

Black Onions Manufactured via the Browning Reaction and Antioxidant Effects of Their Water Extracts

Ya-Ru Yang and Yang-Kyun Park[†]

Department of Food Engineering and Food Industrial Technology Research Center,
Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

갈변반응을 이용한 흑양파의 제조 및 물 추출물의 항산화 효과

양아여 · 박양균[†]

목포대학교 공과대학 식품공학과 및 식품산업지역혁신센터

Abstract

The main objective of this study was to manufacture black onions using different methods, and to analyze the color and physiological and antioxidant activities of their water extracts. Black onions were produced via high-temperature aging (70, 80, and 90°C). At 90°C, onions with different weights (large, 90-L; medium, 90-M; and small, 90-S) and small onions with different appearances (whole, 90-S-W; cut, 90-S-C; and peeled, 90-S-P) were also produced. The colorimetry measurements showed that the extract from the 90-S-C black onion had the highest ΔE value among all the extracts from all the black onion groups. The extract from the 90-S-C black onion had a 3.3 times higher total phenol content than that from the 70°C black onion extract (11.62 and 3.51 mg/g, respectively). The DPPH radical scavenging activities of the extracts from 90-S-W, 90-S-C, and 90-S-P were higher than those of the other black onion extracts, and the 90-S-C black onion extract had the highest level of 48.3% (at the concentration of 10 mg/ml). The 90-S-C black onion extract also had the highest level of antioxidant activities (ABTS radical scavenging activity, 0.84 mg AA eq/100 g, and nitrite scavenging ability, 49.8%). These results clearly demonstrated that 90-S-C was the best among the conditions used and that the water extract of the 90-S-C black onions had a significantly higher level of antioxidant activities than the extracts from the other black onions.

Key words : onion, black onion, browning reaction, antioxidant activity

서 론

식품의 색깔은 제품의 품질 뿐만 아니라 기호성을 향상시키는 요인으로서 가공식품 제조 중에 많이 일어나는 비효소적 갈변반응인 amino-carbonyl 반응에 의해 발생된다(1,2). 일반적인 갈변반응에 관한 연구는 주로 당과 아미노화합물을 대상으로 한 model system에 의한 연구가 많이 수행되었다(3). 이러한 model system에 의한 갈변반응 생성물이나 분획물을 이용한 항돌연변이원성, 아질산염소거능, 특히 항산화성에 관한 연구가 많이 이루어졌다(4). Yamaguchi 등(5)이 식품의 가공, 저장 중에 식품성분들 간에 쉽게 일어나는 갈변반응 물질이 지질에 대한 항산화성이

있다고 하였다.

비효소적 갈변반응으로 제조된 식품으로는 홍삼, 흑마늘, 커피원두, 홍차 등이 있으며, 이들에 관한 연구는 다양하게 수행되었다(1,2,6-12). 홍삼은 증삼을 건조하는 제조과정에 특이적으로 발생하는 비효소적 갈색화 반응이라고 추정되며 이 중에서도 amino-carbonyl 반응과 polyphenol의 자동산화가 주원인이라고 추측하였다(1). 홍삼의 갈변반응은 색택이나 특유의 향미뿐만 아니라 품질안정성 및 효능효과에도 관련이 있다고 한다(6). 장기 저장된 홍삼의 항산화 효과, 홍삼 분획물 또는 사포닌의 항산화 효과 등이 보고(7) 되어있다. 홍삼은 백삼에 비해 품질안정성이 양호하여 저장기간이 훨씬 길다. 커피원두를 볶을 때 비효소적 갈색화 반응으로 생성된 갈색물질이 보고되고 있고(8), 또한 홍차는 녹차의 가열 중 아미노산-당화합물반응이 관여한다(9).

[†]Corresponding author. E-mail : ykpark@mokpo.ac.kr
Phone : 82-61-450-2422, Fax : 82-61-454-1521

흑마늘 가공품에서의 갈변은 카라멜화 반응, Maillard 반응 등의 비효소적 갈변과 polyphenoloxidase (PPO)에 의한 효소적 갈변 등에 의해 발생된다(10). 마늘 가공 시 높은 온도에서는 아미노산의 peptide, 단백질의 α -amino group과 당과의 반응에 의한 비효소적 갈변반응이 주로 일어나며(2), 흑마늘의 이화학적 특성 및 항산화 활성 연구가 보고되어 있다(10,11). 흑마늘 숙성 중 색의 변화는 Maillard 반응에 의한 갈변물질에 기인하므로 흑마늘도 항산화 및 항암활성 등의 다양한 생리활성을 가질 것으로 추정된다(12). 이와 같이 갈변화 반응은 식품의 가공이나 저장 중 식품의 색이 점차 갈색으로 변하게 하는 일련의 반응을 일컫는데 반응의 진행정도에 따라 생성된 갈색 물질은 식품의 품질에 직접적인 영향을 주며, 특히 항산화능 등의 생리활성이 있는 것으로 알려져 있다. 생성된 갈색화 물질은 항산화 활성이 높으며, 고온에서 가열될수록 항산화 활성은 더 높아지는 것으로 보고되어 있다(15). Shin 등(12)은 흑마늘의 열수 추출물의 수율이 에탄올 추출물에 비하여 월등히 높다고 하였다.

양파(*Allium cepa* L.)는 백합과에 속하는 다년생 식물로서 특유의 맛과 향기를 지니고 있어 전 세계적으로 많이 이용되고 있는 조미 채소 중의 하나이다. 양파의 자극적인 풍미를 줄이기 위한 일반적인 방법은 양파를 찌거나 굽는 것이며, 양파를 구울 경우 그 풍미가 달콤해지고 자극적인 냄새가 부드러워진다. 그러나 이러한 가열공정을 거친 양파는 그 조건에 따라 풍미뿐만 아니라 색, 영양성분을 포함한 다양한 이화학적 및 기능성적 변화를 수반하게 된다. 이러한 변화를 긍정적으로 활용한 예로서 양파를 고온에 저장하면서 적절한 습도를 유지할 경우 갈변반응으로 인하여 색이 갈색으로 변하고 단맛이 증가하며 향과 씹힘성이 변화된 흑양파를 만들 수 있다(13). 흑양파 제품으로는 추출 음료, 추출 농축물, 잼 등으로 다양하게 생산되고(14) 있으나 흑양파에 대한 과학적 논문은 전무한 실정이다.

