J. Fd Hyg. Safety 13(4), 370 - 376(1998)

녹차, 우롱차 및 홍차의 용매별 추출물의 카테킨류 함량 및 항산화효과에 관한 연구

이영자† · 안명수* · 오원택**

*서울지방식품의약품안전청, *성신여자대학교 식품영양학과, **한국식품위생연구원*

A Study on the Catechins Contents and Antioxidative Effect of Various Solvent Extracts of Green,Oolong and Black Tea

Young-Ja Lee†, Myung-Soo Ahn*, Won-Taek Oh**

Seoul Reguional FDA, Seoul 171-2, Korea

**Department of Food and Nutrition, Sungshin Women's University, Seoul 136-742*

***Korea Institute of Food Hygiene, Seoul 156-050, Korea*

ABSTRACT — The extraction yield of MeOH extract of green teas, oolong tea and black tea were 3 to 5, 4 to 5, and 5 to 7 fold higher than those of EtOH and EtAC extract, respectively. The amount of total catechins of EtAC extract of the black tea, and of the green teas and oolong tea were three- and two-fold higher than that of EtOH or MeOH extract of the corresponding teas, respectively. The antioxidative activities of EtOH, MeOH and EtAc extract were considerably higher than that of BHT and *dl*-α-tocopherol at 200 ppm level. The antioxidative activities of EtOH and MeOH extract at 200 and 500 ppm level, and of EtAc extract at 200 ppm level varied depending on the type of tea as follows : green tea I > green tea II > green tea III > oolong tea > black tea. The antioxidative activity increased as the content of EGC increased. But the antioxidative activity of MeOH extract at 1000 ppm level, and of EtAc extract at 500 and 1000 ppm level were not affected by the content of EGC and EGCG.

Key words □ Antioxidative Activity, Tea, Catechins, EGC, EGCG

식용유지 및 유지 함유식품은 산화가 용이하여 산화되면 제품의 품질이나 영양이 저하 되고 심한 경우에는 독성을 나타내므로 상업적으로 BHA(butylated hydroxyanisole), BHT(butylated hydroxytolune) 등과 같은 합성 항산화제를 사용하고 있으나 우리 나라, 일본, 미국 등 세계 각국은 이들 합성 항산화제의 안전성, 표시 등의 문제로 사용량, 사용대상 식품등을 법적으로 규제하고 있다. 최근 소비자들의 천연 항산화제에 대한 선호가 증가하고 식품안전성에 대한 인식이 높아짐에 따라 이들 합성 항산화제의 사용이 더 제한되고 있는 실정이며 이에 따라 항산화 효과를 갖는 천연물에 대한 조사 및 연구가 활발히 이루어져 식물에 흔히 분포하는 flavonoid류, 두류와 곡류의 phytic acid, 참깨의 lignan류, 향신료등의 각종 phenol류, 다류의 polyphenol류 등에 대한 연구가 이루어지고 있다.

† Author to whom correspondence should be addressed.

차는 예로부터 대표적인 기호성 식품으로 소비되어 왔으며 전 세계적으로 물 다음으로 가장 널리 애용되고 있는 기호음료이며,[1] 특히 녹차에는 다양한 생리활성 성분이 함유되어 있으며 그중에서도 카테킨에 대한 생리학적 연구가 다방면으로 이루어지고 있으며 녹차카테킨은 항산화성을 나타내는 폴리페놀성화합물이기 때문에 지질 과산화에 의한 생체의 순환기장애와 발암 및 노화억제 등과 같은 생체 조절물질로 사용될 가능성이 있다. 현재 우리나라 및 일본[2]에서는 동백나무과 차나무(*Camellia sinensis* O. KZE)의 잎을 물 또는 에틸알콜로 추출한 다음 정제하여 얻어지는 차 추출물은 일반 가공식품에 산화방지 효과가 있는 천연첨가물로 사용이 인정되고는 있으나 그 추출 및 정제과정이 복잡하며 수율이 낮고 가격이 비싼 것이 단점이다.

차추출물 중 녹차추출물의 항산화효과에 대한 연구는 있었으나 발효정도에 따른 분류인 무발효차, 반발효차 및 발효차, 그리고 녹차의 채엽시기별에 따른 분류인 녹차

1번차, 녹차 2번차 및 녹차 3번차 등의 용매별추출물에 함유된 항산화성분인 카테킨류인[3-5] (-)-epicatechin(EC), (-)-epicatechin 3-gallate(ECG), (-)-epigallocatechin(EGC) 및 (-)-epigallocatechin 3-gallate(EGCG)의 조성 및 이들의 항산화효과에 대한 연구가 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 채엽시기별에 따른 녹차 1번차, 녹차 2번차, 녹차 3번차 그리고 우롱차 및 홍차를 각각 에탄올, 메탄올, 에틸아세테이트를 추출용매로 사용하여 용매별 추출수율과 용매별 추출물의 카테킨류(EC, ECG, EGC, EGCG) 함량을 각각 분석 · 비교하고 각 용매별 추출물의 항산화 효과를 연구하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

