Korean J Food Preserv, 29(1), 49-58 (2022)
https://doi.org/10.11002/kjfp.2022.29.1.49
pISSN: 1738-7248, eISSN: 2287-7428

Korean Journal of Food Preservation
한국식품저장유통학회지

Research Article

Quality characteristics and antioxidant activity of onion vinegar and black onion vinegar

양파와 흑양파를 이용하여 제조한 식초의 품질 특성 및 항산화 활성

Mi Suk Kim†, Ji Hyun Kim†, Geon Hyeong Gwon, Nan Kyung Kim, Ah Young Lee, Weon Taek Seo*, Hyun Young Kim*

김미숙† · 김지현† · 권건형 · 김난경 · 이아영 · 서원택* · 김현영*

Department of Food Science, Gyeongsang National University, Jinju 52725, Korea

경상국립대학교 식품과학부

Abstract In this study, we investigated the physicochemical characteristics and antioxidant activity of fermented vinegar using onion and black onion. When the onion and black onion were fermented in alcohol for 8 days, the alcohol content in both onion vinegar (OV) and black onion vinegar (BV) increased, whereas their sugar content decreased. The alcohol content was higher in OV than that in BV. When the onion and black onion were fermented in acetic acid for 20 days, the pH of both OV and BV decreased, whereas their total acidity increased. After fermentation, the main free sugars of OV and BV were fructose and glucose, and they were higher in BV than in OV. The major organic acids in OV and BV were acetic acid and malic acid, and the content of acetic acid was higher in BV than that in OV. In addition, OV and BV increased 1,1'-diphenyl- 2-picrylhydrazyl (DPPH) and 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid ($ABTS^+$) radical scavenging activities in a dose-dependent manner. Furthermore, DPPH and $ABTS^+$ radical scavenging activities were greater in black onion juice than in onion juice. The BV showed a higher DPPH and $ABTS^+$ radical scavenging activities than OV. Therefore, BV is the more suitable antioxidant functional vinegar through radical scavenging activity.

Keywords acetic acid, antioxidant, black onion, fermented vinegar, free radical

OPEN ACCESS

Citation: Kim MS, Kim JH, Gwon GH, Kim NK, Lee AY, Seo WT, Kim HY. Quality characteristics and antioxidant activity of onion vinegar and black onion vinegar. Korean J Food Preserv, 29(1), 49-58 (2022)

Received: November 23, 2021
Revised: December 10, 2021
Accepted: December 13, 2021

†These authors contributed equally to this study.

***Corresponding author**
Weon Taek Seo
Tel: +82-55-772-3276
E-mail: wtseo@gnu.ac.kr

Hyun Young Kim
Tel: +82-55-772-3277
E-mail: hyunyoung.kim@gnu.ac.kr

Copyright © 2022 The Korean Society of Food Preservation. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

식초는 오랜 기간 동안 이용되고 있는 대표적인 발효식품 중 하나이며, 독특한 신맛의 특징을 나타내어 주로 산미료로써 식품에 첨가된다(Le 등, 2015). 식초는 일반적으로 당류나 전분질을 함유하고 있는 원료액에 효모균을 접종하여 알코올 발효를 유도하고, 이로 인해 생성된 발효액에 초산균을 접종하여 초산 발효를 유도하는 과정에 의해 제조된다(Le 등, 2015). 이와 같이 제조된 식초에는 초산, 유기산, 아미노산 및 각종 영양물질을 함유하는 것으로 보고되었다(Budak 등, 2014; Le 등, 2015). 특히 식초를 섭취했을 때 체내에서 비만 억제, 혈당 개선, 신진대사 개선 등의 효능이 보고됨에 따라, 기능성 식초 제조와 기능성 규명에 관한 연구가

활발히 이루어지고 있다(Budak 등, 2014; Kondo 등, 2009; Shishehbor 등, 2017). 이전 연구에 의하면 복분자, 오디, 당근 등의 천연물 유래 소재에는 폴리페놀, 플라보노이드 성분을 함유하고 있어, 이들을 이용하여 제조한 발효식초는 물 추출물에 비해 항산화 활성이 증가하는 것으로 보고되었다(Bang 등, 2020; Kim 등, 2018; Park 등, 2012).

양파(*Allium cepa* L.)는 백합과에 속하는 다년생 식물로 전 세계적으로 많이 이용되고 있는 식재료 중의 하나로, quercetin, kaempferol, rutin, diallyl sulfide 등의 활성 성분이 존재하고 있어 항산화, 항염증, 지질 개선, 항비만, 항당뇨 등의 다양한 생리활성 효능을 나타낸다고 알려져 있다(Galavi 등, 2021). 그러나 양파는 특유의 자극적인 향을 나타냄에 따라, 조리과정에서 자극적인 향을 줄이기 위해 굽거나 찌는 조리방법을 이용하여 많이 이용되고 있다(Galavi 등, 2021; Yang와 Park, 2011a). 다양한 조리방법 중에서 고온 및 적절한 습도에서 양파를 저장하게 되면 갈변반응으로 인해 색이 갈색으로 변하게 되는 흑양파를 제조할 수 있는데, 이는 양파 특유의 자극적인 냄새와 맛을 감소시키는 반면 단맛이 증가된 특징을 나타낸다(Yang과 Park, 2011a). 뿐만 아니라, 흑양파 추출물은 양파 추출물에 비해 *in vitro* system에서 radical 소거능을 증가시켜, 항산화 활성이 높은 것으로 보고된 바 있다(Yang와 Park, 2011b). 그러나 양파와 흑양파를 이용하여 제조한 발효식초의 품질 특성 및 생리활성 관련 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 양파를 숙성시켜 만든 흑양파를 이용하여 알코올 발효 및 초산 발효를 통해 발효식초를 제조하였으며, 숙성 및 발효에 따른 이화학적 성분 변화와 항산화 활성을 비교함으로써 흑양파식초의 항산화 기능성 식품 소재로서의 활용 가능성에 대해 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 시약

본 연구에 사용된 양파는 시중에서 구입하여 사용하였다. 식초 제조 시에 사용한 효모와 초산균 보존용 배지는 YPDA(0.5% yeast extract, 0.5% peptone, 2% dextrose, 1.5% agar) 배지를 사용하였으며, 배지 조성에 필요한 구성요소는 Difco사 제품(Becton Dickinson and Company, Detroit, MI, USA)을 사용하였다. 1,1'-Diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH)는 Alfa Aesar(London, UK) 사에서 구입하였으며, 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid(ABTS^{+})는 Roche(Mannheim, Germany) 사에서 구입하여 실험에 사용하였다.

