

양파의 Quercetin 관련 물질의 분리 기술 개발

1. 양파의 Quercetin 관련 물질의 함량과 안정성

강성구[†] · 김용두 · 현규환* · 김영환 · 송보현 · 신수철 · 박양균**

순천대학교 식품공학과

*순천대학교 자원식물개발학과

**목포대학교 식품공학과

Development of Separating Techniques on Quercetin-Related Substances in Onion (*Allium cepa* L.)

1. Contents and Stability of Quercetin-Related Substances in Onion

Seong-Koo Kang[†], Yong-Doo Kim, Kyu-Hawn Hyun*, Young-Whan Kim,
Bo-Hyeon Song, Soo-Cheol Shin and Yang-Kyun Park**

Dept. of Food Science and Technology, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

*Dept. of Development of Resource Plant, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

**Dept. of Food Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

Abstract

To use onion (*Allium cepa* L.) residue as raw materials of food products, contents and stability of quercetin-related substance in onion were investigated. The amount of quercetin-related substance of onion was richer in the inedible portion (317.99mg%) than the edible portion (4.10mg%). Total quercetin-related substances of juice and residue from fresh onions were 2.26mg% and 1.57mg%, respectively, but they were changed to 1.50mg% and 2.96mg% by heating at 80°C for 10min. Quercetin was found to be stable at 200°C for 60 min, but it was unstable to light. When it was illuminated with 30W, the content was decreased and reached to 80~85% of the original content after 48 hours. Quercetin was not affected by pH, but quercitrin and rutin were unstable below pH 5.

Key words: onion (*Allium cepa* L.), quercetin and its related glycosides, stability

서 론

최근 *Allium*속 채소류에 다량 함유되어 있는 quercetin과 관련된 배당체 물질들은 발암성 물질의 활성 감소, 변이 암세포의 생육저해, 혈압강하, 항산화, 모세혈관의 강화작용 등이 보고된 후, quercetin 물질을 함유한 식품에 대한 관심이 고조되고 있다(1).

특히, *Allium*속 채소류 중 양파 (*Allium cepa* L.)는 지질에 대한 항산화 효과를 갖는 것으로 알려져 있는데, 그 효과는 주로 flavonoid계, phenol계 및 방향족 amine계 등의 물질들에 의한 것으로 보고되고 있다(2-4). 또한 양파에 함유된 allyl propyl disulfide 및 diallyl dis-

ulfide 등 역시 항산화 작용을 갖고 있어 지질과산화물의 형성 억제 뿐만 아니라 노화의 지연, 항동맥경화 효과도 있는 것으로 보고되고 있으며, 육류의 냄새를 없애고 맛을 좋게 하는 기능으로 인해 널리 사용되고 있다(1).

양파에 관한 연구로는 Gupta(5)의 심혈관계 질환 예방, Menon과 Kendal(6)의 혈전증 치료에 효과, Jain 등(7)의 혈당저하 효과, 허 등(8)의 항산화 효과 및 서 등(9)은 납 독성의 해독에 효과가 있는 것으로 보고하였고, 이와 이(10)는 양파즙이 고등어의 지질산패의 진행을 억제하고 지방산조성의 변화를 감소시키는데 효과가 있다고 보고하였다. 또한 박 등(11)은 혈청 중의 지질함량을 낮추고 CCl₄독성을 완화시키는 작용이 있

[†]To whom all correspondence should be addressed

으며, 간지질의 과산화를 억제시키는 효과(12) 및 DNA 손상 억제 효과(13) 등을 보고하였다. 이 등(14)은 유해 균인 clostridia와 대장균에 대한 생육억제 작용을 보고 하는 등 생리활성물질들에 대한 연구가 활발하게 진행 되고 있다. 그러나 양파에 다량 함유되어 있는 quercetin 관련물질에 관한 연구로는 양파 가공중 quercetin 관련물질의 함량 변화(15), Isorhamnetin 4'-glycoside의 동정(16)이 보고되어 있을 뿐 아직 국내에서는 이 물질에 관한 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 유용성분인 quercetin 물질이 강화된 양파가공품 제조를 위한 기초자료로 제공하고 자 양파에 함유되어 있는 quercetin 물질의 함량을 조사 하고, 가공 중에 일어날 수 있는 변화를 관찰하기 위해 열, 빛 및 pH 등에 대한 안정성을 검토하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 양파는 무안지역에서 생산된 1997 년산을 구입하여 무작위로 선별하고 상부와 하부의 뿌 리부분을 제거하고 가식부와 비가식부위로 구분하여 세 절 후 fresh clean pack에 포장하여 -18°C에 냉동보관 하면서 시료로 사용하였다.

