

## 고등어 내장으로부터 추출한 지질성분의 항산화효과

정용실 · 홍정화\* · 변대석†

부산수산대학교 식품영양학과

\*인제대학교 식품영양학과

## Antioxidant Activity of Different Lipid Extracts from Mackerel Viscera

Yong-Sil Jeong, Jeong-Hwa Hong\* and Dae-Seok Byun†

Dept. of Nutrition and Food Science, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

\* Dept. of Food Science and Nutrition, Inje University, Kimhae 621-749, Korea

### Abstract

To utilize the mackerel viscera effectively, antioxidant substances were extracted and the effects on the oxidation were evaluated. Total lipid (TL) extracted from mackerel viscera were fractionated into hexane extracts, tetracarbon chloride (CCl<sub>4</sub>)-methanol (1 : 1, 1 : 3, 1 : 9, v/v) extracts, phospholipid (PL), phosphatidylcholine (PC), and PC free fractions (PCF). Inhibition of fish oil oxidation was investigated using these fractions. Hexane fraction showed lower antioxidant activity compared to the TL or CCl<sub>4</sub>-methanol fractions- (C-M); in addition, antioxidant activities increased as polarity of C-M increased. Significant antioxidant activities were observed with PL, PC, and PCF; among them, PC was the most effective. To determine the antioxidant activity of PC, effects of natural or synthetic antioxidant were compared. Addition of PC to fish oil proved to enhance antioxidant activity the antioxidant activity of phospholipids was derived mainly from PC.

Key words : phospholipid, phosphatidylcholine, PC free PL

### 서 론

어유에 다량 함유된 n-3 고도불포화지방산은 혈전, 동맥경화에 있어 혈관 확장작용, 혈소판 응집작용, 혈압 저하작용, 혈중의 TG, 콜레스테롤 저하작용, 면역기능 및 노화 등에 중요한 기능을 있다는 사실이 알려져<sup>1-5)</sup> 기능성 식품의 소재로서 새로운 관심의 대상이 되고 있다<sup>6)</sup>. 그러나 n-3 고도불포화지방산이 다량 함유된 어유는 그 구조적인 특징으로 인하여 산화속도가 대단히 빠르며 이 때 생성되는 과산화지질들이 혈관내 피세포에 손상을 가져오거나 암, 노화 또는 여러조직에 병변을 초래할 수 있다<sup>7)</sup>.

따라서 어류지질의 산화에 대한 안정성이 매우 중요한데 산화억제방법으로는 산소, 광선, 열에너지의 차단, 일중항산소의 불활성화 그리고 유리라디칼의 안정화 등 여러가지가 제시되고 있으나 가장 간단하면서 적

당한 방법은 항산화제를 첨가하는 것이다. 지금까지는 합성항산화제인 BHT와 BHA 등이 주로 사용되어 왔으나 최근 발암성 등의 문제로 사용이 규제되고 있어 천연항산화제로 관심이 기울어지고 있다. 주로 토코페롤, 셀레늄, 카로티노이드, 아스코르브산, 플라보노이드류가 그러한 기능을 갖는 것으로 보고 되고 있으나<sup>8-11)</sup> 그 효과에 대한 의문도 제기되고 있다.

천연물 유래의 항산화 물질 검색과 미이용자원의 효과적 이용이라는 측면에서 수산 폐기물로부터 유효한 항산화 물질을 검색하고 이들을 수산 가공품에 응용할 수 있는 방법을 모색하는 것은 대단히 의미있는 것으로 생각되어 저자들은 전보<sup>12)</sup>에 이어 고등어의 폐기물인 내장에서 항산화 물질의 검색을 시도하였다.

### 재료 및 방법

#### 시료 및 전처리

선도가 매우 좋은 고등어(체장 29~31cm, 중량 200~

† To whom all correspondence should be addressed

250g)를 충무동 공동어시장으로 부터 구입하여 신선한 상태에서 가식부와 내장을 각각 분리하였다. 분리한 육과 내장의 수분을 제거하고 조직파쇄기로 파쇄하여 상법에 따라 총지질을 추출하여 실험에 사용하였으며 어유는 日本水産(株)中央研究所로 부터 기증받은 항산화제가 전혀 첨가되지 않은 정제어유(EPA : 28%, DHA : 12.4%)를 사용하였다.

#### 용매에 따른 지질성분 분획 및 인지질 분리

총지질을 전보<sup>12)</sup>와 같은 방법에 따라 핵산추출물, 사염화탄소-메탄올계 추출물을 준비하고 별도로 인지질을 추출하여 포스파티딜콜린과 나머지 획분으로 분획하였다.

