

지역별 생산 양파종의 휘발성 향기성분 비교분석

이희영¹ · 정은정² · 전선영² · 조민숙² · 조우진³ · 김희대⁴ · 차용준^{2*}

¹국립산림과학원 환경소재공학과, ²창원대학교 식품영양학과
³부산지방식품의약품안전청 시험분석센터, ⁴경상남도농업기술원 양파연구소

Comparison of Volatile Flavor Compounds of Domestic Onions Harvested in Various Regions

Hee-Young Lee², Eun-Jeong Jeong¹, Seon-Young Jeon¹, Min-Sook Cho¹,
Woo-Jin Cho³, Hee Dae Kim⁴, and Yong-Jun Cha^{1*}

¹Dept. of Food and Nutrition, Changwon National University, Gyeongnam 641-773, Korea

²Division of Environmental Wooden Material Engineering, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

³Center for Food & Drug analysis, Busan Regional Korea Food and Drug Administration, Busan 608-829, Korea

⁴Onion Research Institute, Gyeongnam Agricultural Research Extension Services, Gyeongnam 635-821, Korea

Abstract

To provide scientific information for processing of value-added products from onion, volatile flavor compounds were compared in onions harvested in 6 regions, such as Muan (Jeonnam), Buan (Jeonbuk), Andong (Gyeongbuk), and 3 regions of Gyeongnam around Changnyeong (Yueo, Jangma, Seongsan). A total of 51 compounds were detected in samples by solid phase microextraction (SPME)/GC/MSD and they consisted mainly of sulfur-containing compounds (20), aldehydes (4), ketones (5), esters (11), aromatic hydrocarbons (4), nitrogen containing compounds (2), and miscellaneous compounds (5). The sulfur-containing compounds were the major compounds with ranges of 62.6~80.3% of total volatiles, regardless of harvested regions. The amounts of 5 sulfur containing compounds known as having antioxidant activity (2,4-, 2,5-dimethylthiophene, 2-vinyl-1,3-dithiane, 5-methoxy thiazole, and 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane) were the highest in Andong and followed by Yueo, Jangma, Buan, Seongsan, and Muan. However, onions from Buan region had the highest amounts of 5 sulfur-containing compounds known as having anticarcinogenic activity ((Z)-, (E)-methyl propenyl disulfide, (Z)-, (E)-propenyl propyl disulfide, and di-2-propenyl disulfide), followed by Yueo, Andong, Jangma, Seongsan, and Muan.

Key words: onion, volatile compound, flavor, domestic

서 론

양파(*Allium cepa*)는 재배 역사가 긴 식물로 알려져 있으며, 특징적인 향과 건강에 유익함으로 인해 오래전부터 식품, 향신료 및 약재 등에 널리 이용되어져 왔다(1). 특히 양파에서 생리적 유용성을 나타내는 대표적인 물질 중의 하나로 알려진 함황 화합물의 생성경로를 보면, 무항무취 비휘발성 cysteine 유도체 (+)-S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxides (ACSO)의 조직파괴에 의해 액포 내 존재하는 alliinase (S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide lyase; E.C. 4.4.1.4)가 작용하여 가수분해 되면서 피루브산, 암모니아 및 휘발성 함황 화합물이 생성된다고 알려져 있다(2,3).

따라서 *Allium*속의 전구물질들의 상대적인 함량 및 구조적 차이로 인하여 휘발성 함황 화합물의 차이가 있는데, 양

파의 경우 (+)S-(1-propenyl)-L-cysteine sulfoxide(isoalliin; 1-PrenCSO)와 (+)S-methyl-L-cysteine sulfoxide(methiin; MCSO), (+)S-propyl-L-cysteine sulfoxide(propini; PCSO)와 같은 전구물질들이 효소적 가수분해에 의해 불안정한 alk(en)yl sulfenic acids가 생성되고, 비효소적으로 불안정한 thiosulfinate로 전환된 후 *Allium*속의 특징적인 풍미를 형성하는 휘발성 함황 화합물을 형성하게 되며, MCSO는 양배추와 신선한 양파냄새를, PCSO는 신선한 양파냄새와 황냄새에 기여한다고 알려져 있다(4,5).

이렇게 생성된 *Allium*속의 향기성분은 항산화, 항암, 항혈전 및 항생작용 등의 약리적인 효능을 가지며, 그 중 allyl기를 가진 함황 화합물인 경우 암 예방에 있어 효과적인 것으로 보고되고 있다(6-8).

그러나 양파의 기능성물질을 포함한 품질 특성은 재배지

*Corresponding author. E-mail: yjcha@changwon.ac.kr

†Phone: 82-55-213-3513, Fax: 82-55-213-7480

역, 수확시기, 토양의 비옥도 및 품종 등과 같은 지리적 및 환경적인 요인에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있으나 (9), 국내산 양파에 대한 지리적 요인의 차이에 따른 식품학적 품질 연구는 거의 이루어지지 않았다.