녹차 1번차(녹차I)는 1996년 4월말, 녹차 2번차(녹차II)는 1996년 6월초순, 녹차 3번차(녹차III)는 1996년 7월 중순에 수확한 한국산, 우롱차는 1996년 4월말에 수확한 중국 복건성산, 홍차는 1996년에 수확한 스리랑카산을 각각 사용하였다. 항산화효과실험용 기질유지는 항산화제가 첨가되지 않은 정제 대두유를 사용하였다. BHT와 *dl*-α-tocopherol은 Sigma Chemical사 제품을, 추출용매는 Wako Pure Chemical사 제품을 각각 사용하였다.

용매별추출물의 조제

Kuhr 등[6]의 방법에 따라 녹차I, 녹차II, 녹차III, 우롱차 및 홍차로부터 ethyl alcohol(EtOH) 추출물, methyl alcohol (MeOH) 추출물 및 ethyl acetate(EtAc) 추출물을 각각 얻었다. 즉, 각 다류를 분쇄기로 갈은 다음 100 mesh 체로 걸러서 얻은 분말 약 5g에 EtOH 150 m*l*를 가해주고 70°C 수욕상에서 환류냉각시키며 2회 반복 추출하여 진공농축한 다음 물에 녹인 액을 동결건조시킨 것을 EtOH 추출물로 하였으며, MeOH 추출물은 EtOH대신 MeOH를 사용하여 EtOH 추출물과 동일하게 처리하여 얻었다. EtAc 추출물(조카테킨)은 Lin 등[7]의 방법에 따라 시료 분말 10 g에 열수 80 m*l*를 넣고 80°C에서 30분간 추출하여 얻은 물추출물을 동결건조시킨 다음 이 동결건조물 1 g을 물 20 m*l*에 녹여 클로로포름(100 m*l*×5)으로 세척하고 EtAc로 추출하여 얻은 추출액을 진공농축한 다음 다시 물에 녹인 액을 동결건조시킨 것을 EtAc 추출물로 사용하였다.

용매별추출물의 카테킨류분석

녹차I, II, III, 우롱차 및 홍차로부터 얻어진 각 EtOH, MeOH 및 EtAc 추출물중의 카테킨류(EGC, EC, EGCG 및 ECG) 함량은 high performance liquid chromatography법으로 동시 분리 · 정량하였다.[8,9] 이때 사용한 high performance liquid chromatograph(Shiseido Nanospace SI-1)의 조건은 칼럼: Capcell Pak C18 UG120 5 μm, 4.6 mm×250 mm, 이동상: Acetonitrile/Acetic acid/Methanol/Distilled water=113:5:20:862, 유속:1.0 m*l*/min, 주입량: 10 μ*l*, 검출기:UV, wavelength:280 nm이었다.

항산화효과 측정

녹차I, 녹차II, 녹차III, 우롱차와 홍차의 EtOH 추출물, MeOH 추출물과 EtAC 추출물의 항산화효과를 측정하기 위하여 용매별추출물 각각을 200, 500, 1000 ppm씩 기질대두유에 첨가하여 60°C에서 35일간 저장하면서 일정 간격마다 과산화물가(peroxide value, POV)[10]와 공액이중산가(conjugated dienoic acid, CDA)[11]를 측정하였으며, 따로 기질대두유에 BHT 200 ppm, *dl*-α-tocopherol 200 ppm을 첨가하여 얻은 결과와 비교하였다. 이들의 항산화효과를 상호비교하기 위해 기질대두유의 과산화물가가 100 meq/kg oil에 도달하는 시간(day)을 유도기간(induction period, IP)으로 임의적으로 설정한 다음 control의 유도기간에 대한 각 용매별 추출물이 첨가된 대두유의 유도기간으로부터 다음 식에 의하여 상대적 항산화효과(relative antioxidant effect, RAE)를 산출[12]하였다.

$$RAE(\%) = \frac{\text{IP of antioxidant added substrate}}{\text{IP of the control}} \times 100$$

결과 및 고찰

용매별추출물의 추출수율

녹차I, 녹차II, 녹차III, 우롱차 및 홍차로부터 얻어진 EtOH, MeOH 및 EtAc 추출물의 추출수율은 Table 1에서 보는 바와 같이 MeOH > EtOH > EtAC 순이었으며 MeOH이 EtOH, EtAC에 비하여 녹차류는 3~5배, 우롱차는 4~5배, 홍차는 5~7배 높은 추출수율을 보였으며 EtAc의 낮

