

시판 커피 한 컵에 함유된 생리활성 성분과 항산화활성

김미정 · 박지은 · 이주현 · 최나래 · 홍명희 · 표영희*
성신여자대학교 식품영양학과

Antioxidant Capacity and Bioactive Composition of a Single Serving Size of Regular Coffee Varieties Commercially Available in Korea

Mi-Jeong Kim, Ji-Eun Park, Joo-Hyun Lee, Na-Rae Choi, Myung-Hee Hong, and Young-Hee Pyo*
Department of Food and Nutrition, Sungshin Women's University

Abstract The major hydrophilic bioactive compounds (chlorogenic acid, caffeine, total phenolics, and flavonoids) and the antioxidant capacity in a single size were evaluated for regular coffee varieties commercially available in Korea. The content of total phenols (63.83-110.12 mg gallic acid equivalents) and flavonoids (35.27-69.27 mg catechin equivalents) were spectrophotometrically determined, and the content of chlorogenic acid (5.17-69.78 mg) and caffeine (74.38-146.32 mg) were determined using HPLC-UV. All varieties of regular coffee studied showed antioxidant potential (88.78-487.52 mg trolox equivalents/serving size), which was conferred by their concentrations of phenolic compounds, caffeine and chlorogenic acid. There were significant ($p<0.01$) correlations between the total phenolics ($r^2=0.732$) and flavonoids ($r^2=0.8705$) and the antioxidant capacity, suggesting that these components were likely a significant contributor to the antioxidant capacity of commercial regular coffee brews.

Keywords: coffee, antioxidant capacity, chlorogenic acid, caffeine, total phenolic

서 론

전 세계적으로 하루에도 수백만 잔 이상의 커피음료가 매일 소비되고 있다(1). 국내에서도 커피 전문점은 매년 꾸준히 늘어나 지난 10년간 10-20%의 성장세를 보여 시장 규모가 무려 2조 8000억 원으로 10배가량 성장하여 2011년을 기준으로 한국 내 커피 소비량은 1년에 한국 성인 1명당 커피 338잔을 소비한 것으로 알려져 있다(2). 최근 각 연구에 따르면, 적당한 커피 섭취는 어린이와 임산부를 제외한 일반 성인의 건강에 여러 긍정적인 영향을 주는 것으로 보고되어 왔다(3-5). 각성효과 및 기분전환 등의 정신적인 효과는 물론(3) 알츠하이머나 파킨슨병 등의 신경학적 질환과 산화적 스트레스(oxidative stress)로 인한 대사성 질환의 위험을 감소시키는 것으로 보고되었다(3,4). 이 같은 결과는 폴리페놀 화합물을 비롯한 토코페롤 등의 각종 생리활성성분 등이 커피 음료에 함유되었기 때문으로(6-9), 특히 chlorogenic acid (8), caffeine (9), melanoidin (9,10) 등과 같은 항산화물질의 존재가 보고되어 왔다. 생체 내 활성산소종(reactive oxygen species)이 증가해서 나타나는 산화적 스트레스로 인한 노화나 심장병과 같은 각종 대사성 질환은 항산화제에 의해 예방되거나 방어될 수 있다(11). 특히 소비자들의 건강에 대한 관심이 고조되면서 천연 항

산화물질을 함유한 건강식품에 대한 연구는 날이 황성화되는 추세이다.

전 세계적으로 다양한 제조법의 커피 음료가 존재하지만, 그 중에서도 제조방법이 간단하고 사람들이 가장 많이 찾는 커피음료는 레귤러커피(regular coffee)이다(1). 레귤러커피, 즉 아메리카노(CaffAmericano; CafAmericano; Americano)는 에스프레소에 뜨거운 물을 부어 만든 커피로서, 커피의 농도는 에스프레소를 넣는 샷 잔의 횟수와 물의 양에 따라 달라진다(12). 하지만 커피전문점에서 취급하는 커피원두의 품종이나 가공방식 등에 따라 각기 다른 레귤러커피 한 잔에 포함되어 있는 항산화 물질 등의 여러 유효성분들의 함량은 매우 다양할 것으로 추정된다. 따라서 본 연구에서는, 현재 국내에서 가장 많은 점포를 갖는 상위 5개의 브랜드 커피전문점을(2) 선별하여 우리가 마시는 레귤러커피 한 컵(serving size)에 함유되어 있는 대표적인 생리활성 성분의 함량과 항산화 활성 등을 측정하고, 커피용액의 수용성총과 지용성총을 분리하여 각 성분 및 항산화활성의 분포를 평가하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에 사용한 A, B, C, D, E 브랜드의 레귤러 커피음료는 브랜드 당 서울 시내의 각기 다른 지점(5 지점 이상)에서 일인용 컵 규모로 구입하여 동일 브랜드끼리 혼합한 균질액을 시료로 사용하였다. 각 브랜드별 레귤러커피(아메리카노) 한 잔의 평균 용량(mL)은 A (350±13), B (300±17), C (315±15), D (280±18), E (300±12)로 나타났다. 본 실험에서 측정된 실험결과의 표시는 각 브랜드별로 평균 용량을 한 컵의 1인분(serving size)으로 계산하여 제시하였다.

