

전자선 조사와 저장기간이 식육의 콜레스테롤 7-유도체 산화물의 발생량에 미치는 영향

이정일 · 이무하

서울대학교 농업생명과학대학 동물자원과학과

Effects of Electron-Beam Irradiation and Storage on Cholesterol 7-derivatives Products of Meat

Jeong-Il Lee and Moo-ha Lee

Department of Animal Science & Technology, Seoul National University

Abstract

Beef, pork and chicken meat that retailed in market were used as experimental samples. Some samples in raw state were packaged with PVDC as aerobic and vacuum condition. The other samples were cooked until internal temperature arrived at 70°C using electric oven and then packaged immediately in the same way of raw samples. After these samples were irradiated by electron beam (0, 1, 2 kGy), irradiated samples were stored in refrigerator (2~4°C). Identification and quantification of cholesterol oxides were analysed at 0, 7, 14 days. The results were following. The results indicated that raw-vacuum packaged lower detected than that of other treatments. In raw-vacuum packaged, the amounts of 7 β -hydroxycholesterol were detected slightly (below 0.5 μ g/g) during storage, and 7-ketocholesterol were detected during every stored time and amounts of this detection were 8.02~101.30 μ g/g. In cooked-aerobic packaged, total amounts of cholesterol oxides were higher than that of other treatments, total amounts of cholesterol oxides were detected about 51.18~155.90 μ g/g during storage. In all results, pork and chicken samples were similar to the results of beef samples. In all results, total amounts of cholesterol oxides increased significantly as irradiation dose and storage time increased ($P < 0.05$).

Key words: cholesterol oxides, 7-derivatives, 7 β -hydroxycholesterol, 7-ketocholesterol

서 론

콜레스테롤은 불포화 지질이며 화학적으로 불안정한 hydroperoxides를 야기시켜 쉽게 산화가 이루어진다. 그리고 산화물질은 2차 콜레스테롤 산화물질(Cholesterol Oxides Products: COPs)의 형태로 분해된다. 다양한 식품가공과 저장처리는 산소, 열, 빛이 존재하는 상태에서 콜레스테롤의 산화가 진행된다. 비록 70가지 이상되는 콜레스테롤 산화물이 확인되었지만⁽¹⁾, 단지 8가지만이 식품에서 검출되어졌다고 보고하였다^(2,3). 식품에서 가장 빈번히 발생하는 콜레스테롤 산화물(COPs)은 7-유도체들(7-ketocholesterol, 7 α -hydroxycholesterol, 7- β hydroxycholesterol), 5,6-epoxides(5,6 α -epoxycholesterol, 5,6 β -epoxycholesterol), 하나의

triol (3 β ,5 α ,6 β -trihydroxycholesterol 또는 cholestanetriol) 그리고 결사슬 산화로부터 유도된 두분자(25-hydroxycholesterol과 20 α -hydroxycholesterol)이다. 가장 독성이 강한 COPs는 cholestanetriol과 25-hydroxycholesterol이라고 보고하였다⁽⁴⁾. 그리고 두분자(25-hydroxycholesterol과 20 α -hydroxycholesterol) 특히 나중에 것은 3-hydroxy-3-methylglutaryl-coenzyme-A-reductase (HMG-CoA reductase)의 활성을 억제하여 내생의(endogenous) 콜레스테롤 합성을 감소시키는 결과를 야기한다. 게다가 COPs는 막에서 콜레스테롤 분자들과 대체하여(교환) 나타날 수 있으며, 침투성, 안정성 그리고 다른 막 성질에 많은 영향을 미친다고 보고하였다⁽⁵⁾. 사람이 섭취하는 음식에 콜레스테롤 산화물의 존재는 잠정적으로 부정적인 건강과 관련이 있다고 보고하였다⁽⁶⁾. Bosinger 등⁽⁷⁾은 atherosclerosis, carcinogenesis, mutagenicity, 그리고 cytotoxicity를 포함하여 *in vivo*와 *in vitro*에서 불리한 생물학적 효과는 넓은 범위에서

Corresponding author: Jeong-Il Lee, Dept. of Animal Science and Technology, Collage of Agriculture and Life Science, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea.

COPs가 관련이 있다고 보고하였다. 신선하게 처리된 식육에서는 콜레스테롤 산화물(COPs)의 검출량이 거의 없었으나, 장기간 숙성된 생산품에서는 많은 양이 포함되어 있으며, 콜레스테롤 산화물의 발생량은 건조기술과 저장조건을 포함하여 몇 가지 요인들에 의존한다고 보고하였다⁽¹⁰⁾. 몇몇 연구들에 기초하여 숙성된 전유분말에서 가장 발생량이 많은 콜레스테롤 산화물은 7-hydroxy 유도체들, 7-keto 유도체들 그리고 epoxides라고 보고하였다⁽¹¹⁻¹⁵⁾.

최근 들어 식품의 안정성에 대한 관심이 고조되면서 위생적인 식품생산을 위한 방법으로 감마선 및 전자선 조사를 실시하였으며, Gants⁽²⁰⁾는 생육에서 병원성 미생물을 통제하는 가장 효과적인 방법이 조사(irradiation)라고 하였다. 그러나 조사된 육에서의 주된 관심은 조사 동안 불쾌취(off-odor)의 발생과 지질산화의 원인이 되는 hydroxyl radicals을 발생시켜 육 품질에 영향을 미친다. 조사된 생육 또는 가열 육에서의 지질산화의 발생 정도는 포장, 저장 그리고 조사 전후의 가공조건에 의해 영향을 받는다고 보고하였다⁽²¹⁾.