양파는 크기가 다양하고 마른 껍질로 싸여 있으며 보통 8겹의 비늘줄기로 되어 있는 등의 형태적 특성이 다르기 때문에 건조나 흑양파 제조시 반응특성에 차이가 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 흑양파 제조조건을 선별하기 위해서 숙성온도, 양파크기, 그리고 양파 외부의 처리방법을 다르게 하여 흑양파를 제조하고, 각각의 흑양파 물 추출물에 대한 항산화 효과를 평가함으로써 흑양파를 새로운 식품 소재로 사용할 수 있는 흑양파 제조의 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

양파(*Allium cepa* L.)는 천주황 품종으로 2009년에 수확된 것을 전남서남부채소농업협동조합(전라남도 무안군 소재)

으로부터 구입하여 사용하였다. 양파의 크기는 작은 양파(100±5 g), 중간 양파(130±5 g), 큰 양파(170±5 g)를 사용하였고, 양파 외부 처리를 다르게 한 것 3가지는 전체 양파, 뿌리와 줄기 부분이 제거된 상태의 양파, 그리고 뿌리와 줄기 부분이 제거된 상태에서 박피한 양파를 사용하였다.

흑양파의 제조

흑양파의 제조는 Jang 등(13)의 방법을 변형하여 제조하였다. 즉 양파를 30x50x10 cm의 철망바구니에 넣은 다음 항온항습기(FX1077, Jeitech, Seoul, Korea)에서 상대습도 95%, 온도 70, 80 및 90℃에서 각각 72시간 동안 고온에서 1차 숙성시켰다. 이때 고온 과정에서 생성되는 가스를 제거하기 위해 12시간 간격으로 30분 동안 환기하였다. 고온숙성과정을 거친 양파는 상대습도 90%와 50℃로 유지되는 항온항습기(FX1077, Jeitech, Seoul, Korea)에서 35일 동안 2차 숙성시킨 다음 건조기(NDO-600SD, Rikakikai, Tokyo, Japan)에서 65℃로 48시간 동안 건조시켜 흑양파를 제조하였다. 이것을 동결건조기에서 건조하여 냉동보관하면서 시료로 사용하였다.

물 추출물의 제조

동결건조된 각각의 흑양파 시료 100 g에 10배의 증류수를 가하여 80℃에서 4시간 동안 환류냉각장치를 이용하여 추출하였다(12). 이들을 Advantec (No 4A, Toyo Roshi Kaisha, Ltd, Tokyo, Japan) 여과지로 감압여과하여 얻어진 용액을 감압농축기(R-114, Buchi, Ltd, Darmstadt, Germany)를 이용하여 농축한 다음 일정한 농도로 희석하여 본 실험의 흑양파 물 추출물 시료로 사용하였다. 이때 추출에 사용한 시료 무게와 추출물을 농축하여 완전건조 후 무게를 측정하여 추출수율을 계산하였다.

색도 측정

각각의 흑양파 물 추출물의 색도는 색차계(ND-300A, Nippon Denshoku, Tokyo, Japan)를 이용하여 L (lightness), a (redness), 그리고 b (yellowness) 값을 측정하였다. 대조구로는 생양파 물 추출물을 사용하였으며, 각 흑양파 추출물의 총 색택의 차이는 ΔE (color difference)로 표시하였고 ΔE 의 값은 다음 식에 의해 구하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(L - L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2}$$

갈변도 측정

갈변도 측정은 흑양파의 물 추출용액 1 mL에 증류수 40 mL을 넣고 혼합한 다음 여기에 10% trichloroacetic acid 용액 10 mL을 가하여 상온에서 2시간동안 반응시켰다. 이어 이로부터 얻어진 용액을 여과하여 spectrophotometer (Ultrospec 4300 Pro, Biochrome, Uppsala, Sweden)로 420

nm에서 흡광도를 측정하였다(16).

총 페놀성 화합물 측정

총 페놀성 화합물 함량은 Folin-Denis(17)법을 변형하여 측정하였다. 흑양파 추출용액 희석액 0.1 mL에 Folin-Ciocalteu's phenol reagent (2 N Folin-Ciocalteu's phenol reagent : D.W.=1:2, v/v) 0.2 mL를 가하여 23°C에서 1분간 반응시킨 다음 5% Na₂CO₃ 용액 3 mL를 가하여 실온에서 2시간동안 반응시켰다. 이 반응용액을 spectrophotometer (Ultrospec 4300 pro, Biochrome, Uppsala, Sweden)를 이용하여 765 nm에서 흡광도를 측정하였다. Gallic acid로 작성한 표준 검량곡선을 이용하여 흡광도로부터 총 페놀성 화합물 함량을 구하였다.