*Corresponding author: Young-Hee Pyo, Department of Food and Nutrition, Sungshin Women's University, Seoul 142-100, Korea
Tel: 82-2-920-7588
Fax: 82-2-920-2076
E-mail: rosapyo@sungshin.ac.kr
Received March 1, 2013; revised April 15, 2013;
accepted April 22, 2013

시료제조

각 브랜드별 레귤러 커피음료를 희석하여 즉시 시료로 사용하거나, 커피음료와 유기용매(ethyl acetate, *n*-hexane)를 1:1의 비율로 혼합한 후 상온에서 1시간 동안 진탕 추출한 다음 원심분리(1800×g, 10 min) 하여 분획하였다(13). 수층(aqueous phase)과 유기층(organic phase)의 분획물을 각각 분리 수집하여 여과(Whatman No. 2, Kent, UK)한 다음, 각 브랜드 커피의 수용성(hydrophilic phase)과 지용성 시료(lipophilic phase)로 사용하였다.

총 폴리페놀 함량

시료의 총 폴리페놀 함량은 Singleton과 Rossi(14)의 방법을 일부 변경하여 측정하였다. 시료 25 µL에 증류수 1 mL, Na₂CO₃ 용액 300 µL, Folin-Ciocalteu 시약(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) 75 µL를 혼합하여 실온에서 1시간동안 반응시킨 후 700 nm에서 흡광도(DU-650, Beckman Coulter, Anaheim, CA, USA)를 측정하였다. 시료의 총 폴리페놀 함량은 mg gallic acid equivalent (GAE)/serving size로 나타내었다.

총 플라보노이드 함량

시료 속에 함유된 총 플라보노이드 함량은 Jia 등(15)의 방법을 일부 변경하여 측정하였다. 시료 1 mL에 5% NaNO₂를 20 µL 첨가하여 5분간 실온에서 반응시킨 후, 10% AlCl₃ 20 µL와 1 M NaOH 150 µL를 혼합하여 반응액의 흡광도 값을 510 nm에서 측정하였다. 표준물질로 catechin (Sigma-Aldrich)를 이용하여 검량선을 작성하였고 총 플라보노이드 함량은 mg catechin equivalent (CE)/serving size로 나타내었다.

Chlorogenic acid와 caffeine 함량

시료에 함유된 chlorogenic acid (CGA; Sigma-Aldrich)와 caffeine (Sigma-Aldrich)의 함량은 HPLC로 분석하였다(16,17). 시료를 Sep-pak cartridge (Waters, Milford, MA, USA)에 통과시킨 후 이동상 용매(methanol:acetic acid:water=20:1:79)로 용출한 후 0.45 µm membrane filter (Toyo Roshi Kaisha, Tokyo, Japan)로 여과하여 HPLC에 주입하였다. 분석 용매는 10 mM citric acid와 methanol을 9:1로 혼합하여 0.3 mL/min의 유속으로 분석하였다. 본 실험에 사용한 기기는 Agilent 1100 series (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)와 UV-detector (CGA, 273 nm; caffeine, 325 nm) 및 Eclipse XDB-C18 (4.6 cm×150 mm, 3.6 µm, Agilent) 컬럼을 사용하였다.

DPPH 라디칼 소거활성

항산화활성은 DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl; Sigma-Aldrich)에 대한 전자공여능(electron donating ability)으로 시료에 대한 환원력을 측정하였다(18). 시료 100 µL와 35 µM DPPH 용액 900 µL를 첨가한 후 10분 후에 514 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 각 시료의 DPPH 라디칼 소거활성은 mg Trolox equivalent (TE)/serving size로 제시하였다.

ABTS 라디칼 소거활성

ABTS 라디칼 소거활성을 이용한 항산화력 측정은 ABTS cation decolorization assay 방법(19)에 따라 측정하였다. 7.4 mM의 ABTS (2,2'-azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid, Sigma-Aldrich)와 2.6 mM의 potassium persulphate (Sigma-Aldrich)를 실온의 암소에서 24시간 ABTS 양이온을 형성시켜 ABTS stock solution을 제조한 다음, 734 nm에서 흡광도 0.75±0.04로 희석한 ABTS

용액 900 µL에 시료 100 µL를 첨가하여 ABTS 라디칼 소거능을 측정하였다. 각 시료의 ABTS 라디칼 소거활성은 mg trolox equivalent (TE)/serving size로 제시하였다.

환원력(reducing power)

커피 시료 250 µL에 sodium phosphate buffer 250 µL, 1% potassium ferricyanide 250 µL을 혼합하여 50°C에서 20분간 반응시킨 후, 10% trichloroacetic acid 250 µL를 넣어 원심 분리하였다. 상등액을 취해 증류수와 0.1% ferric chloride 100 µL를 혼합한 다음 700 nm에서 흡광도를 측정하였으며(20), 각 시료의 환원력은 mg trolox equivalent(TE)/serving size로 제시하였다.

통계처리

실험결과는 3회 반복 측정 후 평균±표준편차로 나타내었다. 각 평균치간의 유의성은 SPSS program (SPSS, Chicago, IL, USA)을 이용하여 분산분석(ANOVA)을 실시하였으며, 통계적 유의성은 5%와 1% 수준에서($p < 0.05$, $p < 0.01$) Duncan's multiple range test로 검정하였다.

