

## 건조 명태 중 콜레스테롤 산화물의 생성

이일숙 · 박선영 · 이주희 · 성낙주<sup>†</sup>

경상대학교 식품영양학과, 농어촌 개발연구소

## Oxidized Cholesterols in Dried Alaska Pollacks

Il-Sook Lee, Sun-Young Park, Joo-Hee Lee and Nak-Ju Sung<sup>†</sup>

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

### Abstract

This study attempted to establish the basic data for ensuring the safety of dried Alaska pollack. The changes of such compounds in the course of drying as cholesterol, malonaldehyde, 7-ketocholesterol, 7 $\alpha$ -, 7 $\beta$ -hydroxycholesterol and 25-hydroxycholesterol were analyzed. The contents of cholesterol decreased rapidly in the samples during sun, hot-air and frozen drying and the decreased levels of cholesterol in dried products were about 134.0~191.3mg/100g as compared with 307.1mg/100g in raw samples. Malonaldehyde contents were 16.5 $\mu$ g/100g in the raw samples, while its contents increased about 4.8~6.1 $\mu$ g/100g in dried samples. In the raw samples, oxidized cholesterols were not detected except 7-ketocholesterol, while in the dried products high levels of oxidized cholesterols, such as 7 $\alpha$ -hydroxycholesterol(34.1~41.7 $\mu$ g/g), 7 $\beta$ -hydroxycholesterol(26.8~40.2 $\mu$ g/g) and 25-hydroxycholesterol(0.3~1.3 $\mu$ g/g) were detected. Frozen drying was formed to be the most effective to minimize the formation of oxidized cholesterol in Alaska pollacks.

**Key words:** Alaska pollack, oxidized cholesterol, malonaldehyde, drying methods

### 서 론

1913년 처음으로 콜레스테롤을 함유한 식이로 사육시킨 쥐에서 동맥경화증이 나타남을 발견한 이후(1), 콜레스테롤의 다량 섭취는 포화지방산과 함께 관상심장 질환, 동맥경화 및 고혈압과 같은 질병의 위험요소로 작용하는 것으로 밝혀지게 되었다. 또한 콜레스테롤은 공기에 노출되거나, 광선, 높은 온도 및 자유라디칼 개시제 등(2,3)의 조건하에서 매우 불안정한 것으로 알려져 있다. 콜레스테롤은 지방의 산화 중 다불포화지방산의 hydroperoxide에 의해 생성된 산소 라디칼이나 자유 라디칼의 연쇄반응으로 콜레스테롤 산화가 개시되어 70여종이 넘는 콜레스테롤 산화물을 생성한다(4). 콜레스테롤 산화물은 arachidonic acid 대사작용과 콜레스테롤 합성을 방해할 뿐만 아니라 발암성, 돌연변이성, 동맥경화 및 세포독성(5)이 강하여 인체에 악영향을 미치는데, 식품에서 흔히 발견되는 콜레스테롤 산화물은 7-ketocholesterol, 7 $\alpha$ -, 7 $\beta$ -hydroxycholesterol, 25-

hydroxycholesterol,  $\alpha$ -,  $\beta$ -5, 6-epoxycholesterol, cholesta-3,5-dien-7-one, cholestane-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -triol 등이며, 이중 독성이 가장 강한 것은 25-hydroxycholesterol, cholestane-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -triol인 것으로 알려져 있다(6,7).

콜레스테롤을 비교적 다량 함유하고 있는 난류, 버터, 분유 등의 낙농제품, 우지, 어류, 어패류 등 여러가지 동물성 식품을 가공 및 저장할 경우 생성되는 콜레스테롤 산화물을 분리 동정한 연구에서, Park과 Addis(8)는 7-ketocholesterol 생성은 가열시간과 비례하여 155°C에서 376시간 가열시 초기 콜레스테롤 함량의 약 10%에 달했으며, 376시간 이후는 콜레스테롤 산화물이 감소한다고 하였다. 또한 초기 콜레스테롤의 40~45%가 소실되었을 때 가열된 우지 시료내 콜레스테롤 손실이 중지된다고 보고하였다. 특히 Oshima 등(9)과 Osada 등(10)은 일본에서 많이 소비되고 있는 건조 해산물 중의 콜레스테롤 산화물을 분석한 결과, 자건한 새우에서는 8.3mg/kg, 자건한 멸치에서는 188mg/kg으로 그 함량이 다양하였으며, 어류 제품내에서는 주

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

로 B환의 콜레스테롤 산화물 및 옆사슬 산화물인 25-hydroxycholesterol이 검출된다고 하였다.

