

버섯류의 항산화성 및 아질산염 소거작용

이기동 · 장학길* · 김현구
한국식품개발연구원, *경원대학교

Antioxidative and Nitrite-scavenging Activities of Edible Mushrooms

Gee-Dong Lee, Hak-Gil Chang* and Hyun-Ku Kim
Korea Food Research Institute,
*Department of Food Technology, Kyungwon University

Abstract

This study was conducted to investigate the functional characteristics of diethylether and butanol extracts from *Ganoderma lucidum*, *Agaricus bisporus* and *Lentinus edodes*. Electron donating abilities of diethylether and butanol extracts from *Ganoderma lucidum* were 95.07% and 97.75%, respectively. Electron donating abilities of butanol extracts from *Agaricus bisporus* was 94.33%, and that of *Lentinus edodes* was 96.09%. Antioxidative activities of diethylether and butanol extracts from *Ganoderma lucidum* were higher than those of BHA. All extracts of *Agaricus bisporus* and *Lentinus edodes* showed lower antioxidative activity than that of BHA. Nitrite-scavenging abilities of diethylether and butanol extracts from *Ganoderma lucidum* were 68.34% and 44.44%, respectively. Nitrite-scavenging abilities of butanol extracts from *Agaricus bisporus* were 43.39%, and those of *Lentinus edodes* were 68.23%.

Key words: antioxidative activity, nitrite-scavenging ability, edible mushroom

서 론

버섯은 당질, 단백질, 비타민, 무기질과 같은 영양소가 일반 채소류 이상으로 골고루 함유되어 있어 특유한 맛과 향기를 지닌 기호성이 높은 식품으로 예로부터 널리 이용되어 왔다⁽¹⁾. 최근에는 식생활의 향상 및 다양화로 인한 자연식품, 저칼로리 식품, 무공해식품의 선호추세로 버섯의 소비량이 날로 증가하는 경향이다. 천연물질 중에는 여러 가지 산화방지 작용을 가진 물질이 많이 존재하는데, 그 중에서도 생약중의 페놀성 물질은 항산화성을 가진 대표적인 물질로 보고되어 있다^(2,3). 또한 이들 성분의 항산화성은 식품의 종류 및 항산화 성분의 종류에 따라 다르며^(4,5) 추출방법에 따라 차이가 난다고 알려지고 있다⁽⁶⁾. 현재까지 알려진 천연 항산화물질로는 아스코르브산, 토코페롤류, 플라보노이드와 그 유도체⁽⁷⁾, 갈변반응 생성물⁽⁸⁾, 아미

노산⁽⁹⁾ 및 단백질⁽¹⁰⁾ 등이 알려져 있다.

한편, 아질산염은 그 자체가 독성을 나타내어 일정 농도 이상 섭취하게 되면 혈액중의 hemoglobin이 산화되어 methemoglobin을 형성하여 methemoglobin중 등 각종 중독을 일으키는 것으로 알려져 있다⁽¹¹⁾. 또한 단백질 식품이나 의약품 및 잔류농약 등에 존재하는 2급 및 3급 아민 등의 아민류와 반응하여 니트로사민을 생성하는 것으로 보고되고 있는데⁽¹²⁾, 이들 니트로사민은 동물실험 결과 대부분이 발암성을 나타내는 물질로 밝혀짐으로서 주목을 끌게 되었다. Kato 등⁽¹³⁾은 식품성분 간의 반응 생성물에 의한 억제효과로서 Maillard 반응 생성물인 멜라노이딘도 니트로사민 생성 억제효과가 있는 것으로 보고하였다. Cooney 등⁽¹⁴⁾은 phenolic, guaiacol, 레조르시놀 등의 페놀성 물질은 니트로화 반응을 강력하게 억제한다고 보고하였다.

본 연구에서는 식용으로 많이 이용되고 있는 영지, 양송이 및 표고 버섯으로부터 페놀성 물질 및 유기용매 추출물의 항산화 효과, 전자공여 작용 및 아질산염 소거작용을 측정하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

Corresponding author: Hyun-Ku Kim, Korea Food Research Institute, San 46-1 Baekhyun-dong, Bundang-gu, Songnam-si, Kyonggi-do 463-420, Korea

재료 및 방법

실험재료

양송이(*Agaricus bisporus*)와 표고버섯(*Lentinus edodes*)은 서울 가락시장에서 구입하여 사용하였으며 영지버섯(*Ganoderma lucidum*)은 강원도 원주지방에서 수확된 것을 직접 구입하여 시료로 사용하였다. 과산화물가 측정시 리놀레산과 BHA는 Sigma사 제품을 사용하였다.

