

알코올 발효과정 중 양파착즙액 휘발성 향기성분 변화

정은정 · *차용준*

창신대학교 식품영양학과, *창원대학교 식품영양학과

Fermented Production of Onion Vinegar and Its Biological Activities

Eun-Jeong Jeong and *Yong-Jun Cha*

Dept. of Food Science and Nutrition, Changshin University, Changwon 51352, Korea

*Dept. of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 51140, Korea

Abstract

This study aimed to provide volatile flavor compounds of three onion products through thermal process and alcohol fermentation, to meet the quality standard of onion products. The identified components of onion extracts (OE) included 49 (18 sulfur-containing compounds, 5 alcohols, 8 acids, 3 ketones, 4 esters, 4 aromatic compounds, 2 aldehydes, 1 pyrazines and 4 miscellaneous compounds), and 55 (17 sulfur-containing compounds, 15 alcohols, 5 acids, 11 ketones, 3 aromatic compounds, 2 aldehydes and 1 pyrazine) in autoclave-sterilized onion extracts (SOE); and 69 (10 sulfur-containing compounds, 27 alcohols, 11 acids, 11 ketones, 6 esters, 1 aromatic compound and 3 pyrazines) in onion wine (OW), respectively. Among the major flavor classes, sulfur-containing compounds (36.8%), acids (31.3%) and aldehydes (13.6%) in OE were changed to alcohols (46.5%) and ketones (27.3%) in SOE whereas, alcohols (56.3%) and acids (26.6%) in OW. Moreover, 1,3-butanediol, 2,3-butanediol, and 3-hydroxy-2-butanone were highly detected in SOE whereas, acetic acid, 3-methylbutanol, 2-phenylethanol and 1,2,3-propanetriol in OW.

Key words: volatile flavor compounds, thermal process, alcohol fermentation, onion extracts

서론

양파(*Allium cepa* L.)는 식품의 맛과 향을 증강시키는 향신료나 약재로 단맛과 매운맛을 동시에 지녀 동·서양 요리에 서 오랫동안 사용해온 식재료이다. 생 양파는 매운 성질을 가지고 있어 혈액 순환을 원활하게 하고, 해열, 구충, 해독, 장염, 종양치료와 같은 약용으로 이미 오래전부터 이용되어 왔다(MFAFF 2007). 양파의 효능은 flavonoids 성분에 기인한 항산화(Rice-Evans 등 1995), 혈행 개선(Janssen 등 1998) 및 항암과 같은 생리활성 기능에 대한 많은 보고가 있었으며, 그 이외에도 골질량, 골밀도 및 당뇨 등의 개선효과(Lean 등 1999; Mulbauer & Li 1999) 등이 보고되고 있다. 이러한 생리활성을 가진 양파의 소비량은 연평균(2001~2014) 약 2.8% 증가 추세

로(Guk 등 2015) 식생활의 패턴이 서구화되고, 웰빙 건강식품들에 대한 소비자의 선택이 변화되고 있기 때문이다. 양파의 소비패턴을 살펴본다면 양파 가구당 평균 구입액은 가공양파 > 일반양파 > 자색양파 > 햇양파 > 깐양파 순으로 많았고, 소비의 편의성과 기능성 물질에 대한 관심으로 가공양파 소비가 증가 추세로 나타나고 있다(Choi CG 2015).

양파가공품으로는 양파를 주원료로 하여 제품개발을 한 양파즙(Suh 등 1996), 양파음료(Kim 등 2008), 양파스낵(Kee 등 2001), 양파짬아찌(Kang 등 2008), 양파김치(Lee 등 2000) 및 양파조미액(Cho & Yoo 1997) 등이 있고, 부재료로 첨가한 제품으로는 양파의 플라보노이드, 식이섬유 등을 고려하여 양파를 첨가한 빵반죽(Bae 등 2003a), 식빵(Bae 등 2003b), 스펀지 케이크(Chun SS 2003) 및 피자(Sung & Kim 2007)에 이

* Corresponding author: Yong-Jun Cha, Dept. of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 51140, Korea.
Tel: +82-55-213-3513, Fax: +82-55-281-7480, E-mail: yjcha@changwon.ac.kr

용된 사례들이 있으며, 양파의 항산화력을 이용한 고등어, 굴비, 참치, 어묵에 첨가한 제품들(Lee & Lee 1990; Cho & Park 2000; Park & Cho 2003; Park 등 2004; Shin & Kim 2004)로 다양한 양파가공식품 개발이 시도됐으나, 양파의 대량소비가 이뤄질 수 있는 가공품의 개발은 미비한 실정이다.

대표적인 양파가공품인 양파즙의 구매경험 조사 결과, 소비자들이 양파가공 식품을 구매하지 않는 이유는 다른 채소즙에 비해 양파즙이 맛이 없고, 가공과정마다 양파즙의 맛이 달라지는 경우로 미비한 표준화 공정으로 인한 소비자 기피 현상이 제시되었다(Guk 등 2015). 이에 본 연구는 알코올발효를 통해 생성된 양파 특유의 향미성분에 분석결과를 통해 고품질의 양파식품의 산업화를 위한 기초자료로 제시하고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용한 양파(*Allium cepa* L.)는 창녕양파(2007. 6. 5, 지리적표시제 제30호)를 창녕군 소재 모곡농산에서 구입하여 사용하였다. 양파의 외형적 특성은 품질기준상 무게 360.9 g, 높이 8.2 cm, 직경 8.8 cm, 구형지수 93.1%로 원형에 가까운 대(大) 이상의 양파를 사용되었다. 헝겍물을 제거한 후 수세·세절한 양파를 착즙기(Philips HR1861, Amsterdam, Netherlands)로 착즙한 후, 여과(Toyo No 2)처리한 양파착즙액(65°C, 25분간 살균처리)을 제조하였다. 양파착즙액(자당첨가 13°Brix 조절, pH 6.2)을 고압 증기 멸균기(SW00AV, Sang Woo, Bucheon, Korea)로 가열처리한(121°C, 15분, 15 lbs) 착즙액을 가열 멸균처리 시료로 사용하였다.

