

## 동결건조 커피의 순차용매 분획별 특성과 항산화 효과

이주원 · 신효선\*

유동기업, \*동국대학교 식품공학과

### Physicochemical Properties of Antioxidant Fractions Extracted from Freeze-Dried Coffee by Various Solvents

Ju-Won Rhi and Hyo-Sun Shin\*

Yootong Enterprise Co.

\*Department of Food Science and Technology, Dongguk University

#### Abstract

The relationship between antioxidant activities and physicochemical properties of several fractions obtained from freeze-dried (FD) coffee were investigated. The nine kinds of fraction were consecutively extracted from FD coffee with solvents in increasing order of polarity, and the higher polarity of the solvent the higher extraction yield of the fraction. The antioxidant activities of the fractions were determined by Rancimat and oven test on edible oils. The antioxidant activities of the fractions increased in the order of acetone>ethanol>methanol>50% methanol/water>water fraction, and the antioxidant activities of them were higher on lard than on soybean oil. The antioxidant activity of each fraction was strongly related to the contents of total phenol, total nitrogen content and acidity, whereas color intensity, reducing power, carboxylic acid content showed little contribution to the activity. All fractions had three peaks maxima at 208, 275 and 324 nm on UV-visible spectra, but the only one at 324 nm was lineally proportional to the antioxidant activities of the fractions.

Key words: antioxidant, freeze-dried coffee, UV-visible spectrum

#### 서 론

커피원두(green bean)와 볶은 원두커피(roasted coffee)의 유기용매 추출물에는 산화방지작용이 있는 것으로 확인되었다<sup>(1-4)</sup>. 또한, 커피의 실제 음용부분인 볶은 원두커피의 열수 추출물 및 그 건조물에 대한 항산화성<sup>(5,6)</sup>도 일부 연구되고 있다. 한편, 커피의 항산화 성분은 볶지 않은 원두중의 5-hydroxytryptamide<sup>(1)</sup>, chlorogenic acid<sup>(7)</sup>, tocopherol<sup>(2)</sup>, 그리고 커피원두를 볶을 때 비효소적 갈색화 반응으로 생성된 갈색물질<sup>(3,6,8)</sup>과 휘발성 성분<sup>(6)</sup> 등인 것으로 보고되고 있다. 이 등<sup>(6)</sup>은 볶은 원두커피의 열수 추출물을 동결건조한 즉석커피의 항산화성 연구에서 동결건조 커피의 항산화력은 커피 건조물 내부의 비극성을 띠는 항산화 성분이 기질로 이행하여 발현되는 것으로 보고하였다. 즉, 동결건조 커피의 항산화 성분은 적당한 비극성 용매로 추출이 가능할 것으로 생각된다. 그러나 동결건조 커피

피에서 분획된 항산화 성분의 이화학적 성질에 대한 연구는 아직 보고된바 없다. 따라서 본 연구에서는 커피의 항산화 성분과 그의 산화방지작용의 일부를 규명하기 위하여 동결건조 커피를 극성도 순차용매 추출방법으로 처리하여 얻은 각 분획물의 항산화력을 측정하고 그의 이화학적 성질을 대비하여 항산화 유효분획물의 항산화 특성을 고찰하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

동결건조 커피(이하 커피)와 돈지는 전보<sup>(9)</sup>와 동일한 것을 사용하였다. 대두유(서울 하인즈)는 산화방지제가 첨가되지 않은 것을 사용하였다.

##### 커피의 순차용매 분획물 조제

커피를 n-hexane, benzene, ethyl acetate, ethanol, acetone, methanol, 50% methanol수용액, 물까지 극성도에 따라 순차적으로 추출하여 각 분획물을 조제하였다. 커피의 용매별 추출방법은 진공 증발농축기(Büchi

Corresponding author: Ju-Won Rhi, Yootong Enterprise Co., #546, Dohwa-dong, Mapo-ku, Seoul 121-040, Korea

Co., R-151, 독일)의 15 l 원형플라스크에 커피를 1 kg 넣고 커피가 액면의 1 cm 아래로 잠길만큼 용매를 가한 다음, 진공하에서 용매에 따라 알맞은 온도로 가온하면서 60분간 환류 냉각방식으로 3회 반복하여 추출하였다. 추출물은 별도의 소형 진공 회전농축기에서 농축하고 동결건조(Virtis Co., 25LL, NY, 미국)하였다. 이와 같이 얻은 커피의 용매별 순차분획 건조물을 항산화력 측정시료로 사용하였다. 또한, 추출전 커피의 건물량에 대한 각 분획물의 중량을 측정하여 각 분획물의 수율을 %로 나타내었다.

### 분획물의 항산화력 측정

분획물의 항산화력은 돈지와 대두유를 기질로 하여 Rancimat(Metrohm, #617, 스위스)과 oven test로 측정하였다.

