

茶 製造中の 主要成分의 化学的 变化

金昌陸, 崔鎮浩*, 吳成基

慶熙大學校 食品加工學科 釜山水產大學校 食品營養學科
(1983년 5월 28일 수리)

Chemical Change of Major Tea Constituents during Tea Manufacture

Chang Mok kim, Jin Ho Choi,* Sung Ki Oh

Kyung Hee University, *National Fisheries University of Busan

(Received May 28, 1983)

Abstract

Chemical changes of major tea constituents by tea manufacture were examined by the quantitative measurements of tannin, caffeine, free sugars and total amino acid. The sample used in this experiments was fresh green and black tea leaves, green tea prepared by classical panning process and black tea prepared by commercial process. The results obtained are as follows: Compared with fresh tea leaves, tannin was increased 2% in green tea and decreased 56.5% in black tea by tea manufacture. Caffeine was increased 25.9% in green tea and decreased 3.1% in black tea. Total free sugars were decreased 78.2% and 76.7% in green tea and black tea, respectively. Total amino acids were decreased 26.1% and 18.8% in green tea and black tea, respectively.

序 論

茶는 좋은 營養分과 藥理的 成分^{1,2)}을 含有하고 있을뿐 아니라 嗜好性이 뛰어나 오랜 飲用의 歷史와 함께 文化生活의 한 部分으로 사랑받아 왔다.

우리나라에 茶가 도입된 것은 佛敎와 더불어 中國으로부터 傳來된 것으로 보며 新羅末期의 文獻上에 記錄되어있는 史實로 보더라도 1300年 以上の 歷史를 가지고 있다.³⁾ 그러나 朝鮮時代 以後 佛敎의 탄압과 함께 점차 衰退하여 山中의 質을 중심으로 소규모의 綠茶가 재배되어 그 命脈을 유지해 왔다고 본다.⁴⁾

근래에 와서는 정부가 커피등 外來茶의 流入에 따른 外貨의 浪費를 막고자 全南의 보성지방에 茶園을 조성하고 紅茶生産을 시도한 바 있으나 品質의 劣化로 인한 消費者의 외면으로 産業化에 실패하였다.

國內의 茶에 관한 研究로는 歷史的 考察과 自生地調査等이 報告된 바 있고 鄭等⁵⁾과 申等⁶⁾에 의해 成分이 報告된 정도이다. 따라서 良質의 우리 茶를 보다 적극적으로 보급하기 위해서는 아직 미흡한

감이 있으며, 最近 우리의 전통茶에 대한 인식이 높아져가고 있으므로 固有茶의 繼承, 發展이라는 文化的 側面과 外貨의 流出을 줄일수있다는 經濟的 側面에서 茶에 대한 보다 많은 研究의 참여가 기대된다고 본다.

茶의 製造中에는 잎에 含有된 tannin, caffeine, 아미노산, 糖 등의 成分間에 理化學的인 變化가^{7,8)} 일어나며 또 이들 成分이 茶의 맛을 결정하고 香과 色의 形成에 關여하는 것으로 알려져 있다.^{9,10)} 따라서 良質의 茶를 製造하는 데는 이 成分들에 대한 폭넓은 研究가 先行되어야 할 것이므로 本 實驗은 이에 관한 基礎資料를 얻고자 茶의 製造過程中에 製品의 品質에 큰 影響을 미치는 것으로 알려진 tannin, caffeine, 總아미노산, 遊離糖의 變化를 測定하고 比較, 檢討하였다.

材料 및 方法

1. 材 料

1982年 8月 全南 장성지방의 茶園에서 Yabukita

雜種으로 부터 綠茶는 茶葉을 위로부터 4cm 가량을 잘라 우리나라의 전통적인 볶음차 製造方法에 따라 製造하고 紅茶는 茶葉을 15cm 가량 잘라 國內에서 生産되는 商業的인 製造方法에 따라 製造하였다. 生葉試料는 자른다음 비닐bag에 밀봉하여 냉동고에 냉동보존하여 使用하였고 製品의 경우 mortar에 잘아 0.6mm mesh를 통과시킨 것을 分析에 使用하였다.

2. 方法

1) 一般分析

水分과 灰分은 AOAC法¹³⁾에 따라, 粗脂肪은 Soxhlet法, 粗蛋白質은 Mikrokjeldahl法으로 定量하였고 탄수화물은 100에서 水分, 灰分, 粗脂肪 및 粗蛋白質을 뺀 차로 표시하였다.

