

유황처리가 4°C 저장 중 양파의 품질 특성 및 항산화 활성에 미치는 영향

조혜리 · 서정희

강원대학교 식품영양학과

Influence of Sulfur Fertilization on Quality Characteristics and Antioxidant Activities of Onions during Storage at 4°C

Hyeri Jo and Jeonghee Surh

Department of Food and Nutrition, Kangwon National University

ABSTRACT Onions cultivated with (SY) or without (SN) sulfur application were stored for up to 36 weeks at 4°C since harvest, after which they were analyzed for chemical composition and antioxidant activity in relation to sulfur (S) application and storage duration. Compared with SN onions, SY onions showed lower moisture and higher protein, soluble solids, and flavonoid contents at the time of harvest, and moisture and protein contents remained the same until 20 weeks of storage. However, soluble solids decreased while antioxidant activities, including flavonoids content, total reducing capacity, and superoxide dismutase (SOD)-like activity, appreciably increased as storage time increased to 20 weeks, which could be attributed to onion respiration and protective response to environmental stresses, respectively. There were abrupt decreases in flavonoid content and SOD-like activity at 36 weeks, presumably due to severe deterioration. Interestingly, all phenomena observed depending on storage time were independent of S application of onions. The results show that the critical factor influencing the chemical composition and antioxidant activity of onions during storage was postharvest storage duration rather than S application during onion cultivation.

Key words: onion, sulfur, storage, antioxidant activity, chemical composition

서 론

독특한 매운 향미를 지닌 양파(*Allium cepa* L.)는 알류스 속 작물로 항산화, 항돌연변이, 항염 등의 탁월한 생리활성으로 생활습관병(life-style related disease) 예방 효과가 제안됨에 따라 식이인자로서뿐만 아니라 기능성 식품의 소재로서도 섭취가 증가하고 있는 대표적 식품이다(1,2). 실제로 전 세계적으로 1인당 연간 양파 소비량은 2000년 7.5 kg에서 2011년 11.2 kg으로 1.5배가량 증가하였으며, 세계 양파 생산량 역시 2000년 49,874,000톤에서 2011년 84,907,000톤으로 2배 가까운 증가를 하고 있다(3). 양파의 대표적 생리활성 성분인 quercetin과 kaempferol 등의 플라보노이드와 알류스 속 작물에서 공통으로 관찰되는 향미 성분인 thio-sulfinates, diallyl disulfide 등의 유기 황 함유 성분들(organic sulfur compounds)의 생합성 과정에서 황(sulfur, S)의 역할이 제안됨에 따라 재배 중 황을 강화한 유황양파 재배가 시도되어오고 있다(4,5). 일례로 파종 시 토양에 유황을 직접 처리하거나 재배 중 엽면시비의 형태로 유황을 처리

하여 재배한 양파는 유황을 처리하지 않은 무침가군에 비해 thiosulfinates 및 단백질과 무기질 조성이 개선되었으며(4, 5), 항산화 활성과 항염증 활성이 증가한 결과를 보여주었다(4-6). 특히 이러한 현상은 양파 재배 중 유황처리 횟수가 증가할수록 더 현저하게 나타나 황이 양파 성장 및 생리활성 성분의 생합성 대사에 중요한 영향 인자임을 확인시켜 주었다(5).

본 연구에서는 유황처리로 개선된 양파의 이러한 이화학적 품질 특성과 항산화 활성이 수확 이후 저온저장의 조건에서도 유지될 수 있는지를 탐색하고자 하였다. 일반적으로 수확 후 작물은 병원균과 외부 스트레스에 대한 방어시스템으로 파이토알렉신(phytoalexin), 테르페노이드(terpenoids), 이소플라보노이드(isoflavonoids) 등의 스트레스 대사산물(secondary metabolites)들을 생성하고 아스코르브산, 카로티노이드, 토코페롤 등의 항산화 물질들의 생성량을 증가시키는 것으로 알려져 있다(7). 특히 이러한 물질들은 탁월한 항산화 활성을 보임으로써 해당 식물을 섭취하는 인간에게 있어 만성질환을 예방할 수 있는 중요한 식이인자로 인지되고 있다. 식물이 스트레스 대사산물을 생성할 수 있게 하는 외부 촉진 인자로서는 온도 변화가 가장 대표적이다(7). 작물이 저장되는 온도조건은 호흡을 포함하여 생화학적 대사 전반에 영향을 주어 작물 내부의 화학적 조성을 개선하거

Received 11 July 2016; Accepted 11 August 2016

Corresponding author: Jeonghee Surh, Department of Food and Nutrition, College of Health Science, Kangwon National University, Samcheok, Gangwon 25949, Korea
E-mail: jsurh@kangwon.ac.kr, Phone: +82-33-540-3314

나 극심한 조건의 경우에는 물리적 손상을 야기하는 등 부정적 결과를 초래하기도 한다(7,8). 양파는 실온에서 수확된 이후 1개월 이내 소비될 경우 노지(field)에서 저장되기도 하지만 대부분의 경우 수확된 양파들은 다음 해 첫 양파가 생산되기 이전까지 소비를 위해 저온저장고에 보관된다.

