

## 고구마 페놀화합물의 항산화 활성

이규희 · 권병구 · 임소영 · 오만진  
충남대학교 농과대학 식품공학과

### Phenolic Compounds in Sweet Potatoes and Their Antioxidative Activity

Gyu-hee Lee, Byoung-koo Kwon, So-yong Yim and Man-jin Oh  
Department of Food Science and Technology, Chungnam National University

#### Abstract

The phenolic compounds of Korean sweet potatoes, Mokpo 18 and Yulmi, were extracted by using 70%-methanol and the extracts(ME) were fractionated and obtained three fractions such as free phenolic acid(FPAF), soluble phenolic acid ester(SPAP) and insoluble bound phenolic acid(BPAF) fractions. The antioxidative activities(AA) was represented as the peroxide values(POVs). The POVs were calculated by measuring the oxidation of linoleic acid and lard emulsions at 60°C. AA of FPAF has shown the most effective. AA of FPAF were more effective than those of ME in both Yulmi and Mokpo 18. AA of the ME of Mokpo 18 were more effective than those of Yulmi, however, those of FPAF in Ulmi were more effective than in Mokpo 18. The POVs of ME and FPAF of the peel part in both sweet potatoes were more effective than those of peeled part. The qualitative and quantitative analysis of the phenolic compounds in both sweet-potatoes were performed by using high performance liquid chromatography(HPLC) and the major phenolic compounds were identified as chlorogenic acid and caffeic acid. The contents of caffeic acid were 0.684mg/g in the peel part and 0.028mg/g in the peeled part of Yulmi and 0.472mg/g in the peel part and 0.046mg/g in the peeled part of Mokpo 18 and those of chlorogenic acid was 0.674mg/g, 0.01mg/g, 0.926mg/g, and 0.012mg/g, respectively. In comparative test of antioxidative activities between a standard chlorogenic acid and caffeic acid, AA of caffeic acid were more effective than those of chlorogenic acid.

**Key words :** antioxidative activity, phenolic compounds, sweet potatoes, chlorogenic acid, caffeic acid

#### 서 론

고구마의 영양성분은 대부분 전분으로서 무기질과 식이섬유의 함량이 높고  $\beta$ -carotene, vit. C 등이 풍부하여 훌륭한 식량자원이다.(1, 2) 또한 고구마의 단백질은 이용율이 높고 필수 아미노산의 조성이 양호하여 카제인의 영양과 비슷하였다고 보고하였다(3-7). 고구마의 비타민A 함량은 1000 IU/100g내외로서 일일 200g

만 섭취하여도 일일요구량을 충족시켜주며 비타민C의 함량은 20~30 mg/100g로서 하루에 100g를 섭취하면 성인 요구량의 50%를 충족시킬 수 있어 매우 우수한 비타민 급원이다(8) 이와 같이 고구마의 영양성분에 관하여 국내외적으로 많은 연구들이 발표되었으나 기능성이나 추출물을 제조하여 이용하고자 하는 연구는 별로 찾아 볼 수 없다.

고구마 성분 중 페놀화합물에 관한 연구는 페놀물질의 대사 및 산화에 의한 갈변현상(9-11), 페놀물질의 정성, 정량(12,13), 고구마의 페놀계 색소등(14,15)에 관한 것들이 대부분으로서 기능성에 대하여는 Kato 등(16)에 의하여 수행되어 있을 뿐이다. 고구마에 다량

Corresponding author : Man-jin Oh, Department of Food Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764 Korea

함유되어있는 페놀화합물은 유지 산화물의 중간체인 free radical과 작용하여 항산화활성을 나타내며 지질의 산화를 촉매하는 금속이온을 차단하고, 일중항 산소를 제거하기도 한다(17). 또한 *Escherichia coli* O157에 대하여 강한 살균력이 있는 것으로 보고되고 있어(18) 많은 연구자들이 관심을 갖게되었다.

