

## 초산 발효과정 중 양파착즙액 휘발성 향기성분 변화

정은정 · \*차용준\*

창신대학교 식품영양학과, \*창원대학교 식품영양학과

### Flavor Components of Acetic Fermented Onion Extracts

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 research has attempted to investigate the volatile flavor compounds of onion products through acetic fermentation, and to create a natural beverage with beneficial biological properties which can also fulfill customer quality standards. Onion products (OAF (M): Onion extracts at five days of acetic fermentation, OAF (F): Onion extracts at ten days of acetic fermentation) were produced by acetic fermentation. Volatile flavor compounds from onion extracts, OAF (M) and OAF (F) were used by Mixxor liquid extractions and analyzed by GC/MSD. Compounds of 49, 75 and 69 were identified in onion extracts, OAF(M) and OAF(F) respectively. Among the major volatile flavor compounds classes, sulfur containing compounds (36.7%), acids (31.2%) and aldehydes (13.5%) in onion extracts were changed into acids (69.6%) and alcohols (24.6%) in OAF (M) and acids (80.6%) and alcohols (15.5%) in OAF (F). During acetic fermentation acetic acid, 1,3-butanediol (odorless) and 2,3-butanediol (onion flavor) increased remarkably, sulfur-containing compound such as 2,5-dimethylthiophene having anti-oxidant activities was detected by fermentation.

Key words: volatile flavor compounds, acetic fermentation, onion extracts

#### 서론

건강에 대한 관심이 증가되면서 식음료에 대한 소비자의 기호도가 증가함에 따라 건강식품 시장은 더욱 활기를 띠고 있다. 특히 기능성 소재의 변화로 인해 기능성 원료가 가지는 생리활성 기능을 살린 천연물 소재에 대한 소비자의 선택이 확장되어 가고 있다. 미국의 음료시장은 탄산음료, 고칼로리 음료 대신 Naturally healthy 음료의 수요가 지속적으로 증가하고 있으며, 자연·건강음료 시장은 지속적으로 성장률을 기록할 것으로 전망되고 있다(UBMN 2017). 저칼로리 탄산음료는 한동안 소비자들에 호응을 얻었지만, 아스파탐과 같은 인공감미료의 첨가로 인해 소비자의 선호도가 기피되고 있다(UBMN 2017). 이에 생리활성을 지닌 천연 소재를 활

용한 음료 및 원료자체로부터 기인한 향미를 가진 기능성 음료의 시장이 더욱 확대될 것이며, 이로 인해 생리활성이 뛰어난 농산물의 식음료 개발에 대한 소비자의 요구도가 증가될 것이다.

양파는 식품의 맛과 향을 증강시키는 향신료로 특유의 단맛과 매운맛을 지녀 동·서양 요리에서 오랫동안 사용되어온 식재료로 포도당, 설탕, 과당, 맥아당과 같은 당분(0.8 g/kg), 비타민(Vit C 1~2 mg/kg, B<sub>1</sub> 0.04 mg/kg, B<sub>2</sub> 0.02 mg/kg, 나이아신 0.1 mg/kg), 무기질(칼륨 144 mg/kg, 칼슘 16 mg/kg, 철 0.4 mg/kg, 인 30 mg/kg) 및 식이섬유가 풍부하여 식품가공용 소재로서 활용가능성이 높은 작물이다(Park YS 2014). 또한 양파는 해열, 구충, 해독, 장염, 종양치료를 위한 재료로도 오래전부터 이용되어 왔다(MFAFF 2007). 이러한 약용성은 식

\* 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

물계의 대표적 기능성 성분인 플라보노이드 성분과 함황화물에서 기인한 것으로, 그 생리활성은 유리 라디칼 소거능, 금속이온의 킬레이트, lipoxygenase의 억제 등의 항산화효과(de Groot & Rauen 1998; Suzuki 등 1998), 심장관상동맥 질환과 관련하여 혈행개선효과(Janssen 등 1998), 혈당저하효과(Sheela 등 1995), 뼈 건강(Mulbauer & Li 1999) 등의 기능으로 알려져 있다. 이러한 생리활성이 알려짐에 따라서 양파의 소비량은 매년 증가하는 경향으로 1인당 연간 소비량이 31.2 kg, 전체 채소 소비량의 약 17.5% 수준을 나타내고 있다(Choi CG 2015).

양파가공품의 구매경험 조사 결과에 따르면, 대표적인 제품인 양파즙에 대해 소비자가 재구매를 하지 않는 이유는 다른 야채즙에 비해 맛이 없고, 제조공정에 따라 양파즙의 맛이 달라지는 경우로 미비한 표준화 공정이 지적되었다(Guk 등 2015). 따라서 양파가공품의 시장확대를 위해서는 양파가 가지고 있는 생리활성을 가지면서 양파의 특유의 향미를 차폐할 수 있는 고부가가치의 제품개발이 요구되어진다. 양파초산발효는 발효과정 생성된 대사산물의 기능성 발현과 향미가 조화롭게 배합할 수 있는 기술이므로, 다양한 소비자의 소비를 창출을 꾀할 수 있다. 따라서 본 연구는 초산발효과정 중 양파의 휘발성 향기성분의 변화를 제시하여 고품질의 양파발효 음료개발의 산업화를 위한 자료를 제시하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험재료