결과 및 고찰

총 폴리페놀 및 플라보노이드 함량

식품에 존재하는 폴리페놀 물질은 산화환원반응(redox reaction)을 기본으로 항산화, 항암 및 항균효과 등의 생리활성을 나타낸다(21,22). 일반적으로 총 폴리페놀 함량이 증가할수록 항산화 등의 생리활성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 우리나라의 커피전문점 중 매장 수가 상위 5위내에 해당하는 브랜드별 매장서 레귤러커피를 구입하여 측정된 총 폴리페놀과 플라보노이드 함량은 Table 1과 같다. 전체적으로 레귤러 커피음료의 총 폴리페놀과 플라보노이드 성분은 수용성 시료가 지용성에 비해 각각 6.2배와 30.2배 높은 것으로 나타났다. 즉 5개 브랜드 커피 한 컵(serving size)의 수용성 시료에 함유된 총 폴리페놀 함량은 gallic acid의 등량값(GAE)으로 표시할 때 65.16-125.66 mg에 비해 지용성 시료는 14.14-15.68 mg으로 나타나 수용성에 비해 약 5-8배 낮은 함량으로 비교되었다. 이 같은 결과는 커피제조 과정 중 커피콩에서 용출된 지용성 활성성분은 수용성에 비해 미량으로 분포되었음을 나타낸다(23). 특히 브랜드 C의 총 폴리페놀함량(125.66 mg)은 브랜드 A의 65.16 mg보다 약 2배정도 높게 나타나 시판 커피의 브랜드에 따른 유의적인 차이($p < 0.05$)가 존재함을 알 수 있다. 매장에서 레귤러커피를 일인용 컵으로 구입하여 마실 때 섭취하는 총 폴리페놀 함량 역시 같은 경향으로, 브랜드 C가 110.12 mg으로 가장 높았고 브랜드 A가 63.83 mg로 가장 낮게 나타났으며 이 같은 결과는 각 브랜드별 커피 mL 당 함량을 비교할 때도 유사한 결과를 보여 주었다(Table 1). 커피 한잔에 함유된 폴리페놀 함량이 200-550 mg이라는 이전의 보고(12,23)와 비교할 때 본 실험의 결과는 상대적으로 적은 함량임을 알 수 있다. 이는 커피 제조과정의 차이에 따른 것으로(9,24), 사용한 커피콩의 품종이나 로스팅의 각기 다른 온도와 시간, 저장기일, 추출온도 등이 다르기 때문으로 판단된다. 한편 5개 브랜드의 수용성 시료에 함유된 총 플라보노이드 함량은 catechin 등량값(CE)으로 32.48-63.65 mg으로 나타나, 지용성 시료의 0.55-1.97 mg에 비해 32배 이상 높은 함량으로 비교되었다. 특히 레귤러커피 한잔과 mL 당 함유된 총 플라보노이드 함량은 브랜드 C가 69.27 mg과 0.22 mg으로 가장 높은 반면 브랜드 A는 각각 35.27 mg과 0.10 mg으로 가장 낮게 나타나 총 폴리페놀 함량의 결과와 유사한 경향을 보여 주었다. 일

Table 1. Total phenolics and flavonoids contents in hydrophilic phase, lipophilic phase, and regular coffees commercially available in Korea

Brands	Total phenolics (mg GAE) ¹⁾			Flavonoids (mg CE) ²⁾		
	Coffee	Hydrophilic	Hydrophobic	Coffee	Hydrophilic	Hydrophobic
A	63.83±2.78 ^a (0.18±0.02) ³⁾	65.16±3.24 ^a (0.19±0.04)	15.68±1.54 ^a (0.04±0.05)	35.27±0.03 ^a (0.10±0.01) ⁴⁾	32.48±0.52 ^a (0.09±0.01)	1.97±0.26 ^b (0.006)
B	109.50±1.54 ^c (0.37±0.05)	104.87±2.67 ^d (0.35±0.06)	14.44±0.31 ^a (0.05±0.02)	60.65±0.16 ^a (0.20±0.01)	57.34±0.33 ^c (0.19±0.02)	1.64±0.65 ^b (0.005)
C	110.12±6.48 ^c (0.35±0.04)	125.66±2.04 ^e (0.40±0.01)	15.06±0.31 ^a (0.05±0.02)	69.27±0.08 ^a (0.22±0.01)	63.65±1.00 ^d (0.20±0.02)	1.44±0.14 ^{ab} (0.004)
D	68.76±1.54 ^{ab} (0.25±0.05)	88.62±5.73 ^c (0.32±0.03)	14.44±0.93 ^a (0.05±0.02)	40.68±0.13 ^a (0.15±0.02)	38.57±0.30 ^b (0.14±0.02)	1.87±0.43 ^b (0.007)
E	76.48±0.62 ^b (0.26±0.05)	73.39±1.82 ^b (0.25±0.05)	14.14±0.00 ^a (0.05±0.03)	36.52±0.39 ^a (0.12±0.01)	33.28±0.30 ^a (0.11±0.01)	0.55±0.19 ^a (0.002)

Data are expressed as mean±SD of triplicate experiments. Means in the same column with different letters are significantly different ($p<0.05$).