본 연구에서는 고구마로부터 실용적인 천연 항산화제를 얻고자 고구마 유기 용매 추출물을 제조하고 linoleic acid, 대두유 및 돈지등에 첨가하여 열처리하면서 과산화물가를 측정함으로써 지질산화에 대한 억제효과를 검토하였으며 항산화성분이 페놀화합물임을 밝히고, HPLC로 고구마의 품종별, 부위별 페놀화합물의 함량을 정량하고 각각의 페놀화합물에 대한 항산화활성을 검토하여 결과를 보고하는 바이다.

**재료 및 방법**

**재 료**

본 실험에 사용한 고구마는 1997년산 울미와 목포18호 품종에 70% methanol용액으로 추출하여 얻은 추출물을 용매를 제거한 후 동결 건조하여 얻은 분말을 시료로 사용하였다. 돈지는 신장부위의 지방을 60°C에서 정제하였고 대두유는 (주)동방유량에서 항산화제를 넣지 않은 것으로 구입하여 사용하였다. 항산화성분 추출용 유기용매와 일반 분석용 시약, linoleic acid,  $\alpha$ -tocopherol, chlorogenic acid, caffeic acid 등은 Sigma 사 제품을 구입하여 사용하였다.

**고구마 페놀화합물의 분리**

고구마로부터 페놀화합물을 분리하기 위하여 李(19)와 Hayase 등(16)의 방법을 참고로 하여 고구마 70% methanol 추출물로부터 페놀분획물 I, II, III를 조제하였고 그 과정은 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

**페놀화합물의 정성 및 정량**

고구마 추출물로부터 얻은 페놀화합물 분획에 5ml의 증류수를 가한 후 membrane filter(0.45 $\mu$ m)로 여과하여 그 여액을 HPLC에 주입하여 Table 1과 같은 조건에서 분석하였다.

**식용유지의 유탁액조제**

金 등(20)의 방법에 따라 유지 10g, 증류수 9g, Tween 80과 Span 80(1:1)용액 1g을 혼합하여 10,000rpm에서 5

분간 homogenizer로 균질화한 후 기질용액으로 사용하였다.

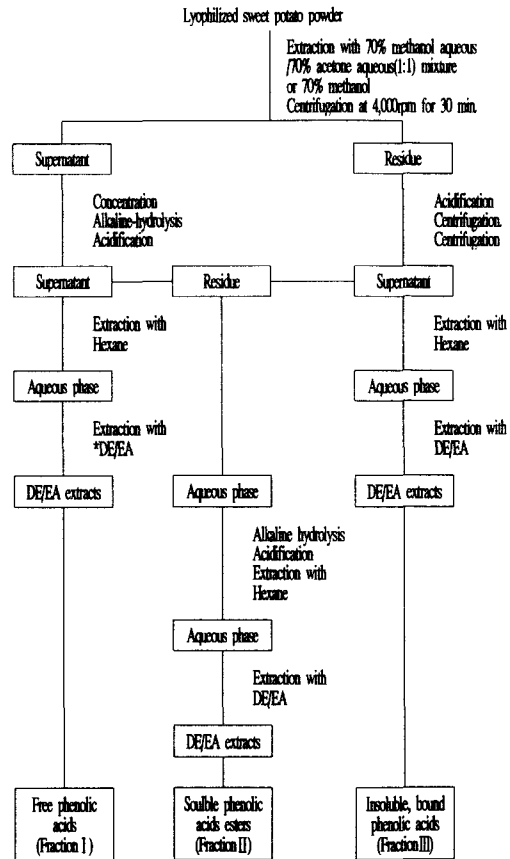


Fig. 1. Flow diagram for the fractionation of free, esterified and insoluble bound phenolic acid from lyophilized sweet potato powder.  
\*DE/EA : diethyl ether/ethyl acetate(1:1).