2. 양파착즙액 주모 제조 및 알코올 발효

효모는 알리신에 의해 함황아미노산의 생합성 기전이 상승하게 되고, 또한 알리신의 첨가는 다른 생합성 기전의 활성화로 인해 생육저지가 일어날 것으로 Yu 등(2010)이 보고하였다. 양파의 항균물질인 알리신과 같은 물질에 효모를 적응시키기 위하여 3단계 배양법을 거쳐 주모를 제조하였다. 즉, *Saccharomyces cerevisiae*(ATCC 9763)균을 YM 배지(0.3% yeast extract, 0.3% malt extract, 0.5% peptone, 1.0% dextrose)에 배양((pH 6.2, 30°C, 100 rpm, 24 h), 1단계 배양)한 후, 배양액과 고압멸균기로 처리한 양파착즙액을 동 비율로 섞어 24시간 배양하였다(2단계 배양). 2단계 배양액과 멸균된 양파착즙액을 1:4 배율로 혼합하여 24시간 배양한 액을 주모로 사용하였다. 본 배양의 알코올 발효는 양파착즙액에 13°Brix로 하여(각 pH 6.2로 조절) 고압증기멸균기에서 멸균시킨 후, 냉각한 액에 주모를 5%(v/v) 접종하여 배양기(DS-310FL, Dasol Scientific Co., Ltd,

Hwaseong, Korea)에서 배양(30°C, 100 rpm, 5 days)하였다.

3. 휘발성 향기성분 분석

1) Flavor 성분의 추출 및 전처리 방법

휘발성 향기성분 분석은 Mixxor(commercial liquid-liquid extractor combining a mixer separator piston to a reservoir, Lidex Corp., Jerusalem, Israel)를 이용한 용매추출법(liquid-liquid extraction, LLE)을 통해 시료를 준비하였다. 수용액과 추출용매간 분배계수의 차이를 이용한 분리방법(Klim & Nagy 1992)으로, 극성이 광범위한 유기화합물을 포함한 시료에는 회수율이 높은 방법이다. 즉, Mixxor에 시료 10 mL와 내부표준물질(cyclohexanone, 47.3 µg/mL) 3 mL를 적재한 후, pentane-diethylether 혼합용액(1:2, 부피비) 30 mL를 첨가하여 추출한 후 혼합용액을 수기에 옮겨둔 후 여액에 pentane-diethylether 혼합용액 30 mL를 첨가 혼합하는 과정을 2번 반복하여 약 90 mL의 추출용액을 모아 질소가스로 10 mL까지 농축하였다. 다음으로 무수황산나트륨(2 g)으로 여분의 수분을 제거한 다음, 최종적으로 2 mL까지 재 농축하여 분석용 시료로 사용하였다.

2) Gas chromatography/Mass spectrometry(GC/MS) 분석 및 휘발성 향기성분 동정

농축된 시료는 GC/MSD(Gas Chromatography/Mass Selective Detector, HP 6890 GC/5973 mass selective detector, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)로 분석하였다. Column은 DB-Wax™ capillary column(60 m length×0.25 mm I.D×0.25 µm film thickness, J&W Scientific, Folsom, CA, USA)을 사용하였다. GC/MSD 분석조건은 Cha 등(2000)의 방법에 따라 Table 1과 같은 조건으로 행하였다. 각 화합물의 잠정적인 동정은 standard MS library data(Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., Bellefonte, PA, USA)에 의하였다. 그리고 정량분석을 위하여 각 화합물의 함량은 내부표준물질(cyclohexanone 142 µg)을 이용하여 상대적 함량(factor=1, ng/g)으로 환산하였다.

4. 통계처리 및 결과분석

분석시료의 결과 값은 SPSS(Statistical Package for the Social Science, Ver. 16.0, Statistical Package Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 분산분석(ANOVA)을 실시하였고, 각 측정 평균값의 유의적인 차이($p < 0.05$)를 검토하고자 Duncan's multiple range test로 검정하였다.

결과 및 고찰

1. 알코올발효를 통한 양파즙 휘발성 향기성분 변화

Table 1. The analytical conditions of GC/MSD for volatile compounds of fermentation onion vinegar

Items	Conditions
Instrument	HP6890 GC/5973 mass selective detector (MSD, Hewlett-packard Co., Palo Alto, CA, USA)
Column	DB-Wax™ capillary column (60 m length×0.25 mm I.D×0.25 μm film thickness)
Carrier gas flow	1.0 mL/min He constant flow
Injector temperature	220℃
Oven temperature	40℃ (5 min)~3℃/min~220℃ (30 min), total running time: 95 min
MS quadropole temperature	150℃
MS source temperature	230℃
Mass ranges	33~350 amu
Electron multiplier voltage	1,900V

본 연구의 양파착즙액에서는 총 49종(함황화합물 18종, 알코올류 5종, 산류 8종, 케톤류 3종, 에스테르류 4종, 방향족화합물 4종, 알데히드류 2종, 피라진류 1종, 기타류 4종) 등이 검출되었다(Table 2). 양파의 함황화합물 함량은 전체 동정된 화합물 중 65~80% 정도 함량을 차지하나(Lee 등 2008a; Lee 등 2008b), 양파착즙액에서는 비교적 함황화합물의 함량(36.7%)이 낮았다. 양파의 가열처리에 따른 양파부패취에 대한 보고에서도 가열 처리에 따라 함황향기성분의 감소가 일어난다는 보고(Park 등 2001)에서와 같이, 양파착즙액을 처리하는 과정 즉, 분쇄, 여과 및 가열처리(65℃, 25분간)하는 동안 반응성이 강한 thiosulfates의 소실이 일어난 것으로 사료된다.

