

## 茶의 가공방법에 따른 Polyphenol 화학

안 봉 전

경산대학교 생명자원공학부

### Chemistry of Tea Polyphenol in the Processing Method

Bong-Jeun An

Faculty of Life Resources & Engineering, Kyungsan University

#### Abstrat

The chemical structure of low molecule polyphenol of tea was found as explained. Structure decision of proanthocyanidin was possible to measure 1,700 molecule, hexamer by chemical basic of polyphenol. At present, structure of high molecule than of that can't be suspected and it is concerned that strong astrigent compound of tea is polymer proanthocyanidin. Mush researches was required in structure decision and isolation of high molecule polyphenol complex. Structure decision will develope at the natural products in the future.

Key word : polyphenol, tea, natural products

#### 서 론

차의 떫은 맛은 탄닌(tannin)이란 성분에 의한 것으로 잘 알려져 있다. 탄닌이라 일컫는 용어는 18세기 말경에 가죽을 연화(tan)하는 성질을 갖는 식물 성분에 붙여진 이름으로 연질이라고 번역되어지고 있다. 이와 같은 성분은 식물계에 널리 분포되어 있고 일반적으로 떫은 맛을 나타낸다. 탄닌은 가죽의 연화제, 염료 또는 식품, 의약품으로서, 예로부터 사람들의 일상생활에 밀접한 관계가 있었기 때문에 19세기 초에서부터 학문적 연구가 시작되었다. 그러나 탄닌 화합물의 분리나 정제가 매우 어려웠기 때문에 1980년대에 들어와서부터 이 분야의 화학이 비약적으로 발전하여 현재까지 약 500여종류의 탄닌구조가 밝혀졌다. 차에 있는 탄닌도 예외가 아니며, 1980년대 초까지는 (-)-epicatechin, (-)-epicatechin-3-gallate, (-)-epigallocatechin,

(-)-epigallocatechin-3-gallate (+)-catechin등의 flavan-3-ol류와 theogallin 등의 약 10종류가 분리되어졌고, 현재에는 약 70종류가 분리되어 구조가 확인되었다. 탄닌의 화학구조에 의하면 표 1과 같이 축합형탄닌, 가수분해형탄닌 및 신형탄닌으로 크게 분류되어지고 있다. 축합형탄닌은 flavan-3-ol류(옛 명칭: catechin)만으로 구성되어진 단순 축합형과 flavan-3-ol류에 다른 chalcaneol 또는 caffeic acid를 구성단위로 하는 복합축합형으로 분류되어진다. 또 축합형탄닌은 구성단위의 수에 따라 二量体, 三量体, 多量体(polymer)로 분류된다. 단순축합형탄닌은 산치리에 의해 anthocyanidin을 생성하는 것으로 proanthocyanidin이라고 명하기도 한다. 가수분해형탄닌은 산으로서 몰식자산을 생성하는 gallotannin, ellagic acid를 생산하는 ellagic tannin 및 그 밖의 기타 탄닌으로 분류하고 있다. 신형탄닌은 C-glycosyl-flavonoid을 모핵으로 하는 새로운 구조의 탄닌이다.

이처럼 탄닌은 화학구조가 매우 다양한 화합물이면서 모든형에 공통적인 것은 분자중에 다수의

Corresponding author : Bong-Jeun An, Faculty of Life Resources & Engineering, Kyungsan University, Kyungsan 712-240, Korea.

phenol성 수산기를 갖고 있다는 것이다. 차의 生葉에 포함되고 있는 탄닌의 80%이상은 그림 1에서 시사하고 있는 것과 같이 flavan-3-ol의 polyhydroxy 모형으로서, 이것은 축합형 탄닌의 구성단위를 하고 있다. 이런 성상을 볼 때 탄닌의 범위에 포함시킨다는 것은 많은 의문점을 안고있다. 이 flavan-3-ol류는 함께 공존하는 활성이 강한 polyphenol oxidase에 의해 proanthocyanidin polymer(축합형탄닌) 혹은 홍차 색소 등으로 전환된다. 이렇게 전환된 화합물들도 분자중에 다수의 phenol성 수산기를 갖고 있다. 즉 flavan-3-ol류와 전환 화합물들은 밀접한 관계가 있고, 차의 주요 성분이 되고 있으며 이것을 분류해서 논하는 것은 불가능하다. 이미 앞에서 설명한 것처럼 분자중에 다수의 phenol성 수산기를 갖고 있다는 점에서 공통적이고 이것을 총칭하는 의미에서 polyphenol로 명칭하는 것이 합당하며 이 총설에도 이 명칭을 사용하고자 한다.

