KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL.
Vol. 15, *No.* 2 (1983)

乾燥표고버섯의 各種 溶媒抽出物의 抗酸化作用의 效果

馬 相 朝

光州保健專門大學 食品加工科

(1983년 3월 3일 수리)

Effects of the Substances Extracted from Dried Mushroom (*Lentinus edodes*) by Several Organic Solvents on the Stability of Fat

Sang-Jo Ma

Department of Food Technology, Gwang Ju Health Junior College

(Received March 3, 1983)

Abstract

Mushroom, *Lentinus edodes* which had been dried at 50°C for 20 hours were extracted with small amount of ethanol, methanol, chloroform and petroleum ether, respectively. The extracts were then dissolved in edible soybean oil, and the resulting substrates and a portion of the soybean oil (control) were placed in an incubator (37.0±1.0°C) for eight weeks. Peroxide values and TBA values of control and the substrates were determined regularly during the storage period. The results of the present study were as follows:

1. The moisture contents of the mushroom which was 84.88% on wet basis at the time of harvest were reduced to 15.12% after drying.
2. Extracts obtained from alcohols were effective in retarding the POV development.
3. There was not much difference among the TBA values after 14 days, but significant difference of the TBA values in control and the substrates extracts were observed in longer storage period TBA values of substrate containing ethanol and methanol in the later stage period were smaller than that of the substrates containing petroleum ether and chloroform.
4. In view of the POV and TBA value development, ethanol and methanol were more effective solvents for the extraction of antioxidant compounds in the dried mushroom than chloroform and petroleum ether.

서 론

유지나 지방질을 함유한 가공식품의 品質維持를 위해서는 산화방지제, 방부제 첨가 등에 의한 화학적인 방법이나 진공포장[1], 자외선 및 이온화방사선照射, 脫酸素劑[2~4]의 사용등의 물리적인 방법이 식품공업에 널리 이용되어 왔다. 특히 요즈음에 와서는 식품첨가물을 사용하지 않거나 가급적 적게 사용되는 가공식품의 수요가 증가하고 있다.

일반적으로 거의 대부분의 식품이 糖類와 油脂成分들 이외에 유리아미노산, 펩타이드, 단백질들을 그 성분으로 함유하고 있으며 따라서 caramelization型 또는 Maillard型의 비효소갈색화 반응이 일어날 가능성이 언제나 크며, 또한 이와같은 갈색화학반응의 결과로 생성된 물질들이 유지성분에 대하여 항산화작용이 있다는 사실이 널리 보고되어 왔다. Hodge들[5~6]은 Maillard型 갈색화반응의 생성물중의 하나인 환원성 amino-hexose reductones들이 일부 식물성기름에 대해서 항산화작용이 있다는 사실을 보고하고 있으며, Anderson들[7]은 곡류를 가열하는 동안 그 내부에서 일어나는 갈색화반응 또는 다른 반응에 의해서 항산화성물질이 형성된

다는 사실을 보고하고 있다. 黃과 金들[8]은 Maillard型 갈색화반응액의 ethanol 추출물의 식용대두유에 대한 항산화효과를 조사한 결과, 반응초기에 형성되는 생성물들은 이미 상당히 효과적인 항산화력을 가졌었다고 보고하였으며, 李와 金들[9]은 caramelization型 갈색화반응물에서 얻어진 acetone 추출물들도 대두유의 자동산화에 대한 항산화력을 가졌었다고 보고하고 있다. 李들[10]도 Maillard型 갈색화반응액의 absolute 및 90% ethanol 추출물들의 항산화력을 조사하여 이들은 다같이 식용대두유의 자동산화에 대해서 상당한 항산화효과를 보여 주었으나 absolute ethanol 추출물의 항산화작용이 컸었다고 보고하였다. Griffith들[11]은 sugar-cookies에 5% 포도당을 첨가하면 그 속에서 Maillard型 갈색화반응이 촉진되어, 그 결과 형성된 reductones와 같은 환원성물질들이 항산화작용을 하여 포도당이 특별히 첨가되지 않은 cookies보다 유지의 안전성이 더 좋았다고 보고하고 있다. 그리고 李[12]는 인삼의 ethanol 및 methyl ester 추출물이 항산화작용이 있다고 하였으며 한편, 崔등[13]과 異등[14]은 수삼과 홍삼의 수용성 추출물의 갈색화반응과 반응생성물의 항산화작용을 보고한 바 있다. 白등[15]은 인삼의 각종 용매추출물들은 모두 항산화작용을 나타내어 methyl esters of unsaturated fatty acids (MEUFA)의 자동산화에 의한 脂質過酸化物의 형성을 억제하였으며 그중에서도 chloroform 및 chloroform-methanol (2 : 1, v/v) 추출물들이 보다 강한 항산화작용을 나타내었다고 보고하였다.

