

양파껍질과 양파육질의 용매추출물에 따른 항산화 효과

방현아 · 조정순
명지대학교 식품영양학과

Antioxidant Effects on various solvent extracts from Onion Peel and Onion Flesh

Bang, Hyun A · Cho, Jung Soon
Department of Food and Nutrition Graduate School, Myungji University

ABSTRACT

This study was designed to investigate the role of onion as a natural antioxidant. Onion was distinguished as yellow onion peel and onion flesh. Onion samples were extracted with 5 different kinds of solvents such as water, 70% ethanol, 99.9% ethanol, 99.9% methanol, and 96% butanol in order to select optimal extraction solvents. In this part of study linoleic acid was used as an model system for the purpose of determining the antioxidant activities. The optimal extraction rate of various solvents containing onion samples was determined by measuring extraction yield, electron donating ability(EDA), thiobarbituric acid(TBA), and thiocyanate, which are common methods for measuring antioxidant activity. As a result 70% ethanol was shown as the most effective solvent.

Key words : onion peel, onion flesh, antioxidant, extraction

서론

양파(*Allium cepa* L.)는 백합과에 속하는 다년생 식물로, 각종 요리의 향신조미료로 사용¹⁾되며, 마늘과 함께 약재로 사용되어왔다. 종류는 줄기의 색깔에 따라 흰 양파(white onion), 노란 양파(yellow onion), 붉은 양파(red onion)로 구분되고 맛에 따라서는 단 양파와 매운 양파로 구분된다.²⁾

Wertheim등³⁾이 양파와 마늘의 성분이 주로 diallyl disulfide와 propenyl disulfide라고 보고한 이후 이들 식물에 대한 항균효과⁴⁾, 혈중 콜레스테롤 감소⁵⁾, 항동맥경화⁶⁾ 등에 대한 작용이 보고되었고, 허등⁷⁾은 양파와 마늘의 열처리 성분이 dipropyl disulfide 및 diallyl disulfide류가 백서의 간에서 xanthine oxidase와

glutathione peroxidase의 활성을 증가시킨다고 하여 allyl sulfide류의 항산화 효과를 예측하였다. 또한 플라보노이드인 quercetin, quercetrin 등의 항산화 작용을 나타내는 물질이 함유되었으며⁸⁾, Hermann⁹⁾은 식물의 안쪽 조직보다는 껍질이나 잎부분으로 갈수록 농도가 높아져 양파육질 및 양파즙 중에는 100mg/kg, 양파껍질에는 순무계의 6.5%에 이른다고 보고하였으며, Bilyk등¹⁰⁾은 색을 가진 마른 껍질에 특히 함량이 높아 2.5~6.5%의 quercetin을 포함한다고 하였다.

따라서 본 연구는 지금까지 양파에 대한 실험이 양파육질에 국한되어 폐기되는 양파껍질에 대한 이용 및 연구는 미흡한 점을 고려하여 양파를 육질과 껍질로 구분하여 항산화효과를 측정하였다. 용매에 따른 추출수율, DPPH(1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl)에 의

한 전자공여능, linoleic acid를 model system으로 하여 과산화물가, 과산화지질 형성억제능을 검토하여 양파 껍질과 양파육질의 항산화효과를 조사하여 이에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재료

본 실험에 사용한 양파는 한국산(노란 양파)으로 하였으며, 1995년 1월 경기도 평택에서 일괄 구입하여 그늘에서 보관하면서 사용직전 껍질을 벗겨 시료로 사용하였다. 양파육질은 효소작용을 막기 위하여 Autoclave(120°C, 30min)를 이용하여 증숙시킨 후 blender로 破碎하여 용매추출에 사용하였으며, 양파껍질은 흙과 불순물을 깨끗이 손질하여 양호한 상태의 것만을 선별하여 음건한 후 mortar로 40mesh의 분말로 만들어 용매추출에 사용하였다.

2. 추출방법 및 고형분 함량 측정

破碎한 양파껍질과 양파육질을 일정량 취하여 70% 에탄올, 99.9% 에탄올, 물, 99.9% 메탄올, 96% 부탄올을 각각 10배씩 가하고, 실온에서 12시간 침출시킨 후 여과하고 나머지 잔사는 같은 방법으로 2회 반복 추출하여 여과시킨 후에 rotary vacuum evaporator로 감압농축시켜서 양파껍질과 양파육질 농축액을 얻었다. 양파껍질과 양파육질 농축액은 동결건조하여 -18°C 냉동보관하면서 시료로 사용하였다. 고형분(soluble solid) 함량⁹⁾은 농축된 추출물 1ml를 취하여 105°C에서 건조법으로 수분을 측정하여 계산하고 추출액조제에 사용된 원료량(건물량)에 대한 백분율로서 고형분 수율을 나타내었다.

