

고등어 염장 중 콜레스테롤 산화물의 생성에 대한 아스코르빈산 및 BHA의 영향

김윤숙 · 이일숙 · 이주희 · 성낙주[†]

경상대학교 식품영양학과

Effect of Ascorbic Acid or BHA on the Formation of Cholesterol Oxidation Products during Storage of Salted Mackerel, *Scomber japonicus*

Yoon-Sook Kim, Il-Sook Lee, Joo-Hee Lee and Nak-Ju Sung[†]

Dept. of Food and Nutrition, The Institute of Agriculture and Fishery Development,
Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

Abstract

The autoxidation of cholesterol and lipid was investigated in mackerel during its salting for 50 days. Furthermore, the effects of antioxidants such as ascorbic acid and BHA on their autoxidation were studied. The cholesterol of mackerel during salting was continuously decreased. Its content was quantified by 23.3mg/100g in salted control sample after 50 days and that is only about 33% of total cholesterol content in fresh mackerel. The addition of BHA in mackerel during salting inhibited cholesterol oxidation more effectively than ascorbic acid. 7-Ketocholesterol, unique cholesterol oxidation products was detected in this experiment and malonaldehyde, one of lipid oxidation products, continuously increased in control sample all the salting days by the almost same pattern but in the additive samples of ascorbic acid or BHA by different patterns, respectively. BHA was more effective antioxidant against cholesterol and lipid autoxidation than ascorbic acid.

Key words: cholesterol, salted mackerel, 7-ketocholesterol, ascorbic acid, BHA

서 론

콜레스테롤은 인체를 비롯한 포유동물의 생리기능에 중요한 영향을 미치는 것으로 조직내에 널리 분포되어 있으며 필요시 간 및 내장기관에서 생합성되기도 하나 대부분 음식물로 부터 섭취된다(1). 콜레스테롤의 과량섭취는 포화지방산과 함께 동맥경화증, 고혈압 및 관상심장병 등을 일으키는 주원인으로 알려져 있는데, 1913년 Anitschkow는 동물실험을 통하여 내성 고콜레스테롤혈증에 비해 식이성 고콜레스테롤혈증이 더 심각한 동맥경화증을 일으킨다는 사실을 발견하였고, 이는 콜레스테롤이 생체내에서 합성되어질 경우에는 대부분 동물조직내 항산화물질에 의해 자동산화가 억제되어지나 식품으로 부터 섭취할 경우에는 생체내에서 쉽게 산화되거나 또는 식품중에서 이미 산화된 산화물의 형태로 섭취되기 때문일 것이라고 추정하였다(2).

따라서 동맥경화증을 유발하는 것은 순수한 콜레스

테롤이라기 보다 콜레스테롤의 산화물이라는 보고가 유력하게 되었고, 그 후 여러 연구자들에 의해 콜레스테롤 산화물은 생체막의 기능과 콜레스테롤의 생합성을 저해할 뿐 아니라 세포독성, 혈관독성, 돌연변이성 및 발암성의 물질로 밝혀졌으며 인체에도 바람직하지 못한 작용을 유도하는 것으로 보고된 바 있다(3-7).

콜레스테롤의 산화는 주로 분자구조상 불포화상태인 B환의 7번 탄소와 결합하고 있던 수소원자가 분리됨으로써 개시되며, 지질의 산화와 마찬가지로 공기중에 노출되거나, 고온, 광선, 자유라디칼 개시제 등의 복합적인 요인으로 인해 더욱 쉽게 일어날 수 있다. 식품중 대표적인 콜레스테롤 산화물로는 7-ketocholesterol, 25-hydroxycholesterol, 7 α - 및 7 β -hydroxycholesterol, 5 α - 및 5 β -epoxycholesterol 등을 들 수 있으며, 이들은 콜레스테롤을 많이 함유하고 있는 달걀, 육류 및 그 가공식품들(8-12)과 가열한 우지(13), 튀긴 음식(14), 그리고 우유, 버터 등의 낙농제품(15,16) 등에서 이미 발견

[†]To whom all correspondence should be addressed

되었다. 또한 최근 일본의 Toshiaki 등(17)과 Kyoichi 등(18)에 의해 어류식품에서도 콜레스테롤 산화물이 검출된 바 있는데, 특히 Toshiaki 등(17)은 모델계 실험을 통해서 어류중에 존재하는 콜레스테롤의 산화는 지질의 산화와 더불어 진행된다는 결론을 내렸으며, Kyoichi 등(18)은 지질산화와 콜레스테롤산화와의 상호작용을 알아보기 위해 정제한 콜레스테롤과 지질을 혼합한 콜레스테롤을 100°C에서 가열한 결과, 콜레스테롤 단독으로 가열시킨 후에는 산화물이 생성되지 않았지만 콜레스테롤을 지질 특히, 불포화지질과 함께 가열하였을 때는 콜레스테롤산화물의 생성이 급증한 것으로 보아 지질의 산화가 콜레스테롤의 산화 보다 선행하여 콜레스테롤의 산화에 영향을 미치는 것이라고 보고하였다. 그러나 비교적 다량의 다불포화지질과 함께 콜레스테롤을 함유하고 있는 어류식품의 가공 및 저장시 콜레스테롤 산화물의 생성에 관한 체계적인 연구는 거의 찾아볼 수 없다.

따라서 본실험에서는 예로부터 우리나라에서 즐겨

먹어온 대표적인 염장품인 고등어를 시료로 하여 콜레스테롤의 산화생성물을 HPLC로 정량하여 콜레스테롤의 산화경향을 추적하였고, 염장시 첨가한 아스코르빈산과 BHA가 콜레스테롤의 산화에 어떤 영향을 미치는가를 비교분석하였다.

