

돈지에 대한 동결건조 커피의 항산화력 발현특성

이주원 · 신효선*

유동기업, *동국대학교 식품공학과

Antioxidant Activities and Properties of Freeze-Dried Coffee on Lard

Ju-Won Rhi and Hyo-Sun Shin*

Yootong Enterprise Co.

*Department of Food Science and Technology, Dongguk University

Abstract

The antioxidant activities and properties of freeze-dried(FD) coffee were examined. Aqueous solution of FD coffee showed antioxidant activity on lard, and the antioxidant effect increased with increasing the addition of the aqueous solution. In contrast, FD coffee powder did not showed antioxidant activity on lard. The antioxidant activities of aqueous FD coffee solution of different solid contents were closely correlated with the water activity(Aw). Aqueous FD coffee solution with high Aw(over 0.98) showed strong antioxidant activity. Emulsifiers added to lard did not change the antioxidant activities of aqueous FD coffee solution. The lard that aqueous FD coffee solution was removed from by centrifuging had an antioxidant activity as the lard with aqueous FD coffee solution did. The spectrophotometry test showed that unidentified nonpolar components of FD coffee were introduced into lard.

Key words: antioxidant, freeze-dried coffee, water activity, emulsifier

서 론

커피의 항산화성에 대한 연구는 비교적 최근에 시작되었으며, 그 유효성분은 커피 원두중의 5-hydroxytryptamide⁽¹⁾, chlorogenic acid⁽²⁾, tocopherol⁽³⁾과 원두를 볶을 때 생성되는 비효소적 갈색화 반응물질⁽⁴⁾ 및 휘발성 성분⁽⁵⁾ 등으로 알려지고 있다. 그러나, 이들 유효성분은 갈색화 반응물질을 제외하고 대부분 볶음과정중에서 파괴되거나 열수 추출 후에도 커피박에 남아 제거되므로 커피의 항산화성 연구는 즉석커피와 같이 실제 응용하는 부분인 열수 추출물을 대상으로 하는 것이 바람직하다.

즉석커피는 93년도 국내 커피시장의 약 80%인 3,100 억원에 달하며⁽⁶⁾ 이중 동결건조 커피의 비중이 가장 크다. 동결건조 커피는 수요가 계속 확대되고 있으므로 이에 항산화 기능이 추가될 경우 기능성 음료로서 재조명될 것으로 생각된다. 그러나, 동결건조 커피의 항산화성은 보고된 바 없으며, 물성면에서 유지와 혼화되지 않는 수용성이므로 유지에 대한 동결건조 커피의 항산화 발현특성을 연구할 필요가 있다. 일반적으로 수용성 산화방지제를 유지에 첨가할 때에는 항산화력을 발현시키기 위하여 유화제를 첨가하여 유화상태를 만들어 주거나⁽⁷⁾ 산화방지제를 가용화시키는 방법^(8,9) 또는 그 구조를 친

유성으로 바꾸는 방법⁽¹⁰⁾ 등이 주로 이용된다.

본 연구에서는 동결건조 커피의 항산화성과 그 발현 특성을 조사하기 위하여 돈지에 커피 분말 또는 수용액상으로 첨가하였을 때 항산화성의 차이, 커피 수용액의 수분활성도 변화와 유화제 첨가가 항산화력의 변화에 미치는 영향 및 항산화성 물질의 기질내부 이행성 등을 분석하였다.

재료 및 방법

재료

동결건조 커피(이하 커피)는 커피원두 Arabica와 Robusta를 8:2로 배합하여 Fig.1과 같이 제조한 후 항산화성 효과의 시료로 사용하였다. 돈지는 산화방지제가 첨가되지 않은 시중제품으로 산가는 0.1, 과산화물가는 0.6, 요르가는 62.8이었다. 유화제는 polysorbate-20 (HLB=16.7, ICI, Tween-20, DE, U.S.A)과 Monoglyceride(HLB=3.8, Kao Co., Excel T-95, Japan)를 사용하였다.

