

실온과 1°C에서 저장한 유황양파의 항산화 활성 비교

조혜리 · 서정희

강원대학교 식품영양학과

Comparison of the Antioxidant Activities of Sulfur-Fortified Onions Stored at Room Temperature and 1°C

Hyeri Jo and Jeonghee Surh

Department of Food and Nutrition, Kangwon National University

ABSTRACT Sulfur-fortified onions were stored at two different temperatures, room temperature (RT) or 1°C, for up to 20 weeks post-harvest. Attributes relating to quality and antioxidant activities were compared between the two groups over time. No significant difference in the hardness and color of the onions, stored at the two different temperatures, was observed throughout the time in storage. At 20 weeks of storage, onions stored at RT showed significantly ($P<0.001$) higher moisture content and lower carbohydrate and soluble solid content, compared to the onions at 1°C. This was presumably due to a faster respiration rate at a higher temperature. With increasing time in storage, the total flavonoids, superoxide dismutase-like activity, and metal-chelating activity increased significantly, which was independent of the storage temperatures. Total reducing capacity that reflects both phenolic and non-phenolic antioxidant content remained constant during the 20 weeks of storage, which was again independent of the storage temperatures. However, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical scavenging activity decreased appreciably at 20 weeks in the onions stored at 1°C. This was not the case with the onions stored at RT. This could be attributed to the loss of non-phenolic antioxidants such as vitamin C which has superior hydrogen donating ability. These results show that storing onions under optimal post-harvest conditions increased their antioxidant activity and reduced storage cost.

Key words: onion, storage temperature, antioxidant, flavonoid, cost

서 론

백합과 식물인 양파(*Allium cepa* L.)는 독특한 향미를 지니 동서양을 막론하고 육류와 생선 등 냄새가 강한 식품 조리에서 향신 채소로 사용되고 있다(Wikipedia, 2020). 특히 양파에 존재하는 케르세틴(querceetin), 캠페롤(kaempferol) 등 플라보노이드(flavonoids)와 티오설파네이트(thiosulfonates), 다이알릴 설파이드(diallyl sulfide) 등 유기 황화합물의 생리활성이 과학적으로 확인됨에 따라 양파는 건강기능식품 개발을 위한 바이오식품 소재로 관심을 받고 있다(Pérez-Gregorio 등, 2014). 이에 따라 국내 양파 생산량은 2000년 877,514 톤에서 2010년 1,411,646 톤, 2019년 1,594,450 톤으로 증가해왔으며(Statistics Korea, 2019), 국내 1인당 양파 소비량도 2010년 28.6 kg에서 2018년 30.8 kg으로 증가하였다(National Institute of Horticultural and Herbal Science, 2020).

전 세계적으로도 1인당 양파 소비량이 꾸준히 증가하여 양파는 베리류, 마늘과 더불어 플라보노이드를 공급하는 3대 급원 식품으로 자리매김하였다(Manach 등, 2004).

양파는 기상 여건에 따라 생산량 변동이 심해 주기적으로 공급 부족과 과잉생산이 반복되는 수급 조절이 어려운 작물로 알려져 있다. 국내 생산 양파 중 수출 물량은 대략 5% 미만 수준이고, 조미료, 소스 등 식품용으로 가공되는 물량 역시 15% 수준으로 대부분의 양파가 생물 상태로 볶음과 찌개류 등 조리에 직접 사용되고 있다(Rural Development Administration, 2015). 전라남도 농업기술원의 빅데이터 분석 결과에 따르면, 실제로 소비자들의 양파 구매 패턴은 신선 양파 92.4%, 양파즙이 7.6%를 차지하고 있었다(Jeollanamdo Agricultural Research & Extension Service, 2018). 최근 기상 여건 호조로 양파 생산량은 증가하였으나 1인 가구의 증가로 신선농산물의 소비가 감소하여 수확 후 상당량의 잉여 양파를 처리해야 하는 경우가 발생하고 있다. 농촌진흥청을 중심으로 양파 활용 방법과 신 가공품 개발이 시도되고 있으나(Rural Development Administration, 2019), 양파의 경우 주로 신선식품 형태로 소비되는 점을 고려하면 저장성 개선이 시급한 실정이다. 양파는 수분함량

Received 22 July 2020; Accepted 31 July 2020

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
Author information: Hyeri Jo (Graduate student), Jeonghee Surh (Professor)

이 높아 저장 중 중량 감소나 부패가 발생하기 쉬우므로 수확 후 1개월 이내에 소비될 때는 노지에 저장되지만, 대부분의 양파는 이듬해 첫 양파가 생산되기 전까지 저온저장 시설에 보관되고 있다(Jo와 Surh, 2016). 양파 농가의 경우 양파 수확 후 단기간에 판매를 완료하지 못하면 저장에 발생하는 비용을 감당해야 하고, 특히 소비자의 경우 저장농산물보다 신선농산물을 선호하므로 잉여 양파는 양파재배 농가의 소득안정에 부정적인 영향을 줄 수 있다. 따라서 양파의 낮은 저장성을 개선하고 부가가치를 높여 농가 소득안정에 기여하기 위한 시도가 있었다. 대표적 일례로, 선행연구에서 Jo와 Surh(2016)는 양파를 4°C에서 36주 동안 저장하면서 양파의 품질 특성과 항산화 활성을 관찰하였고, 그 결과 저장 20주까지 양파는 수분함량의 유의적 변동 없이 플라보노이드 함량, 총 환원력, superoxide dismutase(SOD) 유사 활성이 증가하였다고 보고하였다. 이 현상은 수확 후 환경변화에 대한 식물의 전형적 방어기전으로 해석되었으며 저장농산물이 신선농산물에 버금가는 식품 가치가 있음을 시사해주었다. 한편 Jolayemi 등(2018)은 양파를 수확한 후 8주 동안 상온(28~30°C, ambient temperature)과 가온(45~50°C, warm temperature)에서 저장했을 때 저장 기간이 증가해도 단백질, 지질, 플라보노이드, 비타민 C, 무기질 등이 비교적 일정한 수준을 유지하였다고 보고하였다. 이 결과는 양파의 품질 유지를 위한 적정 저장온도 범위가 넓을 수 있음을 시사해주었다.