재료 및 방법

재료

부산 공동어시장에서 구입한 선도좋은 고등어를 빙장한 상태로 운반한 후 즉시 내장과 껍질을 제거하고 fillet으로 만들어 일부는 균질화하여 -40°C의 냉동고에 저장하여 두고 생시료로 사용하였으며, 나머지는

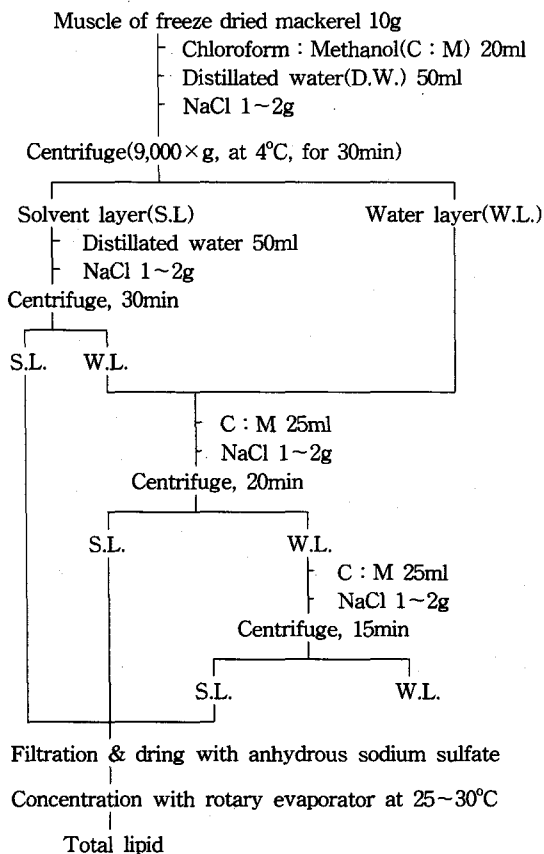


Fig. 1. Procedure of extraction total lipid from the raw and salted mackerel.

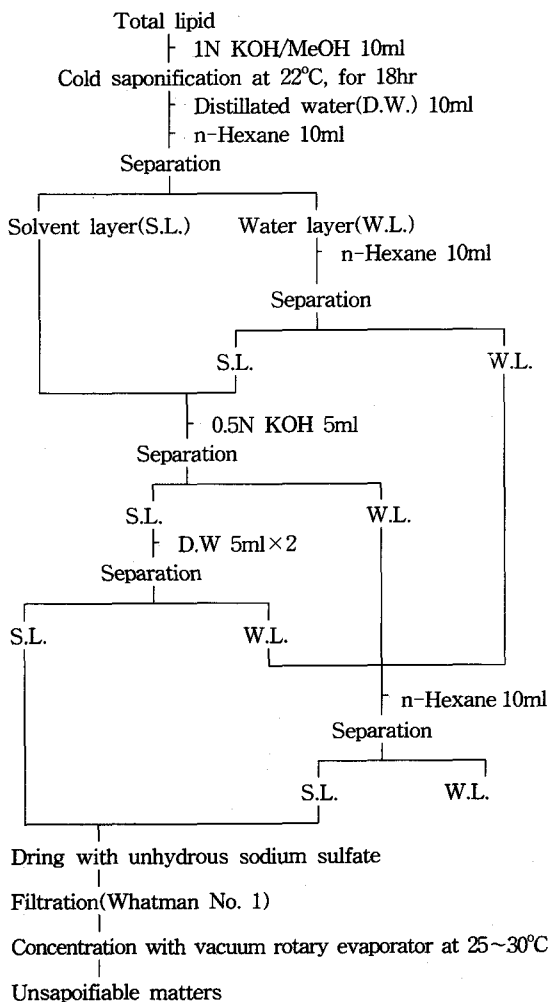


Fig. 2. Procedure of extracting unsaponifiable matters from lipid extract after saponification.

개량물간법으로 염장하였다. 즉, fillet한 고등어를 3%의 식염수에 30분간 침지시켜 피빼기를 한후 어체중량에 대해 25%의 제제염을 첨가하여 24시간 동안 염장하고 다시 Be' 20의 식염수를 시료가 잠길정도로 가하여 염장시료의 대조군으로 하였으며, 염장시 식염수에 ascorbic acid를 각각 3.0, 6.0, 12.0mM 첨가한 시료군을 ascorbic acid 첨가군, BHA를 각각 50, 100, 200mg/kg 첨가한 시료군을 BHA 첨가군으로 하여 50일간 염장하면서 10, 30, 50일째 각각 채취하여 생시료와 동일하게 처리한 후 분석용 시료로 사용하였다.

콜레스테롤 및 7-ketocholesterol의 정량

각 실험군의 시료를 20g씩 취하여 동결건조기에서 24시간 동안 건조시킨 후 마쇄하여 Folch 등(19)의 방법에 따라 Fig. 1과 같이 총 지질을 추출하였으며 이것을 다시 Park과 Addr(20)가 이용한 방법으로 실온에서 18시간 검화한 후 Fig. 2와 같이 불검화물을 추출하였다. 최종적으로 얻어진 불검화물은 HPLC이동상 용매에 용해시켜 membrane filter(0.45µm, Gelman Sciences Inc.)로 여과하고 1ml로 농축시켜 Table 1과 같은 조건에서 HPLC로 분석하였으며, 각 시료의 콜레스테롤 및 7-Ketocholesterol의 함량은 표준물질(Sigma & Research Plus Inc.)을 농도별로 HPLC에 주입하여 얻은 표준검량곡선으로부터 정량하였다.