Table 1. Operating conditions of HPLC for the determination of phenolic compounds

Apparatus	Spectra HPLC system P200
Detector	Spectra system UV100, 340nm
Column	Synchropak RP-P C-18 (250 mm length × 10mm i.d.)
Mobile Phase	85 : 15 ( water with 10% acetic acid : aceto-nitrile with 10% acetic acid )
Flow Rate	2 $\mu$ /min
Injection volume	50 $\mu$ l

**Linoleic acid-emulsion의 조제**

Hayase 등(16)의 방법을 참고하여 linoleic acid 100mg, 0.2M phosphate buffer (pH7.0) 2.5ml, ethanol 2ml등을 혼합하여 10,000rpm에서 5분간 homogenizer로 균질화한 후 기질용액으로 사용하였다.

과산화물가(peroxide value)의 측정

과산화물가의 측정은 심 등(21)의 방법을 참고하여 측정하였다. 즉 기질용액 0.5ml에 용제(chloroform:acetic acid)의 2 : 3(v/v)의 혼합액) 3.5ml를 넣고 진탕용해한다. 이에 포화 KI용액 0.1ml를 첨가하여 5분간 암실 조건 하에서 반응시킨 후 증류수를 7.5ml, 1% 전분용액을 0.25ml를 가한 후 교반하면서 0.0005N -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 적정하였다.

$$POV \text{ (meq/kg)} = (V_1 - V_0) \times 0.0005 \times 1000 / W. \text{ of sample (g)}$$

V<sub>1</sub> : 본실험의 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소비량(ml),

V<sub>0</sub> : blank test의 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소비량(ml)

결과 및 고찰

고구마 추출물의 항산화효과

동결건조된 목포18호와 울미의 고구마 분말에 각각 70% methanol로 추출하여 얻은 추출물을 linoleic acid 유탁액에 0.05% 첨가하여 60℃에서 저장하면서 산화 억제 효과를 측정한 결과는 Table 2와 같다.

Table 2. Comparisons of the antioxidant activities of 70% methanol extracts(ME) during the storage of linoleic acid-emulsion at 60℃ for 72 hrs.

Methanol Extracts(ME)	Concentration	Inhibition*(%)
MM	500ppm	81.5
YM	500ppm	85.2
Tocopherol	100ppm	63.0
BHA	100ppm	70.4

\* % Inhibition = (1 - POV of each additive/POV of non-additive) × 100.

MM : Methanol Extracts(ME) of Mokpo 18.

YM : Methanol Extracts(ME) of Yulmi.

linoleic acid 유탁액과 돈지 유탁액에 대한 고구마 품종별 추출물의 항산화능은 목포18호가 울미보다 높았으며 부위별 항산화능을 비교하였을 때 껍질부분이 속부분보다 높은 항산화능을 나타내었다. 또한 추출물을 첨가하는 농도에 비례하여 항산화능이 증가하였다. 이는 껍질부분에 항산화능을 가진 물질이 많이 존재함을 암시하는데, 실제로 Table 4에서 두 품종 모두가 고구마의 폴리페놀계 화합물 중 특히 항산화 활성이 강한 chlorogenic acid와 caffeic acid가 껍질부위에 분포해 있었고(11), 이는 이 등(14)의 폴리페놀계 색소에 대한 연구결과와도 비슷한 경향을 나타내었다.

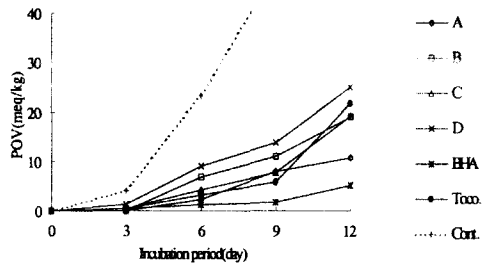


Fig. 2. Changes of peroxide values during the storage of lard-emulsion containing the methanol extracts(ME) of Mokpo18 and Yulmi at 60℃.