앞으로 양념채소류 수급동향 전망에서 2006~2015년까지 마늘 소비는 감소하는 반면 양파, 대파 등의 소비는 증가할 것으로 전망되었고(10), 매년 생산량과 소비량이 증가되고 있는 시점에서 산지별에 따른 양파의 품질특성 비교는 소비자의 기호에 맞고 품질 및 기능적으로 우수한 양파를 공급하는데 있어 유용한 정보를 제공할 수 있을 것이라 본다. 이에 본 연구에서는 우리나라 양파생산량이 많은 지역을 중심으로 수확된 양파를 선정하여, 품질특성 중 휘발성 향기성분을 분석 비교하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에서 사용된 양파는 2004년 기준 10,000톤 이상을 생산하는 4개도(11)의 주요 양파 생산지인 전남 무안군, 전북 부안군, 경북 안동시에서 수거된 각 1종씩과 경남 창원군 유어면, 장마면 및 성산면에서 생산 수거된 각 1종씩 모두 6종(2005년 6월에 수확된 것임)은 경남 창원군 소재 대림농산에 집하되어 0.5°C에서 저온저장된 것을 2005년 11월에 구입하였다. 창원대학교 식품영양학과 저온저장실(5°C)에 저장하면서 실험에 사용하였고, 객관적인 자료를 제시하고자 동일 품종(일본산 터보; sunpower)을 선정하였으며, 경북 안동은 동일품종이 없어 에이스 610 품종으로 하였다.

Solid phase microextraction(SPME)법에 의한 휘발성 향기성분 분석

양파의 휘발성 향기성분의 흡착은 SPME장치(Supelco™ Solid Phase Microextraction Fiber Holder, Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA)에 Polydimethylsiloxane/Divinylbenzen(PDMS/DVB) fiber(0.65 µm coating thickness)를 사용하였다. 분석 직전에 SPME fiber는 260°C에서 30분 동안 GC injection port에서 활성화한 다음 사용하였다. 양파는 흡집 없는 것으로 선별하여 껍질을 제거하고 세척한 후 al-liinase를 활성화시키기 위해 Hand Blender(MR 5550 CA, Braun Co., Frankfurt, Germany)로 90초간 균질화 시킨 후 시료 30 g에 2,4,6-trimethylpyridine(22.70 µg)을 내부표준 물질로 각각 첨가하여 100 mL headspace glass vial(Supelco, Inc.)에 넣은 후 aluminum crimp seal(Supelco, Inc.)로 capping하였다. 여기에 SPME needle을 vial내로 삽입한 후 추출온도 40°C, 흡착시간 60분으로 하여 시료에 대해 3회 반복실험을 수행하였다.

Gas chromatography/Mass selective detector(GC/MSD) 분석

GC/MSD분석은 HP6890 GC/5973 mass selective de-

tector(MSD)(Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)를 사용하였고, column은 SupelcoWax-10™ capillary column(60 m length ×0.25 mm I.D.×0.25 µm film thickness, Supelco Inc.)을 사용하였다. 향기성분 흡착 후 SPME fiber를 직접 주입하여 injection port에서 220°C, 5분간 탈착시켰으며, splitless mode로 분석하였다. GC/MSD 분석조건은 Cha 등(12)의 방법에 따랐다.

통계적 분석

실험결과는 통계프로그램인 SPSS(Statistical Package Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 분산분석(ANOVA)을 실시하여 평균값의 유의성(p<0.05)은 Duncan's multiple range test로 검정하였다.

결과 및 고찰

지역별 생산 양파종의 휘발성 향기성분 비교분석

국내 주요 생산지(6개 지역)에서 수거된 양파의 향기성분을 SPME법으로 추출하여 GC/MSD로 분석하였고, 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 총 51종이 동정되었는데, 이는 함황화합물류(20종), 알데히드류(4종), 케톤류(5종), 에스테르류(11종), 방향족화합물류(4종), 합질소화합물류(2종) 및 기타화합물류(5종)로 구성되었다.

동정된 휘발성 향기성분 중 함황화합물류가 전체의 62.6~80.3%를 차지하여 양파의 주요한 향기성분으로 검출되었다. 창원 유어산 양파가 80.3%로 가장 많았으며, 다음으로 부안(79.1%), 안동(71.0%), 창원 장마(70.0%), 무안(69.4%) 및 창원 성산(62.6%) 순이었다. 그러나 황화합물의 함량면에서는 안동이 4,828 ng/g으로 가장 많았으며, 다음으로 부안(4,627 ng/g), 유어(4,149 ng/g), 장마(2,979 ng/g), 성산(2,758 ng/g) 및 무안(2,171 ng/g) 순으로 지역 간의 차이가 유의성이 있었다(p<0.05). 그리고 2,4-dimethylthiophene (green, wood향)(13) 및 (E)-propenyl propyl disulfide (freshly cut leeks, green onion)(13)는 각각 20.3~37.4% 및 14.3~27.1% 범위로 함황화합물류에서 가장 높은 함량을 차지하였다. 한편 부패한 양파의 냄새에 기여하는 dipropyl disulfide(14)는 함황화합물류 전체함량의 3.6~7.1%를 차지하였지만 신선한 양파의 냄새에 기여하는 농도 범위인 0.10~0.29 ppm의 범위에 존재하여 냄새에는 negative한 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다. 또한 양파의 저장 중 미생물 및 효소 등에 의해 발생할 수 있는 부패한 양파 향을 가진 dimethyl disulfide(14,15)는 부안이 가장 높아 품질의 저하에 영향을 줄 것으로 사료되었으나, 다른 함황화합물과 비교하여 볼 때는 매우 적은 함량이었다.