#### 과산화물가 측정

지질의 과산화 정도는 AOCs의 과산화물가(POV) 측정방법에 따라 측정하였다<sup>13)</sup>.

#### 지방산 분석

각 유기용매 추출물의 지방산 조성은 권 등<sup>14)</sup>의 방법에 따라 분석하였다.

#### 토코페롤 정량

검체한 시료를 HPLC를 이용하여 분석하였으며 이때의 조건은 다음과 같았다. 아미노칼럼(Ultracrap TS-KNH2)을 부착한 Waters HPLC에 n-hexane-isopropyl alcohol(98 : 2, v/v)을 0.5ml/min의 유속으로 형광 검출기(Ex 298nm, Em 330nm)에 의하여 검출하였다.

#### 산화억제 효과 검토

각용매 추출물을 각각 0.5, 1, 5% 농도가 되도록 준비하여 2ml의 클로로포름을 가해 1분간 흔들어서 녹인 후 어유 20g씩을 가하여 40°C 항온기에서 10일 동안 저장하면서 측정하였다. 대조군은 어유에 2ml의 클로로포름만을 가한 것으로 같은 조건하에서 실험을 행하였다. 모든 시료는 면가아제로 한번 봉한 후 공기를 통하게 하여 산화를 유도하였다.

먼저 고등어 내장으로부터 추출한 총지질, 핵산 추출물, 사염화탄소-메탄올 추출물을 각각 어유에 첨가하여 항산화효과를 나타내는데 있어 적정농도와 추출용매에 따른 항산화 효과의 차이를 알아보고 난 후, 이를 기초로하여 인지질(PL), 포스파티딜콜린(PC), 그리고 나머지 획분(PC free PL=PCF)을 첨가하여 실험하고 이들 내장 인지질의 항산화 효과가 어느 정도인지

알아보기 위하여 합성항산화제인 BHT와 천연항산화제로서 카테킨과 토코페롤을 어유에 첨가하여 비교실험을 행하였다.

## 결과 및 고찰

### 고등어 내장 지질성분의 지방산 특성

고등어 내장으로부터 추출한 총지질(TL), 중성지질(NL), 인지질(PL)을 구성하는 주요 지방산 조성을 Table 1에 나타내었다. 구성지방산의 함량을 보면 TL과 NL은 C16 : 0, C18 : 1, C22 : 6, C20 : 5, PL은 C16 : 0, C22 : 6, C18 : 1, C20 : 5의 순으로 높게 나타났으며, 이들 4종류의 지방산은 전체의 65~70% 정도를 차지하였다. 지방산 중 폴리엔산이 차지하는 비율은 PL > TL > NL의 순으로 높았으며, 특히 EPA와 DHA 함량은 PL이 NL 보다 1.5배 정도 높았다. Table 2는 고등어 내장 총지질로부터 추출한 각 용매 추출물의 지방산 특성을 나타낸 것이다. 핵산 추출물에 비해 추출용매 중 메탄올의 비율이 높을수록 폴리엔산의 함량이 높아지고 모노엔산은 낮아지는데 이는 극성 정도에 따라 지질의 지방산의 조성이 달라짐을 의미한다. 또한 고등어 내장 인지질을 HPLC로 분석한 결과 인지질 함량의 65%가 PC인 것으로 나타났다(자료생략). 이 결과에 따라 인지질을 PC와 나머지 획분으로 분리하여 각각의 지방산 조성을 검토하였다. 전체적인 지방산의 조성은 PL

Table 1. Fatty acids composition of lipid extracts from Mackerel viscera (area %)

Fatty acid	TL	NL	PL
14 : 0	5.26	3.80	2.59
16 : 0	25.03	21.09	22.27
18 : 0	8.18	6.92	8.96
SFA	38.47	31.81	35.55
16 : 1	3.86	3.72	2.11
18 : 1	23.12	18.16	14.11
20 : 1	2.78	1.93	2.97
Monoene	29.76	23.81	19.19
18 : 2	2.22	1.20	1.31
18 : 3	1.46	0.69	2.05
20 : 3	2.99	3.12	4.16
20 : 5	5.75	7.53	7.69
22 : 6	13.81	11.42	20.21
Polyene	26.23	23.96	35.23
PUFA/SFA	0.68	0.75	0.99
DHA/C16 : 0	0.55	0.54	0.91