고압증기 멸균처리한 양파착즙액의 휘발성 향기성분은 총 55종(함황화합물 17종, 알코올류 15종, 산류 5종, 케톤류 11종, 방향족화합물 3종, 알데히드류 2종, 피라진류 2종) 등이 검출되었다(Table 2). 특히 1,3-butanediol(무취, PubChem 2009) 23.0%, 2,3-butanediol(과일냄새, 양파냄새, Flavornet 2009) 13.7% 및 3-hydroxy-2-butanone(버터냄새, Perfumer & flavorist 2009)은 12.2%로 높은 함량을 나타내었다. 양파알코올 발효액에서는 69종(함황화합물 10종, 알코올류 27종, 산류 11종, 케톤류 11종, 에스테르류 6종, 방향족화합물 1종, 피라진류 3종) 등이 검출되었다. 특히 알코올발효 산물인 acetic acid 22.5%, 3-methylbutanol(맥아냄새, Flavornet 2009) 14.2%, 2-phenylethanol(꽃냄새, Cordente 등 2012) 9.2% 및 1,2,3-propanetriol(무취, PubChem 2009) 7.5%로 높은 함량을 나타내었다.

휘발성 향기성분의 기능기에 따른 성분 변화를 살펴보면 양파착즙액에서는 총 18종의 함황향기성분이 검출되었다. 함황향기성분에서 함량적으로는 2,5-dimethylthiophene(튀긴 양파냄새, LRI and Odour Database 2009) 43.7%, dimethyldisulfide(마늘냄새, PubChem 2009) 13.2%, ethylmethyl disulfide(savory

냄새, PubChem 2009) 10.2% 및 bis(1-propenyl)disulfide의 열분해로 인해 생성되는 *cis*나 *trans*-2-mercapto-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophene의 산화대사산물(Block & Zhao 1990)로 추정되는 3,4-dimethyl-2,5-dihydrothiophene-2-one이 9.3%로 높은 함량을 차지하였다. 이러한 화합물의 생성은 양파착즙액 제조 때 양파를 착즙 여과한 액을 65℃(25분) 열처리로 인해 생성된 것으로 추정된다. 고압증기 멸균처리(121℃, 15 lbs, 15분)로 살균처리한 양파착즙액에서는 17종의 함황향기성분이 검출되었다. 함황향기성분에서 함량적으로는 열분해로 인한 산화대사산물로 추정되는 2-ethylthiacyclohexane 27.0%, 3,4-dimethyl-2,5-dihydrothiophene-2-one 18.1%, methylpropyl disulfide(양파향, 무, FooDB 2009) 12.9%, 3,5-dimethyl-3-(methylthio)-thiophene 5.7%, diethyl disulfide(기름진 양파향, Odor Descriptors 2009) 5.2% 순으로 나타났다. 알코올발효 후 함황향기성분은 10종이 검출되었다. 함황향기성분에서 함량적으로는 2-(methylthio)-ethanol이 28.4%, 2,5-dimethylthiophene(튀긴 양파냄새, LRI and Odour Database 2009) 17.3%, 3,4-dimethyl-2,5-dihydrothiophene-2-one 12.4%, 3-(methylthio)-propanol(양파냄새, Etschmann 등 2009) 10.0%, 4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-thiophenone 6.5% 및 3,5-dimethyl-3-(methylthio)-thiophene 6.3% 순으로 나타났다. 맥주나 와인제조시 함황아미노산(methionine)은 효모에 의해서 탈아미노산과 탈탄산 작용을 통해(Ehrlich reaction) 3-(methylthio)-propanol(양파냄새, Etschmann 등 2009)이 생성된다고 보고되었다(Moreira 등 2002). 본 연구에서도 이러한 효모의 작용으로 인한 생성물로 사료된다. 또한 환원당의 가열에 따른 분해 과정에서 생성된 hydroxymethylfuranone은 H₂S와 반응하여 고기향의 4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-thiophenone이 생성되었다(Mottram DS 1991). 가열살균처리 후 일부 휘발성이 강한 함황화합물의 소실되었으나, 가열반응으로 생성된 di-나 trisulfides

Table 2. Changes in volatile compounds detected during onion vinegar fermentation (ng/g)