2) Tannin의 定量

酒井慎介의 簡易定量法¹²⁾에 따라 抽出하고 이 상등액 0.2ml에 ferrous tartarate 溶液 2ml와 sorbentens phosphate buffer 溶液 8ml를 加하여 잘 혼합한 다음 Bausch & Lomb Spectronic 20으로 540nm에서 證류수를 对照液으로 하여 比色定量한 뒤 ethyl gallate 標準溶液에 의한 Standard curve(Fig. 1)에 따라 tannin量을 算出하였다.

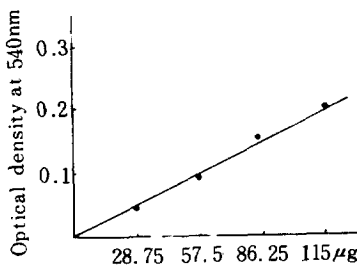


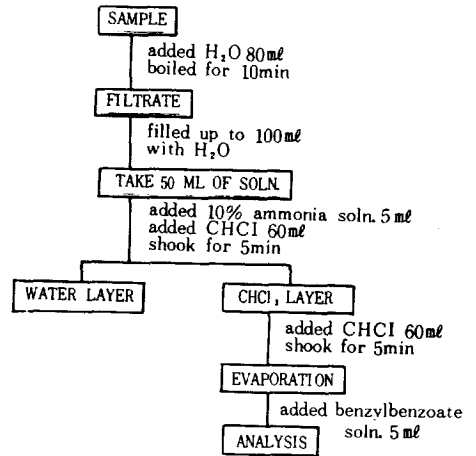
Fig. 1. Standard curve of ethyl gallate

3) Caffeine의 定量

Newton의 方法¹⁴⁾을 修整하여 Flow diagram 1과 같이 試料를 調製하고 Shimadzu Model 16-AM Gas chromatography로 다음 條件에서 定量하였다.

GC condition for caffeine analysis

Column	5% Silicone SE-301
Column temp.	170°C
Injection temp.	250°C
Carrier gas	Nitrogen 60 ml/min
Detector	FID H ₂ 0.6 kg/cm ²
Air	0.4 kg/cm ²
Sensitivity	10 ² ×32
Chart speed	5 mn/min.



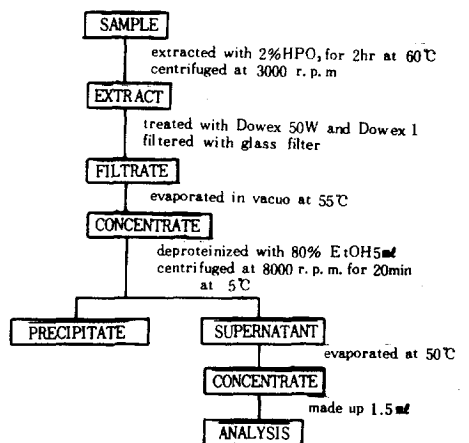
Flow diagram 1. Sample preparation for G. C.

(4) 遊離糖의 定量

Toyomasa 등의 方法¹⁵⁾을 修整하여 flow diagram 2와 같이 試料를 調製하고 HPLC(Water's Associates Inc.)로 raffinose와 stachyose의 分析에는 acetonitrile/water; 65/35 (v/v)로, fructose, glucose, sucrose의 分析에는 acetonitrile/water; 84/16 (v/v)로 mobile phase를 달리하여 다음 條件에서 定量하였다.

HPLC conditions for free sugar analysis

Section	Condition
Column	Hibar prepacked column Lichrosorb NH ₂ (10μm)
Mobile phase	Acetonitrile/Water (65/35; v/v) Acetonitrile/Water (84/16; v/v)
Flow rate	1.5ml/min
Chart speed	0.5cm/min
RI detector	Attenuation 4 x



Flow diagram 2 Sample preparation for the detion of free sugars by HPLC

5) 總 아미노산의 定量

Beckman Instruments, Inc.의 Amino acid Auto-analyzer Instruction Manual¹⁵⁾에 따라 分析用試料를 調製하여 Beckman Model 119CL amino acid autoanalyzer로 다음 條件에서 定量하였다.

