

특집 : 콜레스테롤과 현대인의 건강

식품중 콜레스테롤 산화물의 생성
Formation of Cholesterol Oxidation Products in Foods

성낙주 (Nak Ju Sung)

경상대학교 식품영양학과 및 농어촌개발연구소

서론

포유동물의 근육, 뇌, 신경조직, 담즙, 혈액 및 지방질에 널리 분포되어 있는 콜레스테롤(cholesterol : C₂₇H₄₅OH)은 인지질과 함께 생체막의 중요한 구성성분으로써 막의 유동성 조절에 관여하며, 스테로이드계 호르몬과 담즙산 및 비타민 D의 전구물질로서 이용될 뿐만 아니라 혈액 중 적혈구의 파괴를 보호하는 등 포유동물의 생리기능에 매우 중요한 역할을 한다(1). 구조로 볼 때 콜레스테롤은 스테롤(sterol)로 알려진 복잡한 환상 알코올류의 일종이며, 정상적인 인체의 대사과정에서 간, 내장 등의 기관에서 합성된다. 식품으로부터의 공급은 대부분 동물성식품, 즉 난류, 육류, 어류 및 이들의 가공품에 존재하며, 동물조직 중 지질 부분에 존재하면서 단백질과 결합하여 지단백을 이루기도 한다(2).

콜레스테롤은 자유라디칼에 의해 불포화지방산과 함께 자발적 또는 효소에 의해 산화되어 70여종의 산화물이 생성되는데, 이것을 일반적으로 콜레스테롤 산화물(cholesterol oxidation products ; COPs 혹은 cholesterol oxides ; COs), 옥시스테롤(oxysterols) 이라고 부른다(3). 콜레스테롤 산화물이 식품에서 문제시 되는 주된 이유는 세포독성(4), 동맥경화증(5), 스테롤 대사과정의 방해(6), 돌연변이성(7) 및 발암성(8) 등과 같이 좋지 못한 생물학적 작용을 가지기 때문이다.

최근 콜레스테롤을 함유한 식품과 심장병과의 상관관계에 대하여 많은 학자들이 연구한 바에 의하면 콜레스테롤이 세포독성을 나타내는 명확한 증거는 없지만 몇 종의 콜레스테롤 산화물이 심장병과 밀접한 관계가 있다는 보고는 상당한 관심을 끌고 있다. 몇몇 연구자들은 25-hydroxy-cholesterol과 cholestane-3β, 5α, 6β-triol(cholesterol)은 독성이 매우 강한 산화물로 지정하고 있다. 고로 콜레스테롤 산화물이 존재하는 식품은 안전성에 대한 많은 의문을 제기하고 있다. 그러나 식품중에 존재하는 COPs가 동맥경화를 일으킨다는 결론을 내리기에는 아직도 많은 의문이 남아 있다.

COPs의 작용에 대하여 보다 많은 정보를 얻기 위해서

는 이것의 분리 정량 및 동정을 정확하게 할 수 있는 연구가 필수적이다. 콜레스테롤의 주된 공급원인 동물성 식품으로부터 스테롤 산화물의 존재가 여러 가지 방법으로 분석되고 있으나, 정확한 정량법은 아직도 완벽하지 못한 상태이다. 본 연구에서는 콜레스테롤의 산화기작, COPs의 생물학적인 작용, COPs의 정량 및 동정 등과 관련된 문헌들을 정리하였다.

콜레스테롤의 자동산화

콜레스테롤은 공기에 노출되거나, 광선, 높은 온도, 자유라디칼 개시제 등 다양한 조건에 따라 불안정한 것으로 알려져 있으며, 지방의 산화 등 다불포화지방산의 과산화물에 의해 생성된 자유라디칼의 연쇄 반응으로 산화가 개시되어 70여종의 콜레스테롤 산화물을 생성한다고 보고되어 있다(9).

