

수용성 모형계에서 콜레스테롤의 산화 안정성에 대한 Erythrosine의 영향

정만곤 · 김종승* · 신효선

동국대학교 식품공학과, *한국식품위생연구원

Effects of Erythrosine on the Cholesterol Oxidative Stability in an Aqueous Model System

Man-Gon Chung, Jong-Seung Kim* and Hyo-Sun Shin

Department of Food Science & Technology, Dongguk University

*Korea Institute of Food Hygiene

Abstract

The effects of erythrosine on the oxidative stability of cholesterol in an aqueous model system were studied by depleted headspace oxygen and cholesterol oxidation products (COP). As the concentration of erythrosine was increased, headspace oxygen depletion, 7-COP and total COP increased during storage at 25°C for 50 hours under the fluorescent light. As the intensity of fluorescent light was increased, amounts of headspace oxygen depleted and COP formed in an aqueous cholesterol dispersion containing erythrosine also increased. Addition of α -, δ -, mixed-tocopherol and β -carotene resulted in the enhanced oxidative stability of an aqueous cholesterol dispersion containing erythrosine during the fluorescent light storage.

Key words: cholesterol, cholesterol oxidation products, headspace oxygen, erythrosine, tocopherol, β -carotene

서 론

콜레스테롤은 모든 동물조직에 분포되어 있는 스테롤로 인간의 신진대사에서 중요한 역할을 담당한다. 콜레스테롤(cholest-5-en-3 β -ol)은 4개의 중합된 고리의 골격구조에 4개의 결사슬과 하나의 이중결합을 갖고 있는 중성 지방질로, 불포화 지방산의 자동산화와 같이 자유 라디칼에 의해 산화될 수 있다⁽¹⁾. 콜레스테롤의 산화생성물(cholesterol oxidation products; COP)은 콜레스테롤의 hydroxyl, carbonyl 및 epoxy 유도체로 60개 이상이 확인되었으며⁽²⁾, 이 중 어떤 것은 실험동물에 대하여 혈관독성(angiotoxicity)⁽³⁾, 세포독성(cytotoxicity)^(4,5), 돌연변이 유발성(mutagenicity)^(6,7), 발암성(carcinogenicity)^(8,9), 스테롤 생합성 저해(sterol biosynthesis inhibition)⁽¹⁰⁾ 등 생물학적으로 바람직하지 않은 작용을 나타내는 것으로 알려지고 있다.

불포화 지방산의 산화는 자유 라디칼 생성에 의한

연쇄반응으로 진행되나⁽¹¹⁾, 안정한 상태로 존재하는 삼중항 산소(triplet oxygen; $^3\text{O}_2$)로는 최초의 자유 라디칼 생성을 설명하기 곤란하다⁽¹²⁾. 광감광산화는 화학적, 물리적, 효소적 및 광화학적으로 생성된 일중항 산소(singlet oxygen; $^1\text{O}_2$)가 불포화 지방산의 이중결합에 직접 반응하여 산화되는 것으로 과산화물이 자외선에 의하여 분해, 개시되는 광자동산화와 구별된다⁽¹³⁾. 일중항 산소는 적당한 감광체 존재하에서 삼중항 산소가 광선에 노출되면 감광체로부터 에너지가 전이되어 생성된다⁽¹⁴⁾. 생성된 일중항 산소는 불포화 지방산의 이중결합에 삼중항 산소보다 빠르게 반응⁽¹⁵⁾. Chlorophyll, riboflavin, myoglobin, hemoglobin, methylene blue 및 erythrosine 같은 천연 및 합성 색소는 일중항 산소를 효과적으로 생성하는 감광체로 알려져 있다^(15,16). 광감광산화는 일중항 산소나 들뜬 감광체를 화학적 또는 물리적으로 소광함으로써 억제시킬 수 있으며⁽¹³⁾, nickel(II) chelating agent, tocopherol 및 carotenoid는 일중항 산소나 들뜬 감광체를 효과적으로 소광하는 물질로 지난 몇 년간 여러 연구자에 의하여 폭넓게 연구되었다⁽¹⁷⁻¹⁹⁾.

