

가열처리에 의한 녹차의 화학성분 변화

조철희 · *김수일 조도현

아주대학교 생물공학과 *서울대학교 농과대학 농화학과

Changes in some Compounds by Heat Treatment of Green Tea.

Chul Hee, Cho, Su Il Kim* and Do Hying Jo

Department of Biotechnology Ajou University

*Department Agriculture chemistry College of Agriculture
Seoul Nahmal Univeisily

ABSTRACT

Changes of principal components of crude green tea were determined after 30 min. of heat treatment at 100°C, 115°C, 140°C, 160°C.

Four kinds of free sugars(sucrose, fructose, glucose, raffinose) and an unidentified sugar compound were separated in green tea by using High Performance Liquid Chromatography (H.P.L.C.). 26-34 peaks were isolated as aroma compounds of green tea by means of Gas Liquid Chromatography(G.L.C). The typical aroma component of green tea such as linalool, furfural, benzyl alcohol and 13 other substances were identified.

Contents of most compounds were decreased by heat treatment. Especially contents of free amino acids, free sugars, vitamin C and tannins were decreased remarkably, while those of total nitrogen and soluble nitrogen were hardly changed.

The effect of heat treatment on organoleptic quality of tea extracts were examined by sensory evaluation of which result indicated the most favorable tea was produced at 115°C.

The percentages of loss in contents of total sugars, reducing sugars, vitamin C, free amino acids and tannins at 115°C were 17%, 16%, 36%, 12% and 15% respectively, while those were 38%, 53%, 55%, 74% and 23% at 160°C.

서 론

식품가공에 있어서는 저장성의 증가와 함께 향기와 맛을 개선시키기 위한 목적으로 가열조작을 거치는 경우가 많다(1).

녹차의 가공에 있어서도 이러한 목적으로 반제품(Crude green tea)을 포장직전에 최종적으로 가열처리를 하며, 이때 수반되는 성분의 변화에 의하여 녹차 특유의 맛과 향이 생성된다고 알려져 있다(2).

외국산 녹차의 맛성분의 조성 및 정유성분은 많이 보고되었으며 (3, 4, 5, 6, 9, 13, 14, 15) 또한 가열조작에 의한 녹차 성분의 변화도 이미 보고가 되어있다(7, 11, 12, 13,

14, 15).

이와같이 가열에 의한 향미성분 변화에 대한 외국의 많은 연구보고와는 달리 국내의 녹차에 관한 보고는 그 수효가 얼마되지 않고 또한 거의 식품일반 분석에 그치고 있는 실정이다(16)(17).

이에 본 실험에서는 요즘은 국산차 소비관장에 따라서 차츰 소비가 증가하고 있는 녹차의 제조과정중 가열조작 단계에 있어서 화학성분 정량에 의한 적정 가열처리 조건을 찾고 관능적으로 감지하는 향미의 변화와의 상관관계를 이론적으로 뒷받침해줄 기초자료를 마련키 위한 목적으로 우선 녹차 반제품(Crude green tea)을 시료로 하여 가열처리에 의한 성분 변화를 정량함과 동시에 관능검사에 의하여 품질을 평가하여 보았다.

재료 및 방법

재료

1982년 5월 전남 보성지방에서 재배된 1번 녹차엽을 채취하여 1차 건조시켜 반제품(Crude green tea)으로 한 것을 실험재료로 사용하였다.

가열처리 및 분쇄

시료는 stainless tray위에 약 3cm의 두께로 쌓아서 100, 115, 140, 160°C로 30분간 drying oven내에서 처리한 수 30mesh(약0.59mm)이하로 분쇄하여 사용하였다.

화학성분의 분석방법

수분 가용성물질은 AOAC법(19)으로 비타민C는 Iwasa의 법(20)으로 카페인은 strahl등의 가스크로마토 그래프법(GLC)(21)로 질소화합물은 Kjeldahl법(20)으로 환원량은 Hanes법(24)로 유리량은 Anan등의법(25). 향기성분의 조제는 Yamanishi등의 방법(26)으로 제조하며, Hara등의 방법(8)을 변경하여 GLC로 retention time의 동일성으로 동정하였다.

