

양파껍질을 이용한 천연항산화제의 개발

손종연* · 손흥수** · 조원대***

(*안성산업대학교 식품공학과 · **안산공업전문대학 식품공업과 · ***농협전문대학 식품제조과)

Development of Antioxidant from Onion Skin

Jong-Youn Son*, Heung-Soo Son** · Won-Dai Cho***

* Dept. of Food Science and Technology, Ansung National University, Kyunggi 456-749, Korea

** Dept. of Food Engineering, Ansan Technical College, Ansan 425-080, Korea

*** Dept. of Food Technology, Agricultural Cooperative Junior College, Koyang 412-707, Korea

적 요

양파껍질중에 존재하는 항산화물질을 메탄올로 추출하여 그 항산화효과를 기존의 항산화제인 천연 토코페롤, BHT 및 아스콜빈산과 비교하는 한편 메탄올 추출물과 기존 항산화제와의 병용에 의한 상승효과와 금속존재시의 항산화효과를 아울러 조사하였다. 양파껍질의 메탄올 추출물의 항산화효과는 첨가농도가 증가함에 따라 증가되었고 이들의 효과는 같은 농도의 천연 토코페롤이나 아스콜빈산보다 우수하였으며 0.03% 메탄올 추출물의 항산화효과는 합성항산화제인 0.02% BHT에 필적하였다. 또한 메탄올 추출물은 천연 토코페롤과 강한 상승작용을 보여주었으나 아스콜빈산과는 비교적 약한 상승작용을 나타내었다. 산화촉진제로 작용하는 금속이온존재시에도 우수한 항산화효과를 나타내어 이들의 항산화효과를 나타내는 원인중의 하나는 금속봉쇄능에 기인되는 것으로 추정되며 금속제거제로 널리 사용되고 있는 구연산보다 강한 효과를 나타내었다.

1. 서 론

식품의 저장, 보존의 측면에서 산화방지 수단은 다양하게 시도되고 있지만 항산화제의 사용이 가장 일반적이다.

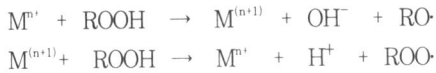
대부분의 식품체에 함유되어 있는 토코페롤류는 천연항산화제로 널리 이용되고 있으나 토코페롤은 항산화제로서는 일부 페놀계 합성항산화제들에 비해 항산화효과가 상당히 떨어져 식품유지의 산화안정성을 크게 향상시키지 못하며 가격이 비싸기 때문에 단독으로 사용하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 1950년대 부터 항산화효과가 우수한 BHA (butylated hydroxyanisole), BHT (butylated hydroxytoluene) 등의 항산화제가 개발되어 많은 나라에서 사용되어 왔다.¹⁾ 그러

나 최근에 BHT나 BHA 등의 합성항산화제는 실험동물에 암이나 기형을 유발한다는 연구 결과들이 보고되면서 합성항산화제의 안정성에 대한 법적사용규제가 더욱 강화됨에 따라 안정성이 확보된 식품재료로 부터의 천연항산화제에 대한 검색이 고조되고 있다.^{2,5)} 그러나 대부분의 천연 항산화물질은 합성항산화제에 비해 그 항산화효과가 상당히 떨어지기 때문에 tocopherol을 제외하고 실용적으로 사용되는 경우는 별로 없는 실정이다.

식품유지 산패의 개시요인들 (initiators of antioxidation) 중에서 전이 금속들은 유지 (oils and fats) 또는 지방질 식품의 전처리, 정제 등의 과정에서 오염되어 들어올 가능성이 크므로 중요한 산화촉진물질로 알려져 있다⁶⁾. 철, 구리, 망간, 코발트, 아연 등의 두개 이상의 산화상태를 갖는 이러한 극미

량의 금속들은 주로 자동산화 초기반응에서 활성 유리 라디칼(active free radical)의 형성속도를 크게 증가시켜 줌으로써 전체 자동산화의 반응속도를 촉진하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 금속의 산화촉진작용을 설명하기 위해 제안된 몇 가지 기구들은 다음과 같다.⁸⁾