한편, 전국에서 재배되고 있는 표고버섯(*Lentinus edodes* Berk)은 각종 아미노산과 ergosterol을 많이 함유하고 있고 1974年 국제식용버섯회의에서 항암효과(lentinan)[16~18]가 있다고 보고된 후 건강식품으로 인정되어 소비가 증가하고 있다. 표고버섯의 특징은 맛과 향기에 있으며 각각 GMP와 lenthionine이라는 물질로 밝혀지고 있다[19~21].

Ito등[20]은 含黃化合物에 대해서 예민하게 감지할 수 있는 FPD gas chromatography를 써서 표고버섯의 침출과정에서 생성되는 lenthionine을 분석한 바도 있으며, 표고버섯의 열풍건조에 관해서는 일본에서 경험적으로 양호한 건조결과를 얻을 수 있었던 건조방법이 平尾武司등[19~22]에 의하여 많이 알려져 있으며, 趙등[23]은 건조온도 범위는 보통 45~60℃의 범위를 사용하고, 이는 45℃보다 낮은 온도에서 건조를 수행하면 포자의 비산과 갓이 벌어져 끝이 말아지는 등, 품질저하가 일어나고 55℃ 이상의 고온에서 건조를 수행하면 초기 수분함량이 많으므로 익을 우려가 있다고 보고하였다.

이와같이 버섯의 항암효과등 영양학적인 면의 연구는 진행되어 왔으나 유지의 산패억제효과에 대하여는 연구된 바 없다. 따라서 몇가지 대표적인 유기용매를 사용하여 열풍건조한 표고버섯으로부터 추출한 성분의 식용대두유에 대한 항산화효과를 POV와 TBA-價의 변화로 측정하여 이들 버섯에서의 추출물들의 대두유에 대한 산패억제 효과를 규명코자 하였다.

재료 및 방법

항산화효과 측정에 사용된 기질

본 실험의 기질로서 사용된 유지는 시판중인 식용대두유(동방유량주식회사제품)였으며, 항산화효과 측정실험 실시전의 上記 대두유의 일부 화학적 성질은 Table 1과 같았다.

Table 1. Some chemical properties of the edible soybean oil used as substrate

Peroxide value[1]	1.332±0.072
TBA-value[2]	0.097±0.020
Iodine value[3]	63.797±6.648
Refractive Index[4]	1.477±0.000

[1] Peroxide value was expressed as milli-equivalent peroxide/*Kg* oil

[2] Method described by Sidwell *et al.*[25]

[3] A. O. A. C.-Wiji's method

[4] Refractive index was measured by Abbe' refractometer at 20℃.

과산화물가는 A. O. C. S.法[24]을 사용하여 측정하였으며, 유지 1kg중의 과산화물의 밀리당량수로 표시하였다. TBA-價는 Sidwell들[25]의 방법을 사용하였으며, 옥도가는 A. O. A. C. 法중의 Wiji法[26]으로 측정하였다. 굴절율은 Abbé 굴절계로 측정하였으며 측정온도는 20℃였다.

시료의 제조방법 및 버섯의 일반성분 분석

열풍건조(2.0*m/sec*, 50℃)한 표고버섯 분말 100g씩을 환류냉각기를 부착한 500*ml*의 둥근바닥 플라스크內에서 ethanol, methanol, chloroform, petroleum ether로 3시간씩 3회 반복하여 추출하였다. 즉 각 용매 300*ml*를 加하여 2회 반복추출한 후 여과하고 rotary vacuum evaporator를 사용하여 45.0±1.0℃에서 진공농축시킨후, 정확히 30*ml*로 하여 정제용매추출액으로 사용하였다.

上記에서 사용된 표고버섯의 일반성분 분석결과는

Table2와 같다. 표고버섯의 수분함량의 측정은 Ultra-X moisture meter (A. Gronert GmbH, W-Germany)를 사용하였으며, 조지방, 조단백질, 회분 및 糖含量은 A. O. A. C.法에 의하여 실시하였다.

Table 2. Proximate percentage composition of the mushroom used

Moisture, %[1]	88.88±6.23
Crude fat, %[2]	0.28±0.00
Crude protein, %[3]	3.11±0.05
Total ash, %[4]	0.79±0.01
Total sugar, %[4]	10.94±0.04

[1] Moisture contents were determined with a Ultra-X moisture meter (A. Gronert GmbH, W-Germany)
[2] Soxhlet extraction method[26] with diethyl ether as extracting solvent
[3] Kjeldahl macro-method[26]. Nitrogen conversion factor was 6.25.
[4] A. O. A. C. method[26].