본 연구에서는 실험에 사용된 중만생종 양파가 수확된 6월말을 시작점으로 하여 전국적으로 다음 해 첫 양파가 생산되는 3월말까지의 총 36주 동안의 저온저장이 유황양파의 품질 특성과 항산화 활성에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. 저장 중 진행되는 양파의 지속적 호흡으로 양파 내 고분자 성분들이 분해될 수 있으므로 이로 인한 품질 손상과 스트레스에 대한 반응으로 생성되는 생리활성 성분들에 의한 항산화 활성 증가가 유황처리 여부와 저장 기간에 따라 변화되는 양상을 탐색하고자 하였다. 이를 위해 구체적으로 유황처리 여부를 달리하여 양파를 재배 수확한 후 이들 양파를 4°C에서 36주 동안 저온저장하면서 일정 시기(수확 직후, 6주, 20주, 36주)에 품질지표로서 일반성분과 항산화 활성지표로서 플라보노이드 함량, 라디칼 소거능 및 총 환원력 변화를 모니터링 하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 시약

저장 실험에 사용된 유황양파(SY)와 유황 무처리 양파(SN)는 강원도 삼척 양파작목영농조합법인으로부터 공급받았다. 해당 공급처는 강원도 삼척시 일대 유기농 대지에 2009년 9월을 시작으로 매년 유황양파를 재배해 오고 있으며, 본 실험을 위해 제공한 양파는 2012년 9월에 파종하여 2013년 6월말에 수확한 4차연도 양파이다. 양파 재배 중 SY 양파에 처리된 유황의 종류, 처리방법 및 처리 횟수는 2차연도와 3차연도에 재배된 유황양파를 실험재료로 한 선행연구들(4,5)에서 최적의 품질 특성을 부여했던 재배 조건을 따랐다. 즉 파종 시 토양에 직접 제독유황(HS Bio Co., Incheon, Korea)을 1회 처리하고(1 kg/220~275 m²), 수확 3달 전부터 수확 1달 전까지 일정 간격으로 제독유황을 총 4회 엽면시비로 추가 처리하여(1회 처리량: 1 kg/441~551 m²) SY 양파를 재배하였다. 2개의 구역으로 구분된 유기농 대지의 나머지 한 구역에서는 제독유황을 전혀 처리하지 않은 SN 양파를 재배하였다. SY와 SN 양파 두 군은 양파 재배 중 유황처리 여부를 제외한 나머지 시비 조건들이 동일하였다. 한편 토양에 의한 영향을 배제 혹은 확인하기 위해 동일 품종(중만생종)의 타지산 양파(경남 함양산)로 유황이 처리되지 않은 양파를 본 실험의 또 다른 대조군(SN-Control)으로 사용하였다. SY, SN, SN-Control 양파(각 20 kg×4)는 2013년 7월 12일에 본 실험실로 입고되었으며, 통풍이 용이한 플라스틱 상자에 담아 4±0.2°C 온도(50~52% RH)에서 36주간 저온저장(UDS-55HRFA, Unique Daesung Co., Pocheon, Korea) 되었다. 36주 이상 저장 시 양파는 맹아율

이 지나치게 높아 식품으로서의 활용이 불가하였으므로 저장 중 양파의 일반성분 및 항산화 활성 분석은 저장 0주, 6주, 20주, 36주에 실시하였다.

실험에 사용된 Folin-Ciocalteu's phenol reagent, quercetin, xanthine, xanthine oxidase(from bovine milk), nitroblue tetrazolium(NBT), ferrozine은 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA)로부터 구입하였으며, diethyl ether, sulfuric acid, sodium hydroxide, boric acids는 Showa Chemical Industry Co.(Tokyo, Japan)의 특급시약을 사용하였다. 시약 조제에는 탈염·탈이온수가 사용되었다.

수확 직후 양파의 원소 분석

수확 직후의 양파를 동결건조(FDU-1200, Eyela, Tokyo, Japan) 시킨 후, 양파 속 탄소(C), 수소(H), 질소(N), 황(S)의 함량을 원소분석기(Flash EA 1112, Thermo Finnigan, Milan, Italy)를 사용하여 제조사의 매뉴얼에 따라 분석하였다. 2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene을 표준물질로 하였으며 C, H, N, S 원소는 각각 CO₂, H₂O, N₂, SO₂의 peak로 확인되었다.

일반성분 분석

양파의 일반성분은 AOAC 방법(9)에 따라 분석하였다. 수분은 105°C 건조기(OF-12, Jeio Tech, Kimpo, Korea)를 이용한 상압가열건조법으로 측정하였다. 조회분은 백색의 회분이 얻어질 때까지 550°C 회화로(MF31G, Jeio Tech)에서 22시간 동안 시료를 완전 회화시킨 직접회화법으로 분석하였다. 조단백질은 킬달 분해 장치(Digestion unit K-424, Buchi, Flawil, Switzerland), 증류 장치(Kjelflex K-360, Buchi), 적정 장치(702 SMTitrino Metrohm, Buchi)를 연속적으로 사용하여 micro-Kjeldahl법으로 분석한 후, 질소계수 6.25를 곱하여 시료의 조단백질 함량을 산출하였다. 조지방 함량은 diethyl ether를 용매로 하여 Soxhlet 장치(E-816, Buchi)를 사용하여 추출하였다. 탄수화물은 100-(수분+조회분+조단백질+조지방)의 식으로 계산하여 그 값을 표시하였고, 탄수화물을 제외한 모든 일반성분의 분석은 3회 반복 시행하여 평균값을 취하였다.

수용성 고형분 측정

세절한 양파 5 g을 증류수 15 mL에 분산시키고 homogenizer(Wise Mix HG-15, Daihan Scientific, Seoul, Korea)로 약 30초 정도 균질화시켰다. 이후 원심분리기(5810 R, Eppendorf, Westbury, NY, USA)로 3,061×g에서 15분 동안 원심분리 하고 상층액을 취해 굴절률(refractometer, PR201, Atago, Tokyo, Japan)을 측정하였다. 수용성 고형분 함량은 당의 농도(degrees Brix, °Bx)로 나타내었으며 증류수에 의한 희석배수는 측정된 값에 별도로 반영하지 않았다.