따라서 본 연구에서는 생육 및 가열육에 전자선조사(electron-beam irradiation) 수준, 포장방법 그리고 저장기간이 콜레스테롤 산화물 중 7-유도체의 발생량에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

재료 및 방법

시약류

Cholesterol과 cholesterol oxide standard (>99% purity)는 정제된 고순도의 standard 구입하여 사용하였으며, cholesterol (cholest-5-en-3β-ol), 5α-cholestane (5α-cholestane), 19-hydroxycholesterol (cholest-5-en-3β-19-diol), 7β-hydroxycholesterol (cholest-5-en-3β,7β-diol), 20α-hydroxycholesterol (5-cholestene-3β,20α-diol), α-epoxide (5α,6α-eopxycholestane-3β-ol), β-epoxide (5β,6β-epoxycholestane-3β-ol), cholestanetriol (cholestane-3β,5α,6β-triol), 25-hydroxycholesterol (cholestene-5-en-3β-25-diol), 22-ketocholesterol (5-cholesten-3β-ol-22-one), 6-ketocholesterol (5α-cholestane-3β-ol-6-one), 7-ketocholesterol (5-cholesten-3β-ol-7-one)은 Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO)로부터 구입하였다. Butylatde hydroxytoluene (BHT) 또한 Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO)로부터 구입하였다. Bis-[trimethylsilyl] trifluoroacetamide (BSTFA)+1% trimethylchlorosilane (TMCS)는 Supelco Inc. (Bellefonte, PA)로부터 구입하였고, Celite

545와 calcium phosphate (CaHPO₄·2H₂O)는 Fisher Scientific Co. (Malvern, PA), 그리고 silicic acid (100-200 mesh)는 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI)로부터 구입하였다. Hexane, Ethyl acetate, Ethyl ether, Acetone과 Methanol은 Fisher Scientific Co. (Malvern, PA)로부터 HPLC 등급을 구입하였다. 그리고 다른 모든 용매들은 증류하여 사용하였다.

실험재료

실험재료는 시중에서 판매되는 우육(등심), 돈육(등심), 계육을 이용하였다. 실험재료를 구입한 후 grinder를 이용하여 3 mm plate로 2회 균질한 다음 생육 시료는 호기적 조건에서 PVDC 필름 포장과 PVDC 필름 진공 포장하였다. 실험재료의 전자선 조사는 삼성중공업(주)중앙연구소 내 전자선 가속기(전자선 가속기의 모형도: Fig. 1)를 이용하여 실온에서 1 MeV의 에너지 수준으로 총 흡수선량이 1 kGy와 2 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하였다. 전자선의 투과 깊이가 4 mm이기 때문에 위면과 아래면을 각각 1회씩 조사하였다. 전자선 조사 처리된 시료는 비조사 대조시료와 함께 2~4°C의 냉장실에서 보관하면서 저장기간 별(0, 7, 14일)로 실험에 사용하였다. 가열 시료는 electric oven에서 육 내부가 70°C가 될 때까지(육 내부 온도는 심부 온도 측정용 온도계 사용) 가열한 다음 PVDC 필름을 이용하여 합기포장과 진공포장을 즉시 실시한 후 생육 시료와 같은 조건으로 전자선 조사를 실시한 다음 2~4°C의 냉장실에서 보관하면서 생육 시료와 같은 저장기간별로 cholesterol oxides 생성물의 발생 종류와 발생량을 조사하였다.

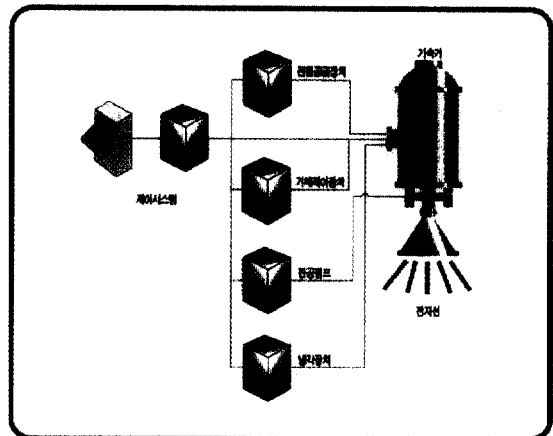


Fig. 1. A model picture of electron-beam accumulator.

지질추출

시료의 지질 추출은 Folch 등⁽⁶⁾의 방법에 따라 수행하였다. 육 sample 10 g 내외를 50 mL test tube에 넣고 Folch I 용매($\text{CHCl}_3 : \text{CH}_3\text{OH} = 2 : 1$) 30 mL와 BHT (7.2%) 50 μL 를 첨가한 후 polytron를 이용하여 균질화하였다. 균질화한 후 Folch 용액 10 mL로 polytron을 세척하였으며, 뚜껑을 단단히 막고 냉장온도에서 2시간동안 방치하였다. 100 mL 메스실린더를 이용하여 균질액을 여과시키고 여과액의 25% 분량을 0.88% NaCl 용액을 첨가한 다음 마개를 막고 10회 이상 강하게 흔들어서 주었다. 메스실린더의 내부는 Folch II 용액($\text{CHCl}_3 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 47 : 48$) 10 mL로 세척하였다. 층 분리가 완전히 이루어진 다음 상층(물과 CH_3OH)을 제거하고, 하층인 CHCl_3 은 50°C인 hot plate 위에서 제거하였다. 제거시키는 동안 6-point mini-vap을 이용하여 N_2 로 flushing하였다. 추출된 지질은 사용하기 전에 hexane으로 용해한 후 사용하였다.

Cholesterol oxides 생성물 분석

Column 준비는 Zubillaga와 maerkeret⁽⁷⁾ 그리고 Park과 Addis⁽⁸⁾의 cholesterol oxides의 분리를 위한 column chromatography method에 의하여 준비하였다. Silicic acid (100 mesh), celite 545, 그리고 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 10:9:1로 잘 섞고 chloroform을 첨가하여 혼합물을 만든 다음 glass column (12 mm \times 30 cm)에 충전하였다. Sample을 column에 넣고 실험하기 이전에 10 mL hexane : ethyl acetate (9:1 v/v, 용매 I)를 첨가하였다.

