 따라 특수 fiber(DVB-CAR-PDMS)인 섬유를 선택 사용하여 휘발성 향기성분 중 비극성 성분의 선택적 검출이 가능하고, SPME(Solid Phase Microextraction)를 장착하여 미량 화합물의 포집과 커피의 휘발성성분에 대한 화합물의 정성, 정량분석에 사용된다(Baek 등, 2019; Cotter와 Hopfer, 2018).

이에 본 연구에서는 브라질산 커피를 디카페인 무처리 RC(regular coffee)와 SWDC(Swiss water process decaffeinated coffee) 및 SCDC(supercritical CO_2 decaffeinated coffee)로 구분하여 로스팅 후 각 원두의 색도차를 측정하였으며, 전자코와 HS-SPME-GC-MS를 이용하여 향기성분 변화를 분석하였다. 또한, 전자코를 이용한 향기성분에 주요인 분석을 실시하여 디카페인 처리공정에 따른 향기성분 패턴 변화를 분석하였으며, GC-MS 분석결과 확인된 휘발성 성분에 대한 프로파일링 및 정량분석을 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에 사용된 생두는 모두 브라질 세하도 지역에서 2021년에 수확된 것이며, 국내의 커피생두 수입전문업체에서 디카페인 무처리 일반생두(Minas Gerais, Cerrado, Brazil), 디카페인 생두 SWP(Swiss Water Decaffeinated Coffee Inc., Delta, BC, Canada), 디카페인 생두 CO_2(Cr3-Kaffeeveredelung, Bremen, Bundesrepublik Deutchland)를 구매하여 사용하였다. 생두는 구매 후 온도 20-25℃, 습도 50-60%에서 실온보관 후 로스팅하였다.

2.2. 로스팅 및 색도 측정

커피생두의 로스팅은 SCA(Specilty Coffee Association)의 Agtron roast color classification system을 기준으로 미디움 #55-다크 #45 정도로 진행하였다. 로스팅은 전기식 샘플 로스터기(PROBAT, Emmerich, Germany)를 사용하여 40분 동안 예열한 다음 로스팅하였다. RC, SWDC와 SCDC 생두는 모두 170℃에서 투입하였다. 화력과 배기를 조절하면서 RC는 총 10분간 로스팅하였고, SWDC와 SCDC는 디카페인 처리를 통해 약해진 커피생두의 밀도를 고려하여

총 8분간 로스팅하였다. 배출온도는 세 가지 시료 모두 171℃에서 배출하였다. 원두의 로스팅 정도는 로스팅 후 5분간 냉각한 다음, jacalytics(JAV-RDA-DN, Madison Instruments, INC., Middleton, WI, USA)를 사용하여 측정하였다. 전용 plate에 원두를 담고 수평막대를 이용하여 평편하게 깎은 후 시료별 3반복으로 측정하였다. 원두는 내면이 폴리에틸렌 재질로 one-way valve가 부착된 스탠딩 지퍼 봉투에 밀봉하여 온도 20-25℃, 습도 50-60%에서 보관하였다. 원두 색도 색차계(CR-400, Konica Minolta, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 명도(L*), 적색도(a*)와 황색도(b*)로 나타내었으며, 시료별 3회 반복 측정하였다. 디카페인 공정에 따른 로스팅 원두의 색차값은 RC를 대조구로 하여 SWDC와 SCDC의 색차값($\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$)을 산출하였다.

2.3. 전자코와 HS-SPME-GC-MS 분석

2.3.1. 전자코 분석

디카페인 원두의 향기성분 변화를 분석하기 위하여 전자코(Electronic Nose Heracles II, Alpha MOS, Toulouse, France) 시스템을 사용하였다. 로스팅한 원두는 각각 핸드밀(TOKEBI-V8000, PT Corporation, Daegu, Korea)을 사용하여 약 1분간 분쇄하였다. Lee(2019)의 연구방법을 참고하여, 분쇄한 시료를 20 mL의 vial에 각 2 g씩 넣은 후, 60℃에서 20분간 교반하면서 휘발성 향기성분을 vial headspace에 포화 및 안정화시켰다. 주입구 온도는 200℃인 상태에서 주입하였으며, 이때 수소가스를 초당 250 μL의 유속으로 흘려보냈다. Vial headspace의 기체를 5,000 μL 취하여, 본체에 주입한 후 40℃에서 30초간 trap 과정을 거친 뒤, MXT-5(MTX-5, 10 m×0.18 mm×0.40 μm, Restek Corporation, Bellefonte, PA, USA)와 MXT-1701(MTX-1701, 10 m×0.18 mm×0.40 μm, Restek Corporation, Bellefonte, PA, USA) 두 개의 컬럼으로 흘려보냈다. 컬럼으로 통과하는 시료는 초기온도 40℃에서 100℃까지 초당 1℃씩 증가하였으며, 100℃부터는 초당 1.5℃씩 증가하는 승온법으로 250℃에 도달할 때까지 185초간 분석하였다. 각 시료의 향기성분패턴 분석은 Alpha MOS 사에서 제공된 프로그램 Alpha Soft14.2 ver.(Alpha MOS, Toulouse, France)을 사용하여 주성분 분석(principal component analysis, PCA)을 하였다.