7α- 및 7β-cholesterol의 정량

7α- 및 7β-cholesterol은 50일간 염장한 대조군의 시료를 상온에서 10일간 방치한 후 정량하였으며 전술한 cholesterol 및 7-ketocholesterol의 정량법과 동일

Table 1. The operating condition of HPLC for analysis of cholesterol and cholesterol oxidation products

Item	Conditions		
	Cholesterol	7-Keto ¹⁾	7α-, 7β-OH ²⁾
Type	Pharmacia LKB LCC 2252		
Column	µ-Porasil(10µm pore size, 3.9×300mm)		
Integrator	Pharmacia LKB 2221		
Chart speed	0.5cm/min		
Mobile phase ³⁾	98 : 2	95 : 5	95 : 5
UV detector	206nm	233nm	206nm
Flow rate	1ml/min	1ml/min	1ml/min
			(for first 17.0min) →0.5ml/min

¹⁾7-Ketocholesterol

²⁾7α and 7β-hydroxycholesterol

³⁾n-Hexane : 2-Propanol(v/v)

하게 처리하였다.

Malonaldehyde의 정량

Basil 등(21)의 방법에 따라 시료 10g에 증류수 47.5ml를 가하여 2분 동안 균질화한 후 킬달플라스크에 옮겨 2.5ml의 염산(pH 1.5)을 가한 다음 킬달증류장치에서 증류물 50ml를 얻을때까지 가열하였다. 이 증류물중 5ml을 마개달린 시험관에 취하고, 90%의 빙초산에 용해시킨 0.02M의 TBA(Thiobarbituric acid)시약 5ml를 첨가하여 잘 혼합하고, 수조에서 30분간 가열한 후 흐르는 수돗물에 10분간 냉각시킨 다음 분광광도계(Shimadzu, UV2201)로 538nm에서 흡광도를 측정하였다. 그리고 각 시료의 Malonaldehyde 함량은 TEP(1,1,3,3-Tetraethoxypropane) 표준물질(Sigma, Inc.)의 표준검량곡선으로부터 정량하였다.

결과 및 고찰

Fig. 3은 콜레스테롤 표준물질과 50일간 염장한 고등어시료 중에서 검출된 콜레스테롤의 HPLC chromatogram이다. 시료 중 콜레스테롤은 retention time(8분 7초)과 co-injection으로 동정할 수 있었다.

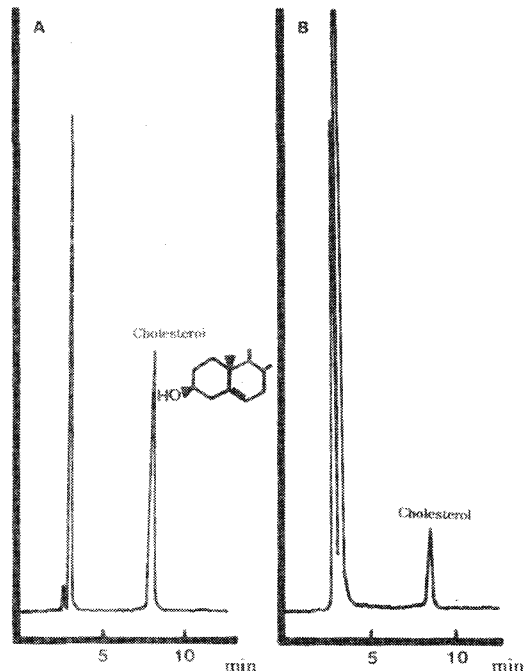


Fig. 3. HPLC chromatograms of cholesterol standard (A) and cholesterol detected in the extract from the muscle of salted mackerel for 50 days(B).

고등어 염장 중 콜레스테롤 함량의 변화는 Fig. 4, 5와 같다. 생시료의 콜레스테롤 함량은 70.4mg/kg으로 나타났다. 대조군의 경우는 염장 10일 후에 33.2mg/kg으로서 무려 50% 이상이 감소하였고 염장 50일까지도 계속 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 염장 중 콜레스테롤이 계속해서 산화분해된 결과라 사료되며, Kyoichi 등(18)이 수산가공식품 중 콜레스테롤 산화물의 생성에 대해 연구한 결과 콜레스테롤과 중성지방의 혼합물을 100°C에서 24시간 동안 가열하였을 때 가열시간의 경과에 따라 콜레스테롤 함량이 감소한 경향과 비슷하였다. 한편, 본실험에서 사용한 고등어의 콜레스테롤 함량이 Ruth 등(22)이 보고한 함량값과 다소간의 차이를 보였는데, 이같은 현상은 어종, 어획시기, 어획수역 및 실험방법 등의 차이에 기인하는 것으로 추정된다.

염장중 아스코르빈산을 첨가한 실험군에서도 대조군과 비슷한 경향으로 콜레스테롤이 감소하였으며, 아

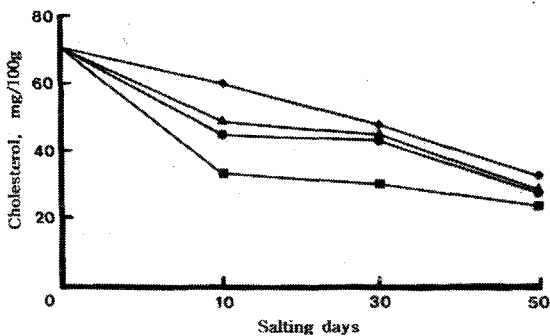


Fig. 4. Effect of ascorbic acid on cholesterol content in the muscle of salted mackerel during stograge.
 -■-: Control -●-: Asc. 3.0M
 -▲-: Asc. 6.0mM -◆-: Asc. 12.0mM