시료 준비는 Folch 용액(0.2~0.5 g oil per sample)으로 추출된 지질을 volume에 0.2 g 넣은 후, 중성지질과 cholesterol (phospholipids)을 제거시키기 위하여 50 mL solvent I과 60 mL 용매 II (hexane : ethyl acetate = 4:1 v/v)를 column에 통과시켰다. Column 속에 있는 cholesterol oxides을 추출하기 위하여 40 mL 용매 III (acetone : ethyl acetate : methanol = 50:50:5 v/v/v)를 1 mL/min의 유속으로 흐르게 하여 회수하였다. 최종 회수한 용매 III는 질소 증진을 하면서 50°C hot plate에서 건조시켰다. 최종 건조된 cholesterol oxides에 200 μL pyridine과 100 μL sylon BFT (Bis-[trimethylsilyl] trifluoroacetamide (BSTFA)+1% trimethylchlorosilane (TMCS))를 첨가하여 80°C에서 1시간 동안 가열하여 BSTFA/TMCS 유도체를 만들었다.

GLC-분석

Cholesterol oxides의 분석은 capillary column FID detector이 설치된 Hewlett Packard (HP) 5890 Plus를

가지고 수행하였다. Column은 0.32 mm I.D. \times 30 m length \times 0.33 μm film thickness (Supelcowax 10 column)을 사용하였다. Carrier gas는 helium을 사용하였으며, 유속은 1.6 mL/min로 하였다. 그리고 head pressure는 14.0 psi, oven의 initial 온도는 70°C이며, 0.5분간 유지시킨 후, 분당 40°C씩 증가시켜 275°C까지 증가시킨 후 0.5분간 유지시킨 후 분당 2°C씩 증가시켜 280°C까지 온도를 상승시켰다. Injector과 detector 온도는 모두 300°C였고, 유도체의 주입량은 0.5 μL 이었다.

통계분석

SAS⁽⁹⁾ 통계 프로그램을 이용하여 분산분석과 Duncan의 다중검정법으로 5% 수준으로 처리구간 및 저장기간의 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

각종 처리가 우육, 돈육, 계육의 7 β -hydroxycholesterol, 7ketocholesterol, 전체 발생량에 미치는 영향

Table 1, 2, 3은 생육 및 가열육에 전자선조사 (electron-beam irradiation) 수준, 포장방법 그리고 저장기간이 콜레스테롤 산화물 중 7-유도체의 발생량에 미치는 영향을 조사한 결과이다.

각종 처리가 우육 등심의 콜레스테롤 산화물질 중 7-유도체들의 발생량을 조사한 결과는 Table 1에 나타내었다. 생육-함기포장 처리구에서 7 β -hydroxycholesterol은 전 저장기간을 통하여 11.77~47.49 $\mu\text{g/g}$ 발생하였으며, 7-ketocholesterol은 전 저장기간 동안 대조구에서는 발생하지 않았으나 irradiation 처리구에서는 3.31~10.28 $\mu\text{g/g}$ 발생하였다. 처리구에 따른 콜레스테롤 산화물의 전체 발생량은 0일째 대조구가 13.00, 1 kGy irradiation 처리구가 22.82, 2 kGy irradiation 처리구가 33.69 $\mu\text{g/g}$ 발생되어 irradiation 처리가 콜레스테롤 산화를 촉진하며 조사 수준이 증가할수록 산화가 촉진되어 콜레스테롤 산화물이 유의적으로 증가하였다 ($P < 0.05$). 저장기간에 따른 콜레스테롤 산화물의 전체 발생량의 변화에 있어서는 저장기간이 경과함에 따라 유의적으로 증가하였다 ($P < 0.05$). Ohshima 등⁽²⁾은 콜레스테롤의 가장 대표적인 산화 분해 산물은 7 β -hydroxycholesterol과 7-ketocholesterol 이라고 보고하였다. 본 연구의 결과에서는 7-ketocholesterol의 발생량 보다는 7 β -hydroxycholesterol의 양이 더 많이 발생하였다. Huber 등⁽²⁾은 저장동안 콜레스테롤 산화물의 수준은 일반적으로 증가하며, 특히 7-ketocholesterol

Table 1. Quantification of cholesterol oxides 7-derivatives at different treatments of beef meat