2.2. 사용 균주 및 종균배양

효모와 초산균 종균배양에 사용한 맥아 추출액 배지는 정수 1 L에 엿기름가루 200 g을 가하고 60℃에서 2시간 당화 후 여과하여 여액을 1 L로 조정한 후 121℃에서 15분간 멸균하여 사용하였다. 효모 종균배양에 제조한 맥아 추출액 배지 100 mL가 들어 있는 250 mL Erlenmyer flask에 YPDA 배지에서 계대배양한 *Saccharomyces cerevisiae* (KCCM 11215) 균주를 1 백금이 접종하고 2일간 진탕 배양(150 rpm)하여 알코올 발효를 위한 종균으로 사용하였다. 초산균 종초 배양을 위해 1%(v/v) 에탄올을 보충한 엿기름 배지 100 mL가 들어 있는 50 mL Erlenmyer flask에 YPDA 배지에서 계대배양한 *Acetobacter pasterianus* A8(Shin, 2013) 균주를 1 백금이 접종하고 2일간 30℃에서 진탕 배양하여 초산 발효를 위한 종초로 사용하였다.

2.3. 양파식초와 흑양파식초의 제조

양파를 세척하여 물기를 제거한 다음 8등분 하여 65℃의 건조기에서 5일간 건조했으며, 흑양파는 65℃의 건조기에서 2주간 열처리한 후 동일한 조건에서 1주일간 추가적으로 건조했다. 건조된 양파와 흑양파 300 g을 믹서기로 마쇄한 다음 용수에 2.5배로 희석하였고, 천으로 걸러진 혼합액은 5 L 광구병에 담아 80℃에서 15분간 살균 처리하였다. 살균 처리 후 상온으로 냉각한 양파와 흑양파 혼합액에 효모 주모를 2.5% 접종하여 30℃에서 10일간 알코올 발효를 실시하였다. 그 후 알코올 농도를 6%로 조정하고 3일간 진탕 배양한 초산균 종초를 5% 접종하여 30℃에서 24일간 정치 발효시켰으며, 이를 이화학적 분석 및 항산화 활성 평가에 사용하였다.

2.4. pH 및 총산도 측정

시료는 원심분리기(Hanil Science Industrial Co.,

https://doi.org/10.11002/kjfp.2022.29.1.49

Kimpo, Korea)에서 3,000 rpm으로 15분간 원심분리한 뒤 상등액을 취하여 pH meter(Jenway, UK)를 사용하여 pH를 측정하였다. 총산도는 원심 분리한 시료 1 mL를 pH 8.2±0.1까지 중화시키는 데 소요된 0.1 N NaOH의 소비 mL 수를 구하고 아래 식에서와 같이 환산하였다.

Total acidity (%) = 0.6 × 0.1 N NaOH (mL)

2.5. 유리당 분석

유리당과 유기산은 HPLC(Agilent 1200 series, Agilent Co., Forest Hill, Vic, Australia) 기기를 이용하여 분석하였다. 유리당을 분석하기 위해 시료 5 g에 물 25 mL를 가하여 녹인 후 acetonitrile로 50 mL까지 채웠다. 이 용액을 Sep-pak NH2 column(Waters Co., Milford, MA, USA)과 0.45 μm membrane filter(Dismic-25CS, Toyoroshikaisha, Ltd., Tokyo, Japan)로 여과한 액을 시험 용액으로 사용하였다. 당 분석 column(Polyamine II, 4.6×150 mm, 5 μm, YMC Co., Kyoto, Japan)에 시험용액 20 μL를 주입하고 35℃에서 이동상 용매[acetonitrile:water = 70:30(v/v)]를 1 mL/min 속도로 이동시키면서 refractive index(RI, Agilent 1200 series) 검출기 상에서 당을 검출하였다.

2.6. 유기산 분석

유기산 분석을 위해 시료를 원심분리기에서 3,000 rpm으로 15분간 원심분리한 후 상등액을 0.2 μm membrane filter(Dismic-25CS, Toyoroshikaisha, Ltd.)로 여과하여 유기산 분석을 위한 시료를 준비하였다. 전 처리한 시료 20 μL을 TSK gel ODS-100V column(4.6×250 mm, 5 μm, Tosoh Corp., Tokyo, Japan)이 장착된 HPLC 시스템에 주입하고 30℃에서 이동상 용매(0.1% 16 phosphoric acid)를 1 mL/min 속도로 이동시키면서 UV 검출기를 이용하여 210 nm에서 유기산을 검출하였다. 유기산은 같은 조건으로 분석한 표준 유기산의 검량선과 비교하여 정량하였다.

2.7. 총폴리페놀 함량 측정

각 시료 100 μL와 10% Folin-Ciocalteau's phenol reagent 200 μL를 혼합한 뒤 700 mM Na_2CO_3 700 μL를 섞은 뒤 30분간 실온에 방치하였다. 반응이 끝난 후 650 nm에서 흡광도를 측정하였고, gallic acid를 이용한 검량선과 비교하여 mg gallic acid equivalents(GAE)/g으로 총 페놀 함량을 나타내었다(Gutfinger, 1981).