관능검사에 의한 품질평가

Hara등의 관능검사에 의한 녹차의 품질평가 방법에 따라 시험하였다(27).

결과 및 고찰

수분, 카페인, 비타민C, 탄닌, 가용성물질의 변화

일반적으로 저장에 적당한 수분함량인 3~4%이하가 100°C, 30분 처리만으로는 부족하였고 115°C이상 30분 처리로써 얻어졌다.

녹차 반제품(Crude green tea)에 있어서 각 성분의 함량은 수분 10.3%, 카페인 2.8%, 비타민C 0.33%, 탄닌 13.3%, 가용성물질 50.5%로 나타났으며 이러한 성분들은 가열처리에 의하여 각각 감소되었는데 이중 특히 비타민C, 탄닌의 감소가 현저하게 나타났다. 즉 카페인은 160°C 처리로 8% 감소되었으며, 비타민C는 100°C 처리에서 18%, 115°C 처리에서 36%, 160°C 처리에서는 140°C 처리와 마찬가지로 반이상인 55%, 160°C 처리로 23%가 감소되었으며, 가용성물질은 160°C 처리에 의해서 12%가 감소되었다(Table 1).

비타민C의 열처리에 의한 감소는 120°C 이상에서 급격히 진행된다고 보고되고 있으나(5) 본실험의 결과로써는 140°C까지 가열처리시 온도차이에 의한 급격한 감소는 나타나지 않았다. 이러한 결과는 비타민C의 감소율이 녹차의 갈변과 배소의 정도를 나타내는 indicator로 사용될 수 있다는 것을 보여주고 있으며 이는 Hara등(2)의 연구에서도 보고된 바 있다.

탄닌성분의 감소는 차의 짙은 맛의 감소와 상관되는 것으로 이는 탄닌성분중 약 75% 이상을 차지하는 epicatechin, epicatechingallate, epigallocatechin, epigallocatechin gallate등의 Catechin류와 그의 탄닌성분의 다른 polyphenol물질로 전환(2) 됨으로써 감소가 일어난 것으로 생각되며, 또한 녹차의 향기성분에도 영향을 미치는 것으로 생각된다.

가용성물질의 감소는 앞서 이야기한 비타민C, 탄닌 또

Table 1. Changes in the contents of some chemical compounds in green teas after heat treatment (%/dry weight)

	Crude green tea	Heated green tea for 30 min			
		100°C	115°C	140°C	160°C
Moisture	10.3	4.7	2.5	1.4	0.5
Water extract	50.5	47.4	46.0	45.1	44.5
Vitamin C	0.33	0.27	0.21	0.15	0.15
Tannins	13.3	12.2	11.3	11.1	10.3
Caffeine	2.8	2.7	2.5	2.6	2.6
		(18)	(36)	(55)	(55)
		(8)	(15)	(17)	(23)
		(4)	(11)	(7)	(7)

* Numbers in parentheses indicate percentages of loss.

는 유리아미노산, 유리당류 등의 감소(Table 2,3)와 수용성 단백질의 가열에 의한 변성 등에 의한 것으로 추측된다.

질소화합물 및 유리아미노산의 변화

녹차 반제품(Crude green tea)의 총질소, 수용성질소, 수용성 비단백태 질소(Soluble non-protein nitrogen) 및 유리아미노산의 함량은 g당 각각 56.8mg, 22.6mg, 19.5mg, 41.3mg으로 나타났다.

수용성 질소와 총 질소의 함량은 가열에 의해서 거의

변화가 관찰되지 않은 반면 수용성 비단백태 질소와 유리아미노산의 감소는 현저하게 관찰되었다(Table 2). 즉 수용성 비단백태 질소는 160°C에서 32%가 감소되었고, 유리아미노산은 100°C에서 6%, 115°C에서 12%, 140°C에서 30%, 160°C에서 74%가 감소되었다.