COPs	Treatments	Storage days								
		0			7		14			
		0 kGy ¹⁾	1 kGy ²⁾	2 kGy ³⁾	0 kGy	1 kGy	2 kGy	0 kGy	1 kGy	2 kGy
Raw-aerobic 7β-hydroxycholesterol		11.77±1.1 ^{1b}	17.01±0.8 ^{3c}	23.07±0.6 ^{2b}	16.47±0.6 ^{4b}	45.82±1.5 ^{4a}	47.47±2.7 ^{4a}	16.49±0.5 ^{4c}	27.89±0.8 ^{2b}	47.49±1.1 ^{4a}
		tr ^c	3.31±0.4 ^{3d}	6.98±0.6 ^{2b}	tr ^c	5.52±0.3 ^{2b}	7.91±0.3 ^{2b}	tr ^c	7.18±0.5 ^{4b}	10.28±0.45 ^{4a}
	Total amounts*	13.00±1.1 ^{1c}	22.82±1.2 ^{3c}	33.69±0.3 ^{3a}	19.39±0.4 ^{2c}	58.71±1.8 ^{4b}	63.15±2.4 ^{2b}	21.42±0.2 ^{4c}	46.37±1.9 ^{2b}	71.42±1.2 ^{4a}
Raw-vacuum 7β-hydroxycholesterol		8.02±1.9 ^{2b}	10.11±1.0 ^{2b}	15.76±1.2 ^{3a}	9.69±0.3 ^{2c}	24.81±0.9 ^{4b}	31.81±0.6 ^{2b}	12.14±0.8 ^{4c}	25.90±0.7 ^{4b}	417.32±1.9 ^{4a}
		tr ⁴⁾	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
	Total amounts*	8.02±1.9 ^{2b}	10.11±1.1 ^{3b}	15.76±1.2 ^{3a}	9.69±0.3 ^{2c}	24.81±1.0 ^{2b}	31.81±0.6 ^{2b}	14.11±0.8 ^{4c}	27.73±0.7 ^{4b}	43.76±2.0 ^{4a}
Cooked-aerobic 7β-hydroxycholesterol		40.64±1.0 ^{2b}	47.83±0.8 ^{2b}	71.22±1.4 ^{2b}	65.40±1.8 ^{4a}	83.20±0.8 ^{4b}	101.30±2.6 ^{4a}	63.08±1.9 ^{4c}	82.24±0.7 ^{4a}	74.07±1.4 ^{2b}
		7.16±1.3 ^{2b}	9.83±0.3 ^{3b}	12.35±1.1 ^{3a}	21.74±1.2 ^{4c}	25.68±0.8 ^{4b}	27.73±0.9 ^{2b}	23.61±0.5 ^{4b}	19.41±0.3 ^{2c}	33.91±0.3 ^{4a}
	Total amounts*	51.18±0.9 ^{2c}	64.57±0.7 ^{3b}	86.23±2.2 ^{3a}	106.02±2.7 ^{4c}	139.46±1.6 ^{4b}	155.90±3.0 ^{4a}	105.20±1.4 ^{4c}	119.58±1.0 ^{2b}	133.73±2.0 ^{2b}
Cooked-vacuum 7β-hydroxycholesterol		9.57±1.1 ^{2b}	17.21±0.8 ^{3a}	20.00±2.5 ^{3a}	13.46±0.8 ^{2b}	22.91±0.4 ^{2b}	36.08±1.2 ^{2b}	16.76±0.7 ^{4c}	32.08±2.5 ^{4b}	61.32±0.4 ^{4a}
		4.18±0.2 ^{2b}	3.82±0.4 ^{3b}	5.19±0.6 ^{3a}	6.23±0.3 ^{4c}	6.71±0.2 ^{2b}	7.19±0.2 ^{2b}	6.21±0.3 ^{4c}	9.17±0.4 ^{4b}	9.97±0.2 ^{4a}
	Total amounts*	15.51±1.2 ^{3c}	22.74±1.2 ^{3b}	27.06±2.4 ^{3a}	24.66±0.9 ^{2b}	33.81±0.4 ^{2b}	50.66±1.5 ^{2b}	28.05±1.2 ^{4c}	48.27±3.0 ^{4b}	77.53±0.8 ^{4a}

*Results are expressed in micrograms per gram of oil for the cholesterol oxides products.

¹⁾Non-irradiated; ²⁾Electron beam irradiated (1 kGy); ³⁾Electron beam irradiated (2 kGy).

⁴⁾Is-trace (below 0.5 μg/g).

^{AB,C)}Means ± SD not sharing a common superscript in the same raw in the same treatment are significantly different (P<0.05).

^{a,b,c)}Means ± SD not sharing a common superscript in the same raw in the storage days are significantly different (P<0.05).

Table 2. Quantification of cholesterol oxides 7-derivatives at different treatments of pork meat

COPs	Treatments	Storage days											
		0			7			14					
		0 kGy ¹⁾	1 kGy ²⁾	2 kGy ³⁾	0 kGy	1 kGy	2 kGy	0 kGy	1 kGy	2 kGy	0 kGy	1 kGy	2 kGy
Raw-aerobic		16.56±0.3 ^{Cc}	19.47±2.0 ^{Bb}	26.16±1.0 ^{Bb}	26.74±0.4 ^{Ab}	28.58±1.9 ^{Ab}	35.45±1.0 ^{Aa}	18.33±1.1 ^{Bc}	26.53±2.7 ^{Ab}	32.25±2.4 ^{Aa}			
7 β -hydroxycholesterol													
7-ketocholesterol		tr ^b	2.99±0.1 ^{Cc}	3.11±0.2 ^{Cc}	tr ^b	5.71±0.1 ^{Ba}	5.79±0.2 ^{Aa}	tr ^c	3.92±0.3 ^{Ab}	4.33±0.2 ^{Ba}			
Total amounts*		17.51±0.3 ^{Cc}	23.46±1.9 ^{Bb}	30.40±1.2 ^{Bb}	31.13±0.5 ^{Ac}	37.66±1.9 ^{Ab}	44.83±0.9 ^{Aa}	23.43±1.2 ^{Bc}	37.37±3.1 ^{Ab}	42.63±3.0 ^{Aa}			
Raw-vacuum		5.57±1.2 ^{Abb}	5.34±0.6 ^{Cc}	9.44±0.8 ^{Cc}	6.19±0.5 ^{Ac}	12.54±0.2 ^{Bb}	27.83±1.7 ^{Aa}	4.35±0.1 ^{Bc}	17.92±0.9 ^{Ab}	23.36±0.3 ^{Ba}			
7 β -hydroxycholesterol													
7-ketocholesterol		tr ^{d)}	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr			
Total amounts*		5.57±1.2 ^b	5.34±0.6 ^{Cc}	9.44±0.8 ^{Bb}	6.19±0.5 ^c	12.54±0.2 ^{Bb}	27.83±1.8 ^{Aa}	7.12±0.3 ^c	21.90±0.9 ^{Ab}	28.08±0.3 ^{Aa}			
Cooked-aerobic		16.19±1.3 ^{Cc}	36.35±3.0 ^{Bb}	49.95±5.2 ^{Cc}	44.71±1.4 ^{Bc}	91.64±5.1 ^{Ab}	104.17±1.3 ^{Ba}	83.79±4.1 ^{Ac}	96.38±2.8 ^{Ab}	118.16±2.3 ^{Aa}			
7 β -hydroxycholesterol													
7-ketocholesterol		9.61±0.7 ^{Cc}	23.40±1.5 ^{Cc}	25.47±1.7 ^{Cc}	16.08±0.6 ^{Bb}	29.01±1.5 ^{Ba}	29.17±0.7 ^{Ba}	18.98±0.2 ^{Cc}	34.66±0.4 ^{Ab}	47.58±0.7 ^{Aa}			
Total amounts*		36.86±2.7 ^{Cc}	96.78±6.5 ^{Cc}	112.32±9.8 ^{Cc}	80.46±1.5 ^{Bb}	165.84±7.0 ^{Bb}	164.10±1.6 ^{Bb}	125.99±4.8 ^{Ac}	182.56±3.5 ^{Ab}	213.84±3.4 ^{Aa}			
Cooked-vacuum		19.49±0.7 ^{Ac}	24.23±0.7 ^b	28.56±0.7 ^{Ba}	15.77±2.1 ^{Bb}	26.05±2.3 ^c	29.08±2.6 ^{Ba}	16.99±0.8 ^{Abc}	25.92±1.6 ^b	45.72±3.1 ^{Aa}			
7 β -hydroxycholesterol													
7-ketocholesterol		2.60±0.1 ^{Cc}	3.62±0.1 ^{Ba}	2.70±0.1 ^{Cc}	3.89±0.1 ^B	3.51±0.2 ^B	3.60±0.4 ^B	4.90±0.1 ^{Ac}	6.93±0.8 ^{Ab}	11.30±0.2 ^{Aa}			
Total amounts*		23.17±0.7 ^{Bc}	29.01±0.6 ^{Cc}	32.84±0.8 ^{Bb}	24.29±1.8 ^{Bb}	33.59±2.1 ^{Ba}	36.17±3.1 ^{Ba}	27.62±1.1 ^{Ac}	38.32±2.3 ^{Ab}	64.12±2.3 ^{Aa}			

