

근적외선 분광광도계를 이용한 차 제품의 색상 및 카테킨류의 신속 측정

천종은*

순천대학교 웰빙자원학과

Rapid Measure of Color and Catechins Contents in Processed Teas Using NIRS

Jong Un Chun*

Dept. of Well-being Resources, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

Abstract - This study was done to measure the color and catechins contents in processed teas using the whole bands (400~2500 nm) with near-infrared spectroscopy(NIRS). The powder colors of 109 processed teas were measured with a colorimeter. The a/b ratios in Hunter color scale in processed teas accounted for about 98.9% of the variation in the fermentation degree(FD), indicating that the a/b ratio was a very useful trait for assessing fermentation degree. Also tea powders were scanned in the visible bands used with NIRS system. The calibration equations for powder colors were developed using the regression method of modified partial least squares(MPLS) with the internal cross validation. The equations had low SECV (standard errors of cross-validation), and high R^2 (coefficient of determination in calibration) values with 0.996~1.00, indicating that the visible bands(400~700 nm) with NIRS could be used to rapidly measure the variables related to powder color and fermentation degree. Also another powders of 137 processed teas were scanned at 780~2500 nm bands in the reflectance mode. The calibration equations were developed using the regression method of MPLS with the internal cross validation. The equations had low SECV, and high R^2 (0.896~0.983) values, showing that NIRS could be used to rapidly discriminate the contents of EGC($R^2=0.919$), EC(0.896), EGCg(0.978), ECg(0.905) and total catechins(0.983) in processed teas with high precision and ease.

Key words - powder color, fermentation degree, processed teas, visible bands, NIRS, Hunter Lab color scale, catechins

서 언

차 제품의 표면 색상은 차 품질에 중요한 특성이며, 소비자들은 색상을 포함한 전체적인 외형(외질)에 의해 주로 제품을 선택한다. 색상은 맛과 직접적인 관계를 갖는 경우가 많으며, 가공과정은 최종 제품의 색상에 영향을 주며, 저장 및 기타 요인들도 색상의 변화에 영향을 준다. 육안에 의한 차 제품 색상의 판정은 주관적이며, 피곤하고 지루하며 또한 여러 단점이 있다. 따라서 과학적, 객관적이며 재현성이 높은 colorimeter(측색계)를 이용하는 것이 바람직하다. 측색계의 이용은 육안방법에 비해서 간단하고, 객관

적이며, 더욱 정밀하고 시간이 짧고 단순하다. 식품산업에서 가장 널리 이용되는 color scale에는 Hunter Lab scale과 CIE $L^*a^*b^*$ scale이 있고, Hunter Lab color scale은 1950년대와 1960대에 발전되어 지금도 여러 분야에 이용되고 있다(Minolta, 1994). CIE $L^*a^*b^*$ color scale은 1976년에 국제조명위원회(CIE)에서 누구나 쉽게 균일한 color scale로 이용하도록 권장한 색상 시스템으로 Hunter Lab가 아닌 CIE $L^*a^*b^*$ 의 사용이 세계적인 추세이나, 차의 색상에서 Hunter Lab값이 많이 이용되어 왔다. L은 명도를, a는 녹색-적색, b는 황색-청색 차원을 나타내는 3차원 체계이다. 특히 a/b는 색상의 지표로서 Hunter 공간에서의 한 점이 원점과 이루는 각의 탄젠트로 나타난다.

녹차의 카테킨류는 건조한 차 잎 중에 약 20~35% 함유

*교신저자(E-mail) : chunju@sunchon.ac.kr

되어 있으며, 차의 쓴 맛과 떫은 맛을 주며, 주요 카테킨 성분은 (-)-epigallocatechin(EGC), (+)-catechin(C), (-)-epicatechin(EC), (-)-epigallocatechin gallate(EGCg), (-)-epicatechin gallate(ECg) 등으로 주요 생리활성으로는 항산화, 항암, 항노화, 혈압강하, 간 손상보호, 항콜레스테롤 및 항동맥경화, 항고지혈증, 항바이러스 및 항균, 항비만, 항당뇨 등이 보고되어 있다(Moon and Park, 1995; Schulz et al., 1999). Hollman et al.(1997)은 차의 flavonoids의 약리작용 및 건강에 대한 효과에 대하여 광범위하게 기술하였다.