Corresponding author: Hyo-Sun Shin, Department of Food Science & Technology, Dongguk University, Pil-dong, Jung-ku, Seoul 100-715, Korea

콜레스테롤을 다양 함유하고 있는 우지^(20,21), 낙농제품^(22,23), 난제품⁽²⁴⁾ 및 육류제품⁽²⁵⁾을 조리, 가공 및 저장하는 동안 생성되는 COP에 관하여는 많은 보고가 이루어졌다. 그러나 콜레스테롤 산화 안정성에 대한 감광체의 영향에 대하여는 현재까지 연구가 미흡한 실정이며, 콜레스테롤의 산화에 대한 산화 방지제의 저해 효과에 대해서도 연구자에 따라 상반된 결과를 발표하고 있다^(26,27).

따라서 본 연구에서는 콜레스테롤의 산화 안정성에 대한 감광체인 erythrosine과 일중항 산소 소거제인 tocopherol 및 β -carotene의 영향을 알아 보고자 하였다. 콜레스테롤을 함유한 수용성 모형계에서 erythrosine의 농도, 광도, tocopherol과 β -carotene의 영향을 headspace oxygen과 각종 COP 생성량의 변화를 측정하여 콜레스테롤의 산화 안정성에 미치는 이들의 영향에 대하여 연구하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 콜레스테롤은 Sigma회사(St. Louis, MO, USA)의 순품을, erythrosine은 三榮化學회사(Osaka, Japan) 제품을 사용하였다. 일중항 산소 소거제인 α - 및 δ -tocopherol은 Sigma회사, mixed-tocopherol은 Eastman Kodak회사(Rochester, NY, USA), β -carotene은 Sigma회사 제품을 각각 사용하였으며, 그 밖의 시약은 특급을 사용하였다.

각종 콜레스테롤 산화물의 표준품들 중 5α -cholestane, 5 -cholesten- $3\beta,7\beta$ -diol (7β -hydroxycholesterol), 5 -cholesten- $3\beta,25$ -diol (25 -hydroxycholesterol), 5 -cholesten- 3β -ol- 7 -one (7 -ketocholesterol), 5α -cholestane- $3\beta,5\alpha,6\beta$ -triol (cholestane-triol), $3,5$ -cholesta-dien- 7 -one, 5α -cholestane- 3 -one, 5 -cholesten- 3 -one은 Sigma회사에서 구입하였으며, 5 -cholesten- $3\beta,7\alpha$ -diol (7α -hydroxycholesterol), $5,6\alpha$ -epoxy- 5α -cholestane- 3β -ol (α -epoxide), cholestan- $5\beta,6\beta$ -epoxy- 3β -ol (β -epoxide)은 Steraloids회사(Wilton, NH, USA)에서 각각 구입하여 사용하였다.

수용성 모형계의 제조 및 소광제의 첨가방법

본 실험에 사용한 수용성 모형계는 Rankin과 Pike⁽²⁸⁾의 방법에 따라 제조하였다. 즉, hot plate상에서 콜레스테롤을 소량의 무수 ethanol에 녹인 후 sodium deoxysulfate (Yakuri Pure Chemicals Co., Osaka, Japan)를 첨가하고, 0.01 M histidine buffer로 원하는 농도로

제조하였다. 여기에 erythrosine을 0, 50, 100, 200, 400 ppm 씩 각각 첨가한 후 2 N HCl을 사용하여 pH를 5.5로 조정하였다.

소광제인 tocopherol 및 β -carotene은 각각 1×10^{-3} M과 1×10^{-4} M이 되도록 칭량하여 콜레스테롤과 함께 소량의 무수 ethanol로 녹인 후 위의 방법과 동일하게 제조하였다.