즉, 커피의 각 순차 용매추출 분획물을 50% ethanol 수용액에 녹인 후 돈지에 고형물 기준으로 0.1, 0.4, 0.7, 1.0%(w/w)씩 첨가하여 Rancimat test로 항산화력을 비교하였다<sup>8)</sup>. 또한, Rancimat test의 결과에서 항산화력이 우수한 4종의 분획물을 돈지와 대두유에 각각 0.5%(w/w) 첨가하고 이 시료를 200 ml 비이커에 100 g씩 넣은 다음 차광된 60°C의 oven에서 보관하면서 경시적으로 일정량을 채취하여 과산화물값(POV)을 측정하였다<sup>9)</sup>. 이 때 대조시험구로서 분획물을 첨가하지 않은 실험구의 유도기간도 동일한 방법으로 측정하였다. 자동산화 유도기간은 POV가 100 meq/kg oil이 되는 시점으로 하였으며, 자동산화 유도기간의 항산화 상대효과(relative antioxidant effectiveness; RAE)는 대조 시험구의 유도기간으로 나누어 계산하였다.

### 갈색도

각 순차 용매추출 분획물의 갈색도는 정<sup>(100)</sup>의 순서에 따라 측정하였다. 즉, 250 ml의 마개달린 삼각플라스크에 각 분획물 0.1 g과 50% ethanol 100 ml를 넣고 실온에서 초음파기로 용해한 후, 이를 Whatman No. 2 여지로 여과하였다. 그 여액을 다시 50% ethanol로 10배 희석한 다음 spectrophotometer(Hewlett Packard, 8452A, 독일)로 420 nm에서 흡광도를 측정하였다.

### 환원력

환원력은 50% ethanol 10 ml에 녹인 0.2 g의 순차 용매추출 분획물 용해액 1 ml를 0.2 M 인산 완충용액(pH 6.5) 5 ml에 혼합한 다음 1%  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  수용액 1 ml를 가하여 발색시키고 다시 0.2 M 인산 완충용액(pH 6.5)을 가하여 10 ml로 맞춘 후 5분간 방치

하였다가 440 nm에서 흡광도를 측정하였다<sup>(11)</sup>.

### 총 phenol 함량

각 순차 용매추출 분획물 0.1 g을 50% ethanol 10 ml에 용해하고 이 액을 0.1 ml씩 2%  $Na_2CO_3$  용액 2 ml에 혼합한 후, 2분간 방치하였다가 50% Folin-Ciocalteu 시약 0.1 ml를 가하여 실온에서 30분간 방치하고 750 nm에서 흡광도를 측정하였다<sup>(12)</sup>.

### 적정산도

적정산도는 각 순차 용매추출 분획물 0.3 g을 100 ml 부피 플라스크에 취하여 증류수로 정용한 후 자동 적정기(Metrohm, 스위스)로 측정하였다<sup>(13)</sup>. 적정산도는 0.1 N NaOH 용액으로 중화적정하여 pH가 8.4가 될 때까지 소비된 ml수로 표시하였다.

### 총질소량 및 caffeine 함량

총질소량은 macro-Kjeldahl법으로<sup>(14)</sup>, caffeine 함량은 다음과 같이 HPLC로 분석하였다. 즉, 각 순차 용매추출 분획물 2 g을 정확히 칭량하여 100 ml 부피 플라스크에 넣고 증류수 30 ml를 가한 후 20분 정도 끓이고 냉각한 다음 표시선까지 증류수를 채웠다. 이 검체 용액 20 ml를 다른 100 ml 부피 플라스크에 옮기고 표시선까지 증류수를 채운 후, 0.45  $\mu$ m filter (cellulose acetate, 녹십자의료기, 한국)로 여과하고 이 여액을 HPLC (Hitachi, L-6000, 일본)에 20  $\mu$ l를 주입하여 caffeine 함량을 측정하였다<sup>(15)</sup>.

### 유기산 함량

물 50 ml에 순차 용매추출 분획물 일정량을 넣고 30분간 끓인 후, 100 ml 부피 플라스크에 취하여 물을 표시선까지 채우고 Whatmann No. 2 여지와 0.45  $\mu$ m filter로 여과하였다. 이 여액을 다시 C-18 Sep-Pak filter (Millipore Co., MASS, 미국)로 여과한 다음 HPLC로 유기산을 분석하였다<sup>(16)</sup>.

### UV-visible spectra

각 순차 용매추출 분획물을 50% ethanol에 녹여 50 ppm으로 희석한 후, spectrophotometer로 190~600 nm의 범위에서 흡광도의 변화를 측정하였다.

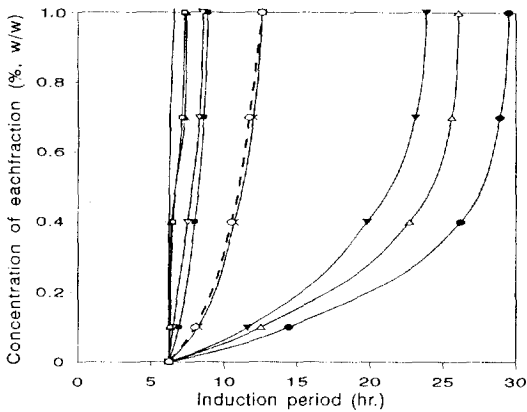
## 결과 및 고찰

### 분획물의 수율

커피를 비극성 용매인 n-hexane으로부터 극성이 큰

**Table 1. Yield of each fraction extracted from freeze-dried coffee by various solvents**

Fraction No.	Fractions	Yield (%)
1	n-Hexane fraction	0.01
2	Benzene fraction	0.03
3	Ethyle acetate fraction	0.42
4	Ethanol fraction	6.86
5	Acetone fraction	3.47
6	Methanol fraction	24.22
7	50% Methanol/water fraction	45.67
8	Water fraction	11.09
9	Residue	8.23