여러 종류의 카테킨류가 HPLC에 의해 분리되었으며(Goto et al., 1996), 또한 capillary electrophoretic techniques를 이용한 카테킨류 함량이 분석된 바 있다(Larger et al., 1998). 국내에서도 HPLC 방법을 기초로 하는 카테킨류의 분석법이 연구된 바 있으나 (Han et al., 2005), 이러한 방법들은 전처리 시간이 많이 걸리고 따라서 전처리 방법에 따라 재현성이 떨어지며, 다수의 장비 및 분석 소모품이 필요하다.

최근에는 근적외선을 이용하여 분자진동에 의한 구조분석 및 분석방법으로 NIRS를 활용하는 분야가 점점 확대되고 있는 추세이다. NIRS에 의한 녹차의 총질소, 중성섬유소, 아미노산, 탄닌, 카페인, 카테킨 및 비타민 C 등을(Oh, 1988; Goto, 1992; Ikegaya, 1990; Choi et al., 2001) 분석하기 위한 검량식을 유도하였다. Schulz et al.(1999)은 NIRS에 의한 녹차 잎의 카테킨류(EC, EGC, ECG, ECG) 분석이 가능한 검량식을 유도하였으나, 국내에서 차 잎이나, 차 제품의 표면 색상, 발효정도 및 카테킨류 함량의 분석을 위한 NIRS 분석방법에 대한 연구가 거의 없는 실정이다.

NIRS의 장점은 화학약품이 필요 없고, 시료조제가 간단하여 다량의 시료를 신속하게 분석하는 것이 가능하며, 여러 성분의 분석이 용이하다. 따라서 본 연구는 NIRS를 이용하여 전 대역에서(400~2500 nm) 차 제품의 분말의 색상 및 차의 주요 기능성 물질인 카테킨류의 성분을 신속, 간단하게 분석 할 수 있는 분석법을 개발하기 위하여 수행하였다.

재료 및 방법

실험재료

차 분말의 색상 측정은 총 109개 제품(한국산 녹차/부분발효차 제품 7개, 연구용으로 제다한 녹차 및 부분발효차

35개, 중국 녹차 및 부분발효차 49개, 시기별로 수확한 찻잎 18개 제품)을 사용하였고, 카테킨류 측정은 총 137개 제품(한국산 녹차 제품 108개, 연구용으로 제다한 부분발효차 17개, 중국산 부분발효차, 발효차 및 후발효차 12개)을 구입하여 분석에 이용하였다. 색상 및 카테킨류 분석시료가 다른 것은 다른 두 실험 연구가 각각 이루어 졌기 때문이다. 각 제품들을 구입하여 -20℃ 냉동고에 보관하여 분석할 때에 각 제품 10 g씩 sample mill(Cyclotec 1093, Sweden)로 분쇄(200 mesh)하여 사용하였다.

차분말의 색상 측정

각 차 분말 시료 약 3 g를 표준 sample cup(NIRS용, 직경 35 mm)에 넣은 후 실온에서 측색계(spectrophotometer, CM-2022, Minolta, Japan)를 이용하여 Hunter Lab color scale를 3회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

Catechins의 정량

카테킨류의 HPLC에 의한 화학적 분석은 Goto et al.(1996)의 방법에 따라 실시하였다. 즉, 분쇄된 시료 0.1 g에 80℃의 증류수 100 ml를 가하여 30분간 추출한 후 실온까지 온도를 낮추어 100 ml로 정용하였다. 분별 깔때기에 1차 추출액을 넣은 다음, 동량의 chloroform를 가하고 분획하는 방법으로 3회 반복하여 정제하고 각각의 chloroform을 배출시켰다. 수층에 남은 카테킨 화합물은 ethyl acetate로 3차례 분획하여 카테킨류를 추출하고 각각의 분액은 질소 기체에서 감압 농축하여 ethyl acetate를 제거하였다. 이후 최종 추출물을 methanol에 녹인 다음, pore size 0.2 μm membrane filter로 여과 시키고 Sep-pak C18 카트리지에 통과시켜 HPLC(Waters M244, USA)로 분석하였다. 이때 column은 CrestPak-C18S(JASCO Co., Japan) 4.6 × 150 mm를 사용하였고 온도는 40℃로 유지하였다. 이동상은 20 mM KH₂PO₄/acetonitril의 비율을 87:13(v/v)으로 isocratic 조건으로 유출시켰으며 280 nm의 파장에서 각각의 화합물을 검출하였다.