돈지의 산화안정성 측정

돈지의 산화안정성은 Rancimat 시험법(Metrohm, #617, Swiss)으로 측정하였다. 즉, 돈지 2.5g과 커피분말 0.05~1.0g 또는 20%(w/v) 커피수용액을 고형물 기준으로 일정량씩 Rancimat 반응용기에 넣고 oil bath의 온

Corresponding author: Ju-Won Rhi, Yootong Enterprise Co., #546, Dohwa-Dong, Mapo-Ku, Seoul, Korea

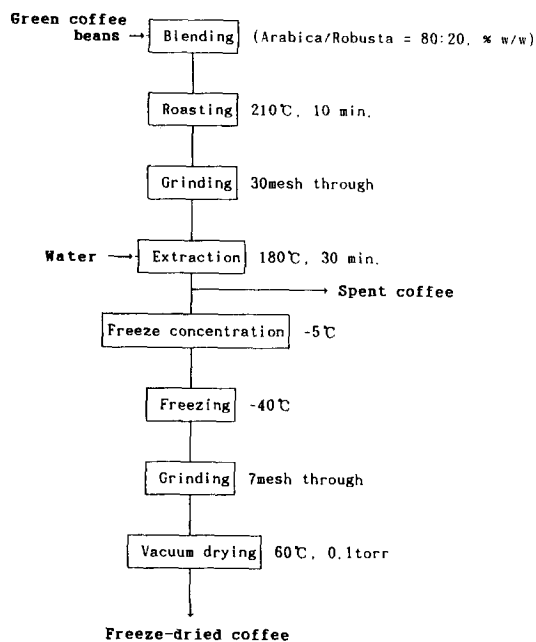


Fig. 1. Preparation of freeze-dried coffee

도를 120°C, 통기량을 20 l/hr로 한후, 통기 가열중 생성되는 산화생성물이 증류수에 흡수되면서 자동기록되는 전기전도도 곡선으로부터 기질이 산화되는 유도기간을 측정하였다⁽¹¹⁾. 항산화 상대효율(RAE: relative antioxidant effectiveness)은 시료의 자동산화 유도기간을 커피가 첨가되지 않은 대조구의 유도기간으로 나누어 계산하였다.

커피 수용액의 농도별 시료 조제와 수분활성도 측정

커피를 증류수에 녹여 10~80%(w/v) 범위의 수용액을 만들고 이를 돈지에 고형물 기준으로 1%(w/w) 첨가한 후, 커피 수용액의 농도 증가가 항산화력에 미치는 영향을 상기와 동일하게 Rancimat 시험법으로 측정하였다. 수분활성도는 25°C에서 수분활성도 측정기(Novasina, EEJA-3, Swiss)를 이용하여 측정하였다⁽¹²⁾.

유화제 첨가 시료의 조제

돈지에 유화제를 0.1~1.0%(w/w) 범위로 각각 첨가한 다음, 20%(w/v) 커피 수용액을 고형물 기준으로 0.5%(w/w) 첨가하여 호모믹서(Tokushu Kika Co., HV-M-3, Japan)로 5,000 rpm에서 5분간 균질화하여 시료를 조제하였다.

항산화성 물질의 돈지 이행성 시험

커피 수용액을 20%(w/v)로 하여 돈지에 고형물 기준으로 0.1~1.0%(w/w) 범위로 첨가하고 액온을 50°C로 유지하면서 호모믹서로 5,000 rpm에서 5분간 균질화

하였다. 이 균질액을 1,080×g 에서 10분간 원심분리(Sorval RC5C, Conn., U.S.A)한 후⁽¹³⁾, 상층부의 돈지를 취하여 Rancimat 시험을 하였다. 이 때, 커피 수용액을 제거하지 않은 시료의 항산화력도 병행하여 측정하였다. 또한, 커피의 항산화성 물질이 돈지로 이행하는지 확인하기 위하여 20%(w/v) 커피 수용액 5 ml를 100g의 돈지에 첨가하고 상기와 동일하게 처리한 후, 원심분리하여 커피 수용액을 침전으로 제거하고 상층부 돈지의 흡광도를 spectrophotometer(Hewlett Packard, 8452A, Germany)로 측정하였다. 흡광도 측정은 처리된 돈지를 흡광도 측정용 tube에 넣고 50°C에서 5분간 중탕하여 안정화시킨 후 190~800 nm 범위로 scanning하였다. 이때, 커피 수용액 대신 동일한 양의 물을 첨가하여 시료와 동일하게 전처리한 돈지를 바탕시험용으로 사용하였다.

결과 및 고찰

항산화력의 발현특성

돈지에 커피분말을 첨가했을 때는 Fig. 2와 같이 산화억제 효과가 없었으나 이를 수용액상으로 첨가한 경우에는 고형물량의 증가에 따라 항산화력이 발현되었다.