2.3.2. HS-SPME-GC-MS 분석

디카페인 원두의 향기성분 변화는 HS-SPME와 GC/MS를 사용하여 분석하였다. Divinylbenzene-carboxen-polydimethylsiloxane(DVB-CAR-PDMS) fibers를 사용하여 각 시료를 30분간 50℃로 흡착하였고, 흡착한 후 SPME manual holder가 장착된 GC-MS 주입구에 주입하였다. HS-SPME-GC-MS는 Agilent GC7890 GC-MS system(GC7890, Agilent, Guangdong, China)을 사용하였다. GC-MS 분석을 위한 컬럼은 DB-5MS column(30 m×0.25 mm I.D.×0.25 μm, Agilent Technologies, Wilmington, DE, USA)을 사용하였다. 오븐 온도는 처음 60℃에서 5분간 유지시킨 후 승온법으로 1분당 5℃씩 250℃까지 올렸다. 시료 주입구와 검출기의 온도는 250℃로 하였으며, 시료 주입방법은 splitless 방법으로 진행하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였고, 유속은 3.0 mL/min이었다. 이온화 에너지는 70 eV이었으며 생성된 이온들을 m/z 30부터 500까지 스캔하여 분석하였다. SPME fiber에 흡착된 디카페인 원두의 휘발성 화합물은 GC injector에서 탈착되어 GC capillary 컬럼 내로 주입 및 분석되었다. HS-SPME-GC-MS를 사용한 휘발성 향기성분 분석결과는 NIST 14(National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA) mass spectral library, n-alkane과 Kovats index를 통한 retention indices(RI) 값 등을 비교하여 동정하였다(Baek 등, 2019).

2.4. 통계처리

통계분석은 OriginLab 2020(Northampton, MA, USA)을 사용하여 각 측정군의 평균과 표준편차를 산출하고 시료간의 차이 유무를 one-way ANOVA(analysis of variation)로 분석한 뒤, Tukey's honestly significant difference test를 사용하여 $p<0.05$ 수준에서 유의성을 검정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 로스팅에 따른 원두의 색도

로스팅은 커피에서 원하는 향과 맛을 발현시키는 중요한 공정이다. 본 연구에서는 국내 커피생두 수입전문업체를 통

https://doi.org/10.11002/kjfp.2023.30.3.492

해 RC(regular coffee), SWDC(Swiss water process decaffeinated coffee)와 SCDC(supercritical CO_2 decaffeinated coffee)를 구매한 후, 샘플 로스터기를 사용하여 로스팅하였다. 로스팅의 정도는 가열로 인하여 생두가 익은 정도, 즉 갈색으로 변한 정도를 Agtron(#)이라는 색상을 기준으로 확인하였으며 결과는 Table 1과 같다. Agtron(#)은 색상이 밝으면 측정값이 더 높게 나타나며, RC, SWDC와 SCDC에서 각각 유의적인 차이를 보였다($p<0.05$). 특히 SWDC와 SCDC는 각각 #49.2, #47.67로 RC(#55.38)보다 더 낮은 값을 나타내었다. 세 가지 시료의 로스팅 투입온도와 배출온도가 같은 조건에서, SWDC와 SCDC의 총로스팅 시간은 8분으로 RC 총로스팅 시간보다 2분 짧았음에도 색이 더 어둡게 확인되었다. 이는 디카페인 처리로 세포구조가 부서지기 쉽게 변하여(Boot, 2005), 짧은 로스팅 시간에도 빠르게 어두운 갈색으로 변한 것으로 판단된다. 또한, 커피생두 상태에서 디카페인 무처리 커피보다 어두웠던 디카페인 커피의 색이 로스팅 후에도 역시 어둡게 나타난다는 연구 결과(Lee와 Yoon, 2018)와 유사하였다.

로스팅 후 RC, SWDC와 SCDC의 색도를 측정한 결과는 Table 1과 같으며, L*값의 경우 RC는 23.74, SWDC는 23.85 그리고 SCDC가 23.81로 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다($p<0.05$). Giungato 등(2017)의 연구에 따르면, 로스팅 중 전반부에는 L*값이 원산지별로 크게 다르지만, 종료 시점에 가까워지면서부터 원산지별 차이가 줄고 커피 원두가 어두워지며 녹색에서 갈색으로 변하여 거의 동일한 L*값을 갖게 된다는 결과와 유사한 경향을 나타내었다. a*값도 RC, SWDC와 SCDC에서 유의적인 차이가 없었으나($p<0.05$), b*값은 RC가 4.69로 3.55인 SCDC보다 높아 유의적인 차이를 나타내었다($p<0.05$). 로스팅 후 SWDC와 SCDC의 색차값(△E)은 RC를 기준으로 확인하였다. Lim 등(2017)의 연구를 참고하여 NBS 단위로 해석한 결과, SWDC의 △E는 2.12, SCDC 2.44로 RC를 기준으로 색 변화를 알아차릴 수 있는 정도에 해당하였다. 이는 L*값이 색차에 더 큰 영향을 미치고 이러한 색도변화의 원인이 로스팅 중 메일라드 반응에 의한 것이라 해석한 Jung과 Rhee(2020)의 연구결과와 유사하였다. 로스팅을 통해 RC, SWDC와 SCDC는 모두 갈색에 가까워졌으며 어두워지는 경향을 보였다. 이는 로스팅 후 원두상태에서는 모두 최종적으로 비슷한 적갈색을 나타내기 때문에 디카페인 처리여부를 구분하기 더욱 어렵다고 강조한 Boot(2005)의 보고와 유사하였다.

