



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월01일
(11) 등록번호 10-1414410
(24) 등록일자 2014년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A23F 3/16 (2006.01) A23L 2/38 (2006.01)
A23L 1/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7010674
(22) 출원일자(국제) 2006년12월28일
심사청구일자 2011년11월21일
(85) 번역문제출일자 2009년05월25일
(65) 공개번호 10-2010-0014245
(43) 공개일자 2010년02월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/326243
(87) 국제공개번호 WO 2008/081542
국제공개일자 2008년07월10일
(56) 선행기술조사문헌
JP2003033157 A*
JP2006129738 A*
JP2006083352 A
JP평성11225672 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
카오카부시키가이샤
일본국도쿄도주오구니혼바시가야바쵸1쵸메14반10
고
(72) 발명자
사토 히토시
일본 이바라키켄 가미스시 히가시후카시바 20 카
오카부시키가이샤 켄큐쇼 나이
우에오카 히데아키
일본 이바라키켄 가미스시 히가시후카시바 20 카
오카부시키가이샤 켄큐쇼 나이
시바타 게이지
일본 이바라키켄 가미스시 히가시후카시바 20 카
오카부시키가이샤 켄큐쇼 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 하혜경

(54) 발명의 명칭 차 추출물

(57) 요약

본 발명은 쓴맛, 신맛 및 잡맛이 저감되고, 각종 음료 등에 대한 배합성이 좋고, 이것을 배합한 음료 등을 살균 처리했을 때의 비중합체 카테킨류의 안정성이 높은 차 추출물에 관한 것이다.

- (1) 고형분 중의 비중합체 카테킨류 (a) 가 45 ~ 90 중량% 이며,
- (2) 비중합체 카테킨류 중의 갈레이트체율이 0.001 ~ 47 중량% 이며,
- (3) 갈산량/비중합체 카테킨 (중량비) 이 0.3 이하인 정제 차 추출물.

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 고형분 중의 비중합체 카테킨류 (a) 가 45 ~ 90 중량% 이며,
- (2) 비중합체 카테킨류 중의 갈레이트체율이 0.001 ~ 35 중량% 이며,
- (3) 비중합체 카테킨류에 대한 갈산량의 중량비가 0.3 이하인 정제 차 추출물.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
- 차 추출물 중의 비중합체 카테킨류에 대한 유리 아미노산의 중량비가 0.08 이하인 정제 차 추출물.

청구항 3

- 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
- 차 추출물 중의 비중합체 카테킨류에 대한 자당과 포도당의 합의 중량비가 0.15 이하인 정제 차 추출물.

청구항 4

- 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
- 차 추출물 중의 비중합체 카테킨류에 대한 카페인의 중량비가 0.2 이하인 정제 차 추출물.

청구항 5

- 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
- 차 추출물이 녹차 추출물인 정제 차 추출물.

청구항 6

- 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 정제 차 추출물을 배합한 식품.

청구항 7

- 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 정제 차 추출물을 배합한 음료.

청구항 8

- 제 3 항에 있어서,
- 차 추출물 중의 비중합체 카테킨류에 대한 카페인의 중량비가 0.2 이하인 정제 차 추출물.

청구항 9

- 제 3 항에 있어서,
- 차 추출물이 녹차 추출물인 정제 차 추출물.

청구항 10

- 제 4 항에 있어서,
- 차 추출물이 녹차 추출물인 정제 차 추출물.

청구항 11

- 제 8 항에 있어서,
- 차 추출물이 녹차 추출물인 정제 차 추출물.

청구항 12

제 3 항에 기재된 정제 차 추출물을 배합한 식품.

청구항 13

제 4 항에 기재된 정제 차 추출물을 배합한 식품.

청구항 14

제 8 항에 기재된 정제 차 추출물을 배합한 식품.

청구항 15

제 3 항에 기재된 정제 차 추출물을 배합한 음료.

청구항 16

제 4 항에 기재된 정제 차 추출물을 배합한 음료.

청구항 17

제 8 항에 기재된 정제 차 추출물을 배합한 음료.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 쓴맛, 신맛 및 잡맛이 저감되고, 각종 음료 등에 대한 배합성이 좋고, 이것을 배합한 음료 등을 살균 처리했을 때의 비중합체 카테킨류의 안정성이 높은 차 추출물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 카테킨류의 효과로는 콜레스테롤 상승 억제 작용이나 아밀라아제 활성 저해 작용 등이 보고되어 있다 (예를 들어, 특허 문헌 1, 2 참조). 카테킨류의 이와 같은 생리 효과를 발현시키기 위해서는 성인 1 일당 4 ~ 5 잔의 차를 마시는 것이 필요하기 때문에, 보다 간편하게 대량의 카테킨류를 섭취하기 위해서, 음료에 카테킨류를 고농도 배합하는 기술이 요망되고 있다.

[0003] 차 추출물의 제조 방법으로서 갈레이트체율이 높은 차 추출물과 그 제조 방법이 알려져 있다 (특허 문헌 3 참조). 또, 음료의 쓴맛·떫은맛 등의 정미(呈味)를 개선하고, 침전물, 크립 다운의 발생을 억제하는 방법으로서 차 음료에 갈레이트체율이 높은 차 추출물을 배합하는 것이 알려져 있다 (특허 문헌 4 참조). 또, 녹차 추출물의 풍미를 개선하기 위해서 갈레이트체율을 탄나아제 처리에 의해 제어하는 방법이 알려져 있지만 (특허 문헌 5), 얻어지는 차 추출물의 풍미에 관해서는 더욱 개선이 요망되고 있었다.

[0004] 또, 카테킨류를 고농도로 함유하는 음료 등을 살균 가열 처리하면 카테킨류가 감소하는 경향이 있다. 커피 음료 중에서 pH 를 조정함으로써 카테킨류의 감소를 억제하는 수단이 알려져 있지 (특허 문헌 6) 만, 엄밀한 pH 조정이 필요하여, 보다 각종 음료에 전개가 요망되고 있었다.