양파 에탄올 추출물 준비

본 실험에 사용된 양파 추출액은 Park 등(10)의 연구에 근거하여 phenol과 thiosulfonates 등 양파 속 기능성분들의 추출이 가장 높았던 조건으로 준비되었다. 즉 세절한 양파 5 g을 취하고 60%(v/v) 에탄올을 첨가하여 shaking water bath(BS21, Jeio Tech, Daejeon, Korea)에서 25°C, 100 rpm의 속도로 12시간 동안 추출하였다. 이후 불용성 물질을 제거하기 위해 원심분리기(5810R, Eppendorf)로 3,061×g에서 10분 동안 원심분리 하였다. 상층액을 분리하여 진공 농축기(Rotary evaporator, R215, Buchi)로 60°C, 50 rpm의 속도에서 2 mL까지 농축시켰다.

플라보노이드 함량

양파의 플라보노이드(flavonoids) 함량은 플라보노이드가 알칼리 상태에서 aluminum과 분홍색의 complex(flavonoid-aluminum complex)를 형성하는 원리를 바탕으로 분석하였다(11). 양파 추출액 100 µL에 10%(w/v) NaNO₂ 60 µL, 20% AlCl₃ 120 µL를 혼합한 후 1 N NaOH 용액 400 µL와 증류수 800 µL를 순서대로 첨가한 다음, 5분 후 spectrophotometer(UV-1650, Shimadzu, Kyoto, Japan)로 510 nm에서 흡광도를 측정하였다. Quercetin을 농도별로 조제하여 얻은 표준정량곡선으로부터 양파의 총 플라보노이드 함량을 quercetin 농도로 나타내었다.

Superoxide dismutase(SOD) 유사 활성

양파의 SOD 유사 활성은 xanthine/xanthine oxidase system으로 생성된 superoxide anion 라디칼(O₂^{•-})을 양파 추출물이 소거하는 능력으로 측정하였다(12). 즉 생성된 O₂^{•-}은 NBT를 환원시킬 수 있으므로 환원된 NBT의 최대 흡수파장인 550 nm에서 흡광도의 변화를 측정함으로써 양파 추출물이 'O₂^{•-}에 의한 NBT 환원'을 저해한 정도를 SOD 유사 활성으로 간주하였다. 양파 추출물 100 µL에 2.8 mL reducing solution[250 µM xanthine 20 mL+0.05 M phosphate buffer(pH 7.4) 30 mL+NBT 20 mg]을 첨가하고 vortexing 한 후, 200 µL xanthine oxidase(0.1 U/mL)를 첨가하여 반응을 개시하였다. 37°C에서 40분 동안 incubation 한 후 550 nm에서 흡광도(UV-1650, Shimadzu)를 측정하였다(Abs_s). 실험을 위한 blank로는 양파 추출물 대신 증류수에 동일한 시약을 첨가한 후 반응시켜 흡광도를 얻었으며(Abs_b), SOD 유사 활성 비교를 위한 control로는 2 mM quercetin에 동일한 시약을 첨가한 후 반응시켜 흡광도를 얻었다. SOD 유사 활성은 100×(Abs_b - Abs_s)/Abs_b로 계산되었다. 저장 중 0, 6, 20, 36주에 각각 측정된 SOD 유사 활성을 서로 비교하기 위해 양파 추출물의 SOD 유사 활성 값을 각 측정 시점에 함께 분석된 2 mM quercetin의 SOD 유사 활성 값에 대한 상대적 비율로 나타내었다.

총 환원력(total reducing capacity) 분석

저장 중 양파의 총 환원력은 시료 내부의 페놀성 및 비페놀성 환원 물질이 염기적 조건에서 Folin-Ciocalteu's reagent(phosphomolybdic phosphotungstic acid complexes)에 전자를 전달하여 발색물질을 형성하는 원리를 바탕으로 한 Folin-Ciocalteu's reagent 법(13)으로 분석하였다. 양파 에탄올 추출물 1 mL에 Folin-Ciocalteu's reagent와 10% Na₂CO₃를 각각 1 mL씩 넣어 vortexing 하고 실온에서 1시간 동안 정치시킨 후 spectrophotometer(UV-1650, Shimadzu)로 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. 양파 속 환원물질의 총량은 quercetin을 표준물질로 하여 나타내었다.

금속 소거능

금속 소거능은 Fe²⁺가 ferrozine과 complex를 형성하여 생성된 발색물질의 양을 양파 추출물이 감소시키는 정도로 측정되었다(14). 양파 추출물 500 µL에 2 mM FeCl₂ 20 µL를 넣어 섞은 후 2.4 mM ferrozine 1 mL를 넣어 shaking 함으로써 반응을 개시시켰다. 실온에서 10분 동안 반응 후 562 nm에서 흡광도를 측정하였다(UV-1650, Shimadzu). SOD 유사 활성 측정과 동일하게 양파 추출물 대신 증류수를 사용한 blank와 2 mM quercetin을 사용한 control을 준비하였다. 금속 소거능은 blank와 비교하여 양파 추출물에 의해 감소한 흡광도의 비율로 계산되었다. 서로 다른 시점에서 측정된 양파 추출물의 금속 소거능 값을 비교하기 위해 결과는 2 mM quercetin의 금속 소거능 값에 대한 상대적 비율로 나타내었다.

통계처리

저장 중 양파의 일반성분 및 항산화 활성은 3회 이상 반복 측정되었다. 이후 통계처리 프로그램 SAS(version 9.1, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 이용하여 결과를 평균값과 표준편차로 나타내었으며, ANOVA, Duncan's multiple range test로 각각의 특성에 대해 유의적인 차이가 있는지를 검증하였다.