본 연구에서 실험한 양파(*Allium cepa* L.)는 창녕양파(지리적표시제 제30호, 2007. 6)를 모곡농산(창녕)에서 제공하였다. 양파의 품질기준 대(大) 이상의 양파로(구형지수 93.1%, 구호 8.2/구경 8.8 cm), 이물질 제거 후 수세 및 세절한 양파를 착즙(Philips HR1861, Amsterdam, Netherlands)하였다. 착즙액은 여과(Toyo No 2)처리하여 한 후 양파착즙액(65°C, 25분간 살균처리)을 제조하였다. 초산발효를 위하여 양파착즙액(자당첨가 13°Brix 조절, pH 6.2)은 고압 증기 멸균기(SW00AV, Sang Woo, Bucheon, Korea)로 가열처리(121°C, 15 min, 15 lbs)하여 준비하였고, Jeong과 Cha(2017)의 방법에 의해 양파알코올 발효액을 제조하였다. 즉, 양파착즙액(자당첨가 13°Brix 조절, pH 6.2)에 *Saccharomyces cerevisiae*(ATCC 9763)균을 이용하여 주모 만든 후 5일간 배양(30°C, 100 rpm, DS-310FL, Dasol Scientific company, Hwaseong, Korea)하여 여과(0.45 µm, Whatman® Schleicher & Schuell Ltd., NJ, USA)한 여액을 양파알코올발효액으로 사용하였다.

### 2. 종초제조 및 초산 발효

초산균 *Acetobacter pasteurianus*(ATCC 9432)는 YPM 배지(0.5% 효모추출물, 0.3% 펩톤, 2.5% 만니톨)에서 배양(30°C, 100 rpm, 24 h)하였다. 종초는 초산균 배양액을 10%(v/v, 양파알코올 발효액) 첨가하여 배양(배양온도 30°C, 진탕배양기 회전속도 200 rpm, 공기주입량 0.5 NL/min, 10일)하였다. 상기 배양액 20%(v/v)를 양파알코올발효액에 첨가하여 배양한 액을 종초로 사용하였다(총산함량 2.4%). 본 배양의 초산 발효는 종초 35%(v/v)를 양파알코올발효액(알코올 함량 7.5%)에 접종하여 발효조(KF-5, KFC, Incheon, Korea)에서 10일 동안 배양하면서 발효일 5일 및 10일의 배양액을 시료로 사용하였다.

## 3. 휘발성 향기성분 분석

### 1) Flavor 성분의 추출 및 전처리 방법

용매추출법(Liquid-Liquid Extraction: LLE)에 의한 시료의 전처리는 Klim과 Nagy(1992)의 방법에 따라 Mixxor(commercial liquid-liquid extractor combining a mixer separator piston to a reservoir, Lidex Corp., Jerusalem, Israel)를 이용하였다. 즉, Mixxor에 시료 10 mL와 cyclohexanone(47.3 µg/mL, 내부표준물질) 3 mL를 혼합한 후 pentane-diethylether 용액(1:2, 부피비) 30 mL를 첨가하여 추출하였다. 추출과정을 2번 반복하여 총 90 mL의 추출용액을 모은 후 질소가스를 이용하여 최종 2 mL까지 농축하여 분석용 시료로 사용하였다.

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

농축된 시료는 Cha 등(2000)의 방법에 따라 휘발성 향기성분 동정을 수행하였다. 즉, GC/MSD(HP 6890 GC/5973 mass selective detector, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)로 처리하였다. 분석조건은 주입포트는 220°C, 오븐온도 조건은 40°C(머무름시간 5 min)에서 220°C까지 온도(승온속도 3°C/min, 머무름시간 20 min)를 올려 95분간 실행하였다. MS 사중극자 온도는 150°C, MS source temperature 230°C, 질량범위 33~350 amu로 하여 분석하였다. Column(길이 60 m, 내경 0.25 mm, 필름 두께 0.25, J&W Scientific, Folsom, CA, USA)은 DB-Wax™ capillary column을 사용하였다. 각 화합물의 동정은 표준 MS library data(Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., Bellefonte, PA, USA)로 분석하였다. 각 화합물의 함량은 내부 표준물질인 cyclohexanone(142 µg)을 첨가하여 상대적 함량(factor=1, ng/g)으로 계산하였다.

### 4. 통계처리 및 결과분석

분석 결과값은 SPSS(Statistical Package for the Social Science,

Version 16.0, Statistical Package Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 일원배치 분산분석(ANOVA)을 통하여 각 측정 평균값의 유의적인 차이( $p < 0.05$ )를 검토하였고, Duncan's multiple range test로 검정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 휘발성 향기성분 동정

초산발효과정 중 양파착즙액의 휘발성 향기성분의 변화를 분석한 결과, Table 1과 같다. 양파착즙액에서 총 49종의 화합물이 검출 동정되었다. 이는 18종의 함황화합물, 8종의 산류, 5종의 알코올류, 3종의 케톤류, 4종의 에스테르류, 4종의 방향족화합물, 2종의 알데히드류, 1종의 피라진류, 4종의 기타류이었다. 검출된 화합물의 함량으로는 함황화합물 36.7%로 가장 높게 검출되었고, 산류 31.2%, 알데히드류 13.5% 및 알코올류가 12.4% 순으로 나타났다(Fig. 1). 국내산 양파의 휘발성 향기성분 보고에 따르면 함황화합물은 동정된 화합물의 66.9~86.9% 정도의 함량을 차지하나(Lee 등 2008), 본 연구의 양파착즙액에서는 비교적 함황화합물의 함량이 낮았다. 이는 양파착즙액 전처리 과정 중 가열처리(65°C, 25분)에 의한 함황화합물의 소실로 사료된다.