식물체에서는 이성질체를 포함한 8종류의 카테킨 화합물이 밝혀져 있으나 본 실험에서는 차 카테킨의 주요 화합물인 (-)-epigallocatechin(EGC), (+)-catechin(C), (-)-epicatechin(EC), (-)-epigallocatechin gallate(EGCg), (-)-epicatechin gallate (ECg) 5종류를 표준물질로 각각의 농도에 따라 피크면적을 적분하여 구한 표준곡선에 의

해 각 화합물의 함량을 구하는 외부표준법에 의거하여 분석하였다.

근적외선 스펙트럼 분석

동일한 분말 시료의 스펙트럼은 근적외선 분광광도계 (NIRSystems 6500, Foss NIRSystems Inc., MD, USA) 로 측정하였고, 차 분말의 색상 측정은 가시광선 대역(400~700 nm)의 스펙트럼을, 카테킨류의 측정은 근적외선 대역 (780~2500 nm)에서 측정하였다. 각 시료 10 g를 sample mill(Cyclotec 1093, Foss, Sweden)로 분쇄하여, 분쇄 시료 약 3 g를 standard sample cup에 넣은 후 실온에서 scanning 하여 스펙트럼을 얻었다. 얻은 스펙트럼을 standard normal variance(SNV)와 detrend로 입도 차이에서 유인되는 산란을 보정하였으며, 얻어진 스펙트럼을 파일로 작성하여 각 스펙트럼 영역별 중첩에서 기인하는 오차를 최소화하기 위해서 1차 미분으로 스펙트럼을 처리하여, 데이터 분석 및 성분배에 대한 검량식을 작성하고 이를 미지의 시료에 적용 하여 그 결과를 얻었다.

통계처리

Scanning, 수 처리 및 통계분석을 위한 NIRS의 조작은 WinISI II software(Windows version 1.04, Foss and Infrasoft International LLC, Stage College, PA, USA) 를 이용하였다.

결과 및 고찰

차 제품 분말의 표면 색상의 측정

차 제품의 색상은 녹차의 품질평가 항목으로 중요할 뿐 아니라 품질을 평가하는 외질 평가 기준으로, 탕색과 우린 엽색에도 크게 영향을 미친다. 또한 차 제품의 색상은 위조 및 발효 정도를 결정하는데 중요한 기준이 될 수 있다.

측색계로 측정한 다양한 차 제품의 색상관련 특성(Table 1)을 비교하면 Hunter color scale에서 L값의 범위는 26.98~56.20, 평균값 45.13, 변이계수 13.4%였고, a값의 범위 -3.97~10.15, 평균값 2.83, 변이계수 160.1%로 제품 간 변이성이 매우 컸다. b값의 범위 5.02~10.46, 평균값 9.05, 변이계수 13.4%였고, a/b값의 범위 -0.43~1.45 평균값 0.36, 변이계수 150.0%로 변이성이 컸다. 또한 차 제품 간 변이성이 특히 큰 특성은 a와 a/b로 변이계수가 각 각

Table 1. Means, ranges, standard deviations(SD), and coefficients variation(CV) for Hunter Lab color scale of processed teas measured with a spectrophotometer (n=109)

Variable	Hunter Lab color scale				FD (%)
	L	a	b	a/b	
Mean	45.13	2.83	9.05	0.36	47.9
Range	26.98~	-3.97~	5.02~	-0.43~	3.0~
	56.20	10.15	10.46	1.45	94.0
SD	6.03	4.53	1.21	0.54	30.7
CV(%)	13.4	160.1	13.4	150.0	64.2

L indicates lightness, a and b indicate color chromaticity, +a for red direction, -a for green direction, +b for yellow direction, -b for blue direction, FD; fermentation degree(0~100%).

160.1%와 150.0%로 NIRS 검량식을 유도하는데 적합한 시료의 다양성을 보였다.

차 제품에서 발효(산화) 정도의 추정

차 제품의 발효정도는 차잎의 녹색의 갈변화 정도와 폴리페놀의 산화에 따른 황색 또는 갈색 정도로 판단할 수가 있으므로 Hunter color scale에서 a/b값을 이용하여 최고치에서 최저치를 뺀 값을 계급수로 나누어서 결정하였다. a/b값을 기준으로 1%에서 100%까지 발효(산화) 정도를 구분하여 한 형질로 이용하였다.