A : ME of Mokpo 18 peel part - 0.05 %  
 B : ME of Mokpo 18 peeled part - 0.05%  
 C : ME of Yulmi peel part - 0.05%  
 D : ME of Yulmi peeled part - 0.05%  
 BHA : BHA - 0.01%  
 Toco. : α-tocopherol - 0.01%  
 Cont. : non-additive

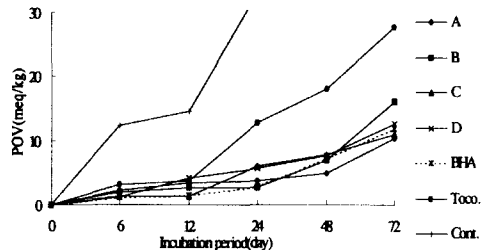


Fig. 3. Changes of peroxide values during the storage of linoleic acid emulsion containing the ME of Mokpo 18 and Yulmi at 60℃.

A : ME of peel part of Mokpo 18 - 0.05 %  
 B : ME of peeled part of Mokpo 18 - 0.05%  
 C : ME of peel part of Yulmi - 0.05%  
 D : ME of peeled part of Yulmi - 0.05%  
 Toco. : α-tocopherol - 0.01%  
 BHA : BHA - 0.01%  
 Cont. : non-additive

고구마 페놀 분획물의 항산화 효과

목포18과 울미의 품종별 70% methanol 추출액을 동결건조하여 분말화 한 후 페놀화합물을 Fig. 1과 같은 방법으로 정제하여 페놀 분획물 I, II, III를 얻었다. fraction-I과 II를 linoleic acid 유탁액을 기질로 하여 60℃에 저장하면서 항산화능을 측정한 결과는 Table 3과 같았으며, fraction-III는 정제량이 너무 적어 항산화능을 측정할 수 없었다.

그 결과 품종에 관계없이 fraction-I이 II에 비해 높은 항산화능을 갖는 것으로 나타났다. 이것은 fraction-I이 fraction-II보다 phenolics 함량이 더 많고, 특히 fraction-II에서는 chlorogenic acid보다 항산화효과가 큰 caffeic acid가 아주 소량 존재하기 때문인 것으로 추측된다.

따라서 이후에 실험에서는 fraction-I 부분을 이용하여 항산화능을 측정하였다. 품종별 및 부위별 고구마

추출물 중 fraction-I 을 농도별로 돈지 유탁액에 첨가하여 60°C에서 저장하면서 항산화능을 측정한 결과는 Fig. 4와 같았다.

Table 3. Antioxidant activities of the phenolic compound fractions of ME during the storage of linoleic acid emulsion at 60°C for 72hrs.

Fractions	Inhibition*(%)
FM1	85.2
FM2	40.8
FY1	87.1
FY2	43.9
Toco	63.0
BHA	70.4
non-additive	-

\* % Inhibition = (1 - POV of each additive/POV of non-additive) × 100.

FM1: Fraction-I of Mokpo 18 - 0.05%  
 FM2: Fraction-II of Mokpo 18 - 0.05%  
 FY1: Fraction-I of Yulmi - 0.05%  
 FY2: Fraction-II of Yulmi - 0.05%  
 Toco:  $\alpha$ -tocopherol - 0.01%  
 BHA: BHA - 0.01%

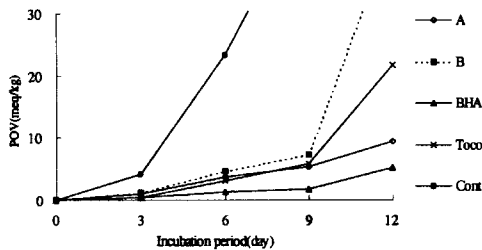


Fig. 4. Changes of peroxide value during the storage of lard-emulsion containing the fraction-I of Mokpo 18 at 60°C.

