

## 양파껍질 추출물의 항산화 및 상승효과

손종연 · 손홍수\* · 조원대\*\*

안성산업대학교 식품공학과, \*안산공업전문대학 식품공학과, \*\*농협전문대학 식품제조과

### Antioxidant Effect of Onion Skin Extract

Jong-Youn Son, \*Hung-Soo Son and \*\*Won-Dai Cho

Department of Food Science and Technology, Ansung National University, Kyunggi 456-749, Korea

\*Department of Food Engineering, Ansan Technical College, Ansan 425-080, Korea

\*\*Department of Food Technology, Agricultural Cooperrative Junior College, Koyang 411-707, Korea

#### Abstract

The antioxidant and synergistic effect of methanol extracts of onion skin were investigated by measuring peroxide value. The inhibitory effects of the extracts against metal catalyzed oxidation were also studied. The antioxidant activity of methanol extract (0.02%) of onion skin was stronger than that of mixed tocopherol or ascorbic acid (0.02%), but weaker than that of BHT (0.02%). However, the methanol extract at the concentration of 0.04% exhibited strong antioxidant effect, comparable to that of BHT (0.02%). The methanol extract showed very strong synergistic effect with the mixed tocopherol. The methanol extracts at the concentration of 0.03% and 0.04% acted as metal deactivator in the presence of  $FeCl_3$ . As a metal deactivator, methanol extract of onion skin appeared to be more effective than citric acid.

Key word: antioxidant activity, synergistic effect, metal deactivator, onion skin

#### I. 서 론

지질의 산화는 식품의 품질저하의 중요한 화학적 요인의 하나이며 특히 불포화지방을 다량 함유하고 있는 식품의 경우에는 쉽게 산화하여 과산화물을 형성하고, 산화분해와 중합반응에 의해 산패취의 발생과 독성을 유발시킨다. 또한 생체내에서는 지질과산화에 관여하는 활성 라디칼과 활성 카이보닐 화합물들로부터 유래된 라디칼이 DNA의 손상과 돌연변이, 발암, 노화등에 관여한다<sup>1,3</sup>. 이러한 이유로 지방질 식품 뿐만 아니라 생체에 있어서도 항산화작용을 갖고 있는 화합물들이 크게 주목 받고 있다. 최근 여러 식물체 중에 항산화성 화합물이 다량 함유되어 있는 사실이 밝혀지고 있으며, 이들 중 flavonoid류는 지질의 산화억제효과 뿐만 아니라 항동맥경화, 항미생물, 항돌연변이, 항암 및 항종양효과 등 다양한 생리활성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다<sup>4,6</sup>. Leighton 등<sup>7</sup>은 양파종의 주요한 flavonol 화합물로 quercetin aglycone, quercetin 4'-glycoside, isorhamnetin monoglycoside, kaempferol monoglycoside를 분리, 동정하였음을 보고

하였다. 또한 Hermann<sup>8</sup>은 flavonol의 농도가 양파의 안쪽 조직보다 껍질이나 잎부분으로 갈수록 더 높아져서 quercetin을 포함한 flavonol농도는 양파육질 및 양파즙 중에는 100 mg/kg, 양파껍질에는 순무게의 6.5%에 이른다고 보고하고 있어 이들을 이용한 항산화제의 개발 가능성을 시사하고 있다.

천연항산화제의 작용기작으로는 자동산화의 연쇄반응을 억제하는 라디칼 저해제(free radical inhibitor), 구리, 철 등의 금속의 산화촉진작용을 불활성화시키는 금속제거제(metal scavenger), 과산화물을 비라디칼로 분해하여 불활성화하는 과산화물 분해제(peroxide decomposer), 자신은 항산화작용이 없거나 매우 약하지만 라디칼 저해제와 공존할 때 항산화작용을 증강시키는 상승제(synergist) 등을 들 수 있다<sup>9,12</sup>. 이들 기작은 화합물의 구조적 차이나 함량에 따라 다르게 나타나기 때문에 양파껍질중에 함유되어 있는 화합물들의 라디칼 억제작용, 금속봉쇄능 및 상승효과에 대한 분명한 연구가 필요하다고 생각된다. 따라서 본 연구에서는 양파껍질에서 얻어진 메탄올 추출물의 항산화효과를 기존의 항산화제들과 비교하고 이들의 기준

항산화제와의 상승효과 및 금속봉쇄능을 조사하고자 하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료

무안에서 재배된 양파(*Allium cepa* L.)를 구입(농협, 서울)하여 분리한 양파껍질은 수세, 정선 및 탈수과정을 거쳐 -60°C에서 동결한 후 동결건조기에서 건조하였다. 건조한 양파껍질을 분쇄한 분말을 시료로 사용하였다. 동결건조한 50 mesh 이하의 양파껍질분말에 95% 메탄올을 20배량 가하여 100°C에서 2시간 3회 환류 추출하여 메탄올 추출물을 얻었다. 메탄올 추출액을 무수 황산나트륨으로 탈수시킨 후 여과하여 회전 증발기로 50±1°C에서 농축 건조하여 사용하였다.