즉, 돈지에 20%(w/v) 커피수용액을 고형물량으로 0.1, 0.7, 1.0% 첨가한 것의 산화 유도기간은 각각 7.32시간, 10.15시간, 11.44시간으로 커피 무첨가구의 유도기간 6.22시간보다 연장되었다. 이와 같이 커피의 항산화력이 수용액상에서만 발현되는 것은 커피분말이 물에 녹으면서 분말안에 잠재되어 있던 비극성의 항산화성 기능기가 커피 수용액과 돈지의 계면상에서 돈지방향으로 노출되거나 또는 돈지로 이행되어 돈지의 산화과정에서 생성된 자유라디칼을 소거하는 산화방지제로서 작용하기 때문인 것으로 추측되었다^(14,15).

항산화력과 수분활성도

커피 수용액의 항산화력 발현에 수분활성도가 미치는 영향을 조사하기 위하여 10~80%(w/v) 범위로 농도를 조정한 커피 수용액의 수분활성도의 변화와 이 수용액의 항산화력을 측정된 결과는 Fig. 3과 같다.

돈지에 대한 항산화력은 커피 수용액의 고형물 농도 30% 이하(Aw 0.98 이상)에서는 거의 차이가 없었으나 이보다 농도가 높아지면 떨어지기 시작하여 80%(Aw 0.76)에서는 현저하게 감소하였다. 즉, 커피 수용액의 항산화력은 수분활성도에 크게 영향을 받았으며, 커피 수용액의 항산화력을 충분히 발현시키기 위해서는 커피 수용액의 고형물 농도를 30% 이하로 하는 것이 바람직하였다.

Iwami 등⁽¹⁶⁾에 의하면 linoleic acid에 항산화물질로서 gliadin을 첨가한 혼합물의 산화억제는 수분활성도가 0.7 이상일 때 강하게 나타난다고 하였으며, 그 이유는 gliadin이 수화되면 산화를 촉진하는 금속촉매물질을 쉽게 포착할 수 있을 뿐만 아니라 과산화물이나 자유 라디칼에

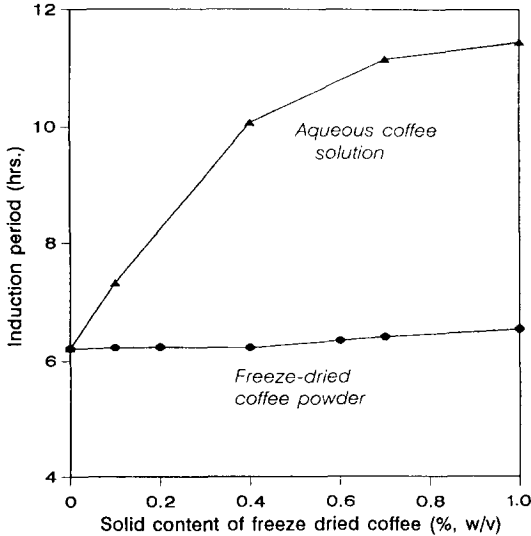


Fig. 2. Antioxidant properties of the aqueous coffee solution (20%, w/v) and the freeze-dried coffee powder added lards (from the Rancimat test at 120°C)

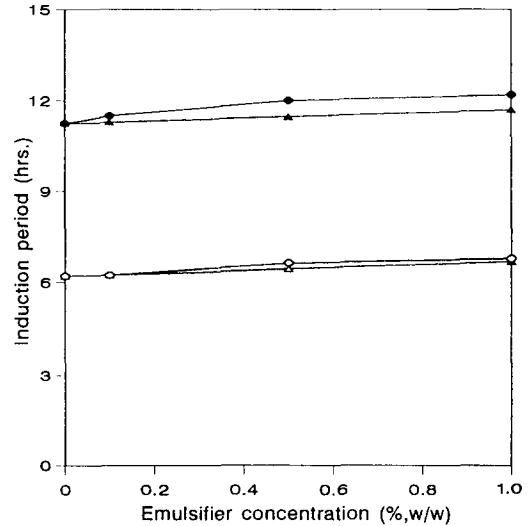


Fig. 4. Effects of emulsifiers on retarding the oxidation of lard with or without freeze-dried coffee addition (from the Rancimat test at 120°C)

△-△, Monoglyceride; ▲-▲, Monoglyceride + Coffee 0.5%; ○-○, Polysorbate-20; ●-●, Polysorbate-20 + Coffee 0.5%

활성도가 높을 수록 항산화력이 증가하는 것은 커피 분말내의 단백질이나 다당류 또는 갈색화 반응물질과 같은 거대분자에 흡착된 항산화물질이 수화에 의해 느슨해진 조직 밖으로 노출되어 돈지내의 산화촉진물질이나 산화과정중 생성된 자유 라디칼을 쉽게 포착할 수 있기 때문인 것으로 추측되었다.