표 1. 탄닌의 분류

축합형탄닌	가수분해형탄닌	신형탄닌
단순축합형탄닌 (proanthocyanidin) 복합축합형탄닌	갈로탄닌(gallotannin) 엘라직탄닌 (ellagic tannin) 기타 가수분해형 탄닌	복합탄닌

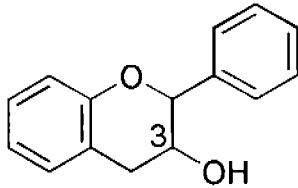


그림 1. Flavan-3-ol의 기본 골격 구조

본 론

차의 제조가공에 의한 분류

차나무의 기원에 관해서는 여러 가지 논쟁이 되고 있지만, 차의 원료식물로서 그 차잎에 포함되어 있는 다량의 flavan-3-ol화합물과 활성이 강한 산화효소 polyphenol oxidase가 늘 함께 공존하고 있다는 것이다. 그렇기 때문에 차는 그 제조방법에 의해 polyphenol 조성과 함유량이 크게 다르다. 차의 제조가공에 의하면 不醱酵茶(綠茶), 半醱酵茶(우롱차), 醱酵茶(紅茶), 및 後醱酵茶(黑茶)로 분류하고 있다(표 2).

표 2. 발효정도에 따른 차의 분류

발효정도	차의 종류
불발효차(0%)	증제차 - 설록차 우전옥로, 설록차, 한라, 말차 뒤음차 - 설록차 옥수, 옥수, 만수, 천수, 용정차(龍井茶)
반발효차 (10~65%)	백차(白茶) - 백호은침(白毫銀針), 백모단(白牡丹) 화차(花茶) - 차스민차, 장미꽃차, 치자꽃차, 계화차 포종차(包種茶) - 철관음차(鐵觀音茶), 수선(水仙), 동정우롱차(凍頂烏龍茶) 우롱차(烏龍茶) - 백호우롱(白毫烏龍)
발효차(85%이상)	원차형 홍차(Orthodox Black Tea) 파쇄형 홍차(Unorthodox Black Tea) - 티백용 홍차원료
후발효차	황차(黃茶) - 군산은침(君山銀針) 흑차(黑茶) - 보이차(普吏茶), 육보차(六堡茶)

녹차의 제조

녹차는 이름 그대로 녹색이 살아 있고 성분의 변화가 적어 가장 자연에 가까운 차라고 할 수 있다. 따라서 차잎을 수확한 뒤 차성분이 변화되지 않고 신선한 상태로 유지하면서 차를 제조하는 것이 가장 중요하다.

① 뒤음차의 제조 : 뒤음차는 중국에서 시작된 제조방법으로 현재는 중국과 베트남, 인도네시아, 한국 등지에서 47만톤 정도가 생산되고 있다. 뒤음차는 차잎 중의 산화효소를 파괴하기 위하여 솥에 차잎을 넣고 열을 가해 뒤어서 만드는 방법과 녹차 기계를 이용한 대량생산의 두가지 형태로 제조되고 있다. 기계로 제조한 차는 맛이 진하고 녹색이 진한 반면 수공으로 제조한 차는 맛이 옅고 황색을 띤다. 뒤는 과정이 부족하면 풋냄새와 더불어 발효가 일어나 녹차로서의 상품 가치가 없어지고, 너무 지나치면 탄 냄새와 함께 제품의 모양이 나빠진다.

따라서 풋냄새를 없애고 구수한 맛이 나도록 온도와 시간을 조절하는 과정이 제품의 품질에 결정적인 영향을 미친다. 차잎을 뒤은 다음에는 열에 의한 열독소의 파괴를 줄이기 위해 냉각을 시킨 후 비비기 작업에 들어간다. 차잎 비비기 작업은 세포막을 파괴시켜 차를 우릴 때 각종 수용성 성분이 쉽게 용출되도록 하고, 차의 형상이 잘 말리지게 하며 차잎 중의 수분을 고르게 하는 공정이다. 차잎의 연한 정도와 용도에 따라서 비비는 압력이 달라지는데, 어린 잎은 약하게 하고 거친 잎은 강하게 하며 냉녹차나 심증

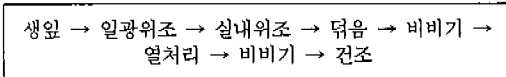
차는 강하게 한다. 비비기가 끝난 차잎은 몽쳐진 덩어리를 풀어주면서 차잎 속의 수분을 밖으로 배출시키는 1차 건조과정을 거쳐, 원통 속에 차엽을 넣고 회전시키면서 덩유차 특유의 곡형 또는 반곡형의 형상을 만드는 재건 처리를 하여 최종 건조기를 지나게 되면 1차 제품으로 완성된다.

② 증제차(전차)의 제조 : 증제차는 차잎을 증기로 찌서 만들기 때문에 전차라 불리기도 한다. 차잎을 찌서 만드는 것은 차의 가장 초기적인 제조 방법으로, 증제차는 중국 명나라 때에야 비로서 생겨난 덩유차보다 수백년 앞서 개발된 차라 할 수 있다. 송나라 때 중국으로 불교를 배우러 왔던 영서선사(榮西禪師)가 증제차의 제조방법과 각종차에 관한 지식을 일본에 전함으로써 오늘날 일본 증제차의 시발점이 되었다. 증제차의 생산은 일본이 9만톤 이상으로 가장 많고 중국과 한국에서 소량 생산되고 있다.