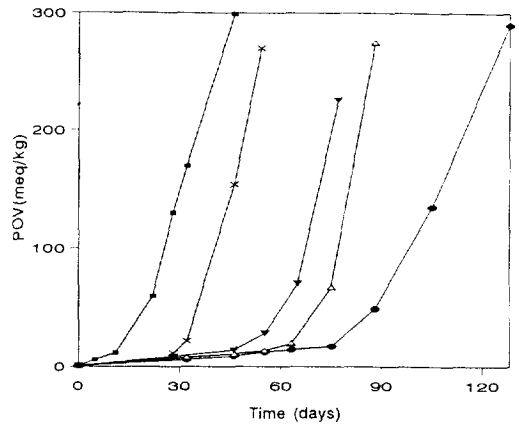
**Fig. 1. Antioxidant effect of each fraction extracted from freeze-dried coffee on lard (from the Rancimat test at 120°C)** ○—○, Freeze-dried coffee; □—□, n-Hexane fraction; ■—■, Control; ▼—▼, Ethyl acetate fraction; △—△, Ethanol fraction; ●—●, Acetone fraction; ×—×, Methanol fraction; ▽—▽, 50% Methanol/water fraction; ▲—▲, Water fraction; +—+, Residue

물까지 순차적으로 용매추출하여 얻은 9개의 분획물의 추출 수율은 Table 1과 같다.

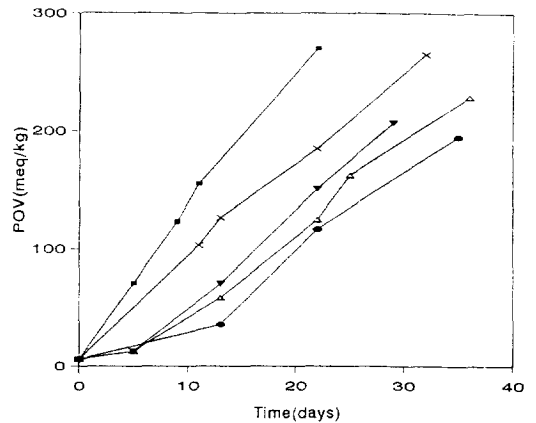
즉, n-hexane, benzene 등의 비극성 용매로 추출된 분획물의 양은 0.01~0.03%로서 극히 적었으며, 극성도가 4.3인 ethyl acetate로 분획한 양도 0.4%에 불과하였다. 그러나 극성도가 높아질 수록 분획되는 양이 증가하여 50% methanol에서는 45.7%가 분획되었다. 마지막 용매인 물에서 분획되지 않고 남은 잔사의 양은 8.2%였다.

**분획물의 항산화력**

각 순차 용매추출 분획물을 0.1, 0.4, 0.7, 1.0%씩 돈지에 각각 첨가한 후 Rrancimat test로 항산화력을 측정 한 결과는 Fig. 1과 같다. 분획물의 항산화력 크기는 acetone 분획물>ethanol 분획물>ethyl acetate 분획물>



**Fig. 2. Antioxidant effect of each fraction (0.5%, w/w) extracted from freeze-dried coffee on lard (from the oven test at 60°C)** ■—■, Control; ▼—▼, Ethyl acetate fraction; △—△, Ethanol fraction; ●—●, Acetone fraction; ×—×, Methanol fraction



**Fig. 3. Antioxidant effect of each fraction (0.5%, w/w) extracted from freeze-dried coffee on soybean oil (from the oven test at 60°C)** ■—■, Control; ▼—▼, Ethyl acetate fraction; △—△, Ethanol fraction; ●—●, Acetone fraction; ×—×, Methanol fraction

methanol 분획물>50% methanol/water 분획물>water 분획물의 순이었다. 각 분획물의 항산화력을 재확인 하기 위하여 항산화력이 강하게 나타난 ethyl acetate, ethanol, acetone, methanol 분획물을 돈지와 대두유에 0.5%(w/w) 첨가한 후 oven test를 실시한 결과는 Fig. 2 및 3과 같다. 즉, 항산화력의 크기는 acetone>ethanol>ethyl acetate>methanol 분획물의 순으로 앞의 결과와 그 경향이 일치하게 나타났으며, 커피의 항산화 성분은 극성도 4.3~5.4인 용매에서 추출이 잘되었다. 또한 상기 분획물 4종의 항산화력은 대두유보다

돈지에서 약 4.8배 강하게 나타나 식물성 유지보다는 동물성 유지에서 항산화 효과가 우수하였다. 이는 일부 식물의 유지용매 추출물이나 tocopherol<sup>(17)</sup>의 항산화력이 식물성 유지보다 동물성 유지에서 강하게 나타나는 것과 같은 결과였다.

**분획물의 갈색도와 항산화성**

각 순차 용매추출 분획물을 50% ethanol에 100 ppm으로 희석하여 갈색도를 측정한 결과는 Fig. 4와 같이 극성이 높은 용매로 추출한 분획물일수록 갈색도가 크게 나타났다.

