

## 발효차 발효과정중 성분 및 색조의 변화

최윤정, 박근형\*

전남대학교 식품공학과 및 기능성식품연구센터\*,  
전라남도녹차특화작목산학연합협력단

### Abstract

차는 차나무 잎을 가공한 것으로 녹차 등의 비발효차, 우롱차 등의 반발효차, 홍차 등의 발효차로 분류된다. 우롱차, 홍차 등의 발효는 미생물이 관여하는 발효가 아니고 찻잎에 존재하는 효소에 의한 반응을 이용하므로 효소 발효차로 불리운다.

반발효차는 10~65% 발효도 그리고 발효차는 85% 이상의 발효도 제품으로 통상 정의되나 발효정도를 판단할 수 있는 기준이 설정되어 있지 않아 발효도 100%에 해당되는 위치를 구명하여 발효차 발효정도 판별 기준으로 활용하고자 발효과정 중 일어나는 성분과 색조의 변화를 검토하였다.

적색도(a 값)와 황색도(b 값)는 위조 및 유념 과정에서부터 색을 띠기 시작하여 발효 진행과 함께 증가하여 발효 시작 일정시간 후 최고점에 도달하고 이후 감소를 보였다. 가시영역의 녹차와 홍차의 스펙트럼에서 가장 큰 차이를 보인 420 nm 흡광도 값은 발효 진행과 함께 증가되어 일정시간 후 최고점에 도달하고 이후 감소를 보였다.

찻잎 성분 중 카테킨류는 5종이 검출되었는데 발효 진행과 함께 모두 급격히 감소하였다. 그러나 카페인은 발효 진행과 관계없이 거의 일정 수준을 유지하여 카페인은 효소 발효에 의해 변환되지 않는

성분으로 확인되었다. 4종의 테아플라빈류는 발효 0%에 해당하는 녹차에는 검출되지 않았으나 발효 진행과 함께 생성됨이 확인되었다. 테아플라빈류는 4종이 검출되었는데 이중 생성량이 많은 것은 TF3,3'G와 TF3G 순이었으며 이 성분들은 발효의 진행과 함께 일정시간 후 최고점에 도달하고 이후 감소를 보였다.

발효차 제조과정 중 발효에 의해 생성되는 적색과 황색 그리고 420 nm의 흡광도 값 그리고 발효에 의해 생성되는 TF3,3'G와 TF3G 생성 최고점에 이르는 발효시간이 일치함이 발견되었다. 이 최고점은 발효도 100%에 해당하는 위치로 판단된다.

### I. 서 론

차는 동백나무과 차나무(*Camellia sinensis* v. *sinensis*)의 잎을 가공한 것으로, 녹차 등의 비발효차(non-fermented tea), 우롱차 등의 반발효차(semi-fermented tea), 홍차 등의 발효차(fermented tea)로 분류된다.

우롱차, 홍차 등의 발효는 미생물이 관여하는 미생물 발효와 달리 찻잎에 존재하는 산화효소 작용에 의해 찻잎 성분이 산화되는 반응을 이용하므로 효소 발효로 불리운다.

반발효차는 10~65% 발효도 그리고 발효차(홍차)는 85% 이상의 발효도 제품으로 정의되고 있으나 발효정도를 판단할 수 있는 기준이 설정되어 있지 않다.

본 연구는 효소 발효차의 발효정도를 판단하기 위해서, 발효과정 중 일어나는 성분 및 색조의 변화를 모니터링하여 발효도 100%에 도달하는 발효 최고점의 위치를 구명하여 효소 발효차 발효정도 판별 기준으로 활용하고자 하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 찻잎을 원료로 한 비발효차(녹차) 및 발효차(홍차)의 제조

#### 1-1. 원료 잎

녹차와 발효차 제조를 위한 찻잎은 국내산 재래종 품종이 재배되고 있는 다원에서 채취하였다.