우리나라는 고래로 수산가공식품을 부식으로 즐겨 먹어왔으며, 그 종류가 다종·다양하여 건제품, 염장품, 훈제품, 조미가공품 및 염건품 등이 있다. 이중에서도 건제품은 특유한 식감을 갖기 때문에 비교적 많이 애용되어온 수산가공식품 중의 하나이다. 그러나 이들에 관한 실험은 주로 가공방법이나 맛성분에 관한 연구에 국한되어 있을 뿐 품질의 안전성, 특히 콜레스테롤 산화물의 생성에 관한 연구는 전무한 상태이다. 따라서 본 실험에서는 우리나라의 대표적인 수산 건제품의 하나인 명태를 대상으로 하여 건조방법이 콜레스테롤 산화물의 생성에 어떤 영향을 미치는가를 실험하였다.

재료 및 방법

실험재료

1995년 9월 20일 충무 어시장에서 선도 좋은 명태(*The-ragra chalcogramma*, 평균 체장 32~38cm, 평균 체중 44.8~78.4g)를 구입하여 빙장한 상태로 실험실로 운반하여 실험재료로 사용하였다. 생시료는 운반 즉시 내장 및 껍질을 제거한 후 균질화하여 폴리에틸렌비닐로 이중포장하여 -40°C 냉동고에 저장하여 두고 일정량씩 취하여 실험에 사용하였다.

건조시료

상기 시료의 내장을 제거한 후 철제그물 위에 걸쳐서 4일간 통풍이 잘되는 곳(15~18°C)에서 일광에 노출시켜 천일건조시켰으며, 열풍건조의 경우는 시료육을 나일론 그물을 짠 tray위에 얹어 cabinet형 열풍건조기를 사용하여 50°C에서 7시간 건조시켰고, 동건품은 시료육을 야간에는 -20°C의 냉동고에 저장하고, 주

간에는 통풍이 잘되는 곳에서 일광에 노출시켜 15일간 건조하였다.

수분, 콜레스테롤 및 콜레스테롤 산화물의 정량

수분은 상압가열 건조법으로 정량하였고, 콜레스테롤 및 콜레스테롤 산화물은 Folch 등(11)의 방법에 따라 혼합 마체한 시료 5g을 정량하여 chloroform: methanol(2:1, v/v) 혼합액을 이용하여 총 지질을 추출하였다. 추출한 지방질은 무수황산나트륨을 가하여 탈수시킨 후 감압하에서 용매를 제거하였다. 최종적으로 얻어진 지질은 이동상 용매에 용해시킨 후 membrane filter를 통과시켜 1ml로 만들어 Table 1과 같은 조건하에서 HPLC로 분석하였다. 그리고 각 시료의 콜레스테롤 및 콜레스테롤 산화물의 함량은 표준검량곡선으로부터 정량하였다.

Malonaldehyde의 정량

Malonaldehyde는 Basil 등(12)이 사용한 증류법에 준하여 추출한 후 538nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다.

결과 및 고찰

건조중 수분, malonaldehyde 및 콜레스테롤의 변화

수분의 함량은 생시료에서는 77.5%였으나 건제품에서는 13.2~16.9%의 범위였으며, 불포화지방산의 과산화물로부터 생성되는 2차 산화생성물인 malonaldehyde는 생시료(16.5µg/100g)에 비해 건조시료에서는 약 1.4배 증가하였으나 건조방법에 따른 함량차는 거의 없었다(Table 2).