DPPH 라디칼 소거능 측정

DPPH 라디칼 소거능은 Choi 등(18)의 방법을 변형하여 측정하였다. α,α-Diphenyl-β-picrylhydrazyl (DPPH, Sigma, St. Louis, USA) 8 mg을 300 mL에 녹여 여과하고 이 용액 5 mL에 시료 0.5 mL를 혼합한 후 원심분리(3,500×g, 3 min)하여 상정액을 회수하여서 10 min 후에 분광광도계로 525 nm에서 흡광도를 측정하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{EDA} (\%) = (\text{Ab}-\text{As})/\text{Ab} \times 100$$

Ab: 시료 무첨가 흡광도, As: 시료 첨가 흡광도

아질산염 소거작용 측정

아질산염 소거작용은 Kato 등(19)의 방법에 의거하여 다음과 같이 측정하였다. 1 mM NaNO₂ 용액 2 mL에 추출물 1 mL를 가하고 여기에 0.1 N HCl (pH 1.2)를 사용하여 반응용액의 부피를 10 mL로 하였다. 이 액을 37°C에서 1시간 반응시킨 후 각 반응액을 1 mL씩 취하여 2% 초산용액 2 mL, Griess 시약 0.4 mL를 가하여 잘 혼합한 다음 실온에서 15분간 방치 후 분광광도계(HP-8452A, Hewlett Packard, California, USA)를 사용하여 520 nm에서 흡광도를 측정하여 잔존하는 아질산염을 산출하였다. 이때 대조구는 Griess 시약 대신 증류수 0.4 mL를 가하여 상기와 같은 방법으로 실시하였으며, 아질산염 소거작용은 추출물을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 아질산염 백분율(%)로 나타내었다.

$$N(\%) = \left(1 - \frac{A-C}{B}\right) \times 100$$

N : 아질산염 소거능

A : 1 mM NaNO₂ 용액에 시료를 첨가하여 1시간 방치시킨 후의 흡광도

B : NaNO₂ 용액의 흡광도

C : 시료 추출물의 흡광도

ABTS 라디칼 소거능 측정

항산화능은 2, 2'-azino-bis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS) cation decolorization assay 방법(20)에 의하여 측정하였다. 1.0 mM 2,2'-azobis-(2-amidinopropane)HCl (AAPH)와 2.5 mM ABTS 시약을 phosphate-buffered saline (PBS, pH 7.4) 용액 100 mL에 섞어 70°C 항온수조(VS-1901W, Vision Scientific Co., LTD, Bucheon, Korea)에서 반응시켜 ABTS 라디칼 용액을 제조하였다. PBS 용액을 이용하여 724 nm에서 0.650±0.02의 흡광도로 라디칼 용액의 농도를 조절하였다. ABTS 라디칼 용액 980 μL와 시료 20 μL를 37°C의 항온수조(DS-23SN, Dasol Scientific Co., LTD, Hwaseong, Korea)에서 10분간 반응시켜 734 nm에서 흡광도의 감소량을 측정하였으며, vitamin C를 표준물질로 이용하여 항산화능을 mg vitamin C equivalents (VCE)/g dry weight로 표시하였다.

ACE 저해능 측정

Angiotensin-converting enzyme (ACE) 저해작용은 Cushman과 Ondetti(21)의 방법을 변형하여 실시하였다. 시료 50 μL에 300 mM NaCl을 함유하는 100 mM sodium borate buffer (pH 8.3) 100 μL와 50 mM hippuryl-histidyl-leucine 용액 [300 mM NaCl을 함유하는 100 mM sodium borate buffer (pH 8.3)에 용해] 50 μL를 가하여 37°C에서 10분간 preincubation 하였다. 이 반응액에 lung acetone powder (Sigma, St. Louis, USA)로부터 100 mM sodium borate buffer로 추출한 ACE 조효소액 100 μL를 가하여 37°C에서 1시간 반응시킨 후 1 N HCl 200 μL를 가하여 반응을 종료시켰다. 반응용액에 ethyl acetate 2 mL를 가하여 15초간 교반한 다음 2,000 rpm에서 5분간 원심분리 (VS-5500, Vision, Bucheon, Korea)하여 상정액 1.5 mL를 취하였다. 이 상정액을 완전히 건조시킨 후, 1 N NaCl 1 mL를 가하여 용해시킨 다음 228 nm에서 흡광도를 측정하여 다음 식에 의하여 ACE 저해율을 계산하였다.

$$\text{ACE inhibition}(\%) = \left(1 - \frac{A-C}{B}\right) \times 100$$

A : 시료액 첨가한 흡광도

B : 시료액 대신 증류수 첨가한 흡광도

C : HCl 첨가 후 ACE 효소액 첨가한 흡광도

통계처리

모든 실험은 3회 이상 반복하여 실시하였고 평균과 표준편차를 계산한 후 그 결과를 비교하였다. 또한 분산분석을 실시하여 유의적인 차이가 발견된 경우 Duncan's multiple range test에 의해 평균값에 대한 유의성을 검증하였다(22).

결과 및 고찰

흑양파의 제조

흑양파의 제조는 고온에서 건조되지 않도록 습도를 유지하면서 숙성시킴으로서 양파 내의 효소를 불활성화 시키며, 동시에 양파에 함유된 당분과 아미노산에 의한 갈변화 반응을 유도시킴으로서 가능하다. 제조된 흑양파의 횡단면 사진은 Fig. 1과 같다. 처음에는 100 g 크기의 양파를 사용하여 70, 80 및 90°C의 온도별 처리효과를 조사하였는데 처리 온도의 증가에 따라 갈변효과가 증가하였다. 90°C 고온처리한 양파가 효과가 가장 좋았으며 70°C와 80°C로 처리한 양파의 갈변효과는 명확하지 않았다. 다음에는 양파의 크기별로 흑양파를 제조한 결과 양파의 크기가 다름에 따라 다르게 나타났다. 즉, 170 g 큰 양파(90-L)의 내부는 건조가 잘 되지 않아 쉽게 부패되었으나 100 g 작은 양파(90-S)는 갈변 효과가 가장 좋았다. 세 번째에서는 양파의 외형 처리 방법에 따라 다르게 나타났는데 전체 양파(90-S-W)는 건조가 잘 이루어지지 않았고, 박피하여 뿌리와 줄기부분이 제거된 양파(90-S-P)는 최외층이 쉽게 손상되었으며 양파 껍질이 없기 때문에 수분 유지가 안되어 갈변이 이루어지지 않았다. 그러나 100 g 크기의 껍질이 있고 뿌리와 줄기부분을 제거한 처리구(90-S-C)의 갈변효과가 가장 좋았다.