¹⁾Expressed as mg gallic acid equivalents(GAE) per serving size

²⁾Expressed as mg catechin equivalents(CE) per serving size

³⁾Expressed as mg GAE per mL

⁴⁾Expressed as mg CE per mL

반적으로 커피음료에 함유된 폴리페놀성 화합물의 함량은 커피콩의 로스팅 과정 중에 일어나는 여러 화학반응 중 특히 Maillard 반응의 정도에 따라 폴리페놀 화합물의 조성 및 함량에 영향을 미치는 것으로 보고되었다(9). 흥미롭게도 본 실험에 사용된 브랜드 C와 A의 공통점은 모두 외국계 커피전문점의 브랜드임에도 총 페놀 및 플라보노이드 함량의 결과는 상반되게 나타났다. 두 브랜드 모두 커피원두의 로스팅은 해외의 본점에서 진행하여 국내 지점으로 공급하는 것으로 알려져 있다.

Chlorogenic acid와 caffeine 함량

클로로젠산(chlorogenic acid, CGA)은 페놀산(phenolic acids; 주로 caffeic, ferulic, *p*-coumaric acid) 과 quinic acid와의 에스터 반응으로 유도된 화합물(caffeoylquinic acid, COA)로서 보통 고등 식물에 널리 분포한다(17). 이 성분은 커피 속에도 다량 함유되어 있는 폴리페놀 성분의 일종으로서 커피의 착색 및 쓴 맛의 원 인물질로 알려져 있다(9). CGA는 생체내에서 항산화작용은 물론 항균활성 및 항암성 물질로 작용하여 오늘날 기능성 소재의 성분으로 보고되어 왔다(3,25). Table 2에서와 같이 5개 브랜드의 커피 전문점에서 구입한 레귤러커피 한잔(serving size) 및 mL 당 함유된 CGA의 함량은 각각 5.17-69.78 mg과 0.01-0.22 mg으로 나타나 브랜드 간에 유의적인 함량의 차이($p<0.05$)가 존재하였다. 특히 브랜드 C는 브랜드 A에 비해 mL 혹은 serving size 당 각각 22배와 13배 더 높은 함량을 나타냈다(Table 2). 이 같은 결과는 CGA가 폴리페놀 성분의 일종이므로 앞에서 제시한 총 페놀 및 플라보노이드 함량의 결과와 일관된 결과로 나타남을 알 수 있다. 일반적으로 CGA의 함량은 원두의 품종에 따라 다른 것으로 나타나, Robusta 품종의 원두에 함유된 총 CGA의 함량은 88.0 mg/g dry green bean인 것에 비해 Arabica 원두는 68.8 mg/g dry green bean으로 보고된다(16). 보통 커피에 함유된 CGA의 유도체는 최소한 5개의 주요 유도체들 즉 caffeoylquinic acids (CQA), diCQA, feruloylquinic acids (FQA), *p*-coumaroylquinic acids, caffeoylferuloylquinic acids로 보고되나(16,17), 이들 중 CGA로 알려진 CQA가 주요성분으로 가장 많이 함유되어 있다. 본 실험의 결과는 이들 유도체 중 주요성분인 CGA만 정량한 결과이므로 (Fig. 2) 레귤러 커피한잔에 함유된 CGA의 농도는 실제 함량에

Table 2. Chlorogenic acid and caffeine contents (mg) in serving size of regular coffees commercially available in Korea

Brands	Chemical Structure	
	Chlorogenic acid	Caffeine
A	5.17±0.17 ^a (0.01±0.004) ¹⁾	121.58±6.81 ^c (0.35±0.01) ²⁾
B	15.07±2.05 ^b (0.05±0.001)	146.32±8.67 ^d (0.49±0.03)
C	69.78±2.71 ^c (0.22±0.004)	139.3±12.98 ^d (0.44±0.02)
D	11.31±0.31 ^b (0.04±0.003)	92.2±2.28 ^b (0.33±0.02)
E	12.48±1.77 ^b (0.04±0.002)	74.38±10.2 ^a (0.25±0.01)

Data are expressed as mean±SD of triplicate experiments. Means in the same column with different letters are significantly different ($p<0.05$).

¹⁾Expressed as mg chlorogenic acid per mL

²⁾Expressed as mg caffeine per mL

비해 저평가되었을 것으로 사료된다. Fujioka 등(16)은 레귤러 커피에 함유된 총 CGA의 함량은 5.26-17.1 mg/g이라고 보고한 바 있다. 시판중인 5개 브랜드 커피 한 잔에 함유된 CGA의 함량은 브랜드 C가 69.78 mg으로 가장 높았고 브랜드 A가 5.17 mg으로 가장 낮게 나타났다.

