국내산 양파의 저장 중 휘발성 향기성분 비교

이희영¹ · 정은정 · 전선영 · 차용준*

창원대학교 식품영양학과, ¹국립산림과학원 환경소재공학과

Received September 26, 2008 / Accepted December 16, 2008

Comparison of Volatile Flavor Compounds of Domestic Onions (*Allium cepa*) during Storage.

Hee-Young Lee¹, Eun-Jeong Jeong, Seon-Young Jeon and Yong-Jun Cha*. Department of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea, ¹Division of Environmental Wooden Material Engineering, Korea Forest Research Institute, Seoul, 130-712, Korea - Volatile flavor compounds of onions were analyzed and compared during storage at 0.5°C, which harvested in 6 regions, such as Muan, Buan, Andong and 3 regions of Changnyeong (Yueo, Jangma and Seongsan). A total of 45 compounds were detected in samples by solid phase microextraction (SPME)/GC/MSD, consisting mainly of sulfur-containing compounds (21), aldehydes (13), ketones (2) and miscellaneous compounds (9). The sulfur-containing compounds were major compounds with ranges of 66.9~86.9% of total volatiles in 0 day of storage as regardless of harvested regions. Three regions (Yueo, Seongsan and Muan) had high amounts of over 4,043 ng/g in 0 day of storage, whereas 2 regions (Muan and Yueo) only had amounts of over 2,400 ng/g after 60 days of storage. Five sulfur-containing compounds known as having antioxidant activity (2,4-, 2,5-dimethylthiophene, 2-vinyl-1,3-dithiane, 5-methoxy thiazole and 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane and isomer) were the high levels in 3 regions (Yueo, Seongsan and Muan) during 60 day of storage. These 3 regions had also the highest amounts in 5 sulfur-containing compounds known as having anticarcinogenic activity ((Z)-, (E)-methyl propenyl disulfide, (Z)-, (E)-propenyl propyl disulfide, and di-2-propenyl disulfide) and kept same trend after 60 days of storage.

Key words : Onion (*Allium cepa*), volatile compound, flavor, domestic onions

서 론

백합목(Liliales) 부추과(Alliaceae) 부추속(*Allium*)에 속하는 양파(*Allium cepa*)는 오랜 재배역사 뿐만 아니라 마늘, 부추 등과 함께 우리식단에 없어서는 안 될 주요한 조미채소의 하나이다. 최근에는 이러한 *Allium*종의 향기성분이 항산화, 항암, 항혈전 및 항생작용 등의 약리적인 효능을 가지며, 그 중 allyl기를 가진 함황 화합물인 경우 암 예방에 매우 효과적인 것으로 보고되고 있다[8,19,22]. 이들 생리적 유용성을 나타내는 함황 화합물의 생성경로는 무항무취의 비휘발성 cysteine 유도체 (+)-S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxides (ACSO)의 조직 파괴에 의해 액포 내 존재하는 alliinase (S-alk(en)ly-L-cysteine sulfoxide lyase; E.C. 4.4.1.4)가 작용하여 가수분해되면서 피루브산, 암모니아 및 휘발성 함황 화합물이 생성된다고 알려져 있다[11,21].

또한 양파는 (+)-S-(1-propenyl)-L-cysteine sulfoxide (isoalliin; 1-PrenCSO)와 (+)-S-methyl-L-cysteine sulfoxide (methiin; MCSO), (+)-S-propenyl-L-cysteine sulfoxide (propiin; PCSO)와 같은 전구물질들이 효소적 가수분해에 의해 불안정한 alk(en)yl sulfenic acids가 생성되고, 비효소적으로 불안

정한 thiosulfinate로 전환된 후 *Allium*속의 특징적인 풍미를 형성하는 휘발성 함황 화합물을 형성하게 되며, MCSO는 양배추와 신선한 양파냄새를, PCSO는 신선한 양파냄새와 황냄새에 기여한다고 알려져 있다[2,16].

그러나 양파의 품질은 재배지역, 수확시기, 토양의 비옥도 및 품종 등과 같은 지리적 및 환경적인 요인에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다[1]. 더구나 양파 작형이 추파에 의존하고 있어 5~6월에 생산된 양파를 다음해 3월까지 공급해야 하기 때문에 수분 함량이 많아 저장성이 매우 약하고, 수확 후 일정한 휴면기간이 경과하면 맹아하기 시작해서 식용가치를 상실하기 때문에 장기저장을 위해서 0.5°C 저온저장을 활용하고 있다[7,9]. 또한 저장되는 동안 향전구물질의 생합성이나 분해 작용, alliinase의 활성변화[18,20]로 함황 화합물의 변화를 초래할 수 있고, 품종에 따라 저장되는 동안 함황화합물이 증가하거나 감소한다고 보고되고 있으나[15], 국내산 양파에 대한 지리적 요인의 차이나 저장중의 식품학적 품질 연구는 거의 이루어지지 않았다.