저장 방법

제조한 시료는 30 ml serum bottle (Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA)에 15 ml 씩 취하고 teflon rubber septum (Supelco Inc.)과 알루미늄 뚜껑(Supelco Inc.)으로 밀봉하여 외부 공기와 차단하였다.

빛의 조사는 biochamber (Nippon Medical & Chemical Co., Biotron LPH 300, Japan)를 사용하였다. 광원은 형광등으로 약 450 nm의 파장을 가진 40와트, 조도는 약 1500 lux인 주광색등을 사용하였고, 암소, 1500, 4500, 10000 lux의 형광등 조사하에서 시료를 저장하면서 광도의 영향을 실험하였다.

Headspace oxygen 측정

Headspace oxygen 함량은 Jung 등⁽¹⁸⁾의 방법에 따라 측정하였다. 즉, 조사가 끝난 시료병에 gas-tight syringe (Alltech Associates, Inc., Deerfield, IL, USA)로 1 ml의 공기를 취한 후 GC (5890, Hewlett-Packard, Avondale, PA, USA)로 분석하였다. 분석조건은 TCD를 이용하여 stainless column ($6\text{ ft} \times 2\text{ mm i.d.}$)에 Molecular Sieve 5Å 60/80 mesh (Hewlett-Packard)를 충진한 후 관의 온도를 35°C 로 하고 헬륨을 운반기체로 하여 배분당 20 ml 속도로 용출하였다. 이 때 주입구와 검출기의 온도는 각각 120°C 와 200°C 로 하였다. 도표에 나타난 각 봉우리의 면적은 기기에 연결된 적분계 (3390A, Hewlett-Packard)를 이용하여 계산한 후 $\mu\text{mole O}_2/\text{ml headspace}$ 로 나타내었다⁽¹⁹⁾.

콜레스테롤 산화물의 추출

Headspace oxygen 측정을 마친 시료병은 마개를 열고, 시료액 중 2.5 ml를 취하여 포화 NaCl 1 ml와 내부 표준물질로서 일정량의 5α -cholestane을 첨가하고 ethyl acetate 10 ml로 3회 추출하였다. 추출액 중 남아 있는 수분은 무수 Na_2SO_4 로 제거하고, 회전진공증발기 (Büchi Rotavapor R 110, Switzerland)로 용매를 제거하여 콜레스테롤 및 그의 산화물을 얻었다. 이 추출물은 일정량의 ethyl acetate로 녹이고 질소를 충진하여 -20°C 냉동고에 보관하면서 분석시료로 사용하였다.

콜레스테롤 산화물의 분리, 확인 및 정량

추출액의 trimethyl silylation은 Sylon BTZ용액(Supelco Inc.)과 pyridine을 1:3으로 혼합한 액 250 μl 가하고 30분 경과 후 1 μl 를 GC에 주입하였다.

콜레스테롤 산화물의 분리 및 정량은 Park과 Addis의 방법⁽²¹⁾에 따랐다. 이 때 기기는 FID가 부착된 GC(Perkin-Elmer, Autosystem, England)를 사용하였고, 분석조건은 DB-1 capillary column ($15 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ i.d., $0.1 \mu\text{m}$ film thickness, J & W, U.S.A.)을 사용하여 관의 온도를 180°C 에서 매분당 3°C 의 온도로 250°C 까지 승온시킨 후 5분간 유지하였다. 시료 주입구와 검출기의 온도는 각각 280°C 와 300°C 로 하였다. 또한 운반기체는 질소를 사용하여 16 psi로 용출하였으며, split ratio는 100:1로 하였다. 각 시료 중의 콜레스테롤, 산화물의 동정은 콜레스테롤 산화물의 표준품의 머무름 시간과 비교하여 확인하였으며, 도표에 나타난 봉우리의 면적은 내부 표준물질을 사용하여 기기에 부착된 컴퓨터(Perkin-Elmer, Autosystem, England)로 정량하였다.