수산 건제품 중 콜레스테롤 함량변화는 Table 2와 같다. 건조 중 콜레스테롤 함량변화를 보면 천일건조시

Table 1 The operating conditions of HPLC for cholesterol and oxidized cholesterol analysis

Items	Conditions			
	Cholesterol	7-Keto <sup>1)</sup>	25-OH <sup>2)</sup>	7α, 7β-OH <sup>3)</sup>
Instrument	Shimadzu LC-10AD			
Column	µ-Porasil (10µm pore size, 3.9×300mm)			
Chromatopac	Shimadzu C-R7A			
Chart speed	5cm/min			
Mobile phase <sup>4)</sup>	98 : 2	95 : 5	98 : 2	95 : 5
UV detector	206nm	233nm	206nm	206nm
Flow rate	1ml/min	1ml/min	1ml/min	Time program <sup>5)</sup>

<sup>1)</sup>7-Ketocholesterol, <sup>2)</sup>25-hydroxycholesterol, <sup>3)</sup>7α- and 7β-hydroxycholesterol, <sup>4)</sup>n-Hexane : 2-propanol(v/v), <sup>5)</sup>1ml/min(for 9min)→1.4ml/min(for 25min)→1ml/min(for 35min)

**Table 2. Changes of moisture, malonaldehyde and cholesterol levels in Alaska pollacks during drying**

Components	Raw products	Dried products		
		Sun drying	Hot-air drying	Frozen drying
Moisture(%)	77.5 <sup>2)</sup>	13.8	13.2	16.9
Malonaldehyde <sup>1)</sup> ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )	16.5	22.6	21.8	21.3
Cholesterol <sup>1)</sup> ( $\text{mg}/100\text{g}$ )	307.1	134.0	153.8	191.3

<sup>1)</sup>Dry base<sup>2)</sup>The average of three independent experiments

료에서는 134.0mg/100g, 열풍건조는 153.8mg/100g, 동건조는 191.3mg/100g으로, 생시료 307.1mg/100g에 비해 약 115.8~173.1mg/100g의 감소를 보였다. 건조방법에 의한 콜레스테롤 함량변화에서는 천일건조가 가장 많은 감소를 보였고 다음으로 열풍건조 및 동건조의 순이었다.

명태건조 중 콜레스테롤이 생시료에 비해 크게 감소하는 이유는 명태의 근육 중에 존재하는 다불포화지방산이 산화되어 peroxy radical이나 단중일 산소를 생성하고, 이렇게 생성된 촉매제의 연쇄반응으로 인하여 콜레스테롤이 산화되어 감소되는 것으로 추정된다. Os-hima 등(9)이 지질의 산화와 콜레스테롤의 상호작용에 대한 실험에서 지질의 산화가 콜레스테롤 산화에 선행하여 영향을 미친다는 것과 강 등(13)이 살오징어, 뱀장어, 고등어, 바지락 및 미역 등 5종류의 수산물을 가공처리할 경우 지질의 감소와 비례하여 콜레스테롤 함량 역시 감소한다는 보고와 비슷한 경향을 보였다.

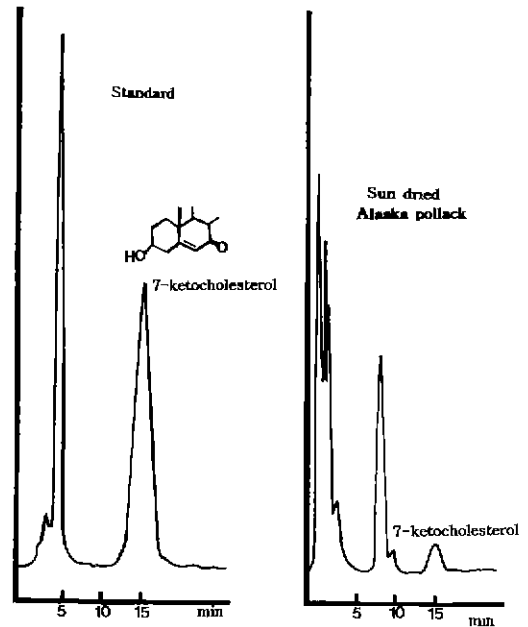
#### 콜레스테롤 산화물의 생성

명태건조 중 콜레스테롤 산화물의 함량변화는 Table 3과 같으며, 7-ketocholesterol의 chromatogram은 Fig. 1과 같다. 7-Ketocholesterol은 생시료에 비해 천일건조 및 열풍건조시료에서는 약 1.2배 동건조시료에서는 약 1.3배 높게 정량되었으며 건조방법에 따라서는 함량이

큰 차이를 보이지 않았다.

Osada 등(14)은 식이내 7-ketocholesterol이 0.5% 정도 함유되면 성장장애 및 간무게 감소 등 독소적 효과를 나타낸다고 보고하였으며, De Vore(15)는 조리하지 않은 우육과 조리한 우육을 4°C에서 4일 동안 저장하면서 7-ketocholesterol을 정량한 결과 저장일수에 비례하여 7-ketocholesterol 함량이 증가하였는데, 특히 조리한 우육에서 더 많은 양이 검출된다고 보고하였다.