추출수율의 측정은 추출에 사용한 시료의 건물에 대한 추출물의 총고형분(soluble solid) 함량의 백분비로 하였다. 추출수율의 계산방법은 다음과 같다.

$$\frac{\text{추출된 고형분량 (g)}}{\text{추출시 사용한 시료무게 (g)}} \times 100$$

3. 일반성분 및 항산화력 측정

일반성분은 AOAC법¹⁰⁾으로 측정하였고, 전자공여능(EDA:Electron donating ability) 측정은 Blies의 방법¹²⁾에 따라 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl (DPPH)을 이용하여 측정하였다. 즉, DPPH 20mg을 에탄올 150ml에 녹여 DPPH용액을 만든 후 이 용액 0.5ml에 각각 1mg/ml의 농도로 제조한 시료용액을 각각 0.5ml를 가하여 즉시 5초간 진탕 후 517nm에서 30분 동안의 흡광도변화를 측정하여 대조구에 대한 흡광도 차이로 전자공여능(EDA)을 계산하였다.

과산화물가 측정은 Mitsuda등¹³⁾의 방법에 따라 200μl의 chloroform에 각각의 시료 1ml를 녹이고 0.13ml의 linoleic acid를 함유한 99.9% ethanol 10ml를 가하여 여기에 0.2M phosphate buffer용액(Na₂HPO₄+KH₂PO₄, pH7.0) 10ml를 넣고 증류수로 전체량이 25ml 되게 하였다. 이 시료액을 뚜껑이 부착된 시험관에 넣고 40°C에서 incubation시키면서 일정기간 간격으로 흡광도를 측정하였다. 측정방법은 thiocyanate방법으로 시료액 200μl를 시험관에 취하고 75% ethanol 4.7ml와 30% ammonium thiocyanate 0.1ml를 가하여 정확히 3분 후에 500nm에서 흡광도를 측정하였다.

과산화지질의 측정¹⁴⁾은 기질로 linoleic acid를 이용하여 thiobarbituric acid(TBA)방법으로 측정하였다. 즉, 0.8% Sodium lauryl sulfate용액에 0.1%가 되도록 linoleic acid를 첨가하여 반응기질로 만든 후 여기에 양파껍질과 양파육질 추출물을 5×10⁻²가 되도록 첨가하고 시험관상에서 조사거리를 30cm로 하여 UV light(15W)를 120분 조사하였다. 이 반응액을 1ml 취한 후 20% acetic acid와 0.8% TBA용액을 각각 1ml씩 가하고 100°C에서 20분간 가열하였다. 냉각 후 증류수 1ml와 n-BuOH:Pyridine(15:1)용액을 4ml 가하고 진탕하여 원심분리 후 n-BuOH층의 흡광도를 532nm에서 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 양파껍질 및 양파육질의 일반성분

양파껍질은 50.4%로 많은 당질을 함유하고 있고 섬유질 또한 29.24%로 풍부한 것으로 나타났으며 지방 1.48%, 회분 4.99%, 단백질의 함량은 거의 없는 것으로 나타났다. 양파육질은 수분 91.2%, 당질 6.61%, 조섬유 0.47%, 단백질 0.9%, 지방 0.46%, 회분 0.36%를 함유하는 것으로 Table 1과 같다. 특히 양파껍질에 포함된 조섬유량은 양파육질 뿐만 아니라 식품성분표¹⁵⁾ 상의 다른 식품과 비교하여 유의하게 많은 것으로 판단되어 기능성식품으로의 활용이 바람직하다고 생각된다. 양파껍질에 대한 기존의 성분분석자료는 없으므로 양파껍질의 성분에 대한 연구가 진전되어 폐기되는 식품의 적절한 활용이 필요할 것으로 사료된다.