본 연구에서는 선행연구(Jo와 Surh, 2016)에서 관찰된 4°C 저장 양파의 항산화 활성 증가 현상이 저온에 국한된 현상인지 혹은 이보다 높은 실온에서도 관찰될 수 있을지를 확인하고자 하였다. 양파와 같은 신선농산물의 경우 가점과 식품업체에서는 주로 4°C에서 저온저장하고, 양파 농가에서는 호흡으로 인한 품질손상을 지연시키기 위해 수확한 양파를 1°C에서 저온 저장하는 것이 일반적이다. 그러나 만약 양파의 품질 유지와 기능성 향상이 상대적으로 높은 온도에서도 관찰된다면 이는 비용을 감소시키는 경제적 저장법이 될 수 있다. 또한, 재배 중 유황을 처리하여 수확한 유황양파

는 일반양파보다 이화학적 품질 지표와 항산화·항염증 활성이 높았으므로(Choi와 Surh, 2013; Kwon 등, 2013; Yun과 Surh, 2014), 유황양파를 사용한 저장 연구는 양파 농가의 소득과 직결될 수 있어 산업적 측면에서도 필요하다. 따라서 본 실험에서는 선행연구를 확장하여 양파 농가에서 실제로 채택하고 있는 양파 저장온도인 1°C와 실온에서 유황양파를 각각 20주 동안 저장하면서 양파의 품질 특성과 항산화 활성 변화를 평가하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 시약

본 실험에 사용한 유황양파는 강원도 삼척 양파작목영농조합법인으로부터 2013년 7월 초에서 12월 초에 걸쳐 공급 받았다. 공급처에 따르면, 양파는 가이아(중만생종) 품종이며 파종은 2012년 9월 1일, 정식은 2012년 11월 1일~3일에 하였으며 2013년 6월 말에 수확되었다. 재배 중 유황(HS Bio Co., Jincheon, Korea) 처리는 파종 때 토양에 1회(1 kg/220~275 m²), 수확 3달 전부터 수확 1달 전까지 일정 간격으로 4회 엽면시비(1회 처리량: 1 kg/441~551 m²)로 처리하였다. 수확 후 양파는 양파 농가에서 실제로 하고 있던 저장법을 그대로 따라 법인이 보유한 공동 집하장(실온, 10~23°C)과 저온저장고(1±0.3°C)에 저장되었으며(Fig. 1), 저장 0주, 6주, 20주에 각각 20 kg씩 실험실로 입고되었다.

분석에 사용된 N-(2-hydroxyethyl)piperazine-N'-2-ethanesulfonic acid(HEPES), 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoic acid)(DTNB), cysteine, 폴린-시오칼테우 시약(Folin-Ciocalteu's phenol reagent), 케르세틴, 염화알루미늄(AlCl₃·6H₂O), 아질산나트륨(NaNO₂), 잔틴(xanthine), 잔틴 산화효소(xanthine oxidase from bovine milk), nitroblue tetrazolium(NBT), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH)은 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)로부터 구매하였다. 디에틸에테르(diethyl ether), sulfuric acid, sodium hydroxide, boric acids는 Showa Chemical

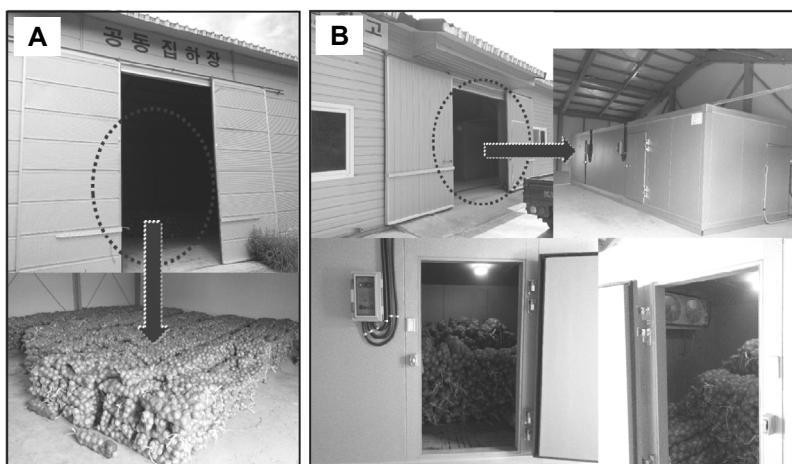


Fig. 1. Sulfur-fortified onions stored at room temperature (A) or 1°C (B). Pictures were taken at 0 week.

Industry Co.(Tokyo, Japan)의 특급시약을 사용하였다. 시약 조제에는 탈염·탈이온수가 사용되었다.

경도와 색도 측정

양과의 경도는 texture analyzer(Instron 5542, Instron®, Norwood, MA, USA)를 사용하여 2회 반복 압착(two-bite compression test)으로 측정하였다. 양과 꼭지를 위로 향하게 배치한 후 상하로 압착하여 시간에 따른 압착 강도의 변화를 관찰하였다. 직경 11 mm의 원형 프로브를 사용하여 측정 전 속력 0.83 mm/초, 측정 속력 3.3 mm/초, 측정 후 속력 0.83 mm/초로 시료 표면으로부터 50 mm 깊이까지 압착하여 변형을 유도하였다. 측정으로 얻어진 힘-시간 곡선에서 시료의 경도를 산출하였다.

색도는 양과꼭지를 중심으로 세로로 자른 단면의 명도(L, lightness), 적색도(a, redness), 황색도(b, yellowness)를 색차계(CR400, Konica Minolta Sensing, Osaka, Japan)를 사용하여 측정하였다.

일반성분 분석

일반성분은 AOAC(1990) 방법에 따라 분석하였다. 수분은 105°C 건조기(OF-12, Jeio Tech Co., Ltd., Daejeon, Korea)를 이용한 상압가열건조법으로, 조회분은 550°C 회화로(MF31G, Jeio Tech Co., Ltd.)에서 직접 회화법으로 분석하였다. 조단백질은 분해장치(Digestion unit K-424, Buchi, Flawil, Switzerland), 증류장치(Kjelflex K-360, Buchi), 적정장치(702 SM Titrino Metrohm, Buchi)를 사용하여 마이크로 켈달법(micro-Kjeldahl)으로 분석하였다. 조지방은 디에틸에테르를 용매로 속슬렛 장치(E-816, Buchi)에서 추출한 후 정량했으며 탄수화물 함량은 차감법에 따라 100-(수분+조회분+조단백질+조지방)의 식으로 계산하였다.