따라서 산지별에 따른 양파의 휘발성성분의 분석비교는 소비자의 기호 및 기능적으로 우수한 양파를 공급하는데 있어 유용한 정보를 제공할 수 있을 것이라 생각되어, 본 연구에서는 우리나라 양파생산량이 많은 지역을 중심으로 수확된 햇양파를 선정하여 저장중의 휘발성 향기성분을 분석 비교하였다.

*Corresponding author

Tel : +82-55-213-3513, Fax : +82-55-281-7480

E-mail : yjcha@changwon.ac.kr

재료 및 방법

실험 재료

본 실험에서 사용된 양파는 2004년 기준 10,000톤 이상을 생산하는 4개도[10]의 주요 양파 생산지인 전남 무안군, 전북 무안군, 경북 안동시, 경남 창녕군 유어면, 장마면 및 성산면에서 2006년도에 수확된 햇양파 각 1종씩 모두 6종을 경남 창녕군 소재 대립농산에서 6월말에 구입하였다. 양파는 창녕군 양파연구소 저온저장실(0.5°C)에 저장하면서 실험에 사용하였고, 객관적인 자료를 제시하고자 동일 품종(일본산 터보; sunpower)을 선정하였으며, 경북 안동은 동일품종이 없기에 이스 610 품종으로 하였다.

Solid phase microextraction (SPME)법에 의한 휘발성 향기성분 분석

양파의 휘발성 향기성분의 흡착은 SPME장치(Supelco™ Solid Phase Microextraction Fiber Holder, Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA)에 Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (PDMS/DVB) fiber (0.65 µm coating thickness)를 사용하였다. 분석 직전에 SPME fiber는 260°C에서 30 min 동안 GC injection port에서 활성화한 다음 사용하였다. 양파는 껍질을 제거하고 세척한 후 alliinase를 활성화시키기 위해 Hand Blender (MR 5550 CA, Braun Co., Germany)로 균질화시킨 후 시료 30 g에 butyl benzene (2.13 µg, Aldrich Co., USA)을 내부표준물질로 각각 첨가하여 100 ml headspace glass vial (Supelco, Inc., USA)에 넣은 후 capping하였고, 추출온도 40°C, 흡착시간 60 min으로 하여 시료에 대해 3회 반복실험을 수행하였다.

Gas chromatography/Mass selective detector (GC/MSD) 분석

GC/MSD 분석은 HP6890 GC/5973 mass selective detector (MSD) (Hewlett-packard Co., USA)를 사용하였고, column은 SupelcoWax-10™ capillary column (60 m length × 0.25 mm I.D × 0.25 µm film thickness, Supelco Co., USA)을 사용하였다. 향기성분 흡착 후 SPME fiber를 직접 주입하여 injection port에서 220°C, 5분간 탈착시켰으며, splitless mode로 분석하였다. GC/MSD 분석조건은 Cha 등[5]의 방법에 따랐다.

통계적 분석

실험 결과는 통계프로그램인 SPSS (Statistical Package Inc., USA)를 이용하여 분산분석(ANOVA)을 실시하여 평균값의 유의성(p<0.05)은 Duncan's multiple range test로 검정하였다.

결과 및 고찰

저장 중 산지별에 따른 양파의 휘발성 향기성분 비교 분석 지역별에 따른 햇양파의 저장 중 휘발성 향기성분의 변화를 SPME (Solid phase microextraction)/GC/MSD로 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 저장기간 동안 총 45종의 화합물이 검출 동정되었다. 이는 함황화합물이 21종으로 가장 많았으며, 다음으로 알데히드류 13종, 케톤 2종 및 기타화합물 9종이었다.