Table 1. Extraction yields of green tea I, green tea II, green tea III, oolong tea and black tea by solvents

Solvents	Extraction yield[1] (%, weight/weight)				
	Green tea I	Green tea II	Green tea III	Oolong tea	Black tea
Ethanol	11.4	10.0	14.6	6.0	5.5
Methanol	34.0	32.3	35.9	30.8	29.7
Ethyl acetate*	7.6	7.9	7.2	7.9	4.1

*The teas were extracted with water, washed with chloro-

은 추출수율은 추출정제과정의 여러 단계로 인한 결과로 보여졌으며, Yen 등[13]이 보고한 녹차, 우롱차, 홍차의 물추출물 추출수율인 19.8, 25.6 및 19.5 %와 비교시 MeOH의 추출수율은 더 높았으나 EtOH 및 EtAC의 추출수율은 낮았다.

용매별추출물중의 각 형태별 카테킨의 % 함량

EtOH 추출물중 각 형태별 카테킨류 %함량—녹차 I, II, III, 우롱차 및 홍차의 EtOH 추출물에 함유된 네종류 카테킨류 및 총카테킨류 %함량을 HPLC에 의해 동시 분리 정량한 결과는 Table 2에서 보는 바와 같이 녹차I > 녹차II > 우롱차 > 녹차III > 홍차의 순으로 녹차I이 가장 높은 반면 홍차에는 극히 낮았다. EGC와 EC의 %함량은 녹차I > 녹차II > 녹차III > 우롱차 > 홍차의 순으로 높았고, EGCG와 ECG의 %함량은 우롱차 > 녹차II > 녹차I > 녹차III > 홍차의 순으로 우롱차가 가장 높았다.

MeOH 추출물중 각 형태별 카테킨류 %함량—녹차I, II, III, 우롱차 및 홍차의 MeOH 추출물에 함유된 네종류 카테킨류 및 총카테킨류 %함량을 HPLC에 의해 동시 분리 정량한 결과는 Table 3에서 보는 바와 같이 EtOH 추출물에 비해 조금씩 높았으며 다류별로는 녹차I > 녹차II > 우롱차 > 녹차III > 홍차의 순으로 녹차I이 가장 높았다. EGC와 EC의 %함량은 녹차I > 녹차II > 녹차III > 우롱차 > 홍차의 순이었으며, EGCG와 ECG의 %함량은 우롱차 > 녹차II > 녹차I > 녹차III > 홍차의 순이었다.

에틸아세테이트추출물중 각 형태별 카테킨류 %함량—녹차 I, II, III, 우롱차 및 홍차의 조카테킨에 함유된 네종류 카테킨류 및 총카테킨류 %함량을 HPLC에 의해 동시 분리 정량한 결과는 Table 4에서 보는 바와 같이 녹차I > 녹차II > 녹차III > 우롱차>홍차의 순으로 녹차I이 가장 높았다. EGC와 EC의 %함량은 녹차I > 녹차II > 녹차III > 우롱차 > 홍차의 순이었으며 이는 EtOH 및 MeOH 추출물의 EGC와 EC의 %함량보다 2.2~2.4배 정도 높았다. 또한, EGCG와 ECG의 %함량은 우롱차 > 녹차I > 녹차II > 녹차III > 홍차의 순으로 우롱차가 가장 높았다. 추출용매의 종류에 따른 총카테킨류 %함량은 조카테킨이 EtOH 및 MeOH 추출물에 비해 홍차는 3배, 녹차 및 우롱차는 2배 정도 높은 것으로 EtOH이나 MeOH로 추출하는 것보다는 물추출물을 다시 에틸아세테이트로 추출 · 분리정제하여 얻은 조카테킨의 경우가 순도가 매우 높은 EC, EGC, ECG 및 EGCG를 얻을 수 있었다.

용매별추출물의 항산화효과

EtOH 추출물의 항산화효과—녹차 I, 녹차II, 녹차III, 우롱차 및 홍차의 EtOH 추출물을 각각 200, 500, 1000 ppm씩 대두유에 첨가하고 60°C에서 저장하면서 측정한 POV 및 CDA의 변화는 BHT나 *dl*-α-tocopherol를 첨가한 경우보다 낮은 농도에서도 EtOH 추출물의 첨가농도가 증가함에 따라 항산화효과가 증가하였다. Table 5에서 보는 바와 같이 다류별 EtOH 추출물의 항산화효과는 200 ppm과 500 ppm 첨가시에 녹차I > 녹차II > 녹차III > 우롱차 > 홍차 순으로 녹차I이 가장 좋은 항산화효과를 보였으며 1000 ppm 첨가시는 우롱차 > 녹차II > 녹차I > 녹차III > 홍차순으로 우롱차가 가장 좋은 항산화효과를 보였다. Matsuzaki 등[14]은 EC 50 ppm, EGC 20 ppm, ECG 50 ppm, EGCG 20 ppm, BHA 500 ppm, *dl*-α-tocopherol 200 ppm을 돈지에 첨가하여 동중량에 있어서 돈지에 대한 항산화력을 비교한 결과 *dl*-α-tocopherol < BHA < ECG < EC < EGCG < EGC의 순으로