탈지시료의 제조

양송이, 표고 및 영지시료의 탈지는 이 등의 방법⁽¹⁵⁾을 이용하여 실시하였다. 즉, 건조된 시료를 분쇄한 다음 n-헥산으로 5회 반복 추출하였다. 건조후 다시 petroleum ether로 1회 탈지하고 상온에서 건조하여 탈지시료로 사용하였다.

페놀성 물질의 추출

페놀성 성분의 추출은 Krygier의 방법⁽¹⁶⁾을 개량하여 실시하였다. 즉, 30 g의 탈지시료를 4 N NaOH로 4시간 분해하고 pH 2로 조절한 다음 원심분리(4,350×g, 20 min)하여 부유물을 제거한 후 상정액을 petroleum ether로 3회 추출하여 지방질을 제거하였다. 물층을 diethylether로 6회 추출하였으며 무수 sodium sulfate로 잔여수분을 제거하고 용매를 증발시켜 메탄올 20 mL에 녹여 ether 분획물을 얻었다. Diethylether로 분리하고 남은 물층을 부탄올로 6회 추출하여 용매를 증발시켜 메탄올 20 mL에 녹여 부탄올 분획물을 얻었다.

전자공여 작용의 측정

전자공여 작용(Electron donating abilities, EDA)의 측정은 Blois의 방법⁽¹⁷⁾을 변형하여 측정하였다. 즉, 전자공여 작용은 각 시료 0.2 mL에 4×10^{-4} M DPPH 용액(99.9% 에탄올에 용해) 0.8 mL씩을 가한 후 vortex mixer로 10초간 진탕하여 10분후 분광광도계를 사용하여 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. 전자공여 작용은 시료 첨가구와 첨가하지 않은 경우의 흡광도를 사용하여 백분율로 나타내었다.

과산화물가의 측정

버섯류에 대한 diethyl ether와 부탄올 추출물의 항산화성은 AOAC방법 Cd 8-53⁽¹⁸⁾에 따라 POV를 측정하였다. 기질은 60% 리놀레산(Sigma, USA)를 사용하였고 유기용매 추출물은 기질 20 mL에 0.5 mL씩 첨가하였으며, 비교구는 기질에 0.02%의 BHA (Sigma,

USA)를 사용하였다. 비교구와 유기용매 추출물 첨가구를 40°C 수욕조에서 용매를 제거한 후 직경 2 cm인 유리병에 옮겨 50°C 항온기에서 20일간 산화시키면서 정기적으로 시험액의 POV가를 측정하여 버섯류로부터 추출된 시료의 항산화성을 검토하였다.

아질산염 소거작용의 측정

아질산염 소거 작용(Nitrite-scavenging ability)은 Gray 등의 방법⁽¹⁹⁾에 의하여 측정하였다. 즉, 1 mM NaNO₂ 용액 1 mL에 0.2 mL diethylether 및 부탄올 추출물을 첨가하고 여기에 0.2 N 구연산 완충액을 사용하여, 반응 용액의 pH를 3.0으로 조정하여 반응용액의 부피를 10 mL로 하였다. 이렇게 한 다음 37°C에서 1시간 동안 반응시켜서 얻은 반응용액을 각각 1 mL씩 취하고 여기에 2% 초산 용액 5 mL를 첨가한 다음, Griess 시약 0.4 mL를 가하여 잘 혼합시킨 다음 실온에서 15분간 방치 시킨 후 분광 광도계(Shimadzu 140-20)를 사용하여 520 nm에서 흡광도를 측정하여 잔존하는 아질산량을 구하였다.