Autoanalyzer conditions for amino acid analysis

Section	Condition
Column size	6×460mm
Resin type	W 3
Buffer solution	pH 3.25 0.20N Na ⁺
	pH 3.95 0.40N Na ⁺
	pH 6.40 1.00N Na ⁺
Buffer flow rate	44ml/h
Ninhydrin flow rate	22ml/h
Column temperature	50°C ; 65°C
Chart speed	6 in/h

結果 및 考察

1. 一般性分

生葉 및 製品의 一般性分을 分析한 結果는 Table 1과 같다. 綠茶製造用 茶葉에서는 아미노산含量이 높고 tannin 含量이 낮은 品種이 적합하며 紅茶의 경우 반대의 성질이 요구되는¹⁶⁾ 점에서 볼때 紅茶製造用 生茶의 粗蛋白質의 含量이 다소 높은 값을 나타냈다.

Table 1. The approximate compositions of tea leaves and manufactured teas

Composition (%)	Tea leaf (green)	Tea leaf (black)	Green tea	Black tea
Moisture	76.6	69.4	2.5	3.9
Ash	1.3	2.8	5.6	6.6
Crube fat	1.7	2.3	2.2	3.9
Crude Protein	7.7	6.6	31.9	17.4
Carbohydrate (by difference)	12.7	18.9	57.8	68.2

2. Tannin의 變化

生葉과 製品의 tannin 含量은 Table 2와 같다. 綠茶中의 tannin 含量은 12.03%로 매우 높는데 봄에 收穫한 1番茶보다 여름에 收穫한 2番茶, 3番茶에 그 含量이 높은 일반적 傾向의 結果로 볼수 있으나 製造中에 tanin이 熱에 의해 固定이 된다는

Shavishvili⁷⁾의 報告와 같이 製造에 따른 含量變化는 매우 적었다. 紅茶에 있어서는 감소의 폭이 크게 나타났는데 이미 Robert 등¹⁸⁾이 발현바와 같이 tannin 成分의 하나인 catechin이 酵素的, 非酵素的 酸化過程을 거쳐 quinon을 形成하고 더욱 酸化되면 theaflavin과 thearubigen을 形成케 되므로 醱酵過程中에 紅茶의 색이 발현됨에 따라 減少하는 것으로 推定된다. 한편 紅茶의 tannin 含量도 外國產의 10%¹⁹⁾에 비해 크게 떨어지는 값으로 鄭 등⁵⁾의 報告에서도 國產茶 品種이 紅茶製造에 적합치 않음을 지적하고 있다. 따라서 앞으로 良質의 紅茶를 製造하기 위해서는 品種의 育種과 아울러 效率的인 製造條件의 設定이 重要하다고 본다.

Table 2. Changes of tannin by tea manufacture dry weight (%)

Samples	Contents (%)
Tea leaf (green)	11.79
Green tea	12.03
Tea leaf (black)	7.89
Black tea	3.43

3. Caffeine의 變化

Caffeine의 含量變化는 Table 3과 같으며 Gas chromatogram은 Fig. 2와 같다.

Table 3. Changes of caffeine by tea manufacture dry weight (%)

Sample	Content
Tea leaf (green)	2.05
Green tea	2.58
Tea leaf (black)	1.63
Black tea	1.53

茶에서 caffeine은 若味를 주는 成分²⁰⁾으로 製造中의 變化에 대한 報告는 별로없다. Table 3에서 紅茶는 製造後에 약간 減少하였음을 알수 있는데 Bokuchava 등⁷⁾이 紅茶製造中 withering 工程에서 加溶性 caffeine의 量이 24時間 동안 18.2% 增加하였다는 報告와는 차이가 있으나 Yeh 등²⁰⁾은 全過程을 통하여 전체적으로 減少하였다고 報告하였다. 이러한 結果에서 caffeine은 withering 過程中에 다소 增加했다가 醱酵過程에서 theaflavin이나 다른 polyphenol化合物과 結合하여 減少하고 이에 따라 製品에서는 쓴맛과 떫은맛이 동시에 減少되는것 같다. 綠茶에 있어서는 製造後 25.9% 增加하였는데 아직 綠茶製造中, caffeine의 消長에 관한 報告는 없으나 製造에 따른 加溶性 caffeine의 增加에 의한 것으로 判斷된다.