가용성 고형분 함량 측정

일정량의 세절 양과(1 g)에 증류수(15 mL)를 첨가하고 homogenizer(WiseMix HG-15, Daihan Scientific, Seoul, Korea)로 30초 동안 균질화하였다. 원심분리기(5810R, Eppendorf, Hamburg, Germany)로 3,061×g에서 20분 동안 원심분리하고 상층액을 취해 굴절률(refractometer, PR201, Atago Co., Ltd., Tokyo, Japan)을 측정하였다. 가용성 고형분 함량은 당의 농도(°Brix)로 나타내었다.

Thiosulfinate 정량

양과 속 thiosulfinate 함량은 Han 등(1995)의 방법에 따라 1분자의 thiosulfinate가 2분자의 cysteine과 반응하여 S-alkenyl 또는 S-alkylmercaptocysteine을 형성하는 원리로 측정하였다. 이를 위해 충분한 양의 cysteine을 첨가하여 시료 속 thiosulfinate와 반응시키고 남은 cysteine을 정량함으로써 최종적으로 thiosulfinate를 역정량하였다. Thio-

sulfinate와 항산화 활성 분석에 사용할 양과추출물은 Park 등(2009)의 연구에서 페놀성 물질, thiosulfinate 등 양과의 주요 활성 성분들이 가장 높았던 추출조건을 참조하여 다음과 같이 준비하였다. 동결건조된 일정량의 양과에 60% 에탄올을 첨가하고 shaking water bath(BS21, Jeio Tech Co., Ltd.)에서 25°C, 100 rpm 속도로 12시간 동안 추출하였다. 3,061×g에서 10분 동안 원심분리(5810R, Eppendorf)하여 상층액을 취한 후, 60°C, 50 rpm 속도로 2 mL까지 진공농축(rotary evaporator, R215, Buchi)하여 ‘양과추출물’을 얻었다. 양과추출물 0.1 mL에 2 mM cysteine(in 50 mM HEPES) 용액 0.5 mL를 첨가하고, 50 mM HEPES 용액으로 총 부피를 5 mL로 조정한 후 shaking water bath(BS21, Jeio Tech Co., Ltd.)로 27°C에서 10분 동안 반응시켰다. 이 중 1 mL를 취해 0.4 mM DTNB(in 50 mM HEPES)를 첨가하여 27°C에서 10분 동안 반응시켰다. 이후 spectrophotometer(UV-1650, Shimadzu, Kyoto, Japan)로 412 nm에서 흡광도를 측정하였다. Cysteine 농도에 따라 얻어진 표준곡선으로부터 thiosulfinate 함량을 역산출하였다.

총 플라보노이드 정량

총 플라보노이드 함량은 플라보노이드가 염기 조건에서 알루미늄과 분홍색 착화합물을 형성하는 원리로 분석하였다(Zhishen 등, 1999). 양과추출물 100 µL에 10% NaNO₂ 60 µL와 20% AlCl₃ 120 µL를 혼합한 후 1 N NaOH 400 µL, 증류수 800 µL를 순서대로 가하여 교반하고 5분 동안 정지하였다. 이후 510 nm에서 흡광도(UV-1650, Shimadzu)를 측정하였다. 총 플라보노이드 함량은 양과 속 대표적 플라보노이드인 케르세틴 당량(quercetin equivalents)으로 나타내었다.

SOD 유사 활성

SOD 유사 활성은 Kirby와 Schmidt(1997) 방법에 따라 ‘잔틴/잔틴 산화효소 시스템’으로 생성된 superoxide anion 라디칼(O₂^{•-})을 양과추출물이 소거하는 정도로 측정하였다. 양과추출물 100 µL에 2.8 mL reducing solution(250 µM 잔틴 20 mL+0.05 M phosphate buffer(pH 7.4) 30 mL+NBT 20 mg)을 가하여 교반하고, 200 µL 잔틴 산화효소(0.1 U/mL)를 첨가하여 반응을 시작하였다. 37°C에서 40분 동안 정지시킨 후 550 nm에서 흡광도(UV-1650, Shimadzu)를 측정하였다. 대조군으로 2 mM 케르세틴을 사용했으며 양과의 SOD 유사 활성은 대조군 대비 증감한 활성 비율로 나타내었다.

금속 소거능

금속 소거능은 Chew 등(2009)이 행한 방법에 따라 양과추출물이 ferrozine-Fe²⁺ complex 생성량을 저해한 정도로 측정하였다. 양과추출물 500 µL에 2 mM FeCl₂ 20 µL를 넣어 섞은 후 2.4 mM ferrozine 1 mL를 넣어 혼합함으로써

반응을 개시시켰다. 실온에서 10분 동안 반응 후 562 nm에서 흡광도를 측정하였다(UV-1650, Shimadzu). 양파추출물 대신 증류수로 동일한 반응을 거친 것을 blank로 하였다. 금속 소거능(%)은 blank 대비 양파추출물에 의해 감소한 흡광도의 비율로 계산되었다.

총 환원력(total reducing capacity) 측정

총 환원력은 페놀성 및 비페놀성 환원물질을 포괄 정량하는 폴린-시오칼테우 시약법(Singleton 등, 1999)으로 분석하였다. 양파추출물 1 mL에 폴린-시오칼테우 시약과 10% Na₂CO₃를 각각 1 mL씩 넣고 교반한 후 실온(20°C)에서 1시간 동안 정치시켰다. 이후 spectrophotometer(UV-1650, Shimadzu)로 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. 양파의 총 환원력은 대표적 환원물질인 케르세틴 당량(quer-cetin equivalents)으로 나타내었다.