발효(산화) 정도(Y)를 추정하기 위한 다중회귀식을 유도한 결과는 다음과 같다.

$$Y = 27.873 + 31.525^{**} X_1(a/b) + 3.025^{**} X_2(a) \quad (R^2 = 0.995)$$

여기서 a와 b는 color chromaticity를 나타낸다. Hunter color scale에서 발효정도(Y)의 변이를 $X_1(a/b)$ 로 98.7% 정도가 설명될 수 있었으며, $X_2(a)$ 변수를 추가 할 때에 결정계수의 증가는 0.8%에 불과하였다. 따라서 본 결과는 차 제품을 분말화하여 측색계를 이용하여 a, b, a/b값을 측정하여 특히, a/b 값으로 차 제품의 발효정도를 결정할 수 있는 유용한 한 특성으로 이용할 수 있다.

따라서 녹차나 발효도가 다양한 부분발효차의 발효정도를 추정하는데 차 제품의 분말의 색상을 이용하는 것이 매우 적합하다고 생각되었다. 특히 Hunter color scale에서 a/b 값으로 발효정도를 매우 높은 정확도로 추정할 수가 있었다.

차 제품의 전 대역 스펙트럼 특성

차 제품의 표면색상 측정을 위해서 109개 차 제품에 대하여 가시광선 대역(400~700 nm)에서, 카테킨류 성분의 측정을 위해선 137개 차 제품에 대하여 근적외선 대역(7800~2500 nm)에서 스펙트럼을 얻었다. 가시광 영역인 400 nm에서 700 nm 대역에서는 색도에 기인하는 큰 흡광 피크를 보이고 있으며 근적외선 영역에서는 기본적인 농산물의 대표적인 특성 흡광 피크들인 수분에서 기인하는 1960 nm 근처의 결합대와 1450 nm 대역의 배음대(overtone band)가 관측되어지며 2200 nm 대역의 C-H기에 기인하는 결합대역이, 2000 nm 대역의 N-H에 기인하는 흡광 피크들이 관찰된다. 보편적으로 1800 nm 대역 이하는 C-H, N-H, O-H에 기인하는 흡광 피크들이 중첩되어 배음대를 이루고 있다. 이러한 경향은 거의 모든 농산물이 갖는 기본적인 특성으로 이들을 정량 분석할 경우 수분, 단백질(총질소), 지방 및 탄수화물, 기타 섬유소 등의 3가지 큰 원소 즉 O, N, C들이 수소와 결합되어 각각 O-H, N-H, C-H 결합들이 NIR 스펙트럼에 나타난다. 또한 원래의 스펙트럼을 산란보정(scatter correction) 및 1차 미분을 수행하였다. 이러한 스펙트럼을 처리함으로써 입도에 기인하는 기준선의 변위 및 흡광의 중첩을 분리해냄으로 각 밴드들의 뚜렷한 분리도를 보인다. 근적외선 대역에서 여러 농산물이 갖는 대표적인 흡광 피크에 대한 정보는 보고된 바 있다 (Goto, 1992; Ikegaya, 1990; Choi et al., 2001; Schulz et al., 1999).

NIRS에 의한 색상관련 형질에 대한 검량식 유도

Modified partial least square(MPLS)를 이용하여 차 제품 분말의 색상관련 특성에 대한 검량식을 유도하였다 (Table 2). 다변량법은 그동안 많은 연구가 이루어져 왔으며 Thomas(1994)에 의해 설명되어져, principal component regression(PCR) 및 principal least square(PLS) 방법의 검량식이 multiple linear regression(MLR) 방법을 대체하고 있다. 이러한 가운데 교차검증을 이용하는 MPLS 방법은 파장의 전대역과 실험치와의 상관을 유도하는 과정에서 각 요인(파장 변수)에 따른 상관도 및 교차검증결과의 오차를 얻을 수 있으므로 overfitting되지 않는 검량식을 유도 할 수 있다. 이러한 통계분석법을 이용하여 최종 PLS 수행결과는 초기의 것에 비해서 상관도는 매우 높아지고, 표준오차는 낮았다.

차 제품의 색상 관련 특성의 측정을 위한 검량식을 유도한 결과를 Table 2에서 보면, 파장 변수가 증가함에 따라 표준오차는 감소하고, 결정계수(R^2) 및 검증시 상관도(1-VR)는 증가하였다. 최종 작성된 검량식의 결과를 보면, Hunter color scale에서 L값의 결정계수는 0.997, 검증시 상관도는 0.995로 매우 높았다. a값의 결정계수는 1.00, 상관도는 0.999로 매우 높았다. b값의 결정계수는 0.996, 검증시 상관도는 0.992 높았다. a/b값의 결정계수는 0.999, 검증시 상관도는 0.999로 매우 높았다.