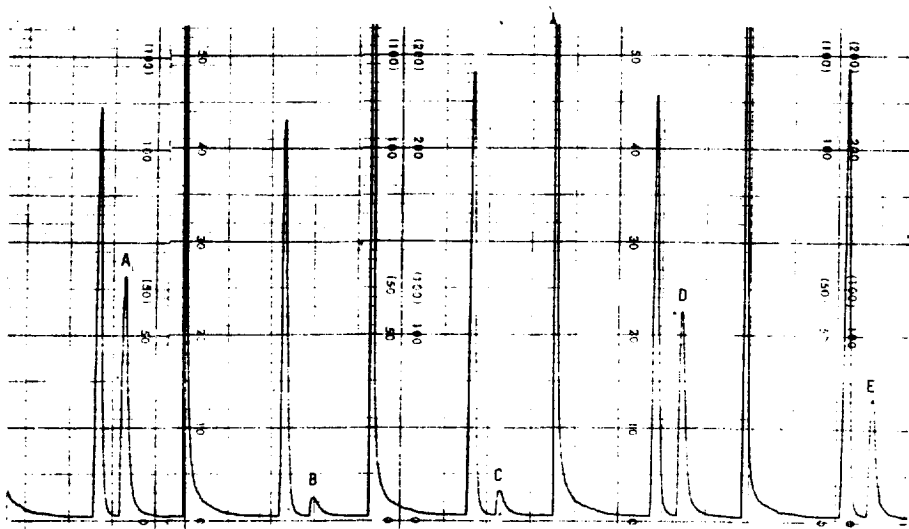


Fig. 2. Gas chromatogram of caffeine : A, Standard caffeine (3%); B, Tea leaf (green); C, Tea leaf (black) ; D, Green tea; E, Black tea

4. 遊離糖의 变化

遊離糖의 含量变化는 Table 4 와 같고 raffinose와 stachyose는 acetonitrile/water system (65/35)으로 또 fructose, glucose 및 sucrose는 acetonitrile/water system (84/16)으로 HPLC에 의해 분석하였는데 fructose, glucose 및 sucrose의 HPLC chromatogram은 Fig. 3 과 같다.

Table 4. Changes of free sugars by tea manufacture

Free sugar	dry weight (mg/g)			
	Tea leaf (green)	Green tea	Tea leaf (black)	Black tea
Raffinose	42.44	6.07	31.34	7.05
Stachyose	-	-	-	-
Fructose	12.62	5.86	13.36	4.62
Glucose	60.56	13.17	63.46	17.82
Sucrose	12.78	5.95	25.92	3.31
Total	115.78	25.19	120.72	28.18

綠茶의 遊離糖에 대하여는 이미 많은 연구에서 glucose, fructose, sucrose, raffinose, stachyose 등의 存在가 報告된 바 있으며 最近, Toyomasa 등¹⁴⁾은 HPLC를 利用하여 먼저 밝혀진 5種의 遊離糖을 定量하여 報告하였다. 또 紅茶의 遊離糖으로는 綠茶보다 더 많은 oligo糖의 存在가 報告되었으나 茶의 種類, 測定方法에 따라 特定糖의 다른 patte-

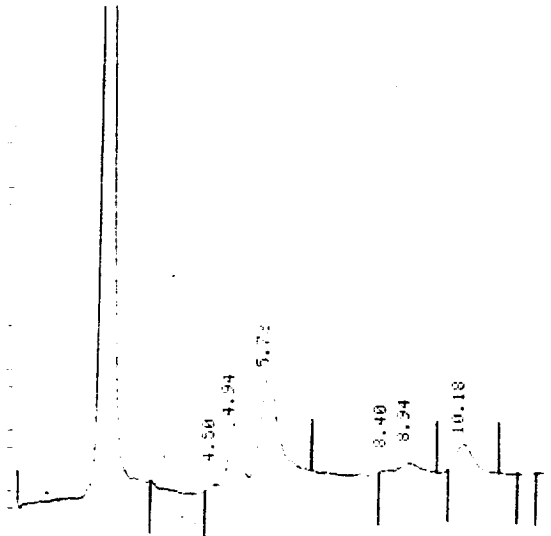


Fig. 3. HPLC Chromatogram of Black tea

rn이 나타날 수 있음을 시사하고 있다.

本 實驗에서는 綠茶, 紅茶 모두 raffinose, glucose, sucrose, fructose만이 확인되었는데 總量으로는 各各 78.2%, 76.7% 減少하였다. 綠茶中の 各 遊離糖含量은 Toyomasa 등의 結果와 다소 차이를 보이고 있으나 總量은 2番茶가 1番茶에 비해 조금 떨어지는 것이 일반적이므로 外國産에 비해 손색이 없다고 본다. 그러나 紅茶의 값이 綠茶와 비

슷한 값을 나타낸 것은 遊離糖이 香의 生成에 관여하는 紅茶製造의 特性을 생각할 때 充分한 反應이 이루어지지 못했음을 알 수 있다.