[0005] 특허 문헌 1 : 일본 공개특허공보 소60-156614호

[0006] 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 평3-133928호

[0007] 특허 문헌 3 : 일본 공개특허공보 2006-36645호

[0008] 특허 문헌 4 : 일본 공개특허공보 2006-271401호

[0009] 특허 문헌 5 : 일본 공개특허공보 2004-321105호

[0010] 특허 문헌 6 : 일본 공개특허공보 2005-160395호

발명의 상세한 설명

- [0011] 발명의 개시
- [0012] 본 발명은,
- [0013] (1) 고형분 중의 비중합체 카테킨류 (a) 가 45 ~ 90 중량% 이며,
- [0014] (2) 비중합체 카테킨류 중의 갈레이트체율이 0.001 ~ 47 중량% 이며,
- [0015] (3) 갈산량/비중합체 카테킨류 (중량비) 가 0.3 이하인 정제 차 추출물을 제공하는 것이다.
- [0016] 발명의 실시형태
- [0017] 본 발명의 목적은 쓴맛, 신맛 및 잡맛이 저감되고, 각종 음료 등에 대한 배합성이 좋고, 이것을 배합한 음료 등을 살균 가열 처리했을 때의 비중합체 카테킨류의 안정성이 높은 정제 차 추출물을 제공하는 것에 있다.
- [0018] 본 발명자들은 고농도의 카테킨류를 함유하는 차 추출물의 풍미 향상에 관해서 검토한 결과, 정제 차 추출물 중의 비중합체 카테킨류, 비중합체 카테킨류 중의 갈레이트체율, 및 갈산량과 비중합체 카테킨류를 특정 비율로 함으로써, 떫은맛, 신맛 및 잡맛의 저감에 성공하고, 또한 당해 정제 차 추출물을 배합한 음료 중의 살균 후의 카테킨 함유량의 감소가 적은 정제 차 추출물이 얻어지는 것을 알아냈다.
- [0019] 본 발명에 의하면 카테킨을 고농도로 함유하고, 쓴맛, 신맛 및 잡맛이 저감 되고, 각종 음료 등에 대한 배합성이 좋고, 이것을 배합한 음료를 살균 처리했을 때의 카테킨 함유량의 감소가 적은 정제 차 추출물을 제공할 수 있다.
- [0020] 본 발명에서 (a) 비중합체 카테킨류란, 카테킨, 갈로카테킨, 카테킨갈레이트, 갈로카테킨갈레이트, 에피카테킨, 에피갈로카테킨, 에피카테킨갈레이트 및 에피갈로카테킨갈레이트의 카테킨류를 합친 총칭으로서, 비중합체 카테킨류의 농도는 상기의 합계 8 종의 합계량에 기초하여 정의된다.
- [0021] 본 발명의 정제 차 추출물 중에는, 비중합체 카테킨류 (a) 를 45 ~ 90 중량%, 바람직하게는 50 ~ 88 중량%, 더욱 바람직하게는 55 ~ 85 중량%, 특히 바람직하게는 60 ~ 83 중량% 함유한다. 비중합체 카테킨류 함유량이 이 범위 내이면, 다량의 비중합체 카테킨류를 용이하게 섭취하기 쉽다. 또, 비중합체 카테킨류 함유량이 45 중량% 미만인 경우, 잡맛이 많아지고, 90 중량% 를 초과하면 음료의 쓴맛이 증가한다.
- [0022] 본 발명의 정제 차 추출물 중의 비중합체 카테킨류에는 에피갈로카테킨갈레이트, 갈로카테킨갈레이트, 에피카테킨갈레이트 및 카테킨갈레이트로 이루어지는 갈레이트체와 에피갈로카테킨, 갈로카테킨, 에피카테킨 및 카테킨으로 이루어지는 비갈레이트체가 있다. 에스테르형 비중합체 카테킨류인 갈레이트체는 쓴맛이 강하기 때문에, 본 발명의 정제 차 추출물에 있어서의 비중합체 카테킨류 (a) 중의 비중합체 카테킨갈레이트체류의 비율 (갈레이트체율) 은 0.001 ~ 47 중량%, 바람직하게는 0.01 ~ 45 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 43 중량%, 특히 바람직하게는 1 ~ 40 중량%, 더욱 특히 바람직하게는 5 ~ 35 중량% 인 것이 쓴맛 억제, 생산성의 관점에서 바람직하다.
- [0023] 또, 본 발명의 정제 차 추출물 중의 갈산량은 쓴맛, 신맛 등의 정미면에서 갈산/비중합체 카테킨류의 비율로서 0.3 이하, 바람직하게는 0.1 이하, 더욱 바람직하게는 0.07 이하이며, 또, 0 이상, 바람직하게는 0.0001 이상, 더욱 바람직하게는 0.001 이상인 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명의 정제 차 추출물 중의 유리 아미노산 농도는 비중합체 카테킨류에 대해, 유리 아미노산/비중합체 카테킨류 중량비가 0.1 이하, 바람직하게는 0.08 이하, 더욱 바람직하게는 0.07 이하이며, 또, 0 이상, 바람직하게는 0.00001 이상, 더욱 바람직하게는 0.0001 이상인 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명의 정제 차 추출물 중의 자당 및 포도당의 농도는 비중합체 카테킨류 에 대해, (자당+포도당)/비중합체 카테킨류 중량비가 0.16 이하, 바람직하게는 0.15 이하, 더욱 바람직하게는 0.14 이하이며, 또, 0 이상, 바람직하게는 0.0001 이상, 더욱 바람직하게는 0.001 이상인 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 정제 차 추출물 중의 카페인 농도는 비중합체 카테킨류에 대해, 카페인/비중합체 카테킨류 (중량비) 가 0.2 이하, 더욱 바람직하게는 0.15 이하, 특히 바람직하게는 0.1 이하, 더욱 특히 바람직하게는 0.05 이하이며, 또, 0 이상, 보다 바람직하게는 0.0001 이상, 더욱이는 0.001 이상인 것이 정미 개선면에서 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 정제 차 추출물에 사용하는 차 추출물로는, 차잎으로부터 얻어진 추출액을 들 수 있다. 그 밖의 카페인 함유 식물 유래, 예를 들어 커피 등의 카페인 함유 추출물과 차 추출액의 혼합물 등도 사용할 수 있다. 사용하는 차잎으로는, 보다 구체적으로는, *Camellia* 속, 예를 들어 *C.sinensis*, *C.assamica* 및 야부키타종

(蘖北種) 또는 그들의 잡종 등으로부터 얻어지는 차잎으로 제조된 차잎을 들 수 있다. 제조된 차잎에는, 전차 (煎茶), 번차 (番茶), 옥로 (玉露), 첩차 (貼茶), 부초차(釜炒茶) 등의 녹차류, 우롱차로 대표되는 반발효차, 홍차로 대표되는 발효차가 있다. 또, 초임계 상태의 이산화탄소 접촉 처리를 행한 차잎을 사용해도 된다. 본 발명의 정제 차 추출물에 사용하는 차 추출물로는, 특히 바람직한 것은 녹차 추출물이다.

[0028] 차 추출물을 추출하는 방법에 대해서는, 교반 추출, 드립 추출 등의 방법을 사용할 수 있다. 또 추출시의 물에 미리 아스코르브산나트륨 등의 유기산 또는 유기산염류를 첨가해도 된다. 또 자비 (煮沸) 탈기나 질소 가스 등의 불활성 가스를 통기하여 용존 산소를 제거하면서, 이른바 비산화적 분위기 하에서 추출하는 방법도 병용해도 된다. 이와 같이 하여 얻어진 추출액은, 그대로도, 건조, 농축해도 본 발명에 사용할 수 있다. 차 추출물의 형태로는, 액체, 슬러리, 반고체, 고체 상태를 들 수 있다.

[0029] 정제에 사용하는 차 추출물에는 차잎으로부터 추출한 추출액을 사용하는 대신에, 차 추출물의 농축물을 물 또는 유기 용매에 용해 또는 희석하여 사용해도, 차잎으로부터의 추출액과 차 추출물의 농축물을 병용해도 된다.

[0030] 여기서, 차 추출물의 농축물이란, 차잎으로부터 열수 또는 유기 용매 수용액에 의해 추출된 추출물을 농축한 것으로, 예를 들어, 일본 공개특허공보 소59-219384호, 일본 공개특허공보 평4-20589호, 일본 공개특허공보 평5-260907호, 일본 공개특허공보 평5-306279호 등에 기재되어 있는 방법에 의해 조제한 것을 말한다. 구체적으로는, 차 추출물로서 시판되는 도쿄 후드 테크노 (주) 제조 「폴리페논」, 이토엔 (주) 제조 「테아프란」, 타이요 화학 (주) 제조 「산페논」 등의 미정제 카테킨 제제를 고체의 추출물로서 사용할 수도 있다.

[0031] 본 발명 정제 차 추출물 중의 갈레이트올의 조정에 대해서는, 천연의 것을 그 상태로, 또는 가수 분해 처리하여, 갈레이트올을 저감시킬 수 있다. 가수 분해 처리로는, 구체적으로는, 알칼리에 의한 가수 분해, 효소 처리에 의한 가수 분해 등을 들 수 있다. 비중합체 카테킨류의 안정성 관점에서 효소 처리에 의한 가수 분해가 바람직하다.

[0032] 차 추출물의 효소에 의한 가수 분해 처리 수단으로는, 탄나아제 활성을 갖는 효소에 의한 가수 분해 처리가 바람직하다. 여기서 탄나아제 활성을 갖는 것이란, 탄닌을 분해하는 활성을 갖는 것으로서, 본 활성을 갖는 것을 사용할 수 있다. 그 기원은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 아스페르길루스속, 페니실리움속, 리조프스속, 무코르속 등에 속하는 탄나아제 생산균을 통상적인 방법에 따라 배양하여 얻어지는 탄나아제를 들 수 있고, 미정제이어도 정제품이어도 사용할 수 있다. 구체적으로는, 탄나아제 활성을 갖는 효소로서 시판품으로는, 탄나아제 「키코망」 (키코망 (주) 제조), 탄나아제 「산쿄」 (산쿄 라이프텍 (주) 제조), 스미텡 TAN (신닛폰 화학 (주) 제조) 등을 사용해도 된다. 당해 탄나아제 활성을 갖는 효소로서의 처리에 의해, 비중합체 카테킨류 중의 갈레이트체의 에스테르 결합이 가수 분해되어 비중합체 카테킨갈레이트체올이 저하된다.

[0033] 차 추출물을 탄나아제 활성을 갖는 효소로 처리를 할 때의 비중합체 카테킨 농도는 바람직하게는 0.1 ~ 22 중량%, 더욱 바람직하게는 0.25 ~ 18 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 ~ 16.5 중량% 이다. 0.1 중량% 미만에서는 이후의 농축 공정에 대한 부하가 커져, 생산성면에서 바람직하지 않다. 또, 22 중량% 를 초과하면, 가수 분해 처리에 장시간을 필요로 하여, 생산성 및 차 추출물의 품질면에서 바람직하지 않다. 탄나아제 활성을 갖는 효소에 의한 처리의 구체적수법으로는, 비중합체 카테킨갈레이트체의 저감 효과, 및 최적의 비중합체 카테킨갈레이트체올로 효소 반응을 정지시키는 점에서 차 추출물 중의 비중합체 카테킨류에 대해 탄나아제 활성을 갖는 분말 또는 용액상의 효소를 바람직하게는 1 ~ 300 Unit/g-비중합체 카테킨, 더욱 바람직하게는 3 ~ 200Unit/g-비중합체 카테킨, 특히 바람직하게는 5 ~ 150Unit/g-비중합체 카테킨이 되도록 첨가한다. 여기서 1Unit 은 30℃ 의 수중에 있어서 타닌산에 함유되는 에스테르 결합을 1 마이크로몰가수 분해하는 효소량을 나타낸다. 또, 효소 처리시의 유지 온도는 5 ~ 60℃ 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 ~ 50℃, 특히 바람직하게는 10 ~ 45℃ 로 유지하여 처리한다.