3.2. 전자코 분석에 의한 향기패턴

전자코를 사용하여 RC, SWDC와 SCDC 간의 차별성을 부여하는 주요 향기성분과 향 특성을 알아보았다. 검출된 향기성분은 RC의 경우 총 68개, SWDC는 총 58개, SCDC는 총 67개였고, Kovats index를 기반으로 전자코 소프트웨어를 사용하여 주요 향기성분을 선별하였다. 총 18개의 주요 향기성분(비극성 성분 10개와 극성 성분 88개)을

Table 1. Color difference analysis in dicaffeinated roasted coffee beans

Color difference analysis		Roasted coffee bean[1)]		
		RC	SWDC	SCDC
Agtron number (#)[2)]		55.38±0.43[3)a4)]	49.20±0.21[b]	47.67±0.17[c]
Hunter's values[5)]	L*	23.74±1.46[a]	23.85±0.38[a]	23.81±0.30[a]
	a*	6.15±0.31[a]	5.70±0.29[a]	5.41±0.20[a]
	b*	4.69±0.30[a]	4.06±0.26[ab]	3.55±0.19[b]
	△E	-	2.12±0.06[a]	2.44±0.43[a]

[1)]Roasted coffee bean samples are one control (RC) and two decaffeinated coffees (SWDC and SCDC). RC, regular coffee; SWDC, Swiss water process decaffeinated coffee; SCDC, supercritical CO_2 decaffeinated coffee.
[2)]Agtron number is spectrophotometer's value which uses infrared light to determine roast degree. The higher Agtron number (#), the lighter the roast.
[3)]Values are mean±SD (n=3).
[4)]Different small letters ([a-c]) in the same row indicate a significant difference according to Tukey test ($p<0.05$).
[5)]L*, a*, and b* mean the degrees of lightness, redness, and yellowness, respectively. △E is the total color difference by the color value E.

Table 2와 같이 확인하였다. 또한, 휘발성 향기성분의 피크 면적에서 상대적으로 높은 강도를 보이는 상위 3순위의 향기성분은 propan-2-one, 3-methylbutanoic acid, 1-methyl-4-isopropenyl-1-cyclohexene으로 세 가지 시료에서 공통적으로 확인되었다. 가장 높은 강도로 나타난 propanol-2-one은 sensory description 결과 fruity, glue의 향 특성으로 확인되었다. Boo 등(2021)은 Arochembase library를 사용한 전자코 연구에서 propan-2-one의 경우는 fruity하고 sweet한 향 특성을 보고하였는데, 본 연구에서 확인된 propan-2-one의 향 특성 역시 fruity한 향 특성으로 확인되었다.

RC에서만 검출된 hexan-2-one은 디카페인 무처리를 구분하는 주요 휘발성 향기성분이며, sensory description을 통해 cinnamon, etheral과 fruity의 향 특성을 확인하였다. 또한 RC에서 1-methyl-4-isopropenyl-1-cyclohexen, 3-methylbutanoic acid와 (E)-2-pentenal의 강도가 유의적으로 높게 나타났으며($p<0.05$), 1-methyl-4-isopropenyl-1-cyclohexene은 citrus, fruity, green, licorice 향, 3-methylbutanoic acid는 acidic, cheese, rancid 향, 그리고(E)-2-pentenal은 fruity, green, oily의 향 특성을 sensory description을 통해 확인하였다. 반면 SWDC의 경우 SCDC와 RC에 비교하여 특징적으로 검출 또는 강도

Table 2. The ordor intensity of volatile compounds in dicaffeinated roasted coffee beans using electronic nose