동정된 휘발성화합물 가운데서 함황화합물(21종)이 저장 직후 전체화합물에 차지하는 비율은 66.9~86.9%의 범위로 가장 많은 함량을 차지하였다. 창녕 유어산이 가장 높은 비율(86.9%)을 차지하였고, 무안이 가장 낮은 비율(66.9%)이었다. 그러나 함량 면에서 보면, 저장 직후에는 창녕 유어산(7,582.4 ng/g)이 가장 많았고, 다음으로 성산(창녕, 5,933.3 ng/g), 무안(전남, 4,043.5 ng/g), 장마(창녕, 2,374.7 ng/g), 부안(전북, 2,233.3 ng/g) 및 안동(경북, 1,516.7 ng/g) 순이었다(p<0.05). 그러나 저장 60일 이후 함황화합물의 함량은 지역에 관계없이 많은 양이 감소하였는데, 잔존함량은 무안이 2,445.0 ng/g으로 가장 많았고, 다음으로 유어(2,401.7 ng/g), 성산(1,536.4 ng/g), 안동(1,306.5 ng/g), 장마(1,188.2 ng/g) 및 부안(1,183.5 ng/g) 순이었다(p<0.05). 그러나 저장 60일 이후에도 함황화합물이 전체 휘발성 화합물 함량의 74.1~79.5%를 차지하고 있어 저장기간에 관계없이 함황화합물이 양파의 주된 화합물임을 알 수 있었다. 이러한 휘발성 화합물의 함량정도는 각 지역에서 유래되는 환경적 요인과 품종이 가지는 유전적 요인 등 복합적인 요인으로 인해 SO₄²⁻흡수 능력이나 향 전구체의 합성 효율에 의한 차이로 보이며[15], 저장에 의해 향전구물질의 생합성이나 분해 작용, alliinase의 활성정도의 차이에 영향을 받았을 것으로 보였다[20]. 또한 Uddin과 MacTavish [20]는 양파 저장 중 공기조성을 달리하였을 때 냄새의 조성(flavor) 및 강도(pungency)를 변화시킬 수 있다고 하였는데, 저장온도 이외에도 공기조성을 조절함으로써 소비자의 기호에 영향을 줄 수 있는 향기성분을 제어할 수 있을 것으로 보였다.

함황화합물 중에서는 2,4-dimethylthiophene (green/wood-like) [13], dimethyl trisulfide (cooked/rotten cabbage-like) [4] 및 (E)-propenyl propyl disulfide (freshly cut leek/ green onion-like) [13] 등의 3개의 화합물이 가장 많은 함량을 차지하였다. 그리고 지역별에 따른 차이가 있었지만 저장 60일 이후에는 감소폭이 컸으나 다른 화합물에 비해서는 여전히 높았다. 반면, 저장 60일 이후에 (E)-propenyl propyl disulfide와 dipropyl disulfide는 안동산 양파에서 오히려 각각 4배 및 12배 이상 증가하였다. Park 등[14]은 (E)-propenyl propyl disulfide의 함량이 생양파보다 부패된 양파가 3배가량 높았고, dipropyl disulfide는 부패된 양파에서만 많은 양이

Table 1. Changes of volatile flavor compounds of domestic onions during storage (0.5°C)