결과 및 고찰

수확 직후 양파의 화학적 조성

본 실험을 위해 재배·수확된 유황양파 SY는 선행연구에서 화학적 조성 및 품질 특성이 가장 우수했던 유황처리 조건에 따라 재배되었다(4,5). 유황처리 여부를 달리하여 재배된 SY 양파와 SN 양파를 수확 직후 원소 분석한 결과, 선행연구와 동일하게(4,5) 유황처리 때문에 황(S)과 질소(N)의 함량이 증가한 일관된 결과를 나타내었다(Table 1). 즉 SY 양파는 황과 질소의 함량이 건 중량 기준으로 0.38%와 1.84%로 나타나 무처리군인 SN 양파(황 0.23%, 질소 1.39%)보다 황은 65%, 질소는 32% 증가한 것으로 확인되었다. 유황

Table 1. Elemental analysis of onions after harvest (%)

Onions	SY	SN	SN-Control	Significance
Carbon	38.07±0.22 ¹⁾	37.98±0.17	38.39±1.47	NS ³⁾
Hydrogen	6.56±0.06	6.29±0.35	6.56±0.10	NS
Sulfur	0.38±0.04 ^{a2)}	0.23±0.13 ^b	0.22±0.08 ^b	<i>P</i> <0.05
Nitrogen	1.84±0.20 ^a	1.39±0.04 ^b	1.65±0.09 ^a	<i>P</i> <0.01

¹⁾Values are percentage (%) as dry basis, and expressed as the average±standard deviation of four identical experiments.

²⁾Values with different letters in the same row are significantly different at *P*<0.05 for sulfur and *P*<0.01 for nitrogen.

³⁾NS means that the values in the same row are not significantly different at *P*<0.05.

처리로 양파 내부의 질소 함량이 증가한 현상은 토양으로부터 양파 뿌리를 통해 질소 흡수가 증가한 것을 시사한다. 이는 식물체의 뿌리에서 질소 고정 및 흡수에 관여하는 뿌리혹박테리아 등의 질소고정 박테리아의 역할에 열록체 내 대표적 황 함유 단백질인 ferredoxin이 관여하기 때문으로 해석되고 있다(15,16). 킬달 방법에 따라 총 질소량을 정량함으로써 단백질 함량을 산출한 조단백질 분석 결과 역시 SY 양파가 1.1%로 SN 양파의 0.7%보다 유의적으로(*P*<0.01) 높았다(Fig. 1C). 한편 동일 품종의 타지산인 SN-Control 양파의 조단백질 함량(0.8%)은 유황 무처리군인 SN 양파와 유의적으로 다르지 않았다.

4°C 저장 중 일반성분 및 수용성 고형분 변화

수확 직후(0주) SY 양파의 수분함량은 91.2%로 유황 무

처리군인 SN 양파의 92.5%보다 유의적으로(*P*<0.001) 낮아(Fig. 1A), 유황처리로 양파 내부의 고형분 함량이 상대적으로 증가했음을 시사하였다. 실제로 SY 양파는 조회분(Fig. 1B), 단백질(Fig. 1C), 탄수화물(Fig. 1D), 지방 모두가 SN 양파보다 높은 경향을 나타내었다. 이 결과는 유황처리로 양파 내부에서 탄수화물, 단백질, 지방 등 고분자 물질들의 생합성이 일부 증가하였음을 시사한다. 황이 (i) 식물대사의 생화학적 반응에 관여하는 효소 내 황 함유 아미노산의 구성 원소이며, 또한 (ii) disulfide(S-S) 결합이 효소 단백질의 3, 4차 구조 형성 및 활성화에 중요한 역할을 하는 점을 고려하면(17), 이 결과는 양파 재배 중 황 강화가 양파 성장 중 생합성 대사 활성화에 기여하여 최종 작물의 조성 변화에 기여한 것으로 해석될 수 있다. 한편 양파의 수분함량은 4°C에서 저장하는 동안 3종 양파 모두에서 저장 20주