각 추출액의 기질에 대한 항산화효과의 측정

上記에서 얻어진 각각의 용매추출액 30*ml*를 기질인 식용대두유 240g에 첨가한 후 잘 혼합하여 용매를 water bath 上에서 완전히 증발 제거한 후 같은 규격의 3개의 petri dish에 균등하게 분배하였다.

한편, 이 Petri dish들과 추출액이 첨가되지 않은 식용대두유가 들은 3개의 Petri dish를 함께 37.0±1.0℃의 온도를 유지하는 항온기안에 넣고 56일간 저장하여 POV 및 TBA-價 측정에 사용하였다. 표고버섯의 추출물이 들어있지 않은 기질을 control로 하고, ethanol 추출물이 첨가된 시료구를 sample 1, methanol추출물이 첨가된 시료구를 sample 2, chloroform 추출물이 첨가된 시료구를 sample 3, petroleum ether 추출물이 첨가된 시료구를 sample 4로 표시하였다. 7일 간격으로 각 시료구 및 control에서 채취한 각각 3개의 시료에 대해서 POV 및 TBA-價를 측정하여 저장일수에 따른 각 시료구에 첨가된 용매추출액의 항산화효과를 推定하였다.

결과 및 고찰

표고버섯의 열풍건조

시료는 스텐레스 鐵鋼으로 된 선반(34*cm*×43*cm*×1.5*cm*)위에 올려놓고 열풍건조기안에서 건조시켰다. 건조곡선은 건조시간 1시간마다 시료를 채취하여 수분함량을 측정함으로써 결정하였다. 본 실험에서 건조공기의 속도는 2.0*m/sec*로 일정하게 維持하였었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 건조온도 50℃에서 표고버섯의 건조시간은 14시간이었으며 건조 후의 표고버섯의 수분함량은 15.72% (wet basis) 였었다.

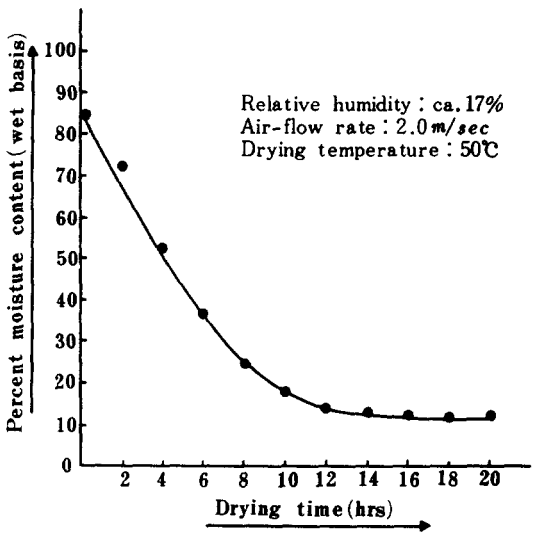

Fig. 1. The effect of drying temperature on the drying behavior of the mushroom

각 시료구의 과산화물가

전 실험기간을 통한 control와 각 시료구의 POV 의 변화는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 control의 POV는 저장일수가 경과함에 따라 크게 증가하였다. 그러나 기타의 시료구, 즉 sample 1과 sample 2 의 경우는 그 POV의 증가는 현저히 억제되어 증가속도가 매우 완만함을 보였다. 이와같은 사실은 표고버섯의 alcohol 추출성분이 지방성분의 자동산화에 대하여 상당한 영향을 미쳤음을 의미한다. Sample 2의 경우 저장일수가 27일째에 POV가 1.83±0.29인 반면에 control은 6.62±0.26 였었다. 그러나 저장일수가 56일째에는 control의 POV가 98.49±9.49인데 반해서 sample 2의 POV는 3.92±0.03으로서 현저한 차이를 보였을 뿐만 아니라 27일째의 POV와 거의 큰 변화가 없어 저장기간 초기를 제외하고는 강한 항산화작용이 持續되었음을 보여 주었다.

한편, Yamaguchi[27]는 biscuit과 cookies의 ethanol과 acetone 추출물들이 돼지기름 기질에서 시험한 6種의 용매추출물들 중에서 가장 강한 항산화작용을 나타냈다고 보고하였다.