측색계로 얻은 색상 관련 특성과 NIRS의 검량식에서 추정된 값 간의 상관도는 Fig. 1~2에서 보는 바와 같이 이들 특성의 상관도는 매우 높고 변이의 99.6~100%가 설명되었다(Table 2). 이들 각각 성분에 대한 기울기가 1.00에 거의 근사치이었고, standard error of prediction(SEP)

Table 2. Statistics of calibration equations for prediction of authentication of powder color in processed teas by applying NIRS in the reflectance mode

Variable	n	Mean	SEC	SECV	SD/SECV	R^2	1-VR
L	101	45.28	0.327	0.414	13.43	0.997	0.995
a	99	2.88	0.092	0.106	42.26	1.00	0.999
b	99	9.16	0.064	0.097	11.67	0.996	0.992
a/b	97	0.34	0.014	0.020	26.10	0.999	0.999
FD	99	47.05	0.920	1.253	24.12	0.999	0.998

n; sample number, SEC; standard error of calibration, SECV; standard error of cross validation. R^2 ; coefficient of determination of calibration. 1-VR; percentage of variation in the reference method values explained by NIRS. FD; fermentation degree.

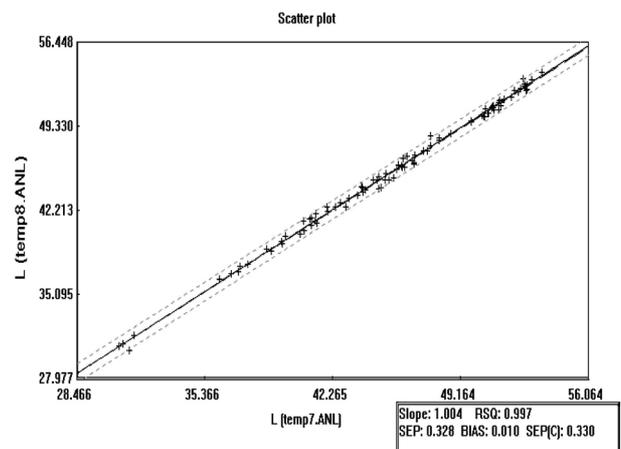


Fig. 1. Relationship between predicted L values acquired by NIRS prediction and spectrophotometer in processed teas.

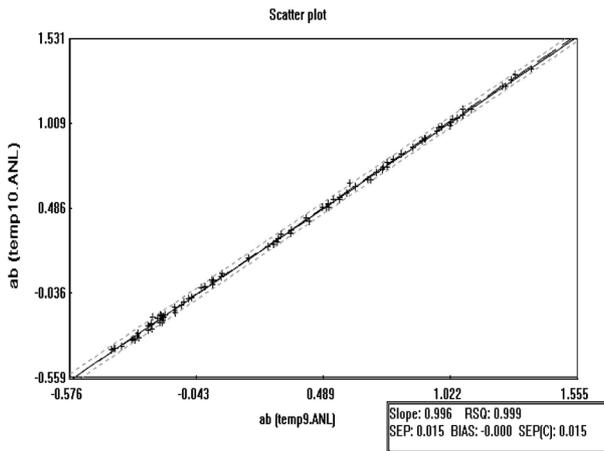


Fig. 2. Relationship between predicted a/b values acquired by NIRS prediction and spectrophotometer in processed teas.

이 낮아서 over-fitting이 적다는 것을 알 수 있었다. 본 연구 결과에서 차 제품 표면 색상관련 특성들(L, a, b, a/b)에 대한 검량식의 정확도가 매우 높아서 NIRSystem의 가시광선 대역(400~700 nm)에서 이들 특성을 용이하고 정밀하게 측정할 수가 있으며, 또한 근적외선 대역(780~2500 nm)에서 기존 성분분석 화일과 병합하여 차 제품의 표면 색상 및 화학적 성분을 1~2분 내로 동시에 측정이 가능하므로 차 제품의 품질향상과 품종 육성에 적극적으로 활용 할 수가 있을 것이다.

차 제품의 카테킨류의 화학적 분석

카테킨류는 건조한 찻잎 중에 약 20~35% 함유되어 있으며, 차의 쓴맛과 떫은 맛에 70~75% 정도 기여하는 성분이다. 카테킨류의 약리작용은 항암, 항산화 및 활성산소 제거, 혈중콜레스테롤 저하, 고혈압 및 혈당 강하, 치석 합성 효소 저해, 구취 및 악취 제거, 알츠하이머형 치매억제 작용 등이 있다(Choi, 1999; Hollman et al., 1997; Mon and Park, 1995; Schulz et al., 1999).