2.8. 총플라보노이드 함량 측정

각 시료 150 μL와 5% $NaNO_2$ 75 μL를 섞은 후 6분간 실온에서 방치하였으며, 10% $AlCl_3$ 150 μL를 첨가하여 다시 5분간 방치하였다. 그 후 1N NaOH 750 μL를 혼합하여 15분간 반응시킨 다음 492 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총플라보노이드 함량은 quercetin을 이용한 검량선과 비교하여 mg quercetin equivalents(QE)/g으로 나타내었다(Moreno 등, 2000).

2.9. 1,1'-Diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH) radical 소거 활성 측정

각 농도별로 ethanol에 녹인 시료와 60 μM DPPH 용액을 각각 100 μL씩 동량으로 혼합하여 실온에서 반응시켰다. 30분간 반응시킨 반응액을 540 nm에서 GloMax microplate reader(Madison, Wisconsin, WI, USA) 기기를 이용하여 흡광도를 측정하여 DPPH 라디칼 소거능을 산출하였다(Hatano 등, 1989).

2.10. 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid ($ABTS^+$) radical 소거 활성 측정

각 농도별로 증류수에 녹인 시료와 2.6 mM $ABTS^+$ 시약을 동량으로 혼합하여 실온에서 30분간 반응시켰다. 그 뒤, 반응액을 600 nm에서 GloMax microplate reader 기기를 이용하여 흡광도를 측정하여 시료의 $ABTS^+$ 라디칼 소거능을 산출하였다(Re 등, 1999).

2.11. 통계분석

본 실험에서 측정한 결과는 평균(mean)±표준편차(standard deviation, SD)로 나타내었으며, 통계 프로그램인 Statistical Package for the Social Sciences(version 25, IBM Corp., NY, USA)를 이용하여 분산분석(analysis of variance, ANOVA)을 구한 뒤, Duncan's multiple

range test를 사용하여 유의수준 0.05에서 유의성을 검증하여 결과를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양파식초 및 흑양파식초의 pH 및 산도 변화

가공식품 제조 과정에서 비효소적 갈변 반응은 당과 아미노산을 amino-carbonyl 반응으로 식품의 색깔과 품질을 향상시키기 위해 많이 이용되고 있으며, Maillard reaction에 의해 생성된 갈색화 물질은 항산화 효능이 있는 것으로 보고되어 최근 갈변 물질에 대한 생리활성 연구가 활발하게 진행되고 있다(Lee 등, 2005; Lee 등, 2010). 갈변반응을 이용한 가공식품 중 대표적인 흑마늘의 경우, 생마늘을 일정한 온도와 습도 하에서 숙성 및 발효시킴으로써 마늘이 가지고 있는 특유의 자극적인 향과 매운맛이 감소되고, 단맛이 증가되었으며, 숙성과정에서 *S*-allyl-cystein(SAC)과 같은 유효성분이 증가되어 생마늘보다 항산화, 항염증, 항암, 콜레스테롤 저하 및 면역 개선 등의 효능이 나타난 것으로 보고되었다(Chung 등, 2011; Kang와 Shin, 2012; Shin 등 2008; Tak 등, 2014). 이전 연구에 의하면, 양파를 숙성 및 발효시킨 흑양파는 3,4-dihydroxybenzoic acid, quercetin 등의 생리활성 물질을 함유하고 있으며, 특히 일반 양파에 비해 *in vitro*에서 DPPH 및 $ABTS^{+}$ radical 소거능이 증가하여 항산화 활성이 향상되는 것으로 보고되었다(Yang과 Park, 2011b; Yang 등, 2012). 따라서 본 연구에서는 양파를 숙성 및 발효시켜 흑양파식초를 제조하고, 흑양파식초의 이화학적 품질 특성 및 항산화 활성을 양파식초와 비교하여 알아보고자 하였다.

양파식초 및 흑양파식초 제조 과정에서 0-8일간 알코올 발효 과정 중 알코올 함량 변화와 당도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 알코올 발효 과정 중 알코올 함량 변화를 측정한 결과(Fig. 1(A)), 양파식초는 0%에서 발효 1일째 5%, 8일에 9.6%의 알코올 함량을 나타낸 반면 흑양파식초는 0%에서 발효 1일째 1%, 8일에 7%의 알코올 함량을 나타내었다. 따라서 발효식초의 알코올 함량은 흑양파식초에 비해 양파식초가 더 높은 수치를 나타냄을 알 수 있었다. 알코올 발효 과정 중 당 함량을 측정한 결과(Fig. 1(B)), 알코올 발효가 진행됨에 따라 양파식초의 당도는 0일에 25.6 °Brix에서

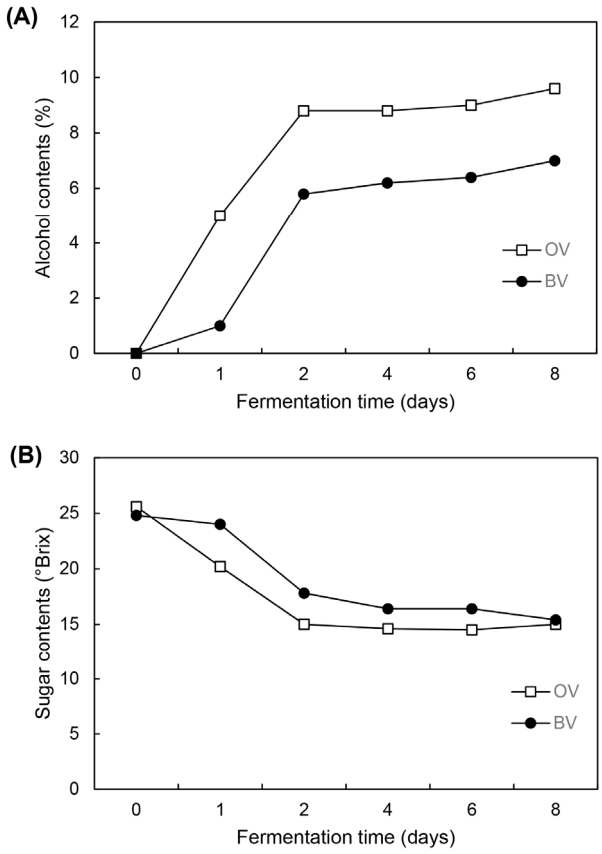

Fig. 1. Changes in alcohol (A) and sugar (B) contents of onion vinegar (OV) and black onion vinegar (BV) during alcohol fermentation for 8 days.