Table 2. Percent contents[a] of each types of catechin and total catechins of EtOH extracts of green tea I, II, III, oolong and black tea

Tea samples	EGC	EC	EGCG	ECG	Total
Green tea I	14.71	2.89	13.74	1.43	32.77
Green tea II	12.25	2.55	14.91	1.51	31.22
Green tea III	11.56	2.01	7.28	1.04	21.89
Oolong tea	5.96	1.22	15.50	2.38	25.06
Black tea	0.91	0.19	1.11	1.31	3.52

[a]Values are mean values of triplicate.

Table 3. Percent contentsa of each types of catechin and total catechins of MeOH extracts of green tea I, II, III, oolong and black tea

Tea samples	EGC	EC	EGCG	ECG	Total
Green tea I	13.99	2.80	15.21	1.73	33.73
Green tea II	12.75	2.27	15.96	1.82	32.80
Green tea III	12.61	2.06	10.28	1.19	26.14
Oolong tea	6.88	1.48	20.05	2.43	30.84
Black tea	0.52	0.19	2.10	1.51	4.32

[a]Values are mean values of triplicate.

Table 4. Percent contentsa of each types of catechin and total catechins of EtAc extracts of green teaI, II, III, oolong and black tea

Tea samples	EGC	EC	EGCG	ECG	Total
Green tea I	32.72	6.72	20.48	2.52	62.44
Green tea II	29.85	6.69	19.27	2.00	57.81
Green tea III	28.56	5.54	18.05	1.89	54.04
Oolong tea	16.18	3.62	29.72	3.85	53.37
Black tea	4.50	1.07	4.54	3.16	13.27

[a]Values are mean values of triplicate.

Table 5. Changes of peroxide valuea of the soybean oils containing various concentrations of EtOH extract of green teaI, II, III, oolong and black tea, respectively, and being stored in dark at 60°C for 35 days (meq/kg oil)

Additives \ Storage time (day)		0	5	9	13	17	21	25	29	35
Control	200 ppm	1.0	70.9	127.7	193.8	338.5	655.0	934.0	1028.8	837.4
BHT	200 ppm	1.5	29.9	65.5	127.0	258.7	500.1	947.0	1140.3	974.5
dl-α-Tocopherol	200 ppm	1.9	64.7	122.3	203.9	303.5	589.7	1092.2	1146.0	889.1
Green I	200 ppm	4.0	9.2	18.8	31.2	101.0	181.3	356.1	991.3	1063.7
	500 ppm	5.5	9.8	15.6	25.1	34.3	43.9	95.6	187.5	332.3
	1,000 ppm	7.5	11.3	15.4	24.3	30.5	36.3	47.7	77.2	174.2
Green II	200 ppm	4.9	10.9	22.8	44.6	113.4	202.4	378.3	993.1	1079.5
	500 ppm	7.1	13.2	22.2	28.5	38.6	53.0	116.5	214.6	477.9
	1,000 ppm	7.1	11.9	15.4	24.7	31.5	35.1	47.4	72.2	149.4
Green III	200 ppm	5.7	10.6	24.5	64.9	143.7	246.7	786.7	1036.6	1067.8
	500 ppm	6.6	12.8	18.5	27.5	38.6	60.3	137.5	255.8	519.3
	1,000 ppm	7.0	11.9	14.6	26.4	32.9	39.0	61.1	153.0	286.1
Oolong	200 ppm	4.3	10.8	25.8	77.2	205.4	352.2	404.3	1238.4	927.1
	500 ppm	4.8	10.6	18.3	28.8	38.9	63.2	141.7	262.9	763.1
	1,000 ppm	7.1	9.2	15.0	21.3	27.0	31.8	45.6	68.8	136.4
Black	200 ppm	3.5	22.6	68.7	128.1	202.8	340.6	786.7	1223.9	1016.0
	500 ppm	5.0	13.2	52.5	105.2	188.4	253.9	439.2	959.6	1098.6
	1,000 ppm	7.0	12.4	37.5	84.8	144.7	197.6	293.9	562.6	1042.3

[a]Values are mean values of triplicate.