유화제 첨가에 의한 항산화력의 변화

커피 수용액의 항산화력이 커피 수용액-돈지의 계면 상에서 친화력에 의해 발현되는지를 확인하기 위하여 유화제를 첨가한 돈지에 커피 수용액을 고형물로 0.5% 첨가하고 균질화하여 커피 수용액의 분산도를 높힌 후, 커피의 항산화력 변화를 측정된 결과는 Fig. 4와 같다.

돈지에 유화제를 첨가하여 커피 수용액을 고무 분산 시킨 시험구들의 항산화 효과는 커피 수용액만을 단독으로 첨가한 시험구의 항산화 효과와 차이가 없었다. 즉, 유화과정을 거쳐 커피수용액-돈지의 계면이 넓어져도 항산화 효과는 향상되지 않았으며, 커피 수용액의 항산화력은 돈지와 계면상에서 발현되지 않는다는 것을 알 수 있었다. 또한, 유화제 첨가에 의한 항산화력의 상승 효과도 거의 나타나지 않았다.

그러나, Frankel 등⁽¹⁸⁾은 산화방지제가 첨가된 에멀전의 항산화 효과는 공기-기름, 기름-물 사이의 계면에 대한 산화방지제의 친화력과 관련이 있을 것으로 보았으며, 에멀전화된 기질에서는 친수성 산화방지제의 항산화력이 현저히 떨어지나 소수성 산화방지제의 항산화력은 강하

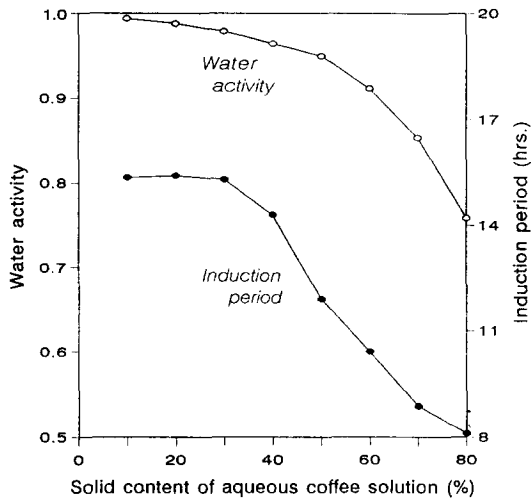


Fig. 3. Relationship between antioxidant properties of freeze-dried coffee (10~80% w/v, aqueous solution) and the water activities

Induction periods on lard with coffee solution (1%, w/w) were measured from the Rancimat at 120°C

직접적으로 작용할 수 있기 때문이라고 하였다. 또한, Thijssen 등⁽¹⁷⁾은 커피 원두의 볶음 과정중 생성된 Maillard형 갈색화 반응의 중간생성물질들은 다당류와 같은 고분자물질과 물리적으로 결합되어 있으므로 외부로 확산되기 어려우며, 특히 수분활성도가 낮으면 더욱 외부로 확산되지 않는다고 하였다. 따라서, 커피 수용액의 수분

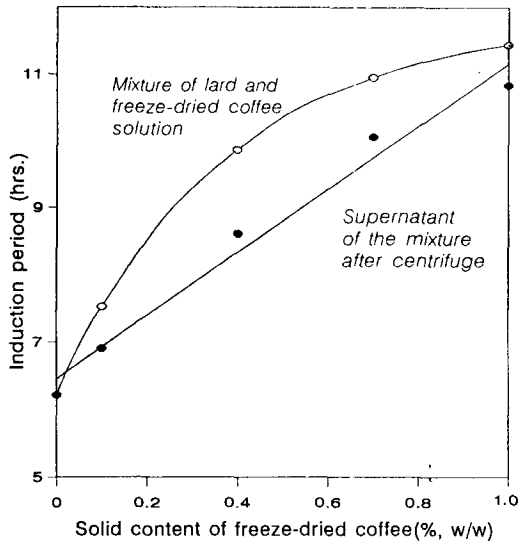


Fig. 5. Induction periods of lard mixed with freeze-dried coffee solution and the supernatant of the mixture after centrifuge