이러한 결과로 볼 때 수용성 비단백태 질소와 유리아미노산의 감소율은 처리온도 상승과 상관관계가 있는 것으로 생각되며, 이는 더 많은 처리온도에 따른 실험을 통하여 확실하게 밝혀질 수 있는 것으로 예상된다.

비단백태 질소의 감소는 대부분 유리아미노산의 감소

Table 2. Changes in the contents of nitrogen and free amino acids in green tea after heat treatment (mg/g dry weight).

	Crude green tea	Heated green tea for 30 min.			
		100°C	115°C	140°C	160°C
Total nitrogen	56.8	55.1 (3)	52.1 (8)	54.0 (5)	52.0 (8)
Water soluble nitrogen	22.6	21.7 (4)	23.0	22.6 (0)	21.7 (4)
Water soluble non-protein nitrogen	19.5	18.9 (3)	16.7 (14)	14.8 (24)	13.2 (32)
Free amino acids	41.3	38.7 (6)	36.2 (12)	29.0 (30)	10.9 (74)

* Numbers in parentheses indicates percentages of loss.

Table 3. Changes in the contents of sugars in green teas after heat treatment (mg/g dry weight)

	Crude green tea	Heated green tea for 30 min.			
		100°C	115°C	140°C	160°C
Total sugars	49.0	44.5 (9)	40.5 (17)	36.5 (26)	30.5 (38)
Reducing sugars	26.8	24.4 (9)	22.6 (16)	19.8 (26)	12.6 (53)
Sucrose	13.9	12.4 (11)	3.8 (73)	1.0 (93)	0.3 (98)
Fructose	3.7	2.8 (24)	3.4 (8)	2.3 (38)	0.7 (81)
Glucose	4.8	3.4 (29)	5.4	2.7 (44)	1.3 (73)
Raffinose	8.9	8.4 (6)	5.2 (42)	2.7 (70)	2.0 (77)

* Numbers in parentheses indicates percentages of loss.

에 의한 것으로 생각되며, 이러한 유리아미노산의 감소는 가열향기성분인 pyrazine, furan, pyrrole류(14) 또는 ethanal, 2-methylpropanal, 2-methylbutanal, 3-methylbutanal 등의 Carbonyl 화합물 및 1-deoxy-1-L-threono-D-fructose, 1-deoxy-1-L-serino-D-fructose, 1-deoxy-1-L-alanino-D-fructose, 1-deoxy-1-(L-aspartic acid)-D-fructose 등의 amadori 화합물로 전환(28)(29)된 것으로 추정된다.

당류의 변화

녹차 반제품에 있어서 각 당류의 함량은 총당, 환원당이 각각 49mg/g, 26.8mg/g으로 나타났으며, H.P.L.C에 의하여 유리당을 분석한 결과 sucrose, fructose, glucose, raffinose가 확인되었으며 그의 확인하지 못한 당화합물의 peak가 하나 검출되었다.

각 유리당의 함량은 표3에서 나타내는 바와 같이, 녹차 반제품에 있어서 sucrose, fructose, glucose, raffinose가 각각 13.9mg/g, 3.7mg/g, 4.8mg/g, 8.9mg/g으로 나타났다.