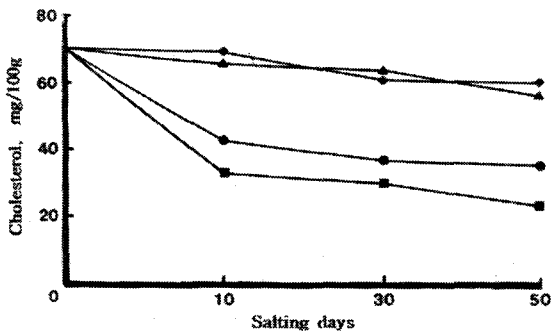


Fig. 5. Effect of BHA on cholesterol content in the muscle of salted mackerel during storage.
 -■-: Control -●-: BHA 50mg/kg
 -▲-: BHA 100mg/kg -◆-: BHA 200mg/kg

스코르빈산의 첨가 농도가 높은 균일수축 콜레스테롤의 산화가 효과적으로 억제되었는데, 염장 후반기에는 첨가 농도에 관계없이 대조군과 큰 차이를 보이지 않았다(Fig. 4). 이것은 시간이 경과함에 따라 아스코르빈산 자체가 산화되어 더 이상 항산화효력을 발휘하지 못하기 때문이라 생각된다.

한편, Rankin과 Dike(23)는 rosemary oleoresin, quercetin, muricetin 및 tocopherol 이성질체를 이용하여 모델계 실험을 행한 결과 tocopherol 이성질체 중 특히 γ -와 δ -tocopherol이 콜레스테롤의 산화를 억제하는데 효과적이었다고 보고한 바 있다.

고등어의 염장시 BHA를 첨가한 실험군에서는 BHA를 50mg/kg 첨가한 실험군에서만 대조군과 비슷한 경향으로 콜레스테롤이 감소하였고, 나머지 100mg/kg, 200mg/kg을 각각 첨가한 실험군에서는 50일간 염장한 후에도 잔존량이 80% 이상이였다(Fig. 5). 즉, 고등어의 염장시 100mg/kg 이상의 BHA를 첨가하였을 때 콜레스테롤의 산화를 효과적으로 억제시킬 수 있었다. Sagers(24)의 보고에 의하면 수용성 모델계 실험결과 BHA를 비롯한 주요 합성 항산화제들도 콜레스테롤의 산화를 억제시키는데 효과가 있었다고 한다. BHA는 단독으로 혹은 propylgallate, 산성중장제인 구연산 등과 함께 고도로 정제된 동·식물성 기름이나 각종 지방질 식품 등에 널리 사용되고 있는데 약간의 독성이 있으므로 식품 위생법상 그 사용량을 제한하고 있으며, 우리나라에서는 버터류 및 식용유지류에 대해 200mg/kg 이하의 사용이 허용되어있다. 한편, 여러 연구결과 BHA는 항미생물작용이 뛰어나고, 항암효과가 있는 것으로 보고된 바 있는데 이 항암효과가 항산화작용에 의한 것인지 아직 확실히 밝혀지지 않았으나 생체내에서 암이나 노화를 유발하는 자유라디칼 연쇄반응 중 자유라디칼을 제거하는 물질로 작용하기 때문이라는 견해가 유력시되어있다(25-27). 이것은 곧 BHA가 콜레스테롤의 산화를 억제하는데 효과적인 것과는 관련이 있는 것으로 추정된다.

염장 고등어시료 중에서 검출된 7-ketocholesterol의 HPLC chromatogram은 그 표준물질과 함께 Fig. 6에 나타내었으며 시료 중의 7-ketocholesterol은 retention time(15분 8초)과 co-injection으로 동정하였다.

7-Ketocholesterol은 콜레스테롤의 주요한 초기산화 생성물들 중 하나로서 Michael(28)의 보고에 의하면 이 물질은 인체의 콜레스테롤 합성에 관여하는 HMG-CoA (3-hydroxy-3-methylglutaryl coenzyme A) reductase의 활성을 저해하며 섬유아세포의 성장을 억제하는 것으로 알려져 있다. 또한 Peng 등(29)도 7-ketocholesterol

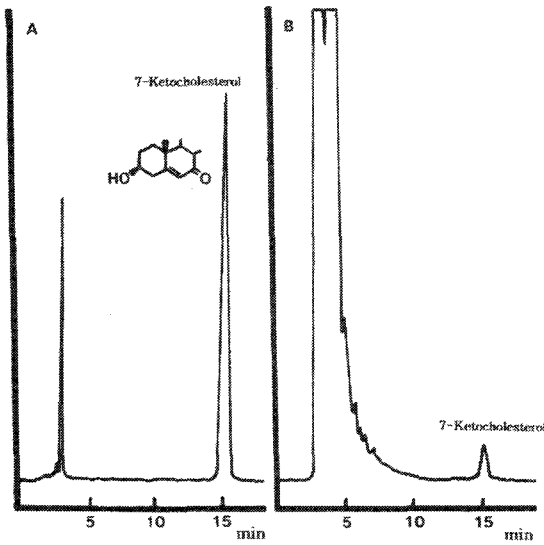


Fig. 6. HPLC chromatograms of 7-ketocholesterol standard(A) and 7-ketocholesterol detected in the extract from the muscle of salted mackerel for 50 days(B).

을 포함한 몇몇 B환의 콜레스테롤 산화물들과 일부 side-chain 산화물들이 HMG-CoA(3-hydroxy-3-methylglutaryl coenzyme A) reductase의 활성을 저해하였으며, 토끼의 대동맥 평활근을 세포배양한 결과 강한 세포독성을 나타내었다고 보고한 바 있다.