5. 總아미노산의 變化

總아미노산의 含量變化는 Table 5와 같으며 綠茶의 aminogram은 Fig. 4와 같다. 茶中の 아미노산은 맛과 香의 生成에 깊이 관여한다는 것이 많은 研究에서 검토되었고 특히 Nakagawa¹⁹⁾ 등은 아미노산의 組成이 茶의 品質과 깊은 관계가 있음을 지적하였다. Table 5의 結果에서 綠茶의 減少量이 紅茶보다 큰 것을 알 수 있으며 이중 isoleucine, serine, glutamic acid와 threonine의 變化가 큰데 Kubota²⁰⁾ 등이 볶음茶의 아미노산 變化가 크며 특히 serine, threonine, glutamic acid의 變化가 심하다는 報告와 一致하였다. 한편 紅茶의 아미노산 減少는 18%이나 製造中の 變化는 매우 심한 것으로 알려져 있다. 즉 Nagashima²¹⁾ 등은 withering 過程中에 蛋白質이 分解되어 아미노산이 증가한다고 報告하였으며 醱酵, 乾燥過程에서도 많은 變化가 있는 것으로 알려져 있으므로 良質의 茶를 만들기 위해서는 各過程에서의 變化가 좀더 면밀히 研究되어야 할 것이다.

Table 5. Changes of total amino acid by tea manufacture

Amino acid	dry weight (mg/g)			
	Tea leaf (green)	Green tea	Tea leaf (black)	Black tea
Asp.	29.86	23.07	13.54	9.8
Thr.	13.32	9.28	5.60	4.63
Ser.	13.62	8.94	7.33	4.42
Glu.	57.34	43.49	19.45	18.50
Pro.	12.94	8.56	5.96	4.48
Gly.	15.15	11.90	7.66	5.35
Ala.	13.32	10.04	7.45	5.51
Val.	4.47	4.13	2.70	1.81
Met.	10.62	7.37	2.88	2.92
Ile.	34.77	23.34	16.01	12.50
Leu.	8.94	5.93	3.73	2.60
Tyr.	14.77	10.12	7.07	5.42
Phe.	15.19	13.01	6.36	5.81
His.	12.50	8.65	4.02	4.67
Lys.	3.34	2.46	2.06	1.37
Arg.	19.44	16.23	8.72	8.14
Total	279.59	206.52	120.54	97.84

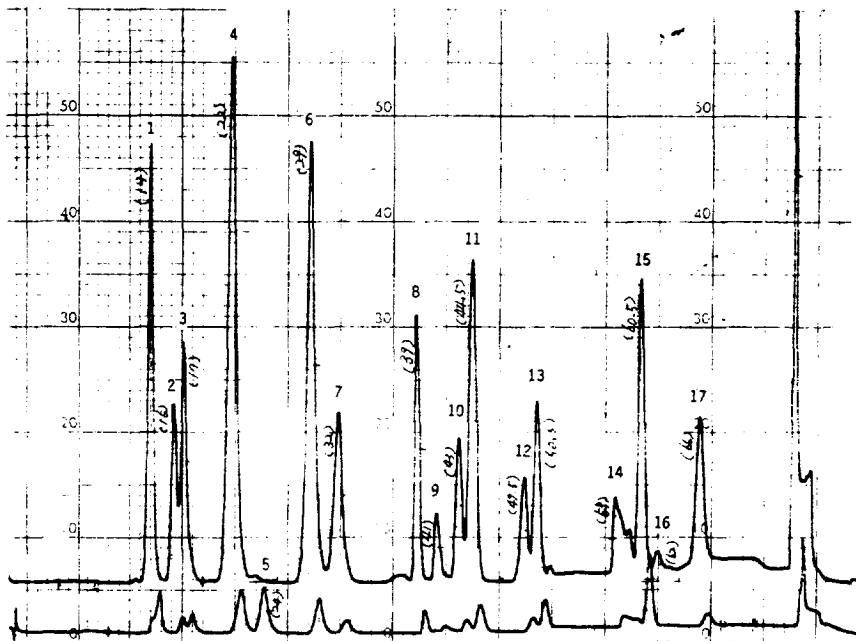


Fig 5. Aminogram of green tea ; 1, Asr.; 3, Ser.; 4, Glu.; 5, Pro.; 6, Gly.; 7, Ala.; 8, Cys.; 9, Val.; 10, Met.; 11, Ile.; 12, Leu.; 13, Tyr.; 14, Phe.; 15, His.; 16, Lys.; 17, Ammonia.; 18, Agr.