[0034] 탄나아제 활성을 갖는 효소에 의한 차 추출물의 처리에 있어서는, 비중합체카테킨갈레이트체올의 저감은 쓰고 뚫은맛 저감면에서 5 중량% 이상인 것이 바람직하다. 5 중량% 미만이면, 비중합체 카테킨갈레이트체의 감소가 적고, 쓰고 뚫은맛 저감 효과를 기대할 수 없다. 이 탄나아제 활성을 갖는 효소 처리에 의한 갈레이트체올의 제어는 처리시의 차 추출액의 pH 에 의해 반응의 종점을 결정하는 것이 바람직하다. 반응의 종점의 pH 는 3.0 ~ 6.0, 특히는 3.3 ~ 5.3 이 바람직하다.

[0035] 효소에 의한 가수 분해 반응을 종료시키기 위해, 효소 활성을 실패시켜 반응을 정지한다. 효소 실패의 온도는 60 ~ 100℃ 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 75 ~ 95℃ 이다. 60℃ 미만에서는 효소를 단시간에 충분히 실패하는 것이 곤란하기 때문에 반응이 진행하고, 목적으로 하는 비중합체 카테킨갈레이트체올의 범위 내

에서 효소 반응을 정지할 수 없다. 또, 실활 온도에 도달하고 나서의 유지 시간은 10 ~ 1800 초, 더욱 바람직하게는 30 ~ 1200 초, 특히 바람직하게는 30 ~ 600 초가 효소 실활 및 풍미면에서 바람직하다. 효소 반응의 실활방법은 배치식 가열 혹은 플레이트형 열교환기, 홀딩 튜브 등을 사용한 연속 유지 식 가열 등으로 행하는 방법을 들 수 있다.

[0036] 효소 처리 후 혹은 효소 처리 전에 차 추출액 중에 잔류하는 미분을 제거하기 위해, 추출액을 원심 분리하는 것이 바람직하다. 원심 분리기의 형식은 미분을 제거하는 데에 충분한 원심력을 갖는 것이 바람직하고, 공업적으로는 대량 처리에 적절한 연속식 원심 분리가 사용된다.

[0037] 이어서, 효소로 처리된 차 추출물은 예를 들어 감압 농축, 역침투막 처리 등으로 농축하는 것이 바람직하다. 또, 필요에 의해, 예를 들어 분무 건조, 동결건조로 건조시킬 수 있다. 여기서의 효소 처리 차 추출물의 형태로는 액체, 슬러리, 반고체, 고체 상태를 들 수 있다. 에탄올 등의 유기 용매 중에서의 분산성의 관점으로부터, 슬러리, 반고체, 고체 상태가 바람직하다. 또, 본 발명의 정제 차 추출물에는, 효소로 처리된 차 추출물과 미처리의 차 추출물을 혼합하고, 혼합 후의 비중합체 카테킨갈레이트체율이 0.001 ~ 47 중량%의 범위이어도 된다.

[0038] 가수 분해 처리에 의한 갈산 등의 가수 분해의 부생성물이 생성된다. 이들 부생성물의 제거 방법으로는, 비중합체 카테킨류와 부생성물의 용해도차를 이용한 유기 용매에 의한 선택 용해법, 또, 비중합체 카테킨류와 부생성물의 극성의 차이를 이용하여, 흡착 담체에 선택적으로 흡착시켜, 갈산 등의 부생성물, 유리 아미노산, 자당 및 포도당을 저감시키는 방법을 들 수 있다.

[0039] 본 발명에 있어서의 정제 차 추출물은 갈레이트체를 저감한 차 추출물로부터 이하의 방법에 의해 갈산, 유리 아미노산, 자당 및 포도당을 제거함으로써 얻을 수 있다.

[0040] 비중합체 카테킨류와 갈산 등의 부생성물, 유리 아미노산, 자당 및 포도당과의 용해도차를 이용한 유기 용매에 의한 선택 용해법으로는, 가수 분해 처리품을 건조 후에 고액 추출하는 방법과 가수 분해 처리품 용액을 액액 추출하는 방법을 들 수 있다.

[0041] 추출에 사용하는 용매로는, 에스테르계 용매, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 알코올계 용매, 할로젠계 용매를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 아세트산에틸, 디에틸에테르, 메틸에틸케톤, 부탄올, 클로로포름, 디클로로메탄 등을 들 수 있다.

[0042] 특히, 식품에 대한 사용의 관점에서, 아세트산에틸, 디클로로메탄이 바람직하다.

[0043] 흡착 담체에 선택적으로 흡착시켜, 갈산 등의 부생성물, 유리 아미노산, 자당 및 포도당을 저감시키는 방법으로는, 흡착 담체에 갈산 등의 부생성물, 유리 아미노산, 자당 및 포도당을 흡착시켜 제거하는 방법과, 비중합체 카테킨류를 흡착시켜 갈산 등의 부생성물, 유리 아미노산, 자당 및 포도당을 흡착시키지 않는 방법을 들 수 있다.

[0044] 흡착 담체에 갈산 등의 부생성물, 유리 아미노산, 자당 및 포도당을 흡착시켜 제거하는 방법으로는, 이온 교환수지에 흡착시켜 제거하는 방법을 들 수 있다. 또, 비중합체 카테킨류와의 분자 사이즈의 차이를 이용한 분리 방법으로는, 활성탄에 흡착시키는 방법을 들 수 있다.

[0045] 비중합체 카테킨류와 갈산 등의 부생성물, 유리 아미노산, 자당 및 포도당의 극성의 차이를 이용하여, 흡착 담체에 선택적으로 흡착시켜, 갈산 등의 부생성물, 유리 아미노산, 자당 및 포도당을 저감시키는 방법으로는, 비중합체류 카테킨류를 합성 흡착제에 흡착시키는 방법을 들 수 있다.

[0046] 이 방법은 가수 분해 후의 차 추출물을 합성 흡착제에 흡착시킴으로써 행할 수 있다.

[0047] 합성 흡착제는 일반적으로 불용성의 삼차원 가교 구조 폴리머로 이온 교환기와 같은 관능기를 실질적으로 갖지 않는 것이다. 바람직하게는, 이온 교환기가 1meq/g 미만인 것을 사용할 수 있다. 본 발명에 사용하는 합성 흡착제로는, 그 모체가 스티렌계, 예를 들어 암바라이트 XAD4, XAD16HP, XAD1180, XAD2000, (공급원 : 미국 롬&하스사) ; 다이아 이온 HP20, HP21 (미즈비시 화학 (주) 제조) ; 세파비즈 SP850, SP825, SP700, SP70 (미즈비시 화학 (주) 제조) ; VPOC1062 (Bayer 제조), 브롬 원자를 핵치환하여 흡착력을 강하게 한 수식 스티렌계, 예를 들어 세파비즈 SP205, SP206, SP207 (미즈비시 화학 (주) 제조), 메타크릴계, 예를 들어 다이아 이온 HP1MG, HP2MG (미즈비시 화학 (주) 제조), 페놀계, 예를 들어 암바라이트 XAD761 (롬&하스 (주) 제조), 아크릴계, 예를 들어 암바라이트 XAD7HP (롬&하스 (주) 제조), 폴리비닐계, 예를 들어 TOYOPEARL, HW-40C (토소

(주) 제조), 텍스트란계, 예를 들어 SEPHADEX, LH-20 (파마시아사 제조) 등을 사용할 수 있다.