고등어의 염장중 7-ketocholesterol의 함량 변화를 보면, 대조군에서는 염장기간 중 7-ketocholesterol이 계속 증가하여 염장 50일 이후 그 함량이 211.6 μ g/kg으로 생시료(35.6 μ g/kg)의 약 6배에 달하였는데 이것은 전술한 콜레스테롤의 산화 결과이기도 하다. 한편 Park 과 Addis(30,31)는 가열우지와 pancake mix, french fries 등에서 7-ketocholesterol을 검출하였는데 우지의 경우는 가열시간이 길어질수록 7-ketocholesterol이 증가한다고 하였으며 또, De Vore(32)는 조리하지 않은 우유과 조리한 우유를 4°C에서 4일 동안 저장하면서 7-ketocholesterol을 정량한 결과 저장일수에 비례하여 7-ketocholesterol이 증가하였고 특히 조리한 우유에서 더욱 많은 양이 검출되었다고 보고한 바 있다. 이외에도 여러 실험결과 공통적으로 고온 및 공기와의 접촉 등에 의해 콜레스테롤이 쉽게 산화분해됨을 입증해주고 있는데(33-35) 본 실험의 결과도 그 중 하나라 할 수 있겠다.

염장 중 아스코르빈산을 첨가한 실험군에서는 염장 초기 10일까지는 대조군과 비슷한 경향으로 7-ketocholesterol이 급격히 증가하여 대조군의 함량과 큰 차이를 보이지 않았으나 염장 10일 이후로는 그 증가율이

5~8%에 불과하여 염장 50일 후에는 대조군의 함량에 훨씬 못미쳤다(Fig. 7). 전반적으로 볼 때 고등어의 염장시 아스코르빈산의 첨가는 첨가 농도가 높은 군일수록 염장 중 콜레스테롤의 산화 및 7-ketocholesterol의 생성억제 효과가 있으며, 특히 7-ketocholesterol의 생성에 대해서는 염장 초기 보다 염장 후기에 효력이 뛰어났다.

이에 반해 BHA를 첨가한 실험군에서는 염장 초기부터 7-ketocholesterol의 생성이 아주 미미하여 염장 50일 후의 함량이 70.6~79.1 μ g/kg으로 대조군에 비해 33~37%에 불과하였다. 또 첨가 농도에 따라서도 아스코르빈산은 7-ketocholesterol의 생성에 상당한 영향을 미친 반면 BHA는 그 농도에 관계없이 비슷한 함량을 보였다. 이로써 고등어 염장시 BHA는 50mg/kg의 농도로서도 효과적으로 7-ketocholesterol의 생성을 억제할 수 있음을 알 수 있었다(Fig. 8).

Lee와 Csallany(36,37)는 아황산염, 헤모글로빈, 플

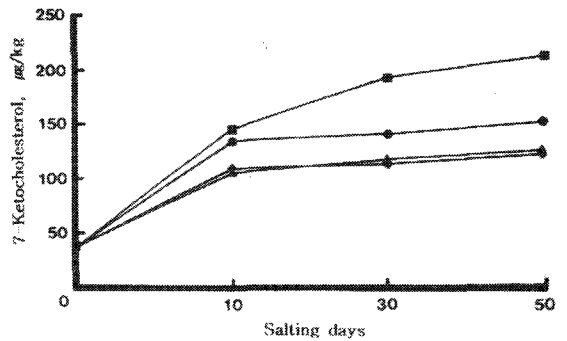


Fig. 7. Effect of ascorbic acid on 7-ketocholesterol formation in the muscle of salted mackerel during storage.
 -■-: Control -●-: Asc. 3.0mM
 -▲-: Asc. 6.0mM -◆-: Asc. 12.0mM

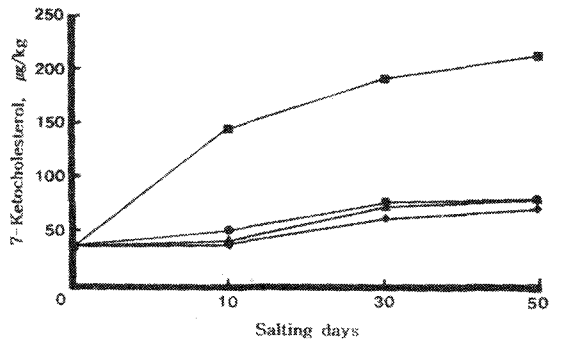


Fig. 8. Effect of BHA on 7-ketocholesterol formation in the muscle of salted mackerel during storage.
 -■-: Control -●-: BHA 50mg/kg
 -▲-: BHA 100mg/kg -◆-: BHA 200mg/kg

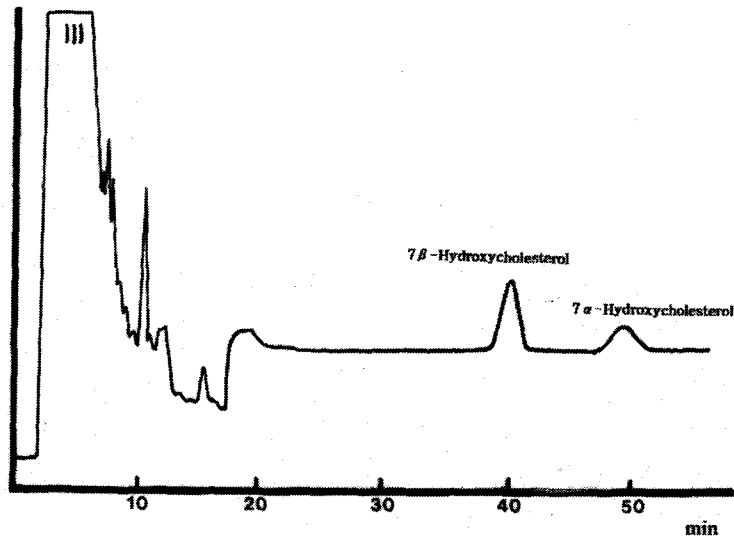


Fig. 9. HPLC chromatogram of 7α - and 7β -hydroxycholesterol standard.