1. Hydroperoxide의 분해촉진



2. 기질과의 직접반응



구연산, 인산, 주석산, phytic acid 등의 자연계에 널리 분포하고 있는 유기산들이나 각종 중합인산(polyphosphoric acid), EDTA로 알려져 있는 ethylenediaminetetraacetic acid, 그리고 ascorbic acid 등은 식용유지나 지방질 식품에 미량 존재하는 각종 금속, 금속염, 금속산화물들과 결합하여 자동산화를 촉진하는 작용을 억제하는 사실이 알려져 왔다.^{9,10)}

이러한 금속제거제(metal scavenger) 또는 금속불활성화제(metal deactivator)로 불리는 물질들 중 구연산은 식용유지의 산화에 의한 산패를 지연시키는 데 매우 효과적이며, 실제로 많은 식물성유에 첨가되고 있는 식품에서 가장 널리 사용되는 금속불활성화제의 하나이나 유지에 용해되기 어렵다는 단점을 가지고 있다.¹¹⁾

이상의 연구결과들에서 알 수 있듯이 기질과 금속 및 금속염의 종류, 그리고 실험조건에 따라 이들의 산화촉진작용은 매우 다양한 결과를 보이고 있다. 그러나 양파중에 함유되어 있는 flavonoid류에 대해서 금속이나 금속염에 미치는 영향에 대해서는 아직 연구가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 양파껍질에서 얻어진 메탄올 추출물의 항산화효과를 기존의 천연 또는 합성 항산화제와 비교하고 이들의 기존항산화제와의 상승효과 및 금속봉쇄능을 조사하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

재 료

무안에서 채배된 양파(*Allium cepa* L.)를 구입(농협, 서

울)하여 분리한 양파껍질은 수세, 정선 및 탈수과정을 거쳐 -60℃에서 동결한 후 동결건조기에서 건조하였다. 건조한 양파껍질을 분쇄한 분말을 시료로 사용하였다.

추 출

동결건조한 50mesh이하의 양파껍질분말에 95% 메탄올을 20배량 가하여 100℃에서 2시간 3회 환류 추출하여 메탄올 추출물을 얻었다. 메탄올 추출액을 무수 황산나트륨으로 탈수시킨 후 여과하여 회전 증발기로 50±1℃에서 농축 건조하여 사용하였다.

항산화효과 측정

메탄올 추출물을 소량의 메탄올에 녹인 후 linoleic acid(Sigma Co. Ltd., U.S.A.)에 0.01%, 0.02% 및 0.03% 농도로 첨가하였다. 메탄올 추출물이 농도별로 첨가된 기질은 각각 50mL의 비커에 20 g씩 분취하여 40±1℃를 유지하는 항온기에 저장하면서 일정간격으로 과산화물(AOCS Official Method 8-58)를 측정하였다¹²⁾. 또한 기존 항산화제 중 천연 토크페롤(mixed-tocopherol), 아스콜빈산(ascorbic acid) 및 BHA의 항산화효과도 위와 동일한 방법을 사용하여 비교 조사하였다.

아울러 각각 0.5ppm FeCl₃의 존재시의 메탄올 추출물의 농도별 항산화효과를 조사하였으며 이들의 효과는 0.02%의 천연 토크페롤, 아스콜빈산 및 구연산(citric acid)과 비교 조사하였다. 한편 유도기간은 각 기질의 저장중의 과산화물가가 40 meq/kg oil에 도달할 때 까지의 시간으로 임의적으로 정하였다.