Quercetin 관련물질의 추출

생양파를 세척후 세절하여 사용한 대조구와 80°C와 100°C에서 10분, 20분 및 30분씩 가열 처리한 시료구 등 을 압착법으로 착즙한 후 착즙액과 남은 양파박을 실험 에 사용하였으며 quercetin 관련물질의 추출은 박과 이 (15)의 방법을 사용하여 추출하였다.

Quercetin 관련물질의 분석

Quercetin 관련물질의 분석은 박과 이(15)의 방법을 변형하여 HPLC로 분석하였다. 즉 각 추출액을 초원심 분리기를 사용하여 30분 동안 원심분리한 다음, 상정액 을 membrane filter(millipore 0.45µm)로 여과한 후 Table 1과 같은 조건으로 분석하였으며, 정량은 표준품(Sigma Co., USA)을 사용하여 외부 표준법으로 계산하였 다. 모든 실험값은 3회 반복 정량한 값을 평균하여 나타내 었다.

Quercetin 관련물질의 열, 빛 및 pH 안정성 측정

Quercetin 관련물질에 미치는 온도의 영향을 알아보 기 위하여 quercetin 표준용액(1,000ppm/MeOH) 2ml 씩을 flask에 분주한 후 40°C에서 감압농축하여 용매를

Table 1. Conditions for operating HPLC in the analysis of quercetin-related substances

Items	Conditions
Instrument	Waters associate M244
Column	µ-Bondapak C ₁₈
Mobile phase	A: 5% acetic acid, B: acetonitrile, Gradient→80%- 0% B within 25 min 20%-80% A within 25 min
Flow rate	1.0ml/min
Detection	UV 254nm
Injection volumn	30µl

완전히 제거하고, 100°C, 120°C, 150°C 및 200°C에서 10 분, 20분, 30분 및 60분 동안 열처리한 후, 다시 용매에 녹여 남은량을 측정하여 비교하였다. Quercetin 관련물 질에 미치는 빛의 영향을 알아보기 위하여 표준용액을 시험관에 10ml씩 분주하여 입구가 개폐된 상태에서 자 외선(110V, 30W)을 2일 동안 조사하면서 12시간 간격 으로 감소량을 측정하였다. 그리고 quercetin 관련물 질에 미치는 pH 영향은 표준용액을 시험관에 1ml씩 분 주한 후 여기에 동량의 완충용액(pH 1~2 : Clark-Lubs buffer, pH 3~8 : MacKlvaine buffer, pH 9~11 : Sö- rensen buffer)을 가하고 상온에서 2시간 방치한 후, 40°C에서 완전 감압농축하고 다시 1ml로 정용한 후에 quercetin 관련물질을 측정하여 비교하였다. 이때 quercetin 관련물질의 HPLC 분석조건은 Table 1과 같다.

결과 및 고찰

양파부위별 유리 quercetin 물질의 함량

양파를 가식부위와 비가식부위로 구분하여 유리 quercetin, rutin 및 quercitrin의 함량을 조사한 결과는 Table 2와 같다.

비가식부위에서 총 함량은 317.99mg%로 quercetin이 208.82mg%, rutin이 55.19mg%, quercitrin이 53.98mg% 순으로 나타났다. 가식부위에서 총 함량은 4.10mg%로 quercetin이 2.26mg%, quercitrin이 1.20mg% 및 rutin 이 0.74mg% 순으로 나타나, 가식부위에 비하여 섭취를 하지 않고 버리는 비가식부위에 77배 이상이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 박과 이(15)가 양파의 비가식부인 건조된 껍질부위에 많은 양의 quercetin 관련물질이 함유되어 있어 건강보조식품이 나 식품첨가물로서 항산화제와 미생물의 생육억제물질 로 사용될 수 있다는 보고와 일치하였다.