총 4종의 알데히드류가 검출되었는데 함량면에서는 함황화합물 다음으로 많았다. 이 중에서 2-methyl-2-pentenal가 함량이 알데히드류 전체 함량의 90%이상을 차지하였다. 이는 lachrymatory factor(최루요소)로부터 생성된 생양파의

Table 1. Volatile flavor compounds in domestic onions harvested in various regions

Compounds	RI ²⁾	Concentration (ng/g) ¹⁾							
		Changnyeong		Andong		Muan		Buan	
		Yueo	Jangma	Seongsan	Mean (S.D)	Mean (S.D)	Mean (S.D)	Mean (S.D)	Mean (S.D)
Sulfur-containing compounds (20)									
1-Propanethiol	<1100	4,149.3	2,979.7	2,758.5	4,828.3	2,171.4	4,627.7	4.0 (0.3) ^{ab}	4.0 (0.3) ^{ab}
Methylthiirane	<1100	5.5 (1.1) ^{ad}	3.0 (0.3) ^b	5.3 (2.0) ^a	4.3 (1.1) ^{ab}	3.1 (0.5) ^b	4.0 (0.3) ^{ab}	7.7 (1.3) ^a	7.7 (1.3) ^a
Dimethyl disulfide	<1100	4.3 (0.5) ^{bc}	4.7 (0.7) ^{bc}	4.9 (0.5) ^b	5.7 (2.4) ^{ab}	2.4 (0.5) ^c	5.7 (2.4) ^{ab}	6.5 (0.3) ^a	6.5 (0.3) ^a
2,5-Dimethylthiophene	1205	4.0 (1.5) ^b	1.6 (0.5) ^c	1.7 (0.6) ^c	6.8 (1.6) ^a	2.6 (0.3) ^{bc}	6.8 (1.6) ^a	37.7 (4.9) ^b	37.7 (4.9) ^b
Methyl propyl disulfide	1245	37.3 (21.4) ^b	33.9 (14.5) ^b	48.8 (9.8) ^b	80.6 (3.8) ^a	26.5 (7.9) ^b	80.6 (3.8) ^a	59.7 (6.6) ^a	59.7 (6.6) ^a
2,4-Dimethylthiophene	1268	61.0 (24.9) ^a	31.5 (3.4) ^b	30.7 (3.9) ^b	44.7 (7.7) ^{ab}	31.7 (4.2) ^b	44.7 (7.7) ^{ab}	968.2 (34.9) ^a	968.2 (34.9) ^a
(Z)-Methyl propenyl disulfide	1279	1,154.5 (206.8) ^a	1,114.3 (146.6) ^a	745.7 (100.9) ^b	981.0 (110.6) ^a	486.9 (50.8) ^c	981.0 (110.6) ^a	376.2 (103.4) ^a	376.2 (103.4) ^a
(E)-Methyl propenyl disulfide	1303	182.8 (39.2) ^b	121.6 (26.8) ^{bc}	44.0 (14.7) ^c	199.5 (27.0) ^b	88.0 (25.2) ^c	199.5 (27.0) ^b	562.2 (123.6) ^a	562.2 (123.6) ^a
Dipropyl disulfide	1393	149.0 (31.1) ^c	138.3 (43.9) ^c	105.9 (14.0) ^c	310.5 (42.5) ^b	132.2 (21.0) ^c	310.5 (42.5) ^b	222.2 (26.3) ^{ab}	222.2 (26.3) ^{ab}
Dimethyl trisulfide	1401	285.2 (144.9) ^a	133.9 (18.9) ^b	122.0 (10.1) ^b	163.3 (26.2) ^b	104.4 (10.2) ^b	163.3 (26.2) ^b	719.2 (29.1) ^b	719.2 (29.1) ^b
(Z)-Propenyl propyl disulfide	1429	369.8 (61.5) ^c	161.7 (55.0) ^d	232.9 (23.3) ^{cd}	1,259.5 (180.7) ^a	240.9 (34.9) ^{cd}	1,259.5 (180.7) ^a	363.3 (74.4) ^{ab}	363.3 (74.4) ^{ab}
(E)-Propenyl propyl disulfide	1453	380.2 (78.4) ^a	182.7 (16.0) ^c	273.2 (41.8) ^{bc}	364.9 (57.5) ^{ab}	248.7 (17.3) ^c	364.9 (57.5) ^{ab}	914.3 (52.5) ^a	914.3 (52.5) ^a
Di-2-propenyl disulfide	1503	1,122.5 (256.3) ^a	681.8 (78.2) ^b	659.5 (76.2) ^b	690.7 (94.2) ^b	513.8 (7.9) ^b	690.7 (94.2) ^b	19.5 (1.0) ^c	19.5 (1.0) ^c