*Same as Table 1.

Table 3. Quantification of cholesterol oxides 7-derivatives at different treatments of chicken meat

COPs	Treatments	Storage days								
		0			7					
		0 kGy ⁽¹⁾	1 kGy ⁽²⁾	2 kGy ⁽³⁾	0 kGy	1 kGy	2 kGy	0 kGy	1 kGy	2 kGy
Raw-aerobic 7β-hydroxycholesterol		14.24±1.6 ^{ab}	16.23±1.3 ^{cd}	20.35±0.5 ^{ca}	12.50±0.7 ^{bc}	19.07±0.2 ^{bc}	27.21±1.9 ^{bc}	34.50±1.0 ^{bc}	69.03±1.6 ^{ab}	78.84±0.6 ^{ab}
	7-ketocholesterol	tr ^b	2.78±0.2 ^{ba}	2.78±0.1 ^{ba}	tr ^c	2.86±0.1 ^{ba}	3.30±0.2 ^{ba}	tr ^b	5.82±0.2 ^{ab}	5.33±0.7 ^{ab}
	Total amounts*	15.12±1.7 ^{bc}	19.84±1.5 ^{cb}	24.18±0.5 ^{ca}	18.49±0.5 ^{bc}	25.48±0.5 ^{bc}	34.61±2.2 ^{bc}	42.38±1.3 ^{bc}	80.28±0.9 ^{ab}	89.31±1.9 ^{ab}
Raw-vacuum 7β-hydroxycholesterol		3.47±0.3 ^{cb}	4.05±0.2 ^{cb}	10.72±1.3 ^{ca}	8.59±0.4 ^{bc}	14.33±1.1 ^{bc}	18.01±0.9 ^{bc}	12.66±1.0 ^{bc}	18.28±0.4 ^{ab}	24.46±0.5 ^{ab}
	7-ketocholesterol	tr ^b	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
	Total amounts*	3.47±0.3 ^{cb}	4.05±0.2 ^{cb}	10.72±1.4 ^{ca}	8.59±0.4 ^{bc}	14.33±1.1 ^{bc}	18.01±0.9 ^{bc}	15.15±0.9 ^{bc}	21.29±0.4 ^{ab}	27.26±0.5 ^{ab}
Cooked-aerobic 7β-hydroxycholesterol		18.28±1.8 ^{bc}	47.20±0.7 ^{cb}	61.69±8.8 ^{ca}	23.70±0.3 ^{bc}	72.36±1.2 ^{bc}	135.16±3.6 ^{bc}	141.32±6.2 ^{bc}	147.64±1.3 ^{ab}	174.16±6.6 ^{ab}
	7-ketocholesterol	6.80±0.1 ^{cb}	9.26±0.5 ^{cab}	9.58±2.3 ^{ca}	9.07±0.4 ^{bc}	21.85±0.5 ^{bc}	20.37±1.0 ^{bc}	18.14±0.7 ^{bc}	29.86±1.0 ^{bc}	39.66±1.2 ^{ab}
	Total amounts*	30.60±2.0 ^{bc}	64.10±0.5 ^{cb}	80.45±13.8 ^{ca}	43.88±0.8 ^{bc}	117.24±2.4 ^{bc}	177.08±4.7 ^{bc}	195.65±7.2 ^{bc}	214.53±1.4 ^{ab}	243.53±4.0 ^{ab}
Cooked-vacuum 7β-hydroxycholesterol		10.10±0.4 ^{bc}	12.52±1.2 ^{cb}	15.64±0.2 ^{ca}	19.23±0.5 ^{bc}	23.05±0.4 ^{bc}	25.25±1.7 ^{bc}	18.73±0.6 ^{bc}	38.43±0.9 ^{ab}	53.88±1.2 ^{ab}
	7-ketocholesterol	2.89±0.1 ^c	2.86±0.1 ^c	2.99±0.1 ^c	3.57±0.1 ^{bc}	3.11±0.1 ^{bc}	3.37±0.1 ^{bc}	7.38±0.4 ^{ab}	8.47±0.2 ^{ab}	8.04±0.3 ^{ab}
	Total amounts*	15.30±0.9 ^{bc}	18.63±1.7 ^{cb}	22.51±0.2 ^{ca}	27.20±0.3 ^{bc}	29.89±0.4 ^{bc}	32.94±2.1 ^{bc}	29.47±0.2 ^{bc}	52.37±1.6 ^{ab}	67.96±0.6 ^{ab}