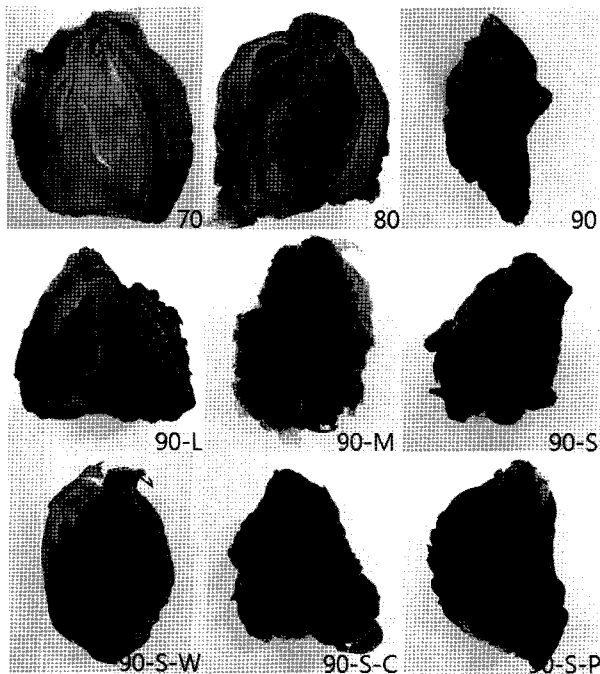


Fig. 1. Comparison of cross-section of various black onion.

70, 80, 90: culture at various temperature (°C).

90-L, 90-M, 90-S: Large, medium, and small size of onion, and culture at 90°C.
90-S-W, 90-S-C, 90-S-P: Whole, cutting, and peel of small onion, and culture at 90°C.

흑양파 물 추출물 수율

흑양파 물 추출물의 추출수율은 Fig. 2와 같다. 숙성온도

상승에 따라서 수율은 15.01%, 18.21% 및 23.56%로 유의적으로 증가하였다. 양파 크기별 수율은 90-S > 90-M > 90-L의 순이었으며, 또한 작은 양파의 외부 처리형태에 따라서는 90-S-C 시료의 수율이 27.33%로 가장 높았고 90-S-W와 90-S-P는 유의적인 차이가 없었다. 흑마늘 열수추출물의 수율이 생마늘 열수추출물에 비하여 약 5배 높았으며, 이는 숙성 중 갈변되어 물 추출물의 수율 더 증가되었다는 보고 (11)와 본 실험 결과가 일치하는 경향이였다. Woo 등(23)의 연구에서 감초를 열처리하였을 때 추출수율이 더 증가하였는데 이는 열처리로 인하여 불용성 성분들이 가용성화 되었기 때문으로 추정하였다.

색 도

제조조건을 달리하여 만든 흑양파 추출물의 색도를 측정 한 결과는 Table 1과 같다. 생양파의 색도 L, a 및 b값이 각각 10.3, 5.09 및 5.31이었으며, 숙성온도 증가에 따라서 ΔE 값은 증가하였고, a값은 80°C가 70°C 보다는 다소간 적색을 띠었으나 90°C에 비해서는 46% 이하의 수준이었다. 양파 크기별 비교에서 작은 양파의 ΔE 값이 5.43으로 가장 높았다. 양파 외형의 처리 방법에 따라서는 껍질 있는 흑양파가 5.93으로 가장 높았다. 즉, 흑양파 숙성 중 갈변되면서 생양파 보다 총색도 변화 ΔE 값이 크게 증가하였다. Choi 등(10)은 흑마늘의 적색도가 생마늘 보다 월등히 높다고 보고하여 본 실험의 결과와 일치하였다. 그리고 Shin 등(24)의 보고와 유사한 결과로 마늘은 열에 의한 건조과정중 b값이 60°C에서는 오히려 감소되었다, 이는 갈변현상으로 인한 것이라는 보고가 있는데, 본 실험의 결과와 유사한 경향이였다.

Table 1. Color values of water extracts from black onion

Sample	L (Lightness)	a (Redness)	b (Yellowness)	ΔE value
Fresh onion	6.63±0.02 ²⁾	-0.39±0.02	-0.26±0.02	0
70 ¹⁾	5.91±0.02 ³⁾	2.17±0.01 ^a	2.57±0.02 ^a	3.89 ^a
80	5.97±0.02 ^a	2.35±0.01 ^b	2.79±0.01 ^b	4.01 ^b
90	10.30±0.01 ^b	5.09±0.01 ^c	5.31±0.01 ^c	5.53 ^c
90-L	3.95±0.02 ^a	0.61±0.06 ^a	1.32±0.05 ^a	3.27 ^a
90-M	4.12±0.01 ^b	1.01±0.01 ^b	1.88±0.02 ^b	3.59 ^b
90-S	6.80±0.01 ^c	3.58±0.03 ^c	3.44±0.02 ^c	5.43 ^c
90-S-W	7.17±0.03 ^c	2.88±0.01 ^b	3.56±0.01 ^b	5.06 ^b
90-S-C	6.96±0.01 ^b	3.66±0.01 ^c	3.64±0.01 ^c	5.93 ^c
90-S-P	6.34±0.00 ^a	2.02±0.01 ^a	2.91±0.01 ^a	4.00 ^a

¹⁾70, 80, 90: culture at various temperature (°C).

90-L, 90-M, 90-S: Large, medium, and small size of onion, and culture at 90°C.
90-S-W, 90-S-C, 90-S-P: Whole, cutting, peel of small onion, and culture at 90°C.

²⁾Each values are mean±SD, (n=3).

³⁾Mean with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05.