A: Fraction-I of peel part of Mokpo 18 - 0.01%  
 B: Fraction-I of peeled part of Mokpo 18 - 0.01%  
 Toco:  $\alpha$ -tocopherol 0.01%  
 BHA: 0.01%  
 Cont.: non-additive

돈지 유탁액에서 두 품종 모두 껍질부위 fraction-I의 항산화능이 높았고, 울미가 목포18보다 높은 항산화능을 보였다.

70% methanol 고구마의 품종별 추출물의 항산화능은 목포18이 울미보다 약간 높게 나타났으나, 그 추출물을 다시 fraction으로 분획한 후의 항산화능은 울미가 목포18보다 더 높게 나타났다. 이는 울미에 caffeic acid가 목포18보다 더 많이 존재하기 때문일 것으로 추측된다.

Table 3에서 보는 것과 같이 목포 18과 울미 모두 70% methanol extract를 첨가한 실험구보다 fraction-I을 첨가한 실험구의 항산화능이 높았으며 울미가 목포 18보다 상대적으로 더 높은 항산화능을 보였다.

두 품종 모두 분획물을 첨가한 실험구에서 높은 항산화능을 나타낸 것은 분획물에 항산화능을 갖는 페놀화합물이 고농도로 존재하고, 70% methanol 추출물의 경우 고구마의 껍질등에 많이 존재하는 지방질, 지용성 색소등의 혼재로 항산화능이 낮은것으로 추측된다.

#### 고구마 페놀화합물의 동정 및 함량

고구마 페놀화합물의 HPLC 분석결과 chromatogram은 Fig. 5에 나타낸바와 같다. 페놀화합물의 정성은 chlorogenic acid 와 caffeic acid 표준품의 retention time(RT)과 본 시료 페놀화합물의 Rt를 비교하여 정량과 같이 실시하였다.

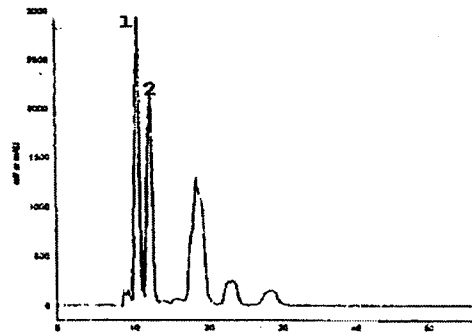


Fig. 5. HPLC chromatogram of phenolic compounds in Mokpo 18 sweet potato.  
 Peak 1: Chlorogenic acid  
 Peak 2: Caffeic acid

Table 4. Contents of caffeic acid and chlorogenic acid in Mokpo 18 and Yulmi

Sweet potatoes	Caffeic acid(mg%)	Chlorogenic acid(mg%)
PY	68.4	67.4
YP	2.8	1.0
PM	47.2	92.6
MP	4.6	1.2

PY: ME of peel parts of Yulmi  
 YP: ME of peeled parts of Yulmi  
 PM: ME of peel parts of Mokpo 18  
 MP: ME of peeled parts of Mokpo 18

고구마의 페놀화합물의 정제과정에서 얻어진 fraction-I을 동결건조 후 품종별, 부위별로 페놀화합물을 HPLC로 분석한 결과는 Table 4와 같다. Table 4에서와 같이 두 품종 모두 껍질부위에 chlorogenic acid와 caffeic acid의 함량이 높았으며, 울미에는 caffeic acid가, 목포18에는 chlorogenic acid가 상대적으로 많이 존재하였다. 속 부위에는 두 품종 모두 caffeic acid가 높은 농도를 나타냈다.

Chlorogenic acid와 Caffeic acid의 항산화능

두 품종의 HPLC peak에서 확인 동정된 chlorogenic acid와 caffeic acid를 리놀렌산 유탁액에 가하여 농도별로 첨가하여 60℃에 저장하면서 항산화능을 측정된 결과는 Fig. 6와 같았다.