8일에 15 °Brix로 감소하였으며, 흑양파식초는 0일에 24.8 °Brix에서 8일에 15.4 °Brix를 나타내었다. 따라서 알코올 발효 8일에 양파식초와 흑양파식초의 당도는 비슷한 수치를 나타냄을 알 수 있었다. 이전 연구에 의하면 양파식초를 알코올 발효 시 이를 통해 양파식초와 흑양파식초 제조 과정에서 알코올 발효 시간이 지남에 따라 효모가 당을 이용하여 알코올을 생성한 것으로 사료된다. 이전 연구에서 양파식초의 알코올 발효 24시간에 당 함량이 급격히 감소하였고 알코올 함량은 이와 반비례하여 증가하였는데, 본 연구와 비슷한 경향을 나타내었다(Shin 등, 2002). 또한, 이전 연구에서 양파식초는 발효 60시간 종료 후 6.6%, 7.8% 등의 수치를 나타내었으나 본 연구에서의 양파식초 및 흑양파식초는 이보다 높은 알코올 함량 수치를 나타내었다(Shin 등, 2002).

양파식초 및 흑양파식초 제조 과정에서 알코올 발효가

https://doi.org/10.11002/kjfp.2022.29.1.49

끝난 뒤 20일간 초산 발효를 진행하였으며, 초산 발효 과정 중 pH와 총 산도 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 발효 전 양파식초 및 흑양파식초의 pH는 각각 3.65 및 3.45의 수치를 나타내었으며, 이후 완만하게 pH 수치가 감소하여 발효 20일째 양파식초 및 흑양파식초의 pH는 각각 2.96 및 2.76의 수치를 나타내었다(Fig. 2(A)). 초산 발효 과정 중 총 산도를 측정한 결과(Fig. 2(B)), 발효 전 양파식초 및 흑양파식초는 각각 1.99% 및 1.63%의 수치를 나타내었다. 반면 발효가 진행됨에 따라 점차 산도가 증가하였으며, 양파식초는 발효 20일째 양파식초 및 흑양파식초는 각각 5.2% 및 5.3%의 유사한 수치를 나타내었다. 따라서 양파식초 및 흑양파식초의 초산 발효과정에서 총 산도가 증가함에 따라 pH가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 이전 연구에서 흑마늘 식초 제조 시 초산 발효 시간이 경과함에 따라 pH가 감소하고 총 산도가 증가하였다는 연구와 유사한 경향을 나타내었다(Seo 등, 2016). 본 연구에서 양파식초는 초기산도 1.99%에서 발효 20일째 5.2% 수치로 증가하였

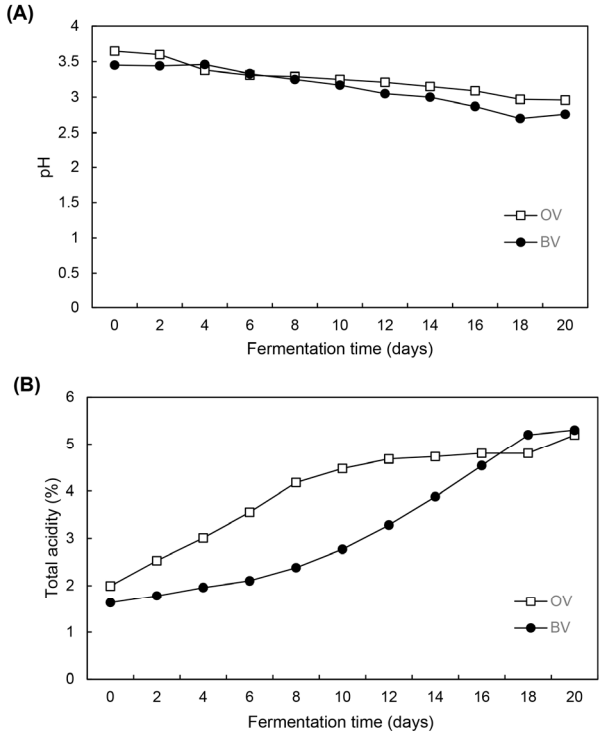

Fig. 2. Changes in pH (A) and total acidity (B) of onion vinegar (OV) and black onion vinegar (BV) during acetic acid fermentation for 20 days.

는데 이는 양파식초 제조 시 초기산도 1.59%에서 발효 10일에 5.39%를 나타낸 이전 연구와 유사한 수치를 나타내었다(Shin 등, 2002). 산도는 초기 알코올 농도 및 초기 산도의 영향을 받는데, 이는 알코올 발효를 시킨 뒤 알코올 농도를 6%로 동일하게 조정한 결과로 인한 것으로 생각된다.