Column	RT[1)]	Volatile compounds	Sensory description	Odor intensity (×10[5])[2)]		
				RC	SWDC	SCDC
MXT-5	20.52	Propan-2-one	Fruity, glue	4.27±0.11[3)c4)]	4.97±0.28[b]	6.64±0.10[a]
	47.21	Propanoic acid	Acidic, rancid, soy	0.21±0.01[a]	0.12±0.01[b]	0.13±0.01[b]
	48.27	3-Methy-1-butanol	Alcoholic, balsamic, bitter, burnt, cheese, fermented	1.55±0.03[a]	0.63±0.03[b]	0.65±0.01[b]
	49.65	Pyridine	Cold meat fat, fishy, rancid	0.22±0.00[a]	0.13±0.01[b]	0.11±0.00[c]
	55.28	Hexan-2-one	Cinnamon, etheral, fruity	0.07±0.01[a]	0.00±0.00[b]	0.00±0.00[b]
	56.45	Hexanal	Acorn, fatty, fishy, grassy	0.22±0.00[c]	0.28±0.01[b]	0.34±0.01[a]
	61.17	Ethyl-trans-2-butenoate	Chemical	1.12±0.02[a]	0.79±0.02[c]	0.97±0.02[b]
	66.42	3-Methylbutanoic acid	Acidic, cheese, rancid	1.67±0.04[a]	1.20±0.02[b]	1.18±0.01[b]
	67.96	2-Methylbutanoic acid	Casheu, cheese, overripe fruit, sweet	0.43±0.01[a]	0.30±0.01[b]	0.31±0.01[b]
	78.40	4-Methylhexan-1-ol	Grassy, sweaty	1.22±0.02[a]	0.84±0.02[c]	0.96±0.03[b]
MXT-1701	18.70	Methyl formate	-	0.29±0.02[c]	1.16±0.06[b]	2.22±0.05[a]
	55.78	Pyridine	Cold meat fat, fishy, rancid	0.19±0.01[a]	0.11±0.01[b]	0.12±0.00[b]
	57.04	(E)-2-pentenal	Fruity, green, oily	1.67±0.03[a]	0.68±0.02[b]	0.72±0.01[b]
	69.50	Ethyl-trans-2-butenoate	Chemical	1.19±0.02[a]	0.85±0.02[c]	1.05±0.02[b]
	79.94	1-Hexanethiol	Burnt, sulfurous	0.66±0.01[b]	0.80±0.01[a]	0.81±0.01[a]
	83.77	2,3-Butanediol	Fruity, onion	0.81±0.01[a]	0.58±0.01[c]	0.73±0.01[b]
	88.53	1-Methyl-4-isopropenyl-1-cyclohexene	Citrus, fruity, green, licorice	2.34±0.06[a]	1.74±0.01[b]	1.78±0.02[b]
	96.43	2-Octanol	Fatty, mushroom oily	0.99±0.02[a]	0.78±0.01[c]	0.86±0.02[b]

[1)]RT is retention time (s).
[2)]The value is measured odor intensity using electronic nose. RC, regular coffee; SWDC, Swiss water process decaffeinated coffee; SCDC, supercritical CO_2 decaffeinated coffee.
[3)]Values are mean±SD (n=5).
[4)]Different small letters ([a–c]) in the same row indicate a significant difference according to Tukey test ($p<0.05$).

https://doi.org/10.11002/kjfp.2023.30.3.492

의 변화를 나타낸 향기성분이 없었으며, 검출된 향기성분의 총강도 또한 세 가지 시료 중 가장 낮은 것으로 확인하였다 ($p<0.05$). 이는 물을 사용한 카페인 제거법이 99.9%의 높은 카페인 저감율을 보이지만 다른 수용성 성분 및 향기성분의 손실에도 영향을 미치는 것으로 판단되었으며, 물을 이용한 카페인 추출이 카페인과 함께 커피의 아로마 전구체 성분도 부분적으로 동시 추출한다는 Pietsch(2017)의 연구결과와 유사하였다. SCDC는 RC와 비교하면 propanol-2-one과 methyl formate의 상대적 강도가 유의적으로 높게 나타났으며($p<0.05$), methyl formate는 열 분해로 생성되는 향 중 하나로 화이트와인, 차, 커피에서 발견되며 매실 등 과일에서도 찾아볼 수 있다. 향 특성으로는 과일의 떫은맛과 향을 가지며, Lee(2019)의 연구에 따르면 methyl formate는 유기산의 한 종류로 커피 품질을 평가하는 데 중요 요소인 맛과 향과 관계 있는 성분으로 확인하였다.

전자코 분석을 통해 확인된 RC, SWDC와 SCDC의 휘발성 향기성분을 PCA 및 패턴화한 결과는 Fig. 1과 같다. 총 discrimination index는 89%로, PC1과 PC2는 각각 88.15%와 11.54%임을 확인하였다. 공통으로 검출된 주요 향기성분 18가지 중 대부분이 RC쪽으로 집중되어 높은 상관성을 나타내었다. 또한, RC, SWDC, SCDC x축을 기준으로 RC와 SCDC가 서로 가장 멀리 떨어져 있는 것을 통해 시료 간의 차별성이 높은 것을 확인하였다. SWDC의 경우, RC와 SCDC의 중간에 위치하여 양쪽 시료와 두드러지는 차별성이 약한 것을 확인하였다. 하지만 각각의 향기성분마다 역치가 다르기 때문에 분석된 향기성분별 피크면적의 상대적 강도와 실제 사람이 느끼는 향은 다르게 느껴질 수도 있다고 판단된다. Caporaso 등(2018)은 로스팅 중 maillard 반응, strecker 분해, 당 분해 등에 의해 sucrose, chlorogenic acid, trigonelline의 감소 등의 변화가 발생하며, pyrazines, furans, pyrroles, pyridines, aldehydes, ketones, alcohols로 크게 구분되는 휘발성 향기성분을 생성한다고 보고하였다. 또한, 에티오피아 커피를 생두 가공방법에 따라 분류하여 GC-IMS 전자코로 분석한 Moon과 Kim (2020)의 연구결과에서도 워시드 가공법과 내추럴 가공법의 시료에서 검출된 향기성분들은 thiols, aldehydes, ethanols, methyls, ketones에 해당하였다. 이는 본 연구에서 전자코를 사용해 분석된 RC, SWDC와 SCDC의 주요

