

녹차 염색 건포의 카테킨 함량 분석

손지현*, 천태일

동의대학교 생활과학대학 의상학과

HPLC analysis of Catechins in The Residues After Dyeing Silk Fabrics with Korean Green Tea Extracts

*Dept. of Clothing and Textiles, Dong-Eui Univ., Gaya Dong, Busanjin Gu, Busan 614-714,
Tel : +82-51-890-1600, E-mail : tichun@deu.ac.kr*

Abstract: We focused our research interests on the characteristic of silk fabrics dyed with green tea extracts and, moreover, revealed the catechin content of silk fabrics after dyeing with Korean tea extract by measuring the residues. Three kinds of green tea samples were taken between April and May, 2003, from Bosung(southern province in South Korea), in different terms as the first corp, the second corp, and the third corp. Before and after dyeing the silk fabrics with these extracts, catechins in the residue were analyzed by HPLC. Four kinds of Catechins, such as (-)-epicatechin(EC), (-)-epicatechin gallate(ECG), (-)-epigallocatechin (EgC), (-)-epigallocatechin gallate(EgCG) were isolated from Korean green tea extracts. Catechine contents in Korean green tea leaves depend on the making process such as heating and steaming, and the younger the richer. The absorbed catechins in silk fabrics after dyeing followed in a decreasing order of EgCG>EgC>ECG>EC. We have found a 68% uptake of EgCG, and 116.8mg/g of EgCG in the silk fabrics after dyeing with 1% Korean green tea extracts.

1. 서론

녹차가 일반 식물성분에 비해 특이한 것은 폴리페놀과 catechin이 많이 들어 있어 일반 식물과는 달리 여러 가지 생리 활성과 관련되어 있는 것으로 알려져 있다[1~3]. 특히 녹차 catechin은 환원작용, 금속이온 봉쇄작용 등에 의하여 항산화성을 나타내는 화합물이기 때문에 지질 과산화에 의한 인체의 순환기 장애와 노화의 억제작용, 항암작용 등과 같은 생체 조절 물질로써 이용될 가능성이 있으며, 식품의 보존에도 일부 사용되고 있다. 차의 catechin 함량에 관한 연구는 HPLC법에 의한 차 침출액중의 정량법과 차의 품질 별로 비교 한 연구가 있다. 최근 Ikegaya등[4]은 HPLC로 별개의 catechin을 분석하는 방법을 연구 보고한 바 있으며, 녹차 중 catechin류 들은 (-)-epicatechin(EC), (+)-epigallocatechin(EgC), (-)-epicatechin

gallate (ECG), (-)-epigallocatechin gallate (EgCG) 등이 주된 성분으로 알려져 있다. 한편 차의 tannin과 catechin 함량에 관한 보고가 식품 영양학적 측면에서 다수 연구되어져 있지만, 염색학적 측면에서 염색 후 염색 포에 남아 있는 녹차 catechin의 존재 여부에 관한 연구와 염색포에 잔류되어 있는 catechin의 함량에 대해서는 현재까지 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 채엽시기가 다른 녹차를 추출온도 및 추출시간을 각각 달리한 조건에서 녹차 추출액을 얻고, HPLC로 각각의 catechin의 함량을 분석하였다. 또한 녹차 추출액을 염액으로 이용하여 견섬유에 염색 후 잔유를 채취, 녹차 catechin의 EC, ECG, EgC, EgCG 분석하여 염색포에 흡수된 catechin 함량을 추정하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

2.1.1 시료

본 실험에 사용한 녹차는 2003 년도에 채취 제조된 전남 보성의 녹차 세작, 중작, 대작 (5월 초, 중, 말 제조품)을 실험 재료로 사용하였다. 실험에 사용한 직물은 KS K 0905에 규정된 염색 견뢰도 시험용 표준 견 백포를 사용하였으며, 그 규격은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of silk fabric

Weave	Yarn counts		Density(per cm)		Weight(g/m ²)
	Ends	Picks	Ends	Picks	
Plain	21D	21D	56.3	39.8	26

2.1.3 표준품 및 시약

본 실험에 사용한 표준품 (-)-epicatechin(EC), (-)-epicatechingallate(ECG), (+)-epigallocatechin (EgC), (-)-epigallocatechin-3-gallate(EgCG)는 Sigma사의 특급시약을 사용하였으며, 추출용 시약인 chloroform, ethyl acetate, formic acid, sodium acetate는 시판 특급 및 1급 시약과 HPLC용 formic acid 및 acetonirile을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1 녹차 추출액 조제

분쇄한 녹차 100mg을 100ml의 용량 플라스크에 넣고 증류수 80ml를 넣은 다음 80℃에서 30분, 60분, 90분 동안 자석 교반기로 저으면서 각각 추출하고 실온으로 냉각한 후 증류

수를 가하여 100ml로 정용하여 여과지로 여과한 후 염액으로 사용하였다.