III. 결과 및 고찰

메탄올 추출물과 기존 항산화제의 효과 비교

양파껍질의 메탄올추출물을 0.01, 0.02, 및 0.03%의 농도로 각각 첨가된 linoleic acid의 과산화물가의 변화를 측정 한 결과(Fig. 1), 모든 첨가농도에서 항산화효과를 보였으며, 첨가농도가 증가됨에 따라 증가되는 경향을 보였다. 0.01%, 0.02% 및 0.03% 메탄올 추출물을 첨가한 실험구의 유도기간은 각각 6.10일, 10.04일, 12.62일로서 대조구에 대한 이들의 유도기간 연장효과는 1.70배, 2.80배 및 3.51배인 것으로 나타났다.

한편 0.02% 천연 토코페롤, BHT 및 아스코빌산을 첨가한 실험구의 항산화효과를 비교한 결과(Fig. 2), 0.02% 천연 토코페롤, BHT 및 아스코빌산을 첨가한 실험구의 유도기간은 각각 7.67일, 13.3일 및 5.23일로서 BHT가 가장 강한 효과를 보였다. 이들의 결과에서 0.02% 메탄올추출물은 0.02% 천연 토코페롤이나 아스코빌산 첨가구보다 항산화효과가 우수하였으나 0.02% BHT보다는 다소 약한 효과를 보였다. 그러나 0.03% 메탄올추출물은 BHT와 유사한 강한 항산화효과를 보였다.

메탄올 추출물과 기존 항산화제와의 상승효과

0.02%의 메탄올 추출물을 0.02%의 천연 토코페롤, BHT 및 아스코빌산과 각각 병용하여 첨가한 결과(Fig. 3), 저장기간 14일째 과산화물가는 각각 14.5, 12.0 및 42meq/kg oil로 나타났다. 천연 토코페롤은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 단독으로 첨가시 BHT보다 상당히 낮은 항산화효과를 보였으나 양파껍질의 메탄올 추출물과 병용시 BHT와 유사한 강한 항산화효과를 나타내었다. 따라서 양파껍질의 메탄올 추출물에 대한 천연 토코페롤의 효과적인 상승효과를 확인할

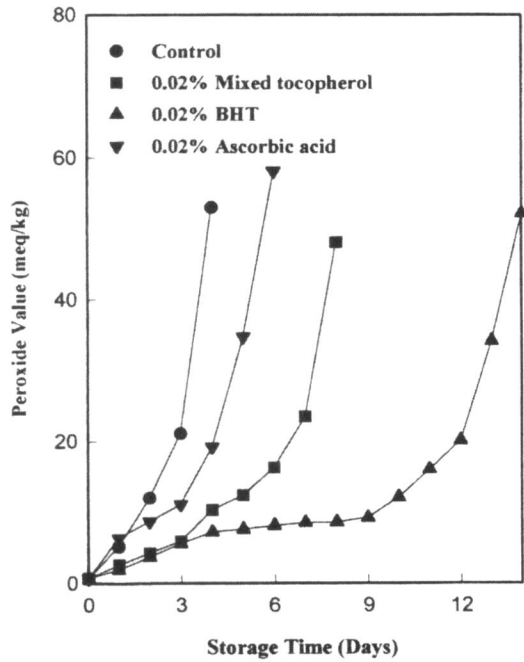


Fig. 2. Changes of the peroxide value of linoleic acid substrate containing some commercial antioxidants

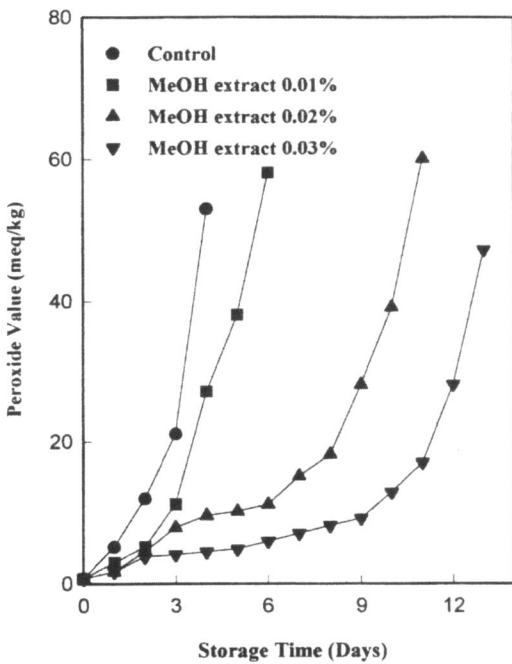


Fig. 1. Changes of the peroxide value of linoleic acid substrate containing methanol extracts of onion skin