증제차의 제조는 여러 단계를 거친다. 먼저 차잎을 100℃의 수증기로 30~40초간 찌며 차잎중의 각종 산화효소가 파괴되어 녹색의 색상과 여러 가지 성분이 그대로 남아 있게 된다. 증기로 찌 다음에는 열중의 수분을 없애고 열에 의한 성분의 변화를 막기 위하여 냉각 과정을 거쳐 조유라는 과정에 들어간다.

조유는 차잎 중의 수분을 밖으로 내보내면서 열풍으로 건조시키는 과정이다. 조유가 끝나면 비비기 작업을 하고, 비비는 과정에서 몽쳐진 차잎 덩어리를 풀어주고 열풍으로 차잎 내부의 수분을 확산시키는 증유과정을 거친 뒤 차잎을 바늘과 같은 침상형 모양으로 만드는 정유과정으로 들어간다. 낮은 온도에서 차잎을 전후로 비벼주면 차잎이 바늘과 같이 일직선 모양으로 만들어지게 되는데, 이때 온도가 부적당 하면 차잎색이 변하거나 형상이 제대로 살아남지 못한다. 정유 공정까지 거친 차잎을 약 70℃의 건조기에서 25분 정도 건조시키면 1차 제품이 완성된다. 이때 건조 온도를 너무 높이면 녹차의 색상이 변하기 때문에 가능한 온도를 낮게 하는 것이 좋다. 그러나 건조 온도를 지나치게 낮게 해도 제품이 변하므로 차잎 중의 줄기를 골라 손가락으로 꺾었을 때 딱 하고 부러지는 정도의 온도가 적당하다.

우롱차의 제조



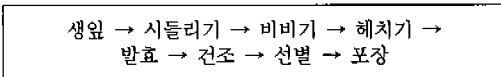
우롱차는 제조 방법이나 품종에 따라 여러 종류의 제품이 있다. 녹차와 홍차의 두 가지 성질을 갖고 있

는 우롱차는 특히 향기가 강하며 마신 뒤 입안이 개운해지며 뽀은 맛과 같은 자극적인 맛이 약한 편이다. 대개 발효 정도가 낮은 우롱차는 향기가 강하고 발효 정도가 높은 차는 수색이 홍차에 가까우며 숙성된 맛을 나타낸다. 발효 정도가 낮은 다류는 주로 복건성의 남부와 대만에서 생산되며, 발효 정도가 높은 우롱차는 복건성의 북부지역에서 많이 생산된다.

우롱차 제조용 차잎은 녹차용의 일창이기(차싹 1개에 차잎 2개)보다 약간 성숙된 일창삼기(차싹 1개에 차잎 3개)로 채엽한다. 일광위조는 차잎을 대나무 발위에 얇게 편 채 일광하에서 10~20분간 시들리기를 하여 잎중의 수분과 풋냄새를 감소시키는 공정으로 일광위조를 하지 않으면 차의 향기가 잘 나지 않게 된다. 실내 위조는 일광 위조가 끝난 차잎을 바람이 잘 통하는 실내로 옮겨 1~2시간 놓아둔 다음 휘저어, 한데 섞는 과정으로 차잎 중의 수분과 풋냄새가 없어지고 발효가 일어나며, 이 과정을 거쳐 우롱차의 독특한 맛과 향이 생성된다.

마지막 교반이 끝나면 풋내를 완전히 없애고 숙성된 향기가 나오도록 차잎을 두껍게 쌓아서 온도를 높여준다. 중간중간에 차잎의 향기 정도를 체크하여 적당히 발효가 되었는지 여부를 판별한다. 충분히 발효되면 160~170℃가마에서 5분정도 열처리를 함으로서 산화효소를 파괴시켜 더 이상 발효가 진행되지 않도록 한다. 가마에서 꺼낸 차잎의 수분을 균일하게 하고 차를 우릴 때 잘 우려나게 하기위해 비비기를 한다. 또한 비비기를 하면 차잎이 등글게 말리면서 차다운 형상이 만들어진다. 비비기가 끝난 차잎을 약 20~30분간 건조시킨 뒤 비비기를 하고 다시 60~70℃의 온도에서 수분함량이 3%이하가 되도록 장시간 건조시킨다.

홍차의 제조



홍차는 차엽중에 함유된 뽀은 맛을 내는 성분인 플라본 화합물들이 시들기와 발효에 의해 변화되어 선홍색의 수색과 독특한 향기를 나타내는 차이므로 플라본 화합물이 많은 품종이 홍차 제조에 적당하다.