양파착즙액의 전체화합물 중 초산, 튀긴양파 냄새(LRI and Odour Database 2009)의 2,5-dimethylthiophene 및 과일냄새(PubChem 2017)의 2-methyl-2-pentenal 화합물이 높게 검출되었다. Lee 등(2008)은 국내산 양파의 주된 향기성분으로 (*E*)-propenylpropyl disulfide 및 2,4-dimethylthiophene, dimethyl trisulfide 등의 화합물을 보고하였고, 이것은 Park 등(2001)이 보고한 주된 향기성분인 dimethyl trisulfide, 2-methyl-2-pentenal 과 유사하였다.

양파초산중간발효(발효 5일경)에서는 75종(14종의 함황화합물, 15종의 산류, 27종의 알코올류, 15종의 케톤류, 3종의 에스테르류, 1종의 방향족화합물, 1종의 피라진류)이 분석되었다(Table 1). 양파초산중간발효에서는 산류가 69.6%, 알코올류가 24.6%로 가장 많은 함량을 나타내었고(Fig. 1), 특히 발효산물인 초산, 1,3-butanediol(무취, PubChem 2017), 과일냄새 및 양파냄새(Flavornet 2009)의 2,3-butanediol 및 1,2,3-propantriol(무취, PubChem 2017)의 함량이 높았다.

양파초산최종발효(발효10일경)에서는 69종(14종 함황화합물, 16종 산류, 19종 알코올류, 11종의 케톤류, 3종의 에스테르류, 2종의 방향족화합물, 1종의 알데히드류, 1종의 피라진류, 2종의 기타류) 등이 검출되었다(Table 1). 함량적으로는 산류가 80.6%로 가장 많은 함량을 나타내었고, 두번째로 알코올류가 15.5%로 나타났다(Fig. 1). 초산발효가 진행됨에 따라 초산의 함량이 77.4%로 더욱 증가하였으며, 1,3-butanediol

(2,920,729.3 ng/g) 및 2,3-butanediol(1,878,798.4 ng/g)의 함량도 급격하게 증가하였다.

### 2. 초산발효 과정 중 관능기에 따른 휘발성 향기성분 변화

양파착즙액에서는 총 18종의 함황향기성분의 검출되었다. 함황향기성분에서 주된 화합물로는 튀긴양파 냄새(LRI and Odour Database 2009) 2,5-dimethylthiophene, 양파냄새(PubChem 2017) dimethyl disulfide, savory 냄새(PubChem 2017) ethylmethyl disulfide 및 3,4-dimethyl-2,5-dihydrothiophene-2-one이었다. 3,4-dimethyl-2,5-dihydrothiophene-2-one은 bis(1-propenyl) disulfide의 열분해 산화물로도 생성될 수 있다는 보고(Block & Zhao 1990)와 같이 양파착즙액 전처리 과정에서 생성된 화합물로 추정된다.

발효과정 중 함황향기성분의 변화를 살펴보면 향산화활성(Eiserich & Shibamoto 1994)을 가진 thiophene 유도체 화합물의 증가가 나타났다. 일반적으로 thiophene류(양파류 제외)는 가열반응에 의해서 식품에 존재하는 성분으로(Firmenich SA 1991) methyl, ethyl, butyl thiophene 등의 향산화 활성이 보고(Eiserich & Shibamoto 1994)되었다. 따라서 양파초산발효액은 초산발효과정 중 생성된 thiophene 유도체화합물로부터 기인된 향산화 효과가 있을 것으로 사료된다. 또한 향의 역치값이 낮은 화합물인 2,5-dimethylthiophene(threshold, 5 ppm, 양파향)(Galletto & Hoffman 1976; Gyawalia 등 2006)의 함량증가가 두드러지므로, 초산발효액에 나타나는 양파향으로써의 역할이 있을 것으로 판단된다.

산류 화합물 중 대표적인 지방산들은 탄소수의 따라 식품에 미치는 영향이 다르다. 일반적으로 탄소수가 12개 이상의 지방산은 냄새의 역치값이 높아 식품에서 향미에 미치는 영향은 적으나, 탄소수가 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>의 지방산은 역치값이 낮아 식품에 미치는 영향이 크다. 특히 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>의 지방산(acetic acid, propionic acid)은 전형적인 식초향을 가진다. C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>은 치즈발효에서 보고되는 땀냄새, 염소냄새와 같은 냄새 요인이며, octanoic acid와 decanoic acid는 지방 산패취를 나타낸다고 한다(Carballo J. 2012). 양파착즙액에서는 8종의 화합물이 검출되었다. 이 중 산류 화합물 중 초산(90.4%)이 대부분의 함량을 차지하였고, 2-methylhexanoic acid(2.4%) 및 2-ethylhexanoic acid(2.3%) 순으로 나타났다. 초산은 호기적 산화과정(초산발효)을 거쳐 더욱 급진적인 생성이 되었다. 즉, 초산균에 의한 알코올 산화과정에서 ethyl alcohol이 탈수소되어 acetaldehyde가 되고, aldehyde dehydrogenase의 의해 초산이 형성으로 사료된다. 양파초산발효에서는 총 18종의 산류화합물이 검출되었지만, acetic acid(96%)가 거의 대부분을 차지하고 있었다. 또한 초산발효과정 중 증가한 불포화지방산(2-propenoic acid, 2-butenoic acid, 9-decenoic acid)의 증가는 호기적 환경