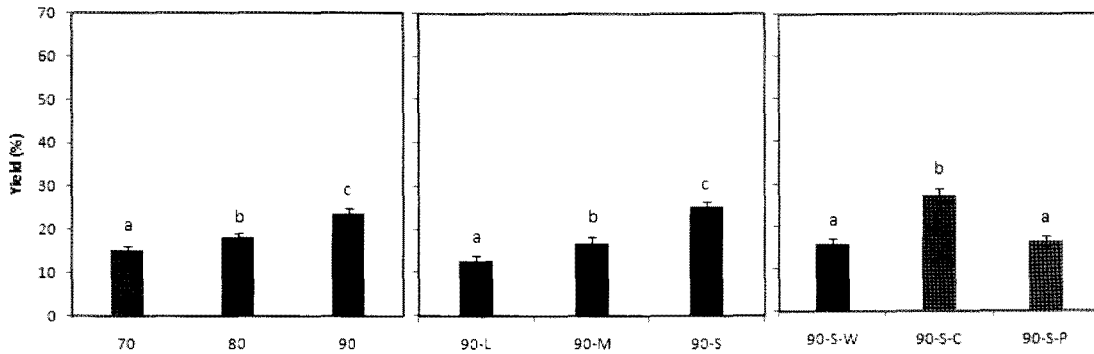


Fig. 2. Extract yield of various black onion.

70, 80, 90: culture at various temperature (°C).
 90-L, 90-M, 90-S: Large, medium, and small size of onion, and culture at 90°C.
 90-S-W, 90-S-C, 90-S-P: Whole, cutting, and peel of small onion, and culture at 90°C.

갈변도 및 총 페놀 함량

흑양파 물 추출액의 갈변도는 Table 2와 같다. 흡광도로 측정된 갈변물질의 함량은 70°C에 비해 90°C 흑양파 시료에서 약 1.41배 증가하였다. Kim(25)의 양파를 100°C 열수 추출한 경우 0.296이었으나 80°C 열수추출에서는 0.175 이었다는 보고와 일치하였다. 이는 유리당, 아미노산 등의 성분을 soluble starch가 coating하는 효과, calcium chloride의 amino-carbonyl 반응 저해효과 및 β-cyclodextrin의 포접 효과 등에 기인되었다고 사료된다. 총 페놀 물질은 수산기로 인한 수소공여와 페놀 고리구조의 공명구조 안정화로 인하여 항산화 활성을 나타낸다.

Table 2. Total browning intensity and total polyphenolic compound contents of water extracts from black onion

Sample	Total browning intensity (mg/g)	Total phenolic contents (mg/g)
Fresh onion	0.24±0.06 ^{2(a3)}	1.02±0.22 ^b
70 ¹⁾	2.51±0.01 ^b	3.51±0.21 ^b
80	3.56±0.04 ^c	4.21±0.20 ^c
90	3.56±0.09 ^c	9.19±0.33 ^d
90-L	3.32±0.04 ^b	4.05±0.42 ^b
90-M	3.94±0.05 ^c	7.17±0.56 ^c
90-S	3.85±0.17 ^c	7.59±1.33 ^c
90-S-W	4.06±0.06 ^b	10.87±0.22 ^b
90-S-C	3.97±0.13 ^b	11.62±0.25 ^c
90-S-P	3.90±0.16 ^b	9.63±0.35 ^b

¹⁾Refer to Table 1.
²⁾Each values are mean±SD, (n=3).
³⁾Mean with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05.

100 g 크기의 작은 양파의 외부 처리 방법을 달리하여 90°C에서 제조한 흑양파의 총 페놀 화합물의 함량은 Table 2와 같다. 70°C에서는 3.51 mg/g이었으나 90°C에서 뿌리와 줄기를 자른 작은 양파는 11.62 mg/g으로써 3.3배 높은 결과 이었다. 그리고 껍질 있는 흑양파의 경우가 껍질을 제거한 흑양파의 총 페놀 함량보다 높았다. 흑양파의 총 페놀화합물 함량의 증가는 숙성 및 열처리 과정에서 연화된 양파 조직과 효과적으로 페놀화합물의 추출에 기인한 것으로 사료된다. Park(26)은 양파 열수 추출온도가 높아질수록 총 페놀, flavonoid, quercetin과 같은 기능성 성분의 추출량이 증가한다는 보고와 일치한다. 특히 양파 껍질을 100°C에서 열수 추출한 경우 총 페놀 함량은 31.52 mg/g으로 양파 육질에 비하여 약 24배 높다고 하였다.

DPPH 라디칼 소거능

DPPH radical 소거법은 항산화 물질의 전자공여능으로 인해 방향족 화합물 및 방향족 아민류에 의해 환원되어 자색이 탈색에 의해 나타내는 정도를 지표로 하여 항산화능을 측정하는 방법이다(27). 흑양파 제조방법에 따른 물 추출물의 항산화 활성을 확인하기 위해 DPPH법을 이용하여 전자공여 효과를 조사한 결과는 Fig. 3과 같다. DPPH 라디칼 소거능은 제조 온도 증가에 따라 급격하게 증가하였으며, 양파 크기별 비교에서는 90-S 소거능이 28% 이었지만 큰 양파 90°C 처리구 11%의 결과와 큰 차이가 있었다. 90-S-P 처리구인 껍질 없는 양파가 다른 껍질 있는 구 보다 낮아 차이를 보였으며, 90-S-C의 DPPH 라디칼 소거능은 50%로 가장 높았다. 처리온도가 증가함에 따라 흑양파의 DPPH 라디칼 소거활성이 증가함을 확인할 수 있었으며, 90-S-C의 추출물이 가장 높은 48.2%의 DPPH 라디칼 소거 활성을 보였다.

Shin 등(25)은 마늘 가열처리 온도를 달리한 물 추출물의 DPPH 라디칼 소거능은 60-90°C 가열처리지 항산화활성이

증가하여 90°C에서 87.48%로 타 시료보다 월등히 높았는데 이는 온도에서 열처리 생성된 Maillard 생성물이 라디칼 소거능 효과를 보이기 때문이라고 하였다.

화합물, quercetin 및 양파의 숙성과정에서 형성되는 갈변물질 등에 기인한 효과로 사료된다.