Compounds	RI ²⁾	Concentration(ng/g) ¹⁾											
		Changnyeong						Andong	Muan		Buan		
		Yueo		Jangma		Seongsan							
		0 ³⁾	60	0	60	0	60						0
Sulfur-containing compounds (21)		7,582.4	2,401.7	2,374.7	1,188.2	5,933.3	1,536.4	1,516.7	1,306.5	4,043.5	2,445.0	2,233.3	1,183.5
1-Propanethiol	873	5.5 ^{4a5)}	1.3 ^b	0.5 ^c	1.0 ^b	2.8 ^b	1.3 ^b	0.5 ^c	1.0 ^b	0.6 ^c	2.5 ^a	0.5 ^c	1.0 ^b
Methylthiirane	949	58.3 ^b	37.8 ^a	14.0 ^c	10.5 ^{cd}	115.8 ^a	6.6 ^d	6.6 ^c	13.7 ^c	47.9 ^b	26.7 ^b	14.5 ^c	9.5 ^{cd}
Dimethyl disulfide	1098	14.8 ^a	0.4 ^c	5.9 ^{bc}	0.2 ^c	9.5 ^b	0.4 ^c	5.5 ^c	0.2 ^c	17.8 ^a	0.9 ^b	8.2 ^{bc}	1.6 ^a
2,5-Dimethylthiophene	1202	79.4 ^{ab}	32.2 ^a	29.7 ^c	13.7 ^b	84.2 ^a	19.1 ^b	38.1 ^c	17.9 ^b	67.7 ^b	26.0 ^a	25.1 ^c	12.9 ^b
Methyl propyl disulfide	1243	101.2 ^a	16.4 ^b	16.5 ^{cd}	12.1 ^{bc}	43.2 ^b	13.7 ^{bc}	6.4 ^d	9.1 ^c	24.2 ^c	30.1 ^a	14.9 ^{cd}	16.9 ^b
2,4-Dimethylthiophene	1266	2,124.6 ^a	1,084.9 ^a	448.0 ^d	403.7 ^c	1,845.4 ^b	563.5 ^{bc}	503.0 ^d	557.4 ^{bc}	816.2 ^c	750.8 ^b	342.5 ^d	361.4 ^c
(Z)-Methyl propenyl disulfide	1279	269.3 ^{ab}	62.2 ^b	164.8 ^{bc}	73.0 ^{ab}	363.5 ^a	51.6 ^b	93.5 ^c	28.4 ^c	389.8 ^a	90.8 ^a	365.3 ^a	61.2 ^b
(E)-Methyl propenyl disulfide	1302	414.9 ^a	112.7 ^b	240.7 ^b	99.0 ^b	481.5 ^a	91.3 ^b	151.0 ^b	50.0 ^c	533.6 ^a	150.2 ^a	407.7 ^a	85.1 ^b
Dipropyl disulfide	1392	517.2 ^a	65.9 ^b	389.2 ^b	25.7 ^b	204.6 ^c	74.7 ^b	5.8 ^d	73.9 ^b	35.5 ^d	261.0 ^a	30.5 ^d	76.8 ^b
Dimethyl trisulfide	1398	1,086.6 ^a	69.2 ^c	449.6 ^{bc}	139.2 ^a	578.5 ^b	58.3 ^c	305.5 ^c	25.2 ^d	1,065.4 ^a	128.6 ^a	612.7 ^b	102.1 ^b
(Z)-Propenyl propyl disulfide	1429	542.5 ^a	167.7 ^a	54.9 ^d	90.2 ^b	355.6 ^b	112.9 ^b	38.3 ^d	90.2 ^b	119.0 ^c	187.4 ^a	69.6 ^d	92.8 ^b
(E)-Propenyl propyl disulfide	1453	1,775.6 ^a	490.7 ^a	205.8 ^{cd}	205.4 ^b	1,139.4 ^b	327.6 ^b	69.1 ^d	305.2 ^b	292.5 ^c	512.2 ^a	126.0 ^d	269.1 ^b
Di-2-propenyl disulfide	1503	29.8 ^a	23.3 ^a	7.6 ^c	7.9 ^d	29.8 ^a	12.3 ^{bc}	8.6 ^c	11.6 ^c	21.6 ^b	14.9 ^b	4.7 ^c	5.4 ^d
Dithio(1-propenyl)propionate*	1577	46.2 ^b	11.1 ^a	13.9 ^d	5.5 ^b	54.8 ^a	6.0 ^b	13.0 ^d	4.3 ^b	29.8 ^c	11.3 ^a	16.0 ^d	4.5 ^b
2-Vinyl-1,3-dithiane*	1792	11.0 ^b	8.0 ^a	17.4 ^a	2.5 ^c	8.5 ^b	4.0 ^{bc}	7.7 ^b	5.1 ^b	16.9 ^a	4.8 ^b	7.5 ^b	2.7 ^c
3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	1802	200.4 ^b	88.8 ^a	132.1 ^c	41.7 ^b	235.1 ^{ab}	74.2 ^a	108.6 ^{cd}	44.7 ^b	248.9 ^a	94.8 ^a	75.1 ^d	31.7 ^b
1,2,5-Trithiepane*	1806	15.8 ^{ab}	3.2 ^b	7.3 ^d	3.1 ^b	19.9 ^a	3.1 ^b	12.3 ^{bc}	1.9 ^c	20.4 ^a	5.0 ^a	7.8 ^{cd}	2.3 ^{bc}
3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane(isomer)	1818	216.1 ^b	111.3 ^a	147.7 ^c	45.0 ^b	260.1 ^a	92.9 ^a	116.2 ^{cd}	52.9 ^b	243.0 ^{ab}	119.4 ^a	78.9 ^d	37.1 ^b