우리나라는 기후 여건이나 재배되고 있는 품종이 홍차 제조에 적합하지 않으며 국내의 인건비가 높아 가격 경쟁이 어렵기 때문에 지금은 주로 스리랑카나 인도, 중국 등지에서 수입하고 있다. 홍차 제조용 품종은 주로 플라본 함량이 많은 인도 대엽종을 이용하며 대부분 손따기로 채엽한다. 먼저 생잎을 실내

위조대(열풍으로 차잎을 시들리는 장치)에 넣어서 차잎중의 수분 함량이 40%정도 감소될 때까지 시들리기를 한다. 제 1차 40분, 2차로 30분 정도 비비기를 하면 차잎이 갈홍색으로 변한다. 비비기 후 덩어리져 있는 차잎을 헤치기를 하고 채를 통해 잎이 작은 것과 큰 것을 분리시킨다. 분리된 차잎으로는 온도 25~30℃, 습도 95% 이상의 조건에서 30~100분 동안 발효시키고 발효 종료 시점에서 건조시켜 수분 함량 5%이하가 되게 만든다.

### 색상에 따른 분류

중국에서는 차의 제조 공정과 색상에 따라 백차, 녹차, 한차, 우롱차, 홍차, 흑차 등의 6가지로 분류하고 있다(표 3).

표 3. 색상에 따른 차의 분류

구분	차의 수색	차잎의 색상	제품종류
백차 (白茶)	옅은 황금색	백 색	백호은침(白毫銀針), 백모단(白牡丹)
녹차 (綠茶)	녹황색	녹 색	설록차, 옥로차, 말차
황차 (黃茶)	담황색	연황색	군산은침(君山銀針)
우롱차 (烏龍茶)	황갈색	녹갈색	동정우롱차, 철관음차, 수선
홍차 (紅茶)	홍 색	홍갈색	일자형 및 티백용 홍차
흑차 (黑茶)	갈홍색	흑갈색	육보차(六堡茶), 보이차

#### 1) 백차

백차는 솜털이 덮인 차의 어린 싹을 따서 더거나 비비기를 하지 않고 그대로 건조시켜 만든 차로써 차잎이 은색의 광택을 낸다. 백차는 향기가 맑고 산뜻하며 여름철에 열을 내려주는 작용이 강하여 한약 제로도 많이 사용되고 있다. 중국 북건성 정화, 복정 등이 주산지이다. 백차는 차삭이 크고 솜털이 많은 품종을 선택하여 이십사절기 중 청명 전후 2일 사이에 걸쳐 제조한다. 특별한 가공 과정을 거치지 않고 그대로 건조시키면서 약간의 발효만 일어나도록 하기 때문에 제조법이 가장 간단한 차이다.

#### 2) 녹차

차잎을 따서 증기로 찌거나 솜에서 튀어 발효가 되지 않도록 만든 불발효차이다. 중국과 일본등이 주요 녹차 생산국으로 중국에서는 덩음차가, 일본에서는 증제차가 주로 생산되고 있다. 우리나라의 경우 덩음차가 주로 생산되고 있으며 증제차는 전체 생산량의 25%정도를 차지하고 있다.

녹차는 발효과정을 거치지 않기 때문에 차의 성분이 그대로 남아 있어 비타민 C가 레몬의 5~8배나 함유되어 있고, 노화억제나 항암, 식중독 예방 등 여러 질병의 예방과 억제 효과를 나타내는 폴리페놀 성분이 다량 함유되어 있다. 또한 녹황색의 수색과 신선하고 깨끗한 향을 느낄 수 있기 때문에 영양의 불균형과 환경오염에 시달리는 현대인들에게 좋은 건강성 기호음료이다.

#### 3) 황차

황차는 차잎의 색상과 우려낸 수색, 차엽 찌꺼기의 세 가지가 모두 황색을 띤다. 황차는 중국의 6대 차류 중의 하나로 그 역사가 오래 되었다. 녹차를 제조하는 과정에서 잘못 처리되어 황색으로 변화되면서 우연히 발견된 황차는 송대에는 하등 제품으로 취급되었으나 연황색의 수색과 순한 맛 때문에 고유의 제품군을 형성하게 되었다. 황차는 녹차와는 달리 차잎을 쌓아두는 퇴적 과정을 거쳐 습열 상태에서 차엽의 성분 변화가 일어나 특유의 품질을 나타나게 된다. 녹차와 우롱차의 중간에 해당하는 차로써 차엽중의 엽록소가 파괴되어 황색을 띠고 쓰고 짙은맛을 내는 폴리페놀 성분이 약 50~60%감소되므로 맛이 순하고 부드럽다.

#### 4) 우롱차

우롱차(烏龍茶)의 중국 발음으로 통상 우롱차로 불리워지고 있다. 우롱차는 중국 남부의 복건성과 광둥성, 그리고 대만에서만 생산되고 있는 중국 고유의 차이다. 녹차와 홍차의 중간으로 발효정도가 20~65%사이의 차를 말하며 반발효차로 분류된다. 우롱차란 이름은 11세기 북송시대의 기록중에 나타나 있으나 이때에는 지금의 우롱차가 미처 생산되지 않았기 때문에 산지의 명칭에서 유래 되었다는 설과 품종에서 연유되어 유래 되었다는 주장, 그리고 송대에 제조된 용부늬가 새겨진 떡차(龍鳳團茶)가 잎차 형태로 변하면서 차잎의 모양이 까마귀와 같이 검고 용처럼 구부러져 있다고 하여 이처럼 불렀다는 설 등 여러 가지 주장이 있다. 원래 우롱차는 60%정도 발효된 차를 일컫지만 지금은 발효가 낮은 포종차(包種茶)류를 포함해서 모두 우롱차로 불리워지고 있다.