### 2. 항산화 및 상승효과의 측정

메탄올 추출물을 소량의 메탄올에 녹인 후 linoleic acid(Sigma Co. Ltd., U.S.A.)에 농도별(0.01%, 0.02%, 0.03% 및 0.04%)로 첨가하였다. 메탄올 추출물이 농도별로 첨가된 기질은 각각 50 mL의 비이커에 20 g씩 분취하여 40±1°C를 유지하는 항온기에 저장하면서 일정한격으로 과산화물가를 측정하였다. 과산화물가는 AOCs Official Method 8-58<sup>13)</sup>으로 측정하였으며 meq/kg oil로 표시하였다. 또한 기존 항산화제 중 천연 토코페롤(mixed-tocopherol), 아스콜빈산(ascorbic acid) 및 BHA의 항산화효과도 위와 동일한 방법을 사용하여 비교 조사하였다. 아울러 0.5ppm FeCl<sub>3</sub>의 존재시의 메탄올 추출물의 농도별(0.01%, 0.02%, 0.03% 및 0.04%) 항산화효과를 조사하였으며 이들의 효과는 0.02%의 천연 토코페롤, 아스콜빈산 및 구연산(citric acid)과 비교 조사하였다. 한편 유효기간은 각 기질의 저장중의 과산화물가가 40 meq/kg oil에 도달할 때 까지의 시간으로 임의적으로 정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 메탄올 추출물과 기존 항산화제의 효과 비교

양파껍질의 메탄올추출물을 0.01%, 0.02%, 0.03% 및 0.04%의 농도별로 각각 첨가된 linoleic acid의 과산화물가의 변화를 측정된 결과는 Fig. 1과 같았다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이, 메탄올추출물을 첨가하지 않은 대조구의 경우 유효기간은 3.59일인 반면 0.01%, 0.02%, 0.03% 및 0.04%의 메탄올 추출물을 첨가한

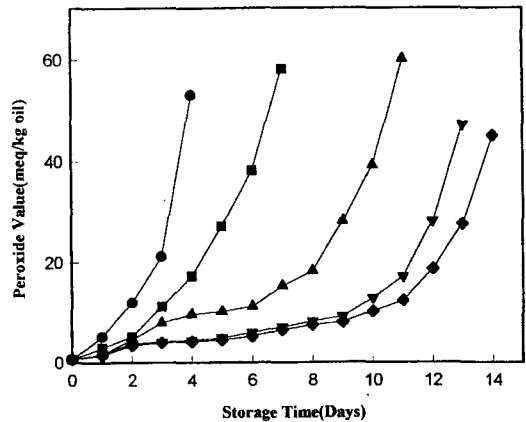


Fig. 1. Peroxide value of linoleic acid substrate containing methanol extracts of onion skin at various concentrations (●-●, Control; ■-■, Methanol extract 0.01%; ▲-▲, Methanol extract 0.02%; ▼-▼, Methanol extract 0.03%; ◆-◆, Methanol 0.04%).

실험구의 유효기간은 각각 6.10일, 10.04일, 12.62일 및 13.71일로서 대조구에 대한 이들의 유효기간 연장효과는 1.70배, 2.80배, 3.51배 및 3.82배인 것으로 나타났다. 이들 결과로 부터 메탄올추출물의 첨가농도가 0.01%에서 0.03%까지 증가됨에 따라 항산화효과는 비례적으로 증가되었으나 0.03% 이상의 농도에서는 항산화효과의 증가폭이 다소 감소됨을 알 수 있었다.