2. 추출수율

폐놀계 화합물은 아세톤, 에탄올, 메탄올, 물 등의 용매에서 용출이 잘되므로 70% 에탄올, 99.9% 에탄올, 물, 99.9% 메탄올, 96% 부탄올의 5가지 용매로서 양파껍질과 양파육질 추출물을 조제하여 이들의 추출수율을 비교한 결과는 Table 2와 같이 양파껍질의 70% 에탄올 추출물에서는 8.80±1.02%, 양파육질의 70% 에탄올 추출물에서는 20.63±0.65%로 산출되어

Table 1. The proximate composition of onion peel and onion flesh

Composition	contents (%)	
	onion peel	onion flesh
Moisture	13.89	91.20
Crude protein	-	0.90
Crude fat	1.48	0.46
Nonfibrous	50.40	6.61
Crude fiber	29.24	0.47
Crude ash	4.99	0.36

(-)not detected

김등¹⁶⁾이 보고한 계피 에탄올 추출물의 추출수율과 비교할 때 양파껍질의 경우는 약간 떨어진 편이었으나 양파육질의 경우는 상당히 높은 수치를 보였다.

3. 전자공여능

지질과산화의 연쇄반응에 관여하는 항산화물질은 산화성 유리기와 반응함으로써 안정한 유리기인 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl (DPPH)을 hydrazine형태로 환원시키는 능력이 있으므로¹²⁾, 양파껍질과 양파육질 추출물의 항산화능은 추출용매를 달리하여 DPPH에 대한 환원능으로 조사한 결과, Table 3에서 보는 바와 같이 물 추출물이나 99.9% 에탄올 추출물의 항산화활성에 비해 70% 에탄올 추출물에서 가장 높은 활성을 보였는데, 이러한 결과는 에탄올 단일용매보다는 물과 희석한 70% 용매에서 계피의 항산화활성이 더 높았

Table 2. Extraction yield of various solvent extracts from onion peel and onion flesh

Solvent	Extraction yield (%)	
	onion peel	onion flesh
Water	7.77±0.40	16.63±0.91
70% Ethanol	8.80±1.02	20.63±0.65
99.9% Ethanol	12.87±1.03	8.83±1.33
99.9% Methanol	12.40±2.31	15.73±0.75
96% Buthanol	6.00±0.00	2.40±1.02

Values are Means±S.D. (% w/w, dry base)

Table 3. Electron donating abilities of various solvent extracts from onion peel and onion flesh

Solvent	Abs. at 517nm*	
	onion peel	onion flesh
Water	0.381	0.155
70% Ethanol	0.388	0.369
99.9% Ethanol	0.336	0.305
99.9% Methanol	0.204	0.271
96% Buthanol	0.092	0.052

*Values are expressed as decreased volume of absorbance for 30 minutes at 517nm.

다는 김등¹⁶⁾의 보고와 일치하였다. 양파껍질과 양파육질을 비교할 때 각 용매별 추출물에서 양파껍질이 양파육질보다 비교적 높은 항산화활성을 나타냈다. Bilyk⁸⁾은 양파육질 성분중 flavonol 함량이 안쪽부분(inner ring)에서 바깥부분(outer ring)으로 갈수록 증가하고 양파껍질부분(dry skin)의 flavonol농도가 가장 높다고 하였다. 또한 품종에 따라서는 양파껍질 flavonol의 53% 이상이 aglycone형태인 quercetin이라고 보고했다. 본 실험의 결과 각 용매별 추출물에서 양파껍질이 양파육질보다 높은 항산화활성을 나타낸 것은 항산화 활성성분인 flavonol함량 및 분포의 차이 때문으로 추정된다.

4. Linoleic acid에 대한 용매별 추출물의 항산화 효과

1) Thiocyanate 방법에 의한 과산화물가

환원성 항산화제의 경우는 유지의 자동산화 연쇄반응에서 생성되는 ROO·, R·, RO· 등의 라디칼에 전자 또는 수소를 주는 전자(수소)공여능이 중요한 작용을 하지만 항산화제의 작용을 전자공여능만으로 설명할 수 없으므로 반응기질을 40°C에서 2주동안 저장하면서 2일 간격으로 thiocyanate 방법에 의한 과산화물가 변화를 측정된 결과는 Fig 1, 2와 같다. 양파껍질의 경우 물, 70% 에탄올 추출물 순으로 항산화 효과를 보였고, 양파육질의 경우 70% 에탄올 추출물이 가장 좋은 항산화 효과를 나타내었으며, 대조군의 과산화물가 상승이 4일째에 최고치에 이르게 되는데 비하여 양파껍질과 양파육질의 추출물이 대부분 저장기간동안 낮은 수치를 나타내는 것으로 보아 양파껍질과 양파육질 추출물이 유도기간의 연장에 효과가 있는 것으로 사료된다. 또한 과산화물가의 변화가 계속 증가하지 않고 들쭉날쭉한 형태로 증가와 감소의 현상을 보이는 것은 저장기간동안 과산화물이 분해되거나 중합되는 반응에 기인하는 것으로 생각되며 김등¹⁶⁾이 식물성 油의 여러 저장조건에서 과산화물가를 살펴본 결과와 일치하였다.