Table 1. Changes in volatile compounds detected during onion acetic acid fermentation

(ng/g)

Compounds	Rf <sup>2)</sup>	OE <sup>1)</sup>	OAF (M) <sup>1)</sup>	OAF (F) <sup>1)</sup>
		Mean±S.D. <sup>3)</sup>	Mean±S.D.	Mean±S.D.
<b>S-containing compounds (28)</b>		<b>62,692.2</b>	<b>332,131.6</b>	<b>498,105.3</b>
<i>Di or Trisulfides</i>				
Dimethyl disulfide	<1,100	8,279.5±1,040.9 <sup>b</sup>	5,338.3±899.9 <sup>ab</sup>	11,989.9±3,747.9 <sup>c</sup>
Ethylmethyl disulfide*	1,145	6,369.5±1,012.2 <sup>b</sup>	2,544.1±603.2 <sup>a</sup>	-
Diethyl disulfide	1,214	1,561.0±29.3	- <sup>4)</sup>	-
Methyl propyl disulfide	1,232	1,380.6±129.4 <sup>d</sup>	15,160.2±1,569.2 <sup>c</sup>	5,689.9±1,012.1 <sup>b</sup>
Methyl 1-propenyl disulfide	1,266	2,596.2±124.5	-	-
Methyl trans-propenyl disulfide	1,292	469.3±19.0 <sup>a</sup>	4,129.3±615.8 <sup>b</sup>	-
Methyl 3-methylbutyl disulfide*	1,376	715.2±87.2	-	-
Dimethyl trisulfide	1,385	2,189.7±117.3	1,937.7±431.2	-
<i>Thiophene derivatives</i>				
3-Methylthiophene	1,119	749.7±100.7 <sup>a</sup>	135,425.5±17,003.3 <sup>b</sup>	-
2,5-Dimethylthiophene	1,257	27,392.5±2,803.6 <sup>a</sup>	78,309.1±15,602.1 <sup>b</sup>	143,743.6±11,809.4 <sup>c</sup>
2,3,4-Trimethylthiophene*	1,360	-	2,237.1±562.7	-
2-Formyl-3-methylthiophene*	1,740	749.5±116.8	-	-
3,5-Dimethyl-3-(methylthio)thiophene	1,743	-	22,234.2±5,734.4	24,079.2±5,922.6
2-Acetyl-5-methylthiophene	1,898	-	-	12,362.2±2,020.8
3,4-Dimethyl-2,5-dihydrothiophene-2-one*	2,005	5,843.7±490.0 <sup>a</sup>	25,913.7±2,965.2 <sup>b</sup>	48,761.8±5,795.6 <sup>c</sup>
2-Thiophenecarboxylic acid	>2,600	-	-	144,037.8±21,528.7
<i>Sulfur-oxygen compounds</i>				
Dimethyl sulfoxide	1,609	2,428.4±183.0 <sup>a</sup>	7,460.1±579.6 <sup>b</sup>	19,375.8±6,770.3 <sup>c</sup>
2-(Propylthio)ethanol*	1,692	-	18,127.5±3,243.3	-
3-(Methylthio)propanol	1,727	-	10,714.3±765.2 <sup>a</sup>	17,596.4±2,579.0 <sup>b</sup>
1-Methyl-dithio-2-propane*	1,736	452.6±40.7 <sup>a</sup>	2,600.6±440.7 <sup>b</sup>	5,139.4±703.8 <sup>c</sup>
Methylpropyl sulfoxide*	1,742	-	-	23,216.4±5,112.8
3-(Ethylthio)-1-propanol	1,788	-	-	22,963.0±2,931.5
1,2-Dimethoxy-3-(methylthio)benzene*	1,817	585.4±137.6	-	-
3-Ethyl-1-thia-cyclohexane*	1,825	428.5±27.5	-	-
2-Ethylthiacyclohexane*	1,845	-	-	5,221.9±806.4
Dipropyl sulfoxide*	1,855	-	-	4,362.6±830.4
Dimethyl sulfone	1,934	208.2±42.7	-	-
4-Methyl-3H-1,2-dithiol-3-one*	1,995	292.6±102.3	-	-
<b>Acids (21)</b>		<b>53,397.3</b>	<b>15,167,501.8</b>	<b>43,514,124.8</b>
Acetic acid	1,465	48,289.8±5,300.5 <sup>a</sup>	14,439,623.4±106,535.8 <sup>b</sup>	41,794,366.5±5,602,459.8 <sup>b</sup>
Propanoic acid	1,551	-	130,040.0±1,918.2 <sup>a</sup>	292,287.8±45,854.6 <sup>b</sup>
2-Methylpropanoic acid	1,576	-	76,346.7±1,383.0 <sup>a</sup>	207,211.7±25,299.3 <sup>b</sup>
Butanoic acid	1,636	541.0±11.2 <sup>a</sup>	34,110.7±1,104.8 <sup>b</sup>	39,142.3±5,905.9 <sup>c</sup>
2-Propenoic acid	1,645	-	12,051.2±1,171.6 <sup>a</sup>	44,020.5±4,480.9 <sup>b</sup>
2-Methylbutanoic acid	1,676	213.2±92.3 <sup>a</sup>	114,939.2±1,518.6 <sup>b</sup>	345,677.7±33,927.5 <sup>c</sup>
2-Butenoic acid	1,696	-	5,241.8±1,095.9 <sup>a</sup>	21,732.3±3,251.3 <sup>b</sup>
Pentanoic acid	1,744	-	22,939.6±1,031.4	23,367.7±4,452.5
2-Methylpentanoic acid	1,772	-	5,274.7±348.0 <sup>a</sup>	14,416.9±1,734.3 <sup>b</sup>
2-Butenoic acid	1,782	-	-	15,398.4±1,833.6
Hexanoic acid	1,851	490.5±29.1 <sup>a</sup>	37,957.2±1,252.7 <sup>b</sup>	48,599.5±6,020.9 <sup>c</sup>
2-Methylhexanoic acid*	1,872	1,255.2±85.8	-	-
2-Pentenoic acid*	1,883	999.7±202.7	-	-
2-Methyl-2-pentenoic acid	1,933	370.5±24.7	-	-
2-Ethylhexanoic acid	1,955	1,237.3±361.0	-	-
Octanoic acid	2,070	-	85,370.0±13,198.7 <sup>a</sup>	115,091.8±13,928.4 <sup>b</sup>
Decanoic acid	2,277	-	56,697.6±6,930.0	70,625.3±19,221.6
9-Decenoic acid*	2,341	-	-	-
2-Furoic acid	2,456	-	33,050.8±6,688.3 <sup>a</sup>	69,213.6±11,362.4 <sup>b</sup>
Benzoic acid	2,456	-	67,140.4±6,728.0 <sup>a</sup>	133,708.0±16,448.2 <sup>b</sup>
Benzenoacetic acid	2,584	-	46,718.4±8,713.3 <sup>a</sup>	279,264.7±34,180.1 <sup>b</sup>