3.2. 양파식초 및 흑양파식초의 유리당 함량

양파식초 및 흑양파식초를 발효 과정을 거치지 않은 양파즙 및 흑양파즙과 비교하여 유리당 함량을 비교 분석하였다(Table 1). 먼저 양파즙과 흑양파즙의 총 유리당 함량 측정 결과 각각 239.6 g/L 및 211.2 g/L의 수치를 나타내어 양파즙의 총 유리당 함량이 더 높았다. 양파즙 및 흑양파즙의 유리당 주요 성분을 측정한 결과, 주로 fructose 및 glucose 성분인 것을 알 수 있었다. 특히 fructose 함량은 양파즙에 비해 흑양파즙이 더 높았으며, glucose 함량은 흑양파즙에 비해 양파즙이 더 높은 수치를 나타내었다. 이전 연구에서 국내산 양파에 함유되어 있는 유리당이 주로 fructose, glucose, sucrose로 보고한 것과 유사한 결과를 나타내었다(Suh 등, 1996). 양파와 흑양파를 이용하여 발효식초를 제조한 뒤 유리당 함량 측정 결과, 양파식초 및 흑양파식초의 총 유리당 함량이 각각 50.9 g/L 및 80.1 g/L의 수치를 나타내어, 양파즙 및 흑양파즙에 비해 각각 낮은 수치를 나타내어 발효 과정을 통해 유리당 함량이 감소한 것을 알 수 있었다. 이는 양파를 이용하여 식초 형태로 발효했을 때 유리당 함량이 감소했다는 이전 연구와 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있었다(Shim 등, 2002). 양파식초 및 흑양파식초의 유리당 주요 성분을 측정한 결과, 주로 fructose 및 glucose 성분인 것을 알 수 있었다. 특히 흑양파식초의 주요 성분은 fructose(42.6 g/L) 및 glucose (37.5 g/L)으로 확인되었으며, 이는 양파식초의 fructose (19.7 g/L) 및 glucose(21.4 g/L) 함량에 비해 높은 수치임을 알 수 있었다. 또한, 흑양파즙의 경우 sucrose 및 lactose 성분이 일부 검출되었으나, 발효 시 이들 성분이 검출되지 않는 특징을 나타내었다. 이는 이전 연구에서 발효 시간이 지남에 따라 양파 식초의 sucrose 성분이 가장 먼저 소비되는 결과와 유사한 경향을 나타내었다(Shim 등, 2002).

Table 1. Free sugar contents of onion juice (OJ), black onion juice (BJ), onion vinegar (OV), and black onion vinegar (BV)

Free sugars	Contents (g/L)			
	Not fermented		Fermented	
	OJ[1)]	BJ	OV	BV
Fructose	101.5±5.44[2)]	124.4±6.22	19.7±1.10	42.6±2.40
Glucose	127.5±5.14	82.1±1.20	21.4±1.36	37.5±2.30
Sucrose	10.6±0.30	3.5±0.37	4.8±0.17	–[3)]
Lactose	–	1.2±0.17	4.8±0.53	–
Total	239.6±1.71	211.2±0.99	50.9±0.86	80.1±4.70
Brix°	27.5	25	5.4	9.8

[1)]OJ, onion juice; BJ, black onion juice; OV, onion vinegar; BV, black onion vinegar.
[2)]Values are mean±SD (n=3).
[3)]Not detected.

3.3. 양파식초 및 흑양파식초의 유기산 함량

양파즙, 흑양파즙, 양파식초 및 흑양파식초의 유기산 함량을 측정한 결과는 Table 2와 같다. 양파즙, 흑양파즙, 양파식초 및 흑양파식초의 총 유기산 함량을 측정한 결과, 각각 11.04 g/L, 7.53 g/L, 71.70 g/L 및 56.10 g/L의 수치를 나타내었다. 양파 및 흑양파 모두 발효 과정을 거쳐 식초로 제조했을 때 유기산 함량이 높아진 것을 확인할 수 있었다. 이는 이전 연구에서 양파즙에 비해 양파 발효액에서 유기산이 높아진 연구와 유사한 경향을 나타내었다(Jeong과 Cha, 2016). 또한, 본 연구에서 흑양파식초는 양파식초에 비해 유기산 함량이 낮았는데, 이는 흑양파즙이 양파즙에 비해 유기산 함량이 낮은 수치를 나타냄과 유사한 결과를 나타내었다. 본 연구에서 양파식초 및 흑양파식초의 주요 유기산은 acetic acid 및 malic acid임을 알 수 있었다. 이전 연구에서도 양파식초의 주요 유기산은 acetic acid, malic acid, succinic acid, citric acid로 보고된 바 있으므로, 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다(Jeong와 Cha, 2016). 본 연구 결과에서 양파식초에는 acetic acid가 37.6 g/L, malic acid가 33.6 g/L 함유된 반면 흑양파식초는 acetic acid를 45.9 g/L, malic acid를 9.73 g/L 함유

Table 2. Free organic acid contents of onion juice (OJ), black onion juice (BJ), onion vinegar (OV), and black onion vinegar (BV)

Free organic acids	Contents (g/L)			
	Not fermented		Fermented	
	OJ[1)]	BJ	OV	BV
Oxalic acid	–[2)]	0.01±0.00[3)]	0.02±0.00	0.10±0.00
Citric acid	0.40±0.02	0.25±0.02	0.50±0.03	0.32±0.04
Malic acid	9.76±0.18	6.13±0.43	33.60±1.36	9.73±0.30
Succinic acid	–	–	–	–
Lactic acid	–	–	–	–
Acetic acid	0.88±0.05	1.15±0.1	37.60±1.47	45.90±1.64
Total	11.04±0.13	7.53±0.35	71.70±2.85	56.10±1.72
Acidity (%)	1.50	1.57	4.45	5.12

[1)]OJ, onion juice; BJ, black onion juice; OV, onion vinegar; BV, black onion vinegar.
[2)]Not detected.
[3)]Values are mean±SD (n=3).

https://doi.org/10.11002/kjfp.2022.29.1.49

하고 있었다. 따라서 흑양파식초는 양파식초에 비해 acetic acid 함량이 높았으며, 반면 malic acid 함량은 낮은 것을 알 수 있었다.