콜레스테롤의 물리적 산화

콜레스테롤은 4개의 완전한 고리를 가진 다환핵으로 구성되어 있으며, Δ환의 C-17위치에 가지난 지방족사슬이 붙어있다(Fig. 1). 또한 A환의 C-3위치에 있는 -OH기는 β형태로 존재하며 B환에는 이중결합이 있다. 콜레스테롤의 자동산화는 C-4, C-7위치에서 알킬기가 전자의 공격을 쉽게 받을 수 있으나, C-4는 C-3에 인접한 -OH기의 영향과 C-5의 트리알킬기 때문에 C-4공격은 거의 발생하

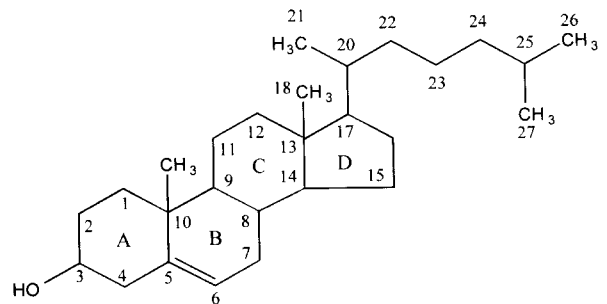


Fig. 1. Cholesterol molecule.

지 않고 C-7위치에서 산화가 개시된다(9). 불포화물인 콜레스테롤은 이중결합을 가지고 있어 산화되기 쉬운데, 보고된 바에 의하면 콜레스테롤의 물리적 상태가 산화물의 생성에 영향을 미친다.

결정상태인 콜레스테롤이 산소에 노출되면 그 분자배열에 따라 산화가 진행된다. 즉, 콜레스테롤 분자중 3-히드록시기와 2중 결합이 병렬로 연결되어 있고 옆사슬이 노출되어 있으며 산소라디칼이나 자유라디칼에 의해 쉽게 산화된다(9).

콜레스테롤은 Δ^5 에 이중결합이 있으므로 산소라디칼이나 자유라디칼이 존재할 경우 콜레스테롤산화가 개시된다. Smith(9)는 지방의 산화로 생성된 다불포화지방산의 과산화물이 콜레스테롤산화의 개시에 참여하게 된다고 주장하였는데, 이는 식품에 함유된 인지질의 고도 다불포화지방산은 세포와 세포막 근처에서 생성된 산화제에 의해 공격받기 쉽고 또 다불포화지방산의 산화는 세포막 부근에서 시작된다는 학설을 제시하였다(10). 따라서 콜레스테롤산화는 지방산 산화와 유사한 방법으로 진행될 것이라 추정된다.

Fatty acyl ester(FAE)의 자동산화는 유리기 생성과정을 제외하면 콜레스테롤의 산화와 큰 차이가 없으나, 수용액 상태에서 콜레스테롤의 자동산화는 FAE보다 더 빠르고, 공기나 기름내에서 가열할 경우는 FAE의 자동산화가 더 빠르게 진행된다. 일반적인 산화스테롤(epimeric 7-ketocholesterol, 7-keto, epimeric 5,6-epoxy-cholesterol, 에스테르 cholesterol-triol)은 cholestyl ester가 산화된 생성물이며, 콜레스테롤 FAE의 C₂₀와 C₂₅에서의 산화도 가능하다(10).

콜레스테롤의 탄소 5번과 6번의 이중결합이 공격받게 되면 산소고리의 양자화로 수화가 시작되어 C-5위치가 디알킬화 되어 알킬기 2개가 결합하기 때문에 일시적으로 양전하를 가장 잘 운반할 수 있다. α -epoxide에서 C-5의 뒷편은 C-19의 메틸기에 의해 입체적으로 방해를 받아 전자의 공격은 받지 못하므로 C-6에서 산화가 일어난다. 이런 산화물은 독성이 가장 강한 3 β , 5 α , 6 β -triol을 생성하게 된다(10). 전술한 것은 A, B환의 자동산화에 의한 산화물들이고, 옆사슬의 자동산화로 생성되는 산화물로는 25-hydroxycholesterol과 20 α -hydroxycholesterol이 있다(9).