Table 1. Continued

Compounds	RI <sup>2)</sup>	OE <sup>1)</sup>	OAF (M) <sup>1)</sup>	OAF (F) <sup>1)</sup>
		Mean±S.D. <sup>3)</sup>	Mean±S.D.	Mean±S.D.
<b>Alcohols (31)</b>		<b>21,131.7</b>	<b>5,346,372.9</b>	<b>8,361,499.6</b>
<i>Mono alcohols</i>				
2-Butanol	<1100	-	11,924.5±3,440.9 <sup>a</sup>	-
Propanol	<1100	-	63,682.0±7,380.3	-
2-Methylpropanol	1110	-	72,944.9±18,219.5 <sup>b</sup>	-
2-Pentanol	1130	868.0±211.4 <sup>a</sup>	19,821.7±1,097.5 <sup>c</sup>	-
Butanol	1157	-	12,851.1±2,745.0	-
2-Hexanol	1211	-	7,513.2±939.2 <sup>a</sup>	14,576.0±4,061.5 <sup>b</sup>
3-Methylbutanol	1220	-	321,795.5±38,680.5 <sup>b</sup>	47,490.5±13,121.2 <sup>a</sup>
1-Pentanol	1261	-	14,942.2±1,350.4 <sup>a</sup>	91,758.7±14,225.4 <sup>c</sup>
5-Methyl-2-hexanol	1273	-	12,681.9±925.2 <sup>b</sup>	11,628.9±1,365.2 <sup>b</sup>
4-Methyl-2-hexanol	1281	-	37,281.1±3,685.1 <sup>b</sup>	39,493.4±6,394.1 <sup>b</sup>
4-Methylpentanol	1304	-	25,660.5±4,063.0	24,925.3±3,915.2
2-Methylpentanol	1310	-	8,735.3±425.5 <sup>a</sup>	-
2-Heptanol	1326	-	5,795.3±872.5 <sup>b</sup>	7,335.1±1,093.0 <sup>c</sup>
2,4,4-Trimethyl-1-pentanol	1329	-	33,475.7±4,091.5 <sup>b</sup>	35,328.9±6,379.2 <sup>b</sup>
2-Methyl-2-buten-1-ol <sup>*</sup>	1349	-	3,199.9±257.3	-
6-Methyl-2-heptanol <sup>*</sup>	1365	-	8,025.6±813.2 <sup>b</sup>	-
4-Methyl-2-heptanol <sup>*</sup>	1396	-	12,748.8±1,146.7 <sup>b</sup>	-
2-Ethylhexanol	1496	-	-	9,969.6±578.6 <sup>a</sup>
Furfurylalcohol	1669	-	62,530.8±3,073.3 <sup>b</sup>	81,834.2±18,091.5 <sup>c</sup>
Benzenemethanol	1890	-	23,409.8±1,773.3 <sup>a</sup>	41,185.9±4,897.6 <sup>b</sup>
Phenethylalcohol	1926	-	746,438.4±14,327.7 <sup>b</sup>	1,087,687.5±131,577.6 <sup>c</sup>
1-(2-Ethoxypropoxy)-2-propanol <sup>*</sup>	2016	645.9±129.7	-	-
6-Methyl-2-pyrazinylmethanol <sup>*</sup>	2098	-	6,814.9±353.0 <sup>ab</sup>	10,281.0±1,893.0 <sup>c</sup>
4-Hydroxybenzenethanol <sup>*</sup>	2547	-	434,886.5±76,970.9	526,482.6±116,315.1
<i>Di and triols</i>				
3,4-Dimethyl-3,4-hexanediol	1522	-	25,552.3±1,064.1 <sup>b</sup>	-
2,3-Butanediol	1559	5,628.6±1,913.1 <sup>a</sup>	1,052,389.2±65,639.2 <sup>c</sup>	1,878,798.4±225,037.5 <sup>d</sup>
1,3-Butanediol	1591	13,678.5±1,898.6 <sup>a</sup>	1,370,248.0±244,391.7 <sup>c</sup>	2,920,729.3±351,561.6 <sup>d</sup>
1,2-Propandiol	1607	-	81,002.3±2,021.0 <sup>b</sup>	184,215.9±23,929.9 <sup>c</sup>
1,2-Ethandiol	1647	-	-	12,741.8±3,993.4
Diethylglycol <sup>*</sup>	1822	310.6±29.8	-	-
1,2,3-Propanetriol <sup>*</sup>	2359	-	870,021.5±139,752.7 <sup>a</sup>	1,335,036.8±235,555.4 <sup>b</sup>
<b>Ketones (22)</b>		<b>3,405.9</b>	<b>774,413.0</b>	<b>1,428,792.6</b>
3-Methylacetylactone	1088	627.9±38.1 <sup>a</sup>	-	-
3-Methyl-2,4-pentanedione	1091	-	30,875.3±4,039.2 <sup>b</sup>	22,959.4±7,732.1 <sup>a</sup>
3-Methyl-2-hexanone <sup>*</sup>	1110	-	-	-
4-Methyl-2-hexanone	1124	-	26,929.8±3,601.3 <sup>b</sup>	23,671.7±5,887.4 <sup>ab</sup>
C7-Ketone <sup>*</sup>	1177	-	-	21,360.8±8,331.7
2-Heptanone	1214	-	9,509.6±976.6	-
3-Octanone	1225	-	10,300.1±6,104.3	-
5-Methyl-2-heptanone <sup>*</sup>	1236	-	8,391.1±303.1	-
2-Octanone	1240	-	16,168.3±3,907.2 <sup>b</sup>	-
5-Methyl-2-heptanone	1259	-	5,112.3±336.1 <sup>a</sup>	-
6-Methyl-2-heptanone <sup>*</sup>	1299	-	-	6,227.5±775.3
3-Hydroxy-2-butanone <sup>*</sup>	1300	-	454,748.3±10,716.8 <sup>b</sup>	1,027,431.7±210,435.0 <sup>c</sup>
2-Hydroxypentan-3-one	1384	-	5,856.8±1,463.7	-
Dihydro-2(3H)-furanone	1650	-	11,523.4±1,378.7 <sup>a</sup>	20,993.0±2,579.6 <sup>b</sup>
3-Methyl-2(5H)-furanone	1736	-	4,205.4±241.6 <sup>b</sup>	5,458.8±1,054.7 <sup>c</sup>
2,3-Dimethyl-2-butenic acid gamma-lactone <sup>*</sup>	1894	-	59,022.8±2,784.8 <sup>c</sup>	78,958.3±3,680.6 <sup>d</sup>
5-Methyl-2-octyl-(2H)-furan-3-one <sup>*</sup>	2011	656.3±110.9	-	-