3.4. 양파식초 및 흑양파식초의 총폴리페놀 및 플라보노이드 함량

폴리페놀 성분은 천연물 유래 소재에 함유되어 있는 대표적인 항산화 물질로 알려져 있으며, 화합물 내 포함된 hydroxyl 기가 radical 소거능을 갖는 것으로 보고되었다(Myburgh, 2014). 플라보노이드 성분은 폴리페놀에 속해 있는 물질로써, 다양한 천연물 유래 소재에 포함되어 있다(Kozłowska와 Szostak-Wegierek, 2014). 양파에는 quercetin, kaempferol, rutin 등의 폴리페놀 및 플라보노이드 성분이 함유된 것으로 보고된 바 있다(Galavi 등, 2021). 양파즙, 흑양파즙, 양파식초 및 흑양파식초의 총폴리페놀 및 플라보노이드 함량을 측정한 결과를 Table 3에 나타내었다. 양파즙, 흑양파즙, 양파식초 및 흑양파식초의 총폴리페놀 함량을 측정한 결과, 각각 98.79, 99.09, 91.37 및 90.31 mg GAE/g의 수치를 나타내어 양파 및 흑양파즙에 비해 발효 과정을 거친 양파 및 흑양파 식초의 폴리페놀 성분이 다소 감소한 것을 알 수 있었다. 반면 양파즙, 흑양파즙, 양파식초 및 흑양파식초의 총플라보노이드 함량을 측정한 결과, 양파즙 및 양파식초에 비해 각각 흑양파즙 및 흑양파식초가 일부 높은 플라보노이드 함량을 나타내었으나 모든 시료 간 통계 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 이전 연구에서 폴리페놀 성분의 아세트산화 반응을 유도했을 때 폴리페놀 성분이 40%까지 감소하는 것으로 보고됨에 따라 식초 제조 시 발효 과정인 아세트산화 반응에 의해 폴리페놀 성분이 일부 감소한 것으로 사료된다(Andlauer 등, 2000). 양파식초 발효기간 동안 총플라보노이드 함량이 다소 감소하였는데, 이는 양파의 주요 플라보노이드 성분인 rutin과 quercetin diglucoside가 식초 발효기간이 증가할수록 감소된 것으로 사료된다(Cheun 등, 2005). 이 외에도, 양파식초 제조 시 열처리는 quercetin diglucoside, quercetin monoglucoside 등 플라보노이드 성분이 용매로 유출되는 것으로 보고됨에 따라, 열처리 유무 및 열처리 시기가 양파식초의 플라보노이드 함량 변화에 영향을 미쳤을 것으로 사료된다(Cheun 등, 2005).

3.5. 양파식초 및 흑양파식초의 DPPH radical 소거능

DPPH radical은 nitrogen을 포함하는 안정한 형태의 free radical이며, 항산화 물질은 DPPH radical과 반응하여 전자 또는 수소를 전달한다(Hatano 등, 1989). 이 과정에서 보라색의 DPPH 시약은 노란색으로 변화되어 시료의 항산화 활성 정도를 측정할 수 있으며, 간단하고 짧은 시간 내 측정이 가능하여 *in vitro*에서 천연물 유래 소재의 항산화 활성을 평가하는 데 널리 사용되고 있다(Hatano 등, 1989; Gulcin, 2020). 양파즙, 흑양파즙, 양파식초 및 흑양파식초의 농도별 DPPH radical 소거능을 Fig. 3에 나타내었다. 4가지 시료 모두 농도 유의적으로 DPPH radical 소거능이 증가함을 알 수 있었다. 특히 흑양파즙은 양파즙에 비해 모든 농도에서 유의적으로 DPPH radical 소거능이 증가하였다. 또한 양파식초 및 흑양파식초는 각각 양파즙 및 흑양파즙에 비해 DPPH radical 소거능이 증가하여 식초 형태로 제조 시 즙에 비해 항산화 활성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 흑양파식초는 100, 250, 500, 1,000 μg/mL의 농도에서 각각 19.27%, 44.17%, 66.21%, 79.42%의 수치를 나타내었는데, 이들 중 100, 250, 500 μg/mL의

Table 3. Total phenol and flavonoid contents of onion juice (OJ), black onion juice (BJ), onion vinegar (OV), and black onion vinegar (BV)

	Contents			
	Not fermented		Fermented	
	OJ[1)]	BJ	OV	BV
Total polyphenol (mg GAE/g)	98.79±2.49[a,2)]	99.09±3.77[a]	91.39±2.32[b]	90.31±3.1[b]
Total flavonoids (mg QE/g)	0.14±0.01[NS,3)]	0.15±0.01	0.13±0.01	0.15±0.00

[1)]OJ, onion juice; BJ, black onion juice; OV, onion vinegar; BV, black onion vinegar.
[2)]Values are mean±SD (n=3). [a-b]Means with the different letters are significantly different ($p<0.05$) by Duncan's multiple range test.
[3)]NS, non-significance.

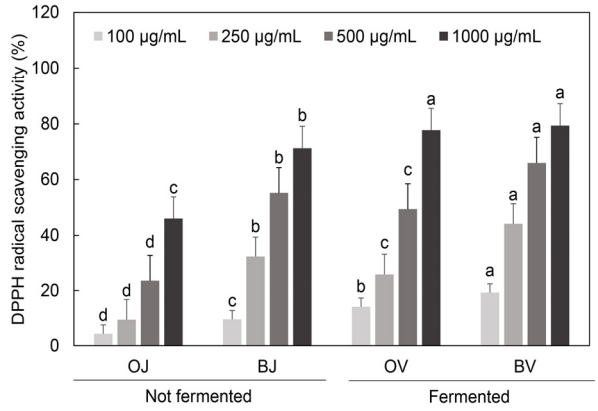

Fig. 3. DPPH radical scavenging activity of onion juice (OJ), black onion juice (BJ), onion vinegar (OV), and black onion vinegar (BV). Values are means±SD (n=6). [a–d]Means with the different letters are significantly different by Duncan's multiple range test ($p<0.05$).

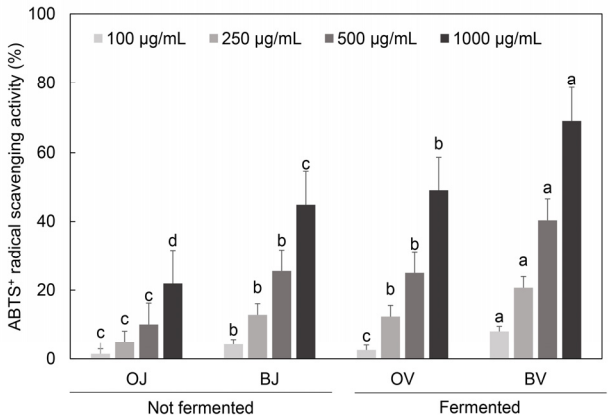

Fig. 4. ABTS$^+$ radical scavenging activity of onion juice (OJ), black onion juice (BJ), onion vinegar (OV), and black onion vinegar (BV). Values are means±SD (n=6). [a–c]Means with the different letters are significantly different by Duncan's multiple range test ($p<0.05$).