결과 및 고찰

Erythrosine 첨가농도의 영향

콜레스테롤을 함유하는 모형 용액에 0, 50, 100, 200, 400 ppm의 erythrosine을 각각 첨가하고 형광등을 조사하면서 25°C 에서 50시간 저장하는 동안 headspace oxygen의 변화를 측정한 결과는 Table 1과 같다.

Erythrosine을 첨가하지 않았을 경우 headspace 내의 산소량은 저장시간의 경과에 따라 거의 변화없이 일정하였다. 그러나 erythrosine의 첨가량을 증가시킴에 따라 headspace 내의 산소량은 현저히 감소하였다. 즉, 저장 50시간 경과하였을 때 erythrosine을 50 ppm 첨가한 경우 처음보다 24.0%의 산소가 감소하였고, 100 ppm 첨가 때는 26.0%, 200 ppm 첨가 때는 30.0%, 400 ppm 첨가 때는 31.0%가 각각 감소하였다. 이러한 결과는 식용색소인 erythrosine이 공기 중의 삼중항 산소를 일중항 산소로 전환하는 감광체로 작용함을 나타내 주고 있다. Chan⁽²⁸⁾은 erythrosine이 일중항 산소를 생성하는 감광체로 기질과 빠르게 반응하여 시간이 경과하면서 산소량은 급격히 감소한다고 보고하였으며, Fakourelis 등⁽²⁹⁾은 올리브유에 chlorophyll의 첨가량이 증가할 수록 headspace 내의 산소량은 더욱 감소한다고 보고하였다.

한편, 콜레스테롤을 함유하는 모형 용액에 erythrosine의 첨가 농도를 달리하여 50시간 저장한 후 콜레스테롤과 COP 생성량의 변화는 Fig. 1과 같다.

Table 1. Effect of erythrosine content on the headspace oxygen ($\mu\text{moles O}_2/\text{m}^3$ headspace) of aqueous cholesterol dispersion during storage under fluorescent light at 25°C

Erythrosine content (ppm)	Storage time (hours)					
	0	10	20	30	40	50
0	9.35	9.26	9.35	9.35	9.26	9.35
50	9.35	8.24	8.04	7.57	7.57	7.11
100	9.35	8.13	7.67	7.20	7.01	6.83
200	9.35	8.13	7.57	7.01	6.83	6.55
400	9.35	8.13	7.39	7.01	6.73	6.45

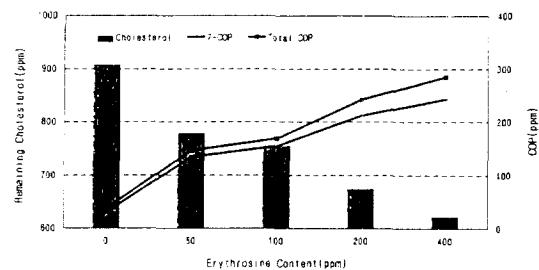


Fig. 1. Effect of erythrosine content on the cholesterol breakdown and formation of COP in an aqueous cholesterol dispersion during storage under fluorescent light at 25°C for 50 hours

Erythrosine의 첨가량이 증가함에 따라 콜레스테롤의 함량은 감소하면서 총 COP의 생성량은 증가하는 경향이었다. 즉, erythrosine을 첨가하지 않고 50시간 저장하였을 경우 37.5 ppm의 COP가 생성되었고, erythrosine을 50 ppm 첨가하였을 때는 146.6 ppm, 100 ppm 첨가하였을 때는 168.7 ppm, 200 ppm 첨가하였을 때는 241.9 ppm, 400 ppm을 첨가하였을 때는 285.2 ppm의 COP가 생성되었다. 이와 같은 결과는 erythrosine이 형광등 조사하에서 headspace 내의 안정한 삼중항 산소를 반응성이 강한 일중항 산소로 전환하여 콜레스테롤과 반응한 결과로 생각된다. 올리브유에 감광체인 chlorophyll의 첨가농도가 증가할수록 기질의 산화는 촉진되며, headspace 내의 산소 감소량과 POV는 -0.99의 상관관계가 있다고 보고되었다⁽²⁹⁾.