콜레스테롤의 화학적 산화

콜레스테롤 산화물이 살아 있는 유기체에 존재한다는 사실이 밝혀짐에 따라 콜레스테롤 산화물의 생성에 대한 여러 가지 반응기구가 발견되고 있다. 콜레스테롤에서 과산화수소의 산화적 작용으로 생성된 대표적인 콜레스테

롤 과산화물은 α , β -cholesterol epoxide이며 일반적으로 β 형이 우세하다. 가수분해에 의해 생성된 epoxide는 열역학적으로 안정한 cholesterol-triol로 전환되며, β -cholesterol epoxide는 이때 더 급속하게 가수분해된다. 지방산의 과산화와 처럼 콜레스테롤의 산화는 삼중항산소(3O_2)로부터 광학적으로 생성된 일중항산소(1O_2)에 의해 중간 유도물인 cholesta-4,6-diene-3-one과 5 α -cholesta-6-en-3,5-diol이 생성되고, 이것은 열에 의해 분해되어 3 β -hydroxy-7 α -cholest-4-en-7-hydroperoxide가 되는데(11), 이 과정에서 3 β -hydroxy-7 α -cholest-4-en-6-hydroperoxide 역시 소량의 비율로 생성된다(12,13). 콜레스테롤은 삼중항 및 일중항 산소외에 산화질소 및 사염화탄소 등에 의해서도 산화될 수 있다.

조직중 콜레스테롤의 효소적 및 비효소적 산화

콜레스테롤의 효소적 산화는 간과 스테롤을 생성하는 조직에서 일어난다. 7 α -hydroxycholesterol, 25-hydroxycholesterol, (25R, S)-26-hydroxycholesterol과 같은 콜레스테롤 산화유도체는 담즙산 생성을 위한 중간유도물인 반면에, 22R-hydroxycholesterol, (20R, 22R)-cholest-5-en-3 β ,20,22-triol은 스테로이드 호르몬합성과 관련이 있다(14,15).

콜레스테롤 산화물은 미생물학적인 발효에 의해서도 생성되는데, 예로서 *Bacillus coagulans* B₁이 달걀 콜레스테롤의 약 35%를 산화시켜 cholesterol-5 α ,6 α -epoxide, cholesterol-5 β ,6 β -epoxide, 7 α -hydroxycholesterol, 7-hydroxycholesterol, 25-hydroxycholesterol, cholestanetriol, 7-ketocholesterol, 20-hydroxycholesterol을 생성한다는 연구도 있다(10).

콜레스테롤의 효소적 산화는 조직에서만 일어나는 것으로 알려져 왔으나, 최근의 연구에 의하면 비효소적 산화도 조직내에서 일어나는 것으로 보고 되고있다(16). 콜레스테롤은 시험관내에서 어떤 생물학적인 산화인자에 대항하는 효과를 갖고 있어 리포솜(liposome)과 적혈구에서 항산화적 효과도 기대 할 수 있다. 콜레스테롤에 대한 항산화효과는 심혈관계 질환으로 인한 사망원인에 반비례하는 상관관계가 있음이 보고되어 있다(16). Addis 등(17)은 콜레스테롤 산화가 생체내에서 일어나는 것을 보고하였는데, 이들은 혈장 지단백에서 콜레스테롤 산화물이 가장 많은량이 검출되었으며, 그 외에도 여러 가지 콜레스테롤 산화물이 검출됨을 보고하였다. 콜레스테롤의 산화가 많이 진행된 식품을 섭취할 경우 혈장 중 콜레스테롤 산화물의 농도가 높아지게 되고, 따라서 이들 콜레스테롤 산화물은 장관에서 흡수되는 것으로 밝혀져 있다(10).

콜레스테롤 산화물은 arachidonic acid의 대사작용 및

콜레스테롤합성을 방해할 뿐만 아니라, 발암성, 돌연변이성, 세포 독성이 강한 것으로 알려져 있어 인체에 악영향을 미친다. 일반적으로 식품에서 발견되는 콜레스테롤 산화물 중에서 가장 독성이 강한 것은 25-hydroxycholesterol, cholestane-3 β ,5 α ,6 β -triol인 것으로 알려져 있다(10).

콜레스테롤의 산화촉진 인자

콜레스테롤의 산화를 촉진시키는 주된 인자로 열과 햇빛이 주목되고 있어, 식품의 경우 포장 방법이나 가공조건이 매우 중요한 인자로 대두되고 있다. 정제된 콜레스테롤 50g을 820°C 이상에서 가열할 경우 몇 주 이내에 peroxide와 epoxide가 생성되며, 또 건조상태에서 콜레스테롤을 225°C에서 5시간 이상 가열할 경우 돌연변이 인자를 유발한다는 보고가 있다(18). 고체 콜레스테롤은 비교적 공기에는 안전하나, 고온에 의해 지방의 얇은 막 내에서 용해될 경우 C-7의 알릴 자유라디칼의 반응개시로 산화적 공격을 받는다(18). 그리고 산화요인이 되는 γ 선은 콜레스테롤 A환에서 산화물을 생성하며, ^{60}Co γ 선 조사시 자외선, 가시광선에서 적외선까지의 방사선 범위에서 첫 번째로 감지할 수 있는 콜레스테롤 산화물은 7-hydroxyperoxide이다. 용액속에서 일중항산소($^1\text{O}_2$)에 의해 광 감지된 콜레스테롤 산화물은 3 β -hydroxy-5 α -cholesta-6-en, 5 α -hydroperoxide로 이성화된다(13).