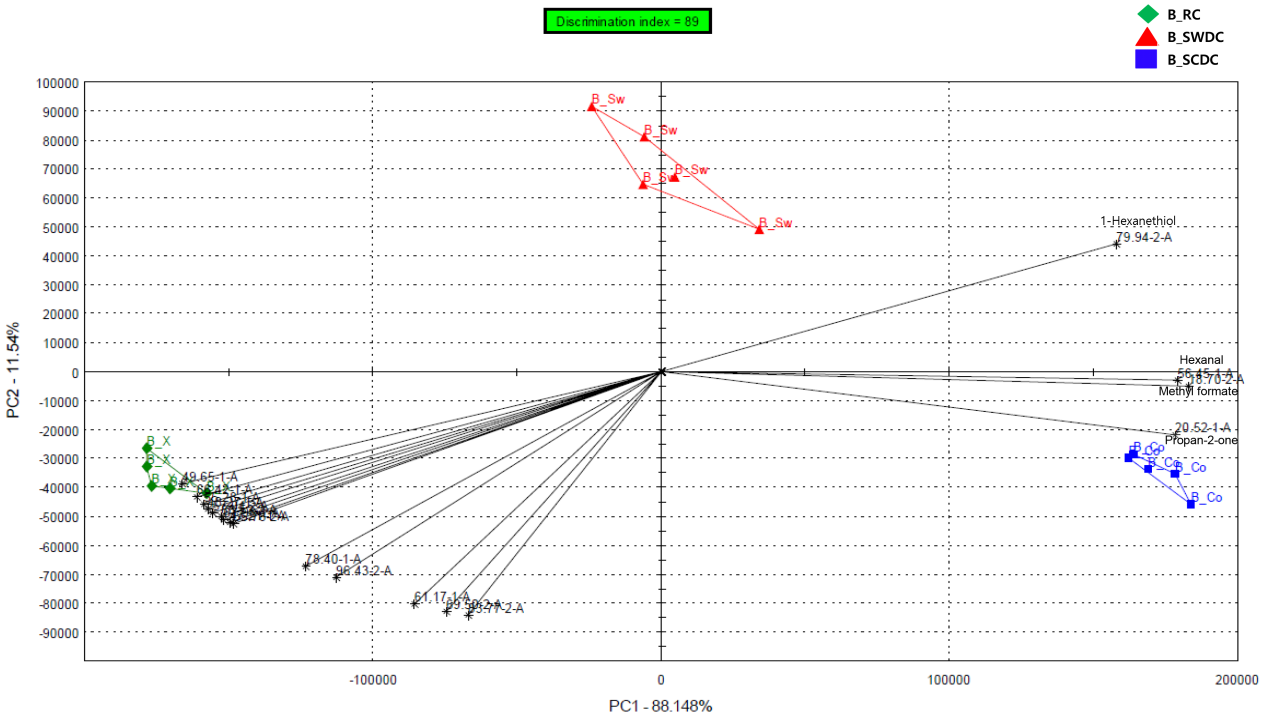

Fig. 1. Principal component analysis of volatile compound patterns in dicaffeinated roasted coffee beans using electronic nose. B_RC, regular coffee; B_SWDC, Swiss water process decaffeinated coffee; B_SCDC, supercritical CO_2 decaffeinated coffee.

향기성분들 중 propan-2-one과 hexan-2-one은 ketone, hexanal과 (E)-2-pentenal은 aldehyde, 3-methyl-1-butanol, 4-methylhexan-1-ol, 2-octanol은 alcohol에 해당하는 결과와 유사한 경향을 나타내었다. 결과적으로 디카페인 커피 원두의 주요 향기성분은 커피의 로스팅 후에 주로 나타나는 향기성분들과 유사한 것으로 확인되었다. 반면, 디카페인 처리한 SWDC와 SCDC는 RC보다 3-methy-1-butanol, pyridine과 (E)-2-pentenal에서 감소한 값을 보였고 propan-2-one, methyl formate와 1-hexanethiol은 증가한 값을 보이며 디카페인 처리여부에 따라 각 향기성분의 상대적 강도가 변하였다.