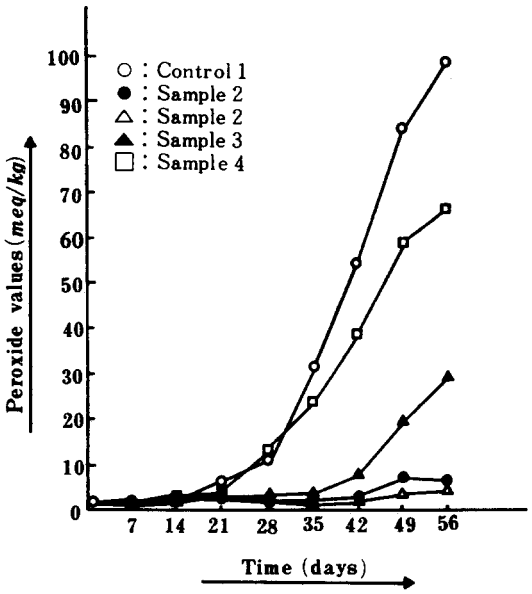

Fig. 2. Variations of peroxide values of soybean oil substrates containing equal amounts of various solvent-extracts obtained from a dried mushroom

각 시료구의 TBA-價

Control 및 각 시료구 시료의 지방성분의 저장기간중의 TBA-價의 변화는 Fig. 3와 같다.

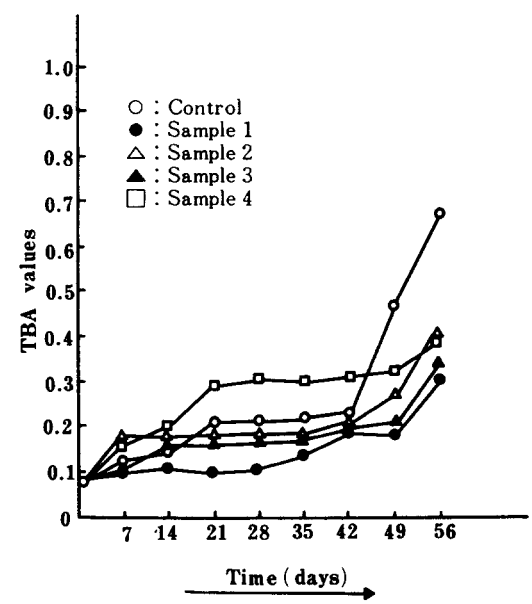

Fig. 3. Variations of TBA values of soybean oil substrates containing equal amounts of various solvent-extracts obtained from a dried mushroom

TBA-價 역시 POV와 마찬가지로 저장기간중 계속 증가하였다. 즉 저장일수 21일 경과시에 control 및 sample 1과 sample 4의 TBA-價는 각각 0.211±0.02, 0.103±0.01, 0.178±0.01로서 거의 비슷하였다. 그러나 저장일수 56일 경과후의 control 및 sample 1과 sample 4의 TBA-價는 각각 0.678±0.13, 0.303±0.06와 0.341±0.03으로서 특히 control와 다른 두개의 시료구 사이에 큰 차이를 보였었다.

한편, sample 2와 sample 3의 TBA-價 사이에는 서로 큰 차이는 없었으나 저장일수가 경과됨에 따라 sample 2의 TBA-價가 조금씩 더 커지는 경향을 볼 수 있었다. 따라서 TBA-價의 저장일수에 따른 변화도 POV의 변화의 경우와 대체로 일치되었으며, 표고버섯의 ethanol 추출성분과 methanol 추출성분의 混入은 다같이 유지성분의 산패를 크게 억제시켜 주었다고 할 수 있다. 그러나 저장기간중의 POV와 TBA-價의 증가추세로 보아 ethanol의 추출물이 methanol 추출물보다 지방의 산패억제에 대하여 더 효과적이었다.

요 약

몇가지 대표적인 유기용매를 사용하여 열풍건조(풍속 : 2.0*m/sec*, 50℃)한 표고버섯으로부터 추출한 성분의 식용대두유에 대한 항산화효과를 POV와 TBA-價의 변화로 측정하여 이들 버섯에서의 추출물들의 대두유에 대한 산패억제효과를 보고자 하였다. 그 결과는 아래와 같다.

1. 건조온도 50℃, 건조공기의 속도 2.0*m/sec*로 일정하게 維持된 열풍건조기안에서 20시간 건조 후의 표고버섯의 수분함량은 15.12% (wet basis) 였었다.

2. Control 및 각 시료구 시료의 POV는 저장일수가 14일 후에 각각 1.36±0.37, 1.02±0.06, 1.07±0.06, 1.27±0.22와 1.43±0.01로서 서로 비슷하였으나 저장일수 56일 경과 후에는 각각 98.49±9.49, 6.38±0.36, 3.92±0.03, 29.19±3.58와 65.62±3.36으로서 control와 기타 시료구 시료의 POV 사이에는 큰 차이가 있었다. 특히 sample 4, control보다 유지의 산패억제효과가 컸음은 주목할만 하다.