카페인은 퓨린 염기의 일종으로 평활근의 이완작용, 이뇨작용, 중추신경 자극, 혈관 확장 뿐 아니라 최근에는 라디칼 소거 및 항산화작용 등의 기능도 보고되는 약리학적 성질의 기능성 성분이다(12,24,26). 카페인의 일일 섭취량의 한계는 300 mg으로 권장되나 임신부나 만 19세 미만의 청소년은 체중 kg 당 2.5 mg으로 카페인의 섭취량을 제한하고 있다(12). 본 실험에 사용한 5개 브

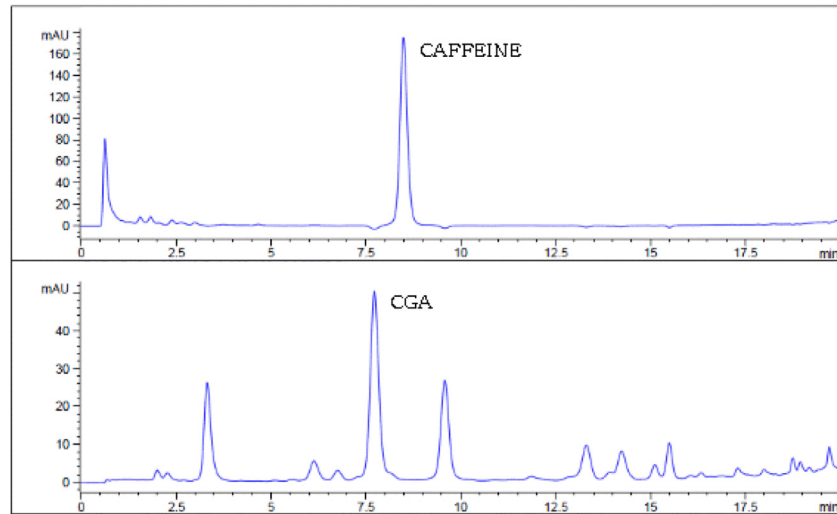


Fig. 1. HPLC chromatograms of caffeine and chlorogenic acid (CGA) in regular coffee.

랜드의 레귤러커피 한 컵(-serving size) 함유된 카페인 함량은 74.38-146.32 mg으로 나타나 커피 브랜드간의 유의적($p < 0.05$)인 차이가 존재하였다(Table 2). 특히 브랜드 B의 146.32 mg은 브랜드 E의 74.38 mg보다 약 2배 정도 높은 함량으로 나타났다. 이 같은 결과는 브랜드 B의 레귤러커피는 하루에 두 잔만 마셔도 카페인의 일일 섭취량에 쉽게 도달하는데 비해 브랜드 E는 네 잔을 마셔도 카페인의 섭취 농도는 비슷한 수준인 것으로 평가된다. 시판되는 5개 브랜드 커피 한 컵 및 mL 당 함유되어 있는 평균 카페인의 함량은 각각 114.8 mg과 0.37 mg으로 나타나 일반 인스턴트커피의 카페인 함량이 약 125 mg이라는 보고(12)와 비슷한 수준임을 알 수 있다. 커피가공 시 보통 210°C 이상의 온도에서 이루어지는 로스팅 과정은 CGA를 분해시켜 그 함량이 감소하나(27,28) 카페인 함량은 온도와 시간에 관계없이 손실이 적은 것으로 보고되었다(16). 그러나 추출온도가 높아질수록 카페인의 함량은 증가하는 것으로 알려져 있다(16). 본 실험에서 특히 브랜드 D와 E의 레귤러커피에 함유된 카페인의 함량이 다른 브랜드 A, B, C에 비해 유의적($p < 0.05$)으로 낮은 것은, 커피 제조 시 사용하는 에스프레소 샷 잔의 횟수와도 관계된다. 브랜드 D와 E는 에스프레소 샷 잔을 1회 넣는 것에 비해 브랜드 A, B, C의 레귤러커피는 두 잔의 샷이 들어가는 것으로 알려졌다.

항산화 활성

레귤러커피 한잔을 마시면 얻을 수 있는 항산화 활성은 DPPH와 ABTS의 라디칼을 소거하는 능력과 함께 환원력(reducing power)을 측정하여 그 결과를 모두 mg trolox equivalent (TE)/serving size로 나타내었으며, 그 결과는 Fig. 3과 같다. 먼저 DPPH와 ABTS 라디칼의 소거활성은 그림에서와 같이 비슷한 경향을 알 수 있다. 브랜드 C의 레귤러커피 한잔에 함유된 DPPH와 ABTS 소거활성은 표준 항산화제인 trolox 등량값(TE)으로 환산할 때 각각 226.24 mg과 487.52 mg으로 나타나 브랜드 E의 185.89 mg과 344.71 mg에 비해 상대적으로 높은 항산화 활성으로 비교되었다. 이 같은 결과는 각 시료의 수용성층에서 나타난 결과(Fig. 3)와도 일치하여 커피용액의 항산화 활성은 83% 이상의 활성이 수용성층에 분포하며 주로 수용성 생리활성 물질이 반응한 결과로 평가할 수 있다. 특히 커피 브랜드에 따른 레귤러커피 mL 당 항산화 활성은 DPPH라디칼 소거활성의 경우, 브랜드 B

와 C가 동일하게 0.74 mg TE로 가장 높은 활성을 나타낸 반면 브랜드 A는 0.53 mg TE로 가장 낮게 측정되었다. 따라서 5종의 브랜드 커피 중 가장 항산화활성이 높은 B와 C의 항산화 활성은 비슷한 수준($p > 0.05$)으로 평가되었다.