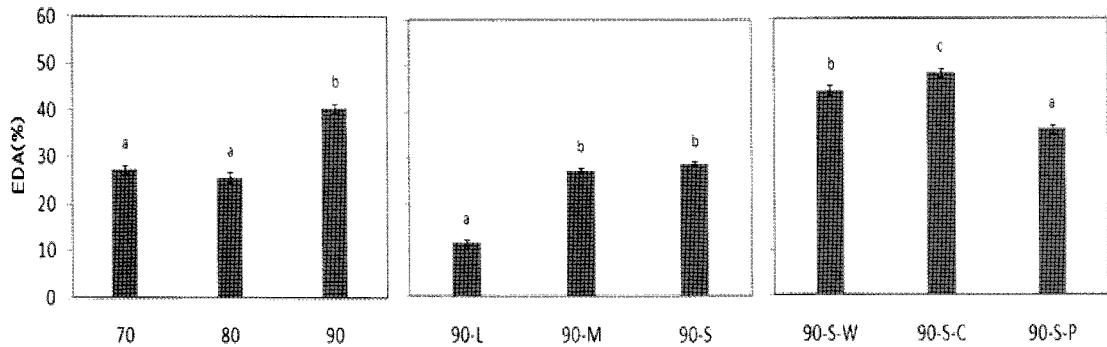


Fig. 3. DPPH radical scavenging activities of various black onion extracts.

70, 80, 90: culture at various temperature (°C).
 90-L, 90-M, 90-S: Large, medium, and small size of onion, and culture at 90°C.
 90-S-W, 90-S-C, 90-S-P: Whole, cutting, peel of small onion, and culture at 90°C.

아질산염 소거능

발암물질인 nitrosamine 생성의 원인물질인 nitrite 제거활성 결과는 Fig. 4와 같다. 온도별 흑양파 제조에서 아질산염 소거능 결과는 90°C>80°C>70°C 순으로 나타나 90°C 처리구가 효과가 컸고, 양파 크기별로는 90-S>90-M>90-L 순서로 나타나 작은 양파 90°C 처리구가 효과가 컸다. 작은 양파의 외부 처리형태별 흑양파 제조에서는 90-S-W 및 90-S-C 두 처리구가 55.6%, 49.8%로 높은 소거능을 나타내었다. 이상의 결과는 갈변반응이 잘 되면 갈변물질 많이 있기 때문에 억제능이 증가되는 것으로 생각된다.

이는 페놀성 화합물, rutin 및 quercetin 물질 등이 다량 함유된 식품일수록 아질산염의 소거작용이 우수하다는 Kang 등(28)의 연구결과로 미루어 볼 때 본 실험에서 아질산염의 소거작용이 뛰어난 것은 양파에 존재하는 페놀성

ABTS 라디칼 소거능

ABTS 라디칼 소거능은 항산화 효과를 확인하는 것으로 라디칼을 생성하는 ABTS 존재시 hydrogen peroxide와 metmyoglobin의 활성을 토대로 보다 빠른 항산화 반응을 일으켜 myoglobin radical을 감소시키는 기전이라고 할 수 있다(29). 흑양파 제조방법에 따라서 물 추출물의 항산화력 (AEAC, ascorbic acid equivalent antioxidant activity)을 측정 한 결과는 Fig. 5와 같다. 열처리 온도가 증가할수록 AEAC 값이 증가하였으며, 90°C에서 0.71 mg AA eq/100 g으로 70°C의 0.245 mg AA eq/100 g 보다 크게 증가하였다. 앞의 DPPH 자유 라디칼 소거효과와 마찬가지로 90°C 처리구의 항산화력은 70°C와 80°C 추출물의 항산화력에 비하여 월등히 높음을 알 수 있었다. 이것은 페놀물질의 생성량과 다르며 결국 라디칼을 제거하는 능력이 차이가 나는데 기인하는

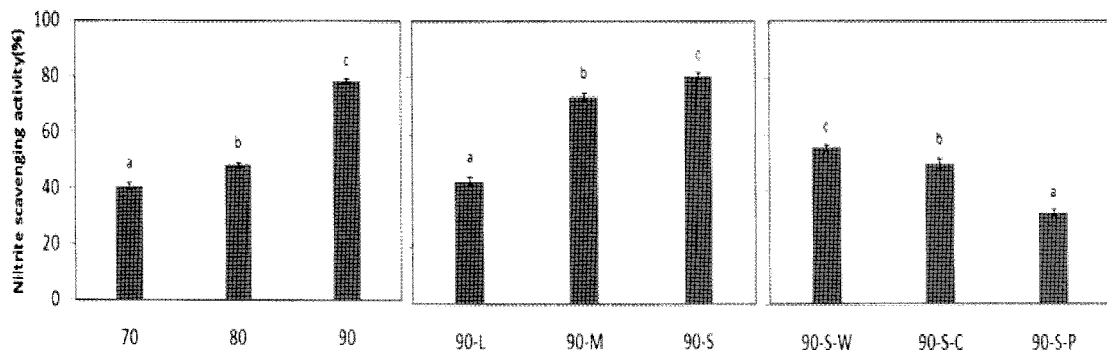


Fig. 4. Nitrite scavenging activity of various black onion extracts.

70, 80, 90: culture at various temperature (°C).
 90-L, 90-M, 90-S: Large, medium, and small size of onion, and culture at 90°C.
 90-S-W, 90-S-C, 90-S-P: Whole, cutting, peel of small onion, and culture at 90°C.

것으로 생각된다. 양파 크기별 ABTS 라디칼 소거활성은 90-S>90-M>90-L 순서이었으며, 양파 외부 형태에서는 90-S-C 구가 0.84 mg AA eq/100 g으로 가장 높았다. Lee 등(30)의 연구에서는 차가버섯의 ABTS 라디칼 소거능은 80℃ 추출물이 가장 낮았고 120℃추출물이 가장 높았는데 이는 120℃ 추출물중 페놀화합물 함량이 많아서 라디칼 소거능과 상관관계가 높은 것으로 생각된다.