#### 1-2. 차의 제조

채취한 찻잎을 실내에서 24시간 위조시킨 다음, 10분간 유념(J-35, Terada, Japan)하였다. 유념한 찻잎을 수분함량 90%, 온도 40°C가 유지된 발효실에서 12시간 발효시킨 후 건조기에서 2시간 건조시켜 발효차를 제조하였다. 또한 동일한 원료의 찻잎을 통상의 방법으로 덩음과 유념 후 건조시켜 비발효차인 녹차(G 로 표기)를 제조하였다.

#### 1-3. 분석용 시료 채취

발효과정 중 시료는 발효 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 8, 10, 12시간 후 채취하여 건조기에 넣어 2시간 건조시킨 후, 분쇄기(HFM-555, Hanil)로 분쇄한 다음 dessicator에서 24시간 정치 후 분석 시료로 사용하였다.

### 2. 발효정도에 따른 색 변화 측정

차 500 mg을 60% MeOH로 10분간 sonication (3210, BRANSON)하고, 실온에서 20분간 추출한 후 여과하여 color difference meter (CM-3500d, MINOLTA)로 L, a, b 값을 측정하였다.

### 3. 발효정도에 따른 흡광도 값 변화 측정

차 500 mg을 60% MeOH로 10분간 sonication (3210, BRANSON)하고, 실온에서 20분간 추출한 후 여과하여 UV/VIS spectrophotometer (V-550, JASCO)로 녹차와 발효차의 가시영역(400-440 nm) 스펙트럼에서 최대 차이를 나타내는 420 nm의 파장을 선택하여 발효과정 중 흡광도 값의 변화를 측정하였다.

### 4. 발효차 제조과정 중 성분의 변화 분석

차 500 mg을 50 ml 정용 플라스크에 넣어 60% MeOH로 정용한 다음 10분간 sonication (3210, BRANSON)하고, 실온에서 20분간 추출한 후 여과(0.45  $\mu$ m millipore)하여 HPLC 분석 시료로 하였다. ODS-column (SHIMADZU, CLC-ODS(M), 4.6 $\times$  250 mm, 5  $\mu$ m)이 장착된 HPLC (PDA system, SHIMADZU, JAPAN)를 이용하여 이동상은 20 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>과 100% acetonitrile로 처음 5분간은 acetonitrile과 20 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>를 7:93의 비율로 일정하게 유지하여 용출(isocratic법)시키다가 그 이후부터, 50분까지는 25:75의 비율로 acetonitrile의 양을 점점 증가시키면서 용출(linear gradient법)되도록 하였으며 50-90분 동안은 acetonitrile과 20 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>를 25:75의 비율로 일정하게 유지시켜 용출(isocratic법)시켰다. 유속은 분당 1ml, 검출기(UV/VIS detector)의 파장은 275 nm, 컬럼 온도는 40°C이었다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 발효 진행에 따른 색조의 변화

발효가 진행됨에 따라 변화하는 발효차의 색을 측정하였다. 그 결과, 발효가 진행됨에 따라 발효차(홍차)의 특징적인 색인 적색도(a 값)는 발효도 0%에 해당하는 비발효차인 녹차(G)에서 가장 낮은 적색도를 나타냈으며 위조와 유념 과정(발효 0시간으로 표기)에서부터 적색을 띠기 시작하여 발효 진행과 함께 적색도가 증가하였다. 1-2항의 방법으로 제조한 발효차의 경우 발효 시작 1.5시간에 최고점에 도달하고 이후 감소를 나타냈다(Fig. 1).

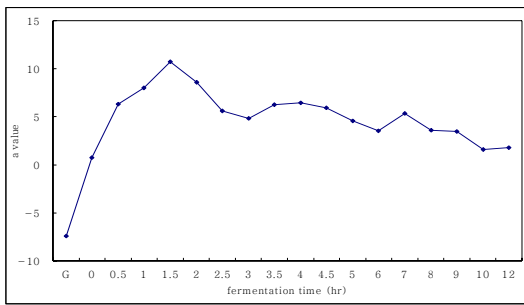


Fig. 1. Change of a value during fermentation.