4-Methyl-3H-1,2-dithiol-3-one*	1988	7.6 ^b	3.8 ^b	5.4 ^{bc}	1.9 ^c	11.7 ^a	6.2 ^a	5.3 ^{bc}	2.8 ^{bc}	7.8 ^b	6.9 ^a	3.8 ^c	2.2 ^c
5-Methoxy thiazole*	2110	28.3 ^b	- ⁶⁾	7.8 ^d	-	42.4 ^a	-	6.7 ^d	-	16.8 ^c	-	7.1 ^d	-
4-Methyl-3H-1,2-Dithiole-3-thione*	2489	37.3 ^b	10.8 ^b	15.9 ^d	6.9 ^b	47.0 ^a	16.7 ^a	15.0 ^d	11.0 ^b	28.1 ^c	20.7 ^a	14.9 ^d	7.2 ^b
Aldehydes (13)		1,014.7	593.4	553.0	380.8	1,660.7	505.7	663.4	387.8	1,895.5	597.7	592.7	312.5
Propanal	813	6.5 ^b	3.5 ^a	4.3 ^c	2.4 ^{bc}	8.9 ^a	2.9 ^b	3.4 ^c	2.2 ^c	9.1 ^a	3.8 ^a	2.7 ^c	1.2 ^d
Hexanal	1091	-	-	6.8 ^b	-	8.9 ^b	-	9.0 ^b	-	16.9 ^a	-	8.6 ^b	-
2-Methyl-2-pentenal	1169	829.1 ^b	529.4 ^a	426.8 ^c	277.2 ^c	1,430.0 ^a	469.1 ^a	507.0 ^c	362.1 ^b	1,590.1 ^a	496.4 ^a	423.5 ^c	218.6 ^c
2-Heptanal	1335	5.2 ^{cd}	-	3.3 ^d	-	9.4 ^{bc}	-	10.2 ^b	-	18.2 ^a	-	4.9 ^{cd}	-
Nonanal	1402	133.7 ^{ab}	45.8 ^b	66.5 ^c	98.7 ^a	116.8 ^{ab}	11.8 ^c	56.5 ^c	19.7 ^c	145.6 ^a	90.1 ^a	104.8 ^b	90.6 ^a
2-Octenal	1442	29.0 ^{bc}	-	21.3 ^c	-	59.2 ^a	-	35.3 ^b	-	59.8 ^a	-	22.5 ^c	-
Decanal	1508	5.8 ^c	5.8 ^b	5.3 ^c	2.5 ^{cd}	16.7 ^{ab}	6.4 ^{ab}	11.1 ^{bc}	3.8 ^c	22.2 ^a	7.4 ^a	5.4 ^c	2.1 ^d
Benzaldehyde	1543	-	-	-	-	-	-	4.3	-	-	-	-	-
2-Decenal	1642	-	-	3.2 ^b	-	-	-	4.2 ^{ab}	-	5.1 ^a	-	3.9 ^{ab}	-
2,4-Nonadienal	1713	-	-	5.4 ^{bc}	-	-	-	6.9 ^b	-	12.0 ^a	-	3.3 ^c	-
Dodecaval	1722	-	8.9 ^a	-	-	-	8.0 ^a	-	-	-	-	-	-
Tridecanal	1817	-	-	-	-	-	7.5	-	-	-	-	-	-
Decadienal	1819	5.4 ^c	-	10.1 ^b	-	10.8 ^b	-	15.5 ^a	-	16.5 ^a	-	13.0 ^{ab}	-
Ketones (2)		38.5	9.6	2.4	4.6	42.3	14.1	6.7	5.3	11.7	13.8	3.0	4.1
2-Undecanone	1608	-	2.2 ^b	-	-	-	3.3 ^a	-	-	-	-	-	-
1-Phenyl-1-butanone	1819	38.5 ^a	7.4 ^c	2.4 ^c	4.6 ^d	42.3 ^a	10.8 ^b	6.7 ^c	5.3 ^{cd}	11.7 ^b	13.8 ^a	3.0 ^c	4.1 ^d
Miscellaneous compounds (9)		86.1	28.8	28.9	8.8	88.5	15.9	51.6	7.8	93.4	18.7	42.3	6.9
Tridecane	1296	23.3 ^a	-	-	-	12.9 ^{bc}	-	10.3 ^c	-	16.4 ^b	-	10.9 ^c	-
Pentadecane	1497	4.3 ^b	-	2.4 ^b	-	8.1 ^a	-	4.5 ^b	-	10.7 ^a	-	4.1 ^b	-
Longifolene	1586	13.7 ^a	3.7 ^a	6.2 ^c	2.0 ^{bc}	17.0 ^a	2.7 ^{ab}	7.3 ^{bc}	2.0 ^{bc}	12.8 ^{ab}	3.8 ^a	4.9 ^c	1.4 ^c
Hexadecane	1599	5.4 ^b	2.4	-	-	8.1 ^a	-	2.4 ^c	-	7.8 ^a	-	-	-
Bornyl acetate	1601	-	5.3 ^a	-	-	-	1.5 ^b	-	-	-	-	-	-
Naphthalene	1769	-	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Methoxy-4-(1-propenyl)-benzene	1848	-	4.1 ^a	-	-	-	3.0 ^b	-	-	-	3.5 ^{ab}	-	-
(E)-6,10-Dimethyl-5,9-undecandien-2-one	1855	4.7 ^b	-	3.4 ^b	-	4.9 ^b	-	4.9 ^b	-	10.8 ^a	-	5.0 ^b	-
2-Methyl-5-(methylthio)-furan*	2005	34.7 ^a	10.0 ^{ab}	16.9 ^b	6.8 ^c	37.5 ^a	8.7 ^b	22.2 ^b	5.8 ^c	34.9 ^a	11.4 ^a	17.4 ^b	5.5 ^c