EGC의 농도에 의한 영향이 가장 컸다고 하였으며 본 실험 결과, EtOH 추출물에 대한 항산화효과와 EC, EGC, ECG 및 EGCG 함량과의 관계를 보면 200, 500 ppm에서는 EGC함량이 많을수록 커져서 Matsuzaki 등이 보고한 결과와 같았으나 1000 ppm에서는 EGCG 함량이 많을수록 컸었다.

MeOH 추출물의 항산화효과—녹차 I, 녹차 II, 녹차 III, 우롱차 및 홍차의 MeOH 추출물을 각각 200, 500, 1000 ppm씩 대두유에 첨가하고 60℃에서 저장하면서 측정한 POV 및 CDA의 변화는 BHT나 *dl*-α-tocopherol를 첨가한 경우보다 낮은 농도에서도 EtOH 추출물의 첨가농도가 증가함에 따라 항산화효과가 증가하였다. Table 6에서 보는 바와 같이 MeOH 추출물의 항산화효과는 200 ppm과 500 ppm인 때는 EtOH 추출물의 경우와 같이 녹차I > 녹차II > 녹차III > 우롱차 > 홍차의 순으로 녹차I이 가장 컸으며 그 크기는 다류별 MeOH 추출물의 EGC 함량이 많을수록 커지는 것을 알 수 있었다. 그러나, 1000 ppm인 때는 녹차III > 녹차I≒녹차II > 우롱차 > 홍차의 순으로 녹차III이 가장 높은 것으로 나타났다. 한편 Yen 등[13]이 차카테킨류 함량은 녹차 > 우롱차 > 홍차의 순으로 녹차가 가장 높았으나 이들의 항산화효과는 우롱차의 물추출물이 가장 강한 것으로 나타나 차카테킨류 함량이 다류별 물추출물의 항산화력에 변수로서 작용하지 않는다고 한 것과 같이 본 실험에서도 다류별 MeOH 추출물의 항산화효과는 그 농도가 1000 ppm인 때는 EGC 및 EGCG 함량의 영향을 받지 않았다.

EtAc 추출물의 항산화효과—녹차I, 녹차II, 녹차III, 우롱차 및 홍차의 EtAC추출물을 각각 200, 500, 1000 ppm씩 대두유에 첨가하고 60°C℃에서 저장하면서 측정한 POV 및 CDA의 변화는 BHT나 *dl*-α-tocopherol를 첨가한 경우보다 낮은 농도에서도 EtOH 추출물의 첨가농도가 증가함에 따라 항산화효과가 증가하였다. Table 7에서 보는 바와 같이 EtAc추출물은 MeOH과 EtOH 추출물과 달리 추출과정이 많고 물추출물을 분리 · 정제하여 얻은 조카테킨으로 EtAc 추출물의 항산화효과는 BHT, *dl*-α-tocopherol보다 월등히 우수하였다.

다류별 조카테킨의 항산화효과는 200 ppm인 때에는 녹차I > 녹차II > 녹차III > 우롱차 > 홍차의 순으로 녹차I이 가장 높았으며, 500 ppm인 때에는 녹차I > 녹차II > 우롱차 > 홍차 > 녹차III의 순으로 높았고, 1000 ppm인 때에는 녹차I > 우롱차 > 녹차II > 홍차 > 녹차III의 순으로 높았다. 즉, 200 ppm에서의 항산화효과는 EtOH 및 MeOH 추출물들의 경우의 결과와 비슷하게 다류별 EGC 함량이 컸을 때 컸으나,

Table 6. Changes of peroxide value[a] of the soybean oils containing various concentrations of MeOH extract of green tea I, II, III, oolong and blackk tea, respectively, and being stored in dark at 60°C for 35 days (meq/kg oil)