要 約

1982年 8月 장성지방에서 取携한 茶葉으로 傳統的인 淸음茶 製造方法과 商業的 製造方法에 따라 各各 綠茶와 紅茶를 製造하고 生葉과 綠茶, 紅茶의 主要成分인 tannin, caffeine 總아미노산 遊離糖의 含量變化를 測定, 比較, 檢討하였다.

1. 綠茶生葉, 綠茶, 紅茶生葉, 紅茶의 tannin 含量은 各各 11.79%, 12.03%, 7.89%, 3.43%로 製造後 綠茶에서는 2% 增加하였고, 紅茶에서는 56.5%가 減少하였다.
2. 綠茶生葉, 綠茶, 紅茶生葉, 紅茶의 caffeine 含量은 各各 2.05%, 2.58%, 1.63%, 1.58%로 製造後 綠茶에서는 25.9% 增加하였고, 紅茶에서는 3.1% 減少하였다.
3. 綠茶生葉, 綠茶, 紅茶生葉, 紅茶의 總遊離糖 含量은 各各 115.78mg/g, 25.19mg/g, 120.72mg/g, 28.18mg/g 으로 製造後 綠茶와 紅茶에서 各各 78.2%, 76.7% 減少하였다.
4. 綠茶生葉, 綠茶, 紅茶生葉, 紅茶의 總 아미노산 含量은 各各 279.59 mg/g, 206.52mg/g, 120.54mg/g, 97.84mg/g 으로 製造後 綠茶와 紅茶에서 各各 26.1%, 18.8% 減少하였다.

文 獻

1. Stagg, G. V., and Millin, D. J. : *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 1439 (1975)
2. Akinyaju, P., and Yudkin, J. : *Nature*, **214**, 426 (1967)
3. 金雲學 : 韓國의 茶文化, 玄岩社 (1981)
4. Chung Jae Kie, Yu Choon Hie : *Korean J. Nutrition*, **5**, 109 (1972)
5. Chung Jae Kie, Yu Choon Hie, Chung Tai Young, La Sang Moo. : *Korean J. Nutrition*, **6**, 17 (1973)
6. Shin Mee Gyung, Nam Chang Woo : *Korean J. Food Sci Technol.*, **11**, 77 (1979)
7. Bokuchava, M. A., and Skobeleva, N. I. : *Adv. Food Res.*, **17**, 215 (1969)
8. Stahl, W. H. : *Adv. Food Res.*, **11**, 201 (1962)
9. Nakagawa, M. : *Nippon Shokukin Kogyo Gakkaishi*, **22**, 59 (1975)
10. Nakagawa, M., and Ishima, N. : Correlation of the chemical constituents with the Organoleptic evaluation of green tea liquors. Statistical analysis, *Chagyō Gijutsu Kenkyū*
11. Horwitz, W. : Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, (13th ed.), 223 (1980)
12. 酒井慎介, 羽場雅, 土井芳憲, 加納照崇, 中山仰 : 茶業試驗場所究報告, **9**, 111 (1973) 研
13. Newton, J. M., : *J. A. O. A. C.*, **52**, 653 (1969)
14. Toyomasa, A., Hirotsugu, T., Kenjiro, I., and Muneyuki, N. : *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **28**, 632 (1982)
15. Amino acid autoanalyzer instruction manual; Beckman Instruments, Inc. (1977)
16. Nakagawa, M., and Furuya, K. : *Chagyō Gijutsu Kenkyū*, **48**, 84 (1975)
17. Shavishvili, M. N. : *Biokhimiya chainogo Proizvodstva Sbornik*, **6**, 151 (1950) (Chem. Abs 46 : 2713b)
18. Roberts, E. and Smith, R. : *Food Agr.*, **14**, 689 (1963)
19. Nakagawa, M. and Ishima, N. : *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **20**, 119 (1973)
20. Yeh, Suh-Ching., Wu, Cheng-Lau., Chung-Kuo Nung Yeh Hua Hsueh Hui Chih. **16**, 123 (1978) (Chem. Abst. 90 : 185131)
21. Kubota, E., and Hara, T. : *Chagyō Gijutsu Kenkyū*, **50**, 63 (1976).
22. Nagashima, Z., Nakagawa, M., Tokumura, H., and Toriumi, Y. : *Nippon Nogei Kagaku Kaishi* **31**, 169 (1957).