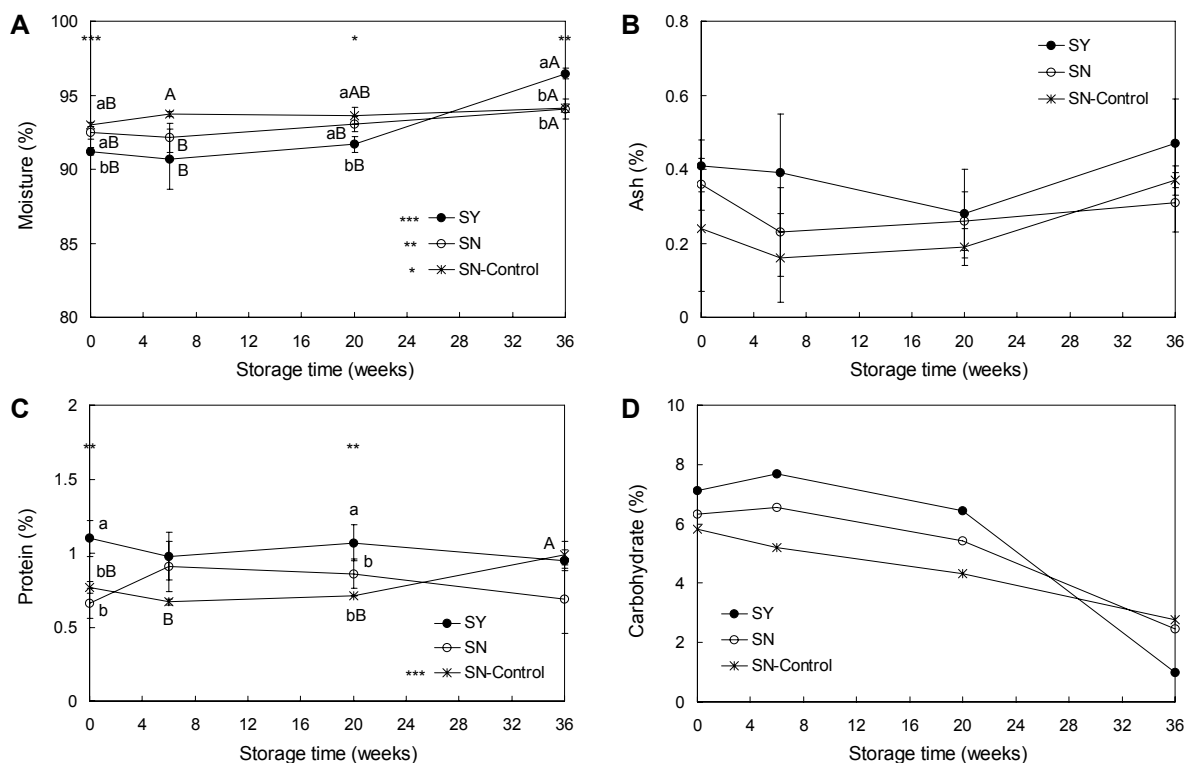


Fig. 1. Changes in the proximate composition of onions during storage at 4°C for 36 weeks. Carbohydrate content (D) was calculated from a equation of 100 - (moisture+ash+protein+fat). Fat content of onions was negligible and not significantly different among onion groups, therefore not shown. Data points with different small letters at the same week are significantly different at *P*<0.001 (***), *P*<0.01 (**), or *P*<0.05 (*). In the same way, different large letters were used for the significant difference depending on storage time within the same type of onion. Statistical analysis was not applicable for carbohydrate due to its subtraction method.

까지는 수확 직후와 유의적으로 다르지 않았으나, 저장 36주에 이르러서는 수분이 모두 유의적으로 증가한 현상이 관찰되었다. 이 현상은 식물이 환경 변화와 같은 스트레스 상황에서 나타내는 전형적 방어기전으로 볼 수 있다. 즉 식물은 방어기전으로 환경 변화 초기에는 수분 손실을 저해하는 방향으로 적응해 가게 되고, 이후 조직 내에서 적응 한계점을 넘어서게 되면 세포를 사멸시키는 방향으로 반응하는 것으로 알려져 있다(7). 이에 따라 36주에서 관찰된 양파의 수분 증가 현상은 양파의 외관에서 관찰되었듯이 장기간 저장에 따른 양파의 조직 파괴 및 연부 현상이 주요 원인인 것으로 평가되었다. 차감법으로 결정된 탄수화물의 함량은 저장 36주에 급격히 감소한 것으로 산출되었다(Fig. 1D). 관찰된 탄수화물 감소 현상은 (i) 저장 중 양파 내부에서 지속해서 진행된 호흡작용에 탄수화물(당)이 분해되어 사용되었기 때문으로 보이며, (ii) 수분 증가에 따른 상대적 희석효과도 일부 기여했을 것으로 보인다. 한편 수확 직후 유의적으로 높았던 SY 양파의 조단백질 함량은 4°C에서 36주까지 저장하는 동안 유의적 변동 없이 1.0~1.1%의 분포를 나타내었다. 조회분의 경우 SY 양파가 SN과 SN-Control 양파보다 저장 직후와 저장 기간 모두 유의적이지는 않았으나 높은 경향을 나타내었다(Fig. 1B). 황 시비에 의한 무기질 함량 증가는 다른 선행연구에서도 보고되고 있으며(4,5,16), 이 현상은 황이 토양의 pH를 낮추어줌으로써 작물 내부로 무기질의 흡수를 촉진한 결과로 해석되고 있다(17).

수확 직후 양파의 수용성 고형분 함량(Table 2)은 SY, SN, SN-Control 양파 각각 2.37, 1.85, 1.51°Bx로, 재배 중 유향을 처리한 양파에서 유의적으로 높은 함량을 나타내었다($P<0.001$). 이 결과는 SY 양파가 다른 2종의 양파에 비해 수분함량은 유의적으로 낮았고 고형분의 함량은 높았던 결과와도 일치하였다(Fig. 1). 양파를 4°C에서 저장하는 동안 수용성 고형분 함량은 3종 양파 모두에서 유의적으로 감소하는 경향을 나타내었으며($P<0.001$), 이는 양파 저장 중 호흡에 의한 당 손실에서 기인한 것으로 해석된다. 실제로 식물들은 수확 이후에 상처 치유와 곰팡이 방어 등 환경 변화에 대한 반응의 하나로 파이토알렉신(phytoalexin)을 생성하게 되며, 이 과정에 필요한 에너지는 당을 사용한 호흡을 통해 공급하는 것으로 알려져 있다(7). 따라서 저장 중 관찰된 양파의 수용성 고형분 감소는 당이 호흡 때문에 이산

화탄소로 분해된 결과로 일부 해석될 수 있다. 특히 SY 양파는 저장 중 수용성 고형분 감소폭이 수확 직후 대비 6주에서 16%(2.37→1.99), 20주에서 41%(2.37→1.39), 36주에서는 81%(2.37→0.46)로 가장 현저하여 SY 유향양파에서 저장 중 호흡이 상대적으로 더 촉진되었음을 시사한다. 이 현상은 식물의 호흡촉진 인자로 알려진 에틸렌(ethylene, $H_2C=CH_2$) 생합성에 황(S) 함유 아미노산인 메티오닌(methionine)이 탄소원으로 사용된다는 사실과도 연관될 수 있다(7).