결과 및 고찰

버섯 추출물의 전자공여 작용

전자공여 작용은 활성 라디칼에 전자를 공여하여 식품중의 지방질 산화를 억제하는 목적으로 사용되고 있을 뿐만아니라, 인체내에서 활성라디칼에 의한 노화를 억제하는 작용의 목적으로 이용되고 있다. 국내산 영지, 양송이 및 표고 버섯에서 유용성 성분을 추출하여 전자공여 작용을 살펴본 결과 Table 1과 같다. 영지버섯 diethylether 및 부탄올 추출물의 전자공여 작용은 95.09% 및 97.75%로서 전자공여 작용이 우수하였으며 반응초기에 흡광도가 급격히 감소하여 전자공여 작용이 강하였음을 볼 수 있었다. 양송이와 표고 버섯의 부탄올 추출물에서도 또한 94.33% 및 96.09%로서 전자공여 작용이 높게 나타나 영지버섯 추출물과 비슷하였으나, 흡광도의 감소가 완만하게 일어나 영지버섯 추출물 보다는 전자공여 작용이 약하게 나

Table 1. Electron donating abilities (EDA) of diethylether and butanol extracts from edible mushrooms

Fractions	Electron donating abilities, %		
	<i>Ganoderma lucidum</i>	<i>Agaricus bisporus</i>	<i>Lentinus edodes</i>
Diethylether ext	95.09	33.77	38.35
Butanol ext	97.75	94.33	96.09

타났다. 양송이와 표고버섯 diethylether 추출물의 전자공여 작용은 상대적으로 낮게 나타났으나 버섯류의 전자공여 작용은 우수한 것으로 판단되었다.

버섯 추출물의 항산화성

버섯 추출물의 항산화성은 60% 리놀레산 기질에 버섯 추출물을 첨가하여 5일 저장 후 과산화물가를 측정하였으며 그 결과는 Fig. 1~3과 같다.

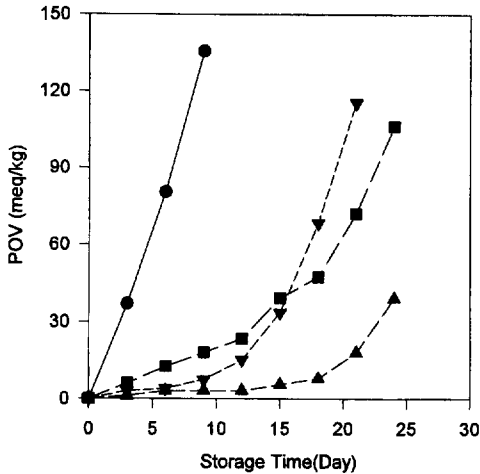


Fig. 1. Comparison of peroxide values in 20 mL linoleic acid containing 0.5 mL of *Ganoderma lucidum* diethylether and butanol extracts during storage at 40°C. ●—●: Control, ■—■: BHA, ▲—▲: Diethylether ext., ▼—▼: Butanol ext.

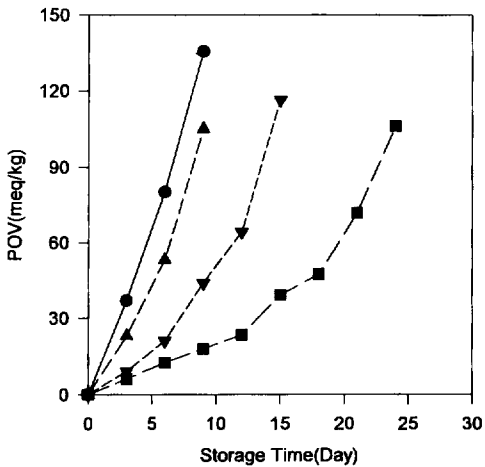


Fig. 2. Comparison of peroxide values in 20 mL linoleic acid containing 0.5 mL of *Agaricus bisporus* diethylether and butanol extracts during storage at 40°C. ●—●: Control, ■—■: BHA 0.02%, ▲—▲: Diethylether ext., ▼—▼: Butanol ext.