DPPH 라디칼 소거 활성

전자공여능과 수소라디칼 공여능을 포괄하는(Liang과 Kitts, 2014) DPPH 라디칼 소거 활성 실험은 Brand-Williams 등(1995)에 따라 측정하였다. 양파추출물 200 µL에 0.2 mM DPPH(in ethanol) 500 µL를 첨가하여 5초 동안 격렬하게 교반하였다. 이후 525 nm에서 5분 간격으로 최대 300분까지 흡광도(EON microplate spectrophotometer, BioTek Instruments Inc., Winooski, VT, USA)의 변화를 측정하였다(A₁). 추출물 대신 증류수를 사용하여 동일하게 반응시킨 균을 blank로 하였다(A₀). DPPH 라디칼 소거 활성(%)은 blank 대비 양파추출물에 의해 감소한 흡광도의 % $\left[\frac{(A_0 - A_1)}{A_0} \times 100\right]$ 로 계산하였다. 대조군으로 2 mM 케르세틴의 DPPH 라디칼 소거 활성을 함께 측정하였다.

자료의 통계처리

모든 실험은 3회 반복했으며 SPSS Statistics(ver. 19.0, SPSS Inc, Chicago, IL, USA)로 통계처리하여 평균과 표준편차로 나타내었다. 시료 사이의 유의적 차이를 알아보기 위해 일원분산분석(One way-ANOVA)으로 분석하여 유의수준 5%에서 Duncan법으로 사후검정을 실시하였다.

결과 및 고찰

저장온도에 따른 유황양파의 경도, 색도 및 일반성분 변화

유황양파를 수확 직후부터 실온(RT)과 1°C에서 저장하면서 6주, 20주, 36주에 외관과 기계적 경도를 확인하였다. 그 결과, 실온에서 36주 저장한 양파는 부패와 지나친 발아로 인해 식품으로 활용할 수 없었다. 반면, 저장 20주까지는 두 양파 모두 기계적 경도에서 유의적 차이가 관찰되지 않았다(Table 1). 색도의 경우, 명도(L)는 저장 기간이 20주까지 증가하여도 두 양파 모두 뚜렷한 차이가 없었다. 반면, 저장과 함께 양파의 b값은 양의 방향으로 유의적으로(RT, $P < 0.05$; 1°C, $P < 0.01$) 증가하여 황색도를, a값은 음의 방향으로 미세하게 증가하여(RT, $P < 0.05$; 1°C, $P < 0.001$) 녹색도를 나타내며 발아 시작의 징후를 보였다. 그러나 실온과 1°C 두 저장온도에 의한 유의적 차이는 관찰되지 않았다. 이에 따라 저장온도에 따른 양파의 화학적 조성 및 항산화 활성 비교 시점을 최대 20주까지로 결정하였다.

수확 이후 각각 실온과 1°C에서 저장된 유황양파의 일반성분 조성은 Table 2와 같았다. 저장 6주에 수확 직후 91.2%였던 양파의 수분은 실온저장 시 유의적으로 감소하였지만($P < 0.001$), 온도와 습도가 비교적 일정하게 유지된 1°C 저장 양파는 유의적인 변화가 없었다. 작물을 수확한 후 저

Table 1. Changes in the hardness and color properties of the sulfur-fortified onions stored at room temperature (RT) or 1°C for 20 weeks¹⁾

Physical property	Week	RT	1°C	Significance
Hardness (N)	0	99.8±19.6	99.8±19.6	
	6	92.2±8.8	101.2±6.8	NS
	20	82.5±5.8	86.4±2.1	NS
	Significance	NS	NS	
Lightness (L)	0	75.43±3.34	75.43±3.34	
	6	76.36±0.65	78.99±2.10	NS
	20	74.16±2.63	78.60±2.82	NS
	Significance	NS	NS	
Redness (a)	0	-1.57±0.36 ^a	-1.57±0.36 ^a	
	6	-2.68±0.44 ^{ab}	-2.08±0.03 ^b	NS
	20	-3.98±1.08 ^b	-2.90±0.02 ^c	NS
	Significance	*	***	
Yellowness (b)	0	5.64±1.03 ^b	5.64±1.03 ^b	
	6	8.24±1.07 ^{ab}	6.96±0.29 ^b	NS
	20	10.97±2.43 ^a	9.65±0.75 ^a	NS
	Significance	*	**	

¹⁾The value was expressed as the mean±standard deviation. Significantly different at * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, and *** $P < 0.001$, respectively. NS means 'not significant'.

Table 2. Changes in the proximate composition and soluble solid content of the sulfur-fortified onions stored at room temperature (RT) or 1°C for 20 weeks¹⁾

Composition (%)	Week	RT	1°C	Significance
Moisture	0	91.2±0.2 ^b	91.2±0.2	** ***
	6	88.7±0.6 ^c	91.7±0.9	
	20	94.7±0.1 ^a	92.4±0.5	
	Significance	***	NS	
Crude protein	0	1.1±0.1 ^a	1.1±0.2	NS NS
	6	1.0±0.1 ^a	1.1±0.1	
	20	0.8±0.0 ^b	0.9±0.0	
	Significance	*	NS	
Crude ash	0	0.4±0.1 ^a	0.4±0.1	NS NS
	6	0.3±0.0 ^b	0.3±0.1	
	20	0.3±0.0 ^b	0.4±0.1	
	Significance	*	NS	
Crude fat	0	0.2±0.0	0.2±0.0	NS NS
	6	0.2±0.1	0.2±0.1	
	20	0.4±0.6	0.3±0.1	
	Significance	NS	NS	
Carbohydrates ²⁾	0	7.1 (80.7%)	7.2 (80.7%)	
	6	9.7 (86.6%)	6.7 (80.7%)	
	20	3.8 (71.5%)	6.1 (79.1%)	
	Significance			
Soluble solid (°Brix)	0	2.37±0.02 ^a	2.37±0.02 ^a	** ***
	6	2.10±0.10 ^b	1.71±0.10 ^b	
	20	1.02±0.05 ^c	1.78±0.01 ^b	
	Significance	***	***	

¹⁾The value was expressed as the mean±standard deviation of triplicate. Significantly different at * $P<0.05$, ** $P<0.01$, and *** $P<0.001$, respectively. NS means 'not significant'.