한편 0.02% 천연 토코페롤, BHT 및 아스콜빈산을 첨가한 실험구의 항산화효과를 비교한 결과(Fig. 2), 0.02% 천연 토코페롤, BHT 및 아스콜빈산을 첨가한 실험구의 유효기간은 각각 7.67일, 13.3일 및 5.23일로서 BHT가 가장 강한 효과를 보였다. 이들의 결과에서

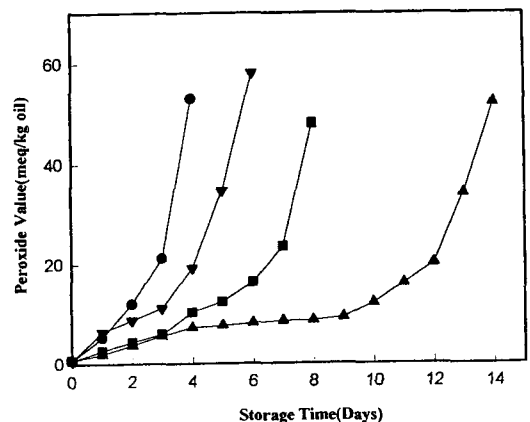


Fig. 2. Peroxide value of linoleic acid substrate containing commercial antioxidant (●-●, control; ■-■, 0.02% mixed tocopherol; ▲-▲, 0.02% BHT; ▼-▼, 0.02% ascorbic acid).

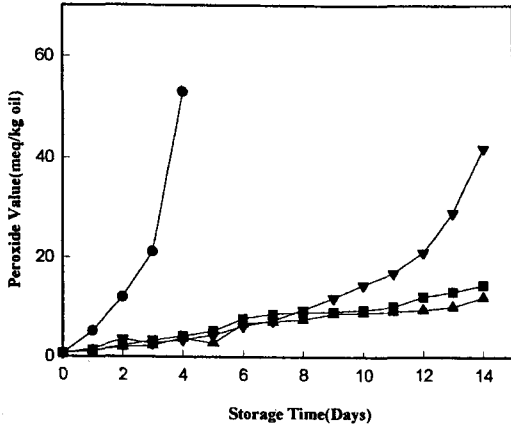


Fig. 3. Peroxide value of linoleic acid substrate containing methanol extract and commercial antioxidant (●—●, control; ■—■, methanol extract + mixed tocopherol; ▲—▲, methanol extract + BHT; ▼—▼, methanol extract + ascorbic acid).

0.02% 메탄올 추출물은 0.02% 천연 토코페롤이나 아스콜빈산 첨가구보다 항산화효과가 우수하였으나 0.02% BHT 보다는 약한 효과를 보였다. 그러나 0.04% 메탄올추출물을 첨가한 경우는 0.02% BHT 보다 강한 항산화효과를 보였다.

**2. 메탄올 추출물과 기존 항산화제와의 상승효과**

0.02%의 메탄올 추출물을 0.02%의 천연 토코페롤, BHT 및 아스콜빈산과 각각 병용하여 첨가한 결과 (Fig. 3), 저장 기간 14일째 과산화물가는 각각 14.5, 12.0 및 42 meq/kg oil로 나타났다. 천연 토코페롤은 단독으로 첨가시 BHT 보다 상당히 낮은 항산화효과를 나타냈음에도 불구하고 (Fig. 2) 양파껍질의 메탄올 추출물과 병용시 BHT와 대등한 항산화효과를 나타낸 점으로 미루어 보아 천연 토코페롤은 양파껍질의 메탄올추출에 대한 강한 상승작용이 있음을 확인할 수 있었다. 한편 아스콜빈산은 천연토코페롤과는 달리 메탄올추출물에 대한 상승작용은 낮은 것으로 나타났다. 따라서 천연 토코페롤과 양파껍질의 메탄올 추출물과 병용하여 사용할 때 가장 효과적이며, 합성 항산화제인 BHT의 대체 사용이 가능할 것으로 사료되었다.

**3. 금속이온의 존재시의 항산화효과**

0.5 ppm의 FeCl<sub>3</sub>가 첨가된 linoleic acid의 산화안정성을 측정한 결과 (Fig. 4), 유도기간은 3.35일로서 FeCl<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 기질의 유도기간 3.59일 보다 감소되었다. Evans 등<sup>14)</sup>은 0.3 ppm의 철은 대두유의

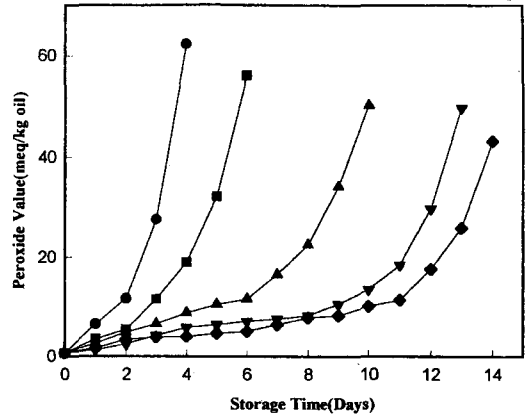


Fig. 4. Peroxide value of linoleic acid substrate containing methanol extract in the presence of 0.5 ppm FeCl<sub>3</sub> (●—●, control; ■—■, 0.01% methanol extract; ▲—▲, 0.02% methanol extract; ▼—▼, 0.03% methanol extract; ◆—◆, 0.04% methanol extract).