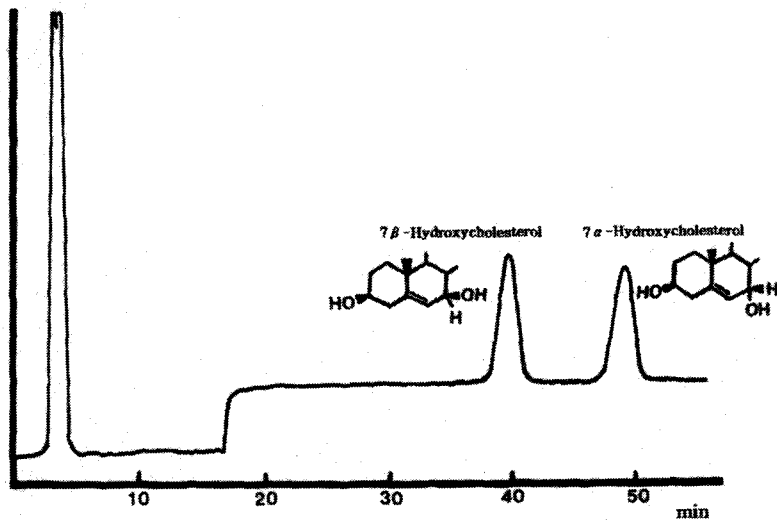


Fig. 10. HPLC chromatogram of 7α - and 7β -hydroxycholesterol detected in the extract from the muscle of salted mackerel for 50 days that was neglected for 10 days in room temperature.

라빈, 퀴논 등의 소분자화합물의 자동산화로부터 산출될 수 있는 과산화음이온(O_2^-)이 과산화수소 및 물과 공존할 때 콜레스테롤을 산화시켜 7-ketocholesterol과 7α - 및 7β -hydroxycholesterol을 생성하는 것으로 보고한 바 있으며, 또한 이때 콜레스테롤의 산화에 미치는 BHA, BHT 및 α -tocopherol의 항산화효력에 대하여 실험한 결과 BHA가 BHT나 α -tocopherol 보다 항산화 효력이 더 컸음을 지적하였다. 이는 본실험에서 BHA의 항산화효력이 아스코르빈산 보다 더 크게 나타난 것과 일치한다.

Toshiaki 등(17)은 또한 일본에서 많이 섭취하고 있는 멸치 등의 염건어류, 자건어류 및 훈제연어에서 7-ketocholesterol 뿐만 아니라 7β -hydroxycholesterol, α - 및 β -epoxide, 25-hydroxycholesterol 등을 검출하였으며, Kuoichi 등(18)도 조리하지 않고 가공처리한 어류 즉, 풍건정어리와 오징어, 오징어통조림 등에서 상기 콜레스테롤 산화물들을 검출한 바 있으나, 본실험에서는 50일간 염장한 고등어를 상온에서 10일간 방치하였을 때 미량의 7α - 및 7β -hydroxycholesterol을 검출할 수 있었다(Fig. 9, 10). 이 결과로 추정해 보면 대

지질 및 콜레스테롤의 함량이 비교적 높은 수산어패류를 비위생적으로 취급하거나 열악한 조건에서 가공 또는 저장할 경우 지질산화물을 제외하고서도 여러종류의 콜레스테롤 산화물들이 생성될 수 있음을 추정할 수 있다.

고등어의 염장 중 콜레스테롤의 산화와 함께 지질의 산화 경향을 알아보고자 지질산화물의 일종인 malonaldehyde를 정량분석한 결과를 보면 대조군에서는 malonaldehyde의 함량이 7-ketocholesterol의 생성과 거의 같은 경향으로 염장중 계속 증가하여 50일 염장 후에는 5.4mg/kg으로 생시료(0.8mg/kg)의 약 7배에 달하는데, 이것은 곧 염장기간이 경과됨에 따라 시료 중의 지질이 계속 산화된다는 것을 단적으로 증명해주는 결과라 생각된다(Fig. 11, 12).

염장시 아스코르빈산을 첨가한 실험군에서는 그 첨가농도에 대차없이 malonaldehyde의 함량이 염장 10일까지는 대조군과 비슷한 경향으로 증가하였다가 염장 10일에서 30일 사이에는 그 증가율이 둔화되어 지

질의 산화가 어느정도 억제됨을 알 수 있었다(Fig. 11). 그러나 염장 30일 이후 다시 malonaldehyde의 생성량은 급증하여 결국 50일간 염장한 후에는 대조군의 함량과 거의 같았다. 이는 시간의 흐름에 따라 첨가된 아스코르빈산이 자동산화되어 더 이상 항산화제로서의 역할을 하지 못하기 때문이라 사료된다.