*Same as Table 1.

이 증가한다고 보고하였다.

생육-진공포장 처리구에서는 7β -hydroxycholesterol 발생량은 생육-합기포장 처리구와 비슷한 결과를 보였으나, 7-ketocholesterol은 전 저장기간 동안 trace (0.5 $\mu\text{g/g}$ 이하)정도 발생하여 포장조건이 콜레스테롤 산화의 발생종류와 발생량에 미치는 영향을 알 수 있다.

가열-합기포장 처리구는 전 저장기간 동안 7β -hydroxycholesterol이 40.64~101.30 $\mu\text{g/g}$ 발생하였으며, 저장 7일째 2 kGy irradiation 처리구가 101.30 $\mu\text{g/g}$ 발생하여 전 저장기간 동안 가장 발생량이 가장 많았으며, 저장 14일째는 74.07 $\mu\text{g/g}$ 로 다소 감소하는 결과를 보였는데 이는 7β -hydroxycholesterol이 저장기간 동안 계속 발생하며, 발생과 동시에 또 다른 산화물질로 산화된다고 사료된다. Monahan 등⁽²⁴⁾은 콜레스테롤 산화물질의 발생량은 생육과 비교하여 조리된 육에서 더 많이 발생한다고 보고하였다. 일광에 노출된 콜레스테롤은 다른 산화물에 비하여 β -epoxide의 양이 증가하며, 반면에 가열은 C-7 산화 콜레스테롤 유도체들의 함량을 증가시키는 원인이라 보고하였다. 그리고 콜레스테롤산화의 정도는 저장조건에 의존한다고 보고하였다⁽²⁵⁾.

가열-진공포장 처리구에서는 전 저장기간 동안 7β -hydroxycholesterol이 9.57~61.32 $\mu\text{g/g}$ 발생하였으며, 7-ketocholesterol은 4.18~9.97 $\mu\text{g/g}$ 발생하였다. 처리구에 따른 콜레스테롤 산화물질의 전체 발생량은 0일째 대조구가 15.51, 1 kGy irradiation 처리구가 22.74, 2 kGy irradiation 처리구가 27.06 $\mu\text{g/g}$ 발생되었으며, 저장 7일째 24.66, 33.81, 50.66 $\mu\text{g/g}$, 저장 14일째 28.05, 48.27, 77.53 $\mu\text{g/g}$ 으로 irradiation 처리가 콜레스테롤 산화를 촉진하며 조사 수준이 증가할 수록 산화가 촉진되어 콜레스테롤 산화물질이 유의적으로 증가하였다 ($P<0.05$). Pic 등⁽²⁶⁾은 육을 가열 후 냉장저장 동안 콜레스테롤 산화물질이 유의적으로 증가한다고 하였다. 또한 신선육의 가열 동안 2차 산화 유도체(Cholesterol epoxide와 cholestanetriol) 보다 1차 oxysterols (7α -hydroxycholesterol, 7β -hydroxycholesterol, 7-ketocholesterol) 이 많이 발생한다고 보고하였다⁽²⁶⁾. Irradiation 처리 후 저장된 육의 콜레스테롤 산화물질의 발생량은 무처리 육에 비하여 유의적으로 높다고 보고하였다⁽²⁷⁾. 저장기간의 경과에 따른 콜레스테롤 산화물질의 전체 발생량의 변화에 있어서는 저장기간이 경과함에 따라 유의적으로 증가하였다($P<0.05$).

각종 처리가 든 육 중심의 콜레스테롤 산화물질 중 7-유도체들의 발생량을 조사한 결과는 Table 2에 나타나 있다. 우육 중심에서 발생된 콜레스테롤 산화물질과 거

의 유사한 경향으로 발생하였으며, 생육-합기포장 처리구에서 7β -hydroxycholesterol은 전 저장기간을 통하여 16.56~35.45 $\mu\text{g/g}$ 발생하였으며, 7-ketocholesterol은 전 저장기간 동안 대조구에서는 발생하지 않았으나 irradiation 처리구에서는 2.99~5.79 $\mu\text{g/g}$ 발생하였다. 처리구에 따른 콜레스테롤 산화물질의 전체 발생량은 0일째 대조구가 17.51, 1 kGy irradiation 처리구가 23.46, 2 kGy irradiation 처리구가 30.40 $\mu\text{g/g}$ 발생되어 irradiation 처리가 콜레스테롤 산화를 촉진하며 조사 수준이 증가할 수록 산화가 촉진되어 콜레스테롤 산화물질이 유의적으로 증가하였다($P<0.05$). 저장기간에 따른 콜레스테롤 산화물질의 전체 발생량의 변화에 있어서는 저장기간이 경과함에 따라 유의적으로 증가하였다($P<0.05$). Ahn 등⁽²¹⁾은 irradiation 처리가 지질산화의 원인이 되는 hydroxyl radicals을 발생시켜 산화물질이 증가한다고 보고하였다. irradiation 처리 후 저장된 육의 콜레스테롤 산화물질의 발생량은 무처리 육에 비하여 유의적으로 높다고 보고하였다⁽²⁷⁾. 저장기간의 경과에 따른 콜레스테롤 산화물질의 7β -hydroxycholesterol, 7-ketocholesterol, 전체 발생량의 변화에 있어서는 저장기간이 경과함에 따라 유의적으로 증가하였다($P<0.05$). Paniangvait 등⁽²⁸⁾은 육을 장기간 저장하면 콜레스테롤 산화물질의 형성을 가속화한다고 보고하였다. 신선육의 가열 동안 2차 산화 유도체(Cholesterol epoxide와 cholestanetriol) 보다 1차 oxysterols (7α -hydroxycholesterol, 7β -hydroxycholesterol, 7-ketocholesterol)이 많이 발생한다고 보고하였다⁽²⁶⁾.