가열처리에 의한 총당, 환원당, 유리당의 변화를 살펴보면, 160°C에서 총당은 38%, 환원당은 53% 감소되었으며, 유리당은 160°C에서 sucrose가 가장 현저하게 감소되어 98%, fructose가 81%, glucose가 73%, raffinose가 77%의 감소율을 나타냈다. 가열처리와 당류의 감소율은 직접 상관관계가 있는 것으로 나타났으며, 상관계수는 더 많은 실험을 통하여 밝혀질 수 있을 것이며, 이는 녹차 가공에 있어서 vitamin C 이외에 가열정도를 측정할 수 있는 또 하나의 parameter로 사용할 수 있을 것으로 생각된다. 또 총당의 함량은 환원당에 sucrose와 raffinose의 함량을 합한 것으로 볼 수 있다. 즉 Total Sugar = Reducing Sugar + Sucrose + Raffinose. 이러한 관계식으로 부터 녹차 반제품과 처리온도별 총당의 함량은 계산하면 각각 49.6mg/g, 45.2mg/g, 31.6mg/g, 23.5mg/g, 14.9mg/g이고, Table 3에 나타낸 총당의 함량과 비교하면 녹차반제품과 110°C 처리구는 거의 일치하는 반면, 115°C, 140°C, 160°C 처리구에서는 각각 8.9mg/g, 13.0mg/g, 15.6mg/g이 적었다. 이러한 차이는 가열처리 온도 상승에 의하여 많은 당류가 불용성 당화합물로 전환된 것에 기인하는 것으로 생각된다.

녹차 유리당의 정량은 Anan등(25)에 의해서도 연구된 바 있으며, 본 실험에서 확인된 4종류의 당류외에 4당류인 stachyose의 존재를 보고 하였고, 각 당류의 함량은 sucrose 2.53%, fructose 0.47%, glucose 0.45%, raffinose 0.13%, stachyose 0.05%로 보고하였다. 본 실험 결과와 비교하여 볼 때 fructose, glucose의 함량은 거의 일치하

였으나 sucrose는 약 2배, raffinose는 약 1/7의 함량으로 큰 차이를 보였다. 이러한 함량의 차이와 본 실험에서 검출되지 않은 Stachyose의 존재는 서로 녹차의 차나무 품종이 첫째 상이하고 기후조건 및 기타 재배조건, 녹차제조방식 등의 상이에 기인한 것으로 생각된다.

향기성분의 변화

녹차 반제품(crude green tea)과 이를 100, 115, 140, 160°C로 30분간 가열처리한 것을 각각 에테르 추출과 수증기 증류방법에 의하여 향기성분을 조제하고 Gas Chromatography에 의한 표준물질과 retention time의 동일성으로 각 peak를 동정한 결과 각각 26-34개의 peak가 분리되었으나 이중 16개만이 동정가능하였으며, 동정된 물질과 이들의 retention time은 그림1과 Table 4와 같다.

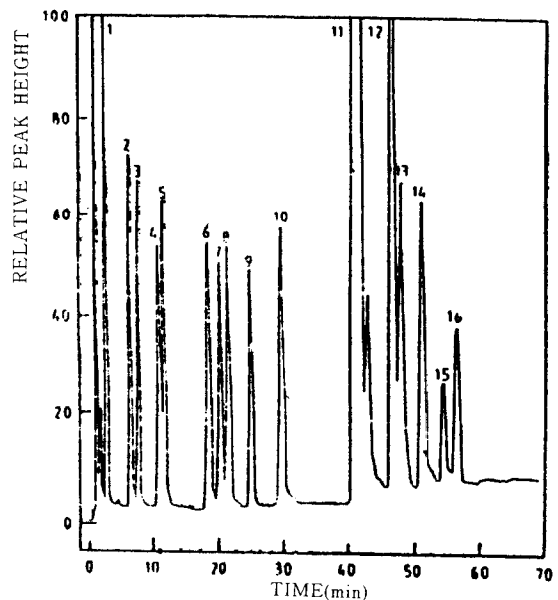


Fig. 1. Standard gas chromatogram of aroma compounds.