²⁾Carbohydrate content was calculated by a following equation; $100 - (\text{moisture} + \text{protein} + \text{ash} + \text{fat})$. Value in parenthesis is the percentage of carbohydrates in dry matter of the onion.

장하면서 관찰되는 수분감소 현상은 작물과 보관 장소 사이의 수증기압 차이로부터 발생하고, 수증기압 차이를 줄이면 수분 손실을 줄일 수 있는 것으로 알려져 있다(Brecht 등, 2008). 실온과 비교할 때 1°C에서 양파의 수분이 보유된 이유는 저장온도를 낮춰 수증기압 차이를 감소시켰기 때문이며(Brecht 등, 2008), 이에 따라 1°C 양파는 저장 20주까지도 유의적 수분 변동이 관찰되지 않았다. 반면, 실온저장 양파는 20주 경과 시 수분이 94.7%로 수확 직후보다도 유의적으로 증가하였다($P<0.001$). 저장온도가 작물의 호흡 속도에 가장 중요한 환경 인자이며(Han 등, 2016) 호흡의 결과로 수분이 생성되는 사실을 고려하면 이 현상은 주변 상대 습도의 변동과 수확 후에도 계속된 호흡 속도 증가에 의한 결과로 해석할 수 있다(Brecht 등, 2008; Jo와 Surh, 2016). 특히 (i) 수확 후 작물 내부에서 진행되는 호흡은 대사 반응을 위한 에너지 공급 과정이며, (ii) 저장온도를 10°C 감소시킬 때마다 작물의 호흡 속도가 2~3배 정도 감소하므로(Brecht 등, 2008), 실온과 1°C에서 저장한 두 양파는 수분 이외의 다른 구성 성분에서도 차이가 관찰될 수 있다. 실제로 양파 건조물(dry matter)의 대부분을 차지하고 호흡의 기질로 사용되는 탄수화물 함량은 저장온도에 따라 다른 특성을 보여주었다. 즉, 건조중량으로 환산했을 때 1°C 양파의

탄수화물은 저장 20주까지도 79.1~80.7%로 일정한 수준을 유지하였다. 반면, 실온저장 양파는 저장 20주에 탄수화물 함량이 건조물 기준으로 71.5%로 나타나 수분 증가에 의한 희석 효과가 아닌 탄수화물이 실질적으로 감소했음을 보여주었다. 따라서 실온저장 중 양파 속 탄수화물은 당으로 분해되고 이후 호흡의 기질로 사용된 것으로 보인다. 일반성분 분석 결과는 실온저장에서 관찰된 이러한 반응들이 저장온도를 낮춘 1°C 저장 양파에서는 상대적으로 덜 진행되었음을 확인해주었다. 이 결과는 가용성 고형분 함량(soluble solid content, SSC) 변화와도 일치하였다. SSC는 두 저장온도 모두에서 저장 기간이 증가함에 따라 유의적으로 감소하였다. 특히 저장 20주에 이르러서 실온저장 양파의 SSC는 수확 직후의 1/2 이하 수준으로 1°C 저장 양파보다 유의적으로 낮았다($P<0.001$). 1°C보다 상대적으로 높은 저장온도인 실온에서는 양파의 호흡 속도가 빨라져 대사 활성을 증가시켰으므로 가용성 고형분 사용을 가속화하였기 때문에 해석할 수 있다(Han 등, 2016; Jolayemi 등, 2018).

저장온도에 따른 유황양파의 thiosulfates 함량 변화

양파의 향미 성분인 thiosulfates는 저장과 함께 유의적으로 감소하였으며($P<0.01$), 이러한 현상은 실온과 1°C 모

Table 3. Changes in the content of thiosulfates in the sulfur-fortified onions stored at room temperature (RT) or 1°C for 20 weeks¹⁾

Week	RT	1°C	Significance
0	2.13±0.22 ^a	2.13±0.22 ^a	NS
6	1.18±0.18 ^b	0.87±0.31 ^b	
20	1.47±0.43 ^b	1.31±0.49 ^b	
Significance	**	**	

¹⁾The value was expressed as the mean±standard deviation of triplicate. **Values within the same column are significantly different at $P<0.01$. NS means 'not significant'.

두에서 동일하게 관찰되어 서로 유의적으로 다르지 않았다 (Table 3). Thiosulfates의 전구체는 알린(S-(1-propenyl)-L-cysteine sulfoxide)으로 세포 파괴 시 알린이 알리나아제에 의해 피루브산과 sulfenic acid(R-SOH)로 분해되고, 이때 형성된 중간 생성물인 sulfenic acid끼리 자가 중합반응(self condensation)하여 thiosulfates(R-S(O)-S-R)를 형성한다(Lindsay, 2008). Thiosulfates는 분해될 경우 다시 sulfenic acid를 형성할 수 있으며, 특히 thiosulfates의 생성과 분해 과정 중 만들어진 sulfenic acid(R-SOH)는 그 구조 속 O-H의 낮은 결합 해리 에너지(bond dissociation enthalpy)로 수소 라디칼(H·) 공여능이 뛰어나 thiosulfates의 우수한 항산화력을 설명하는 핵심 물질로 알려져 있다(Vaidya 등, 2009). 실온과 1°C에서 양파를 저장했을 때 관찰된 thiosulfates 감소 현상은(Table 3), thiosulfates의 생성과 분해 과정을 고려할 때 양파 내부에 sulfenic acid가 증가했을 가능성을 일부 시사해주었다.

저장온도에 따른 유황양파의 항산화 활성 변화

수확 직후 유황양파의 총 플라보노이드 함량은 케르세틴

당량으로 85.3 µg/g이었다. 실온과 1°C에서 양파를 20주 저장하는 동안 총 플라보노이드 함량은 각각 418.6 µg/g과 650.8 µg/g으로 유의적으로(RT, $P<0.01$; 1°C, $P<0.001$) 증가하였다(Table 4). 일부 시료에서 플라보노이드 함량의 상대 표준편차가 커 저장온도에 따른 유의적 차이는 없었으나 상대적으로 낮은 저장온도인 1°C에서 플라보노이드 증가 현상이 6주부터 뚜렷하게($P<0.001$) 관찰되었다. 이는 식물이 온도 변화와 같은 스트레스 상황에서 방어기전으로 페놀성 물질을 생합성 및 축적하는 특성으로 설명할 수 있다(Han 등, 2016; Torres-Contreras 등, 2014). 실제로 식물이 함유한 isoflavonoids, diterpenes glycoalkaloids 등은 대표적 스트레스 대사산물로 알려져 있다(Brecht 등, 2008).