게 나타난다고 보고하였다. 또한, Yi 등⁽⁶⁾은 소량의 물에 녹인 ascorbic acid를 미리 유화제를 첨가한 들깨기름에 가한 후 역미셀계(W/O)를 만들어 반응시키면 항산화 효과가 현저히 높아 진다고 보고하였다. 한 편, Kanematsu⁽⁷⁾ 등은 구연산을 돈지에 용해하기 위하여 monoglyceride를 첨가하였을 때, 본 실험의 결과와는 달리 monoglyceride 단독으로도 항산화력이 크게 나타났다고 보고하였으나, 이는 유화제의 제조에 사용한 유지의 종류와 기질이 본 실험과 달랐기 때문에 나타난 현상인 것으로 보인다.

항산화성 물질의 유지 이행성

커피의 항산화력은 그 유효물질이 돈지내부로 이행하여 발현될 가능성이 높기 때문에 이를 확인하기 위하여 커피 수용액을 고형물 함량별로 돈지에 첨가하고 기계적으로 접촉시킨 후, 이를 원심분리하여 상층부 돈지의 항산화력을 측정 한 결과는 Fig. 5와 같다.

즉, 커피 수용액을 제거한 돈지에서도 항산화력이 나타났다으며, 이 때 돈지의 산화 유도기간(Y)은 커피 고형물의 첨가량(X)에 비례하여 $Y=4.7X+6.5$ 의 직선식으로 증가하는 경향을 보였다. 커피 수용액을 고형물량으로 1.0%(w/w) 첨가한 돈지의 유도기간은 11.44시간(RAE 1.88), 이를 원심분리하여 제거한 돈지의 유도기간은 10.17시간(RAE 1.68)으로 커피 수용액이 무첨가된 돈지의 유도기간 6.22시간에 비하여 두 가지 모두 유도기간이 연장되었다. 이와 같이 커피 수용액을 돈지와 접촉시킨 다음 이를 제거한 돈지의 유도기간은 커피 수용액을 제거하지 않은 시료보다 약간 낮아졌으나 비슷한 정도의

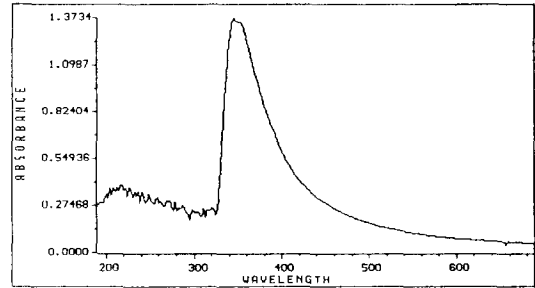


Fig. 6. UV-Visible spectrum of lard treated with aqueous freeze-dried coffee solution (20%, w/v)
The lard mixed well with aqueous coffee solution, and insoluble materials were removed from the lard by centrifuge for scanning

항산화력을 보이고 있어 커피에 있는 미지의 비극성 항산화성분이 유지로 이행되었음을 간접적으로 알 수 있었다. 또한, 실제로 이행되는 물질의 존재를 확인하기 위하여 돈지에 커피 수용액을 첨가하여 상기와 동일하게 처리한 후 커피 수용액 제거 전후의 흡광도 변화를 측정 한 결과는 Fig. 6과 같다. 즉, 324 nm에서 급격히 흡광도가 증가하기 시작하여 340~350 nm 범위에서 최고치를 보인 후 480 nm 부근까지 광범위하게 서서히 감소하는 단일 봉우리 형태로 나타나 미지의 항산화성 물질이 돈지로 이행된 것을 확인할 수 있었다.

Hamell 등⁽¹⁹⁾은 즉석커피의 향미보강에 쓰이는 커피 기름의 안정화 방법에 대한 특허에서 볶은 커피를 압착하여 얻은 커피 기름중의 diterpene을 제거시킨 다음, 별도로 준비한 수용성 커피 추출액과 혼합하여 추출액에 있는 항산화성 물질을 커피 기름으로 이행시킴으로써 커피 기름의 산화 안정성을 높힐 수 있었다고 하였다.