TL : Total lipid, NL : Neutral lipid, PL : Phospholipid

의 그것과 유사한 경향이었으나 PC의 폴리엔산 비율이 PL 보다 높게 나타났으며 상대적으로 포화산과 모노엔산의 비율은 낮았다. DHA와 팔미트산의 비를 oxidation index로 설정했을 때<sup>14)</sup> PC, PCF, PL의 지수가 나머지 추출물에 비해 훨씬 높게 나타났고 PUFA/SFA비의 비교에서도 유사한 경향을 보였다. 이 결과는 전보<sup>12)</sup>에서 오징어 내장유로부터 추출한 각 획분들의 지방산 조성과 거의 유사한 경향을 나타내었다. 각종 인지질의 지방산 조성으로부터 polyene index를 비교한 결과 polyene index가 높은 쪽의 항산화력이 강하고 PI, PS는 PC나 PE 보다 polyene index가 낮고 덜 효과적이라는 보고가 있다<sup>15)</sup>. 또 TL이 항산화력을 나타내는 데는 지질에 포함된  $\alpha$ -토코페롤의 농도 뿐만 아니라 PL의 농도에 의존하고 있으며 PL의 첨가시 산화유도 기간이

연장되어 지질의 산화안정성에도 PL의 농도와 PUFA의 함량이 밀접하게 관련이 있을 것으로 보고하였다<sup>16)</sup>.

고등어 내장의 지질성분이 저장중 어유지방산 조성에 미치는 영향

고등어 내장으로 부터 추출한 인지질성분을 어유에 첨가하여 저장했을 때의 지방산 조성변화를 Table 3에 나타내었다. 대조군과 각 용매추출물을 첨가했을 때 모두 주요 지방산으로서는 C16 : 0, C18 : 1, C20 : 5, C22 : 6, C16 : 1 등으로 각 용매 추출물 자체의 지방산 분석결과와 크게 다르지 않았다(자료생략).

인지질을 어유에 첨가했을 때 또한 다른 추출물의 첨가와 경향이 비슷했다. 포화지방산 중에서는 C16 : 0, 모노엔산 중에서는 C18 : 1의 증가가 현저한 반면 폴리

**Table 2. Properties of fatty acids of various extracts from Mackerel viscera** (area %)

	Ex	Hex	C-M(1 : 1)	C-M(1 : 3)	C-M(1 : 9)	PL	PC	PCF
SFA	34.79	36.59	33.91	34.16	31.83	35.55	32.8	33.05
Monoene	30.83	35.40	33.62	28.40	26.63	19.19	16.78	18.31
Polyene	27.98	22.65	28.86	30.24	39.65	35.23	47.36	34.73
PUFA/SFA	0.80	0.62	0.85	0.89	1.24	0.99	1.44	1.05
DHA/C16 : 0	0.97	0.45	0.79	1.13	1.17	0.91	1.40	1.01

Ex : Total lipid, Hex : Hexane extract, C-M : CCl<sub>4</sub>-Methanol, PL : Phospholipid, PC : Phosphatidylcholine, PCF : PC free PL(PL-PC)

**Table 3. Changes in fatty acids by 5% addition of phospholipids from Mackerel viscera in refined fish oil** (area %)

Fatty acid	Control				PL			PC			PCF		
	0 day	1 day	4 day	10 day	1 day	4 day	10 day	1 day	4 day	10 day	1 day	4 day	10 day
14 : 0	6.92	6.05	6.85	9.27	5.61	5.48	9.30	6.63	6.46	15.11	6.03	6.08	8.03
16 : 0	13.50	8.59	12.30	18.50	11.45	17.58	19.22	12.94	133.40	18.41	11.61	16.01	11.70
18 : 0	3.02	3.40	3.45	3.45	2.07	4.53	3.30	2.13	2.42	3.62	2.02	3.00	4.69
SFA	23.44	18.04	22.66	31.22	19.13	27.63	31.82	21.70	22.28	37.14	19.69	25.0	24.42
16 : 1	8.19	7.23	9.66	12.10	7.06	6.42	13.44	8.60	8.77	12.14	7.80	7.49	9.00
18 : 1	10.90	10.20	13.88	19.30	11.58	18.50	20.93	9.20	14.07	10.85	13.59	9.38	17.62
20 : 1	1.32	1.52	2.28	1.94	2.91	1.64		1.91	2.49		1.06	3.16	
Monoene	20.41	18.95	25.82	33.34	21.55	26.56	34.37	19.71	25.33	22.99	22.45	20.03	26.62
18 : 2	2.41	1.23	2.36	2.0	1.48	1.41	1.20	5.19	1.35	1.7	1.32	3.57	1.05
18 : 3	1.76	1.03	3.26	2.00	2.08	1.71	2.55	0.74	1.68	6.32	0.80	1.43	1.91
20 : 3	2.78	3.25	4.28	1.81	2.19	2.12	2.36	2.70	3.55	2.26	3.12	3.01	2.82
20 : 5	24.14	27.67	16.15	13.50	22.58	28.22	15.13	26.05	25.05	13.17	25.12	19.30	11.60
22 : 6	11.18	13.43	13.88	11.90	10.50	10.15	6.4	12.08	11.87	6.70	11.46	11.27	8.16
Polyene	42.29	49.57	39.93	31.36	38.83	33.61	29.21	46.76	43.5	30.15	42.88	39.54	25.34
PUFA/SFA	1.80	2.75	1.76	1.00	2.27	1.22	0.92	2.15	1.95	0.81	2.17	1.57	1.04
DHA/C16 : 0	0.83	1.56	1.13	0.64	0.93	0.57	0.36	0.98	0.89	0.69	0.98	0.7	0.69