높았으며, 총 flavonoid와 quercetin은 양파 육질에 비하여 약 60배 이상 높은 함량을 보고하여 본 연구의 양파 모양별 껍질이 있기 때문에 ACE 저해능이 높은 것으로 판단된다. 따라서 흑양파 추출액은 angiotensin 변환효소를 저해하므로 심장질환 및 고혈압 기능성 식품소재로 사용 가능성을 보였다(31).

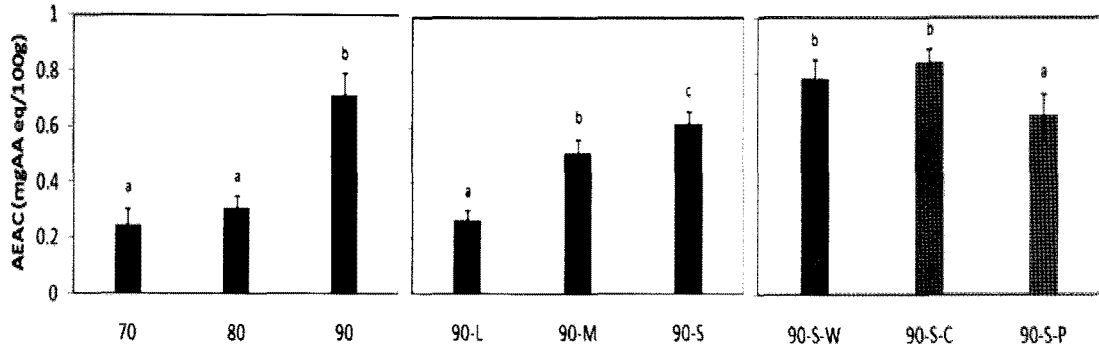


Fig. 5. ABTS radical scavenging activities of various black onion extracts.

70, 80, 90: culture at various temperature (°C).
 90-L, 90-M, 90-S: Large, medium, and small size of onion, and culture at 90°C.
 90-S-W, 90-S-C, 90-S-P: Whole, cutting, peel of small onion, and culture at 90°C.

ACE 저해능

항산화성과 관계가 있는 ACE 저해활성의 결과는 Fig. 6과 같다. 온도별 처리구에서 90℃의 항산화능력은 48.98%으로 온도증가에 따라 증가하여 70℃보다는 80℃, 80℃보다는 90℃에서 높았다. 양파 크기에 따라서는 큰 것 보다는 작은 것의 ACE 저해능이 증가하여서 작은 양파가 69.76%로 가장 높았다. 양파 외부 처리방법에 따라서는 90-S-W가 62.1%으로 가장 높았고 껍질을 제거한 양파는 45.33%로 가장 낮았다. Park 등(26)은 양파 껍질을 100℃에서 열수 추출한 경우 총 페놀 함량은 양파 육질에 비하여 약 24배

요 약

양파의 매운 맛과 냄새를 감소시켜 섭취가 용이하도록 흑양파를 제조하고자 하였으며, 제조조건을 선별하기 위해서 숙성온도, 양파 크기, 그리고 양파 외부의 처리방법을 다르게 하여 흑양파를 제조하고, 각각의 흑양파 물 추출물에 대한 항산화 효과를 평가함으로써 흑양파를 새로운 식품소재로 사용할 수 있는 흑양파 제조의 기초자료를 조사하였다. 온도에 따른 흑양파 제조효과에서 온도 증가에 따라 갈변효과가 증가하였다. 양파의 크기별은 100 g의 작은 양

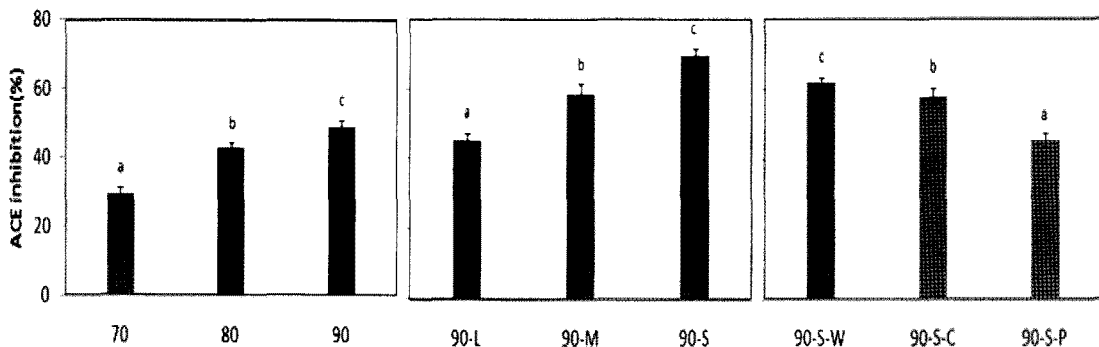


Fig. 6. ACE inhibitory activity of various black onion extracts.

70, 80, 90: culture at various temperature (°C).
 90-L, 90-M, 90-S: Large, medium, and small size of onion, and culture at 90°C.
 90-S-W, 90-S-C, 90-S-P: Whole, cutting, peel of small onion, and culture at 90°C.

파와 뿌리와 줄기를 자른 양파의 갈변효과가 좋았다. 생양파보다 제조한 흑양파의 색도와 ΔE 값은 크게 증가하였으며 90°C일 때 5.53이었고, 총 페놀 함량은 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였는데 90°C에서 9.19 mg/g이었다. 90°C에서 껍질 있는 작은 양파의 총 페놀함량은 11.62 mg/g으로 가장 높았다. 각 항산화 효과를 놓고 볼 때 90°C에서 껍질있는 작은 흑양파의 효과가 가장 좋았으며, DPPH 라디칼 소거능은 48%에 달하였고 아질산염 소거능도 타 처리구보다 좋은 결과이었다. 흑양파 제조방법에 따른 기능성 성분을 분석한 결과 박피하지 않고 뿌리와 줄기를 자른 90-S-C 처리구가 갈변도, 총 페놀의 함량이 가장 높게 검출되었다. 이상의 결과를 종합하여 볼 때 90°C에서 껍질로 싸여 있는 100 g 작은 양파의 갈변효과가 가장 우수하였다.