Compounds		OE ¹⁾			
		Mean±S.D. ³⁾	SOE ¹⁾ Mean±S.D.	OW ¹⁾ Mean±S.D.	
S-containing compounds (28)		RI ²⁾	62,692.2	185,713.5	230,689.3
Di or trisulfides	Dimethyl disulfide	<1100	8,279.5±1,040.9 ^b	5,007.1±337.8a	-
	Ethylmethyl disulfide*	1145	6,369.5±1,012.2 ^b	6,658.1±126.6 ^b	-
	Diethyl disulfide	1214	1,561.0±29.3 ^a	9,575.9±718.9 ^b	-
	Methyl propyl disulfide	1232	1,380.6±129.4 ^a	23,931.8±3,514.6 ^c	10,340.1±693.0 ^c
	Methyl 1-propenyl disulfide	1266	2,596.2±124.5	- ⁴⁾	-
	Methyl trans-propenyl disulfide	1292	469.3±19.0 ^a	-	-
	Methyl 3-methylbutyl disulfide*	1376	715.2±87.2	-	-
	Dimethyl trisulfide	1385	2,189.7±117.3	2,002.4±340.5	-
Thiophene derivatives	3-Methylthiophene	1119	749.7±100.7 ^a	-	-
	2,5-Dimethylthiophene	1257	27,392.5±2,803.6 ^b	8,788.6±1,112.9 ^a	39,970.0±3,614.3 ^b
	4-Hydroxy-5-methyl-3(2H)-thiophenone*	1637	-	-	14,912.0±670.0
	2-Formyl-3-methylthiophene*	1740	749.5±116.8	-	-
	3,5-Dimethyl-3-(methylthio)thiophene	1743	-	10,668.4±1,807.9 ^a	14,500.7±545.5 ^a
	3-Acetylthiophene*	1788	-	2,722.6±828.8	-
	2-Acetyl-5-methylthiophene	1898	-	917.5±279.8	-
	3,4-Dimethyl-2,5-dihydrothiophene-2-one*	2005	5,843.7±490.0 ^a	33,573.8±2,480.6 ^c	28,707.4±640.7 ^{bc}
2-Thiophenecarboxylic acid	>2600	-	3,886.7±73.1 ^a	-	
Sulfur-oxygen compounds	2-(Methylthio)ethanol*	1545	-	-	65,504.8±3,443.3
	Dimethyl sulfoxide	1609	2,428.4±183.0 ^a	6,216.3±499.0 ^{ab}	10,058.1±904.7 ^b
	2-(Propylthio)ethanol*	1692	-	-	21,308.1±659.6
	3-(Methylthio)propanol	1727	-	-	23,090.4±864.8 ^c
	1-Methyl-dithio-2-propane*	1736	452.6±40.7 ^a	7,519.0±183.9 ^d	2,297.7±177.1 ^b
	1,2-Dimethoxy-3-(methylthio)benzene*	1817	585.4±137.6	-	-
	3-Ethyl-1-thia-cyclohexane*	1825	428.5±27.5	-	-
	2-Ethylthiacyclohexane*	1845	-	50,209.3±3,054.0 ^b	-
Aromatic sulfur compounds	Dimethyl sulfone	1934	208.2±42.7 ^a	1,922.4±143.3 ^b	-
	4-Methyl-3H-1,2-dithiol-3-one*	1995	292.6±102.3 ^a	3,990.6±310.8 ^b	-
	2-Acetylthiazole	1656	-	4,061.6±19.0	-
Alcohols (32)			21,131.7	912,692.2	5,041,869.2
Monoalcohols	2-Butanol	<1100	-	47,377.7±276.1 ^b	-
	Propanol	<1100	-	-	56,933.7±10,100.9
	2-(2-Methoxyethoxy)ethanol	<1100	-	-	7,572.0±518.5
	2-Methylpropanol	1110	-	-	438,686.1±28,454.2 ^a
	2-Pentanol	1130	868.0±211.4 ^a	19,144.2±203.4 ^c	13,859.0±3,014.7 ^b
	C5-Alcohol*	1175	-	-	10,723.3±2,001.0
	3-Methylbutanol	1220	-	-	1,271,134.4±50,772.7 ^c
	1-Pentanol	1261	-	-	68,812.1±1,069.0 ^b
	5-Methyl-2-hexanol	1273	-	10,933.7±1,229.4 ^b	-
	4-Methyl-2-hexanol	1281	-	24,474.8±714.7 ^a	29,276.7±4,777.9 ^a
	2-Methylpentanol	1310	-	-	23,482.6±1,018.0 ^b
	2-Heptanol	1326	-	3,060.0±94.8 ^a	3,974.4±318.4 ^a
	2,4,4-Trimethyl-1-pentanol	1329	-	26,851.2±485.9 ^a	27,155.6±739.6 ^a
	2-(1-Methylethoxy)ethanol*	1363	-	-	2,237.7±296.2
	6-Methyl-2-heptanol*	1365	-	6,773.2±192.3 ^a	7,786.4±891.5 ^b
	5-Methyl-2-heptanol*	1380	-	10,455.5±427.5	10,088.9±3,210.6
	4-Methyl-2-heptanol*	1396	-	7,068.8±1,278.7 ^a	15,908.0±353.9 ^c
	C8-Alcohol*	1397	-	-	6,708.1±73.2
2-Ethylhexanol	1496	-	-	23,201.8±1,946.4	
C8-Alcohol*	1514	-	-	22,039.4±3,371.3	