모든 시험구의 과산화물가는 저장기간 동안 대조구보다 낮은 값을 나타내었으며, 대조구의 경우 저장 직후부터 과산화물가가 급격히 상승하면서 산패가 진행됨을 알 수 있었다. 그리고 각 추출물의 과산화물가는 서로 다르게 나타났으며, 영지버섯 diethylether 추출물은 저장 20일이 경과하여 산화가 일어나기 시작하여 영지버섯 diethylether 추출물의 항산화성은 뛰어난 것으로 나타났다. 영지버섯 부탄올 추출물도 저장 15일까지 비교구인 BHA보다 과산화물가가 낮게 나타나 항산화성이 높았다. 정⁽²⁰⁾은 영지버섯을 각종 용매로 추출하여 그 추출물의 항산화 활성을 측정된 결과 n-헥산 추출물과 메탄올 추출물에서 BHT와 sesamol 보다는 낮았으나 대조구에 비교해서는 강한 활성을 나타낸다고 보고하였다. 양송이버섯 diethylether 추출물은 대조구에 비하여 산화가 억제되었으나 BHA에 비교해서는 거의 항산화효과가 나타나지 않았다. 양송이버섯 부탄올 추출물은 대조구와 diethylether 추출물보다는 항산화 효과가 높게 나타났으나 BHA보다는 산화억제 효과가 낮게 나타났다. 표고버섯의 용매추출물은 양송이버섯의 용매추출물보다는 항산화 효과가 높게 나타났으나 영지버섯의 용매추출물과 유사하였다. 마⁽²¹⁾는 표고버섯의 용매추출물을 혼입한 시료는 저장중의 과산화물가가 대조구보다 낮게 나타내어 산패억제 효과가 있었다고 보고하였으며, 본 연구에서도 마의 연구내용과 유사한 항산화 효과를 보였다.

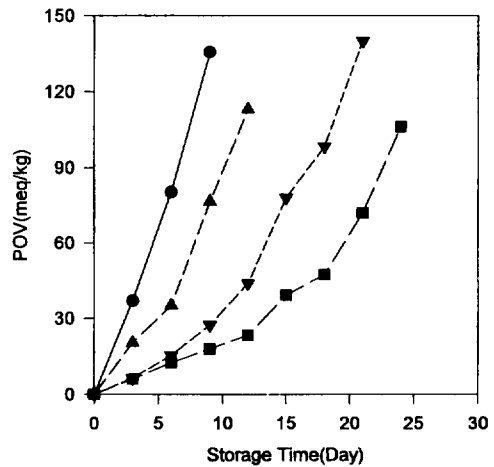


Fig. 3. Comparison of peroxide values in 20 mL linoleic acid containing 0.5 mL of *Lentinus edodes* diethylether and butanol extracts during storage at 40°C. ●—●: Control, ■—■: BHA 0.02%, ▲—▲: Diethylether ext., ▼—▼: Butanol ext.

Table 2. Nitrite-scavenging abilities of diethylether and butanol extracts from edible mushrooms

Fractions	Nitrite-scavenging abilities, %		
	<i>Ganoderma lucidum</i>	<i>Agaricus bisporus</i>	<i>Lentitus edodes</i>
Diethylether ext	68.34	4.76	3.45
Butanol ext	44.44	43.39	68.23

버섯 추출물의 아질산염 소거작용

버섯 추출물의 아질산염 소거작용은 Table 2와 같다. 영지버섯 diethylether 추출물 및 표고버섯의 부탄올 추출물의 아질산염 소거작용은 68.34% 및 68.23%로서 높은 아질산염 소거작용을 나타내었다. 영지 및 양송이버섯 부탄올 추출물의 아질산염 소거작용은 44.44% 및 43.39% 였으나, 표고 및 양송이버섯의 diethylether 추출물에서는 아질산염 소거작용은 거의 나타나지 않았다. 이와같은 결과는 전자공여 작용 및 과산화물가의 패턴과 유사한 경향으로 전자공여능, 항산화성이 높은 추출물이 아질산염 소거작용이 높게 나타났다. 그러므로 버섯류에 함유된 페놀성 물질 및 유기용매 용해물질은 전자공여 작용, 항산화성 그리고 아질산염 소거작용에 크게 관여하는 것으로 판단되었다. 니트로사민의 전구물질인 아질산염과 아민이 식품내의 상재 성분으로 널리 존재하고 있으므로 이들을 함유하고 있는 음식을 동시에 섭취했을 때 위내에서 니트로사민이 생성될 가능성이 매우 높다. 그러므로 아질산염 소거작용이 우수한 버섯류를 아질산염 및 아민이 존재할 수 있는 생체식품 및 가공식품과 함께 섭취하도록 함으로서 니트로사민에 의한 암의 발생을 예방할 수 있으리라 생각된다.