항미안정성을 크게 저하시켰으며 1 ppm의 철은 매우 강한 산화촉진제로 작용했다고 보고하고 있다. 또한 그들은 탈산, 탈색, 탈취된 대두유에 0.003~2.5 ppm의 철이 함유되어 있다는 분석결과를 보고하였다. Flider와 Orthofer<sup>15)</sup>는 0.03 ppm의 철과 0.005 ppm의 구리는 각각 대두유에서 현저한 산화촉진효과를 보고하였으며 본 실험의 결과도 철의 산화촉진작용을 확인할 수 있었다.

0.5 ppm의 FeCl<sub>3</sub>가 첨가된 linoleic acid에 0.01%, 0.02%, 0.03% 및 0.04%의 메탄올추출물이 첨가된 각각의 기질들의 과산화물가의 변화를 측정한 결과 (Fig. 4), 이들의 유도기간은 5.33일, 9.37일, 12.51일 및 13.82일로서 유도기간의 연장 효과는 1.59배, 2.80배, 3.73배 및 3.85배로 나타났다. 이들의 결과를 금속이온이 존재하지 않을 때의 메탄올 추출물의 유도기간의 연장효과가 1.70배, 2.80배, 3.51배 및 3.82배로 나타난 결과와 비교할 때 (Fig. 1), 0.01% 및 0.02% 메탄올추출물의 유도기간 연장효과는 감소되는 것으로 나타났으나 0.04% 메탄올 추출물 첨가구의 경우 금속이온의 산화촉진작용에도 불구하고 유도기간의 연장효과는 비슷한 것으로 나타났다. 이상의 결과로 미루어 보아 0.01%나 0.02%의 메탄올 추출물은 0.5 ppm의 금속이온을 완전봉쇄하지 못하지만 0.03% 이상의 농도에서는 금속을 완전 봉쇄하는 것으로 추정되었다. 따라서 양파껍질의 메탄올추출물의 항산화작용은 금속이온이 존재하지 않을 때는 주로 라디칼 저해제 (free radical inhibitor)로서, 금속이온이 존재시에는 라디칼소거제 뿐 만 아니라 금속제거제 (metal scavenger)로서도

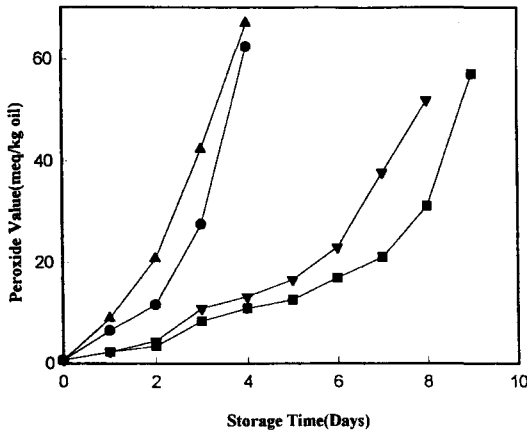


Fig. 5. Peroxide value of linoleic acid substrate containing commercial antioxidant in the presence of 0.5 ppm FeCl<sub>3</sub> (●—●, control; ■—■, 0.02% ascorbic acid; ▲—▲, 0.02% mixed tocopherol; ▼—▼, 0.02% citric acid).

작용함을 알 수 있었다.