1,3,5-Trithiane*	1784	35.1 (6.8) ^{ab}	19.1 (3.0) ^c	27.1 (8.7) ^{bc}	43.2 (14.9) ^a	22.2 (2.4) ^{bc}	43.2 (14.9) ^a	20.7 (1.7) ^a	20.7 (1.7) ^a
2-Vinyl-1,3-dithiane*	1789	14.2 (10.8) ^a	19.3 (6.2) ^a	11.2 (1.8) ^a	20.2 (8.8) ^a	12.8 (2.2) ^a	20.2 (8.8) ^a	34.1 (0.5) ^{ab}	34.1 (0.5) ^{ab}
3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	1798	25.2 (4.5) ^{bc}	36.9 (12.7) ^{ab}	14.4 (1.4) ^c	45.2 (9.1) ^a	17.8 (2.9) ^c	45.2 (9.1) ^a	129.0 (13.6) ^c	129.0 (13.6) ^c
3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane (isomer)	1818	140.1 (13.0) ^{bc}	117.0 (22.4) ^{cd}	164.2 (14.6) ^b	244.2 (15.5) ^a	95.4 (6.4) ^d	244.2 (15.5) ^a	144.7 (16.4) ^c	144.7 (16.4) ^c
4-Methyl-3H-1,2-dithiole-3-one*	1993	142.6 (19.0) ^c	143.1 (36.9) ^c	222.2 (28.8) ^b	268.4 (26.5) ^a	108.1 (8.7) ^c	268.4 (26.5) ^a	8.4 (1.8) ^{bc}	8.4 (1.8) ^{bc}
5-Methoxy thiazole*	2119	6.0 (0.2) ^{cd}	9.8 (2.9) ^b	4.7 (1.3) ^d	14.3 (1.6) ^a	8.8 (1.5) ^{bc}	14.3 (1.6) ^a	9.8 (1.9) ^a	9.8 (1.9) ^a
4-Methyl-3H-1,2-dithiole-3-thione*	2488	10.3 (0.1) ^a	9.2 (1.3) ^a	13.2 (0.9) ^a	11.8 (5.0) ^a	46 (0.9) ^b	11.8 (5.0) ^a	20.3 (2.6) ^{bc}	20.3 (2.6) ^{bc}
19.7 (0.6) ^{bc}									
Aldehydes (4)									
2-Methyl-2-pentenal	1171	721.4	911.2	1,049.3	1,362.2	706.1	1,362.2	864.7	864.7
Benzaldehyde	1545	678.0 (95.6) ^d	865.8 (52.5) ^{bc}	1,020.1 (148.5) ^b	1,308.2 (116.1) ^a	673.5 (20.1) ^d	1,308.2 (116.1) ^a	814.7 (36.1) ^{cd}	814.7 (36.1) ^{cd}
Myrtenal	1650	8.0 (1.2) ^b	6.5 (0.6) ^b	8.4 (1.0) ^b	11.8 (2.3) ^a	8.5 (1.7) ^b	11.8 (2.3) ^a	13.5 (1.7) ^a	13.5 (1.7) ^a
(E,E)-2,4-Decadienal	1824	11.8 (1.2) ^b	8.0 (1.0) ^b	10.7 (0.7) ^b	25.3 (8.0) ^a	11.0 (0.8) ^b	25.3 (8.0) ^a	19.8 (3.1) ^a	19.8 (3.1) ^a
Ketones (5)									
5-Nonanone	1336	23.6 (8.8) ^{ab}	30.9 (8.2) ^a	10.1 (1.2) ^c	16.9 (4.9) ^{bc}	13.1 (1.0) ^c	16.9 (4.9) ^{bc}	16.7 (2.5) ^{bc}	16.7 (2.5) ^{bc}
6-Methyl-5-hepten-2-one	1348	31.3	27.3	50.8	68.5	29.8	68.5	29.9	29.9
2-Undecanone	1608	12.8 (0.6) ^b	11.1 (1.8) ^{bc}	13.8 (2.1) ^{ab}	16.7 (2.3) ^a	13.2 (3.1) ^{ab}	16.7 (2.3) ^a	8.5 (0.3) ^c	8.5 (0.3) ^c
3-Nonen-2-one*	1629	— ⁵⁾	3.3 (0.8) ^a	—	—	2.0 (0.2) ^b	—	—	—
3-Decen-2-one*	1631	4.6 (1.8) ^{bc}	3.5 (0.1) ^{bc}	23.6 (3.3) ^a	6.5 (1.9) ^b	2.7 (0.2) ^c	6.5 (1.9) ^b	4.8 (1.1) ^{bc}	4.8 (1.1) ^{bc}
		7.4 (1.5) ^{bc}	4.8 (0.6) ^c	6.7 (0.6) ^{bc}	18.0 (2.2) ^a	6.9 (1.1) ^{bc}	18.0 (2.2) ^a	8.2 (2.0) ^b	8.2 (2.0) ^b
		6.5 (1.2) ^b	4.6 (1.0) ^b	6.7 (0.7) ^b	27.3 (4.3) ^a	5.2 (0.4) ^b	27.3 (4.3) ^a	8.3 (1.5) ^b	8.3 (1.5) ^b