3. Control 및 각 시료구 시료의 TBA-價의 변화는 POV와 비슷한 경향을 보여 주었다. 즉 저장일수 14일 경과후의 TBA-價는 0.153±0.03, 0.112±0.01, 0.180±0.05, 0.165±0.91와 0.201±0.01로서 큰 차이가 없었으나 56일 경과후에는 각각 0.678±0.13, 0.303±0.06, 0.410±0.03, 0.341±0.03와 0.302±0.05로서 Control와 기타 시료구 시료의 TBA-價 사이에 큰 차

이를 보였었다. 한편, POV의 경우와 마찬가지로 ethanol 추출물을 混入한 시료의 TBA-價는 다른 시료의 TBA-價는 다른 시료의 TBA-價보다 약간 낮았었다.

4. 결론적으로 표고버섯의 용매추출물을 混入한 시료는 저장중의 POV나 TBA-價 증가추세로 볼 때 control보다 산패에 대해서 더 안정성을 보여주었다.

문 헌

1. Seideman, S. C., Carpenter, Z. L., Smith, G. C.and Hoke, K. E.: *J. Food Sci.*, **41**, 732 (1976)
2. Saito, M.: *Food Ind.*, **20** (10), 65 (1979)
3. 大塚貞夫: *Japan Food Sci.*, **17** (10), 55 (1978)
4. Ma, S. J. and Kim, D. H.: *Korean J. Food Sci. and Technol.*, **12**, 229 (1980)
5. Evan, C. D., Moser, H. A., Cooney, P. M. and Hodge, J. F.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 84 (1958)
6. Cooney, P. M., Hod, J. E. and Evan, C. D.: *J. Am. Oil Chem, Soc.*, **35**, 167 (1958)
7. Anderson, R. H., Moran, D. H., Huntley, T. E. and Holakan, J. L.: *Food Technol.*, **17**, 1687 (1963)
8. Hwang, C. I. and Kim, D. H.: *Korean J. Food Sci. and Technol.*, **5**, 83 (1972)
9. Rhee, C. and Kim, D. H.: *J. Food Sci.*, **40**, 460 (1975)
10. Lue, S. S., Rhee, C. and Kim, D. H.: *Korean J. Food Sci. and Technol.*, **7**, 37 (1975)
11. Griffith, T. and Johnson, J.: *J. Am. Cereal Chem.*, **34**, 159 (1957)
12. 李熙鳳: 忠北大 論文集, **17**, 232 (1978)
13. Choi, K. J. and Kim, D. H.: *Korean J. Ginseng Sci.*, **5** (1), 8 (1981)
14. 吳勳一, 金相達, 都在活, 李松載, 盧惠媛: 人蔘研究報告, 高麗人蔘研究所, p. 19 (1979)
15. Paik, T. H., Hong, J. T. and Hong, S. Y.: *Korean J. Food Sci. and Technol.*, **14**, 130 (1982)
16. Chihara, G., Maeda, Y., Hamuro, J., Sakaki, T. and Fukuoka, F.: *Nature*, **222**, 687 (1969)
17. 千原吳郎: 發酵と工學, **34**, 142 (1976)
18. 前田幸子, 石村和子, 千原吳郎.: 蛋白質核酸酵素, **21**, 425 (1976)
19. 平尾武司: シイタケ乾燥法, 農山漁村文化協會, 東京, p. 61 (1978)
20. Ito, Y., Toyoda, ., Suzuki, N. and Iwaida, M.: *J. Food Sci.*, **43**, 1287 (1978)
21. Morita, K. and Kobayashi, S.: *Chem. Pharm. Bull.*, **15**, 988 (1967)
22. 河合晃: 菌蕈研究所 研究報告, **5**, 56 (1966)
23. Cho, D. B., Kim, D. P. and Choi, C. S.: *J. Korean Soc. Food and Nutr.* **10** (1), 53 (1981)
24. A. O. C. S.: *A. O. C. S. Official and Tentative Method*, 2nd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method CD 8-53 (1946)
25. Sidwell, C. G., Salwin, H., Benca, M. and Michell, Jr, J. H.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 603 (1954)
26. A. O. A. C.: *Methods of Analysis of A. O. A. C.*, 11th ed., Washington, D. C., p. 497 (1970)
27. Yamaguchi, N. and Koyama, Y.: *J. Food Sci. and Technol. (Japan)*, **14**, 106 (1967)