녹차의 향기성분으로 녹차 반제품에 있어서는 28개의 peak가 분리되었고 이중 11개의 peak가 동정되었으며, 그중 peak No. 1, 2, 10, 11, 즉 methyl ethyl ketone, isobutylalcohol, furfural, linalool의 peak intensity가 크게 나타났다. 녹차 향기성분의 대표적인 물질중의 하나이며 함유량이 비교적 많은 것으로 알려져 있는(9) linalool의 peak intensity가 본 실험에서도 역시 크게 나타났고 대표적인 가열향기성분인 furfural의 peak intensity도 크게 나타났다. 이러한 결과는 1차가공중에 벌써 상당량의

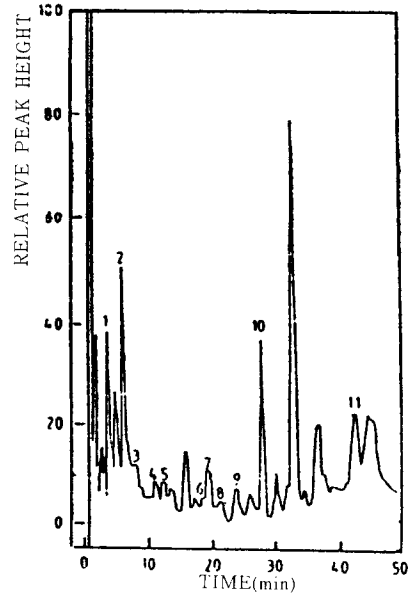
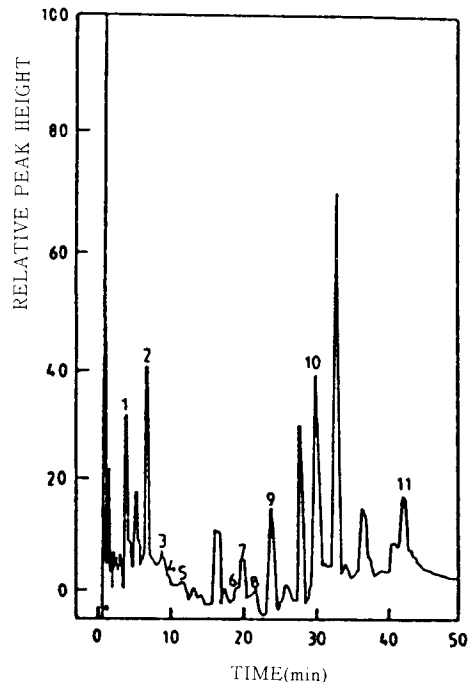
Table 4. Retention time of Identified Peak.

Peak No.	Identified Compound	Retention Time (min)
1	Methyl ethyl ketone	2.7
2	Isobutyl alcohol	6.0
3	n-Butyl alcohol	7.6
4	Isoamyl acetate	10.3
5	Isoamyl alcohol	11.5
6	n-Hexyl alcohol	18.5
7	cis-3-Hexen-1-ol	20.0
8	trans-2-hexenol	21.3
9	trans-2-hexenal	24.5
10	Furfural	29.5
11	(±)-Linalool	41.4
12	Benzyl alcohol	46.9
13	Methyl Salicylate	48.0
14	α-Ionone	51.3
15	Geraniol	54.0
16	Nerolidol	56.2

Chromatograph : Shimadzu GC 6AM
 Detector : Frame Ionization Detector.
 (Temperature 200°C)
 Column : 4mmx2m glass column 10%
 PEG 20M on Shimilite B.
 Column temperature : 80°C-200°C
 (Progression rate 2°C/min)
 Injection temperature : 200°C
 Carrier gas : Nitrogen
 (flow rate 60ml/min)
 Chart speed : 2.5mm/min

furfural이 생성된 것에 기인하는 것으로 생각된다. (그림 2)

가열처리에 의한 Chromatogram의 변화를 보면, 100, 115°C에서는 녹차 반제품(Crude green tea)과 비교하여 거의 변화가 없었으며, 동정된 peak도 녹차 반제품과 마찬가지로 11개로 나타났다. 동정된 각 peak의 intensity는 100°C에서는 별 변화가 관찰되지 않았고 115°C에서는 peak No. 5, 7, 8, 9, 10의 intensity는 별 변화가 없었으나 No. 1, 3, 4, 6의 peak intensity는 증가하였고 peak No. 2, 11은 감소하였다(Fig. 3,4). 140°C에서는 peak No. 1~11은 별 변화가 없었으나 녹차 반제품에서는 보이지 않았던 peak No. 12, 13, 14, 15가 분리되었으며(Fig. 5), 160°C에서는 peak No. 9, 10, 11의 intensity가 크게 증가되었고 140°C에서와 마찬가지로 peak No. 12, 13, 14, 15가 분리되었고, 140°C와는 달리 peak No. 16이 분리되었다(Fig. 6). Peak No.12, 13은 Yamanishi등(26)에 의해서