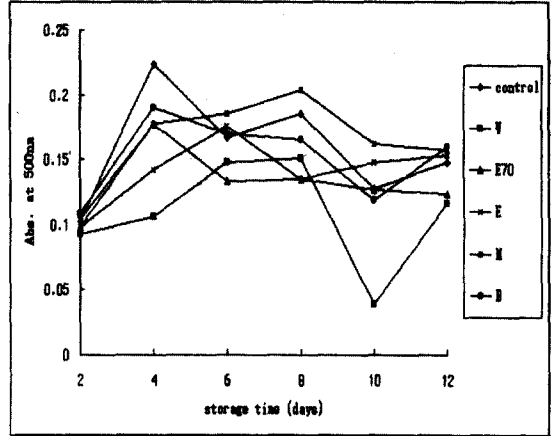


Fig 1. Inhibitory effects on lipid peroxidation of various solvent extracts from onion peel by thiocyanate method.

W : Water
E70 : 70% Ethanol
E : 99.9% Ethanol
M : 99.9% Methanol
B : 96% Butanol

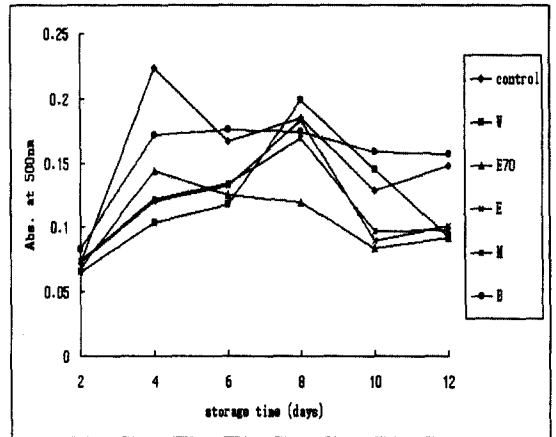


Fig 2. Inhibitory effects on lipid peroxidation of various solvent extracts from onion flesh by thiocyanate method.

W : Water
E70 : 70% Ethanol
E : 99.9% Ethanol
M : 99.9% Methanol
B : 96% Butanol

2) 자외선 조사에 의한 과산화지질 형성억제능

과산화지질이 분해되는 과정에서 생기는 malonaldehyde는 산성조건에서 2분자의 thiobarbituric acid와 반응하여 적색물질을 형성하는데 이 적색의 농도(濃淡)은 유지중의 TBA 반응 물질 생성량에 비해 하며 지질의 과산화도와 밀접한 관계가 있으므로¹⁶⁾ 양파껍질과 양파육질 추출물의 과산화지질 형성억제능을 자외선 조사에 대한 linoleic acid의 TBA 반응 물질 생성량의 측정으로 살펴보았다. Table 4에서 보는 바와 같이 양파껍질의 경우는 70% 에탄올 추출물에서 가장 높은 활성을 보였고 양파육질의 경우는 70% 에탄올 추출물보다 99.9% 에탄올 추출물에서 약간 높은 활성을 나타냈다.

또한 대조구의 지질산화에 비해 양파껍질이 모든 용매 추출물에서 양파육질보다 항산화활성이 높았으며 70% 에탄올 추출물에서 과산화지질의 형성억제능이 유의하게 높았다. 이러한 결과는 Hatano등¹⁷⁾이 DPPH 라디칼에 대한 소거능과 과산화지질 형성 억제능에 상관관계가 있다고 보고한 것과 비슷한 경향으로 나타났다.

Table 4. Inhibitory effects on lipid peroxidation of various solvent extracts from onion peel and onion flesh by TBA method

Solvent	Abs. at 532nm	
	onion peel	onion flesh
control	0.54±0.01 ^{a)}	0.54±0.01 ^{a)}
Water	0.23±0.03 ^{d)}	0.28±0.01 ^{c)}
70% Ethanol	0.07±0.01 ^{a)}	0.29±0.01 ^{bc)}
99.9% Ethanol	0.19±0.02 ^{d)}	0.28±0.01 ^{c)}
99.9% Methanol	0.24±0.02 ^{d)}	0.28±0.01 ^{c)}
96% Buthanol	0.24±0.02 ^{d)}	0.31±0.01 ^{b)}

Values are Means±S.D.