- [0048] 합성 흡착제로는, 그 모체가 스티렌계, 메타크릴계, 아크릴계, 폴리비닐계가 바람직하고, 특히 스티렌계가 카테킨과 갈산의 분리성면에서 바람직하다.
- [0049] 가수 분해 처리 후의 차 추출물을 합성 흡착제에 흡착시키는 수단으로는, 가수 분해 처리 후의 차 추출물에 합성 흡착제를 첨가, 교반하고 흡착 후, 여과 조작에 의해 합성 흡착제를 회수하는 배치 방법 또는 합성 흡착제를 충전한 칼럼을 사용하여 연속 처리에 의해 흡착 처리하는 칼럼 방법이 채용되지만, 생산성면에서 칼럼에 의한 연속 처리 방법이 바람직하다.
- [0050] 합성 흡착제가 충전된 칼럼은 미리 SV (공간 속도) = $0.5 \sim 10 [h^{-1}]$, 합성 흡착제에 대한 통액 배수로서 $2 \sim 10 [v/v]$ 의 통액 조건으로 95vol% 에탄올 수용액에 의한 세정을 행하고, 합성 흡착제의 원료 모노머나 원료 모노머 중의 불순물 등을 제거하는 것이 바람직하다. 그리고, 그 후 $SV = 0.5 \sim 10 [h^{-1}]$, 합성 흡착제에 대한 통액 배수로서 $1 \sim 60 [v/v]$ 의 통액 조건에 의해 수세를 행하고, 에탄올을 제거하여 합성 흡착제의 함액을 수계로 치환하는 방법에 의해 비중합체 카테킨류의 흡착능이 향상된다.
- [0051] 칼럼에 차 추출물을 통액할 때의 조건으로는, 합성 흡착제에 흡착시키는 경우, 차 추출물 중의 비중합체 카테킨류의 농도는 바람직하게는 $0.1 \sim 22$ 중량%, 보다 바람직하게는 $0.1 \sim 15$ 중량%, 더욱 바람직하게는 $0.5 \sim 10$ 중량%, 특히 바람직하게는 $0.5 \sim 3$ 중량% 가 합성 흡착제에 대한 흡착 효율면에서 바람직하다.
- [0052] 차 추출물을 합성 흡착제를 충전한 칼럼에 통액하는 조건으로는, SV (공간 속도) = $0.5 \sim 10 [h^{-1}]$ 의 통액 속도로 합성 흡착제에 대한 통액 배수로서 $0.5 \sim 20 [v/v]$ 로 통액하는 것이 바람직하다. $10 [h^{-1}]$ 이상의 통액 속도로는 비중합체 카테킨류의 흡착이 불충분하거나 $20 [v/v]$ 이상의 통액량이면, 비중합체 카테킨류의 흡착이 안정되지 않는 경우가 있다.
- [0053] 차 추출액을 흡착 후, 합성 흡착제는 물 또는 유기 용매 수용액으로 세정하는 것이 바람직하다. 합성 흡착제의 세정에 사용하는 수용액으로는 카테킨의 회수율면에서 pH 7 이하의 물이 바람직하고, 유기 용매와의 혼합계에서도 사용할 수 있다. 유기 용매로는, 아세톤, 메탄올, 에탄올 등을 들 수 있고, 식품에 대한 사용의 관점에서 에탄올이 바람직하다. 함유하는 유기 용매의 농도는 $0 \sim 20$ 중량%, 바람직하게는 $0 \sim 10$ 중량%, 보다 바람직하게는 $0 \sim 5$ 중량% 가 카테킨의 회수율면에서 바람직하다.
- [0054] 이 세정 공정에 있어서는 SV (공간 속도) = $0.5 \sim 10 [h^{-1}]$ 의 통액 속도로 합성 흡착제에 대한 통액 배수로서 $1 \sim 10 [v/v]$ 로 합성 흡착제에 부착한 협잡물을 제거하는 것이 바람직하다. 또한 $SV = 0.5 \sim 5 [h^{-1}]$ 의 통액 속도로 통액 배수로서 $1 \sim 5 [v/v]$ 로 세정하는 것이 협잡물의 제거 효과 및 비중합체 카테킨류의 회수율면에서 바람직하다.
- [0055] 비중합 카테킨류를 용출시킬 때의 유기 용매 수용액을 용출액으로서 사용하는 경우에는, 유기 용매로는, 수용성 유기 용매가 바람직하고, 아세톤, 메탄올, 에탄올 등을 들 수 있고, 식품에 대한 사용 관점에서 에탄올이 바람직하다. 이러한 유기 용매는 비중합체 카테킨류의 수율이 큰, 및 불순물량이 적어지는 등의 점에서 유기 용매 수용액으로서 사용하는 것이 바람직하고, 유기 용매 농도로는 $1 \sim 95$ 중량% 수용액, 더욱이는 $10 \sim 90$ 중량% 수용액, 특히는 $20 \sim 80$ 중량% 수용액으로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0056] SV (공간 속도) = $0.5 \sim 5 [h^{-1}]$ 의 통액 속도로, 합성 흡착제에 대한 체액배수로서 $1 \sim 15 [v/v]$ 로 비중합체 카테킨류를 용출하는 것이 바람직하다. 또한 $SV = 1 \sim 3 [h^{-1}]$ 의 통액 속도로, 통액 배수로서 $2 \sim 10 [v/v]$ 로 용출하는 것이 생산성 및 비중합체 카테킨류의 회수율면에서 바람직하다.
- [0057] 비중합체 카테킨류의 용출에 사용하는 용출액으로서 유기 용매 수용액을 사용하는 경우에는, 공정의 간략화 및 정제 비용면에서 바람직하다.
- [0058] 비중합 카테킨류를 용출시킬 때에 염기성 수용액을 사용하는 경우, 비중합체 카테킨류의 용출에 사용하는 염기성 수용액으로는 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 등의 알칼리 수용액, 바람직하게는, 나트륨, 칼륨계의 알칼리성 수용액, 예를 들어 수산화나트륨 수용액, 탄산나트륨 수용액 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 알칼리성 수용액의 pH 는 $7 \sim 14$ 의 범위가 바람직하고, 비중합체 카테킨류 회수율면에서 $9 \sim 13.8$, 특히 $10 \sim 13.5$ 가 바람직하다. pH $7 \sim 14$ 의 나트륨계 수용액으로는 4% 이하의 수산화나트륨 수용액, 1N-탄산나트

를 수용액 등을 들 수 있다. 염기성 수용액과 유기 용매는 혼합하여 사용해도 된다. 유기 용매의 농도로는, 카페인과 카테킨의 분리성면에서 0 ~ 90 중량%의 범위가 바람직하고, 0 ~ 50 중량%가 보다 바람직하고, 0 ~ 20 중량%가 더욱 바람직하다.

[0059] 용출 공정에 있어서는, 용출에 사용하는 염기성 수용액으로서 서로 pH가 상이한 2종 이상의 염기성 수용액을 사용하고, 이들 염기성 수용액을 pH가 낮은 순서로 합성 흡착제에 접촉시킬 수 있다. 각각의 pH구분으로 상이한 비중합체 카테킨류나 다른 성분을 탈착할 수 있다.

[0060] SV(공간 속도) = 2 ~ 10 [h⁻¹]의 통액 속도로, 합성 흡착제에 대한 통액 배수로서 1 ~ 30 [v/v]로, 비중합체 카테킨류를 용출하는 것이 바람직하다. 또한 SV = 3 ~ 7 [h⁻¹]의 통액 속도로, 통액 배수로서 3 ~ 15 [v/v]로 용출하는 것이 생산성 및 비중합체 카테킨류의 회수율면에서 바람직하다.

[0061] 비중합체 카테킨류의 용출에 사용하는 용출액으로서 염기성 수용액을 사용하는 경우에는 정제차 추출물의 색조, 활성탄 처리에서의 회수율면에서 바람직하다.

[0062] 염기성 수용액으로 용출한 경우에는, 비중합체 카테킨류의 용출액은 염기성이며, 비중합 카테킨류의 안정성 관점에서 용출액의 pH를 7 이하로, 보다 바람직하게는 pH를 1 ~ 6, 더욱 바람직하게는 1 ~ 5, 특히 바람직하게는 2 ~ 4로 조정한다. 구체적으로는, 산에 의한 중화, 전기 투석 또는 이온 교환 수지에 의한 알칼리 금속 이온의 제거를 이용할 수 있다. 이온 교환 수지로는 특히 H형의 카티온 교환 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 프로세스의 간편성으로부터 이온 교환 수지에 의한 pH조정이 바람직하다. 카티온 교환 수지로는, 구체적으로는 암바라이트 200CT, IR120B, IR124, IR118, 다이아 이온 SK1B, SK1BH, SK102, PK208, PK212 등을 사용할 수 있다.

[0063] 본 발명에서 사용되는 합성 흡착제는 본 발명 실시 후에 재사용할 수 있다. 재생 처리로는, 구체적으로는 에탄올과 같은 유기 용매를 통액하여 합성 흡착제상에 흡착된 카페인 등의 불용분을 탈착시킨다. 또는 수산화나트륨과 같은 알칼리 수용액을 통액 세정하고, 합성 흡착제상에 잔존하는 수용성 성분을 모두 탈착시키는 등의 방법을 들 수 있다. 또한 수증기에 의한 세정을 조합해도 된다.

[0064] 또한 비중합체 카테킨류의 용출액은 필요에 따라 농축하여 후의 공정에 첨부할 수 있다.

[0065] 얻어진 비중합체 카테킨류의 용출액이 현탁되는 경우에는, 제탁(除濁)하는 것이 바람직하다. 제탁의 구체적인 조작으로는 여과 및/또는 원심 분리 처리에 의해 고형분과 수용성 부분을 고액 분리하는 것을 들 수 있다.