Table 2. Continued

Compounds	RI ²⁾	OE ¹⁾			
		Mean±S.D. ³⁾	SOE ¹⁾ Mean±S.D.	OW ¹⁾ Mean±S.D.	
Monoalcohols	Furfuryl alcohol	1669	-	6,210.0±723.7 ^a	9,100.5±235.8 ^b
	Phenethyl alcohol	1926	-	7,493.4±318.8 ^a	824,043.0±26,279.0 ^b
	1-(2-Ethoxypropoxy)-2-propanol*	2016	645.9±129.7	-	-
	6-Methyl-2-pyrazinylmethanol*	2098	-	8,114.5±1,157.4 ^b	6,266.8±0.0 ^a
	4-Hydroxybenzenethanol*	2547	-	-	517,397.0±27,664.9
	p-Hydroxyphenethyl alcohol	2560	-	-	91,530.6±5,230.8
Di and triols	3,4-Dimethyl-3,4-hexanediol	1522	-	14,439.1±2,129.8	-
	2,3-Butanediol	1559	5,628.6±1,913.1 ^a	268,459.6±4,347.2 ^b	420,207.1±26,346.9 ^c
	1,3-Butanediol	1591	13,678.5±1,898.6 ^a	451,836.4±7,661.4 ^b	438,435.0±17,643.5 ^b
	1,2-Propanediol	1607	-	-	21,925.6±5,911.8
	Diethylglycol*	1822	310.6±29.8	-	-
	1,2,3-Propanetriol*	2359	-	-	673,383.6±60,738.6
Acids (17)		53,397.3	208,385.4	2,387,949.0	
Acetic acid	1465	48,289.8±5,300.5 ^a	188,929.3±6,305.6 ^b	2,017,380.7±48,494.8 ^c	
Propanoic acid	1551	-	5,252.7±363.1 ^a	43,158.7±1,522.0 ^b	
2-Methylpropanoic acid	1576	-	-	43,685.6±1,486.6	
Butanoic acid	1636	541.0±11.2 ^a	3,490.2±668.0 ^b	18,034.6±1,791.2 ^c	
2-Propenoic acid	1645	-	-	-	
2-Methylbutanoic acid	1676	213.2±92.3	-	-	
2-Butenoic acid	1696	-	-	3,483.1±720.4	
Hexanoic acid	1851	490.5±29.1 ^a	-	42,264.8±2,109.5 ^b	
2-Methylhexanoic acid*	1872	1,255.2±85.8	-	-	
2-Pentenoic acid*	1883	999.7±202.7	-	-	
2-Methyl-2-pentenoic acid	1933	370.5±24.7 ^a	3,999.9±228.2 ^b	-	
2-Ethylhexanoic acid	1955	1,237.3±361.0	-	-	
Octanoic acid	2070	-	6,713.3±636.2 ^a	54,161.5±3,527.3 ^b	
Decanoic acid	2277	-	-	27,252.3±21,477.4	
9-Decenoic acid*	2341	-	-	96,321.8±1,846.8	
Benzenoic acid	2584	-	-	19,436.9±2,271.1	
Tetradecanoic acid	>2600	-	-	22,769.1±1,283.1	
Ketones (21)		3,405.9	536,199.0	609,731.8	
3-Methylacetylactone	1088	627.9±38.1 ^a	46,281.6±2,069.0 ^b	-	
3-Methyl-2,4-pentanedione	1091	-	-	37,987.6±2,820.8	
3-Methyl-2-hexanone*	1110	-	3,488.5±73.1	-	
4-Methyl-2-hexanone	1124	-	20,327.7±110.3 ^a	23,287.8±2,406.6 ^{ab}	
3-Octanone	1225	-	9,401.3±658.7	10,008.1±742.3	
2-Octanone	1240	-	2,372.1±203.6 ^a	2,777.1±476.9 ^a	
5-Methyl-2-heptanone	1259	-	31,284.8±1,827.2	-	
3-Hydroxy-2-butanone*	1300	-	240,025.4±6,248.9 ^a	237,356.3±5,939.3 ^a	
3-Methyl-2(5H)-furanone	1736	-	-	2,932.0±334.2 ^a	
2,3-Dimethyl-2-butenol gamma-lactone*	1894	-	1,677.7±362.3 ^a	27,758.8±756.6 ^b	
Maltol	1996	-	-	2,357.6±18.9	
2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one*	2001	-	11,337.9±637.0	-	
5-Methyl-2-octyl-(2H)-furan-3-one*	2011	656.3±110.9	-	-	
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone	2060	-	8,471.6±1,124.4 ^a	30,028.8±419.1 ^b	
1-[(Acetyloxy)methyl]-1H-pyrrole-2,5-dione*	2188	2,121.7±452.3	-	-	
5-Methyl-2-octyl-(2H)-furan-3-one*	2011	656.3±110.9	-	-	
2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one*	2303	-	161,530.5±9,684.9	154,896.0±25,569.5	
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone	2060	-	8,471.6±1,124.4 ^a	30,028.8±419.1 ^b	
1-[(Acetyloxy)methyl]-1H-pyrrole-2,5-dione*	2188	2,121.7±452.3	-	-	
2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one*	2303	-	161,530.5±9,684.9	154,896.0±25,569.5	

Table 2. Continued

Compounds	RI ²⁾	OE ¹⁾	SOE ¹⁾	OW ¹⁾
		Mean±S.D. ³⁾	Mean±S.D.	Mean±S.D.
5-Hydroxymaltol*	2320	-	-	80,341.7±1,565.0
Esters (9)		2,307.0		677,124.0
Ethyl hexanoate	1233	1,206.2±316.6 ^a	-	1,738.0±347.1 ^b
Ethyl octanoate	1437	-	-	7,854.7±194.5
Ethyl decanoate	1630	-	-	1,665.6±223.6
Ethyl 4-hydroxybutanoate	1794	-	-	364,603.2±12,326.8
Methyl cinnamate	2099	-	-	8,878.8±816.8
Methyl palmitate	2209	465.1±93.4	-	-
Ethyl palmitate	2245	287.2±14.8	-	-
Methyl stearate	2417	348.5±54.1	-	-
Ethyl-1-methylcyclopropanecarboxylate	>2600	-	-	292,383.6±61,081.7
Aromatic compounds (5)		1,894.9	27,406.0	2,925.4
Methylbenzene	1051	143.9±35.2 ^a	22,729.0±290.1 ^b	-
Limonene	1191	921.4±229.2	-	-
Naphthalene	1748	332.9±30.6 ^a	3,091.8±430.5 ^b	2,925.4±146.2 ^b
Phenol	2026	-	1,585.2±81.6	-
2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)phenol*	2312	496.7±104.5	-	-
Aldehydes (2)		23,173.3	78,043.1	0.0
2-Methyl-2-butenal	1102	1,653.5±279.2 ^a	9,379.0±370.5 ^b	-
2-Methyl-2-pentenal	1163	21,519.8±431.9 ^a	68,664.1±3,954.9 ^b	-
Pyrazines (4)		150.8	14,132.4	13,768.9
Methylpyrazine	1276	-	8,313.5±404.5	9,297.7±1,157.5
2,5-Dimethylpyrazine	1338	-	5,818.9±156.1 ^b	2,609.8±435.6 ^a
Ethylpyrazine	1347	-	-	1,861.4±658.2
2,3,5-Trimethylpyrazine	1432	150.8±33.4	-	-
Miscellaneous compounds (4)		2,308.4	0.0	0.0
1-Butyl-2-propylcyclopentane	1098	407.0±64.4	-	-
Tetradecane	1398	800.7±37.7	-	-
Hexadecane	1621	405.4±76.4	-	-
Hexadecene*	1628	695.3±164.8	-	-

¹⁾ OE: onion extracts, SOE: autoclave-sterilized onion extracts, OW: onion wine during 5 days alcohol fermentation.

²⁾ Retention index on DB-WAXTM column (60 m length×0.25 mm i.d×0.25 µm film thickness, Agilent J&W Scientific, Folsom, CA, USA).