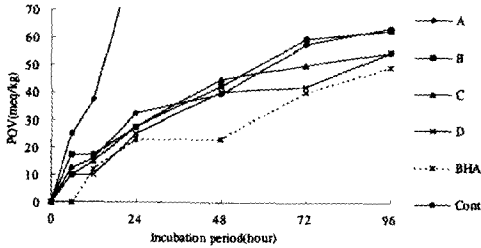


Fig. 6. Changes of peroxide value during the storage of linoleic acid emulsion containing chlorogenic and caffeic acid at 60°C.

A : Chlorogenic acid - 200ppm  
 B : Chlorogenic acid - 100ppm  
 C : Caffeic acid - 200ppm  
 D : Caffeic acid - 100ppm  
 BHA : BHA - 100ppm  
 Cont. : non-additive

배 등(22)은 국산콩의 페놀화합물은 ferulic acid, syringic acid, coumarin, salicylic acid, gentistic acid, vanillic acid,  $\rho$ -hydroxy benzoic acid등이 있으며 chlorogenic acid가 높은 항산화능을 갖는 것으로 보고하였다. 본 실험에서는 caffeic acid가 chlorogenic acid보다 더 강한 항산화능을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 caffeic acid의 높은 항산화능은 Gadow(23)등의 연구결과와도 비슷하였는데 caffeic acid는 rutin, viteolin, ferulic acid, syringic acid, vanillic acid 등 다른 페놀화합물보다 훨씬 강한 DPPH radical 소거능을 가졌으며, quercetin, (+)-catechin 등은 caffeic acid와 거의 비슷한 항산화능을 가진 것으로 보고하였다. 또한 caffeic acid는 위에 비교된 페놀화합물중에서 quercetin, (+)-catechin과 함께 유지의 과산화 유도기간을 다른 페놀화합물보다 연장시킨다고 보고하였다.

한편 chlorogenic acid와 caffeic acid을 유지 항산화활성에 대한 TBA값을 측정된 결과 caffeic acid는 항산화능이 강한데 반해 chlorogenic acid는 거의 효과를 보지 못했다는 보고도 있었다(24).

요 약

식용유지에 대한 고구마 추출물의 항산화능을 검토

하기 위하여 linoleic acid와 돈지에 70% methanol 고구마 추출물을 가하여 60℃에서 저장하면서 POV를 측정하여 항산화능을 비교하였으며, 고구마 항산화 성분을 추출하여 HPLC를 이용하여 정성, 정량하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 70% methanol 고구마 추출물의 항산화능은 목포18이 울미보다, 껍질부위가 속부위보다 강한 항산화활성을 나타내었다. 고구마 페놀화합물 3개 분획 중 가장 강한 항산화능을 보인 것은 free phenolic acids(fraction-I)층 분획이었다. 껍질부위의 free phenolic acids 항산화능은 속부위보다 강하였고 울미가 목포18보다 항산화능이 높았다. 고구마 항산화 성분인 페놀화합물을 HPLC로 분석한 결과 caffeic acid와 chlorogenic acid이었고, 함량은 caffeic acid는 울미껍질에 68.4mg%, 울미속에 2.8mg%, 목포18껍질에 47.2mg%, 목포18속에 4.6mg% 함유되어 있었으며, chlorogenic acid는 각각 67.4mg%, 1mg%, 92.6mg%, 1.2mg% 이었다. Linoleic acid-emulsion에 대한 항산화능은 caffeic acid가 chlorogenic acid보다 높게 나타났다.