7 $\alpha$ - 및 7 $\beta$ -hydroxycholesterol의 chromatogram은 Fig. 2와 같으며, 7 $\alpha$ -hydroxycholesterol 함량은 생시료에서 전혀 검출되지 않았으나, 열풍건조 34.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ , 동결건조 40.5 $\mu\text{g}/\text{g}$  및 천일건조 41.7 $\mu\text{g}/\text{g}$  등으로 정량되었으며, 열풍건조에 비해 천일 및 동건조 시료에서 높은 함량을 보였다. 7 $\beta$ -Hydroxycholesterol 역시 생시료에서는 전혀 검출되지 않았으나, 건조제품에서 26.8~40.2

**Fig. 1. HPLC chromatogram of 7-ketocholesterol.****Table 3. Formation of oxidized cholesterol in Alaska pollacks during drying**

Oxidized cholesterol ( $\mu\text{g}/\text{g}$ , dry base)	Raw products	Dried products		
		Sun drying	Hot-air drying	Frozen drying
7-Ketocholesterol	13.8 <sup>1)</sup>	17.0	16.6	17.7
7 $\alpha$ -Hydroxycholesterol	ND <sup>2)</sup>	41.7	34.1	40.5
7 $\beta$ -Hydroxycholesterol	ND	29.9	40.2	26.8
25-Hydroxycholesterol	ND	0.3	1.3	0.8

<sup>1)</sup>The average of three independent experiments<sup>2)</sup>Not detected

μg/g 정량되었으며, 특히 열풍건조한 명태에는 40.2μg/g 으로서 상당히 높은 함량이 정량되었다.

본 실험에서 7α-hydroxycholesterol이 7β-hydroxycholesterol 보다 많은 양이 검출된 것은 상당히 흥미있는 결과라 생각되는데, 이는 건조한 달걀제품을 형광빛에 노출시킨 후 80일간 저장할 경우 7α-hydroxycholesterol이 7β-hydroxycholesterol보다 많이 생성된다는 Herian과 Lee(16) 및 Park과 Addis(17)의 보고와는 유사한 경향을 나타내었으나 이에 상반된 보고도 있다 (9,18).

25-Hydroxycholesterol의 chromatogram은 Fig. 3과 같고, 함량변화는 7α- 및 7β-hydroxycholesterol과 마찬가지로 생시료에서 전혀 검출되지 않았으나 건조품에서 0.3~1.3μg/g 범위로 정량되었다. 열풍건조제품에서 가장 높은 함량을 보여 친일건조시료의 약 4.3배에 달하였다.

전술한 바와 같이 콜레스테롤 산화물 중 독성이 강한 25-hydroxycholesterol을 비롯하여 cholestane-3β,5α, 6β-tnol 등은 동맥경화에 주된 요인이라고 보고되어 있는데, 그 mechanism은 25-hydroxycholesterol을 많이