생성된 각종 COP 중에는 7-ketocholesterol이 가장 많았으며, 상당량의 cholestan-triol이 생성되었음에도 불구하고 α -epoxide는 검출되지 않았는데, 이는 Rankin과 Pike의 결과⁽²⁶⁾와 일치하는 현상이다. 또한, 콜레스테롤의 7-유도체인 7α - 및 7β -hydroxy, 7-keto 및 3,5-cholesta-dien-7-one의 생성량도 erythrosine의 첨가농도가 증가할수록 모두 증가하였고, 총 COP의 함량 또한 같았다.

Table 2. Effect of intensity of fluorescent light on the headspace oxygen ($\mu\text{moles O}_2/\text{ml headspace}$) of aqueous cholesterol dispersion containing 100 ppm erythrosine during storage at 25°C

Light intensity (Lux)	Storage time (hours)					
	0	10	20	30	40	50
0	9.35	9.16	9.35	9.26	9.16	9.26
1,500	9.35	8.42	7.76	7.29	7.11	6.73
4,500	9.35	8.13	7.67	7.20	7.01	6.83
10,000	9.35	7.67	7.11	6.92	6.64	6.08

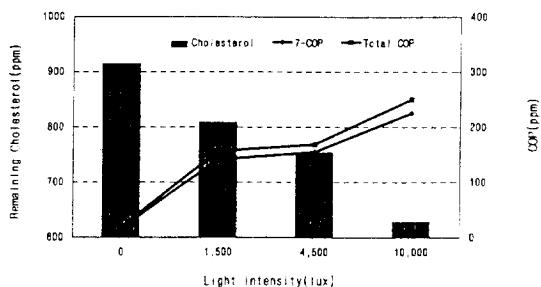


Fig. 2. Effect of light intensity on the cholesterol breakdown and formation of COP in an aqueous cholesterol dispersion containing 100 ppm erythrosine during storage under fluorescent light at 25°C for 50 hours

광도의 영향

콜레스테롤을 함유한 용액에 100 ppm erythrosine을 첨가하고 25°C에서 형광등의 조도를 달리하면서 (0, 1,500, 4,500, 10,000 lux) 저장하는 동안 headspace oxygen의 변화를 측정한 결과는 Table 2와 같다.

암소에서 저장하는 동안 headspace 내의 산소량은 저장시간의 경과에 따라 거의 변화가 없었지만, 형광등의 조도가 증가하였을 때 저장시간의 경과에 따라 headspace 내의 산소량은 현저히 감소하였다. 즉, 1500 lux에서 50시간 저장하였을 때 초기 산소량에 비하여 28.0%가 감소하였으며, 4500 lux에서는 30.0%, 10,000 lux에서는 35%가 감소하여 그 감소 정도가 증가하였다. 이러한 결과는 일중항 산소는 erythrosine 존재하에서 삼중항 산소가 광선에 노출되면 erythrosine으로부터 에너지가 전이되어 생성되는 것으로⁽¹⁴⁾, 광도의 증가는 일중항 산소 생성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

한편, 형광등의 조도를 달리하면서 50시간 저장한 후 콜레스테롤의 변화와 COP의 생성량을 정량한 결과는 Fig. 2와 같다. 암소에서 저장하였을 때 보다 형광등의 조도가 증가할수록 콜레스테롤의 감소량은 증가하였고, 총 7-COP 및 총 COP의 생성량은 현저하게

Table 3. Effect of quenchers on the depleted headspace oxygen ($\mu\text{moles O}_2/\text{ml headspace}$) of an aqueous cholesterol dispersion containing 50 ppm erythrosine during storage under fluorescent light at 25°C