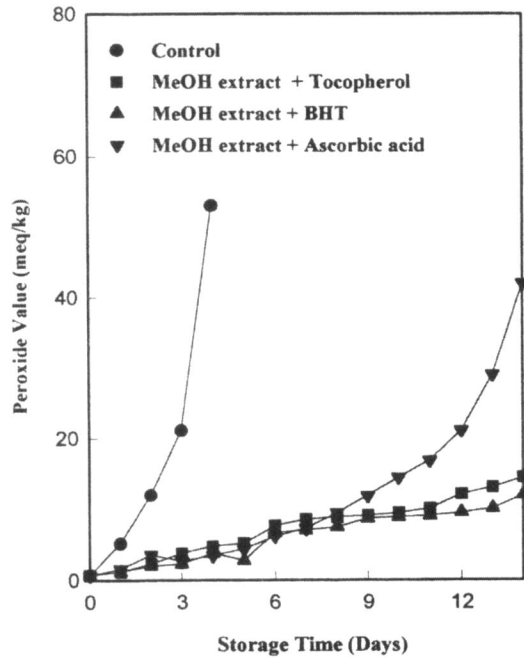


Fig. 3. Changes of the peroxide value of linoleic acid substrate containing MeOH extract+ Tocopherol, MeOH extract+ BHT and MeOH extract+ Ascorbic acid

수 있었으며 아스콜빈산의 상승효과는 이보다 낮음을 알 수 있었다.

금속첨가시의 항산화효과

0.5ppm의 FeCl₃가 첨가된 linoleic acid의 산화안정성을 측정 한 결과 (Fig. 4), 유도기간은 3.35일로서 FeCl₃가 첨가 되지 않은 기질의 유도기간 3.59일 보다 감소되어 금속의 산화촉진작용을 확인할 수 있었다.

Evans등¹³⁾은 0.3ppm의 철은 대두유의 향미안정성을 크게 저하시켰으며 1ppm의 철은 매우 강한 산화촉진제로 작용 했다고 보고하고 있다. 또한 그들은 탈산, 탈색, 탈취된 대두유에 0.003-2.5ppm의 철이 함유되어 있다는 분석결과를 보고하였다. Flider와 Orthofer¹⁴⁾는 0.03ppm의 철과 0.005ppm의 구리는 각각 대두유에서 현저한 산화촉진효과 를 보고하였으며 본 실험의 결과도 이와 유사한 경향을 보였다.

0.5ppm의 FeCl₃가 첨가된 linoleic acid에 0.01%, 0.02% 및 0.03%의 메탄올추출물이 첨가된 각각의 기질들의 과산화물가의 변화를 측정 한 결과 (Fig. 5), 이들의 유도기간은 5.33일, 9.37일 및 12.51일로서 유도기간의 연장 효과

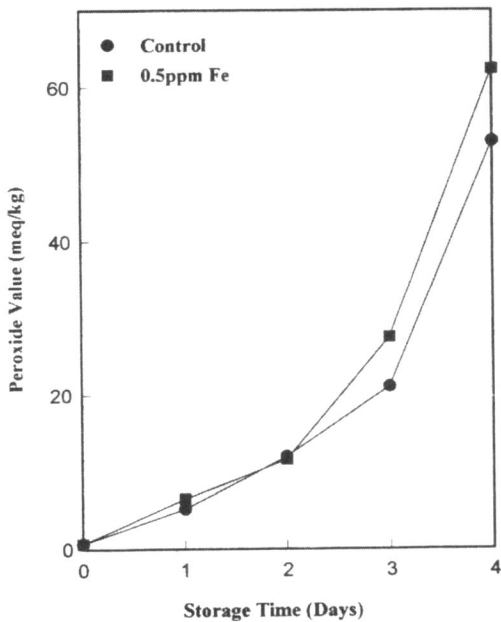


Fig. 4. Changes of the peroxide value of linoleic acid substrate with or without FeCl₃