Table 1. Continued

Compounds	Rf ²⁾	Concentration (ng/g) ¹⁾							
		Changnyeong		Seongsan		Andong		Buan	
		Yueo	Jangma	Mean (S.D)	Mean (S.D)	Mean (S.D)	Mean (S.D)	Mean (S.D)	Mean (S.D)
Esters (11)		101.8	150.1	126.4	219.3	107.5	118.4		
Methyl heptanoate	1295	—	23.1 (1.4)	—	—	—	—	—	—
(Z)-3-Hexenyl acetate	1326	21.2 (1.5) ^d	39.3 (4.6) ^{ab}	33.7 (5.2) ^{bc}	47.9 (7.8) ^a	33.4 (4.7) ^{bc}	24.2 (7.0) ^{cd}	—	—
Ethyl heptanoate	1341	6.9 (0.6) ^c	9.7 (3.3) ^{bc}	11.8 (1.7) ^{ab}	15.6 (3.0) ^a	12.2 (1.1) ^{ab}	9.0 (1.7) ^{bc}	—	—
Hexyl butanoate	1423	18.0 (3.8) ^c	12.2 (1.9) ^c	18.1 (3.0) ^c	42.0 (5.2) ^a	15.5 (1.0) ^c	27.7 (7.6) ^b	—	—
Ethyl Octanoate	1442	12.2 (4.2) ^c	10.6 (1.7) ^c	22.8 (2.8) ^b	32.3 (3.5) ^a	14.0 (3.5) ^c	14.0 (2.1) ^c	—	—
Octyl acetate	1482	16.7 (3.7) ^b	8.6 (1.3) ^c	14.8 (3.7) ^{bc}	27.2 (7.0) ^a	10.6 (1.8) ^{bc}	11.3 (3.0) ^{bc}	—	—
Methyl nonanoate	1500	4.4 (0.6) ^b	3.2 (1.0) ^b	4.6 (0.4) ^b	8.6 (1.7) ^a	3.7 (1.1) ^b	2.6 (0.8) ^b	—	—
Bornyl acetate	1596	10.2 (1.3) ^b	9.3 (0.9) ^b	9.1 (0.2) ^b	14.0 (3.3) ^a	8.6 (0.6) ^b	11.4 (0.5) ^{ab}	—	—
Methyl benzoate	1641	4.2 (0.8) ^b	3.7 (0.7) ^c	5.8 (0.4) ^c	16.7 (3.6) ^a	5.2 (1.2) ^c	12.7 (2.9) ^b	—	—
Methyl phenylacetate	1776	2.2 (0.2) ^{bc}	3.8 (0.4) ^{ab}	1.1 (0.9) ^c	4.1 (1.9) ^a	1.7 (0.2) ^c	2.1 (0.1) ^{bc}	—	—
Butyl benzoate*	1878	5.8 (0.4) ^c	26.6 (3.4) ^a	4.6 (1.3) ^c	10.9 (1.8) ^b	2.6 (0.3) ^c	3.4 (0.6) ^c	—	—
Aromatic compounds (4)		60.9	116.3	59.4	130.5	34.0	63.4		
1,2,3,4-Tetramethylbenzene	1507	10.6 (0.7) ^b	9.9 (0.8) ^b	12.0 (1.4) ^b	18.2 (1.3) ^a	11.5 (0.9) ^b	12.8 (5.6) ^b	—	—
Naphthalene	1766	10.8 (6.6) ^b	30.3 (9.7) ^a	6.4 (1.1) ^b	13.0 (1.7) ^b	5.2 (0.3) ^b	6.5 (1.0) ^b	—	—
Methyl naphthalene	1912	18.2 (2.7) ^b	57.1 (3.0) ^a	15.0 (10.7) ^b	54.3 (8.8) ^a	—	7.9 (1.3) ^{bc}	—	—
Ethyl naphthalene	1969	21.3 (2.8) ^a	19.0 (4.4) ^a	26.0 (6.2) ^a	45.0 (7.9) ^b	17.3 (3.3) ^a	36.2 (1.9) ^c	—	—
Nitrogen-containing compounds (2)		17.8	11.7	19.4	23.3	13.7	7.3		
2-Methoxy-3-methyl pyrazine*	1384	3.5 (0.8) ^{ab}	3.7 (0.6) ^{ab}	4.0 (0.3) ^{ab}	5.2 (1.8) ^a	3.2 (0.5) ^b	—	—	—
3-Ethyl-2,5-dimethyl pyrazine*	1471	14.3 (1.3) ^{ab}	8.0 (1.0) ^c	15.4 (1.2) ^{ab}	18.1 (7.2) ^a	10.5 (1.4) ^{bc}	7.3 (0.9) ^c	—	—
Miscellaneous compounds (5)		82.2	61.4	345.9	166.3	66.5	140.1		
a-Fenchone	1412	36.4 (3.2) ^c	27.5 (2.2) ^c	40.7 (5.3) ^c	92.1 (15.3) ^a	32.2 (2.7) ^c	74.6 (12.1) ^b	—	—
2-Ethyl hexanol	1493	7.0 (0.7) ^c	7.4 (2.6) ^{bc}	9.9 (1.4) ^b	13.2 (2.0) ^a	8.0 (0.7) ^{bc}	6.1 (0.9) ^c	—	—
N,N-Dimethylthioformamide*	1604	6.1 (3.2) ^b	2.8 (0.7) ^b	4.3 (0.4) ^b	13.9 (4.3) ^a	3.4 (0.6) ^b	5.6 (1.0) ^b	—	—
2-Methyl-5-(methylthio)-furan*	2002	32.7 (2.3) ^b	23.7 (8.3) ^c	26.8 (2.5) ^{bc}	47.1 (5.2) ^a	22.9 (1.1) ^c	24.0 (1.1) ^c	—	—
2-Hexyl-5-methyl-(2H)-furan-3-one*	2006	—	—	264.2 (59.6) ^a	—	—	29.8 (10.3) ^b	—	—