HPLC분석법에 의한 카테킨 각 성분의 평균 농도, 표준편차, 범위 및 변이계수를 Table 3에서 보면, 공시된 녹차 제품의 카테킨 화합물 중 함량이 가장 높은 EGCg의 범위는 0.01~10.48%로 평균치는 6.31%였고, 변이계수는 45.3%로 매우 높았다. EGC 함량은 범위가 0.0~3.58%로, 평균치는 1.50%였고, 변이계수는 63.3%로 변이성이 높게 나타났다. C 함량은 범위가 0.0~0.99%로써 평균치는 0.34%, 변이계수는 67.6%이고, EC 함량은 범위가 0.01~3.06%로

Table 3. Means, ranges, standard deviations(SD), and coefficients of variation(CV) for catechins contents of processed teas used with the HPLC(n=137)

Variable	EGC (%)	C (%)	EC (%)	EGCg (%)	ECg (%)	Total catechins(%)
Mean	1.50	0.34	1.29	6.31	1.89	11.34
Range	0.0~3.58	0.0~0.99	0.01~3.06	0.01~10.48	0.01~3.25	0.04~17.78
SD	0.95	0.23	0.74	2.86	0.86	5.16
CV(%)	63.3	67.6	57.4	45.3	45.6	45.5

EGC; (-)-epigallocatechin, C; (+)-catechin, EC; (-)-epicatechin, EGCg; (-)-epigallocatechin gallate, ECg; (-)-epicatechin gallate.

서 평균치는 1.29%, 변이계수는 57.4%이었으며, ECg 함량은 범위가 0.01~3.25%로써 평균치는 1.89%, 변이계수는 45.6%로 분석되었다. 한편, 총 카테킨의 함량은 범위가 0.04~17.78%로써 평균치는 11.3%, 변이계수는 45.5%로 나타났다.

카테킨 화합물 중 평균함량의 큰 순위는 EGCg(6.31%) > ECg(1.89%) > EGC (1.50%) > EC(1.29%) > C(0.34%) 이었다. 또한 각 성분함량의 변이계수가 45.3~67.6%로 시료 간 카테킨류 함량의 차이가 커서 NIRS 검량식을 유도하는데 적합한 시료의 다양성을 보였다. 이는 공시된 차 시료가 녹차에서 부분발효차, 발효차, 후발효차 등 다양한 제품을 이용하였기 때문으로 생각된다. 총 카테킨 함량 중 EGCg가 55.7%, ECg 16.7%, EGC 13.2%, EC 11.4%를 각각 차지하여 EGCg가 녹차 및 가공제품에 대한 카테킨류 함량 추정의 지표 성분으로 이용될 수가 있다고 판단된다.

NIRS에 의한 차 제품의 카테킨 함량에 대한 검량식 유도

차 제품의 카테킨류 함량 분석을 위한 검량식을 유도한 결과를 Table 4에서 보면, 파장 변수가 증가함에 따라서 표준오차는 감소하고, 결정계수 및 검증시 상관도는 증가하였다. 최종 작성된 검량식의 결과를 보면, EGCg의 결정계수는 0.978로 매우 높고, 검량식 검증 표준오차는 0.450, 검증시 상관도는 0.975로 매우 높았다. 또한 EGC의 결정계수는 0.919로 매우 높고, 검량식 검증 표준오차는 0.296, 검증시 상관도는 0.896로 매우 높았다. EC의 결정계수는 0.896로 높고, 검량식 검증 표준오차는 0.252, 검증시 상관도는 0.879로 높았다. 총 카테킨의 결정계수는 0.983로

Table 4. Statistics of calibration equations for prediction of authentication for catechins contents in processed teas by applying NIRS in the reflectance mode

Variable	n	Mean	SEC	SECV	SD/SECV	R ²	1-VR
EGC(%)	105	1.48	0.222	0.296	3.03	0.919	0.896
C(%)	79	0.41	0.076	0.079	0.65	0.299	0.276
EC(%)	107	1.21	0.223	0.252	2.89	0.896	0.879
EGCg(%)	96	6.08	0.314	0.450	6.62	0.978	0.975
ECg(%)	97	1.77	0.211	0.232	3.48	0.905	0.930
Total catechins(%)	104	11.10	0.737	0.923	5.77	0.983	0.970

n; sample number, SEC; standard error of calibration, SECV; standard error of cross validation. R²; coefficient of determination of calibration. 1-VR; percentage of variation in the reference method values explained by NIRS.