3.3. HS-SPME-GC-MS 향기 분석

HS-SPME-GC-MS를 사용하여 RC, SWDC와 SCDC의 휘발성 향기성분 분석한 결과는 Table 3과 같다. RC에서 모두 26종의 휘발성 화합물이 검출되었으며, SWDC와 SCDC에서는 모두 27종의 휘발성 화합물이 검출되었다. RC, SWDC와 SCDC에서 높은 함량을 보이는 상위 10순위의 향기성분은 furfural, 2,5-dimethylpyrazine, 2-furanmethanol, 2-formyl-5-methylfuran, furfuryl acetate, 2-ethyl-3-methylpyrazine, acetol acetate, 1-acetyl-1,4-dihydropyridine, dihydro-2-methyl-3-furanone, 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine, 1-acetyl-1,4-dihydropyridine이었다. 본 연구와 동일한 원산지인 브라질산 커피를 사용해 휘발성 향기성분을 분석한 Pua 등(2020)의 연구에서도 2,5-dimethylpyrazine, furfuryl acetate, 2-ethyl-3-methylpyrazine, 4-vinylguaiacol 4가지 휘발성 성분을 확인하여 유사한 경향을 보였다. 그 외 본 연구에서 견과류와 함께 매우 기분 좋은 달콤한 캐러멜을 특징으로 하는 dihydro-2methyl-3-furanone과 과일이나 캐러멜의 달콤한 향을 가진 maltol도 검출되었으며, 검출된 휘발성 향기성분들의 향 특징은 대부분 너트, 아몬드, 달콤한, 캐러멜, 과일과 관련되어 있었다.

디카페인 처리 여부에 따른 차이로는 RC에서 나타났던 2-methyl-3,5-diethylpyrazine은 SWDC와 SCDC에서 검출되지 않았으며, 이에 반해 SWDC와 SCDC에서는 2-amylfuran과 2-formylpyrrole이라는 2가지 새로운 성분이 검출되었다. 2-Methyl-3,5-diethylpyrazine은 대부분 모든 커피 샘플에서 확인되는 휘발성 향기성분이나, SWDC와 SCDC에서 공통적으로 사라졌기 때문에 디카페인 처리 여부의 영향을 받는 주요 휘발성 성분으로 판단되었다. 이에 반해 SWDC와 SCDC에서 공통적으로 검출된 2-amylfuran은 bean, fruity, green, and earthy aroma, rum, chocolate and tropical flavors가 특징이며, furan은 로스팅 과정에서 탄수화물 및 아미노산 등의 열분해 과정 또는 지질 가열 등에 의해 캐러멜 같은 향, 탄 설탕 향으로 발현된다고 보고되었다(Lim, 2018). 2-Formylpyrrole은 커피나 여러 콩에서 발현되는 향기성분으로 로스팅 진행에 따라 그 양이 증가하여 진하게 로스팅된 커피에서 발현되는 것으로 확인되었다.

각 시료의 휘발성 향기성분들의 피크면적은 Table 3과 같이 통계적으로 유의적인 차이를 보였다($p<0.05$). RC, SWDC와 SCDC에서 공통으로 furfural의 함량이 가장 많았고, 이어 2,5-dimethylpyrazine, 2-furanmethanol과 2-formyl-5-methylfuran의 순서였다. 20가지의 휘발성 향기성분별 함량에서 RC가 SWDC와 SCDC보다 더 많은 것으로 나타나 디카페인 처리에 따른 휘발성 향기성분이 감소되었기 때문으로 판단되었다. 본 연구에서 HS-SPME-GC-MS를 통해 디카페인 커피원두를 분석한 결과, 검출된 휘발성 향기성분별 함량에 대한 차이는 있었지만, 대부분이 pyrazine, furan, pyrrole, ketone, ester와 그 외 페놀 등에 해당하여 로스팅한 커피원두에서 공통적으로 확인되는 향기성분임을 확인하였다. 특히 각 성분의 향 특성이 공통적으로 견과류, 캐러멜, 단, 과일 같은, 로스팅한 향에 해당하기 때문에 서로의 존재여부를 보완할 수 있을 것이라 예상되며 또한 견과류, 캐러멜, 단 향의 특징은 앞서 전자코를 통해 분석했던 결과와도 유사하였다.

4. 요약

본 연구는 브라질산 커피생두를 디카페인 처리방법에 따라 구분하여 디카페인 무처리(RC), SWP 디카페인(SWDC), 초임계 CO_2 디카페인(SCDC)에 대한 로스팅 이후 원두의 향기성분변화를 전자코와 HS-SPME-GC-MS를 이용해 분석하였다. 로스팅 후 Agtron(#)은 SWDC와 SCDC가 RC보다 더 낮은 유의적인 차이를 보였다($p<0.05$). 전자코를

https://doi.org/10.11002/kjfp.2023.30.3.492

Table 3. Relative contents of volatile compounds in dicaffeinated roasted coffee beans using HS-SPME-GC-MS