Control : Fish oil, PL : Phospholipid, PC : Phosphatidylcholine, PCF : PC free PL(PL-PC)

엔산 중 함량이 높은 EPA, DHA 감소가 크게 나타났다. PL에 비하여 오히려 PC, PCF의 폴리엔산 변화가 큰 것으로 나타나 POV와는 대조적인 결과로 보여진다. 연어를 사용한 산화모델실험 결과 산화속도와 PUFA 간의 직접적인 관계는 인정할 수 없었다고 하였으며<sup>14)</sup> PL 함유 지질이 비PL 함유 지질 보다 산화속도가 매우 빠르며 그 이유를 PUFA 함량에 기인하는 것으로 보고 하였다<sup>17)</sup>. 가금류의 산화에 있어 항산화제로써 인지질 중의 PC를 첨가했을 때 항산화력이 강해지고 온도에 덜 민감하게 되는데 이는 PC의 지방산 함량이 PS, PE, PI 보다 높으며 그 중 PUFA가 항산화작용에 영향을 미친다고 보고했으며<sup>18)</sup> Bluefish로부터 추출한 인지질획분은 PUFA 함량이 높아 산화속도가 매우 빠르면서도 불구하고 NL이나 TL 보다 항산화력이 높아 항산화 효과와 지방산의 불포화 정도 사이에는 관련이 없는 것으로 간주하고 지질의 안정성에는 인지질의 함량이 크게 관여하는 것으로 보고했으며<sup>19)</sup> 달걀노란자에서 추출한 PE는 PC 보다 더 빨리 산화되고 PE의 산화속도는 구성지방산의 조성에 의해 완만한 경사를 이루며 진행되는 데 이것은 PC 보다 PE의 지방산 함량이 적은데서 기인하는 것으로 보고했다<sup>20)</sup>.

#### 산화억제 효과 검토

고등어 내장으로 부터 추출한 총지질(TL)을 정제 어유에 각각 5%, 1%, 0.5% 첨가한 후 개봉상태로 40°C에서 10일간 산화정도를 측정된 결과, 저장 2일째 부터 대조군과의 과산화물가(POV)가 차이를 나타냈으며 대조군 약 절반정도 밖에 되지 않아 총지질의 첨가만으로 어유의 산화억제에 상당한 효과가 있다는 것을 알 수 있었다. 따라서 총지질에도 항산화물질이 존재하고 있다는 것을 알 수 있었다. 헥산 추출물은 저장 4일째 부터는 사염화탄소-메탄올 추출물 보다 효과가 떨어져 8일째는 대조군을 100으로 볼 때 사염화탄소-메탄올 추출물의 경우 각각 25(1:9), 39(1:3), 41(1:1)에 머무는데 비해 69로 그 효과는 미약하였다. 각 용매 추출물의 첨가효과는 0.5%, 1% 첨가시는 그 효과가 그리 높지 않았으나 5% 첨가시의 효과는 탁월하였다(자료 생략). 사염화탄소-메탄올 추출물의 경우는 메탄올의 비율이 높을수록 그 추출물의 산화억제력은 높게 나타나 극성지질의 산화억제에 대한 효과를 시사해 주고 있다. 총지질을 클로로포름과 메탄올의 비율을 1:1, 2:1, 4:1, 1:4, 그리고 메탄올만으로 추출하여 실험을 한 결과 메탄올의 비율이 높을수록 항산화력이 높았다고 보고<sup>21)</sup>한 바 있다. 이러한 결과는 총지질에

함유된 산화억제성분이 극성지질이라는 것을 의미하는 것으로 생각할 수 있다. 흔히 사용되는 항산화제인 BHT나 토코페롤, 플라보노이드들은 페놀환의 수산기(-OH)가 기능기로 작용하여 이들의 수가 많으면 많을수록 항산화 효과가 커지며, sesamol oil이나 그 유도체가 높은 항산화력이 있다고한 보고<sup>22,23)</sup>에 의하면 그 이유를 수산기의 존재에서 찾고 있다.