한편, 0.5 ppm의 FeCl<sub>3</sub>가 첨가된 linoleic acid에 0.02%의 천연 토크페롤, 아스כול빈산 및 구연산이 첨가된 각각의 기질들의 과산화물가의 변화를 측정 한 결과(Fig. 5), 이들의 유도기간은 8.34일, 2.90일 및 7.20일로서 나타나 유도기간 연장효과는 천연 토크페롤과 구연산 첨가구에서 확인되었으며 아스כול빈산은 오히려 산화촉진작용을 나타내었다. 또한 이들의 결과로부터 0.02%의 양파껍질의 메탄올추출물의 금속 존재시의 항산화효과는 천연 토크페롤, 아스כול빈산 및 구연산의 첨가효과보다 큰 것을 확인 할 수 있었다. 특히 금속제거제로 널리 사용되고 있는 구연산의 유지류에 대한 용해도는 0.005% 정도로 작기 때문에 식용유지중에서 분산부유하거나 아래부분에 침착하여 청등한 제품을 얻을 수 없다는 단점있으나 양파껍질의 메탄올 추출물을 사용하면 이러한 단점을 극복 할 수 있을 것으로 사료되었다.

#### IV. 결 론

양파껍질의 메탄올추출물의 항산화효과를 기존 항산화제와 비교하는 한편 메탄올 추출물과 기존 항산화제와의 병용에 의한 상승효과 및 금속봉쇄능을 조사하였다. 메탄올 추출물(0.02%)의 항산화효과는 천연 토크페롤이나 아스כול빈산(0.02%) 보다 강한 것으로 나타났으나 BHT 보다는 약했다. 그러나 0.04% 이상의 농도에서는 BHT에 필적하는 항산화효과를 보였다. 또한 메탄올 추출물은 천연 토크페롤과 강한 상승

작용을 보여주었으나 아스כול빈산과는 약한 상승작용을 나타내었다. 0.03% 이상의 메탄올추출물은 철이온(FeCl<sub>3</sub>) 존재시에도 우수한 항산화효과를 나타내어 이들의 항산화효과를 나타내는 원인중의 하나는 금속봉쇄능에 기인되며 금속제거제로서의 메탄올 추출물은 구연산보다 강한 효과를 나타내었다.

#### 감사의 말

본 연구는 1996년도 대신농촌문화재단의 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. 김동훈: 식용유지의 산패, 고려대학교 출판부, pp. 40 (1994).
2. Alexander, J.C. Biological effects due to changes in fats during heating: Symposium, *J. Am. Oil Chem Soc.*, 50, 711 (1978).
3. Frankel, E.N. Lipid oxidation; Mechanism, products and biological significance. *J. Am. Oil Chem Soc.*, 61(12), 1908 (1984).
4. Frag, R.S., Daw, Z.Y. and Abo-Raya, S.H.: Influence of some essential oils on *Aspergillus parasiticus* growth and production of alatoxins in a synthetic mechanism, *J. Food Sci.*, 54, 74 (1989).
5. Katiyar, S.K.: Protection against TPA-induced inflammation in SENCAR mouse ear skin by polyphenolic fraction of green tea, *Carcinogenesis*, 14(3), 361 (1993).
6. Michael, G.L.H., Edith, J.M.F., Peter, C.H.H.: Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease. *Lancet*, 342, Oct. 23, 1007 (1993).
7. Leighton, T., Ginther, C., Fluss, L., Harter, W.K., Cansado, J. and Nortario, V. "Molecular characterization of quercetin and quercetrin glycosides in allium vegetables, Phenolic compounds in food and their effects on health II", ACS, Washington, D. C., pp. 221 (1992).
8. Herrmann, K. Flavonoids and flavones in food plants, A review, *J. Food Tech.*, 11, 433 (1976).
9. Hudson, B.J.F. Polyhydroxy flavonoid antioxidants for edible oils. Phospholipids as synergists, *Food Chemistry*, 10, 111 (1983).
10. Stocker, R., Peterhans, E. Synergistic interaction between vitamin E and the bile pigments bilirubin and biliverdin, *Biochem. Biophys. Acta.*, 10, 238 (1989).
11. Fereidoon, S., Janitha, P.K. Phenolic antioxidants, *Critical Rev. Food Sci. Nutr.*, 32(1), 67 (1992).
12. Ramanathan, L., Das, N.P. Studies on the control of

- lipid oxidation in ground fish by some polyphenolic natural products, *J. Agric. Food Chem.*, 40, 17 (1992).
13. AOCS: Method Cd 1-25. In: "AOCS Official and Tentative Methods". 4th edition, American Oil Chemists' Society, Chicago (1990).
14. Evans, C.D., Schwab, A.W., Moser, H.A., Hawley, J. E. and Melvin, E.H. The flavor problems of soybean oil. VII. Effects of trace metals, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 28, 68 (1951).
15. Flider, F.J. and Orthoefer, F.T. Metals in soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58(3), 270 (1981).
- 
- (1997년 12월 1일 접수)