양파 착즙액과 양파박 중의 유리 quercetin 관련물 질의 함량 비교

양파착즙액과 양파박(고형물)에 남아 있는 유리 qu-

Table 2. Content of free quercetin-related substances in different locations of onion

Onion portions	Contents (mg/100g fresh weight)			
	Rutin	Quercitrin	Quercetin	Total
Whole	55.93	55.18	211.08	322.09
Edible	0.74	1.20	2.26	4.10
Inedible	55.19	53.98	208.82	317.99

erectin, rutin 및 quercitrin의 함량을 비교하기 위하여 신선한 생양파를 착즙한 것과 80°C에서 10분간 가열한 후 착즙한 것의 함량을 조사한 결과는 Table 3과 같다.

신선한 생양파를 착즙한 양파주우스에 함유된 quercetin 관련물질의 함량은 총 2.63mg%로 rutin이 0.42 mg%, quercitrin이 0.58mg%, quercetin이 1.63mg%이었다. 착즙하고 남은 양파박에는 rutin이 0.32mg%, quercitrin이 0.62mg%, quercetin이 0.63mg%로 총 함량은 1.57mg%이었다. 또한 양파를 80°C에서 10분간 가열한 후 압착하여 착즙한 양파주우스에 함유된 quercetin 관련물질의 함량은 rutin이 0.58mg%, quercitrin이 0.87 mg%, quercetin이 1.51mg%로 총 함량은 2.96mg%였으며, 착즙하고 남은 양파박에는 rutin이 0.18mg%, quercitrin이 0.43mg%, quercetin이 0.69mg%로 총 함량은 1.30mg%를 보였다.

측정된 3종의 quercetin 물질들은 착즙 후 양파박에 남아 있는 양은 전반적으로 30% 이상인 것으로 나타났으며 생양파를 그대로 착즙한 경우는 양파박에 37.4%가 남아 있었으나 착즙율이 높은 가열 후 착즙한 양파박에는 30.5%로 더 적은량이 남아 있는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과로 볼 때 착즙수율이 높을수록 quercetin 물질의 함유율이 높은 양파착즙액을 얻을 수 있어 유리한 것으로 나타났으며 착즙 후 양파박에 남은 quercetin 물질에 대해서도 회수방법의 연구가 요구되고 있다.

열의 영향

양파에 함유된 quercetin 물질의 열 안정성을 조사

Table 4. Percentage of remaining quercetin at several heating temperatures

Heating temp.(°C)	Heating time(min)				
	0	10	20	30	60
80	100	102	99	100	101
100	100	99	102	101	103
120	100	100	101	102	98
150	100	100	98	100	101
200	100	100	101	99	99

하기 위하여 표준물질을 80, 100, 120, 150 및 200°C에서 10, 20, 30 및 60분 동안 각각 처리한 후 남은량을 가열하지 않았을 때의 함량을 100%로 해서 비교한 결과(Table 4) quercetin은 200°C(1시간)의 가열온도에서도 대략 100%를 유지해 비교적 열에 대하여는 안정한 것으로 나타났다. 양파의 flavonol성분은 짧은 시간의 열처리 즉 조리하는 동안에는 파괴되지 않는다는 박과 이(15)의 보고와 유사하였으며, 이와 같은 결과로 볼 때 양파에 함유되어 있는 quercetin은 가열조리와 양파주우스 농축액 제조 후에도 열에 의하여 파괴되지 않고 대부분이 남아 있을 것으로 판단되었다.

빛의 영향

빛에 대한 안정성을 검토하기 위하여 48시간 동안 자외선에서 노출시키면서 12시간 간격으로 quercetin 물질의 양을 측정된 결과(Fig. 1), 전반적으로 자외선에 노출시킬 경우 시간이 경과됨에 따라 약간씩 감소됨이 관찰되었으며, 48시간 이후에는 10~15%까지 감소되었었는데, 이와 같은 결과는 Mizuno 등(17)이 1,500Lux에서 48시간 노출시킬 경우 50%까지 감소된다고 한 보고와 유사하였다. 비록 본 실험이 밀폐되어 있는 장소에서 이루어졌지만, 이와 같은 결과로 볼 때 quercetin 물질은 빛에 상당히 불안정한 것으로 보이며, 강력한 햇빛에 노출될 경우 쉽게 파괴될 것으로 생각된다. 따라서 양파에 함유되어 있는 quercetin 물질을 보호하기 위해서는 수확직후부터 햇빛에 노출시키지 않도록 주의가 필요할 것으로 생각된다.