항산화 활성을 나타내는 또 다른 인자로 시료의 환원능력을 측정할 수 있다. 시료에 함유된 환원성 성분이 분석 시약의 Fe^{3+} -ferricyanide 복합체를 Fe^{2+} 형태로 환원시키는 능력을 이용하여 시료의 항산화 활성을 평가한다(15). 환원력 측정에 의한 커피 시료의 항산화활성은 Fig. 3에서와 같이 브랜드 B가 178.82 mg으로 브랜드 C에 비해 유의적($p < 0.05$)으로 높게 나타나 DPPH와 ABTS 라디칼 소거능의 결과와는 다소 차이가 있으나, 환원력 측정 역시 브랜드 E가 88.78 mg으로 가장 낮게 나타났다. 이 같은 결과는 수용성 시료의 환원력 결과와도 유사하여 5종의 브랜드 커피의 항산화활성은 모두 수용성 활성성분의 환원력에 기인됨을 알 수 있다. 따라서 환원력 측정에 의한 5종의 브랜드 커피의 항산화활성은 브랜드 B가 브랜드 A와 E에 비해 약 2배정도 높은 활성을 나타내어 DPPH와 ABTS 라디칼 소거활성의 결과와 유사한 경향을 보여 주었다($r^2 = 0.869$). 전체적으로 브랜드 커피 B와 C가 가장 항산화활성이 우수한 반면 브랜드 E가 가장 낮은 활성을 갖는 것으로 평가할 수 있다. 커피는 일상적으로 마시는 여러 종류의 음료 중 항산화활성의 기여도가 가장 큰 음료로 알려져 있다. 즉 Pulido 등(13)에 따르면 스페인 사람이 마시는 일상 음료에서 얻을 수 있는 항산화물질의 60% 이상은 커피를 통해 얻어지며 그밖에 와인, 과일 주스, 맥주, 차, 우유 순으로 보고하였다. 지금까지 보고된 커피의 항산화활성과 관련된 주요 성분은 CGA와 같이 대체적으로 폴리페놀 성분(23,24)이 가장 유력하나 비 폴리페놀 성분 중 카페인(9,12)이나 melanoidins과 같은 Maillard 반응산물(9,10) 및 미량의 토코페롤 성분(7)도 관련되는 것으로 알려져 왔다. 따라서 5종의 브랜드 커피 시료에 함유된 생리활성 성분과 세 가지 측정법으로 얻어진 항산화활성 결과간의 상관관계를 평가하는 것은 이들의 인과관계를 이해하는데 도움이 될 수 있다.

항산화활성과 생리활성 성분과의 상관관계

시판 브랜드커피 5종에 함유된 생리활성 성분과 세 가지 항산화활성 측정법으로 평가된 결과간의 상관관계는 Table 3과 같다.

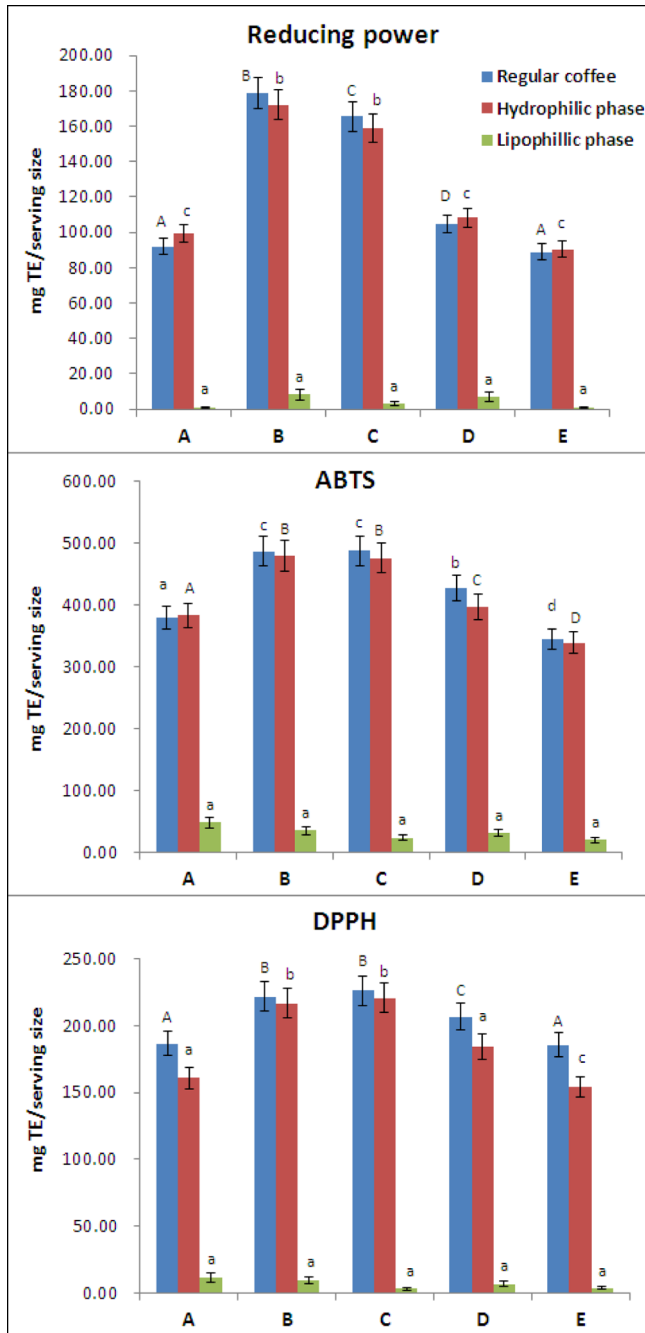


Fig. 2. Antioxidant capacity in serving size of hydrophilic phase, lipophilic phase, and regular coffees commercially available in Korea. Data are expressed as mean±SD of triplicate experiments. TE value expressed as mg Trolox equivalents per serving size. Different letters in the same color bars are significantly different ($p < 0.05$).