¹⁾Concentration of each compound was calculated as a relative content to butyl benzene (2.13 µg) put in sample.²⁾Retention Index on Supelco Wax-10TM capillary column (60 m length × 0.25 mm I.D × 0.25 µm film thickness, Supelco Co., USA).³⁾Storage period (day)⁴⁾Mean values (n=3).⁵⁾Mean values having the same superscripts in same days of each row days are not significantly different (p<0.05) by Duncan's test.⁶⁾Not detected.

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

검출되었다고 하여, 저장 양파의 품질특성에 크게 관여할 것으로 사료되었다.

한편 양파의 불쾌치 성분으로 알려진 dimethyl disulfide (sulfury/ rotten onion-like) [4]와 dimethyl trisulfide (cooked/ rotten cabbage-like) [4]의 함량 역시 저장 0일에 비하여 저장 60일 이후에는 모든 지역에서 감소하였다. Randle 등[17]은 토양 내 SO_4^{2-} 비옥도가 높아질수록 1-propenyl기가 지배적으로 높다고 하였는데, 1-propenyl기를 포함한 화합물의 함량이 높았던 창녕군 유어, 성산 및 전남 무안지역의 토양에 황이 풍부할 것이라 추정되었다. 또한 냄새의 강도와 구성에는 재배시의 온도나 물 공급 등이 영향을 주는데, 물 공급을 감소시킬수록 양파 구의 크기가 작아지고, 작아진 세포 내 휘발화합물의 전구물질의 농도로 인해 냄새강도가 증가한다고 하였다[15]. 그러나 본 실험에서 구의 크기가 작았던 무안 및 장마에서 다른 지역에 비해 낮은 냄새강도를 나타내어 상이한 결과를 얻었다(자료 미제시).

알데히드화합물에서는 2-methyl-2-pentenal이 지역에 관계없이 햇양파(저장 0일)에서 가장 많은 함량이었고, 다음으로 nonanal의 순이었다. 저장 60일 이후에도 이들 2개 화합물 이외에 propanal, decanal 등이 모두 검출되었으며, 나머지 알데히드류는 검출되지 않았다. Bolenes 등[3]은 lachrymatory factor (취루요소)로 부터 생성된 생양파의 주요 향기 성분인 propanal 2분자가 aldol축합과 dehydration에 의해 2-methyl-2-pentenal이 형성되어진다고 하였는데, 저장 0일 양파에서 지역별로 propanal 함량은 다른 화합물에 비해 적은 함량이었지만 무안(9.1 ng/g), 성산(8.9 ng/g) 및 유어(6.5 ng/g)가 높았고, 2-methyl-2-pentenal 함량은 무안(1,590.1 ng/g), 성산(1,430.0 ng/g) 및 유어(829.1 ng/g)이 가장 높은 함량을 보였고, 저장 60일 이후에도 전반적으로 감소하였지만, 유사한 패턴을 보여 이들 지역의 양파에 신선한 양파 냄새 성분에 기여할 것으로 추정되었다.

기타화합물(9종)에서는 저장 0일차에 알칸류(3종)가 미량 존재하였으나 60일 이후에는 대부분이 검출되지 않았고, longifolene과 같은 테르펜은 저장 60일 이후에도 계속해서 검출되었다. 열유도물질로 알려진 2-methyl-5-(methylthio)-furan은 기타화합물에서 함량이 가장 많았다.

항산화 효과가 있는 것으로 알려진 thiophene 유도체(2,4-dimethylthiophene, 2,5-dimethylthiophene)와 thiolane 관련 화합물(2-vinyl-1,3-dithiane, 5-methoxy thiazole, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane 및 isomer) [6] 등 6종의 함량을 Fig. 1에 나타내었다. 저장 0일에는 유어산 양파(2,659.8 ng/g)가 가장 많았으며, 다음으로 성산(2,475.7 ng/g), 무안(1,409.5 ng/g) 순으로 많았으며, 저장 60일 이후에는 유어 및 성산지역에서 함량이 감소폭이 매우 컸다. 저장 60일 이후에는 유어(1,325.2 ng/g), 무안(995.8 ng/g), 성산(753.7 ng/g), 안동(678.0 ng/g), 장마(506.6 ng/g) 및 무안(445.8 ng/g) 순이었

Fig. 1. Contents of sulfur containing volatiles having antioxidant activity of domestic onions during storage (0.5°C). Six volatiles: 2,4-dimethylthiophene, 2,5-dimethylthiophene, 2-vinyl-1,3-dithiane, 5-methoxy thiazole, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane (RI=1803) and isomer(RI=1818). □: 0 days, ■: 60 days

Fig. 2. Contents of sulfur containing volatiles having anticarcinogenic activity of domestic onions during storage (0.5°C). Five volatiles: (Z)-, (E)-methyl propenyl disulfide, (Z)-, (E)-propenyl propyl disulfide, di-2-propenyl disulfide. □: 0 days, ■: 60 days

고, 2,4-dimethylthiophene의 함량이 대부분을 차지하였다 (Table 1).