Volatile compounds	Relative content[1] (%)		
	RC[2]	SWDC	SCDC
Total	90.60	94.80	96.17
Dihydro-2-methyl-3-furanone	3.52±0.17[3)a4)]	3.74±0.05[a]	3.71±0.04[a]
Furfural	21.58±0.54[b]	24.72±0.26[ab]	26.18±2.32[a]
2-Furanmethanol	11.91±0.16[b]	12.40±0.06[a]	12.15±0.06[ab]
Acetol acetate	4.60±0.26[a]	3.95±0.14[b]	3.61±0.87[b]
2,5-Dimethylpyrazine	14.23±0.30[b]	15.03±0.95[a]	14.93±0.19[a]
α-Methylcyclohexanone	1.28±0.01[a]	1.13±0.01[b]	1.08±0.02[c]
Isopropylidenecyclohexane	1.11±0.01[a]	1.01±0.02[b]	0.87±0.02[c]
2-Formyl-5-methylfuran	8.84±0.12[a]	9.05±0.08[a]	8.99±0.04[a]
1-Acetoxy-2-butanone	1.77±0.03[a]	1.24±0.01[b]	1.19±0.06[b]
2-Amylfuran	-	2.83±0.03[b]	3.80±0.08[a]
Furfuryl acetate	6.39±0.11[b]	6.91±0.03[a]	6.88±0.08[a]
2-Ethyl-3-methylpyrazine	4.56±0.05[b]	4.70±0.05[a]	4.76±0.07[a]
Ethyl 2-furyl ketone	1.20±0.04[a]	0.97±0.02[b]	0.94±0.03[b]
2-Formylpyrrole	-	0.71±0.02[a]	0.61±0.05[b]
1-Acetyl-1,4-dihydropyridine	1.58±0.07[a]	1.49±0.02[ab]	1.39±0.03[b]
2-Acetylpyrrole	0.84±0.09[b]	0.67±0.02[a]	0.63±0.04[a]
Phorone	0.66±0.04[a]	0.40±0.01[b]	0.37±0.02[b]
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine	2.39±0.05[a]	1.26±0.04[c]	1.55±0.04[b]
2-Furfurylfuran	0.58±0.03[a]	0.26±0.01[b]	0.29±0.02[b]
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	0.44±0.03[a]	0.27±0.01[b]	0.27±0.02[b]
Maltol	0.68±0.13[a]	0.36±0.10[b]	0.28±0.07[b]
1-Amylpyrrole	0.26±0.03[a]	0.25±0.01[a]	0.23±0.02[a]
2-Acetyl-3-methylpyrazine	0.34±0.03[a]	0.24±0.02[b]	0.27±0.03[b]
2-Methyl-3,5-diethylpyrazine	0.24±0.01[a]	-	-
1-Furfurylpyrrole	0.70±0.07[a]	0.69±0.03[a]	0.63±0.05[a]
Oxypurinol	0.41±0.07[a]	0.22±0.03[b]	0.22±0.04[b]
3-Methoxythiophenol	0.27±0.03[a]	0.17±0.01[b]	0.21±0.02[b]
4-Vinylguaiacol	0.21±0.05[a]	0.12±0.01[a]	0.13±0.04[a]

[1)]Relative content (%) = (Target peak area / Total peak area) × 100.
[2)]RC, regular coffee; SWDC, Swiss water process decaffeinated coffee; SCDC, supercritical CO_2 decaffeinated coffee.
[3)]Values are mean±SD (n=3).
[4)]Different small letters ([a–c]) in the same row indicate a significant difference according to Tukey test ($p<0.05$).

이용해 분석한 세 가지 시료의 주요 향기성분은 propanol-2-one, 3-methylbutanoic acid, 1-methyl-4-isopropenyl-1-cyclohexene으로 확인되었으며, 특히 propanol-2-one은 fruity, glue의 향에 관련한 것으로 디카페인 공정 유무와 상관없이 가장 높은 강도로 분석되었다. 한편, SCDC의 향기성분 중 propanol-2-one, methyl formate의 함량

이 RC와 비하여 유의적으로 높게 나타났다($p<0.05$). 전자코를 이용한 향기성분 패턴의 PCA 분석결과 디카페인 무처리구인 RC와 처리구인 SWDC 및 SCDC의 향기성분의 차이를 확인하였고, 이와 같은 영향은 SCDC에서 더 크게 분석되었다. RC, SWDC와 SCDC의 주요 향기성분들이 propan-2-one과 hexan-2-one은 ketone, hexanal과 (E)-2-pentenal은 aldehyde, 3-methyl-1-butanol, 4-methylhexan-1-ol, 2-octanol은 alcohol에 해당하였으며, 로스팅 후 원두에서 주로 나타나는 향기성분의 구성은 유사하였으나 상대적 강도에서 차별성이 확인되었다. HS-SPME-GC-MS를 사용한 RC, SWDC와 SCDC의 휘발성 향기성분은 모두 28종으로 확인되었으며, 세 가지 시료에서 공통으로 높은 함량을 보이는 상위 향기성분은 furfural, 2,5-dimethylpyrazine, 2-furanmethanol, 2-formyl-5-methylfuran, furfuryl acetate, 2-ethyl-3-methylpyrazine 등 총 10종으로 분석되었다. RC에서 분석된 휘발성 향기성분 20여 종은 SWDC와 SCDC에서는 낮은 함량을 보이며 디카페인 처리에 따른 영향으로 차별화되었다. 본 연구를 통해 디카페인 처리에 따른 로스팅 후 커피 원두의 향기성분 분석에 전자코와 HS-SPME-GC-MS를 이용함에 따라 향기성분의 조성 및 상대적 강도, 함량에 대한 패턴분석이 가능하였으며, 이와 같은 결과로 디카페인 커피에 대한 향미 특성 연구에 도움이 될 것이라 기대된다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflicts of interest.

Author contributions

Conceptualization: Lee JY, Kim YS. Methodology: Lee JY. Formal analysis: Lee JY. Validation: Lee JY, Kim YS. Writing - original draft: Lee JY. Writing - review & editing: Lee JY, Kim YS.