[0066] 본 발명의 정제차 추출물의 제조에 있어서는, 합성 흡착제를 사용하는 방법 이외에 이하의 방법에 있어서도, 갈산 등의 부생성물, 유리 아미노산, 자당 및 포도당을 저감시킬 수 있다. 즉, 갈레이트체율이 저감된 차 추출물을 유기 용매와 물의 중량비가 90/10을 초과하고 97/3 이하인 혼합 용액에 혼합하고, 이어서 생성된 침전을 분리한다. 필요에 따라 침전 분리 후의 혼합 용액에 가수 및/또는 혼합 용액으로부터 탈유기 용매하여 혼합 용액 중의 유기 용매와 물의 중량비가 40/60 ~ 70/30의 범위로 하고, 이어서 석출된 현탁 성분을 분리한다. 다음으로, 활성탄 및 산성 백토 또는 활성 백토와 접촉 처리할 수 있다. 차 추출물 중의 유기 용매와 물은 감압 증류 등의 방법을 사용하여 증류 제거할 수 있다. 또, 처리 후의 녹차 추출물은 액상이어도 고체상이어도 어느 것이어도 되지만, 고체 상태를 조제하는 경우에는 동결 건조나 스프레이드라이 등의 방법에 의해 분말화해도 된다.

[0067] 차 추출물의 정제에 사용하는 유기 용매로는, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 아세트산에틸 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 메탄올, 에탄올, 아세톤의 친수성 유기 용매가 바람직하고, 특히 식품에 대한 사용을 고려하면 에탄올이 바람직하다.

[0068] 물로는, 이온 교환수, 수도수, 천연수 등을 들 수 있다. 이 유기 용매와 물은 혼합하거나 또는 각각 별도로 녹차 추출물과 혼합해도 되지만, 혼합 용액으로 하고 나서부터 차 추출물과 혼합하는 것이 바람직하다.

[0069] 본 발명의 정제차 추출물의 제조에 있어서는, 차 추출물을 유기 용매와 물의 혼합 용액에 분산시킬 때의 유기 용매와 물의 중량비는 비중합체 카테킨류의 추출 효율 및 풍미면에서 90/10을 초과하고 97/3 이하, 바람직하게는 92/8 ~ 97/3, 더욱 바람직하게는 92/8 ~ 95/5의 범위로 조정하는 것이 바람직하다. 이어서, 생성된 침전물은 여과 등의 공지된 방법으로 제거한다.

[0070] 본 발명의 정제차 추출물의 제조에 있어서는, 유기 용매와 물의 혼합 용액 100 중량부에 대해, 건조 중량 환산

의 차 추출물을 10 ~ 40 중량부, 특히 10 ~ 30 중량부 첨가하여 처리하는 것이 차 추출물을 효율적으로 처리할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0071] 본 발명의 정제 차 추출물의 제조에 있어서는, 유기 용매와 물의 혼합 용액에 차 추출물을 혼합하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 차 추출물을 최종적으로 처리할 때의 유기 용매와 물의 중량비가 90/10 을 초과하고 97/3 이하로 되어 있으면 된다. 예를 들어, 차 추출물을 물에 용해한 후에 유기 용매를 첨가해 감으로서 유기 용매와 물의 중량비를 90/10 을 초과하고 97/3 이하인 범위로 해도 되고, 차 추출물을 유기 용매에 현탁시킨 후, 서서히 물을 첨가하여 동일한 비율로 해도 된다. 추출 효율면에서, 물에 용해 후에 유기 용매를 첨가해 가는 방법이 바람직하다. 물과 유기 용매의 혼합 용액 또는 각각의 첨가 시간은 10 ~ 60 분 정도의 시간에서 천천히 적하하는 것이 바람직하다. 또, 카테킨류의 추출 효율을 높이기 위해서 교반 상태에서 적하하는 것이 바람직하다. 적하 종료 후에는 10 ~ 600 분 정도의 교반 시간을 형성하면 더욱 카테킨류의 추출 효율이 높아져 바람직하다. 이들 처리는 10 ~ 60℃ 에서 행할 수 있고, 특히 10 ~ 50℃, 더욱 특히 10 ~ 40℃ 에서 행하는 것이 바람직하다. 녹차 추출물은 1 회에서 전체량 첨가해도 되지만, 2 회 이상, 예를 들어 2 ~ 4 회로 분할하여 첨가해도 된다. 이어서, 생성된 침전물은 여과 등의 방법으로 제거한다.

[0072] 또한, 침전물이 제거된 혼합 용액 중의 유기 용매와 물의 중량비가 40/60 ~ 70/30, 바람직하게는 45/55 ~ 60/40 이 되도록 혼합 용액에 가수 및/또는 혼합 용액으로부터 탈유기 용매하는 것이 바람직하다. 혼합 용액으로부터 유기 용매의 함유량을 줄이려면, 감압 증류 등의 방법으로 유기 용매를 증류 제거함으로써 행해진다. 또, 침전 제거 처리 후의 혼합 용액에 가수하는 경우에는, 이온 교환수, 수도수, 천연수 등의 물을 첨가함으로써 행해진다.

[0073] 가수 및/또는 탈유기 용매를 한 후, 현탁 성분을 석출시키는 정지 (靜置) 시간은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 2 분 ~ 50 시간, 더욱 바람직하게는 2 분 ~ 24 시간, 특히 바람직하게는 5 분 ~ 6 시간인 것이 바람직하다. 또, 현탁 성분의 석출 온도는 -15 ~ 78℃, 더욱이는 5 ~ 40℃, 특히는 5 ~ 25℃ 인 것이 바람직하다. 현탁 성분을 석출시킨 후, 혼합 용액으로부터 현탁 성분을 분리할 때의 온도는 -15 ~ 78℃, 더욱이는 5 ~ 40, 특히는 5 ~ 25℃ 가 바람직하다. 이 온도의 범위 외이면 분리성이 열등하고, 또 용액의 성상에 변화가 보이는 경우가 있다. 현탁 성분을 분리할 때의 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 원심 분리법, 여과법 등을 들 수 있다.

[0074] 본 발명의 정제 차 추출물의 제조에 있어서는, 필요에 따라 카페인을 제거하기 위해, 차 추출물을 유기 용매와 물의 혼합 용액에 혼합할 때에 활성탄, 산성 백토 및 활성 백토의 1 종 또는 2 종 이상과 접촉시키는 것이 바람직하다.

[0075] 사용하는 활성탄으로는 일반적으로 공업 레벨로 사용되고 있는 것이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, ZN-50 (키타고에 탄소 공업 (주) 제조), 구라레콜 GLC, 구라레콜 PK-D, 구라레콜 PW-D (구라레 케미칼 (주) 제조), 시로와사 AW50, 시로와사 A, 시로와사 M, 시로와사 C (타케다 약품 공업 (주) 제조) 등의 시판품을 사용할 수 있다. 활성탄의 세공 용적은 0.01 ~ 0.8ml/g, 특히 0.1 ~ 0.7ml/g이 바람직하다. 또, 비표면적은 800 ~ 2000m²/g, 특히 900 ~ 1600m²/g 의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 이들 물성값은 질소 흡착법에 기초하는 값이다.

[0076] 활성탄은 유기 용매와 물의 혼합 용액 100 중량부에 대해 바람직하게는 0.5 ~ 15 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 10 중량부, 특히 바람직하게는 1.0 ~ 8 중량부 첨가하는 것이 바람직하다. 활성탄의 첨가량이 너무 적으면, 카페인 제거 효율이 나빠지고, 또 너무 많으면 여과 공정에 있어서의 케이크 저항이 커져 바람직하지 않다.

[0077] 사용하는 산성 백토 또는 활성 백토는 모두 일반적인 화학 성분으로서 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO 등을 함유하는 것이지만, SiO₂/Al₂O₃ 비가 3 ~ 12, 특히 4 ~ 9 인 것이 바람직하다. 또 Fe₂O₃ 을 2 ~ 5 중량%, CaO 를 0 ~ 1.5 중량%, MgO 를 1 ~ 7 중량% 함유하는 조성인 것이 바람직하다. 활성 백토는 천연으로 산출하는 산성 백토 (몬모릴로나이트계 점토) 를 황산 등의 광산으로 처리한 것으로서, 큰 비표면적과 흡착능을 갖는 다공질 구조를 가진 화합물이다. 산성 백토를 더욱 산처리함으로써 비표면적이 변화하고, 탈색능의 개량 및 물성이 변화하는 것으로 알려져 있다.

[0078] 산성 백토 또는 활성 백토의 비표면적은 산처리의 정도 등에 따라 상이하지만, 50 ~ 350m²/g 인 것이 바람직하고, pH (5 중량% 서스펜션) 는 2.5 ~ 8, 특히는 3.6 ~ 7 인 것이 바람직하다. 예를 들어, 산성 백토로는 미즈카에이스 #600 (미즈사와 화학사 제조) 등의 시판품을 사용할 수 있다.