한편, 유황양파는 실온과 1°C 모두에서 저장 20주에 SOD 유사 활성이 수확 직후보다 각각 5.9배와 6.9배 유의적으로($P<0.001$) 증가하였다(Table 4). 이는 활성산소종인 superoxide anion($O_2^{\cdot-}$)에 전자를 공여하여 non-radical 상태로 안정화시킬 수 있는 물질이 저장 중 양파 내부에서 증가하였음을 말해주고 있다. 전자공여 기전으로 항산화 활성을 나타내는 물질들은 일반적으로 결합 해리 에너지보다 이온화 에너지(ionization potential)가 훨씬 낮아 쉽게 전자와 양이온 라디칼로 이온화되는 것으로 알려져 있다(Leopoldini 등, 2004; Leopoldini 등, 2007). 특히 양파 속 대표적 플라보노이드인 캠페롤의 경우, 전자를 공여한 다음 생성된 양이온 라디칼이 공명 효과로 전자를 비편재화시켜 이온화 에너지를 낮출 수 있는 구조적 특성을 가진 점(Leopoldini 등, 2004)과 20주 저장 후 양파의 총 플라보노이드 함량이 증가했던 결과(Table 4)를 고려하면 관찰된 SOD 유사 활성 증가에는 플라보노이드가 중요하게 기여한 것으로 해석할 수 있다.

DPPH 라디칼 소거 활성의 경우에는(Fig. 2) 1°C 저장 양

Table 4. Changes in the antioxidant activities of the sulfur-fortified onions stored at room temperature (RT) or 1°C for 20 weeks¹⁾

Antioxidant activity	Week	RT	1°C	Significance
Total flavonoids (µg quercetin/g)	0	85.3±5.5 ^b	85.3±5.5 ^c	NS
	6	206.3±103.5 ^b	194.1±18.6 ^b	
	20	418.6±14.1 ^a	650.8±107.8 ^a	
	Significance	**	***	
SOD-like activity (fold increase relative to 2 mM quercetin)	0	0.8±0.2 ^b	0.8±0.2 ^b	NS
	6	0.7±0.2 ^b	0.6±0.1 ^b	
	20	4.7±0.8 ^a	5.5±1.0 ^a	
	Significance	***	***	
Metal chelating activity (% inhibition)	0	31.4±9.7 ^b	31.4±9.7 ^b	NS
	6	30.0±6.9 ^b	36.7±3.1 ^b	
	20	64.4±3.1 ^a	58.5±2.6 ^a	
	Significance	**	*	
Total reducing capacity (µg quercetin/g)	0	57.8±1.8	57.8±1.8	NS
	6	51.0±2.4	51.8±14.8	
	20	45.0±10.7	49.1±2.4	
	Significance	NS	NS	

¹⁾The value was expressed as the mean±standard deviation of triplicate. Significantly different at * $P<0.05$, ** $P<0.01$, and *** $P<0.001$ respectively. NS means 'not significant'.

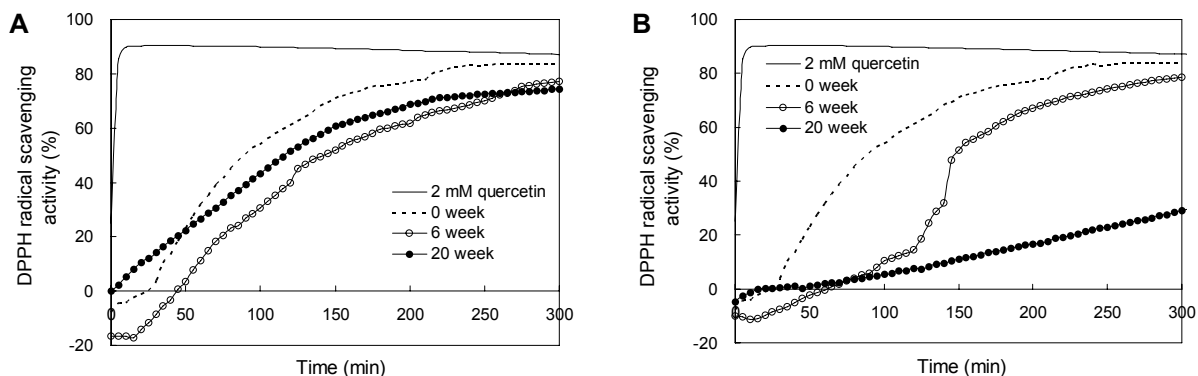


Fig. 2. Changes in the DPPH radical scavenging activity of the sulfur-fortified onions stored at room temperature (A) or 1°C (B). 2 mM quercetin was used for comparison.

파에서만 초기보다 저장 20주에 뚜렷한 감소를 나타내었다. 전자와 수소 라디칼($H\cdot$) 모두가 DPPH 라디칼($DPPH\cdot$)을 non-radical 물질로 바꿀 수 있다(Liang과 Kitts, 2014). SOD 유사 활성 결과는 저장 중 전자공여 물질이 양파 내부에서 증가하였음을 시사했으므로(Table 4) 이 결과는 1°C 저장 중에 양파 속 수소 라디칼 공여 물질이 현저하게 감소하였음을 일부 시사하고 있다. 양파 속 대표적 플라보노이드의 일종인 케르세틴(Pérez-Gregorio 등, 2014)은 카테콜(catechol) 구조를 포함하고 있어 우수한 수소 라디칼 공여 물질로 알려져 있고(Leopoldini 등, 2004), 식물 속 대표적 리덕톤 구조물인 비타민 C 역시 수소 라디칼을 빠르게 공여할 수 있다(Brand-Williams 등, 1995). 1°C 저온저장 중 총 플라보노이드 함량이 증가했음에도 불구하고 SOD 유사 활성과 DPPH 라디칼 소거 활성은 서로 일치하지 않았다(Table 4). 이는 수소 라디칼 공여능을 가진 비플라보노이드성 물질이 감소했기 때문으로 해석된다. 실제로 Jolayemi 등(2018)은 상온(28~30°C)에서 8주까지 저장한 양파는 비타민 C 함량이 거의 변하지 않았으나 냉장(5~7°C) 저장한 양파에서는 비타민 C가 지속적으로 감소하여 저장 8주에 초기 대비 잔존량이 약 30%에 불과했다고 보고하였다. 수소 라디칼 공여능이 탁월한 비타민 C와 thiosulfinates가 양파에 상당량 존재하며, 이 중 thiosulfinates 함량은 저장 20주까지 실온과 1°C 사이에서 서로 유의적 차이가 없었으므로(Table 3), 저장온도에 따른 양파의 비타민 C 함량 변화가 DPPH 라디칼 활성 변화를 일부분 설명할 수 있을 것으로 기대된다.