추출용매의 성질에 따라 사염화탄소-메탄올획분 > 총지질 > 헥산획분의 순으로 어유에 대한 첨가 효과가 높았으며 사염화탄소-메탄올획분도 메탄올의 함량이 클수록 더 높은 경향을 보여 극성지의 함유 정도와 산화억제 효과 사이에는 상당한 관련이 있을 것으로 추정되어 극성지질인 인지질만을 추출하여 어유에 첨가하고 그 효과를 앞의 결과와 비교해 보았다(Fig. 1). 고등어 인지질의 5% 농도로 어유에 첨가했을 때 어유의 POV는 대조군에 비해 완만한 증가를 나타내었는데 대조군의 8일째 POV를 100으로 볼 때 헥산 추출물, 사염화탄소-메탄올(1:9) 추출물, 총지질, 인지질의 POV는 각각 69, 41, 39, 25로 인지질이 항산화력이 있는 것으로 나타났다. Bluefish로부터 추출한 인지질이 항산화력이 있다고 하였으며 유지 정제 과정 중 인지질이 거의 제거되기 때문에 정제유 보다 정제하지 않은 유지가 산화에 더 안정하다고 하는 등 인지질의 항산화력을 강조하였다<sup>14,15)</sup>.

고등어 내장의 인지질 중 65% 이상이 PC였기 때문에 포스파티딜콜린(PC)과 나머지 부분(PCF)을 분리하여 이것을 각각 5%씩 어유에 첨가하고 효과를 비교한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. PC가 PL이나 PCF에 비해

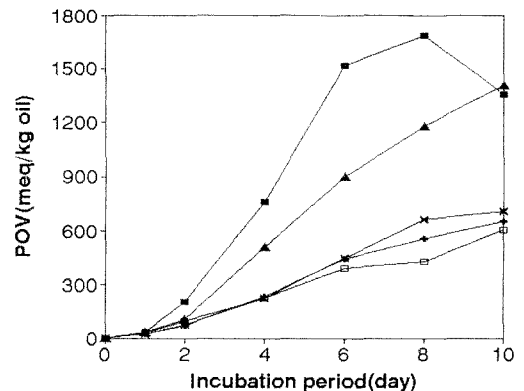


Fig. 1. Antioxidant effects of various extract (5%) from mackerel viscera in fish oil.

■, Fish oil, X, Fish oil + 5% extract (Total lipid); ▲, Fish oil + 5% hexane extract; +, Fish oil + 5% CCl<sub>4</sub>:MeOH=1:9 extract; □, Fish oil + 5% PL (Phospholipid)

효과적인 것으로 나타났는데 대조군(8일째)에 비해 각각 12.4, 25, 19.4%에 해당하였다. King 등<sup>15)</sup>에 따르면 PE=PC>PS>PI>PG>Control 순으로 인지질 구성 성분 중 PC가 PE나 PS와 함께 가장 높은 항산화력을 나타낸다고 하였으며, pH에 따라 인지질은 산화촉진제가 될 수도 있고 항산화제로서의 특징을 가지고 있으며 그 이유를 인지질 중 PE나 PS 등도 질소를 함유하고 있어서 양성자를 받아  $-NH_2$ 에서  $-NH_3^+$ 로 되었을 경우 산화억제능력을 잃고 지질의 산화를 촉진하고  $-NH_2$  상태에서는 지질의 산화를 유의적으로 억제한다고 보고했다<sup>25-27)</sup>. 도루묵, 은대구 등의 내장으로 부터 추출한 인지질을 정제 어유에 첨가하여 항산화력을 검토한 결과 그 효과를 입증<sup>28)</sup>하였으며 이때 항산화력을 나타내는 주요 성분은 PC이라고 하였다.