2.2.2 HPLC 측정용 용액 조제

녹차 추출액 50ml를 분액 깔대기에 넣고 50ml의 chloroform를 가하여 추출한 후 caffeine을 제거하였다(3회 반복). caffeine을 제거한 용액에 ethyl acetate 50ml를 넣어 catechin류를 추출하고 (2회 반복), 감압 농축한 후 HPLC용 ethyl acetate 2ml를 정용하고 0.2 µm millipore로 여과하여 분석 용액으로 사용하였다.

한편 표준용액으로서 EC, ECG, EgC, EgCG를 각각 1mg, 2mg, 3mg 및 4mg씩을 측정하고 ethyl acetate 10ml에 용해시켜 4종류의 표준용액을 조제하였다. 각 용액으로부터 10ml을 취하여 측정용 표준용액으로 사용하였고, 온도 및 시간별에 따른 녹차 추출액을 얻어 이를 염액으로 사용하여 온도 및 시간별로 전에 염색한 후의 잔유를 Table 2 조건으로 측정하였다.

Table 2. HPLC conditions for catechin analysis

Item	Improved method
Column	X Terra™ RP18 5µm 4.6 x 150 mm
Mobile phase (v/v)	10% formic acid in H ₂ O : 80 acetonitrile : 20
Detector	UV 280 nm
Chart speed	0.8mm/min
Analytical time	20min

2.2.3 염색용 녹차 추출 및 염색

분쇄한 녹차 100mg, 1000mg을 증류수 100ml를 넣고 80℃, 100℃에서 각각 60분, 120분간 염액 추출하여 감압 여과법으로 2회 여과한 후 얻어진 추출액을 피염물의 염액으로 사용하였다. 염액 추출한 용액을 formic acid와 sodium acetate를 이용하여 pH 5로 맞춘 다음 시험용 표준 건포를 넣고 염색 온도 80℃에서 염색 시간 60분, 120분간 용비 1:100으로 염색한 후 시료를 증류수로 2회 수세 후 자연 건조 하였다.

3. 결과 및 고찰

채엽시기가 다른 녹차 0.1%를 80℃에서 30분, 60분, 90분간 추출하여 HPLC에 의해 catechin 함량을 분석하고, 이 추출액으로 80℃에서 60분간 염색한 후 그 잔유를 채취하여

catechin 함량을 분석한 결과, 채엽시기가 빠른 세작이 가장 catechin 함량이 높은 것으로 나타났다으며 온도 80℃에서 60분간 추출한 녹차가 catechin 함량이 가장 많은 것으로 나타났다. 일반적으로 채엽 시기가 늦으면 늦을수록, 즉 세작, 중작 보다 대작의 경우가 catechin 함량이 많을 것으로 추정되는 것에 반하는 결과로 나타났는데, 이와 같은 원인으로는 녹차 제조 시 일반적으로 녹차 채엽 시기가 늦을수록 증열 및 열처리를 조절함으로써 차의 맛과 향을 조절하는 제조공정 때문인 것으로 알려져 있다. 녹차 생엽의 가공처리시 가열시간이 증가함에 따라 catechin이 일부 변성 될 수 있어 유효성분의 함량이 감소하는 것으로 보고되고 있다[4]. 이것은 녹차 제조 가공 및 보존시 온도와 수분의 영향 때문인 것으로 생각되어 진다.

Table 3. Catechin content in extracts of the first crop of Korea tea leaves

Extract time	Dyeing	Catechins				
		EgC	EC	EgCG	ECG	Total
30min	before	18.8mg/g	2.4mg/g	30.4mg/g	8.4mg/g	60mg/g
	after*	0.8mg/g	0.8mg/g	1.6mg/g	1.6mg/g	4.8mg/g
60min	before	61.2mg/g	5.2mg/g	78.8mg/g	26.8mg/g	172mg/g
	after*	35.6mg/g	2mg/g	12.8mg/g	4.8mg/g	55.2mg/g
90min	before	24.4mg/g	2.8mg/g	28mg/g	7.2mg/g	62.4mg/g
	after*	4.8mg/g	1.2mg/g	2mg/g	1.6mg/g	9.6mg/g

* The residue after dyeing for 60min at 80℃

Table 4. Catechin content in extracts of the second crop of Korea tea leaves

Extract time	Dyeing	Catechins				
		EgC	EC	EgCG	ECG	Total
30min	before	20.8mg/g	2mg/g	17.6mg/g	3.6mg/g	44mg/g
	after*	16mg/g	1.6mg/g	4.8mg/g	2.4mg/g	24.8mg/g
60min	before	39.6mg/g	4mg/g	43.6mg/g	11.2mg/g	98.4mg/g
	after*	20.8mg/g	1.6mg/g	4.8mg/g	2.4mg/g	29.6mg/g
90min	before	12.4mg/g	1.6mg/g	14.8mg/g	4.4mg/g	33.2mg/g
	after*	2.4mg/g	0.8mg/g	2.4mg/g	2mg/g	7.6mg/g