¹⁾Concentration of each compound was calculated as a relative content to 2,4,6-trimethylpyridine (22.70 µg) put in sample.

²⁾Retention index on Supelco Wax-10TM capillary column.

³⁾Mean values (S.D) (n=3).

⁴⁾Mean values having the same superscripts in each row are not significantly different (p>0.05) by Duncan's test.

⁵⁾Not detected.

*These compounds were tentatively identified by MS Library data (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA).

주요 향기성분인 propanal 2분자가 aldol축합과 dehydration에 의해 형성되어진다고 알려져 있으며(16), 신선한 양파 향에 크게 기여할 것으로 생각된다. 지방산화분해물인 (E,E)-2,4-decadienal 및 테르펜산화물인 myrtenal도 미량이지만 대부분의 양파에서 동정되었다(12).

케톤류는 5종이 검출되었지만 알데히드류에 비해 그 함량이 매우 적었다. 또한 신선한 양파의 달콤한 냄새와 허브냄새에 기여하는 에스테르류(17)도 11종이 검출되었으나, 함량면에서는 함황화합물, 알데히드류 다음으로 많은 양이었다. 방향족화합물류도 4종이 검출되었는데 naphthalene계통의 화합물이 대부분이었다. 질소화합물에서는 2종의 pyrazine류가 미량이지만 검출되었다. 일반적으로 pyrazine류는 열유도화합물로 알려져 있으나 가열처리하지 않은 김치 및 젓갈류분석에서도 검출되는 것으로 보아(13,17), 본 실험에서도 다른 합성경로에 의하여 생성된 것으로 유추되었다. 기타 화합물류에서는 당의 열분해 산물인 달콤한 향을 가진 2-hexyl-5-methyl-(2H)-furan-3-one이 많은 양 검출되었다.

한편 황함유 heterocyclic화합물 및 그 유도체들의 지방산화 억제효과 및 항산화효과가 있는 것으로 밝혀졌다(7,18). 이와 같은 화합물은 본 실험에서 thiophene유도체(2,4-dimethylthiophene, 2,5-dimethylthiophene)와 thiolane관련 화합물(2-vinyl-1,3-dithiane, 5-methoxy thiazole, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane)(18) 등 5종으로 분류되었으며, 그 함량을 비교한 결과는 Fig. 1과 같다. 안동산 양파가 1,631.1 ng/g으로 가장 많았으며, 장녕 유어(1,510.0 ng/g), 장마(1,454.4 ng/g), 부안(1,323.5 ng/g), 성산(1,208.5 ng/g) 및 무안(739.3 ng/g)의 순이었다. 한편 이중 5종의 화합물 중 2,4-dimethylthiophene과 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane의 함량이 대부분을 차지하였다(Table 1).

또한 Straight chain의 allyl methyl trisulfide, allyl methyl disulfide, allyl trisulfide 및 allyl sulfide와 같은 함황화합물은 항암효과가 있다고 밝혀졌다(6,8,19). 본 실험에서 동정된 allyl화합물 중 이와 같은 구조의 화합물은 총 5개의 화합

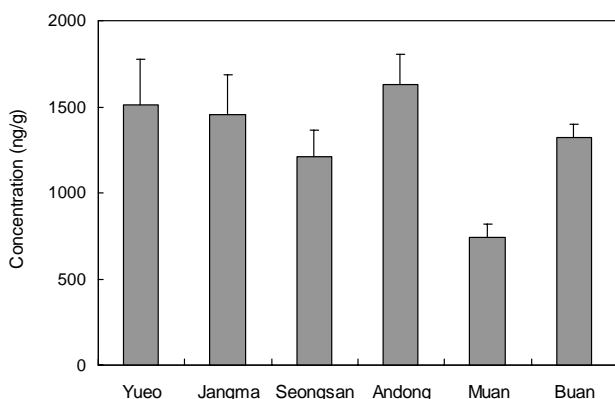


Fig. 1. Contents of sulfur containing compounds having antioxidant activity in domestic onions harvested in various regions.