Table 3. Comparison of the amounts of free quercetin-related substances in onion juice and residue

Onion parts	Free quercetin related substance contents(mg/100g fresh weight)				
	Rutin	Quercitrin	Quercetin	Total	
Fresh	Juice	0.42(56.8) ¹⁾	0.58(48.3)	1.63(72.1)	2.63(62.6)
	Residue	0.32(43.3)	0.62(51.7)	0.63(27.9)	1.57(37.4)
	Total	0.76(100)	1.30(100)	2.26(100)	4.32(100)
Heating (80°C/10min)	Juice	0.58(76.3)	0.87(66.9)	1.51(68.6)	2.96(69.5)
	Residue	0.18(23.7)	0.43(33.1)	0.69(31.4)	1.30(30.5)
	Total	0.74(100)	1.20(100)	2.250(100)	4.18(100)

¹⁾The values in parentheses are relative percents.

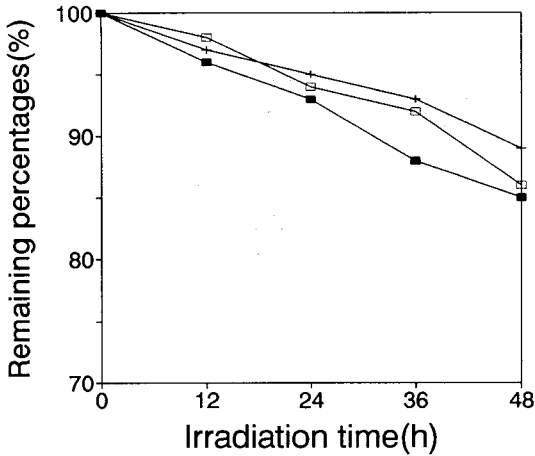


Fig. 1. The stability of quercetin-related substances under irradiation(110V, 30w) at 25°C.

□-□: rutin, ■-■: quercitrin, +-+: quercetin

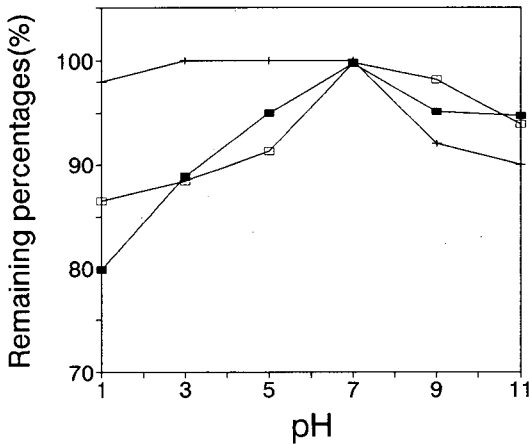


Fig. 2. The stability of quercetin-related substances under various pH conditions at 25°C.

□-□: rutin, ■-■: quercitrin, +-+: quercetin

pH의 영향

Quercetin 물질의 pH에 의한 영향을 검토한 결과 (Fig. 2), quercetin은 강산 및 강알칼리에서도 비교적 안정하였으나 quercitrin과 rutin은 강산과 강알칼리에서 분해되어 감소하는 것이 관찰되었다. 이상의 결과로 보면 강산이나 강알칼리를 갖는 양파 가공식품 중에는 quercetin 관련 배당체의 함량은 감소되고 quercetin의 함량은 증가될 것으로 추측된다.