Additives \ Storage time (day)		0	5	9	13	17	21	25	29	35
Control	200 ppm	1.0	70.9	127.7	193.8	338.5	655.0	934.0	1028.8	837.4
BHT	200 ppm	1.5	29.9	65.5	127.0	258.7	500.1	947.0	1140.3	974.5
dl-α-Tocopherol	200 ppm	1.9	64.7	122.3	203.9	303.5	589.7	1092.2	1146.0	889.1
Green I	200 ppm	3.8	10.6	21.1	43.5	108.8	181.8	297.9	717.0	1084.9
	500 ppm	4.8	9.3	14.9	24.3	33.4	42.5	103.0	194.0	362.7
	1,000 ppm	7.2	9.6	15.5	23.6	28.5	32.6	48.4	86.1	170.5
Green II	200 ppm	4.4	11.2	24.3	60.4	132.6	211.0	356.3	851.2	1070.3
	500 ppm	6.0	11.4	16.9	25.4	34.9	46.8	110.1	205.9	329.4
	1,000 ppm	7.6	10.1	16.0	25.0	30.1	33.6	49.0	80.8	168.5
Green III	200 ppm	4.8	8.9	33.5	69.4	144.4	241.0	481.0	1093.8	1073.4
	500 ppm	5.9	11.2	18.2	28.9	34.9	79.1	166.6	289.4	722.4
	1,000 ppm	7.5	7.9	15.2	21.3	27.7	30.8	41.5	79.1	109.0
Oolong	200 ppm	2.7	13.1	19.5	61.9	146.1	228.3	432.0	1079.7	1160.6
	500 ppm	4.4	7.1	13.0	25.8	47.9	101.0	184.2	316.8	946.0
	1,000 ppm	5.1	6.6	13.6	20.7	31.1	39.5	82.0	156.1	320.6
Black	200 ppm	3.1	17.2	65.9	120.8	200.8	268.3	547.5	1120.6	1129.3
	500 ppm	4.3	10.2	50.1	102.4	180.4	276.4	544.7	1033.4	1148.3
	1,000 ppm	5.9	12.9	45.2	106.5	175.6	255.2	530.3	1068.9	1201.7

[a]Values are mean values of triplicate.

Table 7. Changes of peroxide valuea of the soybean oils containing various concentrations of EtAc extract*, *i.e.* crude catechins of green teaI, II, III, oolong and black tea, respectively, and being stored in dark at 60°C for 35 days (meq/kg oil)

Additives \ Storage time (day)		0	5	9	13	17	21	25	29	35
Control	200 ppm	1.0	70.9	127.7	193.8	338.5	655.0	934.0	1028.8	837.4
BHT	200 ppm	1.5	29.9	65.5	127.0	258.7	500.1	947.0	1140.3	974.5
dl-α-Tocopherol	200 ppm	1.9	64.7	122.3	203.9	303.5	589.7	1092.2	1146.0	889.1
Green I	200 ppm	2.1	11.6	17.4	25.8	43.3	108.7	204.3	447.4	1189.1
	500 ppm	2.5	11.3	17.6	21.2	28.2	33.2	47.2	92.7	176.7
	1,000 ppm	3.1	12.4	17.9	22.8	27.6	31.4	40.8	55.8	94.8
Green II	200 ppm	2.6	15.4	24.9	43.6	110.2	194.4	305.0	808.0	1044.3
	500 ppm	3.3	13.4	19.9	26.8	35.3	58.3	105.0	239.6	593.5
	1,000 ppm	3.7	12.1	21.1	27.6	35.3	45.2	78.8	150.1	243.6
Green III	200 ppm	2.3	13.6	22.4	44.1	138.4	202.4	338.9	867.3	1089.7
	500 ppm	4.5	18.5	44.8	111.7	202.8	376.0	969.7	1191.8	979.4
	1,000 ppm	4.9	18.1	30.7	66.4	121.2	185.1	267.6	523.8	1045.9
Oolong	200 ppm	1.9	13.9	27.9	89.6	152.1	225.8	390.7	921.8	1027.9
	500 ppm	2.1	13.1	22.4	38.2	100.7	182.4	299.5	727.2	1088.7
	1,000 ppm	2.9	12.9	18.4	22.7	30.4	36.7	52.9	102.2	184.5
Black	200 ppm	3.4	19.5	73.6	141.5	232.5	372.2	869.6	1103.2	1086.3
	500 ppm	1.8	12.5	25.9	62.5	140.1	213.2	358.0	922.3	1068.1
	1,000 ppm	2.3	10.0	17.4	25.7	41.8	61.4	110.8	204.1	421.6

*EtAc extract, *i.e.* crude catechins, was prepared by extracting the teas with water, washing them with chloroform, and then extracting finally with ethyl acetate.
[a]Values are mean values of triplicate

500, 1000 ppm에서는 MeOH 추출물의 1000 ppm에서의 결과와 같이 EGC 및 EGCG 함량의 영향을 받지 않았다.

용매별추출물의 유도기간 및 상대적 항산화 효과

녹차I, 녹차II, 녹차III, 우롱차와 홍차로부터 얻어진 EtOH, MeOH 및 EtAc 추출물을 대두유에 농도별로 첨가하고 60°C에서 저장하면서 각 용매별추출물의 유도기간 및 상대적 항산화효과를 구한 결과는 Table 8과 같았다.