즉, 갈색의 강도는 water>50% methanol>methanol>acetone>ethanol>ethyl acetate 분획물의 순으로 각 분획물의 갈색도는 항산화력과 일치하지 않았다. 본 실험결과와는 달리 Kirigaya 등<sup>(18)</sup>을 비롯한 많은 연구자들은 갈색도는 항산화력과 비례한다고 보고하였다. 이는 갈색화 반응의 종류 및 조건, 갈변 전구물질의 차이 즉, 당류와 질소화합물에 의한 Maillard형 갈색화 반응물질과 당류가 가열되어 얻어진 caramel화 생성물 간의 항산화성, 극성도 또는 분자량 등의 차이 때문인 것으로 생각된다.

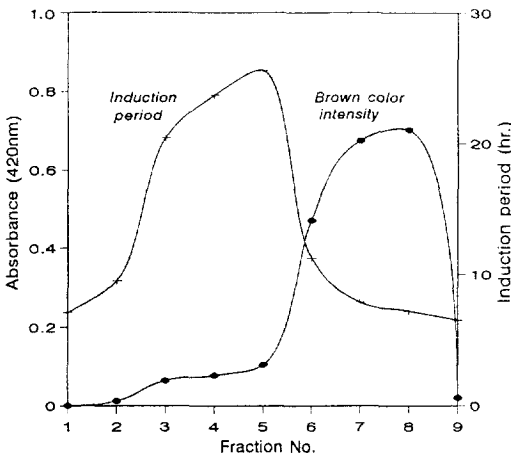
이 등<sup>(19)</sup>은 Maillard형 갈색화반응 생성물을 무수 ethanol과 90% ethanol로 추출하였을 때 전자의 갈색도는 후자에 비해 현저히 낮는데도 불구하고 더 강한 항산화 효과를 보여 반응중 형성된 갈색색소들이 항산화 작용에 크게 관여하지 않았다고 하였다. 또한 Rhee와 Kim<sup>(20)</sup>, Park과 Kim<sup>(21)</sup> 등은 Maillard형 갈색화 반응의 초기에 이미 상당한 항산화력을 가진 reductone류 화합물로 추정되는 거의 무색의 물질이 생성되며, 이후

갈색화 반응이 계속 진행되면 그 추출물의 항산화력이 증가하기는 하나 그 반응액의 색깔에 비례할 정도로 계속 크게 증가하지 않는다고 보고하였다. 한편, 이 등<sup>(22)</sup>은 Maillard형 갈색화반응 생성물에는 caramel형 갈색화 반응 생성물보다 더 강한 항산화력이 있다고 보고하였으며, Mitsuda 등<sup>(23)</sup>은 caramel색소에는 자유 라디칼이 존재하지 않으며 항산화력이 없는 반면 당-아미노산 반응으로 생성된 melanoidin에는 자유 라디칼이 있으며 항산화 효과가 있다고 하였다.

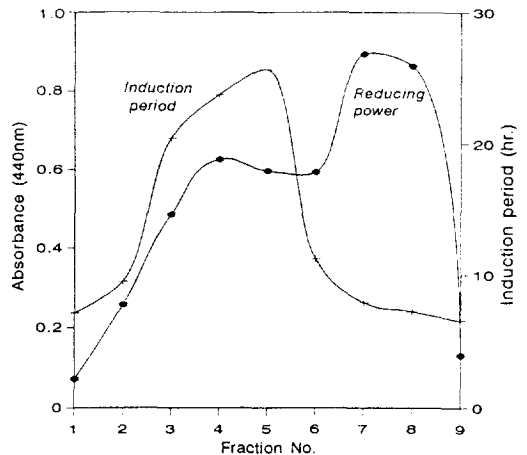
이와 같이, 물 또는 50% methanol 수용액의 극성 용매에서 추출된 갈색도가 강하고 항산화력이 미약한 분획물은 caramel 색소가 주류이며, 비교적 낮은 극성도의 acetone, ethanol에서 추출된 갈색도가 낮고 항산화력이 강한 분획물은 Maillard형 갈색화반응 생성물인 것으로 판단되었다.

**분획물의 환원력과 항산화성**

각 순차 용매추출 분획물의 환원력을 측정된 결과는 Fig. 5와 같다. 대체로 극성도가 큰 용매로 추출된 분획물의 환원력은 강하였으며 갈색도의 변화와 유사한 경향을 보였다. 이 결과는 Hashiba 등<sup>(24)</sup>이 간장과 동일한 아미노산 함량을 가진 모형계에 glucose와 xylose를 섞어 30°C의 혐기적 조건하에서 시간별로 발효시켰을 때 숙성시간에 따라 갈변도와 환원력이 함께 증가하였다고 밝힌 것과 일치하였다. 그러나, 본 실험의 methanol, 50% methanol 및 물추출 분획물의 환원력은 강하였지만 그 항산화력은 매우 약하게 나타나 환원력과 항산화력은 비례하지 않았다. 김 등<sup>(25)</sup>은



**Fig. 4. Relationship between brown color intensity and antioxidant activity of each fraction extracted from freeze-dried coffee Refer to the fraction number of Table 1**