³⁾ Mean concentration (ng/g) of samples, and concentration of each compound was calculated as relative content to cyclohexanone (142 µg) put in sample.

⁴⁾ Not detected.

* These compounds were tentatively identified by MS library data (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., Bellefonte, PA, USA).

Different letters ^(a-c) within a row indicate significant difference ($p < 0.05$).

화합물, thiophene 유도체 화합물 및 황산화물질이 유의적으로 증가하였다($p < 0.05$). 알코올 발효 후 양파향에 중요한 화합물인 2,5-dimethylthiophene(threshold, 5 ppm) (Galletto & Hoffman 1976; Gyawalia 등 2006)의 함량 증가가 두드러진다. 일반적으로 thiophene류는 양파류를 제외하고는 가열작용에 의해서 식품에 존재하는 성분으로 알려져 있다(Firmenich SA 1991). 양파에서는 자연적으로 존재하는 성분으로 methyl-, propenyl disulfide나 propyl propenyl disulfide와 같은 unsaturated disulfides와 saturated disulfides가 가열작용이나 UV작용을 받아 생성된다는 보고(Lancaster & Boland 1990)에서와 같이 발효과정에서

따른 이러한 화합물의 반응으로 사료된다.

알코올류는 알코올발효를 통해서 다량 존재하는 대표적인 향기성분으로 원료인 양파착즙액에서 발효과정을 통해 증가하는 경향을 보이는 향기성분이다. 양파즙에서는 5종의 알코올류가 검출되었고, 1,3-butanediol(무취, PubChem 2009)의 함량이 가장 높게 나타났다. 고온가압살균처리후 15종의 알코올류가 검출되었고, 특히 2,3-butanediol(과일냄새, 양파냄새, Flavornet 2009) 및 1,3-butanediol의 증가가 나타났다. 알코올발효 후 알코올의 함량은 양파즙에 비하여 239배 증가하였다. 특히 3-methylbutanol(맥아냄새, Flavornet 2009), 2-phenyl-

ethanol (꽃냄새, Cordente 등 2012), 6-methyl-2-pyrazinylmethanol, 1,3-butanediol 순으로 높게 나타났다. 일반적으로 알코올발효를 통한 C₆-C₁₀ 알코올류(퓨질알코올류)는 탈카르복실화 반응과 탈아미노반응을 통한 아미노산으로부터 생성이 되거나 알데히드류로부터 생성되는 화합물로 주류제품에서 있어서는 품질 저하의 원인이 되는 향기성분이다(Etiévant PX 1991). 특히 양파알코올발효액의 알코올류에서 주요 성분인 3-methylbutanol 및 2-phenylethanol은 효모에 의한 당의 발효과정에서 주로 발생하는 화합물로 아미노산(valine, leucine, isoleucine, 2-phenylalanine)의 이화대사과정이나 당의 이화대사과정을 통한 아미노산(threonine, valine, leucine, isoleucine, glutamic acid)의 동화작용으로 인해 이러한 화합물이 발생된 것으로 사료된다. 또한 diol의 증가는 글리세롤(무취, PubChem 2009)의 발효과정을 통해서 증가된 것으로 사료된다. 즉, Neuberg 발효형식(II)에서(Sung NJ 1999) 효모가 포도당으로부터 글리세롤을 생성하고, 효모가 가진 glycerol dehydratase와 같은 효소활성으로 인해 diol이 증가한 것으로 사료된다.

산류 화합물은 양파즙에서는 8종의 화합물이 검출되었다. 이 중 산류 화합물 중, acetic acid(90.4%)가 가장 많은 함량으로 검출되었고, 2-methylhexanoic acid(2.4%) 및 2-ethylhexanoic acid(2.3%) 순으로 나타났다. 고압증기살균 후 총산류의 함량은 증가하였고, acetic acid(90.7%)가 주된 화합물로 검출되었다. 이러한 유기산의 증가는 고온가압과정 중 생성된 증기와 원료내에 잔존하는 알코올성분의 반응으로 인해 증가가 일어난 것으로 사료된다.

케톤류는 양파즙에서 3종의 화합물이 검출되었다. 1-(Acetyloxy)methyl]-1H-pyrrole-2,5-dione이 가장 높은 함량을 나타내었고, 항산화 활성을 가진 화합물인 5-methyl-2-octyl-(2H)-furan-3-one이(Jang 등 2008) 나타났다. 고온가압살균 후 케톤류 화합물은 12종의 화합물이 검출되었다. 특히 아미노산의 가열반응 생성물로 추정(Jutta & Baltes 1990; Reese & Baltes 1992)되는 3-hydroxy-2-butanone과 글루타민과 포도당의 가열반응 후 생성물(Lee YG 2006)로 보고(Lee YG 2006)된 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one이 높게 나타났다. 알코올 발효 후 케톤류 화합물량의 변화는 나타나지는 않았지만, alkyl-2-ketones류가 나타났다.

효모의 알코올발효 과정 중 지방산 생합성이나 분해과정에서 형성된 acyl-CoA의 에탄올 분해로부터 생성되는 지방산 에스테르 화합물 및 알코올과 acetyl-CoA의 반응으로부터 생성되는 아세테이트 화합물은 와인 발효과정 중 생성되는 주된 에스테르 화합물로 보고된다(Perestrelo 등 2006). 특히 이러한 지방산 에스테르 화합물과 acetate류는 주로 과일 향을 나타내므로 발효음료제품에 향미증진에 기여도가 높을 것으로 판단된다. 에스테르화합물의 함량 변화를 살펴