한편, BHA 첨가군에서는 아스코르빈산 첨가군과는 달리 염장 초기부터 염장 30일까지 malonaldehyde의 생성이 억제되었다가 염장 30일 이후로는 BHA의 첨가농도가 낮은 군일수록 malonaldehyde의 생성율이 비교적 높게 나타났다(Fig. 12). 즉, 콜레스테롤의 산화뿐 아니라 지질의 산화에 있어서도 BHA가 아스코르빈산보다 더 효과적인 항산화제임을 알 수 있다. De Vore (32)는 조리하지 않은 우육과 조리한 우육을 각각 4°C에서 4일간 저장하면서 7-ketocholesterol과 함께 malonaldehyde를 정량한 결과 저장일수가 경과할수록 모든 우육에서 두 물질의 생성이 증가하였으며, 생시료에 비해 조리한 시료에서 다량이 검출되었고 증가율 또한 훨씬 높게 나타났다고 한다. 그리고 malonaldehyde와 7-ketocholesterol의 생성에 대한 상관관계 계수를 측정한 결과 생시료와 조리한 시료에서 각각 0.82, 0.98로 나타나 이 두물질의 생성, 즉 지질의 산화와 콜레스테롤의 산화가 유기적인 관계를 갖고 진행되었음을 추정할 수 있었다. 이와 같은 결과는 염장고등어를 시료로 한 본실험에서도 관찰할 수 있었다.

요 약

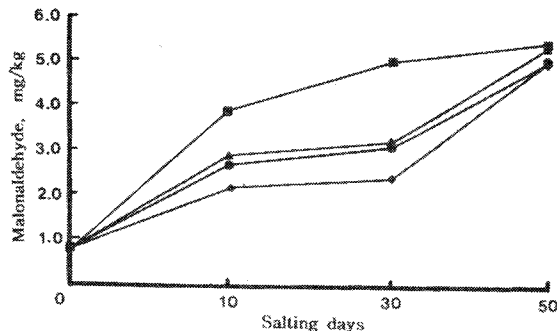


Fig. 11. Effect of ascorbic acid on malonaldehyde formation in the muscle of salted mackerel during storage.

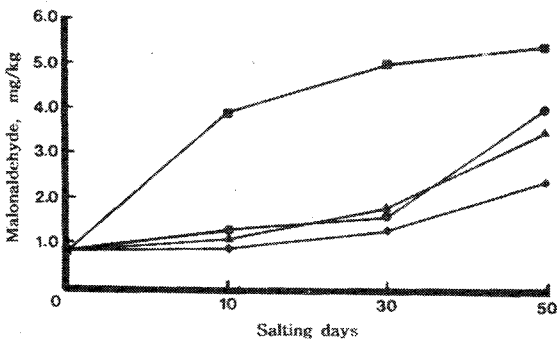


Fig. 12. Effect of BHA on malonaldehyde formation in the muscle of salted mackerel during storage.

수산식품 중 비교적 다량의 다불포화지방산과 함께 콜레스테롤을 함유하고 있는 고등어를 50일간 염장하면서 콜레스테롤 및 지질의 산화와 이들 산화에 미치는 아스코르빈산 및 BHA의 영향에 대해 조사하였다. 고등어의 염장 중 콜레스테롤은 계속 산화분해되어 대조군의 경우 50일간 염장한 후에는 23.3mg/kg으로 생시료 함량의 33%에 불과했으나 아스코르빈산 첨가군은 염장 10~30일 사이에 비교적 콜레스테롤의 감소가 억제되었으며 BHA는 특히 100, 200mg/kg 첨가한 실험군이 염장 50일 후에도 각각 생시료 함량의 80%와 85%를 보유함으로써 항산화효력을 크게 발휘하였다. 7-Ketocholesterol과 지질산화의 척도로 정량된 malonaldehyde의 함량변화는 대조군의 경우에는 비슷한 경향을 보였으나 항산화제의 첨가군에서는 제각기 다른 경향을 보였다. 즉, 7-ketocholesterol의 생성에 대해 아스코르빈산의 첨가는 염장 10일 이후로 계속 억제효과를 보였으나 BHA는 염장 초기부터 후기까지 항산화효과가 월

등하였다. 한편 아스코르빈산 첨가군에서 malonaldehyde의 생성은 열장 10~30일 사이에만 대조군에 비해 약 40%가 억제되었으며 BHA 첨가군에서는 열장 초기부터 50일까지 억제효과가 뚜렷히 나타났다. 결론적으로 열장 고등어에서 지질과 콜레스테롤의 산화는 동시에 일어났으며 본 실험에서 사용된 아스코르빈산과 BHA는 모두 이들 산화에 대해 열장 30일까지 뚜렷한 항산화 효력을 나타내었고 특히 BHA의 첨가가 더 유효했다.

감사의 글

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 대학부설 연구소 연구과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