- [0079] 산성 백토 또는 활성 백토는 유기 용매와 물의 혼합 용액 100 중량부에 대해 0.5 ~ 30 중량부, 더욱이는 1.5 ~ 20 중량부, 특히는 2.5 ~ 15 중량부 첨가하는 것이 바람직하다. 산성 백토 또는 활성 백토의 첨가량이 너무 적으면, 카페인 제거 효율이 나빠지고, 또 너무 많으면 여과 공정에 있어서의 케이크 저항이 커져 바람직하지 않다.
- [0080] 또, 활성탄과 산성 백토 또는 활성 백토를 병용하는 경우의 비율은 중량비로 활성탄 1 에 대해 1 ~ 10 이 되고, 특히 활성탄 : 산성 백토 또는 활성 백토 = 1 : 1 ~ 1 : 6 인 것이 바람직하다.
- [0081] 본 발명에 있어서, 필요에 따라 카페인을 선택적으로 제거하기 위해, 차 추출물을 유기 용매와 물의 혼합 용액에 혼합할 때에 활성탄 및/또는 산성 백토 혹은 활성 백토와 접촉시키는 것이 바람직하지만, 그 경우의 차 추출물, 유기 용매와 물의 혼합 용액 그리고 활성탄 및/또는, 산성 백토 혹은 활성 백토의 접촉 순서는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 (1) 유기 용매와 물의 혼합 용액에 차 추출물을 첨가하고, 활성탄 접촉, 이어서 산성 백토 또는 활성 백토 접촉하는 방법, (2) 유기 용매와 물의 혼합 용액에 차 추출물을 첨가하고, 산성 백토 또는 활성 백토 접촉, 이어서 활성탄 접촉하는 방법, (3) 유기 용매와 물의 혼합 용액에 활성탄을 첨가하고, 이것에 차 추출물을 첨가하고, 이어서 산성 백토 또는 활성 백토를 첨가하는 방법 등을 들 수 있지만, (4) 유기 용매와 물의 혼합 용액에 산성 백토 또는 활성 백토를 첨가하고, 이것에 차 추출물을 첨가하고, 이어서 활성탄을 첨가하는 방법이 바람직하다.
- [0082] 이들 각 성분 첨가와 다음의 성분 첨가 사이에는 여과하는 것이 바람직하다. 또 녹차 추출물을 2 회 이상으로 분할하여 첨가한 경우, 그 사이에 여과를 행해도 된다.
- [0083] 또한, 차 추출물을 산성 백토 또는 활성 백토와 유기 용매와 물의 혼합 용액의 분산액과 접촉 혼합하는 경우, 접촉할 때의 pH 를 3 ~ 6 의 범위로 조정하여 행하는 것이 비중합체 카테킨류를 효율적으로 추출하고, 정제 녹차 추출물을 얻기 위해서 바람직하다. 접촉시, 시트르산, 락트산, 타르타르산, 숙신산, 말산 등의 유기산을 유기산과 비중합체 카테킨류의 중량 비율 (유기산/비중합체 카테킨류) 이 0.02 ~ 0.20 의 범위에서 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0084] 또, 차 추출물을 산성 백토 또는 활성 백토와 유기 용매와 물의 혼합 용액의 분산액과 접촉 혼합하는 경우, 접촉할 때의 용액의 온도는 처음에는 10 ~ 30℃ 로 하고, 그 후 20 ~ 60℃ 로 승온시키면, 차 추출물의 용해가 촉진된다는 점 및 분산액에 대한 카테킨 추출 효율이 촉진된다는 점에서 바람직하다.
- [0085] 본 발명의 정제 차 추출물을 제조하는 데에 있어서, 산성 백토 또는 활성 백토와, 유기 용매와 물의 혼합 용액 처리를 사용하는 바람직한 제조 방법은 이하의 수순이다. 갈레이트체율이 저감된 차 추출물을 유기 용매와 물의 중량비가 90/10 을 초과하고 97/3 이하인 혼합 용액에 혼합하고, 이어서 생성된 침전을 제거 한 후에, 추가로 필요에 따라 혼합 용액 중의 유기 용매와 물의 중량비가 40/60 ~ 70/30, 바람직하게는 45/55 ~ 60/40 이 되도록, 혼합 용액에 가수 및/또는 혼합 용액으로부터 탈유기 용매, 이어서 석출된 현탁 성분을 분리한다.
- [0086] 구체적으로는, 활성탄 및/또는 산성 백토 또는 활성 백토와 접촉 혼합하는 경우에는, 먼저 차 추출물을 유기 용매와 물의 중량비가 90/10 을 초과하고 97/3 이하인 혼합 용액에 혼합시키고, 활성탄 및/또는 산성 백토 혹은 활성 백토와 접촉 처리하고, 이어서 생성되어 있는 침전과 함께 활성탄 및/또는 산성 백토 또는 활성 백토를 제거하고, 여과 부분에 가수 및/또는 탈유기 용매를 행하고, 석출된 현탁 성분을 분리하는 것이 바람직하다. 또, 활성탄과의 접촉은 다음 공정의 가수 및/또는 탈유기 용매를 행하기 전에 행해도 되고, 가수 및/또는 탈유기 용매를 행하고, 석출된 현탁 성분을 분리한 후에 활성탄과 접촉시켜도 된다.
- [0087] 차 추출물 용액과 활성탄 및 산성 백토 또는 활성 백토, 활성탄을 접촉하는 경우의 처리는 배치식, 칼럼에 의한 연속 처리 등의 어느 방법으로 행해도 된다. 일반적으로는, 분말상의 활성탄 등을 첨가, 교반하고, 카페인을 선택적으로 흡착 후, 여과 조작에 의해 카페인을 제거한 여과액을 얻는 방법 또는 과립상의 활성탄등을 충전한 칼럼을 사용하여 연속 처리에 의해 카페인을 선택적으로 흡착시키는 방법 등을 들 수 있다. 또, 차 추출물과 활성탄의 접촉 방법은 활성탄 칼럼에 의한 연속 처리 등의 방법으로 행하는 것이 바람직하다.
- [0088] 이렇게 하여 얻어진 본 발명의 정제 차 추출물은 쓴맛, 신맛 및 잡맛이 저감 되어 있고, 특히 당해 차 추출물을 배합한 음료 및 식품에 있어서의 쓴맛, 신맛 및 잡맛이 저감되어 있다. 또한, 당해 차 추출물을 배합한 음료 및 식품을 살균 처리했을 때에 카테킨 함유량이 저하되지 않는다는 특징을 갖는다. 따라서, 본발명의 정제 차 추출물을 배합한 음료 및 식품은 그 음료 및 식품이 갖는 풍미가 손상되지 않고, 또한 카테킨 함유량이 많은 것이 된다.

- [0089] 본 발명 정제 차 추출물을 배합할 수 있는 식품으로는, 그 형태는 특별히 제한되지 않고, 음료 ; 쌀밥류 ; 빵, 케이크 등의 소맥분 식품 ; 소스, 된장, 간장 등의 조미료 ; 낫토 등의 대두 식품 ; 크림, 드레싱, 마요네즈 및 마가린 등의 유화 식품 ; 수산 가공 식품 ; 식육 가공품 ; 절임류 ; 면류 ; 분말 스프를 포함한 스프류, 젤리, 치즈, 요구르트 등의 유제품 ; 스낵 과자, 추잉껌, 캔디, 초콜릿 등의 과자류 ; 정제, 과립제 등의 건강 식품 등을 들 수 있다.
- [0090] 본 발명 정제 차 추출물을 배합할 수 있는 음료로는 불발효차인 녹차, 반발효차 및 발효차에서 선택된 차계 음료 ; 및 비차계 음료를 들 수 있다. 반발효차로는 예를 들어 우롱차를 들 수 있고, 발효차로는 예를 들어 홍차를 들 수 있다. 또 비차계 음료로는 예를 들어 소프트 드링크인 탄산 음료, 과일 주스류, 야채 주스류, 두 유 음료, 우유, 커피 음료, 물, 니어 워터, 스포츠 음료, 인헨스드 워터, 드링크제 등의 비탄산 음료, 영양 음료, 알코올 음료 등을 들 수 있다.
- [0091] 이들 음료 및 식품 중의 비중합체 카테킨류 농도는 생리 효과면에서 1 식분당 250 ~ 1000mg, 보다는 400 ~ 850mg, 특히는 500 ~ 750mg 함유하는 농도가 바람직하다.
- [0092] 이들 음료 및 식품은 본 발명의 정제 차 추출물을 첨가하는 것 이외에는 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다.