황색도(b 값) 또한 비발효차인 녹차(G)에서 가장 낮은 황색도를 나타냈으며 유념과정(발효 0시간)에서부터 황색을 띠기 시작하여 발효의 진행과 함께 황색도가 증가하여 발효시작 1.5시간에 최고점에 도달하고 이후 감소를 보였다(Fig. 2).

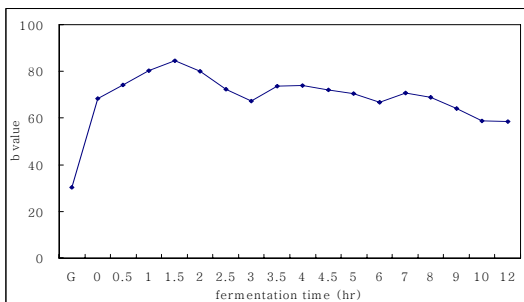


Fig. 2. Change of b value during fermentation.

#### 2. 발효 진행에 따른 흡광도 값 변화

발효차 제조 과정 중 420 nm 흡광도 값의 변화를 측정한 결과, 420 nm에서 측정된 흡광도는 발효가 진행됨과 함께 증가되어 1-2항의 방법으로 제조한 발효차의 경우 발효 시작 1.5시간에 최고점에 도달하고 이후 감소를 나타냈다(Fig. 3).

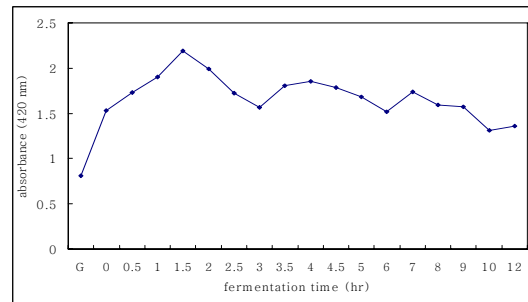


Fig. 3. Change of absorbance during fermentation.

#### 3. 발효 진행에 따른 Catechin 류 및 theaflavin 류의 변화

1-2항의 방법으로 제조한 발효차의 제조 과정 중 카테킨류, 테아플라빈류 그리고 카페인 성분의 변화를 분석한 결과, 5종의 카테킨류는 발효가 진행됨에 따라 모두 급격히 감소하였다(Fig. 4).

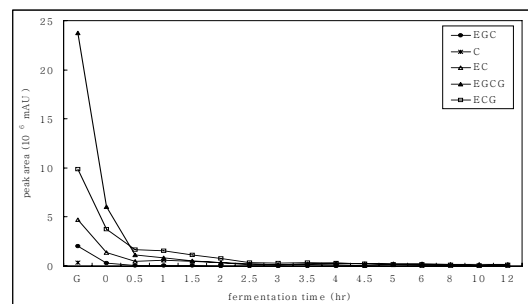


Fig. 4. Change of catechin contents in teas during fermentation.

그러나, 카페인 성분은 발효의 진행과 관계없이 거의 일정한 수준을 유지하였다(Fig. 5). 따라서 카페인은 효소 발효에 의해 변화되지 않은 성분으로

확인되었으며, 또한 이 성분의 검출 유무 그리고 검출량은 HPLC 분석의 성패 확인용으로 활용될 수 있을 것으로 판단되었다.

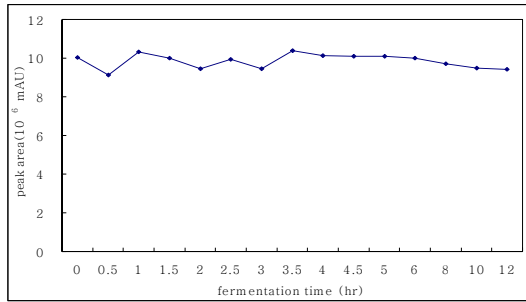


Fig. 5. Change of caffeine content in teas during fermentation.