농도에서는 다른 시료에 비해 유의적으로 가장 높은 DPPH radical 소거 활성을 나타내었다. 이전 연구에 의하면, 흑양파 물 추출물은 양파 물 추출물에 비해 DPPH radical 소거능이 높은 것으로 보고되어 본 연구결과와 유사한 결과를 나타내었다(Yang와 Park, 2011b).

3.6. 양파식초 및 흑양파식초의 ABTS$^+$ radical 소거능

양파즙, 흑양파즙, 양파식초 및 흑양파식초의 농도별 ABTS$^+$ radical 소거능을 Fig. 4에 나타내었다. 4가지 시료 모두 농도의존적으로 ABTS$^+$ radical 소거능이 증가하였다. 특히 양파즙에 비해 흑양파즙의 ABTS$^+$ radical 소거능이 높았으며, 양파즙 및 흑양파즙에 비해 발효과정을 거친 양파식초 및 흑양파식초의 ABTS$^+$ radical 소거능이 높게 나타났다. 또한, 흑양파식초는 100, 250, 500, 1,000 μg/mL의 농도에서 각각 8.09%, 20.71%, 40.34%, 69.04%의 수치를 나타내었는데, 다른 시료에 비해 동일한 농도에서 ABTS$^+$ radical 소거능이 유의적으로 가장 높은 것을 알 수 있었다. 이전 연구에서도 100-1,000 μg/mL의 농도의 흑양파 추출물은 동일한 농도의 양파 추출물에 비해 ABTS$^+$ radical 소거능이 높아 항산화 활성이 우수한 것으로 보고되어 본 연구와 유사한 결과를 확인할 수 있었다(Yang와 Park, 2011b). 따라서 본 연구 결과를 통해 흑양파식초는 양파즙, 흑양파즙 및 양파식초에 비해 *in vitro*에서 radical 소거를 통한 항산화 활성이 우수한 것으로 사료된다. 본 연구에서 양파 및 흑양파를 식초로 제조했을 때 대표적인 항산화 물질로 알려져 있는 총폴리페놀 및 플라보노이드 성분은 일부 감소하였으나 DPPH 및 ABTS$^+$ radical 소거능은 증가한 결과를 나타내었다. 이전 연구에서 양파 추출물에 비해 양파식초에서 taurine, proline, alanine, citulline, valine, cystine, phenylalanine, β-alanine, β-aminoisobutyric acid, γ-amino-n-butyric acid, histidine, anserine, ornitine 등의 성분이 증가하였으며, 이들은 국내외 연구에서 항산화 활성이 보고된 바 있다(Jung과 Cha, 2016). 따라서 이들 성분 변화로 인해 항산화 활성이 증가된 것으로 사료되어지나 양파 및 흑양파와 이를 이용하여 제조한 양파식초 및 흑양파식초의 생리활성물질 변화와 관련한 연구가 필요한 것으로 사료된다.

4. 요약

본 연구는 양파와 흑양파 식초의 발효에 따른 이화학적 특성과 항산화 활성에 대해 알아보았다. 양파와 흑양파를 8일간 알코올 발효를 실시하였을 때, 알코올 함량이 증가하고 당 함량이 감소하는 것을 알 수 있었으며, 발효 8일째 알코올 함량은 양파식초가 흑양파식초에 비해 더 높았다. 이후 초산 발효를 20일간 실시한 결과, 총 산도 증가에 따라 pH가 감소되었으며, 양파식초와 흑양파식초 간 유의한 차이는 나타나지 않았다. 양파식초 및 흑양파식초의 주요

https://doi.org/10.11002/kjfp.2022.29.1.49

유리당은 fructose와 glucose임을 확인하였으며, 양파식초에 비해 흑양파식초에서 이들 유리당 함량이 높은 것을 알 수 있었다. 양파식초 및 흑양파식초의 주요 유기산은 acetic acid 및 malic acid임을 확인하였고, 양파식초에 비해 흑양파식초의 acetic acid 함량이 더 높았다. 양파즙, 흑양파즙, 양파식초 및 흑양파식초의 항산화 활성을 확인하기 위해 DPPH 및 $ABTS^+$ 소거능을 측정한 결과, 100, 250, 500, 1,000 μg/mL의 농도에서 농도 의존적으로 *in vitro*에서 DPPH 및 $ABTS^+$ radical 소거능이 증가하였다. 특히 모든 농도에서 흑양파식초는 양파식초에 비해 radical 소거능이 유의적으로 높아 항산화 활성이 향상된 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구를 통해 흑양파를 이용하여 항산화 기능성 식초로의 활용 가능성을 제시하고자 한다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflicts of interest.

Author contributions

Conceptualization: Seo WT, Kim HY. Data curation: Lee AY. Formal analysis: Kim MS, Gwon GH, Kim NK. Writing - original draft: Kim MS, Kim JH. Writing - review & editing: Kim JH, Kim HY.

Ethics approval

This article does not require IRB/IACUC approval because there are no human and animal participants.