또한 cholesterol-7-peroxy radical를 생성하기 위해 삼중항산소($^3\text{O}_2$)와 반응한 C-7의 알킬라디칼의 초기 반응은 전자의 공명에 의해 발생되며, 다른 콜레스테롤 핵으로부터 유리된 7-peroxy 라디칼에 의해 생성된 C-7의 수소원자로 인해 7-hydroxyperoxide를 생성하고, 또 유리기 사슬을 만들게 되는데 이러한 콜레스테롤의 라디칼 산화는 용액, 분산용액 및 고체상태의 콜레스테롤에서 일어난다(19).

일중항산소($^1\text{O}_2$)에 의한 반응은 이온의 특성에 관계없이 3 β -hydroxy-5 α -cholesta-6-en, 5 α -hydroxyperoxide 및 6-hydroxyperoxide를 생산하며, 이러한 콜레스테롤 산화물은 빛을 조사하지 않고, 단지 광감광기로 작용한 피리딘 용매에서 산소의 존재만으로 생성 가능하다. Luby 등(20)은 알루미늄 호일에 씌운 버터를 15일 동안 형광 빛에 노출시켜 콜레스테롤 산화물 생성정도를 비교한 실험에서 마아가린을 싸는 불투명한 양피지, 왁스 종이, 폴리에틸렌 피막은 광차단 효과가 없음에도 불구하고 콜레스테롤 산화에는 억제효과가 있으며, 버터에서 빛에 의한 산화는 장기간 노출 시켜야만 발생한다고 보고하였다. 따라서 버터에서 콜레스테롤 산화는 유리기나 일중항산소에 의하며, 빛에 의해 산화될 경우 버터 내면보다는 표면에 콜레스테롤 산화물이 더 많이 생성되는 것으로 밝혀져 있다.

Rayn(21)은 후렌치 프라이드 감자가 보통 튀김요리보다 콜레스테롤 함량이 거의 4배나 높다고 하였으며, Zhang 등(22)은 fast food점에서 판매되는 후렌치 프라이드 감자의 콜레스테롤 산화물을 30일간 조사한 결과 보통의 튀김 감자보다 콜레스테롤 산화물 중 인체에 유독한 cholesteroltriol의 함량변화가 급격했음을 보고하였다. 이는 기름을 가열하는 튀김온도가 높을수록, 사용횟수가 많을수록 그 함량이 증가되는 경향을 보였다. 따라서 식품 저장 조건으로는 온도, 빛, 수분, 산소, 포장상태, 포장크기, 과산화물 및 항산화제 등이 콜레스테롤 산화물 생성에 중요한 요인이라 여겨진다.

임상적 영향

고콜레스테롤 혈증이 동맥경화와 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있지만 병인학적으로 순수한 콜레스테롤이 중요한 인자라는 보고는 거의 없으며(21), 콜레스테롤 산화물이 동맥경화증을 유발한다는 보고가 더욱 유력하다. 이는 혈액 중의 LDL입자가 동맥벽을 통과할 때 동맥 내막에 유입되고 동맥내막층으로 들어가서 glycoaminoglycans와 LDL이 apo B-100이나 apo B-100에 부착된 알데히드 화합물에 superoxide공격이 일어나 산화가 발생하는 것으로 여겨지며, 유도된 LDL이 거품세포로 들어가 산화된 LDL을 내막으로 유입된다. 이들의 경로로 인해 지방층, 섬유상의 반점, 복잡한 손상단계를 거쳐 동맥경화로 진행된다(23).