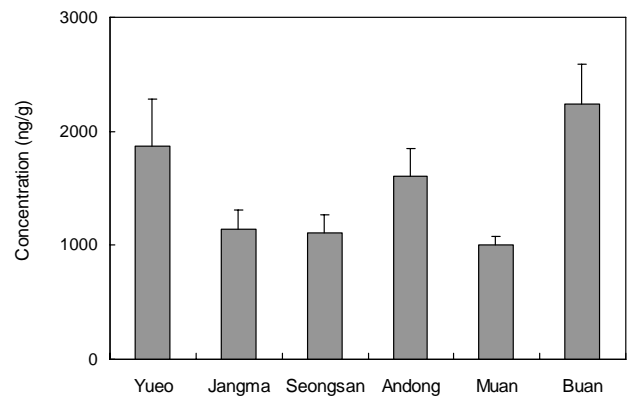


Fig. 2. Contents of sulfur containing compounds having anticarcinogenic activity in domestic onions harvested in various regions.

물((Z)-, (E)-methyl propenyl disulfide, (Z)-, (E)-propenyl propyl disulfide, di-2-propenyl disulfide)로 그 함량을 Fig. 2에 나타내었다. 부안산 양파가 2,235.5 ng/g으로 가장 높은 함량이었고, 다음으로 유어(1,869.6 ng/g), 안동(1,608.8 ng/g), 장마(1,143.5 ng/g), 성산(1,109.7 ng/g) 및 무안(1,004.9 ng/g) 순이었다. 이중에서 특히 (E)-propenyl propyl disulfide의 함량이 가장 많았으며, 지역에 따라 (Z)- 또는 (E)-methyl propenyl disulfide 화합물과 (Z)-propenyl propyl disulfide의 함량이 대부분을 차지하였다(Table 1). 이러한 휘발성 함황 화합물의 전구물질이 되는 (+)-S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxides(ACSO) 함량에 대한 품종 간의 차이를 비교한 결과, Yoon(20)은 유의적인 차이는 보이지 않았지만, 작황별로는 춘파 중만생, 추파 중만생, 추파 조생종 순으로 높았고, 과육보다는 과피에서 더 많이 함유되었다고 하였다. 그러나 Freeman(21)은 향 전구물질은 구내부에 가장 높은 함량을, 외피에서 가장 낮은 함량을 나타내었다고 하였다.

이상의 결과를 보면 휘발성물질 함량은 각 지역에서 유래되는 환경적 요인과 품종이 가지는 유전적 요인 등 복합적인 요인으로 인해 SO_4^{2-} 흡수 능력이나 향 전구체의 합성 효율에 의한 차이로 보이며(22), 저장에 의해 향전구물질의 생합성이나 분해 작용, alliinase의 활성정도의 차이에 영향을 받았을 것으로 사료되었다(23). 특히 본 실험에서는 수확 후 저장 4~5개월이 지난 것을 사용하였기에 앞으로 수확 직후의 양파를 저장하면서 향기성분을 모니터링을 하는 추가적인 연구가 필요하다고 생각되었다.

요 약

국내 주요 생산지인 전남 무안, 전북 부안, 경북 안동 및 경남 창녕의 3개 지역(유어, 장마, 성산)에서 수거된 양파 6종의 휘발성향기성분을 SPME법으로 추출하여 GC/MSD로 분석하였다. 총 51종의 화합물이 동정되었는데, 이는 함황화합물류(20종), 알데히드류(4종), 케톤류(5종), 에스테르

류(11종), 방향족화합물류(4종), 합질소화합물류(2종) 및 기타화합물류(5종)로 구성되었다. 함황화합물류가 총 휘발성 향기성분 함량의 62.6~80.3%를 차지하였으며, 함량 면에서는 안동(4,828 ng/g), 부안(4,627 ng/g), 유어(4,149 ng/g), 장마(2,979 ng/g), 성산(2,758 ng/g) 및 무안(2,171 ng/g) 순으로 많았다($p < 0.05$). 항산화효과가 있는 5종의 함황화합물류(2,4-, 2,5-dimethylthiophene, 2-vinyl-1,3-dithiane, 5-methoxy thiazole, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane)는 안동, 유어, 장마, 부안, 성산 및 무안 순이었고, 항암효과가 있는 함황화합물류 5종((Z)-, (E)-methyl propenyl disulfide, (Z)-, (E)-propenyl propyl disulfide, di-2-propenyl disulfide)은 부안, 유어, 안동, 장마, 성산 및 무안 순으로 많았다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 창원대학교 연구비 지원 및 2005년도 창원군 신활력사업 연구비의 일부로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