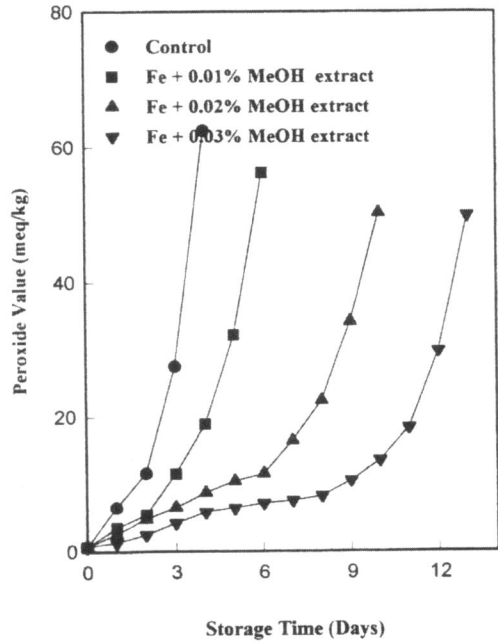


Fig. 5. Changes of the peroxide value of linoleic acid substrate containing Fe+ 0.01%MeOH extract, Fe+0.02%MeOH extract and Fe+0.03%MeOH extract

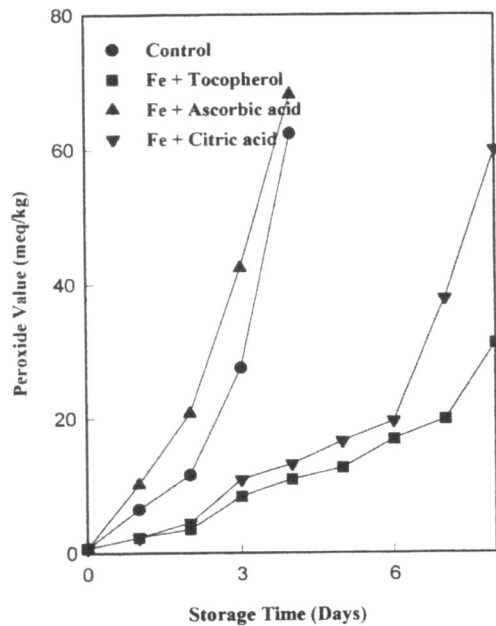


Fig. 6. Changes of the peroxide value of linoleic acid substrate containing Fe+ Ascorbic acid and Fe+ Tocopherol, Fe+ Citric Acid

는 1.59배, 2.80배 및 3.73배로 나타났다. 이들의 결과를 금속이온이 존재하지 않을 때의 메탄올 추출물의 유도기간 연장효과가 1.70배, 2.80배 및 3.51배로 나타난 결과와 비교할 때 (Fig. 1) 0.01% 메탄올추출물의 유도기간 연장효과는 감소되는 것으로 나타났으나 0.02% 및 0.03% 메탄올 추출물 첨가구의 경우 금속이온의 산화촉진작용에도 불구하고 유도기간 연장효과는 비슷하거나 오히려 증가되었다. 이상의 결과로 미루어 보아 0.01%의 메탄올 추출물은 0.5ppm의 금속이온을 완전봉쇄하지 못하지만 그이상의 농도인 0.02% 이상에서는 금속을 완전 봉쇄하는 것으로 추정된다.

따라서 양파껍질의 메탄올추출물의 항산화작용은 금속이온이 존재하지 않을 때는 라디칼 소거제 (free radical inhibitor)로서 작용하지만 금속이온이 존재시에는 금속제거제 (metal scavenger)로서 작용함을 추정할 수 있었다.