수확 직후 31.4%였던 금속 소거능은 저장 20주에 이르러 실온에서 64.4%, 1°C에서 58.5%로 유의적으로(RT, $P < 0.01$; 1°C, $P < 0.05$) 증가하였다(Table 4). 이 현상 역시 저장과 함께 양파에서 플라보노이드가 증가했던 현상과 연관될 수 있다. 즉, 양파에 존재하는 플라보노이드 대부분이 3-hydroxyflavone 구조의 flavonol이며(Pérez-Gregorio 등, 2014), 이런 페놀 화합물의 하이드록시(-OH) 작용기는 금속이 존재할 경우 자신의 pK_a 보다 낮은 pH 5~8에서 H^+ 가 떨어져 나가 음전하를 형성하므로 양이온의 전이금속을 이

온결합으로 킬레이팅할 수 있기 때문이다(Perron과 Brumaghim, 2009; Hider 등, 2001). 이러한 기전에 따라 총 플라보노이드, SOD 유사 활성, 금속 소거능은 모두 저장 기간이 증가함에 따라 유사한 변화 패턴을 보였다. 그러나 실온과 1°C 두 저장온도 사이에서는 유의적 차이가 없었다. 이는 (i) 항산화성을 지닌 스트레스 대사산물은 실온보다 1°C 저온 환경에서 상대적으로 더 많이 생성될 수 있고(Han 등, 2016; Torres-Contreras 등, 2014) (ii) 페닐알라닌으로부터 페놀산을 생성하는 phenylalanine ammonia lyase (PAL) 효소는 1°C 저온보다 실온에서 활성이 더 높아지는(Han 등, 2016) 상반된 특성에서 기인한 것으로 보인다. 즉, 양파를 수확한 후 냉장 저장할 경우 저온 스트레스는 양파의 방어기전을 활성화시켜 스트레스 대사산물을 생성할 수 있고, 실온저장 시에는 대사와 PAL 효소 활성을 촉진하여 항산화 활성을 증가시킬 수 있으므로 저장온도에 따른 차이가 관찰되지 않은 것으로 해석하였다.

한편, 페놀성 및 비페놀성 환원물질을 총체적으로 측정할 수 있는 총 환원력의 경우는 저장온도뿐 아니라 저장 기간에 따른 유의적 차이도 관찰되지 않았다(Table 4). 이는 양파 저장 중 관찰된 가용성 고형분(Table 2), thiosulfinates(Table 3), DPPH 라디칼 소거 활성(Fig. 2) 감소 현상과 연관 지을 수 있다. 즉, 양파를 20주 저장하는 동안 총 환원력이 비교적 일정하게 유지된 것은 저장과 함께 증가한 페놀성 플라보노이드(Table 4)가 환원당, 아미노산, 황화합물, 비타민 C 등 비페놀성 환원물질(Hong 등, 2011)의 감소를 상쇄하였기 때문으로 해석할 수 있다.

이 결과들은 유통양파를 4°C에 저장했을 때 관찰되었던 항산화 활성 증가 현상(Jo와 Surh, 2016)이 상대적으로 높은 온도인 실온과 관계적 저온저장 온도인 1°C에서도 양파 내부에서 진행되는 현상임을 확인해주었다.

요 약

본 연구에서는 수확 후 유통양파의 저장온도(실온, 1°C)가 양파의 항산화 활성에 미치는 영향을 탐색하였다. 실온과

1°C에서 저장한 양파는 시간이 지남에 따라 녹색도가 미세하게 증가하여 발아의 징후를 보였으나 기계적 경도와 색도 모두 20주까지 서로 유의적으로 다르지 않았다. 한편 1°C 저장 양파와 비교했을 때 실온에 저장한 양파는 저장 20주에서 수분은 유의적으로 증가하였고, 탄수화물과 가용성 고형분은 뚜렷이 감소하였다. 이는 상대적으로 높은 실온에서 양파의 호흡 속도가 빨라져 대사 활성이 증가했기 때문으로 해석하였다. 실온과 1°C에서 저장한 양파는 저장 기간이 증가할수록 총 플라보노이드 함량, SOD 유사 활성, 금속 소거능 모두 유의적으로 증가하였으며 저장온도에 따른 유의적 차이는 관찰되지 않았다. 이는 1°C 저온에서는 스트레스 대사산물의 생성이 촉진될 수 있고, 상대적으로 높은 실온에서는 페놀성 물질의 생합성을 촉진하는 효소 반응이 활성화될 수 있기 때문으로 해석하였다. 한편, 저장과 함께 총 플라보노이드 함량이 증가했음에도 불구하고 페놀성 및 비페놀성 환원물질의 총량을 반영한 총 환원력은 실온과 1°C 모두에서 저장 기간 내내 일정한 수준을 유지하였다. 수확 후 상품성 유지가 가능했던 5개월 시점까지 실온에서 저장된 유황양파는 시간이 지남에 따라 항산화 활성이 증가하였고, 특히 DPPH 라디칼 소거 활성은 1°C 저장 양파보다 높았다. 이 결과들은 양파저장에 요구되는 비용은 줄이면서 항산화 활성을 개선할 최적의 양파 저장법 설정이 가능할 수 있음을 시사해주었다.