#### 5) 홍차

홍차는 발효정도가 85%이상으로 짙은 맛이 강하고 홍색의 수색을 나타내는 차이다. 세계 전체 차 소비량의 75%를 차지하는 차로써 인도, 스리랑카, 중국, 케냐, 인도네시아가 주 생산국이며, 영국과 영국

표 4. 홍차의 등급별 입자크기 및 특성

홍차등급	입자크기	제품특성
FOP(Flowerly Orange Pekoe)	10~15mm	앗쌔이나 다즐링 지역에서 9~10월경에 채엽한 차로 어린 싹이 많으며 꽃과 같은 향기가 있다.
OP(Orange Pekoe)	7~11mm	어린 팁(tip)을 많이 함유한 차로 수색은 밝으며 인도계의 홍차에 많다. 주로 차 주전자에 우려 마시는 제품이다.
BOP(Broken Orange Pekoe)	2~3mm	OP를 마쇄한 것으로 추출 시간이 짧다. 맛이 부드럽고 오랜지색을 띠며 스리랑카산 홍차에 많으며 수요가 많다.
BOPF (Broken Orange Pekoe Fanning)	1~2mm	BOP보다 입자가 더 작아 우려나는 시간이 짧다. 수색이 진하고 맛이 강해 밀크용이나 티백용으로 이용되고 있다.
Dust	미세함	채엽할 때 제일 먼저 떨어지는 분말상의 제품으로 수색은 흑색을 띤 홍갈색이다. 짙은 맛이 강하고 무거워 주로 밀크티나 티백원료로 이용되고 있다.

식민지였던 영연방 국가들에서 많이 소비된다. 홍차도 처음에는 녹차나 우롱차와 같이 잎차 형태로 생산되었으나 티백의 수요가 늘어남에 따라 티백용의 파쇄형 홍차가 주류를 이루게 되었다(표 4).

그렇지만 고급차류는 여전히 전통 잎차형으로 생산되고 있다. 인도의 다즐링, 중국의 기문, 스리랑카의 우바 등이 세계 3대 홍차로 꼽히며, 차엽 그대로 우려 마시는 스트레이 티와 밀크를 첨가시켜 마시는 milk-tea 형태가 있다. 홍차는 채엽 부위나 차잎의 크기에 따라 여러 가지로 분류된다. 일반적으로 제일 위의 어린 싹을 FOP(Flowerly Orange Pekoe), 두번째 어린 잎을 OP(Orange Pekoe), 세번째 잎을 P(Pekoe), 네번째를 PS(Pekoe Souchon), 다섯번째를 S(Souchon)로 분류하고, 페코(Pekoe)라는 말은 어린 싹을 뜻하는 중국말인 빠이하오(白毫)의 지방 사투리로서 영국인들이 붙인 이름이다.

- FOP : 황금색의 골든팁이나 은색의 실버팁을 많이 함유하고 있는 차잎의 최고급 홍차.
- OP : 어린 잎이나 싹을 많이 함유한 차로 티포트에 우려 마시는 잎차 제품.
- P : OP 보다 잎이 두껍고 어린 싹이 적다.
- PS : P보다 품질이 떨어지며 수색이 진하다.
- S : 차엽이 거친 하급품 홍차.

6) 홍차

중국의 운남성, 사천성, 광서성 등지에서 생산되는 후발효차로서 차잎이 흑갈색으로 나타내며, 수색은 갈황색이나 갈홍색을 띤다. 차를 완전히 건조되기 전에 퇴적하여 곰팡이가 번식하도록 함으로서 곰팡이에 의해 자연스럽게 후발효가 일어나도록 만든 차이다. 처음 마실때는 곰팡이 냄새로 인해 약간의 역겨움을 느끼기도 하지만 몇 번 마시다 보면 독특한 풍미와 부드러운 차맛을 느낄 수 있다. 중국에서는 잎차류보다 차를 압착하여 덩어리로 만든 고품차가 주

로 생산되며, 저장기간이 오래 될수록 고급차로 간주된다. 체내의 기름기 제거 효과도 우수하여 기름진 음식과 잘 어울린다. 기름기가 많은 광동요리를 먹을 때 함께 마시는 음료차로 유명하다. 후발효차는 퇴적공정에 작용하는 곰팡이로서는 *Aspergillus niger*, *A. fumigatus*, *Eurotium chealieri*, *Penicillium*속 등의 미생물이 증식하고 여기에 의한 발효로 flavan-3-ol류는 산화, 중합하고 proanthocyanidin polymer로 전환하며, 또 미생물의 esterase에 의해 gallate류(음식자산 ester) 가수분해 되어져 몰식자산을 생성한다. 즉 홍차의 색소는 polyphenol 변화에 의해 생성된 것이 아니고 미생물 유래의 색소에 기인한 것으로 홍차와 우롱차의 색소 및 화학적 구조가 전혀 다른 의미를 가진다.