매우 높고, 검량식 검증 표준오차는 0.923, 검증시 상관도는 0.970로 매우 높았다. 반면에 C의 결정계수와 검증시 상관도는 0.299와 0.276으로 매우 낮은 편이었다.

분석한 카테킨류의 품질 요인인 SD/SECV 비율(2.89~6.62), 결정계수 및 검증시 상관도를 종합할 때에, EGC, EC, EGCg, ECg 및 총 카테킨에 대하여 유도된 검량식을 카테킨류 분석에 매우 정밀한 분석 방법으로 이용될 수가 있다(Schulz et al., 1999). 반면에, (+)-catechin의 결정계수 및 검증시 상관도가 0.299 및 0.276으로 매우 낮은 편으로 이들 성분의 측정은 정밀도가 낮다고 생각된다.

또한 HPLC 분석법에 의해 얻은 카테킨류 함량과 NIRS의 검량세트에서 추정 값 간의 상관도를 Fig. 3~4에서 보면, 주요 카테킨류(EGC, EC, EGCg, ECg) 및 총 카테킨의 상관도는 매우 높고 변이의 89.6~98.3%가 설명되었다. 이들 각각 성분에 대한 기울기가 1.00에 거의 근사치이었고, 이들 성분의 SEP이 낮아서 over-fitting이 적다는 것을 알 수 있었다.

차제품의 카테킨류 함량 분석법을 유도한 결과(Table 4), 결정계수는 EGC 0.919, EC 0.896, EGCg 0.978, ECg 0.905, 총 카테킨 0.983으로 검량식의 정확도가 매우 높아서 카테킨류 함량의 분석을 용이하고 정밀하게 수행될 수가 있다. 특히 Fig 3에서 보는바와 같이 EGCg 함량은 카테킨류 함량의 55.7%를 차지하고 분석 정밀도가 높아서 카테킨류의 지시물로 이용할 수 있으며, EGC(13.2%), EC(11.4%), EGCg(55.7%)은 총 카테킨의 97%를 차지하여 녹차의 주요한 기능성을 가진 카테킨류의 함량을 유도된 검량식을 이용하여 정확하게 분석할 수가 있다고 판단된다.

Schulz et al.(1999)은 95개의 차나무 생엽을 채취하여

전자렌즈(microwave-oven; 100w, 40~60s)를 이용하여 효소를 불활성화시켜 건조(건물중 94%), 분말화하여 카테

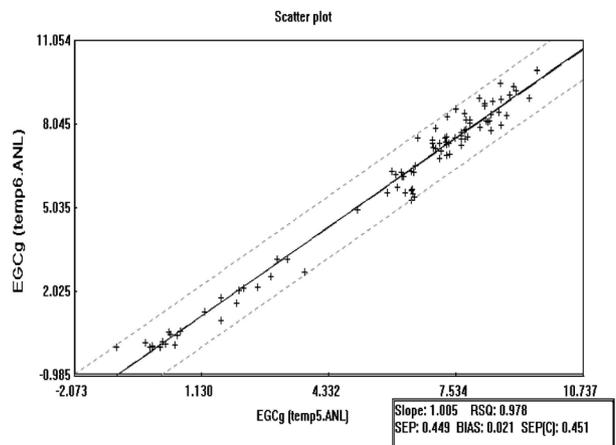


Fig. 3. Relationship between predicted EGCg values acquired by NIRS prediction and lab. values in processed teas.

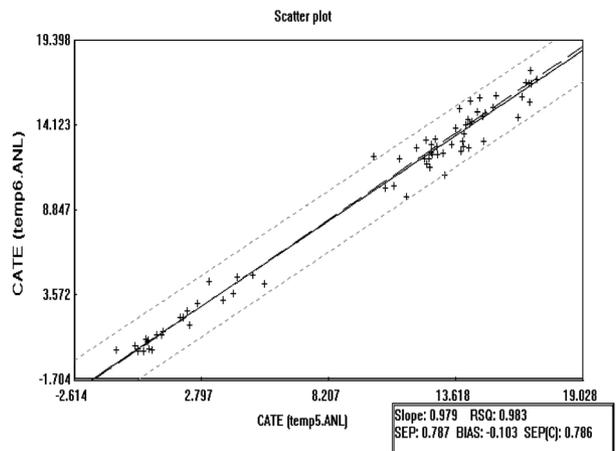


Fig. 4. Relationship between predicted total catechins acquired by NIRS prediction and lab. values in processed teas.