**Fig. 2. Gas chromatogram of aroma compounds in crude green tea.****Fig. 3. Gas chromatogram of aroma compounds in heated green tea at 100°C.**

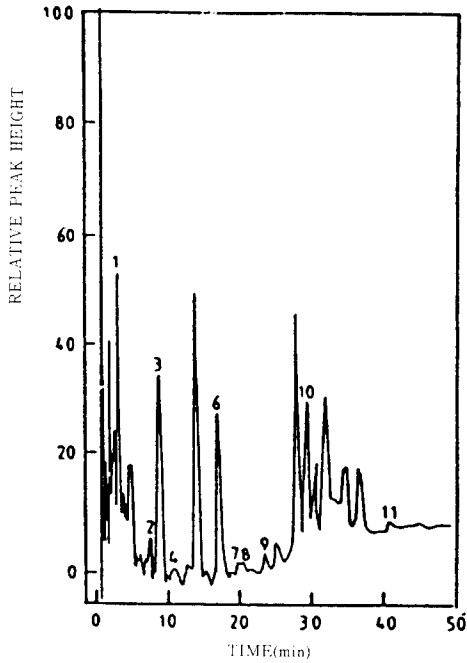


Fig. 4. Gas chromatogram of aroma compounds in heated green tea at 115°C.

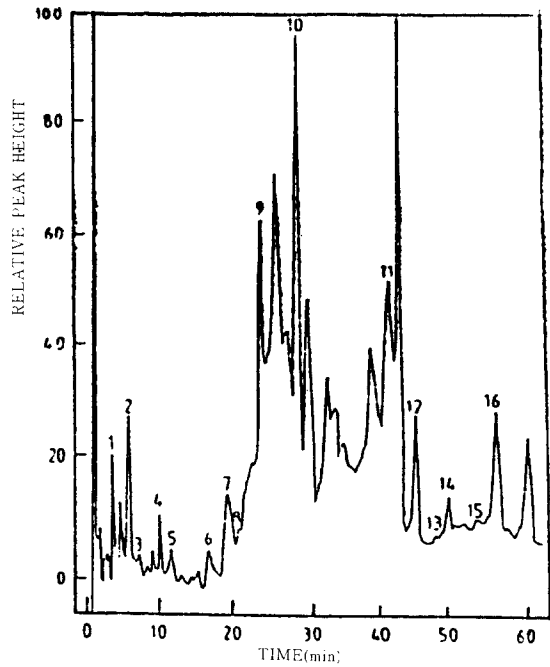


Fig. 6. Gas chromatogram of aroma compounds in heated green tea at 160°C.

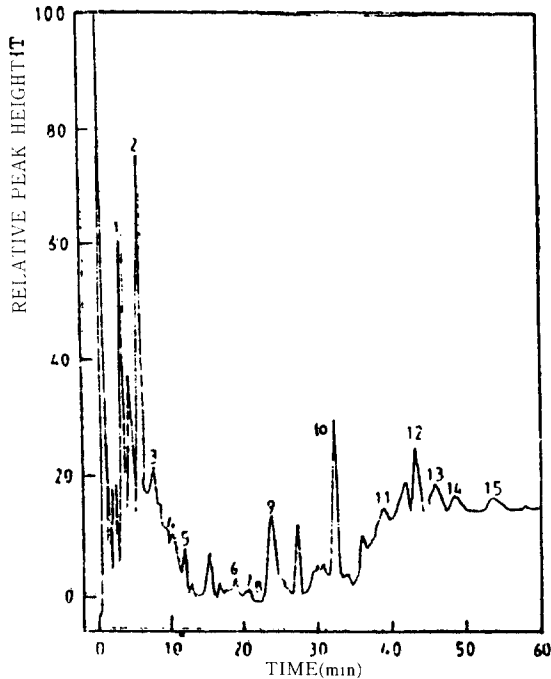


Fig. 5. Gas chromatogram of aroma compounds in heated green tea at 140°C.