Quenchers	Storage time (hours)					
	0	2	4	6	8	10
Control	9.35	8.60	8.60	8.32	7.95	7.85
α -Tocopherol	9.35	8.79	8.60	8.42	8.13	7.95
δ -Tocopherol	9.35	8.88	8.70	8.60	8.32	8.13
Mixed-tocopherol	9.35	8.88	8.70	8.51	8.32	8.32
β -Carotene	9.35	8.79	8.70	8.51	8.51	8.42

증가하였다. 즉, 암소에서 50시간 저장 후에는 총 COP는 17.9 ppm 생성되어 콜레스테롤의 약 2.0%가 COP로 산화되었다. 그러나 형광등의 조도가 1500 lux일 때 총 COP는 156.6 ppm이 생성되어 콜레스테롤의 약 19.3%, 4,500 lux에서는 총 COP가 168.7 ppm 생성되어 콜레스테롤의 약 22.3%, 10,000 lux에서는 총 COP가 249.8 ppm 생성되어 콜레스테롤의 약 39.7%가 COP로 산화되었다. 이와 같은 결과는 1,500 lux에서 4,500 lux정도의 조도차이는 콜레스테롤 산화에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각되어지며, 지방질 산화에 있어서 광원 뿐만 아니라 광도도 영향을 미친다고 보고한 결과와 일치하였다⁽³⁰⁾.

소광제의 첨가의 영향

콜레스테롤과 50 ppm의 erythrosine을 함유하는 용액을 대조군으로 하고 여기에 α -, δ - 및 mixed-tocopherol을 1×10^{-3} M과 β -carotene을 1×10^{-4} M 각각 첨가하고 25°C, 조도 4,500 lux의 형광등 조사하에서 2시간 간격으로 10시간 저장하는 동안 headspace oxygen의 변화를 측정한 결과는 Table 3과 같다.

저장기간이 경과함에 따라 headspace 내의 산소량은 대조군에 비하여 소광제를 첨가한 것이 완만하게 감소하였으며, tocopherol의 이성질체간의 일중항 산소 소광의 차이는 없었고 tocopherol보다는 β -carotene이 더 효과적이었다. 즉 대조군의 삼중항 산소 감소량을 100%로 보았을 때 α - 및 δ -tocopherol 첨가군은 대조군에 비하여 각각 93.3%와 81.3%가 감소하여 그 효과가 뚜렷하지 않았으나, mixed-tocopherol 첨가군은 68.7%로 가장 효과적이었다. 또한, β -carotene 첨가군은 대조군에 비하여 62.0%가 감소하여 일중항 산소 소거제로서의 역할이 가장 현저했다. 이와 같은 결과는 tocopherol의 이성질체 중 α -형이 일중항 산소 소거제의 역할이 가장 효과적이었다는 보고⁽¹⁸⁾와, 모형계에서 콜레스테롤의 가열산화에 대하여 tocopherol 이성질체간의 혼합으로 인한 상승효과는 없었다는 보고

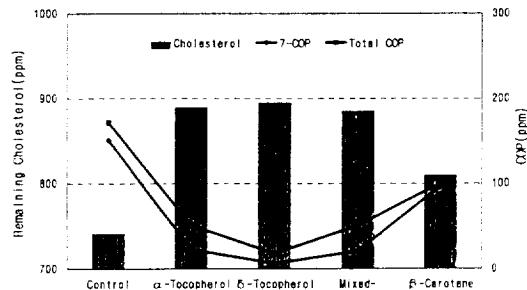


Fig. 3. Effect of quenchers on the cholesterol breakdown and formation of COP in an aqueous cholesterol dispersion containing 50 ppm erythrosine during storage under fluorescent light at 25°C for 50 hours

(²⁶)와 차이를 나타내었다. 또한, β -carotene α] tocopherol 보다 효과적인 것은 β -carotene이 일중항 산소 소거제의 역할 뿐만 아니라 빛의 차단효과(²⁹)를 하기 때문이라 판단된다.