추출용매를 달리하여 추출한 각 추출물을 어유에 첨가하여 산화억제 효과를 검토한 결과 PC 첨가가 가장 효과적이었으므로 이를 현재 사용되는 몇몇 항산화제의 첨가 효과와 비교하였다. Fig. 3은 합성항산화제로서 BHT를, 천연항산화제로서 널리 사용되는 토코페롤과 최근 그 효과가 입증된 플라보노이드(+)-카테킨<sup>11)</sup>과 PC의 산화억제 효과를 검토하였다. 저장 4일까지는 모두 비슷한 값을 보였으나 6일째 부터는 상당한 차이를 나타내었는데 PC>BHT>Catechin>토코페롤의 순서로 효과가 높았고 대조군이 가장 높은 값을 보인 저장 8일째는 PC>BHT>토코페롤>카테킨 순으로 그 차이는 어느 정도 크게 나타났다. 이 때의 값을 대조군 100으로 환산해보면 각각 12.4, 21.2, 33.4, 36.7으로 PC 첨가군이 다른 항산화제들에 비해 훨씬 효과적인 것

을 알 수 있었다. 물론 항산화제의 농도가 0.05%(BHT), 1%(토코페롤과 카테킨)로 PC의 5%와는 다르지만, 카테킨을 2% 첨가하여도 PC 첨가시 보다 비슷하거나 약간 높은 값을 보였다(자료생략). PL은 고도불포화지방산 함량이 높고 항산화 활성이 가장 높아 합성항산화제인 BHT의 항산화력을 능가하는 수준이었으며, 인지질내 토코페롤 함량이 거의 무시할 정도였으므로 인지질만으로도 항산화제로서의 특성을 갖는다고 보고<sup>19)</sup>하였다. BHT, BHA 등 합성항산화제는 어유에 첨가가 금지되어 있고 토코페롤이나 다른 천연항산화제는 적정 첨가량을 고려한다면 본 결과에서 보인 PC의 산화억제 효과는 매우 긍정적인 결과라 할 수 있다. 그러나 PC 보다 오히려 PE나 PS가 항산화 활성이 크다고 보고<sup>26)</sup>하고 그 이유를 PE나 PS의 기능기에 있는 1급 아민 때문이라고 하였으며 PL획분 중 PE가 가장 큰 항산화제라고 하였으며 토코페롤에 대한 synergist로써 PC 보다 PE가 더 효과적이고 토코페롤이 제거된 유지에 있어서 PC는 거의 효과가 없다고 보고<sup>27)</sup>하여 본 실험결과와는 상반된 자료를 제시하였으나 이들은 사용한 유지나 설정온도 등의 실험조건이 달랐다. 인지질이 항산화력을 나타내는 기전은 인지질이 토코페롤을 그 산화생성물인 tocopherylquinone으로의 전환을 억제시켜 토코페롤 자체의 분해를 지연시켜 항산화력을 증가시킴으로써 항산화 효과를 나타내는 것<sup>25)</sup>, 인지질의 인산기가 산화촉진제로 주로 사용되는 금속들과 착화합물을 형성하여 지질의 산화억제에 영향을 미치거나 인지질과 산화생성물 사이에 Maillard-type의 생성물을 형성하여 지질의 산화 안정성을 부여하는 것<sup>26)</sup>으로 제시되고 있

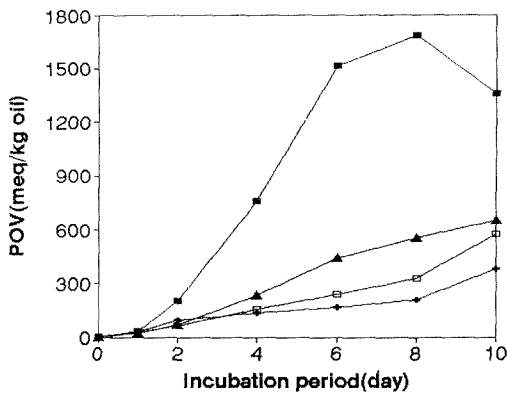


Fig. 2. Antioxidant effects in fish oil upon addition of phospholipids(5%) from mackerel viscera.

■, Fish oil; □ Fish oil + 5% PL; +, Fish oil + 5% PC (Phosphatidylcholine), ▲, Fish oil + 5% PL-PC (PC free PL)

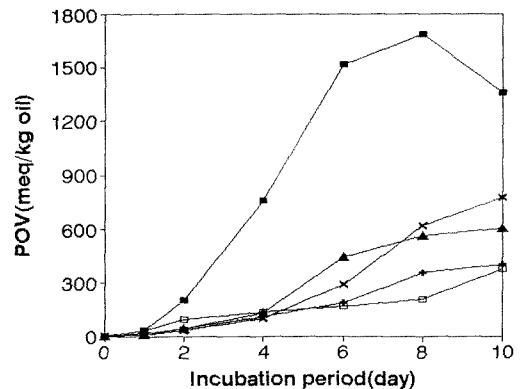


Fig. 3. Comparison of antioxidant effects of phosphatidylcholine from mackerel viscera with other antioxidants (BHT, Catechin, Tocopherol) on fish oil.