3. 차의 Polyphenol조성과 함유량

차의 polyphenol로서는 이제까지 약 70여종을 초월한 성분이 분리되어 구조가 확인되었다. 주요 polyphenol 및 특수 polyphenol의 명칭과 구조식은 각각 표 5와 그림 2에서 시사하고 있다.

표 5. 주요 폴리페놀 및 특수 폴리페놀 ( )내의 숫자는 화합물 수

1차 폴리페놀	2차 폴리페놀
1. flavan-3-ol류(18종): (-)-epigallocatechin-3-gallate, (-)-epigallocatechin, (-)-epicatechin-3-gallate, (-)-epicatechin, (+)-catechin	1. 색소류(11종): theaflavin, theaflavin-3-gallate, theaflavin-3,3'-digallate, epitheagallin-3-gallate
2. proanthocyanidin류(25종): procyanidin B-2 3,3'-digallate, procyanidin B-3, prodelphinidin B-4 , 3'-digallate, procyanidin C-1	2. theasinensin류(11종): theasinensin A~G, theogallin, theaflavinin, oolongtheanin
3. oolongbisflavan A,B(2종)	
4. asamicain A~C(3종)	
5. hydrolysis tannin(4종) : theogallin, strictinin	

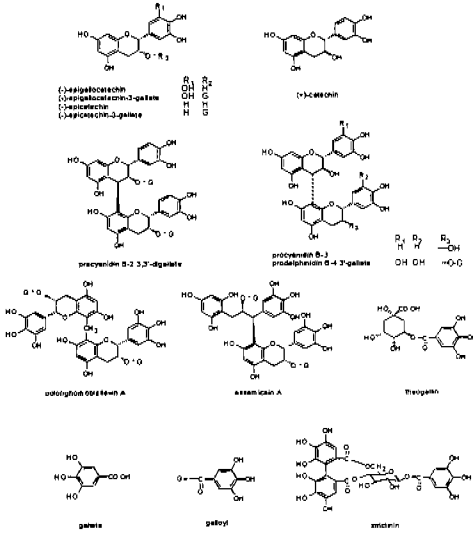


그림 2 차의 주요 폴리페놀 및 특수 폴리페놀의 화학구조식

Polyphenol은 生葉중에 원래 함유되어 있는 1차 polyphenol과 제조과정중 flavan-3-ol 류가 전환된 2차 polyphenol로 크게 분리할 수 있다. 구성 성분으로서는 1차 polyphenol은 flavan-3-ol류, anthocyanidin류, oolongbisflavan류, assamicain류 및 가수분해형 탄닌으로 분류되어 진다. 그 다음으로 2차 polyphenol은 홍차, 우롱차의 색소, theaflavin류, theaflagallin류 및 theasinensin류 등이 있다. 이런 성분 중에 떫은 맛을 형성하는 것은 proanthocyanidin polymer로서 가끔 無味거나 완화된 떫은 맛을 가지는 것도 있으나 그 수는 극히 소수이다. 그림 3에서는 각종 차의 고속액체크로마토그래피법으로서 차의 종류에 의한 성분의 변화가 보다 명확하게 확인되었다. 녹차, 흑차와 우롱차는 retention time이 50~60분에서 확인되고 있는 색소류

피크(No.9~12)의 유무에 의해 쉽게 구별된다. 녹차와 흑차에서는 flavan-3-ol류의 피크(No.7; (-)-epigallocatechin-3-gallate, No.8; (-)-epicatechin-3-gallate), 몰식자산 피크(No.1)의 분포와 홍차, 우롱차 색소류에 의한 구별이 명확하게 확인되었다. 표 6에서 시사하고 있는 polyphenol 함량은 고속액체크로마토그래피법에 의해 약 30여종류 polyphenol을 분리정량하고 각 화합물군에 의해 小計한 것이다. 總計는 고속액체크로마토그래피법에 의한 것으로서 비교적 저분자의 polyphenol류의 총합량이다. 皮分法에 의해 기술한 것은 일본공업규격에 의해 정량한 값으로서 고분자의 polyphenol도 함유한 총합량이다. 두 방법에 의한 함유량의 차이로부터 고분자탄닌의량을 계산 할 수 있다. 녹차의 polyphenol 함량은 11~16%로서 그 중 80-90%가 flavan-3-ol류이다. 주요한 flavan-3-ol은 (-)-epigallocatechin-3-gallate(3~5%), (-)-epigallocatechin(2~5%), (-)-epicatechin-3-gallate(1~1.65), (-)-epicatechin(0.2~0.6%)로 구성되어 있다. 가수분해형에서는 theogallin(0.1~2%), strictinin(0.2~0.65)이 주로 구성되어 있다. 고분자 폴리페놀은 거의 함유되어 있지 않다. 우롱차에서는 flavan-3-ol류는 산화효소에 의해 proanthocyanidin polymer와 색소류로 전환되어 지고 총 polyphenol량의 30~40%까지 감소하고 있다. 우롱차 특유의 polyphenol류로서는 미량이지만 oolongbisflavan류가 존재한다. 흑차에 의한 flavan-3-ol의 전환은 이미 언급한 것처럼 차잎중의 산화효소에 의한 것은 아니고, 퇴적 발효과정에서 미생물작용에 의한 것이다. Flavan-3-ol류의 많은 화합물이 중합하여 proanthocyanidin polymer로 전환하고 잔존하는 flavan-3-ol류는 매우 소량이다. 미생물의 작용중에서 주목받는 것은 esterase 활성이 높은 것으로 이 때문에 흑차에선 gallate류가 가수분해되어 생성된 몰식자산이 많은 것이 특징이다.