Values within the same column with same alphabets are not significantly different(p<0.05) among the groups by Duncan's multiple range test abcdef for various solvent extracts.

결론

양파의 천연 항산화제로서의 역할을 알아보기 위한 기초연구로 양파껍질과 양파육질을 70% 에탄올, 99.9% 에탄올, 물, 99.9% 메탄올, 96% 부탄올 등 용매를 달리하여 추출하고 추출물의 수율, 전자공여능 및 linoleic acid에 대한 과산화물가 및 과산화지질 형성억제능을 검토하였다. 추출수율은 양파껍질의 경우 99.9% 에탄올 추출구에서, 양파육질의 경우 70% 에탄올 추출구에서 높은 추출성을 보였다. 수소공여능은 양파껍질, 양파육질 모두 70% 에탄올 추출구에서 높은 항산화활성을 보였다.

Thiocyanate방법에 의한 과산화물가 측정 결과는 양파껍질의 경우 70% 에탄올 추출구에서, 양파육질의 경우 99.9% 에탄올 추출구와 물 추출구에서 활성을 보였다.

TBA방법에 의한 과산화지질 형성억제능은 양파껍질의 경우 70% 에탄올 추출구에서, 양파육질의 경우 99.9% 에탄올 추출구에서 높은 활성을 보여주어, 식품에 사용되는 항산화제는 인체에 안정하고 낮은 농도로 효과적이어야 하며 식품가공 후 잔존하며 낮은 단가로 이용가능하여야 하므로 용매로는 70% 에탄올이 바람직할 것으로 평가되었다.

참고 문헌

1. 이춘몽, 김우정, 향신료와 식용색소, 향문사, 1987.
2. 박평심, 양파즙이 에탄올에 의한 백서의 간손상에 미치는 영향, 조선대학교 박사학위논문, 1993.
3. Block, E., Flavonoids from Garlic, Onion and other Alliums and their cancer-properties, Food phytochemicals I, ACS Symposium series, Washington D.C., 84, 1994.
4. Hermann, K., Flavonoids and flavones in food plants, A review, J Food tech., 11(4), 433, 1976.
5. Ong, A.S.H., Packer, L., Lipid-Soluble Antioxidants, Biochemistry and clinical applications, MCBU,

- Boston, 1992.
6. Bordia, A., verma, S.K., Effect of essential oil of onion and garlic on experimental atherosclerosis in rabbits, *Atherosclerosis*, 26(3), 379, 1977.
 7. 허근, 이상일, 박종민, 흰쥐의 Hepatic Glutathione Peroxidase에 대한 Dially Disulfide의 효과, *대한약리학회지*, 22(2), 144, 1986.
 8. Bilyk, A., Cooper, P.L. and Sapers, G.M., Varietal differences in distribution of quercetin and kaempferol in onion (*Allium cepa L.*) tissue, *J. Agric. Food Chem.*, 32(3), 274, 1984.
 9. 최웅, 신동화, 장영상, 신재익, 식물성 천연 항산화 물질의 검색과 그 항산화력 비교, *한국식품과학회지*, 24(2), 142, 1992.
 10. 주현규, 조현기, 박충균, 조규성, 채수규, 마상조, 식품분석법, 유림출판사, 1991.
 11. A.O.A.C. : Official Methods of Analysis of the Associations of Official Analytical Chemists, 13ed, Washington D.C., 1980.
 12. Blios, M.S., Antioxidant determination by the use of a stable free radical, *Nature*, 181(7), 1199, 1958.
 13. 満田久, 安本教傳, 岩見公和 : リノール酸の自動酸化に對するインドル化合物の抗酸化作用. *營養と食糧*, 19(2), 210, 1966.
 14. 김동훈, 식용유지의 산패, 고려대학교 출판부, 1994.
 15. 농촌영양개선연구원 : 식품성분표, 제4개정판, 농촌진흥청, 1991.
 16. 김나미, 성현순, 김우정, 용매와 추출조건이 계피추출액의 항산화성에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 25(3), 204, 1993.
 17. Hatano, T., Edamatsu, R., Hiramatsu, M., Fujita, Y., Yosuhara T., Yoshida, T. and Okuda, T., Effects of the interaction of tannis with co-existing substance, *Chem. Pharm. Bull.*, 37(8), 2016, 1989.
 18. 김혜경, 저장조건 및 항산화제의 첨가가 식물성유 특히 들깨유와 참깨유에 미치는 영양화학적 변화, 연세대학교 석사학위논문, 1977.