참고문헌

1. 농촌진흥청 농촌 영양개선 연수원(1986): 식품성분표. 농촌진흥청, 39
2. Reddy, N.N. and Sistrunk, W.A. (1980): Effect of cultivar, size, storage, and cooking method on carbohydrates and some nutrients of sweet potatoes. *J. Food Sci.*, 45, 682
3. Makki, H.M., Abdel-Tahamed, A. Y., Khalil, M. K. M. and Mohamed, M.S. (1986): Chemical composition of Egyptian sweet potato. *Food Chem*, 20, 39
4. Albert, E. P., Harold, E. S. and Daniel, T. P.(1972): Protein and amino acid content of sweet potato cultivars. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 97, 30
5. William, M.W.Jr., Wanda, W.C. and Albert, E.P. (1984): Sweet potato protein A Review. *J. Agri. Food Chem.*, 32, 695
6. William, M.W.Jr., George, L.C., Leslie, L.Y. and Picha, D.H.(1983): Protein nutritional value of sweet potato flour. *J. Agri. Food Chem.*, 31, 947
7. William, M.W.Jr., George, L.C. (1981): Biological quality and composition of sweet potato protein fractions. *J. Agri. Food Chem.*, 29, 797
8. 陳文燮(1990): 알칼리성 식품 고구마의 營養的 價値. 농촌진흥청 연구와지도, 146, 69

9. 정수자(1988): 고구마 Polyphenol Oxidase의 정제 및 특성. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 17(4), 348
10. George, O.R. and Nelson, J.M. (1947): Chlorogenic acid and Respiration of Sweet Potatoes. Department of Chemistry in Columbia University, 69, 1470
11. 한용석, 유영진(1970): 고구마 이용에 관한 연구-고구마중의 포리페놀화합물. 국립공업연구소, 20, 123
12. Thomson D.P. (1981): Chlorogenic acid and Other Phenolic Compounds in Fourteen Sweet Potato Cultivars. *J. Food Sci.*, 46, 738
13. William, M.W.Jr., Albert, E.P. and Gray, K.M. (1979): Use of High-Pressure Liquid Chromatography for Analysis of Sweet Potato Phenolics. *J. Agri. Food Chem.*, 27(5), 938
14. 김선재, 임종환, 이란숙, 이준철(1996): 자색고구마 색소의 추출과 특성. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 28(2), 345
15. 이란숙, 임종환, 김선재, 정병춘(1996): 자색고구마 색소의 안정성에 관한 연구. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 28(2), 352
16. Hayase, F. and Kato, H. (1984): Antioxidative components of sweet potatoes. *J. Nutri. Sci. Vitaminol.*, 30(1), 37
17. Shahidi, F., Janitha, P.K. and Wanasundara, P.D. (1992): Phenolic Antioxidants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 32(1), 67
18. Ogunrinola, O.A., Fung, D.Y.C., and Jeon, I.J. (1996): Escherichia coli O157: H7 growth in laboratory media as affected by phenolic antioxidants. *J. Food Sci.*, 61(5), 1017
19. 이기영(1993): 탈지들깨박에서 분리한 페놀화합물의 항산화효과. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 25(1), 9
20. 김동훈, 김영화: 대두 및 대두유-물 에멀전 기질에서 각종 페놀화합물의 산화작용. *고려대 농업논문집*, 24, 93(1984)
21. 심택순, 문점동, 김용곤, 김영직, 박태선, 이정일, 박구부(1998): 천연 항산화제가 분쇄 돈육의 지질 산화에 미치는 효과. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30(4), 794-802
22. 배은아, 권태완, 이영순, 문갑순(1997): 국산콩의 Phenolic acids의 분석 및 항산화효과. *Korean Soybean Digest*, 14(2), 12
23. Gadow, A. V., Joubert, E., Hansmann, C. F.(1997): Comparison of the antioxidant activity of aspalathin with that of other plant phenols of Rooibos tea(*Aspalathus linearis*),  $\alpha$ -tocopherol, BHT, and BHA. *J. Agri. Food Chem.* 45(3), 632
24. Pratt, D. E.: Lipid antioxidants in plant tissue. Department of Foods and Nutrition, University of Wisconsin. p.37

---

(접수 2000년 5월 20일)