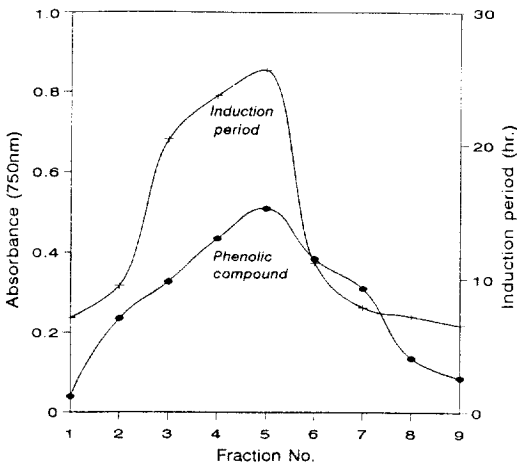


**Fig. 5. Relationship between reducing power and antioxidant activity of each fraction extracted from freeze-dried coffee Refer to the fraction numbers of Table 1**

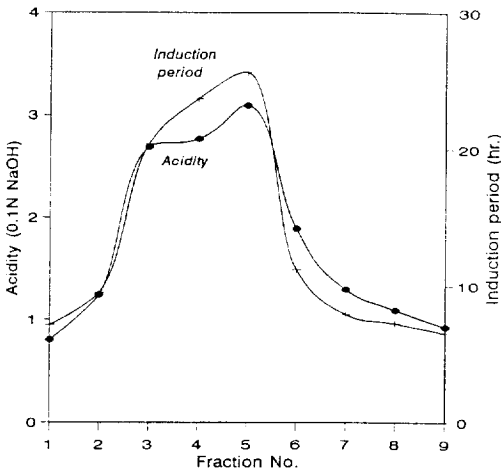
melanoidin을 산화시켰을 때, 환원력이  $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{4}$ 로 감소하였으나 항산화력은 약간만 감소하여 melanoidin의 항산화력에 reductone이 기여함은 분명하나 비례관계는 아니라고 하였고, Yamaguchi와 Fujimaki<sup>(26)</sup>는 melanoidin의 환원력과 갈색도가 항산화력과 반드시 비례하지는 않는다고 하였으며, Ichigawa 등<sup>(27)</sup>도 시판 caramel 색소의 환원력과 항산화력 사이에는 상관관계가 인정되지 않았다고 보고하였다.

**분획물의 총phenol 함량과 항산화성**

각 순차 용매추출 분획물중의 총phenol 함량은 Fig.



**Fig. 6. Relationship between phenolic compound content and antioxidant activity of each fraction extracted from freeze-dried coffee** Refer of the fraction numbers of Table 1



**Fig. 7. Relationship between acidity and antioxidant activity of each fraction extracted from freeze-dried coffee** Refer to the fraction numbers of Table 1

6과 같이 acetone>ethanol>methanol>50% methanol>ethyl acetate추출 분획물의 순이었으며, 대체로 항산화력의 크기와 비슷하여 phenol성 화합물의 함량은 커피의 항산화력과 밀접한 관련이 있었다.

여<sup>(28)</sup>는 커피의 종류별로 phenol함량을 측정한 결과 진공 동결건조 커피의 methanol 가용성 분획물에서 총 phenol 함량이 가장 높았다고 보고하였다. 커피 원두에는 chlorogenic acid와 같은 phenol성 화합물이 약 8~10% 함유되어 있으며 강한 항산화력이 있는 것으로 알려져 있다<sup>(7)</sup>.

**분획물의 산도와 항산화성**

각 순차 용매추출 분획물의 산도는 Fig. 7과 같이 acetone>ethanol>ethyl acetate>methanol추출 분획물의 순으로 낮아졌으며, 이는 각 분획물의 항산화력의 크기와 비슷하였다. 즉, 산도가 높은 분획물일수록 항산화력이 강하였으며, 커피의 항산화성은 산도와 밀접한 관련이 있었다. Acetone, ethanol 및 ethyl acetate 분획물에서 산도가 높아지는 이유는 볶음 과정에서 비효소적 갈색화 반응에 의해 생성되는 humin류<sup>(29)</sup> 또는 유기산이 이들 용매에 의해 쉽게 추출되기 때문인 것으로 추정된다.

**분획물의 유기산 함량과 항산화성**

순차 용매추출한 각 분획물중의 주요 유기산 함량은 Table 2와 같이 citric acid와 malic acid는 50% methanol과 물추출 분획물에서만 검출되었으며, 나머지 유기산들은 함량의 차이는 있으나 각 분획물에 고르게 분포되어 있었다. n-Hexane 분획물이나 잔사에서는 유기산이 거의 검출되지 않았다. 각 분획물의 유기산 함량은 pyruvic acid를 제외하고는 항산화 효과와 서로 다른 패턴을 보여 상호 연관성이 없는 것으로 판단되었다. Kroyer 등<sup>(3)</sup>은 커피의 항산화성 발현에 유기산이 상승제로서 작용할 것이라고 하였다.