EtOH 추출물의 유도기간 및 상대적 항산화효과—녹차I의 EtOH 추출물을 200, 500 및 1000 ppm씩 첨가했을 때 RAE는 각각 227, 333, 407로 추출물의 농도 증가에 따라 상대적 항산화 효과의 증가가 있었으며, BHT의 RAE 153보다 1.5~2.7배 높은 항산화효과를 나타냈다. 녹차II, 녹차III과 우롱차의 EtOH 추출물을 각각 200, 500, 1000 ppm 첨가했을 때 녹차II의 RAE는 220, 320, 413, 녹차III의 RAE는 200, 311, 359, 우롱차의 RAE는 187, 309, 427로 BHT 첨가시보다 모두 높았으며 1000 ppm이 가장 높게 나타났으나, 홍차의 EtOH 추출물은 첨가농도의 증가에 대한 항산화효과가 적었으며, 모든 농도에서 녹차나 우롱차보다 상대적 항산화효과가 낮았다.

Table 8. The induction period (IP) and relative antioxidant effectiveness (RAE) of the soybean oils containing BHT, *dl*-α-Tocopherol, various concentration of EtOH, MeOH and EtAc extract of green tea I, II, III, oolong and black tea, respectively, during storage in dark at 60°C for 35 days

Antioxidant		EtOH extract		MeOH extract		EtAc extract	
		IP	RAE (%)	IP	RAE (%)	IP	RAE (%)
Control	–	7.5	100	7.5	100	7.5	100
BHT	200 ppm	11.5	153	11.5	153	11.5	153
dl-α-Tocopherol	200 ppm	7.0	93	7.0	93	7.0	93
Green tea I	200 ppm	17.0	227	16.5	220	20.5	273
	500 ppm	25.0	333	24.8	331	29.5	393
	1,000 ppm	30.5	407	30.0	400	35.0	467
Green tea II	200 ppm	16.5	220	15.3	204	16.5	220
	500 ppm	24.0	320	24.5	327	24.8	331
	1,000 ppm	31.0	413	30.5	407	26.3	351
Green tea III	200 ppm	15.0	200	15.1	201	15.5	207
	500 ppm	23.3	311	22.1	295	12.4	165
	1,000 ppm	26.9	359	33.0	440	16.0	213
Oolong tea	200 ppm	14.0	187	15.0	200	13.8	184
	500 ppm	23.2	309	21.0	280	17.0	227
	1,000 ppm	32.0	427	26.2	349	29.0	387
Black tea	200 ppm	11.2	149	11.6	155	11.8	157
	500 ppm	12.7	169	12.7	169	15.0	200
	1,000 ppm	14.0	187	12.7	169	24.5	327

[a]Values are mean values of triplicate

MeOH 추출물의 유도기간 및 상대적 항산화효과—녹차I의 MeOH 추출물을 각각 200, 500, 1000 ppm씩 첨가했을 때 그 RAE는 220, 331, 400으로서 BHT의 RAE 153보다 1.4~2.6배로 이들의 높은 항산화효과를 나타내었으며 이 결과는 EtOH 추출물의 경우와 비슷하였다. 또한 녹차II, III, 우롱차의 MeOH 추출물을 각각 200, 500, 1000 ppm 첨가했을 때 녹차II의 RAE는 204, 327, 407, 녹차III의 RAE는 201, 295, 440, 우롱차의 RAE는 200, 280, 349로 BHT의 경우보다 모두 높았으며 1000 ppm이 가장 높게 나타났다. 그러나 홍차의 MeOH 추출물은 EtOH 추출물의 경우와 같이 각각 200, 500, 1000 ppm의 첨가시 그 RAE는 155, 169, 169로 모든 첨가농도에서 BHT의 RAE 153과 거의 비슷하거나 약간 높았으나, 대체로 녹차나 우롱차의 경우에 비해서는 낮았다.

EtAc 추출물의 유도기간 및 상대적 항산화효과—EtAc 추출물을 200, 500, 1000 ppm씩 첨가했을 때 그 RAE는 각각 273, 393, 467로서 BHT의 RAE 153보다 1.8~3.1배 연장되어 1000 ppm인 때는 가장 높은 항산화효과를 나타내었으며 이는 EtOH나 MeOH 추출물에 비해서도 매우 높았다. 또한 녹차II, III 및 우롱차의 조카테킨을 각각 200, 500, 1000 ppm 첨가했을 경우 녹차II의 RAE는 220, 331, 351, 녹차III의 RAE는 207, 165, 213, 우롱차의 RAE는 184, 227, 387로서 BHT의 RAE보다 모두 높았으며 1000 ppm의 경우가 가장 높게 나타났다. 그러나, 홍차의 조카테킨을 각각 200, 500, 1000 ppm 첨가했을 때 그 RAE는 157, 200, 327로 200 ppm의 경우는 BHT의 RAE 153과 거의 비슷하였으나 500, 1000 ppm의 경우에는 BHT의 RAE 153보다 높았으며 특히 1000 ppm의 경우는 녹차II의 경우보다 높았다.