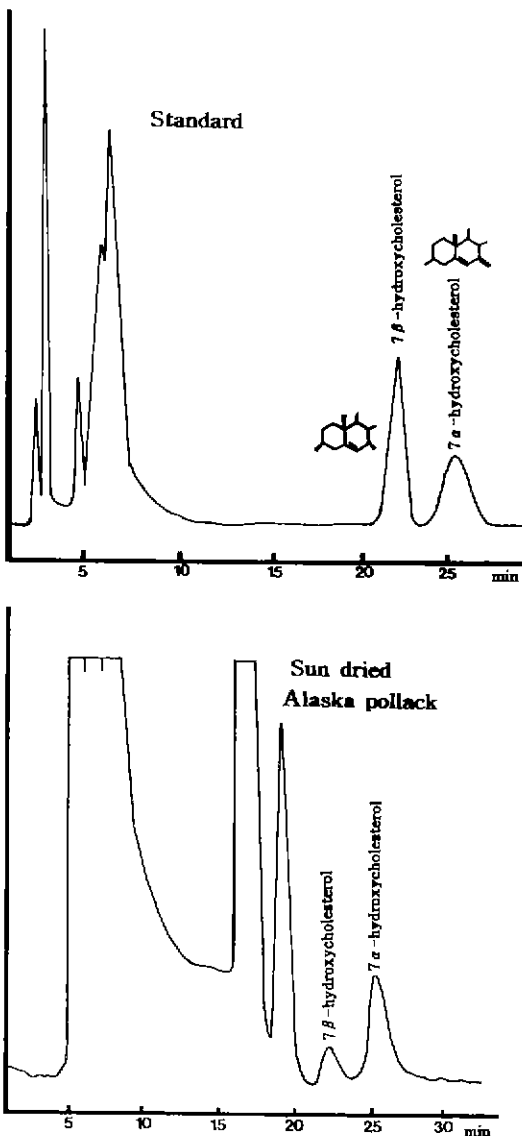


Fig. 2. HPLC chromatogram of 7α- and 7β-hydroxycholesterol.

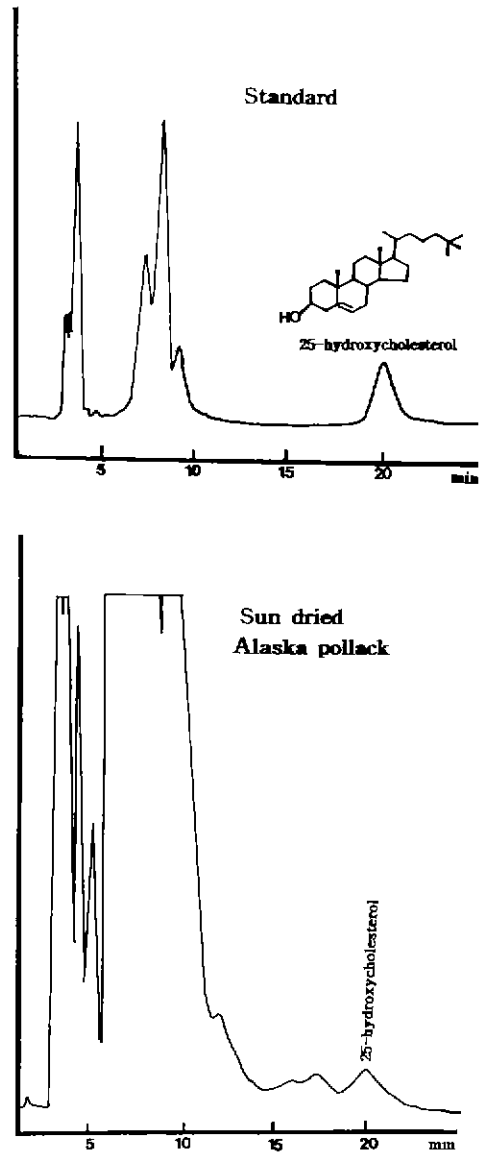


Fig. 3. HPLC chromatogram of 25-hydroxycholesterol.

설취하게 되면 대동맥 표면에 손상을 일으켜, 대동맥 세포내 3-hydroxy-3-methylglutaryl coenzyme A 환원효소의 활성을 억제시켜 콜레스테롤 생합성 및 세포막 기능장애로 인해 이미 죽은 세포가 우선적으로 지방침윤에 참여하여 동맥경화를 유발시킨다고 알려져 있다(6,7). 또한 신선한 분말달걀에서는 전혀 검출되지 않았으나 110°C에서 4일간 가열한 결과 25-hydroxycholesterol이 26.4 $\mu$ g/g이나 확인된다는 보고(19)가 있으며, UV를 조사한 돼지고기에서는 전혀 검출되지 않았다는 보고(20)도 있다.