**Table 2. Carboxylic acid content of each fraction extracted from freeze-dried coffee**

Fraction No.	Carboxylic acid (% w/w)				
	Citric	Malic	Acetic	Formic	Pyruvic
1	nd <sup>1)</sup>	nd	nd	0.11	nd
2	nd	nd	1.16	0.19	2.29
3	nd	nd	1.72	0.21	3.42
4	nd	nd	2.08	0.16	3.31
5	nd	nd	0.77	0.14	3.37
6	1.40	nd	5.96	0.49	0.34
7	1.03	0.49	5.85	nd <sup>1)</sup>	nd

<sup>1)</sup>Not detected.

분획물의 총질소 함량과 항산화성

각 순차 용매추출 분획물 중의 총질소 함량은 Fig. 8과 같이 acetone>ethanol>ethyl acetate>methanol>50% methanol>water 추출 분획물의 순이었으며 각 분획물의 항산화 효과와 일치하였다. 즉, 각 분획물의 항산화성은 총질소 함량과 매우 밀접한 상관관계에 있었으며, 항산화 효과가 가장 강한 acetone 분획물의 총질소 함량은 건조중량비 53.6%, ethanol 분획물은 51.2%로서 커피의 총질소 함량 22.5%에 비하여 2배 이상 높았다. 이는 Kirigaya 등<sup>(30)</sup> 및 Yamaguchi와 Fujimaki<sup>(31)</sup>가 Maillard형 갈색화반응 생성물의 항산화력은 질소

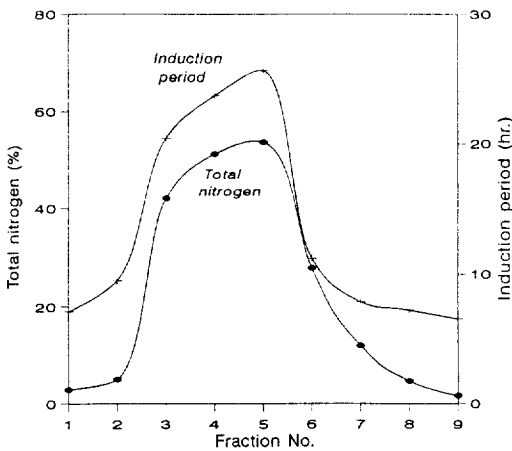


Fig. 8. Relationship between total nitrogen content and antioxidant activity of each fraction extracted from freeze dried coffee Refer to the fraction numbers of Table 1

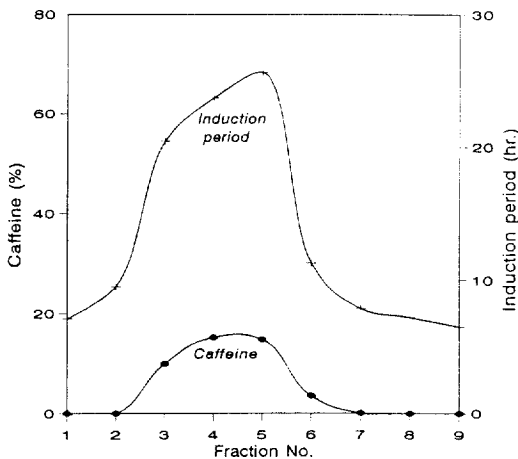


Fig. 9. Relationship between caffeine content and antioxidant activity of each fraction extracted from freeze-dried coffee Refer to the fraction numbers of Table 1

화합물의 함량이 증가함에 따라 강해진다는 보고와 Ichigawa 등<sup>(27)</sup>의 시판 caramel 색소에 함유된 질소량과 항산화력간에 확실한 상관관계가 인정되었다고 한 보고와 일치하였다.

커피의 주요한 질소화합물의 하나인 caffeine의 함량은 2.4%였으나 Fig. 9와 같이 순차 용매추출 분획물중에서 caffeine 함량이 가장 높은 ethanol 분획물은 15.2%로서 커피의 6.3배에 달하였다. 각 분획물의 caffeine 함량은 ethanol>acetone>ethyl acetate>methanol 등의 순이었으며 항산화력의 크기와 거의 일치하였다.

Kajimoto<sup>(32)</sup>는 caffeine 자체에는 항산화성이 없으나 페놀성 화합물인 catechin에 대한 상승제 역할을 한다고 보고하였으며, Shi 등<sup>(33)</sup>은 caffeine이 과산화 라디칼을 포착하기 때문에 항산화성이 있다고 밝혔다. 본 실험의 항산화 유효 분획물에 함유된 caffeine도 phenolic 화합물의 상승제로 작용하거나 그 자체로서도 항산화력의 기능이 있을 것으로 생각되었다. 본 실험의 결과로 보아 커피의 항산화력은 총질소량 및 caffeine의 함량과 정적 상관관계가 있어 이들 물질이 항산화력에 중요한 역할을 하는 것으로 추측된다.

분획물의 UV-visible spectra와 항산화성

각 순차 용매추출 분획물의 UV-visible spectra는 Fig. 10과 같이 200~220 nm, 260~280 nm 및 320~340 nm 범위에 3개의 봉우리로 구분되었다. 비극성 용매에서 추출한 분획물일수록 200~220 nm 및 260~280 nm 범위의 봉우리가 높았으며, 추출용매가 극성여가 가까울 수록 봉우리가 감소하는 경향을 보였다.