참고문헌

- Lee JW, Lee SK, Do JH, Shim KH (1998) Characteristics of the water soluble browning reaction of Korean red ginseng as affected by heating treatment. *J Ginseng Res*, 22, 193-199
- Bae SK, Kim MR (2002) Effects of sodium metabisulfite and adipic acid on browning of garlic juice concentrate during storage. *Korean J Soc Food Cookery Sci*, 18, 73-80
- Lee JW, Oh SH, Kim JH, Byun EH, Kim KS, Lee HJ, Byun MW (2006) The non-enzymatic browning reaction occurred by gamma irradiation in sugar-lysine aqueous model solution. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 35, 583-587
- Wattenberg LW (1980) Inhibitors of chemical carcinogenesis. *J Environ Pathol Toxicol*, 3, 35-52
- Yamaguchi N, Koyama Y (1967) Studies on the browning reaction products yields by reducing sugars and amino acid. *Japan J Food Sci Technol*, 14, 110-113
- Lee JW, Park CK, Do JH (2005) Antioxidant activity of the water soluble browning reaction products from Korean red ginseng. *J Ginseng Res*, 29, 44-48
- Lee JW, Do JH (2006) Current studies on browning reaction products and acidic polysaccharide in Korean red ginseng. *J Ginseng Res*, 30, 41-48
- Rhi JW, Shin HS (1993) Physicochemical properties of antioxidant fractions extracted from freeze-dried coffee by various solvents. *Korean J Food Sci Technol*, 28, 109-116
- Shin GA, Lee GE, Oh YH, Noh JE, Yoon SR, Lee JE, Kim GR, Jeon EJ, Chung HS, Kim JS, Kwon JH (2008) Monitoring of leaching conditions for functional components of black tea using response surface methodology. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 37, 66-71
- Choi DJ, Lee SJ, Kang MJ, Cho HS, Sung NJ, Shin JH (2008) Physicochemical characteristics of black garlic(*Allium sativum* L.). *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 37, 465-471
- Shin JH, Choi DJ, Lee SJ, Cha JY, Sung NJ (2008) Antioxidant activity of black garlic(*Allium sativum* L.). *Korean Soc Food Sci Nutr*, 37, 965-971
- Shin JH, Lee MJ, Kang MJ, Lee SJ, Sung NJ (2010) Antioxidant activity of solvent fraction from black garlic. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 39, 933-940
- Jang EK, Seo JH, Lee SP (2008) Physiological activity and antioxidative effects of aged black garlic(*Allium sativum* L.) extract. *Korean J Food Sci Technol*, 4, 443-448
- Kim MH, Son CW, Kim MY, Kim MR (2008) Physicochemical, sensory characteristics and antioxidant activities of jam prepared with black garlic. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 37, 1632-1639
- Lee SJ, Shin Jh, kang MJ, Jung WJ, Ryu JH, Kim RJ, Sung NJ (2010) Antioxidants activity of aged red garlic. *J Life Sci*, 20, 775-781
- Kim HS, Han MR, Chang MJ, Kim MH (2008) Study of browning and caking reduction techniques in onion powder. *Food Engin Prog*, 12, 269-274
- Gutfinger T (1981) Polyphenols in olive oils. *JAOCS*, 58, 966-967
- Choi Y, Kim MH, Shin JJ, Park JM, Lee J (2003) The antioxidant activities of the some commercial teas. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 32, 723-727
- Kato H, Lee IE, Chyuen NV, Kim SB, Hayase F (1987) Inhibitory of nitrosamine formation by nondialyzable melanoidins. *Agric Biol Chem*, 51, 1333-1338
- Dewanto V, Xianzhong W, Liu RH (2002) Processed sweet corn has higher antioxidant activity. *J Agric Food Chem*, 50, 4959-4964
- Cushman DW, Ondetti MA (1980) Inhibitors of angiotensin converting enzyme for treatment of hypertension. *Biochem Pharmacol*, 29, 1871-1877
- Statistical Analysis system (1997) SAS User's Guide, version 6.12. SAS Institute Inc., Car NC, USA
- Woo KS, Hwang IG, Noh YH, Jeong HS (2007) Antioxidant activity of heated licorice (*Glycyrrhiza uralensis* Fisch) extracts in Korea. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 36, 689-695
- Shin JH, Choi DJ, Chung MJ, Kang MJ, Sung NJ (2008) Changes of physicochemical components and antioxidant

- activity of aged garlic at different temperatures. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 37, 1174-1181
25. Kim HS, Kim MH (2009) Browning and pungent taste reductin techniques in onion extract. *Food Engin Prog*, 4, 360-364
26. Park H, Oyunzul G, Suh SW, Park YS, Shim KS (2009) Investigation of functional ingredients form onion according to the extraction methods, heat treatment, and storage period. *Food Engin Prog*, 13, 92-98
27. Kwon GJ, Choi DS, Wang MH (2007) Biological activities of hot water extracts from *Eonymus alatus* leaf. *Korean J Food Sci Technol*, 39, 569-574
28. Kang YH, Park YK, Lee GD (1996) The nitrite scavenging and electron donating ability of phenolic compounds. *Korean J Food Sci Technol*, 28, 232-239
29. Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C (1999) Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic Biol Med*, 26, 1231-1237
30. Lee SO, Kim MJ, Kim DG, Choi HJ (2005) Antioxidative activities of temperature-stepwise water extracts from *Inonotus obliquus*. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 34, 139-147
31. Ju IO, Jung GT, Ryu J, Choi JS, Choi YG (2005) Chemical components and physiological activities of bamboo (*Phyllostachys bambusoides* starf) extracts prepared with different methods. *Korean J Food Sci Technol*, 37, 542-548

(접수 2010년 11월 26일 수정 2011년 4월 19일 채택 2011년 4월 22일)