■, Fish oil; □ Fish oil + 5% Mackerel PC; +, Fish oil + 0.05% BHT; ×, Fish oil + 1% Catechine; ▲, Fish oil + 1% Tocopherol

나 어느 것이 주작용 기구인지 등에 대해서는 추후 면밀한 검토가 필요할 것으로 생각된다.

#### 각 추출물의 토코페롤 함량

천연의 동식물에는 모두 어느 정도의 토코페롤을 함유하고 있으며 이들의 작용 또한 많이 알려져 있다. 그 중에서도 토코페롤의 항산화 작용은 상승 효과에 의한 것으로 보고<sup>27)</sup>가 있는데 이러한 점을 감안하여 실험에 사용한 어유와 고등어 내장의 용매 추출물이 첨가된 어유의 토코페롤 함량을 측정하였다(자료생략). 어유 및 내장 추출물은  $\alpha$ -토코페롤이 대부분이었으나 그 함량은 식물유에 비해 현저하게 낮았다. 어유에 함유된 토코페롤의 함량이 거의 무시할 수 있을 정도로 낮기 때문에 인지질의 항산화 효과는 상승작용에 의한 것으로 보기 어려운 것으로 생각된다. 인지질이 synergist로서 BHT나 토코페롤에 같이 첨가하면 항산화 효력이 높아지고, 실험으로서도 인지질의 보조 효과를 증명한 보고도 있지만<sup>28)</sup> 반대로 인지질의 단독항산화제로서의 특성을 증명한 보고도 다수 있다<sup>15,16)</sup>. 고등어는 근육이나 껍질 보다 내장에 토코페롤 함량이 절대적으로 적기 때문에 이들로 부터 추출한 획분들이 나타내는 항산화성이 토코페롤에 의한 것이라고는 인정될 수 없다<sup>16)</sup>고 하여 본 실험과 유사한 결과를 보였으며 따라서 인지질 또는 PC는 토코페롤과의 상승작용이 아닌 그 단독으로서도 항산화력을 나타낼 수 있는 것으로 생각되었다.

#### 요 약

미이용자원의 효율적인 이용을 위해서 고등어 내장으로부터 항산화물질을 추출하여 그 효과를 알아보고자 본 실험을 행하였다. 내장으로부터 총지질을 추출하여 다시 헥산 추출물, 사염화탄소-메탄올 추출물(1:1, 1:3, 1:9, v/v), 인지질, 포스파티딜콜린(PC), PC를 제외한 나머지 인지질획분(PCF)로 추출하여 40°C 항온기에서 10일간 산화억제실험을 하였다. 그 결과 헥산 추출물은 총지질이나 사염화탄소-메탄올 보다 산화억제 효과가 낮았고 사염화탄소-메탄올(1:1, 1:3, 1:9 v/v) 추출물은 극성이 높을수록 효과가 컸다. 극성지질인 인지질(PL)과 인지질을 구성하는 포스파티딜콜린(PC)과 그 나머지 획분(PCF=PC free PL)도 모두 현저한 산화억제 효과를 나타내었으며 그 중에서도 PC가 가장 효과적인 것을 알 수 있었다. PC의 항산화 효과를 알아보기 위해 천연 및 합성항산화제의 효과를 비교한

결과 PC첨가군이 다른 항산화제 보다 2~3배 산화억제력이 높게 나타났다. 이상의 결과를 종합해보면 인지질의 항산화작용을 인정할 수 있으며 그 주체는 PC임을 알 수 있다. 수산폐기물로부터 항산화물질의 이용이라는 대단히 긍정적인 결과와 함께 어유의 산화안정 효과에 대단히 큰 영향을 미치리라고 예상된다.