UV-visible spectra상의 최대 흡광도인 208 nm, 275 nm 및 324 nm의 봉우리중 각 분획물의 항산화력의 크기는 Table 3과 같이 208 nm 및 275 nm의 봉우리의 높이와 상관이 없었으나, 324 nm의 봉우리 높이는 항산화력의 순서와 동일하게 acetone>ethanol>ethyl acetate>methanol>50% methanol>water 추출 분획물의

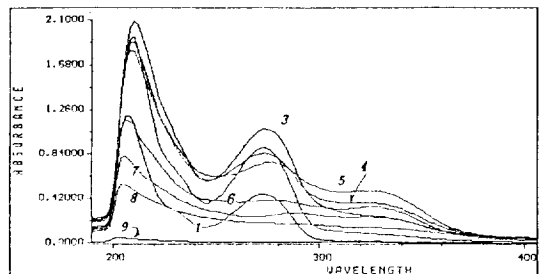


Fig. 10. UV-Visible spectra of the each fraction extracted from freeze-dried coffee Refer to the fraction number of Table 1

**Table 3. Comparison between antioxidant effect and absorbance in each fraction extracted from freeze-dried coffee**

Fraction No.	Absorbance (nm) <sup>1)</sup>			Antioxidant <sup>2)</sup> effect (RAE)
	208	275	324	
1	1.21	0.47	0.02	1.05
2	1.79	0.90	0.09	1.28
3	2.05	1.09	0.26	3.18
4	1.93	0.85	0.38	3.65
5	1.87	0.76	0.49	4.21
6	1.16	0.41	0.34	1.80
7	0.81	0.27	0.25	1.33
8	0.75	0.20	0.15	1.29

<sup>1)</sup>The samples were dissolved in 50% ethanol solution (50 ppm) for scanning.

<sup>2)</sup>Antioxidant effect was measured for lard mixed with each fraction (0.4% w/w) by the Rancimat test at 120°C.

순으로 나타났다. 즉, 320~340 nm 부근의 봉우리가 커피의 항산화성과 관련이 있으며, 각 분획물의 항산화력의 강도는 324 nm의 봉우리 높이가 깊은 관계가 있었다.

Yamaguchi와 Fujimaki<sup>(26)</sup>는 glycine-xylose의 가열 갈변물질을 Sephadex로 분획한 후 각 분획물의 UV spectrum을 비교한 결과, 최대 흡광도의 위치가 295 nm 또는 325 nm에서 나타났으며, 이중 325 nm에서 최대 흡광도를 가진 분획물에서만 항산화성이 발현되었다고 하였다.

## 요 약

동결건조 커피의 순차용매 분획물별 항산화력과 이 화학적 성질을 대비하여 그 유효 분획물의 항산화특성을 고찰하였다. 동결건조 커피를 극성도의 크기에 따라 9가지 용매로 추출하여 얻은 각 분획물을 식용유지에 첨가하여 Rancimat과 oven test로 항산화 효과를 시험하였다. 용매별 추출 수율은 분획물의 극성도가 높아질수록 증가하는 경향을 보였다. 분획물의 항산화력은 acetone>ethanol>ethyl acetate>methanol>50% methanol>water 분획물의 순이었으며, 대두유보다 돈지에서 더욱 효과적이었다. 각 분획물의 항산화력은 갈색도와 환원력의 강도 및 유기산 함량과는 관련이 없었으나 총phenol, 산도 및 caffeine을 포함한 총질소 함량과 깊은 관련이 있었다. 또한, 각 분획물의 UV-visible spectra는 200~220 nm, 260~280 nm 및 320~340 nm 범위의 봉우리로 구분되었으며, 이중 320~340 nm 부근이 각 분획물의 항산화력의 크기와 일치하였다.