* The residue after dyeing for 60min at 80℃

Table 5. Catechin content in extracts of the third crop of Korea tea leaves

Extract time	Dyeing	Catechins				
		EgC	EC	EgCG	ECG	Total
30min	before	10.8mg/g	1.2mg/g	12.8mg/g	2.8mg/g	27.6mg/g
	after*	1.6mg/g	1.2mg/g	2.4mg/g	2.4mg/g	7.6mg/g
60min	before	12.8mg/g	2mg/g	21.6mg/g	5.2mg/g	41.6mg/g
	after*	8.8mg/g	2.8mg/g	7.6mg/g	5.6mg/g	24.8mg/g
90min	before	4mg/g	1.2mg/g	10.4mg/g	3.6mg/g	19.2mg/g
	after*	3.6mg/g	1.2mg/g	2mg/g	2mg/g	8.8mg/g

* The residue after dyeing for 60min at 80°C

Table 3~5에서 나타난 것처럼, 세작, 중작 및 대작에서 추출하는 경우 모두 80°C에서 60분 이상 추출하면 더 이상 catechin 함량이 증가하지 않았으며 catechin 함량이 오히려 줄어드는 경향을 나타내었다. catechin 화합물은 추출 및 정제 공정동안 화학적 변화를 동반하여 산화와 epimerisation을 일으키며 추출 온도와 시간에 따라 각기 다른 변화율을 보이는 것으로 알려져 있다[5]. 또한 세작, 중작 및 대작 모두 추출액의 catechin 성분중 EgCG의 함량이 가장 높게 나타났으며 EC의 함량이 가장 낮은 것으로 나타났다. 한편 견섬유에 catechin 흡착량은 80°C에서 60분간 염색한 것이 가장 높고, 그 중 EgCG가 가장 높은 것으로 나타났다. 또한 녹차에 함유되어 있는 catechin 화합물의 함량은 그 종류나 채엽 시기에 따라 다소 다르나, 0.1% 녹차 세작 추출액을 본 실험에서의 최적 염색 조건인 80°C에서 60분간 염색한 견포에 흡착된 catechin은 최초 함량의 68%정도가(116.8mg/g) 흡착된 것으로 나타났다.

한편, 세작, 중작 및 대작 0.1% 추출액을 80°C에서 60분간 염색 추출하고 80°C에서 60분간 견포를 염색한 후 그 잔육의 catechin 종류별 함량을 HPLC로 분석하였다. 즉, 염색 전후의 EC, ECG, EgC, EgCG의 함량 변화를 분석한 결과 (-)-EgCG가 녹차 내에 함량이 가장 많은 것으로 나타났으며, (-)-EgC, (-)-ECG, (-)-EC의 순으로 함유되어 있는 것을 알 수 있었다. 특히 염색 후 잔육에는 (-)-EgCG는 현저히 줄어든 것으로 나타났는데 자외선 차단성을 가지는 것으로 알려진 폴리페놀류인 catechin중 (-)-EgCG가 염색포에 가장 많이 흡착되어 있는 것으로 나타났다.

4. 결론

한국산 보성 녹차(세작, 중작, 대작)의 추출액 중 catechin 함량을 HPLC로 분석하고, 이 추출

액들을 염액으로 이용하여 건 섬유에 염색 후 잔욕을 채취, 녹차 catechin의 EC, ECG, EgC, EgCG 분석하여 염색 포에 남아있는 catechin 함량을 추정하였다.

1) 녹차 추출 온도와 시간별로 catechin 함량을 HPLC로 분석한 결과 녹차를 80℃에서 60분간 추출한 것이 catechin 함량이 가장 많은 것으로 나타났다.

2) 세작, 중작, 대작 순으로 채엽 시기가 빠를수록 catechin 함량이 많은 것으로 나타났다. 세작의 경우 80℃에서 60분간 추출한 것이 172mg/g로 catechin 함량이 가장 많은 것으로 나타났으며, EgCG는 78.8mg/g로 분석 되었으며, 최적 염색 조건인 80℃에서 60분간 염색한 견포에 흡착된 catechin은 최초 함량의 68%정도(116.8mg/g)가 흡착된 것으로 나타났다.

3) Catechin 종류별로는 EgCG>EgC>ECG>EC 순으로 함량이 많은 것으로 나타났고, 염색 후 잔욕에 존재하는 함량과 염색 후 견포에 흡착된 catechin 종류별 흡착율도 같은 순서를 나타냈다.

참고문헌

- 1) 이성우, 한국식품문화사(교문사), p.240 (1984)
- 2) 김종태, 차의 과학과 문화(보림사), 1993
- 3) Ikegaya, K, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkashi, 32, p.61 (1985)
- 4) 나효환, 백순옥, 한상빈, 복진영, 녹차의 카테킨류 분석법 개선, 한국농업화학회지, 35(4), p.272, (1992)
- 5) P. L. Fernandez, Martin Valero, M. J., Gonzalez, A. G., Pablos, F. de, HPLC determination of catechins and caffeine in tea—Differentiation of green, black and instant teas, Analyst., 125(125), p.421 (2000)