#### 문 헌

1. Lands, W. E. M., Hemler, M. E. and Crawford, C. G. : Functions of polyunsaturated fatty acids : biosynthesis of prostaglandins. In "Polyunsaturated fatty acids" Am. Oil Chem. Soc. (ed.), Champaign, Illinois, p.193 (1977)
2. Terano, T., Hirai, A., Tamura, Y., Yoshida, S., Salmon, J. and Moncada, S. : Effect of eicosapentaenoic acid on eicosanoid formation by stimulated human polymorphonuclear leukocytes. *Prog. Lipid Res.*, **25**, 129 (1986)
3. Singh, G. and Chandra, P. K. : Biochemical and cellular effects of fish and oil. *Prog. Food Nutr. Sci.*, **12**, 371 (1988)
4. Fernandes, G. and Venkatraman, J. T. : Role of n-3 fatty acids in health and disease. *Nutrition Research*, **13**, S19 (1993)
5. 泰和彦, 藏田孝夫 : EPA의 생리活性效果. *食品工業*, **9** 下, 53 (1985)
6. Saito, M. : Interaction between lipid peroxide formation and nutritional status. *J. Japanese. Soc. Nutr. Food Sci.*, **41**, 343 (1988)
7. 露木英男 : 赤身魚の脂質의EPA. *食品工業*, **9** 下, 20 (1985)
8. Schwartz, M. K. : Role of trace elements in cancer. *Cancer Res.*, **35**, 3481 (1975)
9. 室田誠逸, 森田育男 : フロスタグランジン関連物質代謝, (續)生化学實驗 講座 3. 日本生化学會編, 東京, p.238(1986)
10. 太田静行 : 天然物中の酸化防止劑. *日食工誌*, **27**, 53 (1985)
11. 권미나, 최재수, 변대석 : 어유 및 과산화어유를 섭취한 흰쥐에 있어서 플라보노이드(+)-카테킨의 산화안정효과. *한국영양식량학회*, **22**, 381 (1993)
12. Jeong, Y. S., Hong, J. H. and Byun, D. S. : Antioxidant activity of different lipid extracts from Squid Viscera. *Bull. Korean Fish.* (1994)
13. Am. Oil Chem. Soc. : "Official and Tentative Methods of the AOCS," 3rd edition Vol. I and II, American Oil Chemists Society, Champaign, Illinois, U. S. A. (1971)
14. King, M. F., Boyd, L. C. and Shelden, B. W. : Antioxidant properties of individual phospholipids in a Salmon oil model system. *JAOCS*, **69**, 55 (1992)
15. King, M. F., Boyd, L. C. and Shelden, B. W. : Effect of phospholipid on lipid oxidation of a salmon oil model system. *JAOCS*, **69**, 237 (1992)
16. Ohshima, T., Fujita, Y. and Koizumi, C. : Oxidative stability of sardine and mackerel lipids with reference

- to synergism between phospholipids and  $\alpha$ -tocopherol. *JAACS*, **70**, 3 (1993)
17. Acosta, S. O., Marion, W. W. and Forsythe, R. H. : Total lipids and phospholipids in turkey tissues and poultry. *Sci.*, **45**, 169 (1966)
  18. Wu, T. C. and Sheldon, B. W. : Influence of phospholipid on the development of oxidized off flavors in cooked turkey rolls. *J. Food Science*, **53**, 55 (1988)
  19. King, M. F. and Boyd, L. C. : Abstract, Institute of Food Technologists' Annual Conference, Anaheim, CA, p. 219 (1990)
  20. Corliss, G. A. and Dugan, L. R. : Phospholipid oxidation in the emulsions. *Lipids*, **5**, 846 (1970)
  21. Lee, T. H., Fujimoto, K. and Kaneda, T. : Importance of oxidative degradation on peroxide-decomposing activities of antarctic Krill phospholipids. *Bull. Japan. Soc. Sci.*, **50**, 1863 (1984)
  22. Saito, H. and Nakamura, K. : Antioxidative effect of sesamol in fish oil oxidation. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **56**, 1893 (1990)
  23. 石井啓夫, 米内伸一 : 抗酸化劑の理論と實際. 三秀書房, 東京, p.55 (1984)
  24. Kashima, M., Cha, G. S., Isoda, Y., Hirano, J. and Miyazawa, T. : The antioxidant effects of phospholipids on perilla oil. *JAACS*, **68**, 119 (1990)
  25. Chen, Z. Y. and Nawar, W. W. : Role of milk fat globule membrane in autoxidation of milk fat. *J. Food Science*, **56**, 398 (1991)
  26. Chen, Z. Y. and Nawar, W. W. : The role of amino acids in the autoxidation of milk fat. *JAACS*, **68**, 47 (1991)
  27. Chen, Z. Y. and Nawar, W. W. : Prooxidative and antioxidative effects of phospholipid on milk fat. *JAACS*, **68**, 938 (1991)
  28. 齊藤洋昭, 紫田宣和 : 水産物健康性機能效果利用開發 中間報告書. 日本水産廳, p.259 (1990)

(1994년 12월 26일 접수)