표 6. 각종차의 폴리페놀 함유량(%)

	綠茶		烏龍茶		紅茶	黑茶	
	玉露	煎茶	番茶	福建省			臺灣産
1차 polyphenol:							
flavan-3-ol류	9.55	13.84	13.00	6.97	4.22	5.67	0.71
proanthocyanidin 류	0.38	0.52	0.67	0.72	0.73	0.54	0.24
hydrolysis tannin	1.20	1.61	0.13	1.82	0.41	2.53	0.49
2차 polyphenol:							
theaflavin류	-	-	-	0.10	+	1.07	-
theasinensin류	-	-	-	0.14	+	1.26	-
總計(HPLC法)	11.13	15.97	13.80	9.75	5.36	11.07	1.44
皮粉法	11.95	15.60	13.41	16.11	15.02	21.34	11.68
沒食子産	0.15	0.20	0.03	0.18	0.16	0.93	3.09

결론

이제까지 설명한 것과 같이 차의 저분자 polyphenol의 화학적 성상은 점점 보다 명확해지고 있다. Proanthocyanidin류의 구조해석은 polyphenol의 화학적 바탕으로 분자량 약 1700의 六量体까지는 가능하게 되었다. 이 이상의 고분자의 구조는 추정영역이 아직 불가능하며, 차의 강한 떫은 맛성분은 다량체 proanthocyanidin으로 생각되어진다. 이런 구조해석에는 아직도 보다 많은 연구가 필요하며 앞으로의 고분자 polyphenol 화합물의 분리 및 구조해석이 천연물의 또 다른 도약을 가져오리라 생각되어 진다.

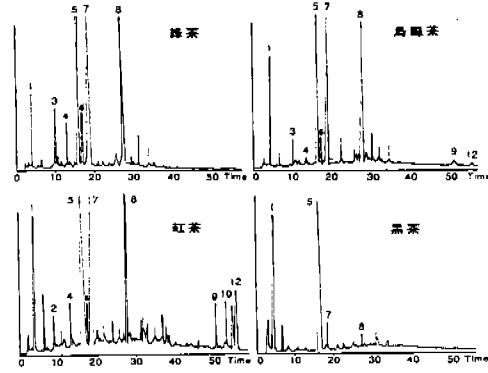


그림 3. HPLC에 의한 차성분의 분석

- 1 : gallate, 2 : theasinensin,
- 3 : (-)-epigallocatechin, 4 : strictinin,
- 5 : caffein, 6 : (-)-epicatechin,
- 7 : (-)-epigallocatechin-3-gallate,
- 8 : (-)-epicatechin-3-gallate,
- 9 : theaflavin, 10 : theaflavin-3-gallate,
- 11 : theaflavin-3'-gallate,
- 12 : theaflavin-3,3'-digallate

Flavan-3-ol 류의 茶葉 Polyphenol Oxidase에 의한 변화

Flavan-3-ol류는 차의 生葉에 함유된 산화효소에 의해, 산화, 중합해서 많은 proanthocyanidin polymer로, 나머지 소량은 홍차색소의 theaflavin류, theaflgallin과 theasinensin류로 전환된다(그림 1). 홍차색소로서 이제까지 theaflavin류, theaflavinic acid가 알려지고 있다. 이런 변화는 catechol환(A環)과 pyrogallol환(그림 B環)이 산화적으로 개환되어, 커플링함으로써 benzotrofolon環을 형성하는 것이다(A경로). Theaflagallin 전환(B경로)은 오래전부터 추정은 되어왔지만 최근 홍차 및 우롱차로부터 theaflagallin류가 분리되어 이 경로가 확실하다는 것이 증명되었다. 이 경로는 A경로와 달리 pyrogallol환(B環)이 산화적으로 개환, 커플링함으로써 benzotrofolon環을 형성하는 것이다. Theasinensin류, theogallin, theaflavinin은 (-)-epigallocatechin-3-gallate, (-)-epigallocatechin, (-)-epicatechin-3-gallate, (-)-epicatechin, theogallin, isomyricitrine과의 상호간에 pyrogallol환(B環)과 같은 모양으로 탈수소해서 축합하는 것이다. Theasinensin류는 보다 산화되어 oolongtheanin로 전환한다(C경로). 이런 2차 전환중에 theasinensin류의 전환경로(C경로)가 가장 최우선적이다. 즉 theasinensin류는 황갈색이 아닌 염갈색분발로서 우롱차, 홍차의 색에는 관여하지 않는 것으로 생각되어진다.