REFERENCES

- AOAC. Official methods of analysis. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA. 1990. Method 984.13.
- Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT—Food Sci Technol.* 1995. 28:25-30.
- Brecht JK, Ritenour MA, Haard NF, Chism GW. Postharvest physiology of edible plant tissues. In: Damodaran S, Parkin KL, Fennema OR, editors. *Fennema's Food Chemistry*. 4th ed. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. 2008. p 975-1049.
- Chew YL, Goh JK, Lim YY. Assessment of *in vitro* antioxidant capacity and polyphenolic composition of selected medicinal herbs from Leguminosae family in Peninsular Malaysia. *Food Chem.* 2009. 116:13-18.
- Choi B, Surh J. Influence of the number of sulfur applications on the improvement of the chemical composition and quality of onions. *Korean J Food Sci Technol.* 2013. 45:478-487.
- Han C, Ji Y, Li M, Li X, Jin P, Zheng Y. Influence of wounding intensity and storage temperature on quality and antioxidant activity of fresh-cut welsh onions. *Sci Hortic.* 2016. 212:203-209.
- Han J, Lawson L, Han G, Han P. A spectrophotometric method for quantitative determination of allicin and total garlic thiosulfates. *Anal Biochem.* 1995. 225:157-160.
- Hider RC, Liu ZD, Khodr HH. Metal chelation of polyphenols. *Methods Enzymol.* 2001. 335:190-203.
- Hong J, Kim HJ, Kim JY. Factors affecting reactivity of various phenolic compounds with the Folin-Ciocalteu reagent. *J Korean Soc Food Sci Nutr.* 2011. 40:205-213.
- Jeollanamdo Agricultural Research & Extension Services. Big data based strategy for increasing onion consumption. 2018 [cited 2020 Jul 21]. Available from: <http://www.jares.go.kr/home/board/B0009.do?act=read&articleId=18106&m=6&searchCondition=&searchKeyword=&pageIndex=3#none>
- Jo H, Surh J. Influence of sulfur fertilization on quality characteristics and antioxidant activities of onions during storage at 4°C. *J Korean Soc Food Sci Nutr.* 2016. 45:1776-1783.
- Jolayemi OS, Nassarawa SS, Lawal OM, Sodipo MA, Oluwalana IB. Monitoring the changes in chemical properties of red and white onions (*Allium cepa*) during storage. *J Stored Prod Postharvest Res.* 2018. 9:78-86.
- Kirby AJ, Schmidt RJ. The antioxidant activity of Chinese herbs for eczema and placebo herbs—I. *J Ethnopharmacol.* 1997. 56:103-108.
- Kwon E, Ryu D, Surh J. Quality characteristics of onions applied with methylsulfonylmethane (MSM) during cultivation. *Korean J Food Sci Technol.* 2013. 45:213-220.
- Leopoldini M, Marino T, Russo N, Toscano M. Antioxidant properties of phenolic compounds: H-atom versus electron transfer mechanism. *J Phys Chem A.* 2004. 108:4916-4922.
- Leopoldini M, Russo N, Toscano M. A comparative study of the antioxidant power of flavonoid catechin and its planar analogue. *J Agric Food Chem.* 2007. 55:7944-7949.
- Liang N, Kitts DD. Antioxidant property of coffee components: assessment of methods that define mechanisms of action. *Molecules.* 2014. 19:19180-19208.
- Lindsay RC. Flavors. In: Damodaran S, Parkin KL, Fennema OR, editors. *Fennema's Food Chemistry*. 4th ed. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. 2008. p 639-687.
- Manach C, Scalbert A, Morand C, Rémésy C, Jiménez L. Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am J Clin Nutr.* 2004. 79:727-747.
- National Institute of Horticultural and Herbal Science. Basic statistics on vegetables. [cited 2020 Jul 15]. Available from: https://www.nihhs.go.kr/farmer/statistics/statistics.do?t_cd=0202
- Park H, Oyzunul G, Suh SW, Park YS, Jang JK, Chung MS, et al. Investigation of functional ingredients from onion according to the extraction methods, heat treatment, and storage period. *Food Eng Prog.* 2009. 13:92-98.
- Pérez-Gregorio MR, Regueiro J, Simal-Gándara J, Rodrigues AS, Almeida DPF. Increasing the added-value of onions as a source of antioxidant flavonoids: a critical review. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2014. 54:1050-1062.
- Perron NR, Brumaghim JL. A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding. *Cell Biochem Biophys.* 2009. 53:75-100.
- Rural Development Administration. 2019 Report on the utilization of onions and the preference to processed onion products. 2019 [cited 2020 Jul 21]. Available from: http://www.rda.go.kr/board/board.do?mode=view&prgId=day_farm-prmnmInfoEntry&dataNo=100000757533
- Rural Development Administration. *Agricultural management guide 1: onion management*. Jeonju, Korea. 2015.
- Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventos RM. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Method Enzymol.* 1999. 299:152-178.
- Statistics Korea. 2019 Annual report on the production of barley, garlic, and onion. 2019 [cited 2020 Jul 15]. Available from: http://kostat.go.kr/portal/korea/kor_nw/1/1/index.board?bmode=read&aSeq=376382
- Torres-contreras AM, Nair V, Cisneros-Zevallos L, Jacobo-Velázquez DA. Plants as biofactories: stress-induced pro-

- duction of chlorogenic acid isomers in potato tubers as affected by wounding intensity and storage time. *Ind Crops Prod.* 2014. 62:61-66.
- Vaidya V, Ingold KU, Pratt DA. Garlic: source of the ultimate antioxidants-sulfenic acids. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2009. 48:157-160.
- Wikipedia. Onion. [cited 2020 Jul 21]. Available from: <https://en.wikipedia.org/wiki/Onion>
- Yun JM, Surh J. Anti-inflammatory activity of onion juice prepared from sulfur-fertilized onions in high glucose induced human monocytes. *Korean J Food Sci Technol.* 2014. 46:773-777.
- Zhishen J, Mengcheng T, Jianming W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chem.* 1999. 64:555-559.