면 양파즙에서는 총 4종에 화합물이 검출되었다. 특히 에스테르화합물 중 ethyl hexanoate(과일냄새, 파인애플냄새, Odor Descriptors 2009)는 53.8%로 가장 많은 함량을 차지하였다. 양파즙을 고온고압처리 이후에 에스테르 화합물은 검출되지 않았지만, 알코올발효를 통해 급등하였다. 이러한 현상은 알코올발효로 인해 생성된 알코올과 원료내에서 발효과정으로 생성된 산과 반응하여 나타나는 현상으로 사료된다. 양파알코올발효액에서는 6종의 화합물이 검출되었다. 주된 화합물로는 ethyl-4-hydroxybutanoate(캐러멜 냄새, Odor Descriptors 2009) 및 ethyl-1-methylcyclopropanecarboxylate가 높은 함량을 나타내었다. 알코올발효를 통해 생성된 methyl cinnamate(딸기냄새, 체리 냄새, PubChem 2009)는 함량적으로는 다른 에스테르류에 비해 낮은 함량이나, 향의 역치(threshold, 와인 내에서는 0.048ppm) (Etiévant PX 1991)가 낮아 양파알코올발효액에서 관능적으로 주된 역할을 할 것으로 사료된다.

양파에서는 방향족 화합물류 5종이 검출되었다. 특히 limonene(레몬냄새, PubChem 2009)이 가장 높은 함량을 나타내었다. 살균후에는 3종의 화합물이 검출되었고, 특히 methylbenzene(방향 냄새, PubChem 2009)의 함량이 증가가 나타났다. 알코올발효 후에는 methylbenzene 및 naphthalene(제충정제 냄새, PubChem 2009)이 검출되었다.

알데히드류에서는 양파착즙액에서 2-methyl-2-pentenal의 화합물이 주종으로 검출되었고, 고온가압살균처리 후 증가하였다. 알코올 발효 후에는 검출되지 않았다.

피라진류에서는 살균 후에 methylpyrazine 및 2,5-dimethylpyrazine(구운 땅콩, Odor Descriptors 2009)가 생성이 되었고, 알코올발효 후에도 유사한 함량으로 나타났다.

요약 및 결론

양파착즙액의 알코올 발효과정 중 휘발성 향기성분 분석 결과, 양파 착즙액에서 동정된 휘발성 성분은 총 49종의 화합물이었다. 즉, 함황화합물류 18종, 알코올류 5종, 산류 8종, 케톤류 3종, 에스테르류 4종, 방향족 화합물류 4종, 알데히드류 2종, 피라진류 1종 및 기타 4종이었다. 이 중 함황화합물류(36.7%), 산류(31.2%), 알데히드류(13.5%) 및 알코올류(12.4%) 순으로 높은 함량을 나타내었다. 양파알코올발효액의 경우, 69종의 휘발성 향기성분이 검출되었다. 화합물의 종류는 함황화합물류 10종, 알코올류 27종, 산류 11종, 케톤류 11종, 에스테르류 6종, 방향족 화합물류 1종 및 피라진류 3종이었고, 알코올류(56.2%) 및 산류(26.6%)가 양파알코올발효액 대부분을 차지하였다. 특히 알코올함량은 양파즙을 고온가압 살균처리 및 알코올발효 후 각각 43 및 239배로 증가하였다. 특히 알코올 발효 후 3-methylbutanol, 2-phenylethanol, 6-methyl-2-

pyrazinylmethanol, 1,3-butanediol의 향이 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2008~2009년 중소기업청 산학연 공동기술개발 지원사업으로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

References

- Bae JH, Woo HS, Choi HJ, Choi C. 2003a. Physicochemical properties of onion powder added wheat flour dough. *Korean J Food Sci Technol* 35:436-441
- Bae JH, Woo HS, Choi HJ, Choi C. 2003b. Quality characteristics of the white bread added with onion powder. *Korean J Food Sci Technol* 35:1124-1128
- Block E, Zhao SH. 1990. Onion essential oil chemistry. *cis*- and *trans*-2-mercapto-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophene from pyrolysis of bis(1-propenyl) disulfide. *Tetrahedron Lett* 31:4999-5002
- 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
- Cho HS, Park BH. 2000. Effect of onion and garlic juice on the lipid oxidation and quality characteristics during the storage of conger eel (*Astroconger myriaster*). *Korean J Soc Food Sci* 16:135-142
- Cho WD, Yoo KW. 1997. Preparation of onion hydrolysate for usage of sauce. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26:1147-1151
- Choi CG. 2015. A Guide for Farming-Onion Management pp.41. Rural Development Administration
- Chun SS. 2003. Development of functional sponge cakes with onion powder. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32:62-66
- Cordente AG, Curtin CD, Varela C, Pretorius IS. 2012. Flavour-active wine yeasts. *Appl Microbiol Biotechnol* 96:601-618
- Etiévant PX. 1991. Wine in Volatile Compounds in Food and Beverages, Maarse H, ed. Marcel Dekker, Inc, New York. pp.483-546
- Etschmann MMW, Koetter P, Bluemke W, Entian KD, Schrader J. 2008. Production of the aroma chemicals 3-(methylthio)-1-propanol and 3-(methylthio)-propylacetate with yeasts. *Microbiology and Biotechnology* 80:579-587
- Firmenich SA. 1991. Coffee, cocoa, and Tea in Volatile Compounds in Food and Beverages, Maarse H, ed. Marcel Dekker, Inc, New York. pp.617-669
- Flavornet. 2009. Ordarant information. Available from <http://www.flavornet.org> [cited 20 November 2009]
- FoodDB. 2009. Available from <http://foodb.ca> [cited 20 November 2009]
- Galetto WG, Hoffman PG. 1976. Synthesis and flavor evaluation of some alkylthiophenes. Volatile components of onion. *J Agric Food Chem* 24:852-854
- Guk SY, No SJ, Lee HY, Han ES, Kim RI. 2015. 2015 Agricultural Outlook Korea pp.460-461. Rural Economic Institute
- Gyawalia R, Seo H, Leeb HJ, Songc HP, Kim DH, Byunc MY, Kim KS. 2006. Effect of g-irradiation on volatile compounds of dried welsh onion (*Allium fistulosum* L.). *Radiation Physics and Chemistry* 75:322-328
- 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
- Janssen K, Mensink R, Cox F, Harryvan J, Hovenior R, Hollman P, Katan M. 1998. Effects of the flavonoids quercetin and apigenin on hemostasis in healthy volunteers: results from an *in vitro* and a dietary supplement study. *Am J Clin Nutr* 2:255-262
- Jutta KK, Baltes W. 1990. Model reactions on roast aroma formation in VIII. Volatile reaction products from the reaction of phenylalanine with 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone (Furaneol) by cooking in a laboratory autoclave. *Z Lebensm Unters Forsch* 190:14-16
- Kang NS, Kim JH, Kim JK. 2008. Quality characteristics of onion *Jangaji* during aging. *Korean J Food Preserv* 15:796-803
- Kee HJ, Ryu GH, Park YK. 2001. Physical properties of extruded snack made of dried onion and onion pomace. *Korean Soc Food Sci Nutr* 30:64-69
- Kim SW, Park JH, Jun HK. 2008. Analysis of optimum condition for production of an onionic vinegar by two-step fermentations. *J Life Science* 18:1410-1414
- Klim M, Nagy S. 1992. Analysis of orange juice volatiles (comparison of extraction with freon 113 and ethyl acetate). *Proc Fla State Hort Soc* 105:110-112
- Lancaster JE, Boland MJ. 1990. Flavor Biochemistry in Onions and Allied Crops, Volume III. Biochemistry Food Science Minor Crops. Brewster JL, Rabinowitch HD, eds. CRC Press. Florida. pp.33-72
- Lean M, Noroozi M, Kelly I, Burns J, Talwar D, Satter N, Crozier A. 1999. Dietary flavonoids protect diabetic human lymphocytes against oxidant damage to DNA. *Diabetes* 48:

- 176-181
- Lee HY, Jeong EJ, Jeon SY, Cho MS, Cho WJ, Kim HD, Cha YJ. 2008b. Comparison of volatile flavor compounds of domestic onion harvested in various regions. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 37:1609-1614
- Lee HY, Jeong EJ, Jeon SY, Cha YJ. 2008a. Comparison of volatile flavor compounds of domestic onions. *J Life Science* 18:1712-1717
- Lee JI, Cho YS, Shon MY, Kang KS, Seo KI. 2000. Changes in physicochemical components and bacterial count during the fermentation of onion kimchi. *J East Asian Soc Dietary Life* 10:419-424
- Lee YG. 2006. Study of reaction products and color changes in glutamine-glucose model system during heating. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 35:881-885
- Lee YK, Lee SH. 1990. Effects of onion and ginger on the lipid peroxidation and fatty acid composition of mackerel during frozen storage. *J Korean Soc Food Nutr* 19:321-329
- LRI and Odour Database. 2009. Available from <http://www.odour.org.uk> [cited 20 November 2009]
- Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries Republic of Korea (MFAFF). 2007. Registering of health functional food materials screened from domestic agricultural products as raw materials of health functional foods. pp.133
- Moreira N, Mendesa F, Pereira O, Guedes PO, Hogga T, Vasconcelos I. 2002. Volatile sulphur compounds in wines related to yeast metabolism and nitrogen composition of grape musts. *Analytica Chimica Acta* 458:157-167
- Mottram DS. 1991. Meat in Volatile Compounds in Food and Beverages, Maarse H, ed. Marcel Dekker, Inc, New York. pp. 107-178
- Mulbauer RC, Li F. 1999. Effect of vegetables on bone metabolism. *Nature* 401:343-344
- Odor Descriptors. 2009. The Good Scents Company Information Listings. Available from <http://www.thegoodscentscompany.com> [cited 20 November 2009]
- Park BH, Cho HS. 2003. Effects of onion juice addition on lipid oxidation of tuna spread. *Korean J Food Culture* 18:193-201
- Park ER, Ko CN, Kim SH, Kim KS. 2001. Analysis of volatile organic components from fresh and decayed onions. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 30:1011-1020
- Park YK, Kim HJ, Kim MH. 2004. Quality characteristics of fried fish paste added with ethanol extract of onion. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 33:1049-1055
- Perestrelo R, Fernandes A, Albuquerque FF, Marques JC, Camara JS. 2006. Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: Identification of the main odorants compounds. *Anal Chim Acta* 563:154-164
- Perfumer & flavorist. 2009. Available from <http://www.perfumerflavorist.com> [cited 20 November 2009]
- PubChem. 2009. The PubChem compounds information. Available from <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> [cited 20 November 2009]
- Reese G, Baltus W. 1992. Model reactions on roast aroma formation in XI. Heating of serine with selected sugars and sugar degradation products in an autoclave. *Z Lebensm Unters Forsch* 194:417-421
- Rice-Evans C, Miller N, Bolwell P, Bremley P, Pridham, J. 1995. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. *Free Rad Res* 22:375-383
- Shin MJ, Kim JM. 2004. Effect of garlic and onion juice on fatty acid compositions and lipid oxidation in *Gulbi* (salted and semi-dried yellow croaker). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 33:1337-1342
- Suh HJ, Chung SH, Son JY, Son HS, Cho WD, Ma SJ. 1996. Preparation of onion hydrolysates with enzyme. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 25:786-790
- Sung CR, Kim CS. 2007. The development of pizza with *Chungkukjang* and onion: Optimization of pizza crust preparation using response surface methodology. *Korean J Food Cookery Sci* 23:481-491
- Sung NJ. 1999. Fermentation Engineering. Hungseoul publish. Seoul, pp.304
- Yu L, Guo N, Meng R, Liu B, Tang X, Jin J, Cui Y, Deng X. 2010. Allicin-induced global gene expression profile of *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl Microbiol Biotechnol* 88:219-29

Received 19 December, 2016

Revised 26 January, 2017

Accepted 08 February, 2017