요 약

양파 착즙후 부산물인 고형물(양파박)과 양파껍질에 함유되어 있는 유용성분인 quercetin 관련물질을 분

리하는 기술을 개발하기 위하여 양파의 유리 quercetin 관련물질의 함량과 이 성분들의 열, 빛 및 pH에 대한 안정성 등을 조사하였으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다. 양파의 부위별 유리 quercetin 관련물질의 함량은 비가식부위가 317.99mg%로 가식부위의 4.10mg%보다 77배 이상 풍부하였다. 생양파를 압착하여 착즙한 착즙액과 양파박에 함유된 유리 quercetin 관련물질의 총 함량을 보면 2.26mg%와 1.57mg%를 보였으며, 양파를 80 °C에서 10분간 가열한 후 압착하여 착즙한 착즙액과 양파박에 함유된 유리 quercetin 관련물질의 총 함량은 2.96mg%와 1.30mg%로 각각 나타났다. 양파에 다량 함유된 quercetin 물질에 대한 열 안정성은 200°C에서 1시간 동안 가열해도 비교적 안정하였으며, 자외선에 장시간 노출시 약간 감소하는 것으로 나타났으며, 48시간에는 0시간보다 10~15%의 감소량을 보였다. pH용액에 대한 안정성은 quercetin은 강산 및 강알칼리에서도 비교적 안정하였으나, quercitrin과 rutin은 강산에는 불안정한 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 한국과학재단지정 식품산업기술연구센터 연구비 지원에 의한 연구결과와 일부로서 지원(과제번호 : 97-15-03-05-A-3)에 감사드립니다.

문 헌

1. 임종삼 : 양파와 건강. 국제문화출판공사(1993)
2. Leighton, T., Ginther, C., Fluss, L., Harter, W. K., Cansado, J. and Notario, V. : Molecular characterization of quercetin and quercetin glycosides in Allium vegetables. In "Phenolic compounds in foods and their effects on health II" American Chemical Society, p.220 (1992)
3. Herrmann, K. : Flavonols and flavones in food plants. *J. Food Technol.*, **11**, 433(1976)
4. Hertog, M. G. L., Hollman, P. C. H. and Venema, D. P. : Optimization of quantitative HPLC determination of potentially anticarcinogenic flavonoids vegetables and fruits. *J. Agri. Food Chem.*, **40**, 1592(1976)
5. Gupta, N. N. : Effect of onion on serum cholesterol, blood coagulation factors and fibrinolytic activity in alimentary lipaemia. *Ind. J. Med. Res.*, **54**, 48(1966)
6. Menon, I. S. and Kendal, R. Y. : Effect of onion on blood fibrinolytic activity. *Brit. Med. J.*, **21**, 351(1968)
7. Jain, R. C., Vyas, C. R. and Vyas, C. R. : Hypoglycemic action of onion and garlic. *Lancet*, **29**, 1491(1973)
8. 허근, 이상일, 박종민 : 흰쥐에 hepatic xanthine oxidase activity에 대한 garlic의 효과. *한국생화학회지*, **18**, 209 (1985)
9. 서화중, 임현지, 정두례 : 양파즙 투여가 rat의 납 독성에

- 미치는 영향. 한국영양식량학회지, **22**, 138(1993)
10. 이연경, 이혜성 : 양파와 생강즙의 처리가 냉동 고등어의 지질산화와 지방산 조성에 미치는 영향. 한국영양식량학회지, **19**, 321(1990)
 11. 박평심, 이병래, 이명렬 : 양파식이 흰쥐에서 사염화탄소 독성에 미치는 영향. 한국영양식량학회지, **20**, 121(1991)
 12. 박평심, 이병래, 이명렬 : 양파즙이 에탄올 의한 백서의 지질과 산화물 생성에 미치는 영향. 한국영양식량학회지, **23**, 750(1994)
 13. 박평심, 이명렬 : Copper-Phenanthroline복합체에 의해 유도되는 DNA 손상에 대한 양파와 마늘의 억제효과. 한국영양식량학회지, **21**, 367(1992)
 14. 이선화, 우순자, 구영조, 신현경 : 속, 양파 및 원지가 흰쥐의 장내환경에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **27**, 598(1995)
 15. 박양균, 이창용 : 양파 가공 중 quercetin 관련물질의 함량변화. 목포대학교논문집, **15**, 629(1994)
 16. Park, Y. K. and Lee, C. Y. : Identification of isorhamnetin 4'-glycoside in onions. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 34(1996)
 17. Mizuno, M., Tsuchida, H., Kozukue, N. and Mizuno, S. : Rapid quantitative analysis and distribution of free quercetin in vegetables and fruits. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **39**, 88(1992)

(1998년 4월 1일 접수)