4°C 저장 중 항산화 활성의 변화

수확 직후(0주) 측정된 양파의 플라보노이드 함량(Fig. 2A)은 quercetin 당량 기준으로 SY 양파가 85.3 $\mu\text{g/g}$ 으로 SN 양파(41.0 $\mu\text{g/g}$)와 SN-Control 양파(58.0 $\mu\text{g/g}$)보다 높아 유향처리 여부에 따른 차이를 나타내었다. 이 결과는 양파 재배 중 유향을 처리하거나 혹은 유향처리 횟수를 증가시킬수록 양파의 항산화 활성이 높았다고 보고한 선행연구와도 일치하였다(4,5). 수확 후 4°C에서 양파를 저장하는 동안 플라보노이드 함량(Fig. 2A)은 3종 양파 모두에서 저장 20주까지는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 온도 변화나 병원균 등 다양한 스트레스 상황에 대해 식물은 방어기전으로 이소플라보노이드, 터페노이드, 알칼로이드 등 스트레스 대사산물(stress metabolites)을 생성한다는 사실과 관련지을 수 있다(7,8). 식물에 특이적으로 많이 존재하는 아스코르브산, 카로티노이드, 토코페롤, 플라보노이드, 페놀성 물질 등이 인간에게는 만성질환 예방을 위한 중요한 식이인자들로 인지되고 있지만, 실제로 식물에 있어서는 외부 스트레스에 대응하는 생리적 방어시스템이다(7). 한편 저장 초기(6주)에는 SY 양파의 플라보노이드 함량이 SN과 SN-Control 양파보다 여전히 3~4배 유의적으로 높았으나($P<0.05$), 이후 저장 20주에는 3종 양파 모두에서 플라보노이드의 급격한 증가가 관찰되어 서로 간의 유의적 차이를 나타내지 않았다. 이는 양파 재배 중 유향처리 여부가 초기 항산화 물질 증가에는 유의적 영향을 주었지만, 저장 중 항산화 물질 변화에는 그 영향이 상대적으로 크지 않았음을 시사한다. 특히 양파 저장 중 플라보노이드 증가폭이 수확 직후 대비 20주에서 SY 양파 4.6배, SN 양파 10.4배, SN-Control 양파 8.3배로 유향 무첨가 양파가 유향양파보다 더

Table 2. Change in the content of soluble solid in onions during storage at 4°C

(°Bx)

Storage time (weeks)	SY	SN	SN-Control	Significance
0	2.37±0.02 ^{aA1)2)}	1.85±0.12 ^{bA}	1.51±0.10 ^{cB}	$P<0.001$
6	1.99±0.02 ^{aB}	1.84±0.12 ^{aA}	1.76±0.06 ^{bA}	$P<0.05$
20	1.39±0.01 ^{aC}	1.38±0.20 ^{aB}	1.40±0.00 ^{aBC}	NS ³⁾
36	0.46±0.06 ^{cD}	0.98±0.01 ^{bC}	1.30±0.13 ^{aC}	$P<0.001$
Significance	$P<0.001$	$P<0.001$	$P<0.001$	

¹⁾Values was expressed as the mean±standard deviation of triplicate measurements.

²⁾Values with different small letters in the same row are significantly different at $P<0.001$ or $P<0.05$. Values with different capital letters in the same column are significantly different at $P<0.001$.

³⁾NS means that the values in the same row are not significantly different at $P<0.05$.

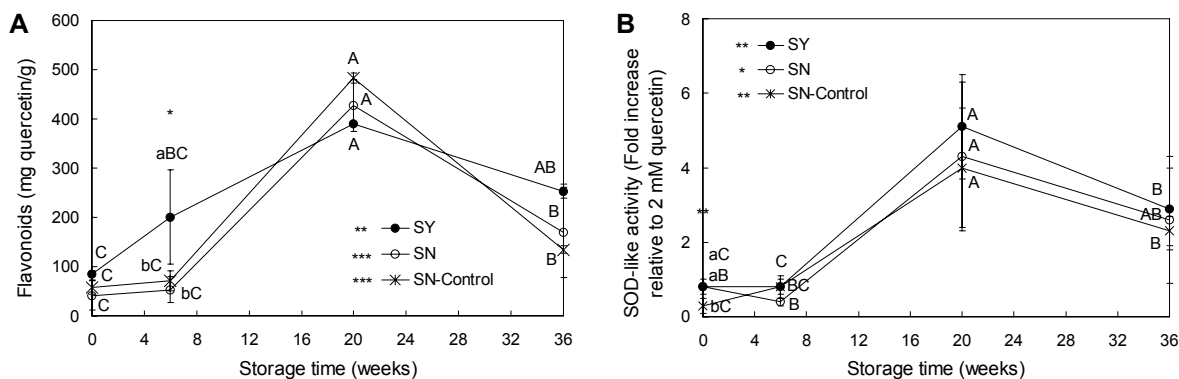


Fig. 2. Changes in the contents of flavonoids (A) and SOD-like activity (B) of onions during storage at 4°C for 36 weeks. Data points with different small letters at the same week are significantly different at $P < 0.001$ (***), $P < 0.01$ (**), or $P < 0.05$ (*). In the same way, different large letters were used for the significant difference depending on storage time within the same type of onion.

켰다는 사실은 주목할 만하다. 이 현상은 식물에 존재하는 항산화 물질들이 자신을 방어하기 위한 스트레스 대사산물을 고려했다면, 초기 항산화 물질이 상대적으로 적었던 SN과 SN-Control 양파는 동일한 외부 스트레스에 대응하기 위해 SY 양파보다 더 많은 항산화 물질을 생성한 것으로 보인다. 한편 4°C에서 36주까지 연장하여 양파를 저장하였을 때 3종 양파 모두에서 항산화 활성이 급격하게 감소하였다(Fig. 2A). Sharma 등(8)은 냉장온도에서 실온으로 옮겨 저장한 양파에서 저장 기간이 증가함에 따라 플라보노이드 함량이 지속해서 증가하였고 이후 연장된 저장 중에 항산화 활성이 오히려 감소하는 현상을 보고하였다. 이러한 현상은 장기간 저장에 따른 양파의 지나친 발아(bulb sprouting)와 연부 및 부패의 결과로 해석되고 있다.