요 약

본 연구에서는 돈지에 대한 동결건조 커피(이하 커피)의 항산화성과 그 발현특성을 조사하였다. 돈지에 커피를 분말로 첨가하였을 때는 항산화력이 나타나지 않았으나 수용액 상태에서는 그 첨가된 고형물 함량에 비례하여 항산화 효과가 나타났으며, 커피 고형물이 1.0% 첨가된 시험구는 무첨가구보다 산화 유도기간이 1.8배 연장되었다. 커피 수용액의 고형물 농도가 높아질 수록 항산화력과 수분활성도는 같은 경향으로 낮아졌으며, 커피 수용액의 항산화력은 수분활성도가 0.98 이상(고형물 함량 30% 이하)에서 효과적으로 발현되었다. 유화제는 커피 수용액의 항산화 효과를 향상시키지 못하였다. 커피 수용액을 돈지에 기계적으로 접촉시킨 후 이를 제거한 돈지의 산화 유도기간(Y)은 접촉시킨 커피 고형물량(X)에 비례하여 $Y=4.7X+6.5$ 의 직선식으로 증가하는 경향을 보였다. 또한, 처리된 돈지를 spectrophotometer로 scan-

ning한 결과 340~350 nm에서 최고치를 보인 단일봉우리가 나타나 커피 수용액의 항산화성 물질이 돈지로 이행된 것을 확인할 수 있었다.

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. Wurziger, J.: Viridinic acid for the detection of chlorogenic acid. *Kaffee und Tee Markt*, 26, 3 (1976)
3. 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*. Lome, p.263 (1985)
4. 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)
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. 김성년: 다류업계의 맥을 짚어 본다. *식품산업*, 139, 48 (1994)
7. 兼松 弘, 青山 稔, 丸山武紀, 新谷 助: 토포페롤의 항산화효과향상에 관する研究(第2報); クエン酸, リンゴ酸及びコハクとの上昇効果. *油化學 (日本)*, 32, 695 (1983)
8. Han, D.S., Yi, O.S. and Shin, H.K.: Solubilization of Vitamin C in fish oil and synergistic effect with Vitamin E in retarding oxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68, 881 (1991)
9. Yi, O.S. and Shin, H.K.: Antioxidative effects of ascorbic acid solubilized via reversed micelle in perilla oil. *Korea J. Food Sci. Technol.*, 21, 706 (1989)
10. 青山 稔, 兼松 弘, 新谷 勳, 塚本正人: 토포페롤과 코히산브틸의 相乘效果. *油化學(日本)*, 40, 24 (1991)
11. 이주원, 신효선: 볶은 원두커피 갈색추출물의 항산화 효과. *한국식품과학회지*, 25, 220 (1993)
12. Pollio, M.L., Kitic, D., Favetto, G.L. and Chirife, J.: Effectiveness of available filters for an electric hygrometer for measurement of water activity in the food industry. *J. Food Sci.*, 51, 1358 (1986)
13. 지청일, 변한석, 강진훈, 이태기, 김선봉, 박영호: 식용 대두유에 대한 향신료 추출물의 항산화작용. *한국영양식량학회지*, 21, 551 (1992)
14. Yi, O.S., Han, D.S. and Shin, H.K.: Synergistic antioxidative effects of tocopherol and ascorbic acid in fish oil/lecithin/water system. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68, 881 (1991)
15. 山野善正, 清家典子: 大豆リン脂質によるエマルションの安定性と各相へのリン脂質の移行. *日本食品工業學會誌*, 30, 618 (1983)
16. Iwami, K., Hattori, M. and Ibuki, F.: Prominent antioxidant effect of wheat gliadin on linoleate peroxidation in powder model systems at high water activity. *J. Agric. Food Chem.*, 35, 628 (1987)
17. Thijssen, H.A.C., Bomben, J.L. and Bruin, S.: Aroma recovery and retention in concentration and drying of foods. In *Advances in Food Research*. Academic Press, New York, 20, 34 (1973)
18. Frankel, E.N., Huang, S.W., Kanner, J. and German, J.B.: Interfacial phenomena in the evaluation of antioxidants; Bulk oils vs emulsions. *J. Agric. Food Chem.*, 42, 1054 (1994)
19. Hamell, M., Sims, R.J. and Feldman, J.R.: Stabilization of purified coffee oil. *US Patent* 4,156,031 (1975)

(1995년 1월 16일 접수)