도 녹차의 가열향기성분으로 가열처리에 의한 생성이 이미 보고된 바 있으나 peak No. 14, 15, 16은 녹차의 향기 성분으로는 보고가 되어 있으나 가열처리에 의한 생성 혹은 증가에 관한 보고는 없는고로 G.C-MS, IR법에 의하여 보다 확실한 동정을 하여야 할 것으로 생각된다.

Hara등(8)에 의하여 녹차 가열향기성분이 대표적인 물질로 보고된 2,5-dimethylpyrazine, furfural, 1-ethylpyrrole-2-aldehyde 중 본 실험에서는 furfural만이 동정되었으며, 나머지 두 물질은 동정하지 못하였다.

한편 분리된 26-34개의 peak중 미확인된 것은 대부분 Hojicha향기성분으로 보고된 바 있는 polyphenol물질, pyrazine류, furan류, pyrrole류와 acetone, ethanal, 2-methylpropanal, 2-methylbutanal, 3-methylbutanal등의 Carbonyl화합물로 추정된다(13)(14)(15).

관능검사에 의한 품질평가

관능검사에 의한 품질평가 결과는 Table 5와 같다.

115°C에서 처리한 녹차가 침출액의 향미 및 색이 가장 우수한 것으로 나타났고 100°C 처리구가 그다음으로 우수하였다.

가열온도의 상승에 따라 떫은맛의 감소를 거의 모두

Table 5. The result of evaluation of heated green tea by organoleptic test.

Heating Condition	Taste & Flavor	Color of Liquor	Total
Crude green tea	25	39	64
100°C for 30 min	61	63	124
115°C for 30 min	72	70	142
140°C for 30 min	43	30	73
160°C for 30 min	24	23	47

시음자들이 감지하였으며 이는 화학성분의 정량에서 나타난 탄닌성분의 감소와 향기성분의 증가로써 예견할 수 있는 결과였다.

한편 140°C, 160°C의 처리구는 온도가 너무 높아서 침출액의 색깔이 녹차 고유의 색이 아닌 갈색을 띠었으며 100°C, 115°C의 처리구는 녹차침출액의 색깔로 바람직한 연두색을 띠었다.

이러한 침출액의 색깔변화는 chlorophyll의 pheophytin으로 전환(30) 및 amino-carbonyl반응에 의한 갈변화에 기인된 것으로 추정된다.

요 약

가열조작에 의한 녹차 화학성분의 변화를 알아보기 위하여 1차가공이 끝난 녹차반제품(Crude green tea)을 100°C, 115°C, 140°C, 160°C에서 각각 30분간 처리한 후 당류, 향기성분, 비타민C, 질소화합물 탄닌, 카페인 및 가용성 물질을 분석하는 한편 향미에 대한 영향을 관능검사에 의하여 평가하였다.

고속액체 크로마토그래피(H.P.L.C.)에 의해서 녹차의 유리당으로 sucrose, fructose, glucose 및 raffinose가 확인되었고 1개의 미확인 당류가 분리되었으며, 향기성분으로는 Gas Liquid Chromatography에 의해서 26~34개의 물질이 분리되었으나 그중 linalool, furfural benzyl alcohol을 비롯한 16개 물질만이 동정되었다.