생육-진공포장 처리구에서는 7β -hydroxycholesterol 발생량은 생육-합기포장 처리구와 비슷한 결과를 보였으나, 7-ketocholesterol은 전 저장기간 동안 trace (0.5 $\mu\text{g/g}$ 이하)정도 발생하여 진공 포장이 합기포장에 비하여 콜레스테롤 산화를 방지할 수 있다고 사료된다.

가열-합기포장 처리구에서 7β -hydroxycholesterol 발생량은 전 저장기간 동안 16.19~118.16 $\mu\text{g/g}$ 의 범위로 발생하였으며, 7-ketocholesterol은 9.61~47.58 $\mu\text{g/g}$ 발생하였다. 그리고 전체 발생량은 36.86~213.84 $\mu\text{g/g}$ 발생하였다.

가열-진공포장 처리구에서는 전 저장기간 동안 7β -hydroxycholesterol이 15.77~45.72 $\mu\text{g/g}$ 발생하였으며, 7-ketocholesterol은 2.60~11.30 $\mu\text{g/g}$ 발생하였다. 처리구에 따른 콜레스테롤 산화물질의 전체 발생량은 0일째 대조구가 23.17, 1 kGy irradiation 처리구가 29.01, 2 kGy irradiation 처리구가 32.84 $\mu\text{g/g}$ 발생되었으며, 저장 7일째 24.29, 33.59, 36.17 $\mu\text{g/g}$, 저장 14일째 27.62, 38.32, 64.12 $\mu\text{g/g}$ 으로 irradiation 처리가 콜레스테롤

산화물 측정하며 조사 수준이 증가할 수록 산화가 촉진되어 콜레스테롤 산화물이 유의적으로 증가하였으며($P<0.05$), 저장기간이 경과함에 따라 콜레스테롤 산화물이 증가하는 경향이였다.

각종 처리가 계육의 콜레스테롤 산화물질 중 7-유도체들의 발생량을 조사한 결과는 Table 3에 나타내었다. 7 β -hydroxycholesterol과 7-ketocholesterol이 발생되는 조건은 우육과 돈육의 결과와 동일하였으며, 7 β -hydroxycholesterol, 7-ketocholesterol의 발생량과 전체발생량은 우육, 돈육, 계육에 있어서 약간의 차이가 있으나 각종 처리에 따른 발생량의 관계에서는 같은 경향을 보였다. 가열이 콜레스테롤 산화를 촉진하며, 저장기간이 경과함에 따라 콜레스테롤 산화물의 발생량이 유의적으로 증가하였고, irradiation 처리가 콜레스테롤 산화를 촉진하며 조사 수준이 증가할 수록 산화가 촉진되어 콜레스테롤 산화물이 유의적으로 증가하였다($P<0.05$). 이와 같은 결과에 대해 연구자들의 보고에서 Monahan 등⁶⁰⁾은 콜레스테롤 산화물의 발생량은 생육과 비교하여 조리된 육에서 더 많이 발생한다고 보고하였다. 일광에 노출된 콜레스테롤은 다른 산화물에 비하여 β -epoxide의 량이 증가하며, 반면에 가열은 C-7 산화 콜레스테롤 유도체들의 함량을 증가시키는 원인이라 보고하였다. 그리고 콜레스테롤산화의 정도는 저장조건에 의존한다고 보고하였다⁶¹⁾. Irradiation 처리 후 저장된 육의 콜레스테롤 산화물의 발생량은 무처리 육에 비하여 유의적으로 높다고 보고하였다⁶²⁾. Ahn 등⁶³⁾은 가공된 계육을 냉장저장시 저장기간이 경과함에 따라 콜레스테롤 산화물의 량이 증가한다고 하였다.

요 약

실험재료는 시중에서 판매되는 우육, 돈육, 계육을 이용하였다. 생육 시료들은 PVDC 필름을 이용하여 합기포장과 진공포장을 하였으며, 전자선 조사(0, 1, 2, kGy)를 실시한 후 2~4°C의 냉장실에서 보관하면서 저장기간 별(0, 7, 14일) 실험에 사용하였다. 가열 시료들은 electric oven에서 육 내부가 70°C가 될 때까지 가열한 다음 합기포장과 진공포장을 즉시 실시한 후 생육 시료들과 같은 조건으로 전자선 조사를 실시한 후 2~4°C의 냉장실에서 보관하면서 생육 시료들과 같은 저장기간별 콜레스테롤 산화물의 발생 종류와 발생량을 조사한 결과는 다음과 같다. 전자선 조사를 실시한 (0, 1, 2, kGy) 우육 sample에서 생육-진공포장 처리구에서는 전 저장기간 동안(저장 14일) 7-ketocholesterol

이 trace (0.5 μ g/g 이하) 발생하였다. 그러나 7 β -hydroxycholesterol은 전 저장기간 동안 8.02~101.30 μ g/g의 범위로 발생하였다. 전체 발생량은 가열-합기포장 처리구에서 가장 많이 발생하였으며, 발생량은 51.18~155.90 μ g/g 이었다. 돈육, 계육 sample은 우육 sample에서와 같이 콜레스테롤 산화물질의 종류가 비슷하게 발생하였으며, 처리구에 따른 콜레스테롤 산화물 전체 발생량은 조사 수준이 증가할수록 유의적으로 증가하였으며($P<0.05$), 저장기간이 경과함에 따라 전체 발생량도 유의적으로 증가하였다($P<0.05$).