실시예

- [0093] (비중합체 카테킨류, 카페인 및 갈산의 측정법)
- [0094] 시료 용액을 필터 (0.45 μ m) 로 여과하고, (주) 시마즈 제작소 제조, 고속 액체 크로마토그래프 (형식 SCL-10AVP) 를 사용하고, 옥타데실기 도입 액체 크로마토그래프용 팩칼럼 L-칼럼 TM ODS (4.6mm Φ ×250mm : 재단법인 화학 물질 평가 연구 기구 제조) 를 장착하고, 칼럼 온도 35℃ 에서 그래디언트법으로 행하였다. 비중합체 카테킨류의 표준품은 미즈이 농림 (주) 에서 제조의 것을, 카페인은 알도 리치사 제품, 갈산은 와코 준야쿠 제품을 사용하고, 검량선법으로 정량하였다. 이동상 A 액은 아세트산을 0.1mol/ℓ 함유하는 증류수 용액, B 액은 아세트산을 0.1mol/ℓ 함유하는 아세토니트릴 용액으로 하고, 시료 주입량은 20 μ ℓ, UV 검출기 파장은 280nm 의 조건으로 실시하였다.
- [0095] 유리 아미노산의 측정
- [0096] · 유리 트립토판
- [0097] (분석 기기)
- [0098] 기종 : LC-10AD (시마즈 제작소사 제조)
- [0099] 검출기 : 형광 분광 광도계 RF-10Ax1
- [0100] 칼럼 : Inertsil ODS-2, 내경 4.6mm×길이 250mm
- [0101] · 유리 트립토판을 제거한 유리 아미노산
- [0102] (분석 기기)
- [0103] 기종 : L-8800 형 고속 아미노산 분석계 (히타치 제작소사 제조)
- [0104] 칼럼 : 히타치 커스텀 이온 교환 수지, 내경 4.6mm×길이 60mm
- [0105] 이동상 : L-8500 PF 완충액
- [0106] 반응액 : 닌히드린 시액
- [0107] 자당 및 포도당의 분석 방법
- [0108] (분석 기기)
- [0109] 기종 : LC-10ADvp (시마즈 제작소사 제조)
- [0110] 검출기 : 시차 굴절계 RID-10A (시마즈 제작소사 제조)
- [0111] 칼럼 : wakosil 5NH2 Φ 4.6mm×250mm (와코 준야쿠 공업 주식회사)

- [0112] 용리액 : $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 75/25$ (v/v)
- [0113] 시료 주입량 $10\mu\text{l}$
- [0114] 풍미의 평가방법
- [0115] 차 추출물을 비중합체 카테킨류 농도가 0.15% 가 되도록 물에 희석하고, 5명의 남성 모니터가 쓴맛, 신맛, 짭맛에 대해 이하의 기준으로 평점을 매겨 평가하였다.
- [0116] 쓴맛에 있어서의 평가 :
- [0117] 1 느끼기 어렵다
- [0118] 2 약간 느끼기 어렵다
- [0119] 3 약간 느껴진다
- [0120] 4 느껴진다
- [0121] 신맛에 있어서의 평가 :
- [0122] 1 느끼기 어렵다
- [0123] 2 약간 느끼기 어렵다
- [0124] 3 약간 느껴진다
- [0125] 4 느껴진다
- [0126] 짭맛에 있어서의 평가 :
- [0127] 1 느끼기 어렵다
- [0128] 2 약간 느끼기 어렵다
- [0129] 3 약간 느껴진다
- [0130] 4 느껴진다
- [0131] 실시예 1 정제 녹차 추출물 A
- [0132] (1) 녹차 추출물 (폴리페논 HG, 도쿄 후드 테크노 제조) 500g 을 물 15000g 에 용해하고, 「녹차 추출액」 15500g (pH 5.6) 을 얻었다 (녹차 추출액 중의 비중합체 카테킨류 농도 = 1.05 중량%, 녹차 추출액의 갈레이트체율 = 52.5 중량%).
- [0133] 이 녹차 추출액을 온도 15°C 로 유지하고, 탄나아제 (키코망 (주) 제조 탄나아제 KTFH, 500U/g) 를 녹차 추출액에 대해 500ppm 이 되는 농도로 첨가하고, 15 분간 유지하고, 갈레이트체율 44.2 중량% 가 되었을때, 90°C 로 용액을 가열하고, 2 분간 유지하여 효소를 실효시키고, 반응을 멈추었다 (pH 5.3). 이어서 감압 농축으로 55°C , 2.7kpa 로 Brix 농도 30% 까지 농축 처리하고, 추가로 분무 건조시켜 분말상의 「탄나아제 활성을 갖는 효소로 처리한 녹차 추출물」 400g 을 얻었다. 얻어진 녹차 추출물은 비중합체 카테킨류 함유량 32.1중량%, 비중합체 카테킨갈레이트체율 44.0 중량% 이며, 갈산 함량 1.7 중량% 이었다.
- [0134] (2) 산성 백토 (미즈카에이스 #600, 미즈사와 화학 공업 (주) 제조) 100g 을 상온, 250r/min 교반 조건 하의 92 중량% 에탄올 수용액 800g 중에 분산시키고, 약 10 분간 교반을 행한 후, (1) 에서 얻어진 탄나아제 활성을 갖는 효소로 처리한 녹차 추출물 200g 을 투입하고, 실온인 상태에서 약 3 시간의 교반을 계속하였다 (pH 4.0). 그 후, 생성되어 있는 침전 및 산성 백토를 2 호 여과지로 여과하였다. 얻어진 여과액에 이온 교환수를 417g 첨가하고, 15°C , 100r/min 교반 조건 하에서 약 5 분간 교반을 행하였다. 그 혼합 용액을 소형 냉각 원심 분리기를 사용하고 (히타치 공업 기계 (주) 제조), 조작 온도 15°C 에서 석출된 현탁 성분을 분리하였다 (6000rpm, 5 분). 분리한 용액을 활성탄 (구라레콜 GLC, 구라레케미컬사 제조) 30g 과 접촉시키고, 계속해서 $0.2\mu\text{m}$ 멤브란 필터에 의해 여과를 행하였다. 마지막으로 이온 교환수 200g 을 첨가하고, 40°C , 2.7kpa 로 에탄올을 증류 제거하고, 그 후, 수분량을 조정하여 「정제 녹차 추출물 A」 를 얻었다.
- [0135] 실시예 2 정제 녹차 추출물 B