한편, 0.5ppm의 FeCl₃가 첨가된 linoleic acid에 0.02%의 천연 토코페롤, 아스כול빈산 및 구연산이 첨가된 각각의 기질들의 과산화물가의 변화를 측정된 결과 (Fig. 6), 이들의 유도기간은 8.34일, 2.90일 및 7.10일로서 나타나 유도기간 연장효과는 천연 토코페롤이 가장 강하였으며 아스כול빈산의 효과는 가장 낮은 것으로 나타났다.

또한 이들의 결과로부터 0.02%의 양파껍질의 메탄올추출물의 금속존재시의 항산화효과는 천연 토코페롤, 아스כול빈산 및 구연산의 첨가효과보다 큰 것을 확인할 수 있었다. 특히 금속제거제로 널리 사용되고 있는 구연산의 유지류에 대한 용해도는 0.005%정도로 작기 때문에 식용유지중에서 분산부유하거나 아래부분에 침착하여 청정한 제품을 얻을 수 없다는 단점이 있으나 양파껍질의 메탄올 추출물을 사용하면 이러한 단점을 어느 정도 극복할 수 있을 것으로 사료되었다.

IV. 결 론

양파껍질의 메탄올추출물은 같은 농도(0.02%)의 천연 토코페롤이나 아스כול빈산 첨가구보다 항산화효과가 우수하였으나 BHT보다는 다소 약한 효과를 보였다. 그러나 0.03% 메탄올추출물의 첨가구는 0.02% BHT 첨가구와 유사한 강한 항산화효과를 보였다. 양파껍질의 메탄올 추출물은 천연 토코페롤과 효과적인 상승효과를 나타내었으나 아스כול빈산과의 상승효과는 이보다 낮았다. 따라서 천연 토코페롤과 양파껍질의 메탄올 추출물과 병용하여 사용할 때 합성 항산화제인

BHT의 대체 사용이 가능할 것으로 사료되었다. 한편 금속이온이 존재할 때 양파껍질의 메탄올추출물은 금속제거제로 작용하는 것으로 나타났으며 이들의 효과는 천연 토코페롤, 아스כול빈산 또는 구연산보다 첨가효과보다 큰 것으로 나타났고 금속제거제로 널리 사용되고 있는 구연산의 대체사용이 가능할 것으로 사료되었다.

참고문헌

1. 김동훈 : 식용유지의 산패, 고려대학교 출판부, p. 289 (1994)
2. 김동훈 : 식용유지의 산패, 고려대학교 출판부, p. 336 (1994)
3. Villar, A., Gasco, M.A. and Alcaraz, M.J.: Anti-inflammatory action and anti-ulcer properties of hypolaetin-8-glycosides, a novel plant flavonoid, *J. Pharmacol.*, 36, 820 (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. Waters, W. A. The kinetics and mechanism of metal-catalyzed autoxidation, *J. Am. Oil Chem Soc.*, 48, 427 (1971)
8. W. W. Chap. 4 Lipids in "Food Chemistry", 2nd edition, edited by Fennema, O. R., Marcel Dekker Inc., New York and Basel(1985).
9. Schwab, A. W., Cooney, P.M., Evans C. D. The flavor problem of soybean oil 12. Nitrogen coordination compounds effective in edible oil

- stabilization, *J. Am. Oil Chem Soc.*, 30, 413(1953).
10. Cowan, J. C., Cooney, P. M. and Evans, C. D. Citric acid : I nactivating agent for metals or acidic synergist in edible oils ?, *J. Am. Oil Chem Soc.*, 39(1), 6(1962).
 11. Brekke, O. L. and Deng, J. C. Deodorization in "Handbook of Soybean Oil Processing and Utilization", Am. Oil Chem. Soc., Champaign (1980).
 12. AOCS : Method Cd 1-25. In: "AOCS Official and Tentative Methods". 4th edition, American Oil Chemists' Society, Chicago(1990)
 13. 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).
 14. Flider, F. J. and Orthofer, F. T. Metals in soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58(3), 270(1981).