Ethics approval

This article does not require IRB/IACUC approval because there are no human and animal participants.

ORCID

Jin-Young Lee (First author)
https://orcid.org/0009-0004-4617-445X
Young-Soo Kim (Corresponding author)
https://orcid.org/0000-0003-1308-4453

References

Baek YS, Ramya M, An HR, Park PM, Lee SY, Baek NI, Park PH. Volatiles profile of the floral organs of a new hybrid cymbidium, 'Sunny Bell' using headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry analysis. Plants, 8, 251, (2019)

Boo CG, Hong SJ, Shin EC. Comparative evaluation of the volatile profiles and taste properties of commercial coffee products using electronic nose, electronic tongue, and GC/MSD. J Korean Soc Food Sci Nutr, 50, 810-822 (2021)

Boot WJ. Up to speed: The buzz on roasting decaf. Roast Magazine, Portland, USA, Sept-Oct, 1-7 (2005)

Caporaso N, Whitworth MB, Cui C, Fisk ID. Variability of single bean coffee volatile compounds of arabica and robusta roasted coffees analysed by SPME-GC-MS. Food Res Int, 108, 628-640 (2018)

Cotter AR, Hopfer H. The effects of storage temperature on the aroma of whole bean arabica coffee evaluated by coffee consumers and HS-SPME-GC-MS. Beverages, 4, 68 (2018)

Giungato P, Laiola E, Nicolardi V. Evaluation of industrial roasting degree of coffee beans by using an electronic nose and a stepwise backward selection of predictors. Food Anal Method, 10, 3424-3433 (2017)

Hong SD. World coffee industry production and consumption trends, world agriculture volume 198. Available from: https://library.krei.re.kr/pyxis-api/1/digital-files/605ba745-b5a3-2a94-e054-b09928988b3c. Accessed May. 10, 2023.

ICO (International Coffee Organization). Trade statistics - May 2021. Available from: http://www.ico.org. Accessed May. 10, 2023.

https://doi.org/10.11002/kjfp.2023.30.3.492

Jung JY, Rhee JK. Roasting and cryogenic grinding enhance the antioxidant property of sword beans (*Canavalia gladiata*). J Microbiol Biotechnol, 30, 1706-1719 (2020)

KCS (Korea Customs Service). Coffee (bean) import trends in 2022. Available from: https://www.customs.go.kr/streamdocs/view/sd;streamdocsId=72059269162294321. Accessed May. 10, 2023.

Kim KH, Kim AH, Lee JK, Chun MS, No BS. Analysis of flavor pattern of various coffee beans using electronic nose. Korean J Food Sci Technol, 46, 1-6 (2014)

Lee JC. A study of flavor compounds and quality characteristics in espresso of coffee shop franchises. Culi Sci & Hos Res, 25, 67-75 (2019)

Lee JW, Yoon HH. Physiochemical characteristics and acceptance of Colombia coffee according to different decaffeination processes and roasting conditions. Culi Sci & Hos Res, 24, 123-130 (2018)

Lee SH. Discrimination between defective and non-defective brazilian coffee beans using electronic nose. MS Thesis, Gangneung-Wonju National University, Korea, p 15-17 (2019)

Lim HB, Jang KI, Kim DH. Physicochemical characteristics and volatile compounds analysis of coffee brews according to coffee bean grinding grade. J Korean Soc Food Sci Nutr, 46, 730-738 (2017)

Lim JK. Coffee Chemistry. Korean Studies Information, p 276-301 (2018)

Moon SY, Kim MR. A study on fragrance characteristics of washed processed coffee and natural processed coffee using GC-IMS (gas chromatograph-ionmobility spectrometer) electronic nose. J Korean Soc Food Sci Nutr, 49, 829-835 (2020)

Pietsch A. Decaffeinationd Process and Quality. The Craft and Science of Coffee. Academic Press, Amsterdam, Nederlanden, p 225-243 (2017)

Pua A, Lau H, Liu SQ, Tan LP, Goh RMV, Lassabliere B, Leong KC, Sun J, Cornuz M, Yu B. Improved detection of key odourants in Arabica coffee using gas chromatography-olfactometry in combination with low energy electron ionisation gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry. Food Chem, 302, 125370 (2020)

Schaller E, Bosset JO, Escher F. 'Electronic noses' and their application to food. LWT-Food Sci Technol, 31, 305-316 (1998)

Seo HS, Kang HJ, Jeong EH, Hwang IK. Application of GC-SAW (surface acoustic wave) electronic nose to classification of origins and blended commercial brands in roasted ground coffee beans. Korean J Food Cookery Sci, 22, 299-307 (2006)

Swiss Water Process Decaffeinated Coffee Inc. Swiss water process step by step. Available from: https://www.swisswater.com/pages/coffee-decaffeination-process#stepbystep. Accessed May. 10, 2023.

Yoo DJ, Park EH. All New Coffee Inside. The Scholar Bean, Seoul, Korea, p 101-173 (2021)

Zabot GL. Decaffeination using supercritical carbon dioxide. In: Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science, Elsevier, Amsterdam, Nederlanden, p 255-278 (2020)