## 요 약

건조명태의 안전성 확보를 위한 기초자료를 얻고자 천일, 열풍 및 동결건조 중 7-ketocholesterol, 7 $\alpha$ -, 7 $\beta$ -hydroxycholesterol 및 25-hydroxycholesterol의 생성 유무를 검토하였고, 또 cholesterol 및 malonaldehyde의 변화도 조사하였다. 건제품 중 콜레스테롤은 건물량 기준으로 134.0~191.3mg/100g으로서 생시료 307.1mg/100g에 비하여 약 43.6~62.3%의 감소를 보였고, 반면에 malonaldehyde는 생시료 16.5 $\mu$ g/100g(건물량기준)에 비해 건제품에서는 약 1.4배 증가하였다. 콜레스테롤의 주요 산화물 중 7 $\alpha$ -, 7 $\beta$ -hydroxycholesterol 및 25-hydroxycholesterol은 생시료에서 전혀 검출되지 않았으나 7-ketocholesterol은 생시료에서 13.8 $\mu$ g/g으로 검출되었다 콜레스테롤 산화물은 건조 중 모두 증가하는 경향을 보였는데, 비교적 7 $\alpha$ - 및 7 $\beta$ -hydroxycholesterol이 큰폭으로 증가하여 건제품에서 각각 34.1~41.7 $\mu$ g/g, 26.8~40.2 $\mu$ g/g였고, 다음으로 7-ketocholesterol 및 25-hydroxycholesterol의 순이었다. 명태건조 중, 콜레스테롤 산화물 생성을 최소화시키기 위해서는 비교적 동진법이 효과적이라는 결론을 얻었다.

## 감사의 글

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

## 문 헌

1. Peng, S. K., Taylor, C., Bruce, P. 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)
2. Luby, J. M., Gray, J. I. and Harte, B. R. : Effects of packaging and light source on oxidative stability of cholesterol in butter. *J. Food Sci.*, **51**, 908(1986)
  3. Finocchiaro, E. T. and Richardson, T. : Sterol oxides in foodstuffs : A review. *J. Food Protect.*, **46**, 917(1983)
  4. Smith, L. L. : Cholesterol autoxidation. Plenum Press, New York(1981)
  5. Smith, L. L., Smart, V. B. and Ansari, G. A. S. : Mutagenic cholesterol preparation. *Mutat. Res.*, **68**, 23(1979)
  6. Peng, S. K. and Taylor, C. B. : Cholesterol autoxidation, health and arteriosclerosis. *Wld. Rev. Nutr. Diet.*, **44**, 117(1984)
  7. Peng, S. K., Hu, B. and Morin, R. : Angiotoxicity and atherogenicity of cholesterol oxides. *J. Clin. Lab. Anal.*, **5**, 144(1991)
  8. Park, S. W. and Addis, P. B. : Further investigation of oxidized cholesterol derivatives in heated fats. *J. Food Sci.*, **51**, 1380(1986)
  9. Oshima, T., Li, N. and Koizumi, C. : Oxidative decomposition of cholesterol in fish products. *JAOCs*, **70**, 595(1993)
  10. Osada, K., Kodama, T., Liu, L., Yamada, K. and Sugano, M. : Oxidation of levels and formation of oxidized cholesterol in processed marine foods. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1893(1993)
  11. Folch, J., Lees, M. and Stanley, G. H. S. : A sample method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, **726**, 497(1957)
  12. Basil, G. T., Betty, M. W. and Margaret, T. T. : A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid food. *JAOCs*, **37**, 44(1960)
  13. 강진훈, 천석재, 이형일, 이용우, 박영호 : 수산물의 콜레스테롤 함량과 가공중의 변화 수산과학회지, **17**, 327(1984)
  14. Osada, K., Kodama, T., Noda, S., Tamada, K. and Sugano, M. : Oxidized cholesterol modulates age-related change in lipid metabolism in rats. *Lipids*, **30**, 405(1995)
  15. De Vore, V. R. : TBA values and 7-ketocholesterol in refrigerated raw and cooked ground beef. *J. Food Sci.*, **53**, 1058(1988)
  16. Herian, A. M. and Lee, K. : 7 $\alpha$ - and 7 $\beta$ -hydroxycholesterol formed in a dry eggnog mix exposed to fluorescent light. *J. Food Sci.*, **50**, 276(1985)
  17. Park, S. W. and Addis, P. B. : Capillary column gas-liquid chromatographic resolution of oxidized cholesterol derivatives. *Anal. Biochem.*, **149**, 275(1985)
  18. Tsai, L. S. and Hudson, C. A. : Cholesterol oxides in commercial dry egg products. Isolation and identification. *J. Food Sci.*, **49**, 1245(1984)
  19. Kou, I. and Holmes, R. P. : The analysis of 25-hydroxycholesterol in plasma and cholesterol containing food by high performance liquid chromatography. *J. Chrom.*, **330**, 339(1985)
  20. Csallany, A. S., Kindom, S. E., Addis, P. B. and Lee, J. H. : HPLC method for oxidation of cholesterol and four of its major oxidation products in muscle and liver tissues. *Lipids*, **24**, 645(1989)