유황처리 여부를 달리하여 재배한 양파를 4°C에서 36주까지 저장하는 동안 관찰된 플라보노이드 함량 변화 추이(Fig. 2A)는 동일한 시점에서 측정된 SOD 유사 활성 변화 추이(Fig. 2B)와 매우 유사하였다. 이는 양파 속 주요한 플라보노이드인 quercetin과 kaempferol이 페놀성 물질로 전자공여능을 지니고 있기 때문이다. 즉 이들 페놀성 물질들은

불안정한 superoxide anion 라디칼에 전자를 공여해줌으로써 환원시켜 산화 촉진 활성이 상대적으로 낮은 H₂O₂로 전환할 수 있다(18).

Folin-Ciocalteu 방법에 의해 측정된 수확 직후 양파의 총환원력(Fig. 3A)은 SY 양파 57.8 μg/g, SN 양파 54.4 μg/g, SN-Control 양파 28.5 μg/g으로 유황처리 여부보다는 산지에 따른 유의적 차이가 관찰되었다($P < 0.01$). 양파 플라보노이드들이 구조적으로 대부분 페놀성 환원물질임을 고려할 때 SY와 SN 양파의 총환원력이 유의적 차이를 나타내지 않은 결과는 SN 양파에 Folin-Ciocalteu 시약과 반응할 수 있는 비페놀성 환원물질들(단백질, 핵산, 환원당, 아스코르브산, 아민성 물질 등)이나 간접요인들이 상대적으로 더 많이 존재하였을 가능성을 시사한다(19). 실제로 플라보노이드 변화 추이(Fig. 2A)와 달리 SY와 SN 양파의 총 환원력은 저장 36주에 감소 경향을 보이지 않았고 SN 양파의 경우 오히려 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 3A). 즉 양파를 4°C에서 36주까지 연장 저장하였을 때 양파 내부에서는 페놀성 물질의 감소에도 불구하고 비페놀성 환원물질들은 꾸준히 증가하였음을 보여준다. 36주까지 저장된 양파들에서

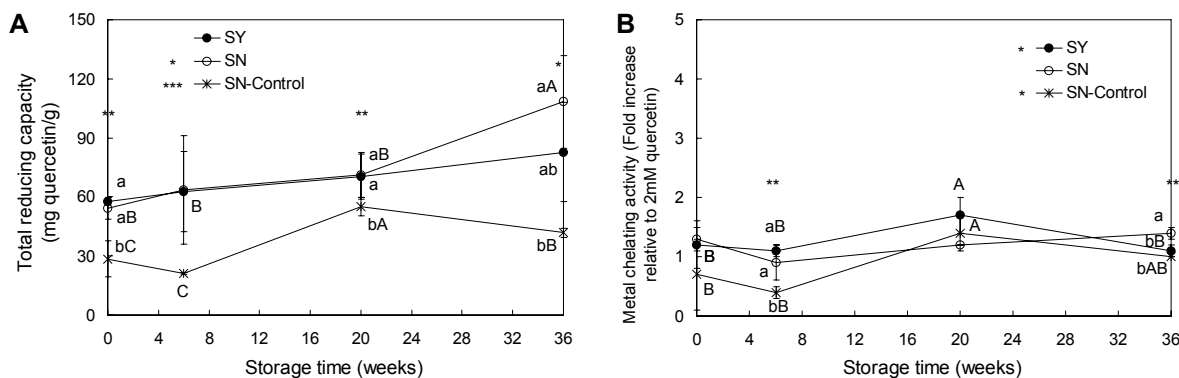


Fig. 3. Changes in total reducing capacity (A) and metal-chelating activity (B) of onions during storage at 4°C for 36 weeks. Data points with different small letters at the same week are significantly different at $P < 0.001$ (***), $P < 0.01$ (**), or $P < 0.05$ (*). In the same way, different large letters were used for the significant difference depending on storage time within the same type of onion.

관찰된 조직 파괴 및 연부 현상은 양파 속 다양한 물질 간의 상호작용 및 기질과 효소의 접촉을 통한 화학반응을 가능하게 함으로써 양파 내부에서 효소적 또는 비효소적 갈변 반응을 진행한 것으로 보인다. 갈변 반응의 중간물질들(dicarbonyl compounds, reductones)과 최종물질들(melanoidin, melanin)이 환원성을 지닌 점을 고려하면 저장 기간 연장에 따른 양파의 총환원력 증가에는 양파에서 관찰된 형태학적 변화(예: 연부, 조직붕괴)도 영향을 주었음을 시사한다.

4°C 저장 중 측정된 양파의 금속 소거능 활성은 Fig. 3B와 같다. SY, SN, SN-Control 양파 각각은 2 mM quercetin에 대한 상대적 활성 기준으로 1.1~1.7배, 0.9~1.4배, 0.4~1.5배로 비교적 일정한 활성을 나타내었다. 일반적으로 양이온의 전이금속들을 킬레이트 할 수 있는 물질들은 강한 정전기적 인력으로 이들 금속과 결합할 수 있는 pK_a 가 낮은 음이온의 물질들이다. 이를 충족시키는 양파 속 대표적 유기산은 사과산(malic acid, $pK_{a1}=3.40$, $pK_{a2}=5.20$)과 구연산(citric acid, $pK_{a1}=3.13$, $pK_{a2}=4.76$, $pK_{a3}=6.39$)으로, 특히 양파 속 구연산은 15°C 이하의 낮은 온도에서 20주의 저장 기간 내내 비교적 일정하게 유지된 것으로 보고되었다(20). 또한, 비효소적 갈변 반응에 의해 생성되는 최종물질인 멜라노이드의 경우 음전하를 띠는 것으로 알려져 장기간 저장된 양파의 경우 연부 현상과 함께 진행될 수 있는 갈변 반응 역시 금속 소거능 유지에 기여한 것으로 보인다.