- [0136] (1) 상기 실시예 1 과 동일하게, 얻은 녹차 추출액을 온도 15℃ 로 유지하고, 탄나아제 (탄나아제 KTFH) 를 녹차 추출액에 대해 500ppm 이 되는 농도로 첨가하고, 40 분간 유지하고, 갈레이트체를 30 중량% 가 되었을 때, 90℃ 로 용액을 가열하고, 2 분간 유지하여 효소를 실효시키고, 반응을 멈추었다 (pH 5.0). 이어서 감압 농축으로 55℃, 2.7kpa 로 Brix 농도 25% 까지 농축 처리하고, 추가로 분무 건조시켜 분말상의 「탄나아제 활성을 갖는 효소로 처리한 녹차 추출물」 400g 을 얻었다. 얻어진 녹차 추출물은 비중합체 카테킨류 함유량 중량 29.8%, 비중합체 카테킨갈레이트체를 32.5 중량%, 갈산량 3.6 중량% 이었다.
- [0137] (2) 실시예 1 과 동일한 정제 처리하고, 「정제 녹차 추출물 B」를 얻었다.
- [0138] 실시예 3 정제 녹차 추출물 C
- [0139] (1) 녹차잎 (케냐산, 대엽종) 3kg 에 88℃ 의 열수 45kg 을 첨가하고, 30 분간 교반 배치 추출한 후, 200 메시 철망으로 예비 여과 후, 추출액 중의 미분을 제거하기 위해 원심 분리 조작을 행하고, 「녹차 추출액」 37.2kg 을 얻었다 (녹차 추출액 중의 비중합체 카테킨류 농도 = 0.91 중량%, 녹차 추출액의 갈레이트체를 = 51.2 중량%, 카페인 0.17 중량%).
- [0140] 이 녹차 추출액을 온도 15℃ 로 유지하고, 탄나아제 (탄나아제 KTFH) 를 녹차 추출액에 대해 450ppm 이 되는 농도로 첨가하고, 40 분간 유지하고, 갈레이트체를 30.5 중량% 가 되었을 때, 90℃ 로 용액을 가열하고, 2 분간 유지하여 효소를 실효시키고, 반응을 멈추었다 (pH 5.1). 이어서 감압 농축에서 70℃, 6.7kpa 에서 Brix 농도 20% 까지 농축 처리하고, 추가로 분무 건조시켜 분말상의 「탄나아제 처리한 녹차 추출물」 0.9kg 을 얻었다. 얻어진 녹차 추출물은 비중합체 카테킨류 함유량 27.8 중량%, 비중합체 카테킨갈레이트체를 30.3 중량%, 갈산 3.6 중량% 이었다. 「탄나아제 처리한 녹차 추출물」 10g 을 탈이온수 300g 에 25℃ 에서 30 분간 교반 용해하였다.
- [0141] (2) 이어서, 스테인리스 칼럼 1 (내경 22mm×높이 96mm, 용적 36,5ml) 에 충전한 합성 흡착제 SP-70 (미츠비시 화학 (주) 제조) 36ml 를 미리 $SV = 1 (h^{-1})$ 로 95 (v/v) 에탄올 720ml 에 의한 세정을 행하고, 이어서 720ml 의 이온 교환수로 세정하였다. 유리 칼럼 2 (내경 16mm×높이 80mm, 용적 16.1ml) 에 충전한 이온 교환수지 SK1BH (미츠비시 화학 (주) 제조) 14.7ml 를 미리 $SV = 1 (h^{-1})$ 로 95 (v/v) 에탄올 300ml 에 의한 세정을 행하고, 이어서 300ml 의 이온 교환수로 세정하였다. 그 후, 얻어진 탄나아제 처리액 (2) 144g 을 $SV = 1 (h^{-1})$ 로 칼럼 1 에 통액하였다. 이어서 $SV = 2 (h^{-1})$ 로 36ml 의 이온 교환수로 세정하였다. 그 후, 0.1 중량% 수산화나트륨 수용액을 $SV = 5 (h^{-1})$ 로 216ml 통액하였다. 용출액은 연속으로 칼럼 2 에 통액하고, 탈이온을 행하여, 비중합체 카테킨류 조성물 552g (pH 2.7) 을 얻었다. 이어서 감압 농축으로 70℃, 6.7kpa 로 농축 처리하고, 정제 녹차 추출물 C 를 얻었다.
- [0142] 실시예 4 정제 녹차 추출물 D
- [0143] (1) 상기 실시예 3 에서 얻어진 녹차 추출액을 온도 15℃ 로 유지하고, 탄나아제 (탄나아제 KTFH) 를 녹차 추출액에 대해 430ppm 이 되는 농도로 첨가하고, 120 분간 유지하고, 갈레이트체를 5.2 중량% 가 되었을 때, 90℃ 로 용액을 가열하고, 2 분간 유지하여 효소를 실효시키고, 반응을 멈추었다 (pH 4.8). 이어서 감압 농축으로 70℃, 6.7kpa 로 Brix 농도 20% 까지 농축 처리하고, 추가로 분무 건조시켜 분말상의 「탄나아제 처리한 녹차 추출물」 0.9kg 을 얻었다. 얻어진 정제 녹차 추출물은 비중합체 카테킨류 함유량 25.7 중량%, 비중합체 카테킨갈레이트체 4.5 중량%, 갈산 7.3 중량% 이었다.
- [0144] (2) 이어서, 실시예 3 동일하게 합성 흡착제를 사용한 정제를 행하고, 정제 녹차 추출물 D 를 얻었다.
- [0145] 비교예 1
- [0146] 실시예 1 - (1) 의 녹차 추출물 (폴리페논 HG, 도쿄 후드 테크노 (주) 제조) 를 사용하였다.
- [0147] 비교예 2 녹차 추출물 E
- [0148] 실시예 4 - (1) 의 탄나아제 처리한 녹차 추출물을 사용하였다.
- [0149] 비교예 3
- [0150] 녹차 추출물 (테아프란 90S ; 이토엔 (주) 제조) 을 사용하였다.
- [0151] 비교예 4 녹차 추출물 F

- [0152] (1) 내경 350mm 의 칼럼식 추출기에 88℃ 의 열수 124kg 을 투입하고, 녹차잎 (케나산, 대엽종) 6.2kg 을 투입하고, 5 분 정치 후에, 하방으로부터 액을 발출하고, 드립 추출을 행하였다. 그 후, 추출액 중의 미분을 제거하기 위해 원심 분리 조작을 행하고, 「녹차 추출액」 93.5kg 을 얻었다 (녹차 추출액 중의 비중함체 카테킨류 농도 = 0.86 중량%, 녹차 추출액의 갈레이트채율 = 55.2 중량%).
- [0153] 이 녹차 추출액을 이어서 감압 농축으로 70℃, 6.7kpa 로 Brix 농도 20% 까지 농축 처리하고, 추가로 분무 건조시켜 분말상의 「녹차 추출물」 2.1kg 을 얻었다. 얻어진 「녹차 추출물」 10g 을 탈이온수 300g 에 25℃ 에서 30 분간 교반 용해하였다.
- [0154] (2) 이어서, 스테인리스 칼럼 1 (내경 22mm×높이 96mm, 용적 36.5ml) 에 충전한 합성 흡착제 SP-70 (미즈비시 화학 (주) 제조) 36ml 를 미리 $SV = 1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ 로 95 (v/v) 에탄올 720ml 에 의한 세정을 행하고, 이어서 720ml 의 이온 교환수로 세정하였다. 유리 칼럼 2 (내경 16mm×높이 80mm, 용적 16.1ml) 에 충전한 이온교환 수지 SK1BH (미즈비시 화학 (주) 제조) 14.7ml 를 미리 $SV = 1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ 로 95 (v/v) 에탄올 300ml 에 의한 세정을 행하고, 이어서 300ml 의 이온 교환수로 세정하였다. 그 후, 얻어진 탄나아제 처리액 (2) 144g 을 $SV = 1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ 로 칼럼 1 에 통액하였다. 이어서 $SV = 2 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ 로 36ml 의 이온 교환수로 세정하였다. 그 후, 0.1 중량% 수산화나트륨 수용액을 $SV = 5 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ 로 216ml 통액하였다. 용출액은 연속으로 칼럼 2 에 통액하고, 탈이온하여, 비중함체 카테킨류 조성물 552g (pH 2.7) 을 얻었다. 이어서 감압 농축으로 70℃, 6.7kpa 로 농축 처리하여, 녹차 추출물 F 를 얻었다.
- [0155] 실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 4 에서 얻어진 녹차 추출물의 분석 결과 및 풍미의 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0156] 실시예 5
- [0157] 브라질산 원두 커피의 추출액 (고형분 농도 2%) 에, 상기 실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 5 의 녹차 추출물을 비중함체 카테킨류 농도가 1% 가 되도록 배합하고, 캔에 충전하고, 그 후 레토르트 살균 (124℃, 20min) 하였다. 살균 처리 후, 탁상 원심기로 12000rpm, 5 분 원심 분리하고, 상청 중의 카테킨 함량을 조사하여, 배합량에 대한 살균 후의 카테킨 잔존율을 구하였다.
- [0158] 실시예 6
- [0159] 오렌지 주스 (농축 환원, 100%, Brix11) 에 상기 실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 5 의 녹차 추출물을 비중함체 카테킨류 농도가 1% 가 되도록 배합하고, 캔에 충전하고, 그 후 레토르트 살균 (124℃, 20 min) 하였다. 살균 처리 후, 탁상 원심기로 12000rpm, 5 분 원심 분리하고, 상청 중의 카테킨 함량을 조사하여, 배합량에 대한 살균 후의 카테킨 잔존율을 구하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. 표 1 의 결과로부터 명백한 바와 같이, 본 발명에 의한 녹차 추출물은 잡맛, 쓴맛, 신맛이 저감되고 또한 각종 음식품 중에서의 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
	녹차 추출물A	녹차 추출물B	녹차 추출물C	녹차 추출물D	도쿄 푸드 테크노 폴리 페논 HG	녹차 추출물E	이토엔 테아프란 90S	녹차 추출물F
비중합체 카데킨류함유량 (a) [%]	15.0	15.0	15.0	15.0	32.5 ^{HG}	25.7	76.0	15.0
고형분중의 비중합체카데킨류함유량 [%]	63.5	60.6	59.0	57.3	32.5	25.7	76.0	62.8
갈레이트체율 [%]	44.8	31.4	27.8	5.1	51.3	4.5	99.4	55.3
갈산함유량 (b) [%]	0.6	1.8	0.3	0.6	0.1	7.3	0.0	0.3
갈산/비중합체카데킨류 [-]	0.040	0.120	0.020	0.040	0.003	0.284	0.000	0.020
(자당+포도당)/비중합체카데킨류 [-]	0.104	0.109	0.003	0.004	0.173	0.283	—	0.003
유리아미노산/비중합체카데킨류 [-]	0.038	0.048	0.0003	0.0003	0.128	0.144	—	0.0002
카페인/비중합체카데킨류 [-]	0.024	0.017	0.004	0.003	0.160	0.233	—	0.003
쓴맛	2	1	1	1	3	1	4	3
신맛	1	2	1	1	1	3	1	1
잡맛	1	1	1	1	4	4	1	1
커피에서의 살균처리후의 잔존율 [%]	79.2	82.0	82.5	85.3	72.0	76.9	72.1	78.4
오렌지주스에서 살균처리후의 잔존율 [%]	65.0	67.0	68.0	68.9	45.9	64.1	60.8	61.5

[0160]