항암성과 같은 생리적 기능성을 가지는 총 5개의 화합물 ((Z)-, (E)-methyl propenyl disulfide, (Z)-, (E)-propenyl propyl disulfide, di-2-propenyl disulfide) [12]을 Fig. 2에 나타내었다. 항산화성을 가지는 황화화합물과 동일한 경향을 보였는데, 저장 0일에는 유어(3,032.1 ng/g), 성산(2,369.8 ng/g) 및 무안(1,356.5 ng/g)이 가장 높은 함량이었다. 그러나 저장 60일 이후에는 유어 및 성산지역에서 매우 급격하게 감소한 반면에 나머지 지역에서는 감소폭이 상대적으로 적었다. 저장 60일 이후에는 무안이 955.5 ng/g으로 가장 높았으며, 유어(856.6 ng/g), 성산(595.7 ng/g), 무안(513.6 ng/g) 순이었고, 장마(475.5 ng/g)가 가장 낮았다. 이들 화합물 중에서는 (E)-propenyl propyl disulfide의 함량이 가장 지배적

이었고, 지역에 따라 (Z)- 또는 (E)-methyl propenyl disulfide 화합물과 (Z)-propenyl propyl disulfide의 함량이 대부분을 차지하였다(Table 1).

이상의 결과를 보면 기능성을 가진 함황화합물은 저장 중 전반적으로 감소하였고, 지역에 따라서는 급격한 감소를 보인 경우도 있었다. 따라서 기능성 함황화합물을 유지 및 증가시키는 품종개발, 토질 개선 및 저장 조건(온도, 습도 및 공기조성)에 대한 지속적인 연구가 필요하다고 생각되었다.

요 약

국내 주요 양파 생산지인 전남 무안, 전북 부안, 경북 안동 및 경남 창녕의 3개 지역(유어, 장마, 성산)에서 수거된 양파 6종을 0.5°C에 저장하면서 휘발성 향기성분을 분석 비교하였다. 동정된 총 45종의 화합물에서 함황화합물류(21종)가 가장 많았고, 양적으로도 66.9~86.9%를 차지하였다(저장 0 일경). 함량면에서는 유어(7,582.4 ng/g)가 가장 많았고, 다음으로 성산(5,933.3 ng/g), 무안(4,043.5 ng/g), 장마(2,374.7 ng/g), 부안(2,233.3 ng/g) 및 안동(1,516.7 ng/g) 순이었다. 저장 60일경에는 지역에 관계없이 상당량 감소하였으며, 무안(2,445.0 ng/g), 유어(2,401.7 ng/g), 성산(1,536.4 ng/g), 안동(1,306.5 ng/g), 장마(1,188.2 ng/g) 및 부안(1,183.5 ng/g) 순이었다. 향산화효과가 있는 6종의 함황화합물류(2,4-,2,5-dimethylthiophene, 2-vinyl-1,3-dithiane, 5-methoxy thiazole, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane 및 isomer)는 저장 0일경에는 유어, 성산, 무안순으로 많았으나, 저장 60일경에는 유어, 무안, 성산, 안동, 장마, 부안의 순이었다. 항암효과가 있는 함황화합물류 5종((Z)-, (E)-methyl propenyl disulfide, (Z)-, (E)-propenyl propyl disulfide, di-2-propenyl disulfide)은 저장 0일에는 유어, 성산 및 무안이 가장 높았으나, 저장 60일 경에는 무안, 유어, 성산, 부안 및 장마 순이었다.