레귤러커피 한잔에 함유된 생리활성 성분 중 총 플라보노이드 함량은 항산화 활성의 결과와 가장 밀접한 관계를 나타내었다 ($r^2=0.8705$). 특히 환원력 측정값은 시료의 플라보노이드 함량($r^2=0.905$)은 물론 폴리 페놀함량($r^2=0.9106$)과도 매우 높은 정의 상관관계를 나타내어 커피음료에 함유된 수용성 폴리페놀 및 플라보노이드 물질은 커피의 주요 항산화 물질로 평가된다. 이들 총 페놀 및 플라보노이드 물질은 DPPH와 ABTS 라디칼 소거활성에도 밀접한 영향을 주어 각각 상관계수 0.7045와 0.8533의 매우

Table 3. Pearson's correlation coefficient (r^2) between antioxidant capacity and total phenolics (TP), total flavonoids (TF), chlorogenic acid (CGA), and caffeine in serving size of regular coffees

	TP	TF	CGA	Caffeine
ABTS	0.6691	0.8262	0.3581	0.6587
DPPH	0.7398	0.8803	0.4573	0.5067
Reducing power	0.9106	0.9050	0.3461	0.6927

높은 상관도를 나타냈다. 한편 폴리페놀 성분의 일종인 CGA와 항산화 활성간의 상관도는 $r^2=0.3871$ 로 나타나 예상보다 낮은 상관도를 보여 주었으나, 시료에 함유된 다양한 CGA 유도체를 모두 정량하여 평가한다면 본 실험의 결과보다 높은 상관계수가 산출될 것으로 추정된다. 카페인의 함량은 오히려 세 가지 항산화 측정법에 의한 커피음료의 항산화 활성과 매우 높은 상관도를 나타내었다. 즉 ABTS와 DPPH 라디칼 소거활성, 환원력과의 상관도는 각각 0.6587, 0.5067, 0.6927로 나타나 커피의 항산화활성 결과에 CGA 함량 보다 카페인의 함량이 더 높은 영향을 미친 것으로 나타났다. 이 같은 결과는 최근의 연구보고와도 유사한 결과로, Parras 등(29)은 커피에 함유된 카페인 함량과 항산화 활성은 밀접한 관계가 있다고 보고하였다. 즉 카페인의 항산화활성은 농도에 의존적으로 나타나 카페인의 농도가 감소하거나 제거되면 커피의 항산화 활성도 감소하는 것으로 보고되었다. 이밖에도 커피의 항산화 활성에 영향을 주는 물질은 토코페롤과 같은 다양한 지용성 물질과 melanoidins 등도 작용하므로 본 실험에서 제시한 생리활성 물질만으로 커피의 항산화활성을 모두 설명할 수는 없다. 일반적으로 보고된(9,23,24) 커피의 항산화작용은 커피 품종, 가공방법, 추출방법 등에 따라 차이가 있지만, 소비자들이 하루에 마셔야 할 권장량만 준수한다면 본 실험결과, 커피는 일상적으로 섭취할 수 있는 우수한 항산화음료의 하나로 평가할 수 있다.

요 약

시판중인 레귤러커피 한 컵에 함유되어 있는 대표적인 생리활성 성분의 함량과 항산화 활성 등을 측정된 결과는 다음과 같다. 총 페놀함량은 gallic acid 등량 값으로 나타낼 때 63.83-110.12 mg이며, 총 플라보노이드 함량은 catechin 등량 값으로 35.27-69.27 mg이었다. 커피음료 시료에 있는 이들 물질의 분포는 수용성층에 각각 96%와 91% 이상 함유되었다. 레귤러커피 한 컵에 함유된 CGA와 카페인의 함량은 각각 5.17-69.78 mg과 74.38-146.32 mg으로 측정되었다. DPPH와 ABTS 라디칼 소거능 및 환원력 등의 방법으로 평가한 5개 브랜드의 레귤러커피의 항산화 활성은 표준 항산화제인 Trolox 등량 값으로 88.78-487.52 mg의 범위로 나타나 생리활성 성분의 농도에 따라 브랜드 커피의 항산화 활성은 매우 다르게($p < 0.05$) 나타남을 알 수 있다. 커피음료의 항산화활성은 수용성 항산화물질 특히 플라보노이드($r^2=0.8705$) 및 폴리페놀 함량($r^2=0.7732$)과 매우 높은 상관도를 보였으며, 그 밖에 카페인($r^2=0.6194$)과 CGA ($r^2=0.3871$)의 함량도 커피의 항산화활성에 기여하는 주요 항산화성분으로 나타났다. 본 실험에 사용된 5종의 브랜드 커피 중 전체적으로 브랜드 B와 C의 커피가 생리활성 성분의 함량과 항산화활성이 가장 높은 것으로 평가되었다($p < 0.05$).