요 약

식용으로 이용되고 있는 영지, 양송이, 표고 등 버섯류의 기능성을 검토하고자 버섯류를 diethylether와 부탄올로 추출하여 이들 추출물의 전자공여능, 과산화물가 및 아질산염 소거작용을 측정하였다. 전자공여 작용은 영지버섯의 diethylether 및 부탄올 추출물에서 95.09% 및 97.75%로서 우수하였으며, 양송이와 표고버섯의 부탄올 추출물에서도 94.33% 및 96.09%로서 전자공여 작용이 높게 나타났다. 영지버섯의 diethylether 추출물은 BHA보다 강한 항산화성을 나타냈으며, 영지버섯의 부탄올 추출물은 저장 15일 까지 BHA보다 과산화물가가 낮았다. 양송이버섯의 diethylether 추출물은 거의 항산화성이 나타나지 않았으나,

양송이버섯의 부탄올 추출물은 대조구와 diethylether 추출물보다는 항산화성이 높게 나타났다. 영지버섯의 diethylether 추출물 및 표고버섯의 부탄올 추출물이 68.34% 및 68.23%로서 높은 아질산염 소거작용을 나타내었으나 영지 및 양송이버섯의 부탄올 추출물의 아질산염 소거작용은 각각 44.44% 및 43.39% 이었다.

문 헌

- Ota, S.: Shiitake (*Lentinus edodes*). *New Food Industry*, **26**, 49 (1984)
- Avena, S.L. and Hinoat, L.V.: Ferulic acid and other phenolics in oat seeds. *J. Food Sci.*, **42**, 551 (1977)
- Kozłowska, H. and Zadernowski, R.: Phenolic acids in rapeseed and mustard. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1119 (1983)
- Shigezo, N.: Antioxidative activities of vegetables of *Allium* species. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*. **28**, 291 (1981)
- Taylor, M.: Antioxidant activity of cysteine and protein sulfhydryls in a linoleate emulsion oxidized by hemoglobin. *J. Food Sci.*, **45**, 1223 (1980)
- Rhee, K.S., Yolanda, A.Z. and Rhee, K.C.: Antioxidant activity of methanolic extracts of various oilseed protein ingredients. *J. Food Sci.*, **46**, 75 (1981)
- Naohiko, Y.: Antioxidant preparations from nonsalted soybean Miso. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*. **31**, 278 (1984)
- Beckel, R.W.: Antioxidative arginine-xylose maillard reaction products. *J. Food Sci.*, **48**, 996 (1983)
- Mitsuo, N.: Antioxidant effect of the reaction mixture of dehydroascorbic acid with tryptophan. *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1199 (1982)
- Naohiko, Y.: Antioxidative activities of Miso and soybean sauce on linoleic acid. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*. **26**, 20 (1979)
- Peter, F.S.: The toxicology of nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 1761 (1975)
- Crosby, N.T. and Sawyer, R.: N-nitrosamines: A review of chemical and biological properties and their estimation in foodstuffs. *Adv. Food Res.*, **21**, 1 (1976)
- Kato, H., Lee, I.E., Chuyen, N.V., Kim, S.B. and Hayase, F.: Inhibitory of nitrosamine of formation by non-dialyzable melanoidins. *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 1333 (1987)
- Cooney, R.V. and Ross, P.D.: N-nitrosation and non-irradiation of morpholine by nitrogen dioxide in aqueous solution: Effects of vanillin and related phenols. *J. Agric. Food Chem.*, **35**, 789 (1978)
- 이기동, 김정숙, 배재오, 윤형식: 썩의 물 추출물과 에테르 추출물의 항산화 효과. *한국영양식량학회지* **21**, 17 (1992)
- Krygier, K., Sosulski, F. and Hogge, L.: Free, esterified, and insoluble bound phenolic acids. 1. Extraction and purification procedure. *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 330 (1982)
- Blois, M.S.: Antioxidant determination by the use of a

- stable free radical. *Nature*, **181**, 1199 (1958)
18. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 15th ed., Association Official Analytical Chemists. washington D.C., p.956 (1990)
19. 김동수, 안방원, 염동민, 이동호, 김선봉, 박영호: 천연 식품성분에 의한 발암성 니트로사민 생성인자 분해작용, 1. 야채추출물의 아질산염 분해작용. 한국수산학회지, **20**, 463 (1987)
20. 정동욱: 영지의 항산화성 물질에 관한 연구. 한국식품과학회지, **24**, 497 (1992)
21. 마상조: 진조 표고버섯의 각종 용매추출물의 항산화작용의 효과. 한국식품과학회지, **15**, 150 (1983)
-
- (1997년 2월 4일 접수)