한편, erythrosine 50 ppm을 첨가한 콜레스테롤 용액을 대조군으로 하고 여기에 α -, β - 및 mixed-tocopherol을 1×10^{-3} M과 β -carotene을 1×10^{-4} M 각각 첨가하여 25°C, 조도 4,500 lux의 형광등 조사하에서 50시간 저장하는 동안 콜레스테롤의 변화와 COP의 생성량을 정량한 결과는 Fig. 3과 같다.

Tocopherol을 첨가한 경우 대조군에 비하여 콜레스테롤은 거의 감소하지 않았으며, 이에 비례하여 각종 COP의 생성량도 현저히 적었다. 이에 반하여 β -carotene을 첨가한 군은 tocopherol 첨가군에 비하여 그 효과가 적은 것이 특이한 점이었다. 즉 대조군을 50시간 저장한 후 총 COP가 171.6 ppm 생성되어 콜레스테롤의 약 23.1%가 COP로 산화되었으나, α -, β - 및 mixed-tocopherol과 β -carotene은 각각 51.3 ppm, 18.1 ppm, 50.8 ppm 및 100.3 ppm이 생성되어 콜레스테롤의 약 5.8%, 2.0%, 5.7% 및 12.3%가 각각 COP로 산화되었다. 이와 같은 결과는 대부분의 광감광산화에 있어서 β -carotene α] tocopherol 보다 200배 정도 일중항 산소의 소광효과를 나타내므로 과산화물의 생성률 억제한다는 보고(¹⁹)와 상반된 결과로 콜레스테롤의 광감광산화에서 tocopherol은 일중항 산소 소광능력보다는 free radical scavenger로 작용(¹³)하기 때문으로 생각된다.

요 약

콜레스테롤을 함유하는 수용성 모형계에서 erythrosine의 첨가농도, 광도, tocopherol과 β -carotene의 첨가에 따른 headspace내의 산소량의 변화와 콜레스테롤

산화물의 생성량의 변화를 연구하였다. Erythrosine의 첨가량이 증가할수록 headspace내 산소량의 감소가 커지고, 각종 COP 생성량은 증가하였다. 형광등의 조도가 증가할수록 headspace내 산소량의 감소가 커지고, 이에 비례하여 콜레스테롤은 감소하였고 총 COP의 생성량은 증가하였다. 일중항 산소 소거제로 tocopherol과 β -carotene을 첨가하였을 때 headspace내의 산소량은 완만하게 감소하였으며, 이에 비례하여 콜레스테롤의 감소가 완만하였고 총 COP의 생성량 또한 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구과제(과제번호: 941-0600-029-2)의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다.

문 헌

- Smith, L. L.: The autoxidation of cholesterol. In *Autoxidation in Food and Biological System*, Simic, M. G and Karel, M. (ed.), Plenum Press, New York, p. 119 (1980)
- Smith, L. L.: *Cholesterol Autoxidation*. Plenum Press, New York (1981)
- Tokuyasu, K., Imai, H., Taura, S., Cho, B. H. S. and Kummerow, F. A.: Aortic lesions in nonlaying hens with endogenous hyperlipidemia. *Arch. Pathol. Lab. Med.*, **104**, 41 (1980)
- Peng, S. K., Taylor, C. B., Tham, P., Werthessen, N. T. and Mikkelsen, B.: Effect of auto-oxidation products from cholesterol on aortic smooth muscle cells. *Arch. Pathol. Lab. Med.*, **102**, 57 (1987)
- Hill, J. C., Peng, S. K., Morin, R. J. and Taylor, C. B.: Effects of cholesterol autoxidation derivatives on hexose transport in cultured aortic smooth muscle cells. *Exp. Mol. Pathol.*, **41**, 249 (1984)
- Smith, L. L., Smart, V. B. and Ansari, G. A. S.: Mutagenic cholesterol preparations. *Mutation Res.*, **68**, 23 (1979)
- Ansari, G. A. S., Walker, R. D., Smart, V. B. and Smith, L. L.: Further investigations of mutagenic cholesterol preparations. *Food Chem. Toxicol.*, **20**, 35 (1982)
- Bischoff, F.: Carcinogenesis through cholesterol and derivatives. *Prog. Exp. Tumor Res.*, **3**, 412 (1963)
- Black, H. S. and Douglas, D. R.: A model system for the evaluation of the role of cholesterol α -oxide in ultraviolet carcinogenesis. *Cancer Res.*, **32**, 2630 (1972)
- Kandutsch, A. A. and Chen, H. W.: Inhibition of cholesterol synthesis by oxygenated sterol. *Lipid*, **13**, 704 (1978)
- Frankel, E. N.: Lipid oxidation: Mechanisms, products and biological significance. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**,