요 약

본 연구에서는 유향양파를 수확한 이후 4°C에서의 장기간 저장이 양파의 품질 특성과 항산화 활성에 미치는 영향을 탐색하고자 하였다. 수확 직후의 유향양파는 무첨가군에 비해 황과 질소가 유의적으로 높았으며, 탄수화물, 단백질, 조회분, 지방 등의 일반성분과 플라보노이드 등의 항산화 성분이 상대적으로 높은 경향을 나타내었다. 유향처리에 의한 양파의 이화학적 품질 특성 및 항산화 활성 개선 효과는 선행연구로부터 일관되게 보고되었으며, 재배 중 황 강하 때문에 양파의 성장 및 생합성 대사가 활성화된 결과로 해석되었다. 한편 유향처리 여부에 관계없이 양파는 저장 20주까지 비교적 수분함량을 일정하게 유지하였다. 또한, 저장 기간이 증가함에 따라 탄수화물과 수용성 고형분 함량은 감소하는 경향을, 플라보노이드, 총환원력, SOD 유사 활성 등 항산화 활성은 증가하는 경향을 보였다. 이는 수확 이후 환경변화에 대한 식물의 전형적 방어기전으로, 파이토알렉신, 이소플라보노이드 등의 스트레스 대사산물의 생성 촉진과 이에 필요한 에너지를 충당하기 위한 가속화된 호흡의 결과로 해석되었다. 한편 저장 36주에 이르러서는 양파에서 지나친 발아와 연부 현상이 관찰되었으며 항산화 활성도 급격히 감소한 것으로 평가되었다. 4°C에서 36주 동안 관찰된 저장 중 위 변화들은 유향처리 여부와 관계없이 비교적 동일하게 나타났다. 이는 재배 중 유향처리가 수확 직후 양파의 품질 특성

및 항산화 활성 개선에는 영향을 주었지만, 4°C 저장 중 진행된 변화에는 저장 기간의 효과가 더 크게 관찰됨으로써 유향처리 효과가 미미하였음을 시사해주었다.

REFERENCES

- Albishi T, John JA, Al-Khalifa AS, Shahidi F. 2013. Antioxidant, anti-inflammatory and DNA scission inhibitory activities of phenolic compounds in selected onion and potato varieties. *J Funct Foods* 5: 930-939.
- Shon MY, Choi SD, Kahng GG, Nam SH, Sung NJ. 2004. Antimutagenic, antioxidant and free radical scavenging activity of ethyl acetate extracts from white, yellow and red onions. *Food Chem Toxicol* 42: 659-666.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics Division (FAOSTAT). Production, Food Balance. <http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E> (accessed Jul 2016).
- Kwon E, Ryu D, Surh J. 2013. Quality characteristics of onions applied with methylsulfonylmethane (MSM) during cultivation. *Korean J Food Sci Technol* 45: 213-220.
- Choi B, Surh J. 2013. Influence of the number of sulfur applications on the improvement of the chemical composition and quality of onions. *Korean J Food Sci Technol* 45: 478-487.
- Yun JM, Surh J. 2014. Anti-inflammatory activity of onion juice prepared from sulfur-fertilized onions in high glucose induced human monocytes. *Korean J Food Sci Technol* 46: 773-777.
- Brecht JK, Ritenour MA, Haard NF, Chism GW. 2007. Postharvest physiology of edible plant tissues. In *Fennema's Food Chemistry*. 4th ed. Damodaran S, Parkin KL, Fennema OR, eds. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. p 975-1049.
- Sharma K, Assefa AD, Kim S, Ko EY, Park SW. 2014. Change in chemical composition of onion (*Allium cepa* L. cv. Sunpower) during post-storage under ambient conditions. *N Z J Crop Hortic Sci* 42: 87-98.
- AOAC. 1990. *Official methods of analysis of the AOAC Intl.* 15th ed. The Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA. Method 984.13.
- Park H, Oyunzul G, Suh SW, Park YS, Jang JK, Chung MS, Choi YJ, Shim KS. 2009. Investigation of functional ingredients from onion according to the extraction methods, heat treatment, and storage period. *Food Eng Prog* 13: 92-98.
- Zhishen J, Mengcheng T, Jianming W. 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chem* 64: 555-559.
- Kirby AJ, Schmidt RJ. 1997. The antioxidant activity of Chinese herbs for eczema and placebo herbs - I. *J Ethnopharmacol* 56: 103-108.
- Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventós RM. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol* 299: 152-178.
- Chew YL, Goh JK, Lim YY. 2009. Assessment of *in vitro* antioxidant capacity and polyphenolic composition of selected medicinal herbs from Leguminosae family in Peninsular Malaysia. *Food Chem* 116: 13-18.
- Eppendorfer WH, Eggum BO. 1992. Dietary fibre, sugar, starch and amino acid content of kale, ryegrass and seed of rape and field beans as influenced by S- and N-fertilization. *Plant Foods Hum Nutr* 42: 359-371.
- Cazzato E, Laudadio V, Stellacci AM, Ceci E, Tufarelli V.

2012. Influence of sulphur application on protein quality, fatty acid composition and nitrogen fixation of white lupin (*Lupinus albus* L.). *Eur Food Res Technol* 235: 963-969.
17. Sharma DK, Kushwah SS, Nema PK, Rathore SS. 2011. Effect of sulfur on yield and quality of potato (*Solanum tuberosum* L.). *Int J Agric Res* 6: 143-148.
18. Kim SJ, Han D, Moon KD, Rhee JS. 1995. Measurement of superoxide dismutase-like activity of natural antioxidants. *Biosci Biotechnol Biochem* 59: 822-826.
19. Hong J, Kim HJ, Kim JY. 2011. Factors affecting reactivity of various phenolic compounds with the Folin-Ciocalteu reagent. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 40: 205-213.
20. Salamal AM, Hicks JR, Nock JF. 1990. Sugar and organic acid changes in stored onion bulbs treated with maleic hydrazide. *Hortscience* 25: 1625-1628.