Table 1. Continued

Compounds	RI <sup>2)</sup>	OE <sup>1)</sup>	OAF (M) <sup>1)</sup>	OAF (F) <sup>1)</sup>
		Mean±S.D. <sup>3)</sup>	Mean±S.D.	Mean±S.D.
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone	2060	-	13,132.3±2,477.0 <sup>b</sup>	29,265.7±5,224.9 <sup>c</sup>
4-Hydroxy-5-oxohexanoic acid lactone	2108	-	28,882.9±4,630.4	142,420.3±17,097.3
1-[(acetyloxy)methyl]-1H-pyrrole-2,5-dione*	2188	2,121.7±452.3	-	-
5-Hydroxymaltol*	2320	-	89,754.7±15,475.5	-
1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanone*	>2600	-	-	50,045.4±9,746.8
<b>Esters (7)</b>		<b>2,307.0</b>	<b>156,524.5</b>	<b>116,236.4</b>
Ethyl hexanoate	1233	1,206.2±316.6 <sup>a</sup>	-	-
Ethyl 4-hydroxybutanoate	1794	-	134,026.0±6,628.0 <sup>b</sup>	81,490.3±3,034.6 <sup>a</sup>
Phenethyl acetate	1823	-	14,557.3±1,319.3 <sup>a</sup>	23,068.6±2,891.4 <sup>b</sup>
Methyl cinnamate	2099	-	7,941.3±646.4 <sup>a</sup>	11,677.4±1,482.0 <sup>b</sup>
Methyl palmitate	2209	465.1±93.4	-	-
Ethyl palmitate	2245	287.2±14.8	-	-
Methyl stearate	2417	348.5±54.1	-	-
<b>Aromatic compounds (6)</b>		<b>1,894.9</b>	<b>8,959.5</b>	<b>38,449.5±6,665.5</b>
Methylbenzene	1051	143.9±35.2 <sup>a</sup>	8,959.5±2,294.8 <sup>c</sup>	-
Limonene	1191	921.4±229.2	-	-
Benzaldehyde	1537	-	-	21,236.7±6,250.5
Naphthalene	1748	332.9±30.6 <sup>a</sup>	-	-
Phenol	2026	-	-	17,212.8±2,220.5 <sup>b</sup>
2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)phenol*	2312	496.7±104.5	-	-
<b>Aldehydes (3)</b>		<b>23,173.3</b>	<b>0.0</b>	<b>8,122.1</b>
2-Methyl-2-butenal	1102	1,653.5±279.2 <sup>a</sup>	-	-
2-Methyl-2-pentenal	1163	21,519.8±431.9 <sup>a</sup>	-	-
Furfural	1481	-	-	8,122.1±1,420.0
<b>Pyrazines (3)</b>		<b>150.8</b>	<b>2,513.5</b>	<b>756.0</b>
2,5-Dimethylpyrazine	1338	-	-	756.0±29.6 <sup>a</sup>
2,6-Dimethylpyrazine	1364	-	2,513.5±216.6	-
2,3,5-Trimethylpyrazine	1432	150.8±33.4	-	-
<b>Miscellaneous compounds (6)</b>		<b>2,308.4</b>	<b>0.0</b>	<b>29,969.3</b>
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	-	-
5-Hydroxy-2-methyl-1,3-dioxane*	1833	-	-	29,969.3±3,561.3
1,3,5-Trithiane*	1841	-	-	4,782.7±810.9