감사의 글

본 연구는 성신여자대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었으므로 감사드립니다.

References

- Petracco M. Our everyday cup of coffee: The chemistry behind its magic. *J. Chem. Educ.* 82: 1161-1167 (2005)
- Korea Customs Service. Latest import trends of coffee market. Available from: http://www.customs.go.kr/kcshome/cop/bbs/select-Board.do?layoutMenuNo=294&bbsId=BBSMSTR_1018&ntId=2133. Accessed Aug. 18, 2012.
- Dorea J, da Costa T. Is coffee a functional food? *Brit. J. Nutr.* 93: 773-782 (2005)
- Higdon JV, Frei B. Coffee and health: A review of recent human research. *Crit. Rev. Food Sci.* 46: 101-123 (2006)
- Lim DH, Kim WK, Lee MG, Heo HJ, Chun OK, Kim DO. Evidence for protective effects of coffees on oxidative stress induced apoptosis through antioxidant capacity of phenolics. *Food Sci. Biotechnol.* 21: 1735-1744 (2012)
- Natella F, Nardini M, Giannetti I, Scaccini C. Coffee drinking influences plasma antioxidant capacity in humans. *J. Agr. Food Chem.* 50: 6211-6216 (2002).
- Alves RC, Casal S, Oliveira MBPP. Tocopherols in coffee brews: Influence of coffee species, roast degree and brewing procedure. *J. Food Compos. Anal.* 23: 802-808 (2010)
- Moreira DP, Monteiro MC, Ribeiro-Alves M, Donangelo CM, Trugo LC. Contribution of chlorogenic acids to the iron-reducing activity of coffee beverages. *J. Agr. Food Chem.* 53: 1399-1402 (2005)
- Vignoli JA, Bassoli DG, Benassi MT. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: the influence of processing conditions and raw material. *Food Chem.* 124: 863-868 (2011)
- Delgado-Andrade C, Morales FJ. Unraveling the contribution of melanoidins to the antioxidant activity of coffee brews. *J. Agr. Food Chem.* 53: 1403-1407 (2005)
- Benzie IF. Evolution of antioxidant defense mechanisms. *Eur. J. Nutr.* 39: 53-61 (2000)
- Lean MEJ, Crozier A. Coffee, caffeine and health: What's in your cup? *Maturitas* 72: 171-172 (2012)
- Pulido R, Hernandez-Garcia M, Saura-Calixto F. Contribution of beverages to the intake of lipophilic and hydrophilic antioxidants in the Spanish diet. *Eur. J. Clin. Nutr.* 57: 1275-1282 (2003)
- Singleton VL, Rossi JAJ. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Viticult.* 16: 144-158 (1965)
- Jia Z, Tang M, Wu J. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chem.* 64: 555-559 (1999)
- Fujioka K, Shibamoto T. Chlorogenic acid and caffeine contents in various commercial brewed coffees. *Food Chem.* 106: 217-221 (2008)
- Carlo PB, Arianna EB, Gloria MP, Alfred CV. Characterization of green and roasted coffees through the chlorogenic acid fraction by HPLC-UV and principal component analysis. *J. Agr. Food Chem.* 43: 1549-1555 (1995)
- Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food Sci. Technol.* 28: 25-30 (1995)
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Bio. Med.* 26: 1231-1237 (1999)
- Prior RL, Xianli W, Schaich K. Standardized methods for determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *J. Agr. Food Chem.* 53: 4290-4302 (2005)
- Kuroda Y, Hara Y. Antimutagenic and anticarcinogenic activity of tea polyphenols. *Mutat. Res.* 436: 69-97 (1999)
- Pyo YH, Lee TC, Logendra L, Rogen RT. Antioxidant activity and phenolic compounds of Swiss chard extracts. *Food Chem.* 85: 19-26 (2004)
- Richelle M, Tavazzi I, Offord E. Comparison of the antioxidant activity of commonly consumed polyphenolic beverages (coffee, cocoa, tea) prepared per cup serving. *J. Agr. Food Chem.* 49: 3438-3442 (2001)
- Tena N, Draženka K, Ana BC, Dunja H, Maja B. Bioactive composition and antioxidant potential of different commonly consumed coffee brews affected by their preparation technique and milk addition. *Food Chem.* 134: 1870-1877 (2012)
- Link A, Balaguer F, Goel A. Cancer chemoprevention by dietary polyphenols: Promising role for epigenetics. *Biochem. Pharmacol.* 80: 1771-1792 (2010)
- Crozier TWM, Stalmach A, Lean ME Crozier A. Espresso coffees, caffeine and chlorogenic acid intake: potential health implications. *Food Funct.* 3: 30-33 (2012)
- Trugo LC, Macrae R. Chlorogenic acid composition of instant coffees. *Analyst* 109: 263-266 (1984)
- Kim JK, Park SK. Changes in major chemical constituents of green coffee beans during the roasting. *Korean J. Food Sci. Technol.* 38: 153-158 (2006)
- Parras P, M. Martinez-Tome M, Jimenez AM, Murcia MA. Antioxidant capacity of coffees of several origins brewed following three different procedures. *Food Chem.* 102: 582-592 (2007)