문 헌

1. Smith, L.L.: Cholesterol autoxidation. Plenum press. New York (1981).
2. Paniangvait, P., King, A.J., Jones, A.D. and German, B. G.: Cholesterol oxides in foods of animal origin. *J. Food Sci.*, **60**, 1159-1174 (1995).
3. Sander, B.D., Smith, D.E. and Addis, P.B.: Effects of processing stage and storage conditions on cholesterol oxidation products in butter and cheddar cheese. *J. Dairy Sci.*, **71**, 3173-3178 (1989).
4. Addis, P.B.: Occurrence of lipid oxidation products in foods. *Food Chem. Toxic.*, **24**, 1021-1030 (1986).
5. Kubow, S.: Toxicity of dietary lipid peroxidation products. *Trends in Food Sci. Tech.*, **1**, 67-71 (1990).
6. Kumar, N. and Singhal, O.P.: Cholesterol oxides and atherosclerosis: a review. *J. Sci. Food Agric.*, **55**, 497-510 (1991).
7. Guardiola, F., Codony, R., Addis, P.B., Rafecas, M. and Boatella, J.: Biological effects of oxysterols: current status. *Food Chem. Toxic.*, **34**, 193-211 (1996).
8. Emanuel, H.A., Hassel, C.A., Addis, P.B., Bergmann, S. D. and Zavoral, J.H.: Plasma cholesterol oxidation products (oxysterols) in human subjects fed a meal rich in oxysterols. *J. Food Sci.*, **56**, 843-847 (1991).
9. Bosinger, S., Luf, W. and Brandl, L.: Oxysterol: their occurrence and biological effects. *Int. Dairy J.*, **3**, 1-33 (1993).
10. Clusky, S., Connolly, J.F., Devery, R., O'Brien, B., Kelly, J., Harrington, D. and Stanton, C.: Lipid and cholesterol oxidation in whole milk powder during processing and storage. *J. Food Sci.*, **62**, 331 (1997).
11. Chan, S.H., Gray, J.I. and Gomaa, E.A.: Cholesterol oxidation in whole powders as influenced by processing and packaging. *Food Chem.*, **47**, 321-328 (1993).
12. Nourooz-Zadeh, J. and Appelqvist, L.A.: Cholesterol in Swedish food ingredients: fresh eggs and dehydrated egg products. *J. Food Sci.*, **52**, 57-67 (1987).
13. Rose-Sallin, C., Huggett, A.C., Bosset, J.O., Tabacchi, R. and Fay, L.B.: Quantification of cholesterol oxidation products in milk powders using [³H] cholesterol to monitor cholesterol autoxidation artifacts. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 935-941 (1995).
14. Sarantinos, J., O'Dea, K. and Sinclair, A.J.: Cholesterol oxides in Australian foods: Identification and Quanti-

- fication. *Food Australia*, **45**, 485-490 (1993).
15. Van de Bovenkamp, P., Kosmeijer-Schuil, T.G. and Katan, M.B.: Quantification of oxysterols in Dutch foods. Egg products and mixed diets. *Lipids*, **23**, 1079-1085 (1988).
 16. Folch, J., Lees, M. and Sloan-Stanley, G.H.: A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Bio. Chem.*, **226**, 497-507 (1957).
 17. Zubillaga, M.P. and Maerker, G.: Quantification of three cholesterol oxidation products in raw meat and chicken. *J. Food Sci.*, **56**, 1194-1196 (1991).
 18. Park, S.W. and Addis, P.B.: HPLC determination of C-7 oxidized cholesterol oxidation derivatives in foods. *J. Food Sci.*, **50**, 1437-1441 (1985).
 19. SAS: SAS/SATT Software for PC. Release 6.11, SAS Institute, Cray, NC, U.S.A. (1995).
 20. Grants, R.: Pathogen countdown. *Meat Poult. Dec.* pp. 19-45 (1996).
 21. Ahn, D.U., Olson, D.G., Lee, J.I., Jo, C., Wu, C. and Chen, X.: Packaging and irradiation effects on lipid oxidation and volatiles in pork patties. *J. Food Sci.*, **63**, 15-19 (1998).
 22. Ohshima, T., Li, N. and Koizumi, C.: Oxidative decomposition of cholesterol in fish products. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 595-600 (1993).
 23. Huber, K.C., Pike, O.A. and Huber, C.S.: Antioxidant inhibition of cholesterol oxidation in a spray-dried food system during accelerated storage. *J. Food Sci.*, **60**, 909-912 (1995).
 24. Monahan, F.J., Gray, J.I., Booren, A.M., Miller, E.R., buckley, D.J., Morrissey, P.A. and Gpmna, E.A.: Influence of dietary treatment on lipid and cholesterol oxidation in pork. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 1310-1315 (1992).
 25. Rankin, S.A. and Pike, O.A.: Cholesterol autoxidation inhibition varies among several natural antioxidants in an aqueous model system. *J. Food Sci.*, **58**, 653-655 (1993).
 26. Pie, J.E., Spahis, K. and Scillan, C.: Cholesterol oxidation in meat products during cooking and frozen storage. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 250-254 (1991).
 27. Hwang, K.T. and Maerker, G.: Quantification of cholesterol oxidatin products in unirradiated and irradiated meats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 371-375 (1993).

(1998년 8월 5일 접수)