문헌

1. 김동훈 : 식품화학. 탐구당, p.486(1994)
2. Peng, S. K., Taylor, C. B., Philip, T., Nicholas, T. W. and Belma, M. : Effects of auto-oxidation products from cholesterol on aortic smooth muscle cells. *Arch. Pathol. Lab. Med.*, **102**, 57(1978)
3. Andrew, A. K. and Harry, W. C. : Inhibition of cholesterol synthesis by oxygenated sterols. *Lipids*, **13**, 704(1979)
4. Michael, S. B. : Suppression of 3-hydroxy-3-methylglutaryl coenzyme A reductase activity and inhibition of growth of human fibroblasts by 7-ketocholesterol. *J. Biol. Chem.*, **249**, 7306(1974)
5. Hideshige, I., Nicholas, T. W., Taylor, C. B. and Kyu, T. L. : Angiotoxicity and arteriosclerosis due to contaminants of USP-grade cholesterol. *Arch. Pathol. Lab. Med.*, **100**, 565(1976)
6. Ansari, G. A. S., Walker, R. D., Smart, V. B. and Smith, L. L. : Further investigations of mutagenic cholesterol preparations. *Food Chem. Toxic.*, **20**, 35(1982)
7. Bischoff, F. : Carcinogenic effect of steroids. In "Advances in lipid research" Paoletti, R. and Kritchevsky, D.(eds.), Academic Press, New York, p.875(1969)
8. Morgan, J. N. and Armstrong, D. J. : Wide-bore capillary gas chromatographic method for quantification of cholesterol oxidation products in egg yolk powder. *J. Food Sci.*, **54**, 427(1989)
9. Morgan, J. N. and Armstrong, D. J. : Quantification of cholesterol oxidation products in egg yolk powder spray-dried with direct heating. *J. Food Sci.*, **57**, 43(1992)
10. Keiji, S. J., Terao, H. M. and Setsuro, M. : High-performance liquid chromatographic method for the quantification of cholesterol epoxides in spray-dried egg. *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 36(1986)
11. De Vore, V. R. : TBA values and 7-ketocholesterol in refrigerated raw and cooked ground beef. *J. Food Sci.*, **53**, 1058(1988)
12. Park, S. W. and Addis, P. B. : Cholesterol oxidation products in some muscle foods. *J. Food Sci.*, **52**, 1500(1987)
13. Park, S. W. and Addis, P. B. : Identification and quantitative estimation of oxidized cholesterol derivatives in heated tallow. *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 653(1986)
14. Zhang, W. B., Addis, P. B. and Krick, T. P. : Quantification of 5 α -cholestane-3 β ,5,6 β -triol and other cholesterol oxidation products in fast food french fried potatoes. *J. Food Sci.*, **56**, 716(1991)
15. 장영상, 양주홍, 신호선 : 상이한 조건에서 저장한 버터로부터 생성된 콜레스테롤 산화물의 확인. *한국식품과학회지*, **22**, 762(1990)
16. Sander, B. D., Addis, P. B., Park, S. W. and Smith, D. E. : Quantification of cholesterol oxidation products in a variety of foods. *J. Food Protection*, **52**, 109(1989)
17. Toshiaki, O., Nan, L. and Chiaki, K. : Oxidative decomposition of cholesterol in fish products. *JAOCS*, **70**, 595(1993)
18. Kyoichi, O. T., Kodama, L. C., Koji, Y. and Michihiro, S. : Levels and formation of oxidized cholesterols in processed marine foods. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1893(1993)
19. Folch, J., Lees, M. and Stanley, G. H. S. : A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, **726**, 497(1957)
20. Park, S. W. and Addis, P. B. : HPLC determination of C-7 oxidized cholesterol derivatives in foods. *J. Food Sci.*, **50**, 1437(1985)
21. Basil, G. T., Betty, M. W. and Margaret, T. Y. : A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid foods. *JAOCS*, **37**, 44(1960)
22. Ruth, M. F., Patricia, E. C. and Benice, K. W. : Cholesterol content of foods. *J. Am. Diet. Assoc.*, **61**, 134(1972)
23. Rankin, S. A. and Pike, O. A. : Cholesterol autoxidation inhibition varies among several natural antioxidants in an aqueous model system. *J. Food Sci.*, **58**, 653(1993)
24. Sagers, P. A. : Cholesterol autoxidation inhibition by phenolic antioxidants in an aqueous model system. M. S. Thesis, Brigham Young Univ., Provo, UT(1991)
25. Lin, C. C. S. and Fung, D. Y. C. : Effect of BHA, BHT, TBHQ and PG on growth and toxigenesis of selected aspergilli. *J. Food Sci.*, **48**, 576(1983)
26. Draper, H. H. and Bird, R. P. : Antioxidants and cancer. *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 433(1984)
27. Frankel, E. N. : Lipid oxidation: Mechanisms products and biological significance. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1902(1984)
28. Michael, S. B. : Suppression of 3-hydroxy-3-methylglutaryl Coenzyme A reductase activity and inhibition of growth of human fibroblasts by 7-ketocholesterol. *J. Biol. Chem.*, **249**, 7306(1974)
29. Peng, S. K., Philip, T., Taylor, C. B. and Belma, N. B. S. : Cytotoxicity of oxidation derivatives of cholesterol on cultured aortic smooth muscle cells and their effect on cholesterol biosynthesis. *Am. J. Clin. Nutr.*, **32**, 1033(1979)
30. Park, S. W. and Addis, P. B. : Identification and quantitative estimation of oxidized cholesterol derivatives in heated tallow. *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 653(1986)

31. Park, S. W. and Addis, P. B. : HPLC determination of C-7 oxidized cholesterol derivatives in foods. *J. Food Sci.*, **50**, 1437(1985)
32. De Vore, V. R. : TBA values and 7-ketocholesterol in refrigerated raw and cooked ground beef. *J. Food Sci.*, **53**, 1058(1988)
33. 장영상, 양주홍, 신효성 : 상이한 조건에서 저장한 버터로부터 생성된 콜레스테롤 산화물의 확인. *한국식품과학회지*, **22**, 762(1990)
34. Zhang, W. P., Addis, P. B. and Krick, T. P. : Quantification of 5α -cholestane- 3β , $5,6\beta$ -triol and other cholesterol oxidation products in fast french fried potatoes. *J. Food Sci.*, **56**, 716(1991)
35. Morgan, J. N. and Armstrong, D. J. : Wide-bore capillary gas chromatographic method for quantification of cholesterol oxidation products in egg yolk powder spray-dried with direct heating. *J. Food Sci.*, **57**, 43(1989)
36. Lee, J. H. and Csallany, A. S. : Reaction of cholesterol with superoxide anion in aprotic solution. *Foods Biotech.*, **2**, 5(1993)
37. Lee, J. H. and Csallany, A. S. : The effect of antioxidant on superoxide induced cholesterol oxidation in protic condition. *Foods Biotech.*, **2**, 91(1993)

(1997년 1월 24일 접수)