## 문 헌

1. Lenmann, G., Neunhoeffer, O., Roselius, W. and Vitzhum, O.: An antioxidant derived from green coffee beans. *US Patent* 1,275,129 (1972)
2. Cros, E., Fourny, G. and Vincent, J.C.: Tocopherols of coffee, determination by HPLC and antioxidant role. In *Proceedings of the 11th International Scientific Colloquium on Coffee*. Rome, p.263 (1985)
3. Kroyer, G.T., Kretschmer, L., and Washuttl, J.: Antioxidant properties of tea and coffee extracts. In *Proceedings of the 15th European Conference of Food Chemistry*. C. p.2 (1989)
4. 青山 稔, 丸山武紀, 兼松 弘, 新谷 勳: トコフェロールの酸化防止効果に関する研究; コーヒー抽出成分との相乗効果. *油化学(日本)*, **37**, 271 (1988)
5. Macku, C. and Shibamoto, T.: Volatile antioxidants isolated from brewed coffee. In *Proceedings of the 14th International Scientific Colloquium on Coffee*. San Francisco, p.146 (1991)
6. 이주원, 신효선: 볶은 원두커피 갈색추출물의 항산화 효과. *한국식품 과학회지*, **25**, 220 (1993)
7. Wurzig, J.: Viridinic acid for the detection of chlorogenic acid. *Kaffee und Tee Markt*, **26**, 3 (1976)
8. 이주원, 신효선: 동결건조 커피의 항산화력 발현특성. *한국식품과학회지*, **27**, 348 (1995)
9. American Oil Chemists' Society: *Official Method and Recommended Practices*. 4th ed., Champaign (1978)
10. 정희진: 볶은 보리 및 참깨의 갈색도와 돌연변이 유발성에 관한 연구. 이화여자대학교 석사학위논문 (1989)
11. 문갑순: 지방질의 산화에 미치는 양조간장의 항산화작용에 관한 연구. 부산대학교 박사학위논문 (1987)
12. Hammerschmidt, P.A. and Pratt, D.E.: Phenolic antioxidants of dried soybeans. *J. Food Sci.* **43**, 556 (1978)
13. 小柳津周: 褐變物質に関する研究; グルコサミン褐變物質の抗酸化性について. *營養學雜誌(日本)*, **44**, 307 (1986)
14. Association of Official Analytical Chemists: *Official Method of Analysis*. 15th ed., Washington, D.C. (1990)
15. Duijn, J.V. and Stegen, G.V.D.: Analysis of caffeine and trigonelline using high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, **179**, 199 (1979)
16. 天川映子, 大西和夫, 西島基弘, 坂井千三: 高速液體クロマトグラフィ-による食品中の有機酸分析法の改良. *食品衛生學會誌(日本)*, **29**, 267 (1988)
17. Cort, W.M.: Antioxidant activity of tocopherols, ascorbyl palmitate, and ascorbic acid and their mode of action. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 321 (1974)
18. Kirigaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M.: Studies on antioxidant activity of nonenzymatic browning reaction (Part I); Relations of color intensity and reductones with antioxidant activity of browning reaction products. *Agric. Biol. Chem.*, **32**, 287 (1968)
19. 이성수, 이철, 김동훈: Maillard형 갈색화 반응액에서 얻어진 absolute ethyl alcohol과 90% ethyl alcohol추출물의 항산화효과의 비교. *한국식품과학회지*, **7**, 37 (1975)
20. Rhee, C. and Kim, D.H.: Antioxidant activity of a-

- ketone extracts obtained from a caramelization-type browning reaction. *J. Food Sci.*, **40**, 460 (1975)
21. Park, C.K. and Kim, D.H.: Relationship between fluorescence and antioxidative activity of ethanol extracts of a Maillard browning mixture. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 22 (1983)
  22. 이동일, 허태련, 김동훈: Maillard형 및 caramelization형 갈색화 반응물에서 얻어진 알콜 추출물들의 항산화 효과의 비교. *한국식품과학회지*, **7**, 43 (1975)
  23. Mitsuda, H., Yasumoto, K. and Yokoyama, K.: Studies on the free radical in amino-carbonyl reaction. *Agr. Biol., Chem.*, **29**, 751 (1982)
  24. Hashiba, H., Okuhara, A. and Iguchi, N.: Chemical, physiological and technological aspects. In *Maillard Reactions in Food*, Oxford Pergamon Press, p.93 (1981)
  25. 金善奉, 朴榮浩, 朴震宇, 早瀬文孝, 加藤博通: D-glucose-glycine계 Maillard 反應生成物の 抗酸化作用. *韓國水産學會誌*, **20**, 52 (1987)
  26. 山口眞彦, 藤卷正生:還元糖とアミノ酸とのかっ變反應物に關する研究(第10報); セフディクスカラム크로マト그래피-によるかっ變反應物分別物の抗酸化性(I). *日本食品工業學會誌*, **17**, 136 (1970)
  27. 市川朝子, 藤井 聰, 河本正彦:各種カラメル色素のリノール酸に對する抗酸化作用. *日本食品工業學會誌*, **22**, 159 (1975)
  28. 여생규: 커피 및 녹차추출물에 의한 발암성 니트로사민 생성인자 분해 작용. 부산대학교 석사학위논문 (1990)
  29. Kloecking, R., Hoffmann, R. and Muecke, D.: Substanced of the humic acid type occurring in extracts of roasted coffee. *FSTA*, **3**, H1678 (1971) [*Zeitschrift fuer Lebensmitteluntersuchung und Forschung*, **146**, 79 (1971)]
  30. 桐ヶ谷紀昌, 加藤博通, 藤卷正生:非酵素的褐變反應生成物の抗酸化性に關する研究(第2報); 非透析性褐變反應生成物の抗酸化性について. *日本農藝化學會誌*, **43**, 484 (1969)
  31. 山口眞彦, 藤卷正生:還元糖とアミノ酸との褐變反應物に關する研究(第14報); 精製メラノイジンの抗酸化性および精製メラノイジンと市販抗酸化劑との效力の比較. *日本食品工業學會誌*, **21**, 6 (1974)
  32. 梶本五郎:茶葉中の抗酸化成分および抗菌性成分について(第3報); カテキン類の抗酸化性とカフェインの相乘作用について. *日本食品工業學會誌*, **10**, 365 (1963)
  33. Shi, X., Dalal, N.S. and Jain, A.C.: Antioxidant behaviour of caffeine; Efficient scavenging of hydroxyl radical. *Food Chem. Toxicol.*, **29**, 1 (1991)

---

(1995년 9월 6일 접수)