- 1908 (1984)
12. Rawls, H. R. and Van Santen P. J.: A possible role for singlet oxygen in the initiation of fatty acid autoxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 121 (1970)
 13. Lee, S. H. and Min, D. B.: Singlet oxygen oxidation of vegetable oils. In *Flavor Chemistry of Lipid Foods*. Min, D. B. and Thomas H. S.(ed.), American Oil Chemists' Society. Champaign, IL, p. 57 (1989)
 14. Whang, K. and Peng, I. C.: Electron paramagnetic resonance studies of the effectiveness of myoglobin and its derivatives as photosensitizers in singlet oxygen generation. *J. Food Sci.*, **53**, 1863 (1988)
 15. Gunstone, F. D.: Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 441 (1984)
 16. Whang, K. and Peng, I. C.: Photosensitized lipid oxidation in ground pork and turkey. *J. Food Sci.*, **53**, 1596 (1988)
 17. Lee, S. H. and Min, D. B.: Effects, quenching mechanism, and kinetics of nickel chelates in singlet oxygen oxidation photooxidation of soybean oil. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 642 (1991)
 18. Jung, M. Y., Cheo, E. O. and Min, D. B.: α -, γ - and δ -Tocopherol effects on chlorophyll photosensitized oxidation of soybean oil. *J. Food Sci.*, **56**, 807 (1991)
 19. Lee, S. H. and Min, D. B.: Effects, quenching mechanisms, and kinetics of carotenoids in chlorophyll-sensitized photooxidation of soybean oil. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1630 (1990)
 20. 양주홍: 뒤김온도에서 가열한 우지 중의 콜레스테롤 산화 생성물. 동국대학교 박사학위논문 (1992)
 21. 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)
 22. Luby, J. M., Gray, J. I. and Ryan, T. C.: Photooxidation of cholesterol oxide in butter. *J. Food Sci.*, **51**, 904 (1986)
 23. 장영상, 양주홍, 신효선: 상이한 조건에서 저장한 버터로부터 생성된 콜레스테롤 산화물의 양적변화. 한국식품과학회지, **22**, 767 (1990)
 24. Naber, E. C. and Biggert, M. D.: Analysis for and generation of cholesterol oxide products in egg yolk by heat treatment. *Poult. Sci.*, **64**, 341 (1985)
 25. Higley, N. A. and Taylor, S. L.: Cholesterol oxides in processed meat. *J. Meat Sci.*, **16**, 175 (1986)
 26. 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)
 27. Maerker, G. and J. Unruh Jr.: Cholesterol oxides I. Isolation and determination some cholesterol oxidation products. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 767 (1986)
 28. Chan, H. W. S.: Artificial food colours and the photooxidation of unsaturated fatty acid methyl esters: The role of erythrosine. *J. Chem. and Ind.*, **19**, 612 (1975)
 29. Fakourelis, N., Lee, E. C. and Min D. B.: Effects of chlorophyll and β -carotene on the oxidation stability of olive oil. *J. Food Sci.*, **52**, 234 (1987)
 30. Patterson, H. B. W.: *Handling and Storage of Oil Seeds, Oils, Fats and Meal*. Elsevier Applied Scienec, New York, p. 38 (1989)

(1995년 12월 1일 접수)