문헌

1. 나우현. 2000. 마늘, 파, 양파. 오성출판사, 서울. p 242-243.
2. Virtanen A, Spare CG. 1961. Isolation of the precursor of the lachrimatory factor in onion (*Allium cepa*). *Suomen Kemistilehti B* 34: 72-74.
3. Moisio T, Space CG, Virtanen AI. 1962. Mass spectral studies of the chemical nature of the lachrimatory factor formed enzymically from S-(1-propenyl)-cysteine sulfide isolated onion (*Allium cepa*). *Suomen Kemistilehti B* 35: 29.
4. Block E. 1992. The organosulfur chemistry of the genus *Allium*-implications for the organic chemistry of sulfur. *Angew Chem Int Ed Engl* 31: 1135-1178.
5. Randle WM. 2000. Increasing nitrogen concentration in hydroponic solutions affects onion flavor and bulb quality. *J Am Soc Hort Sci* 125: 254-259.
6. Rose P, Whiteman M, Mooreb PK, Zhu YZ. 2005. Bioactive S-alk(en)yl cysteine sulfoxide metabolites in the genus *Allium*: the chemistry of potential therapeutic agents. *Nat Prod Rep* 22: 351-368.
7. Jang HW, Ka MH, Lee KG. 2008. Antioxidant activity and characterization of volatile extracts of *Capsicum annum* L. and *Allium* spp. *Flavour Fragr J* 23: 178-184.
8. Sparmins VL, Barany G, Wattenberg LW. 1988. Effects of organosulfur compounds from garlic and onions on benzo[a]pyrene-induced neoplasia and glutathione S-transferase activity in the mouse. *Carcinogenesis* 9: 131-134.
9. Ariyama K, Nisshida T, NoDa T, Kadokura M, Yasui A. 2006. Effects of fertilization, crop year, variety, and provenance factors on mineral concentrations in onions. *J Agric Food Chem* 54: 3341-3350.
10. Choi IH, Lee ET, Nam SS, Kim CW. 2006. Study on *Allium* crops situation to onion, garlic and welsh onion. *Treat Crop Sci* 7: 570-586.
11. 통계기획담당관. 2004. 농림통계연보 2004. 농림부. p 1-320.
12. Cha YJ, Kim H, Park SY, Kim SJ, Yoo YJ. 2000. Identification of irradiation-induced volatile flavor compounds in beef. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 1050-1056.
13. Nielsen GS, Poll L. 2004. Determination of odor active aroma compounds in freshly cut leek (*Allium ampeloprasum* Var. Bulga) and in long-term stored frozen unblanched and blanched leek slices by gas chromatography olfactometry analysis. *J Agric Food Chem* 52: 1642-1646.
14. Cha YJ, Kim H, Cadwallader KR. 1998. Aroma-active compounds in kimchi during fermentation. *J Agric Food Chem* 46: 1944-1953.
15. Park ER, Ko CN, Kim SH, Kim KS. 2001. Analysis of volatile organic compounds from fresh and decayed onions. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 30: 1011-1020.
16. Bolenes M, De Valois PJ, Wobben HJ, Van der Cen A. 1971. Volatile flavor compounds from onion. *J Agric Food Chem* 19: 984-991.
17. Cha YJ, Cadwallader KR. 1995. Volatile components in salt-fermented fish and shrimp pastes. *J Food Sci* 60: 19-24.
18. Eiserich JP, Shibamoto T. 1994. Sulfur-containing heterocyclic compounds with antioxidative activity formed in maillard reaction model systems. In *Sulfur compounds in foods*. Mussinan CJ, Keelan ME, eds. ACS symposium series 564, American Chemical Society, Washington, DC. p 247-257.
19. Mussinan CY, Keelan ME. 1994. Sulfur compounds in foods: an overview. In *Sulfur compounds in foods*. Mussinan CJ, Keelan ME, eds. ACS symposium series 564, American Chemical Society, Washington, DC. p 1-6.
20. Yoon HE. 2005. The quantitative comparison of functional components from different onion cultivars. *MS Thesis*. Konkuk University.
21. Freeman GG. 1975. Distribution of flavor components in onion (*Allium cepa* L.), leek (*Album porrum*), and garlic (*Allium sativum*). *J Sci Food Agric* 26: 471-481.
22. Randle WM. 1997. Onion flavor chemistry and factors influencing flavor intensity. In *Flavor chemistry and antioxidant properties*. Risch SJ, Ho CT, eds. ACS symposium series 660, American Chemical Society, Washington, DC. p 41-52.
23. Uddin MM, MacTavish HS. 2003. Controlled atmosphere and regular storage-induced changes in S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxides and alliinase activity in onion bulbs (*Allium cepa* L. cv. Hysam). *Postharvest Biol Technol* 28: 239-245.

(2008년 9월 22일 접수; 2008년 11월 18일 채택)