References

- Ariyama, K., T. Nishida, T. NoDa, M. Kadokura and A. Yasui. 2006. Effects of fertilization, crop year, variety, and provenance factors on mineral concentrations in onions. *J. Agric. Food Chem.* **54**, 3341-3350.
- Block, E. 1992. The organosulfur chemistry of the genus *Allium*-implications for the organic chemistry of sulfur. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 1135-1178.
- Bolones, M. P. J. De Valois, H. J. Wobben and A. Van der Cen. 1971. Volatile flavor compounds from onion. *J. Agric. Food Chem.* **19**, 984-991.
- Cha, Y. J., H. Kim and K. R. Cadwallader. 1998. Aroma-active compounds in kimchi during fermentation. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 1944-1953.
- Cha, Y. J., H. Kim, S. Y. Park, S. J. Kim and Y. J. Yoo. 2000. Identification of irradiation-induced volatile flavor compounds in beef. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **29**, 1050-1056.
- Eiserich, J. P. and T. Shibamoto. 1994. Sulfur-containing heterocyclic compounds with antioxidative activity formed in maillard reaction model systems, pp. 247-257, In Mussinan C. J. and M. E. Keelan (eds.), *Sulfur compounds in foods*, ACS symposium series 564, American Chemical Society, Washington, DC.
- Kim, H. D., C. J. Lee, E. H. Cheong and J. K. Suh. 2003. Effect of top-dressing period on yield and storage quality of onion (*Allium cepa* L.). *Korean J. Food Preser.* **10**, 267-271.
- Koch, H. P. and L. D. Lawson. 1996. Garlic: The Science and Therapeutic Application of *Allium sativum* L. and Related Species. Williams & Wilkins, Baltimore. pp. 1-227.
- Kwon, J. H., G. D. Lee and M. W. Byun. 1999. Quality changes based on storage temperature and humidity of onion. *Korean J. Food Preser.* **6**, 143-147.
- Ministry of Agriculture & Forestry. 2004. Agricultural & forestry statistical yearbook 2004. Ministry of Agriculture & Forestry. pp. 1-320.
- Moisio, T., C. G. Space and A. I. Virtanen. 1962. Mass spectral studies of the chemical nature of the lachrymatory factor formed enzymically from S-(1-propenyl)-cysteine sulfide isolated onion (*Allium cepa*). *Suomen. Kemistilehti B* **35**, 29.
- Mussinan, C. Y. and M. E. Keelan. 1994. Sulfur compounds in foods; an overview, pp. 1-6, In Mussinan C. J. and M. E. Keelan (eds.), *Sulfur compounds in foods*, ACS symposium series 564, American Chemical Society, Washington, DC.
- Nielsen, G. S. and L. Poll. 2004. Determination of odor active aroma compounds in freshly Cut leek (*Allium ampeloprasum* Var. Bulga) and in long-term stored frozen unblanched and blanched leek slices by gas chromatography olfactometry analysis. *J. Agric. Food Chem.* **52**, 1642-1646.
- Park, E. R., C. N. Ko, S. H. Kim and K. S. Kim. 2001. Analysis of volatile organic compounds from fresh and decayed onions. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **30**, 1011-1020.
- Randle, W. M. 1997. Onion flavor chemistry and factors influencing flavor intensity, In Risch S. J. and C. T. Ho (eds.), pp. 41-52, *Flavor chemistry and antioxidant properties*, ACS symposium series 660, American Chemical Society, Washington, DC.
- Randle, W. M. 2000. Increasing nitrogen concentration in hydroponic solutions affects onion flavor and bulb quality. *J. Am. Soc. Hort. Sci.* **125**, 254-259.
- Randle, W. M., E. Block, M. H. Littlejohn, D. Prtman and M. L. Bussard. 1994. Onion (*Allium cepa* L.) thiosulfinates respond to increasing sulfur fertility. *J. Agric. Food Chem.* **42**, 2085-2088.
- Schmitt, B., H. Schulz, J. Storsberg and M. Keusgen. 2005. Chemical characterization of *Allium ursinum* L. depending on harvesting time. *J. Agric. Food Chem.* **53**, 7288-7294.
- Sparnins, V. L., G. Barany and L. W. Wattenberg. 1988. Effects of organosulfur compounds from garlic and onions

- on benzo[a]pyrene-induced neoplasia and glutathione S-transferase activity in the mouse. *Carcinogenesis* **9**, 131-134.
20. Uddin, M. M. and H. S. MacTavish. 2003. Controlled atmosphere and regular storage-induced changes in S-alk(en)yl-L-Cysteine sulfoxides and alliinase activity in onion bulbs(*Allium cepa* L. cv. Hysam). *Postharvest Biology Technol.* **28**, 239-245.
21. Virtanen, A. and C. G. Spare. 1961. Isolation of the precursor of the lachrimatory factor in onion (*Allium cepa*). *Suomen. Kemistilehti B* **34**, 72-74.
22. Wattenberg, L. W., V. L. Sporn and G. Barany. 1989. Inhibition of N-nitrosodiethylamine carcinogenesis in mice by naturally occurring organosulfur compounds and monoterpenes. *Cancer Res.* **49**, 2689-2692.