4종의 테아플라빈류는 동일 찻잎으로 만든 녹차(G, 발효도 0%)에는 검출되지 않았으나 발효가 진행됨에 따라 생성되었다. 4종의 테아플라빈 중 생성량이 많은 것은 TF3,3'G와 TF3G 순이었으며 이 두 물질은 1-2항의 방법으로 제조한 발효차의 경우, 발효 시작 1.5시간에 최고점에 도달하고 이후 감소를 나타냈다. 생성량이 비교적 적은 TF와 TF3'G는 발효 시작 1.0시간에 최고점을 도달하고 이후 감소를 나타냈다(Fig. 6).

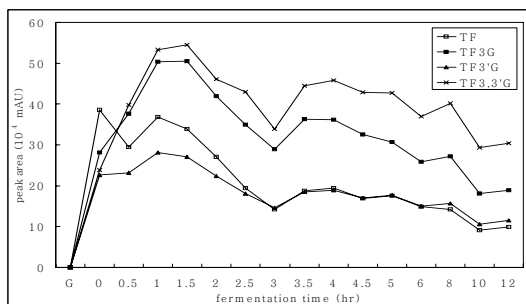


Fig. 6. Change of theaflavin contents in teas during fermentation.

#### 4. 발효 진행에 따른 성분과 수색의 변화를 종합한 발효 최고점 판단

차잎의 주요성분인 카테킨류 중 함량이 상대적으로 많은 3종(EGCG, ECG, EGC)과 발효에 의해 생성되어지는 테아플라빈류 중 함량이 상대적으로 많은 2종(TF3G, TF3,3'G) 그리고 적색도(a 값), 황색도(b 값), 420 nm에서 측정된 흡광도 값의 변화를 포함한 색조의 변화를 종합하여 Fig. 7에 나타냈다. 발효차 제조 과정 중 발생하는 색조의 변화 양상은 적색도와 황색도의 생성 최고점에 이르는 발효시간이 일치하였으며, 420 nm에서 측정된 흡광도 값의 생성 최고점 또한 적색도와 황색도의 최고점에 이르는 발효시간과 일치하였다. 발효 진행과 함께 생성되는 물질인 적황색의 TF3,3'G와 TF3G의 생성 최고점 또한 적색도와 황색도의 최고점에 이르는 발효시간과 일치함을 발견하였다. 이 최고점은 발효도 100%에 해당하는 위치로 판단된다.

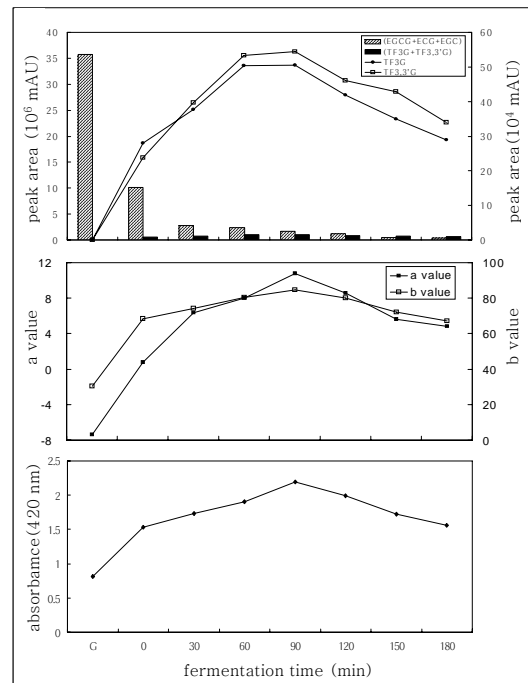


Fig. 7. Changes of catechins (EGCG, ECG, EGC), theaflavins (TF3G, TF3,3'G), colors and absorbance (420 nm) during fermentation.