가열처리에 의해서 대부분의 물질이 감소되었으나 총 질소, 수용성질소는 거의 감소되지 않았고 특히 유리아미노산, 유리당, 비타민C, 탄닌의 감소가 크게 나타났으며 관능검사에 의해서는 115°C 처리구에서 녹차 반제품에 대한 몇몇 성분의 감소율은 총당 17%, 환원당 15%, 비타민C 36%, 유리아미노산 12%, 탄닌 15%로 나타났고 수분함량도 저장이 적당한 3~4%이하가 되었다.

한편 160°C 처리구에서의 감소율은 총당 38%, 환원당

53%, 비타민C 55%, 유리아미노산 74%, 탄닌 23%로 가열처리온도 상승에 따라서 각 성분의 감소율이 크게 증가하였고 특히 유리아미노산의 감소율이 현저하였다.

참 고 문 헌

1. M. Fuyimaki M. and T. Kurata (1971), 食品の加熱香氣, 化學と生物.
2. T. Hara, and E. Kubota (1969), *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **16**(4), 145.
3. R. L. Wickremasinghe (1978); *Food, Res*, **24**,229.
4. M. Nakagawa (1975), *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **22**(2), 59.
5. 靜岡현 菜業會議編 (1976), 新菜業全書, p.405.
6. W.S. Stathl (1962), *Food Res*, **11**,202.
7. G. V. Stagg and D.J. Millin (1975), *J. Sci. Food Agr.* **26**,1439.
8. T. Hara and E. Kubota (1974), *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **21**(10), 495.
9. T. Yamanishi (1975). *Nippon Nogekagaku Kaishi*, **49**(9), 63.
10. T., Anam, I. Amano and M. Nakagawa, 1981, *NipponShokuhinKogyo Gakkarshi* **28**(2), 74.
11. E. Kubota and T. Hara (1970), *Nippon Shokuin Kogyo Gakkaishi*, **17**,2.
12. E. Kubota and T. Hara (1973), *Chagyo Gishudzu Kenkyu*, **45**,23.
13. T. Hara and E. Kubota, 1973, *Nippon Shokuhin, Kogyo Gakkaishi*, **20**(7), 311.
14. T. Hara and E. Kubota (1973), *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **20**(6), 283.
15. T. Hara, E. Kubota and K. Furuya (1968), *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* **15**(9), 394.
16. 유춘희, 정재기(1972), 한국영양학회지 5(3),109.
17. 유춘희, 정재기, 정태영, 나상무(1973), 한국영양학회지 6,3,17.
18. International Standard ISO, 1975, 1573-1975, 2.
19. A.O.A.C. (1980), Official Methods of Ansyldid, 13th Edition, 236, Assoc. Off. Agric. Chem Washington D.C.
20. K. Iwasa (1975), *Japan Agr. Res Quaterly*, **9**(3),161.
21. N.R. Strahl, H. Lewis and R. Fargen, (1977), *J Agr. Food Chem.*, **25**(2), 233.
22. M. Nakagawa, T. Anan (1979), *Chagyo Kenkyu Hokoku*, **50**, 56.
23. M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P.A. Rebes

- and F. Smith, (1956), *Anal. Chem.* **28**,350.
24. 林淳三, 菅原能幸(1979), 食品金監別検査法 kenpakusha, page P.721-722.
25. J. Anan, H. Takayanagi, K. Ikegaya and M. nakagawa (1981), *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **28**,12,622.
26. T. Yamanishi, T. Kiribuchi, M. Sasa (1963), *Agr. Biol. Chem.*, **27**,3,193.
27. Hara T. and E. Kubota (1977), *Chagyo kenkyu hokoku*, **45**,54.
28. T. Anan, (1979), *J. Sci. Food Agr.* **30**, 906.
29. T. Anan, H. Takayanagi, K. Ikegaya and M. Nakagawa (1981), *Nippon Shkuhin Kogyo Gakkaishi*, **28**(11), 578.
30. S. Tanaka and T. Hara (1971), *Chagyo gishudzu Kenkyu*, **42**(54), 57.

(Received January 25, 1989)