<sup>1)</sup> OE: onion extracts, OAF (M): onion extracts at 5 days of acetic fermentation, OAF (F): onion extracts at 10 days of acetic fermentation.

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

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

<sup>4)</sup> Not detected.

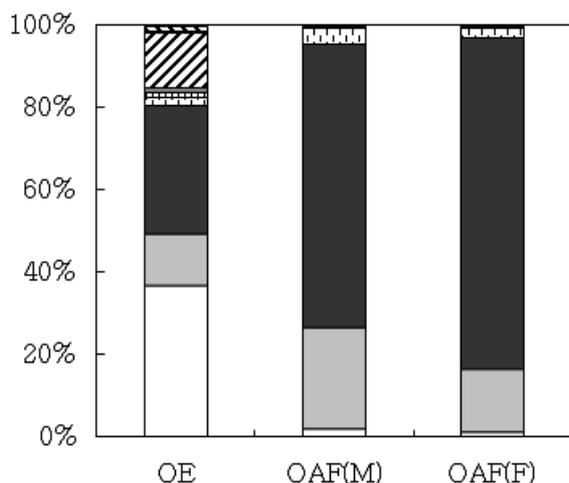
\* These compounds were tentatively identified by MS library data (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., Bellefonte, PA, USA).

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

에서 일어나는 지방산 생성과정에서 발생된 것(Nykaken & Nykaken 1991)으로 추정된다.

알코올류는 양파착즙액에서 5종의 알코올류가 검출되었

고, 1,3-butanediol의 함량이 가장 높게 나타났다. 초산발효과정 중에는 mono형의 알코올 중 1-pentanol을 제외하고는 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 저급 알코올류의 함량들은 감소 경향을 보였으나, 디올(diol)



**Fig. 1. Changes of volatile flavor compounds classes during onion acetic fermentation.** OE: onion extracts, OAF (M): onion extracts at 5 days of acetic fermentation, OAF (F): onion extracts at 10 days of acetic fermentation. □: Sulfur containing compounds, ▒: alcohols, ■: acids, ▤: ketones, ▥: esters, ▧: aromatic compounds, ▨: aldehydes, ▩: pyrazines, ▪: miscellaneous compounds.

알코올들은 증가하는 경향을 보였다. 특히 1,3-butanediol 및 2,3-butanediol의 증가가 나타났다. 초산발효과정 초산균내의 효소작용으로 인해 glycerol의 효소적 분해산물로 디올(2,3-1,3-butanediol, 1,2-propanediol)의 증가가 나타난 것으로 판단된다.

케톤류는 양파착즙액에서 3종 화합물이 검출되었다. 그 중 1-[(acetyloxy)methyl]-1H-pyrrole-2,5-dione이 가장 높은 함량을 나타내었고, 향산화활성을 가진 화합물인 5-methyl-2-octyl-(2H)-furan-3-one(Jang 등 2008)이 나타났다. 초산발효과정 중 11종의 화합물이 검출되었다. 발효과정 중 초산균의 당질대사로 인해 생성된 피루브산으로부터 얻어지는 3-hydroxy-2-butanone(Timothy 등 1981), 미생물의 세포내 glutamic acid로부터 생성된 락톤류로 예측되는 4-hydroxy-5-oxohexanoic acid lactone(Hoekman 등 1982), 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one의 화합물의 양이 급진적으로 증가하였다.

에스테르화합물의 함량변화를 살펴보면 양파착즙액에서는 총 4종에 화합물이 검출되었다. 특히 에스테르화합물 중 파인애플 냄새(Odor Descriptors 2009) ethyl hexanoate가 53.8%로 가장 많은 함량을 차지하였다. 양파초산발효액에서 검출된 에스테르 화합물은 ethyl hexanoate 및 캐리멜 냄새(Odor Descriptors 2009) ethyl-4-hydroxybutanoate가 검출되었다.

양파착즙액에서는 방향족화합물류 5종이 검출되었다. 특히 레몬냄새(PubChem 2017) limonene이 가장 높은 함량을 나

타내었다. 초산발효 후에는 아몬드 냄새인 benzaldehyde 및 병원냄새를 가진 phenol이 검출되었다(PubChem 2017). 알데히드류에서는 양파착즙액에서 2-methyl-2-pentenal의 화합물이 주종으로 검출되었고, 초산발효 후 아몬드 냄새(Flavornet 2009)의 furfural이 검출되었다. 피라진류에서는 초산발효 후 dimethylpyrazine이 검출되었다.