킨을 분석하였다. EGCG, ECG, EC(0.93~0.97) 및 EGC(0.85)에 대해 유도된 검량식의 결정계수가 매우 높고, SD/SECV비율도 2.58~6.27로 매우 유용한 결과를 얻었는데, 본 연구에서도 EGCg(0.978), EGC(0.919) EC(0.896), ECg(0.905) 및 총 카테킨(0.983)의 결정계수는 매우 높아, 유도된 검량식으로 카테킨류의 분석에 매우 유용하게 이용될 수 있다고 판단된다.

적 요

녹차, 부분발효차, 발효차 및 후발효차 등 다양한 차 제품 분말을 NIRSystem를 이용하여 전 대역(400~2500 nm)에서 스펙트럼을 얻어 중회귀분석에 의해 색상 관련 특성 및 카테킨류 성분에 대한 검량식을 유도하였다. Hunter color scale에서 발효정도의 변이를 a/b로 98.7% 설명될 수 있어 a/b값으로 차제품의 발효정도를 추정할 수 있다. MPLS를 이용하여 작성된 검량식의 결과 L값의 검량식 작성시 결정계수는 0.997, a값의 결정계수는 1.00, b값의 결정계수는 0.996, a/b값의 결정계수는 0.999로 매우 높았다. MPLS를 이용하여 작성된 검량식의 결과 EGC, EC, EGCg, ECg 및 총 카테킨의 결정계수는 각각 0.919, 0.896, 0.978, 0.905 및 0.983으로 매우 높았다. 차 제품 분말의 색상관련 특성들(L, a, b, a/b) 및 카테킨류 (EGCg, EGC, EC, ECg 및 총 카테킨) 의 검량식 정확도가 매우 높아서 NIRS의 가시광선 대역(400~700 nm) 및 근적외선 대역(780~2500 nm)에서 동시에 두 특성의 성분을 1~2분 내로 측정이 가능하다.

사 사

이 논문은 2009년도 순천대학교 학술연구비 공모과제에 의해 이루어진 것입니다.

인용문헌

Choi, J., J. U. Chun, J. H. Park, G. H. Shin, K. C. Lim, and K. C. Cho. 2001. A simple analysis method for chemical

components of tea leaves using near-infrared spectroscopy. J. Kor. Tea Soc. 7(2) : 77-89.
Goto, T. 1992. Studies on NIR analyses of the chemical components in fresh tea leaf and crude tea and the evaluation of tea quality, Tea Annual Research Report 76: 51-61.
Goto, T., Y. Yoshida, M. Kiso, and H. Nagashima. 1996. Simultaneous analysis of individual catechins in green tea, J. Chromatogr. A 749: 295-299.
Han, S. K., K. S. Kim, Y. S. Song, Y. H. Moon, B. C. Jeong and J. K. Bang. 2005. Difference of biochemical contents in conserve Korean tea and introduced tea cultivars. J. Kor. Tea Soc. 11(3): 81-91.
Hollmann, P. C. H., L. B. M. Tjiburg, and C. S. Yang. 1997. Bioavail-ability of flavonoids from tea, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 37: 719-738.
Ikegaya, K. 1990. Determination of chemical constituents in processed green tea by near infrared analysis, JARQ 24: 49-53.
Larger, P. J., A. D. Jones, and C. Dacombe. 1998. Separation of tea polyphenols using micellar electrokinetic chromatography with diode array detection, J. Chromatogr. A 799: 309-320.
Minolta. 1994. Precise color communication. Minolta Co. Ltd. Japan. pp. 49.
Moon, J. H. and K. H. Park. 1995. Functional components and physiological activity of tea. J. Kor. Tea Soc. 1(1): 175-191.
Oh, S. Y. 1988. Rapid quality measurement of green tea by near infrared reflectance spectroscopy. Graduate School of Chung-Ang Univ., Ph D. Thesis, pp. 71.
Schulz, H., U. H. Engelhardt, A. Wegent, H.-H. Drews, and S. Lapczynski. 1999. Application of near-infrared reflectance spectroscopy to the simultaneous prediction of alkaloids and phenolic substance in green tea leaves, J. Agric. Food Chem. 47: 5064-5067.
Thomas, E. V. 1994. A primer on multivariate calibration, Analytical Chem. 66(15): 789A-804 A.

(접수일 2010.2.2; 수락일 2010.8.13)