참고문헌

1. 안봉전 (1997) 녹차로부터 분리한 폴리페놀 화합물의 Xanthin Oxidase에 대한 저해 효과. 한국생물공학회지, 12(5), 579
2. 안봉전 (1977) Jack Fruit 잎으로부터 새로운 Glucosyl- transferase 저해물질 분리 및 화학구조. 한국식품과학회지, 29(6), 1304
3. Bong-Jeun An, Man-jong Bae and Cheong Choi (1998) Chemical Structure and Isolation of Glucosyltransferase Inhibitor from the Leaves of Korean Persimmon. *Food Science and Biotechnology*, 7(1), 23
4. 안봉전, 김원국, 최장운, 최 청 : 우롱차로부터 Xanthin Oxidase 저해물질의 분리 및 구조. 한국식품과학회지, 24(6), 558(1992)
5. 안봉전, 배만중, 최 청 (1996) 우롱차로부터 분리된 Flavan-3-ol 화합물의 Xanthin Oxidase에 대한 저해 영향. 한국식품과학회지, 28(6), 1084
6. Sakanaka, S., Kim, M. J. and Yamamoto, T. (1989) Antibacterial substances in Japanese green tea extract against *Streptococcus mutans*, a carcinogenic bacterium. *Agric. Biol. Chem.*, 53(9), 2307
7. Katiyar, S. K., Agarwal, R. and Mukhtar, H. (1992) Inhibition of 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate caused tumor promotion in 7, 12-dimethylbenz [a]anthracene-initiated SENCAR mouse skin by a polyphenolic fraction isolated from green tea. *Cancer Res.*, 52, 6890
8. Khan, S. G. and Nukhtar, H. : Enhancement of antioxidant and phase II enzyme by oral

- feeding of green tea polyphenols in drinking water to SKH-I hairless mice. *Cancer Res.*, **52**, 4050(1992)
9. Uchida, S., Nishioka, I., Niwa, M. and Ozaki, M. : Condensed tannins scavenge active oxygen free radical. *Med. Sci. Res.*, **15**, 831(1987)
  10. Nonaka, G. H., Nishioka, I., Nishizawa, M., Kashiwada, Y. and Ginger, E. (1990) Anti-AIDS agents, 2: Inhibitory effects of tannins on HIV reverse transcriptase and HIV replication in H9 lymphocyte cells. *J. of Natural Products*, **53**(3), 587
  11. Yoshizawa, S., Horiuchi, T., Yoshida, T. and Okuda, T. (1987) Antitumor promoting activity of (-)-epigallocatechin gallate, the main constituent of tannin in green tea. *Phytother. Res.*, **1**, 44
  12. Stripe, J. and Corte, E. D. (1969) The regulation of rat liver xanthin oxidase. *J. Biol. Chem.*, **244**, 3855
  13. Nonaka, G. H. (1989) Isolation and structure elucidation of tannins. *Pure & Appl. Chem.*, **61**(3), 357
  14. Nonaka, G. H., Hus, F. L. and Nishioka, I. (1981) Structure of dimeric, trimeric and tetrameric procyanidin from *Areca catechu* L. *J. C. S. Chem. Commu.*, **1**, 781
  15. Hashimoto, F., G. Nonaka, G. I. and Nishioka, I. (1989) 8-C-ascorbyl (-)-epigallocatechin-3-O-gallate and novel dimeric flavan-3-ols, Oolong homo bisflavans A and B, from Oolong Tea. *Chem. Pharm. Bull.*, **37**(12), 3255
  16. Hayashi, T., Sawa, K. and Morita, N. (1988) Inhibition of Cow's milk Xanthine Oxidase by flavonoids. *J. Natural Products.*, **51**, 345
  17. 안봉진, 권익부, 최 청 (1995) *Theobroma cacao* L. 의피로부터 새로운 flavan-3-ol화합물의 glucosyltransferase저해효과. *한국식품과학회지*, **27** (1), 92
  18. 안봉진, 최장윤, 권익부, 니시오카이트슈, 최 청 (1992) Jack Fruit 잎으로부터 Glucosyltransferase Inhibitor물질의 분리 및 구조. *한국생화학회지*, **25**(4), 347
  19. Morimoto, S., Nonaka, G. H. and Nishioka, I. (1988) Isolation and structure of novel biand triflavonoids from the leaves of *Cassia fistula* L. *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 717

---

(1998년 3월 12일 접수)