국문초록

대표적인 기호성 음료인 차의 발효정도에 따른 분류인 무발효차, 반발효차 및 발효차중 녹차, 우롱차 및 홍차, 그리고 녹차의 채엽시기별에 따른 분류인 녹차 1번차, 녹차 2번차 및 녹차 3번차 등을 에탄올, 메탄올, 에틸아세테이트를 추출용매로 사용하여 얻은 각 추출물의 용매별 추출수율과 카테킨류 함량분석 및 용매별 추출물의 항산화효과를 측정하였다. 용매별 추출수율은 MeOH이 EtOH 및 EtAc에 비하여 녹차류는 3~5배, 우롱차는 4~5배, 홍차는 5~7배씩 각각 높았다. 추출용매의 종류에 따른 총카테킨류 %함량은 조카테킨이 EtOH 및 MeOH 추출물에 비해 홍차는 3배, 녹차 및 우롱차는 2배 정도 높은 것으로 EtOH이나 MeOH로 추출하는 것보다는 물 추출물을 다시 에틸아세테이트로 추출 · 분리정제하여 얻은 조카테킨의 경우가 순도가 매우 높은 EC, EGC, ECG 및 EGCG를 얻을 수 있었다. 용매별추출물을 200, 500, 1000 ppm씩 기질대두유에 첨가하여 항산화효과를 측정시 EtOH 추출물, MeOH 추출물, EtAc 추출물 모두가 기존의 항산화제인 BHT, *dl*-α-tocopherol보다 좋은 항산화효과를 보였으며, 첨가량이 많을수록 항산화효과가 증가하였다. 또한 EtOH 추출물을 200 및 500 ppm, MeOH 추출물을 200 및 500 ppm, EtAc 추출물을 200 ppm씩 각각 첨가시의 항산화효과는 녹차I > 녹차II > 녹차III > 우롱차 > 홍차의 순이었으며, 이때 항산화효과는 네가지 카테킨류 성분인 EGC 함량이 많을수록 비례하여 컸다. 그러나, MeOH 추출물을 1000 ppm, EtAc 추출물을 500 및 1,000 ppm씩 각각 첨가시의 항산화효과는 카테킨류 성분인 EGC 및 EGCG 함량의 영향을 받지 않았다.

참고문헌

1. Graham, H.N.: Green tea composition, consumption, and polyphenol chemistry, preventive medicine, **21**, 334-350 (1992).
2. 日本食品添加物協會: 化學的合成品以外의 食品添加物 自主規格 (1991).
3. Finger, A., Kuhr, S. and Engelhardt, U.H.: Chromatography of tea constituents, *J. of Chrom.*, **624**, 293-315 (1992).
4. Shao, W., Powell, C. and Clifford, M.N.: The Analysis by HPLC of green, black and Pu,er teas produced in Yunnan, *J. Sci. Food Ag'ric.*, **69**, 535-540 (1995).
5. Nakagawa, M.: Chemical components and taste of green tea, *JARQ*, **9**(3), 156-160 (1975).
6. Kuhr, S. and Engelhardt, U.H.: Determination of flavanols, theogallin, gallic acid and caffeine in tea using HPLC, *Z Lebensm Unters Forsch*, **192**, 526-529 (1991).
7. Lin, Y.L., Juan, I.M., Chen, Y.l., Liang, Y.C. and Lin, J. K.: Composition of Polyphenols in fresh tea leaves and associations of their oxygen-radicalabsorbing capacity with antiproliferative actions in fibroblast cells, *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 1387-1364 (1996).
8. Ikegaya, K., Takayanagi, H. and Anan, T.: Quantitative analysis of tea constituents, 茶硏報, **71**, 43-74 (1990).
9. Shao, W., Powell, C. and Clifford, M.N.: The Analysis by HPLC of green, black and Pu'er teas produced in Yunnan, *J. Sci. Food Ag'ric.*, **69**, 535-540 (1995).
10. A.O.C.S.: "Official methods and recommended practices", 4th ed, Cd 1-25, Am. Oil. Chem. Soc., Illinois (1990).
11. A.O.C.S.: "Official methods and recommended practices", 4th ed, Ti 1a-64, Am. Oil. Chem. Soc., Illinois (1990).
12. Ahn, M.S.: Effects of reaction temperature, time and presence of organic acids or their salts on the antioxidants activity of caramelization mixtures, Thesis for the Degree of Doctor, Korea University (1984).
13. Yen, G.C. and Chen, H.Y.: Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity, *J. Agric. Food Chem.*, **43**(1), 27-32 (1995).
14. Matsuzaki, T. and Hara, Y.: Antioxidative activity of tea leaf catechins, 日本農藝化學會誌, **59**(2), 129-134 (1985).