따라서 초산발효를 통해 생성된 휘발성 향기성분은 양파가 본연의 향미에 발효를 통해 생성된 독특한 향이 가미된 천연발효음료 베이스로 사료된다. 그리고 초산발효과정을 통해 생성된 생리기능 활성을 가진 thiophene류 및 유기산류 등의 휘발성 향기성분으로부터 천연향 소재의 건강기능 음료로 개발할 수 있어, 식품소재로서의 역할을 기대할 수 있을 것이다.

## 요약 및 결론

양파착즙액의 초산발효과정 생성된 화합물은 휘발성 향기성분의 분석결과, 양파초산발효액에서는 69종의 휘발성 향기성분이 검출되었다. 이 중 14종의 함황화합물류, 16종의 산류, 19종의 알콜류, 11종의 케톤류, 3종의 에스테르류, 2종의 방향족화합물류, 1종의 알데히드류, 1종의 피라진류 및 2종의 기타 화합물이 검출되었다. 양파초산발효가 진행됨에 따라 산류 및 알코올류의 함량이 증가하였다. 초산발효 10일 후에는 산류의 함량이 80.6%로 대부분의 함량을 차지하였고, 이 외에 알콜류가 15.5%였다. 특히 초산발효가 진행됨에 따라 acetic acid, 1,3-butanediol 및 2,3-butanediol 함량이 급격히 증가하였다. 함황화합물 중 향산화 활성을 가진 thiophene 유도체 화합물의 증가가 나타났고, 특히 2,5-dimethylthiophene(양파향)이 검출되었다. 따라서 양파초산발효액은 원료인 양파와 발효과정으로부터 생성된 유기산류 및 thiophene 유도체 화합물과 같은 생리활성물질가진 음료베이스로써 천연유래 기능성 음료로 활용할 수 있는 식품소재로 사료된다.

## References

- 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
- Carballo J. 2012. The Role of Fermentation Reactions in the Generation of Flavor and Aroma of Foods. pp.67. CRC Press. Taylor & Francis Group
- 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
- Choi CG. 2015. A Guide for Farming-Onion Management pp.40. Rural Development Administration
- de Groot H, Rauen U. 1998. Tissue injury by reactive oxygen species and the protective effects of flavonoids. *Fundam Clin Pharmacol* 12:249-255
- 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. American Chemical Society. Washington, DC. pp.247-257
- 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]
- 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 HY, 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
- Hoekman MJ, Fagan GL, Webb AD, Kepner RE. 1982. Synthesis of homologs of 4,5-dihydroxy- and 4-hydroxy-5-oxohexanoic acid gamma-lactones. *J Agric Food Chem* 30:920-924
- Jang HW, Ka MH, Lee KG. 2008. Antioxidant activity and characterization of volatile extracts of *Capsicum annuum* 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
- Jeong EJ, Cha YJ. 2017. Volatile flavor compounds of onion extracts during alcohol fermentation. *Korean J Food Nutr* 30:120-128
- 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
- Lee HY, Jeong EJ, Jeon SY, Cha YJ. 2008. Comparison of volatile flavor compounds of domestic onions. *J Life Science* 18:1712-1717
- LRI and Odour Database. 2009. Available from <http://www.odour.org.uk> [cited 20 November 2009]
- Ministry Republic of Korea for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries (MFAFF). 2007. Registering of Health Functional Food Materials screened from Domestic Agricultural Products as raw Materials of Health Functional Foods. pp.133.
- Mulbauer RC, Li F. 1999. Effect of vegetables on bone metabolism. *Nature* 401:343-344
- Nykaken L, Nykaken I. 1991. Distilled Beverages in Volatile Compounds in Food and Beverages, Maarse H, ed. Marcel Dekker, Inc, New York. pp.547-580
- Odor Descriptors. 2009. The good scents company information listings. Available from <http://www.thegoodscentscompany.com> [cited 20 November 2009]
- Ordarant information. Available from <http://www.flavornet.org> [cited 20 November 2009]
- 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 YS. 2014. Separation of Acetic Acid Bacteria with Excellent Efficacy and Its Use Onion Vinegar Beverage Development. 2014 Basic Research Projects Series. pp.10. Yulchon Foundation
- PubChem. 2017. The PubChem compounds information. Available from <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> [cited 20 February 2017]
- Sheela CG, Kumud K, Augusti KT. 1995. Anti-diabetic effects of onion and garlic sulfoxide amino acids in rats. *Planta Med* 61:356-357
- Suzuki Y, Masashi I, Segami T, Ito M. 1998. Anti-ulcer effects of antioxidant, quercetin,  $\alpha$ -tocopherol, nifedipine and tetracycline in rats. *Jpn J Pharmacol* 78:435-441
- Timothy MC, O'dowd M, Melleric D. 1981. Effects of pH and sugar on acetoin production from citrate by *Leuconostoc lactis*. *Applied and Environmental Microbiology* 41:1-8
- USA beverage market news (UBMN) in KOTRA. 2017. Available from <http://news.kotra.or.kr/user/globalBbs/kotranews/4/global-BbsDataView.do?setIdx=243&dataIdx=149898> [cited 20 February 2017]

Received 07 April, 2017  
 Revised 26 June, 2017  
 Accepted 04 July, 2017