ORCID

Mi Suk Kim (First author)
https://orcid.org/0000-0002-7418-0169
Ji Hyun Kim (First author)
https://orcid.org/0000-0001-6617-2129
Geon Hyeong Gwon
https://orcid.org/0000-0003-0599-0974
Nan Kyung Kim
https://orcid.org/0000-0003-4018-7167
Ah Young Lee
https://orcid.org/0000-0002-3489-7798
Weon Taek Seo (Corresponding author)
https://orcid.org/0000-0002-6187-4487
Hyun Young Kim (Corresponding author)
https://orcid.org/0000-0003-2241-2877

References

Andlauer W, Stumpf C, Fürst P. Influence of the acetification process on phenolic compounds. J Agric Food Chem, 48, 3533-3536 (2000)

Bang SI, Gwon GH, Cho EJ, Lee AY, Seo WT. Characteristics of fermented vinegar using mulberry and its antioxidant activity. Korean J Food Preserv, 27, 651-662 (2020)

Budak NH, Aykin E, Seydim AC, Greene AK, Guzel-Seydim ZB. Functional properties of vinegar. J Food Sci, 79, 757-764 (2014)

Cheun KS, Kang SG, Kang SK, Jung ST, Park YK. Changes of the flavonoids in onion vinegar fermented with onion juice and ethanol. Korean J Food Preserv, 12, 650-655 (2005)

Chung DM, Kwon SH, Chung YC, Chun HK. Quercetin glucoside profiling of fresh onion (*Allium cepa*) and aged black onion using HPLC-ESI/MS/MS. J Life Sci, 21, 464-467 (2011)

Galavi A, Hosseinzadeh H, Razavi BM. The effects of *Allium cepa* L. (onion) and its active constituents on metabolic syndrome: A review. Iran J Basic Med Sci, 24, 3-16 (2021)

Gulcin I. Antioxidants and antioxidant methods: An updated overview. Arch Toxicol, 94, 651-715 (2020)

Gutfinger T. Polyphenols in olive oils. J Am Oil Chem Soc, 58, 966-968 (1981)

Hatano T, Edamatsu R, Hiramatsu M, Mori A, Fujita Y, Yasuhara T, Yoshica T, Okuda T. Effects of the interation of tannins with co-existing substances, VI. Effects of tannins and related polyphenols on superoxide anion radical, and on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. Chem Pharm Bull, 37, 2016-2021 (1989)

Jeong EJ, Cha YJ. Changes in taste compounds

during onion vinegar fermentation. J Korean Soc Food Sci Nutr, 45, 298-305 (2016)

Kang MJ, Shin JH. The effect of black garlic extract on lipid metabolism in restraint stressed rats. J Life Sci, 22, 1529-1537 (2012)

Kim JI, Han DW, Yun JA, Baek HJ, Lim SW. Pancreatic lipase inhibitory activity and antioxidant activity of carrot vinegar. Korean Soc Biotechnol Bioeng J, 33, 104-109 (2018)

Kondo T, Kishi M, Fushimi T, Ugajin S, Kaga T. Vinegar intake reduces body weight, body fat mass, and serum triglyceride levels in obese Japanese subjects. Biosci Biotechnol Biochem, 73, 1837-1843 (2009)

Kozłowska A, Szostak-Wegierek D. Flavonoids-food sources and health benefits. Rocz Panstw Zakl Hig, 65, 79-85 (2014)

Lee JW, Park CK, Do JH. Antioxidative activity of the water soluble browning reaction products from Korean red ginseng. J Ginseng Res, 29, 44-48 (2005)

Lee SJ, Shin JH, Kang MJ, Jung WJ, Ryu JH, Kim RJ, Sung NJ. Antioxidants activity of aged red garlic. J Life Sci, 20, 775-781 (2010)

Li S, Li P, Feng F, Luo LX. Microbial diversity and their roles in the vinegar fermentation process. Appl Microbhiol Biotechnol, 99, 4997-5024 (2015)

Moreno MI, Isla MI, Sampietro AR, Vattuone MA. Comparison of the free radical-scavenging activity of propolis from several region of Argentina. J Enthropharmacol, 71, 109-114 (2000)

Myburgh KH. Polyphenol supplementation: Benefits for exercise performance or oxidative stress?. Sports Med, 44, 557-570 (2014)

Park SY, Chae KS, Son RH, Jung JH, Im YR, Kwon JW. Quality characteristics and antioxidant activity of Bokbunja (black raspberry) vinegars. Food Eng Prog, 16, 340-346 (2012)

Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radical Biol Med, 26, 1231-1237 (1999)

Seo WT, Choi MH, Sim HJ, Kim GW, Shin YM, Kang MJ. Quality characteristics of vinegar fermented with different amounts of black garlic and alcohol. Korean J Food Preserv, 23, 34-41 (2016)

Shim JS, Lee OS, Jeong YJ. Changes in the components of onion vinegars by two stages fermentation. Korean J Food Sci Technol, 34, 1079-1084 (2002)

Shin JH, Choi DJ, Lee SJ, Cha JY, Sung NJ. Antioxidant activity of black garlic (*Allium sativum* L.). J Korean Soc Food Sci Nutr, 37, 965-971 (2008)

Shin JS, Lee OS, Jeong YJ. Changes in the components of onion vinegars by two stages fermentation. Korean J Food Sci Technol, 34, 1079-1084 (2002)

Shishehbor F, Mansoori A, Shirani F. Vinegar consumption can attenuate postprandial glucose and insulin responses: A systematic review and meta-analysis of clinical trials. Diabetes Res Clin Pract, 127, 1-9 (2017)

Suh HJ, Chung SH, Son JY, Son HS, Cho WD, Ma SJ. Preparation of onion hydrolysates with enzyme. J Korean Soc Food Sci Nutr, 25, 786-790 (1996)

Tak HM, Kim GM, Kim JS, Hwang CR, Kang MJ, Shin JH. Quality characteristics and biological activity of fermented black garlic with probiotics. J Life Sci, 24, 549-557 (2014)

Yang YR, Cho JY, Park YK. Isolation and identification of antioxidative compounds 3,4-dihydroxybenzoic acid from black onion. Korean J Food Preserv, 19, 229-234 (2012)

Yang YR, Park YK. Black onions manufactured via the browning reaction and antioxidant effects of their water extracts. Korean J Food Preserv, 18, 310-318 (2011)

Yang YR, Park YK. Comparison of antioxidant activities of black onion extracts. Korean J Food Preserv, 18, 954-960 (2011)

https://doi.org/10.11002/kjfp.2022.29.1.49