콜레스테롤 산화물과 직접적으로 연루된 것은 세포독성인데, 이는 콜레스테롤 산화물을 섭취, 그 자체가 독성을 나타내며, 콜레스테롤이 체내에서 분해 소모되어지지 않는다는 점이 상기와 관련된 문제점이다(8). 세포독성은 효소를 포함하고 있는 hydroxymethylglutamyl coenzyme A reductase을 저해하고 cholesterol-7 α -hydroxylase 및 cholesterol-5,6-epoxide hydrolase를 저해하는 특성을 나타내며, 세포의 삼투성이 증가되어 혈관에 독소로 작용하며(4), 이차적으로 동맥경화증(5)을 일으킨다고 논리적으로 설명할 수 있다. 콜레스테롤은 암과 관상동맥경화로 인한 사망의 원인이 되며, 혈청 콜레스테롤수치와 관상동맥경화증과의 관계가 역학적 자료로 제시되고 있다. 예로서 5,6- α -epoxy-5 α -cholestan-3 β -ol의 섭취가 돌연변이성을 나타내고 있어 관심의 대상이 되고 있다(8).

식품에서 발견되고 있는 콜레스테롤 산화물중 독성이 가장 강한 것으로 25-hydroxycholesterol과 cholestanetriol을 들 수 있는데(10), 이 같은 산화물이 포함된 음식물을 섭취한 포유동물의 조직을 전자현미경으로 관찰한 결과 대동맥 표면훼손을 유발한다고 보고되어 있다. 그리고

cholestanetriol은 대동맥 세포 내에 존재하는 HMG-CoA 환원효소의 강력한 저해물로 작용하여 세포막기능의 장애로 인한 세포사멸의 원인이 된다. 그런데 사실은 세포의 사멸에 앞서 콜레스테롤 산화물이 지방침윤에 우선적으로 참여한다는 보고도 있다(8).

식품중의 COPs

식품중의 COPs에 대한 연구는 많다. 대표적인 종설논문으로는 Smith(13), Finocchiaro와 Richardson(24)의 보고를 들 수 있다. 많은 양의 콜레스테롤을 함유하고 있는 계란과 계란을 첨가한 가공품에 대한 연구가 압도적으로 많다(25-28). 그외 우유 및 우유가공품(28-33), 육 및 육가공품(34-37), 그리고 해산가공품을 포함한 여러 가지 식품중의 COPs에 관한 보고가 있다. 그러나 이들 식품 중에서 검출된 COPs는 검화 방법이나 분석기기에 따라 상당한 함량차가 있어 신뢰성이 희박한 실정이다. 더욱이 식품가공중 방사선조사나 가열처리 조건은 COPs의 함량에 중요한 요인이 되기 때문이다.

콜레스테롤의 산화물은 열검화로 분리하는 과정중 인공적으로 생길 수 있다(13). 지방의 가수분해시(스테롤 에스테르 포함) hot alkaline saponification은 비검화스테롤을 농축시키는 바, 이는 특히 epoxides와 7-ketone의 이성체를 분해하고(13,38,39), 이로 인해 cholesta-3,5-diene-7-one과 같은 디엔류를 생성하게 된다(40). 따라서 이와 같은 2차적인 산화물은 원래 식품 중에 존재하는 것처럼 동정되기 마련이다. 또한 간접적인 열을 이용하는 방법으로 검화시킬 경우 디엔류가 생성되지 않기 때문에 콜레스테롤 산화물을 포함한 식품으로부터 7-ketone을 용이하게 추출할 수 있다고 보고 되었다(41,42). 식품 중에 널리 분포하고 있는 콜레스테롤은 8종이며, 이들의 생성 경로는 Fig. 2와 같다. Smith(9,13)는 콜레스테롤의 자동산화물 이해하기 쉽게 설명하고 있다. 산화물은 7-ketocholesterol, 7-hydroxycholesterol, epoxycholesterol, 20-hydroxycholesterol, 25-hydroxycholesterol 및 cholestanetriol과 이들의 이성체가 다 포함된다.

대부분의 연구자에 의하면 choleste-3,5-diene-7-one은 7-ketocholesterol로부터 cholestanetriol은 epoxycholesterol의 이성체로부터 실험 중에 생성될 수도 있다고 보고되어 있다(13,40,43).

계란과 그 가공품 중 COPs

계란중에는 평균 213mg의 콜레스테롤이 함유되어 있다(42). 이 함량은 버터나 동결건조한 육가공품에 비하여 약 2배, 육가공품에 비하여 약 5~10배나 높은 양이다(27).

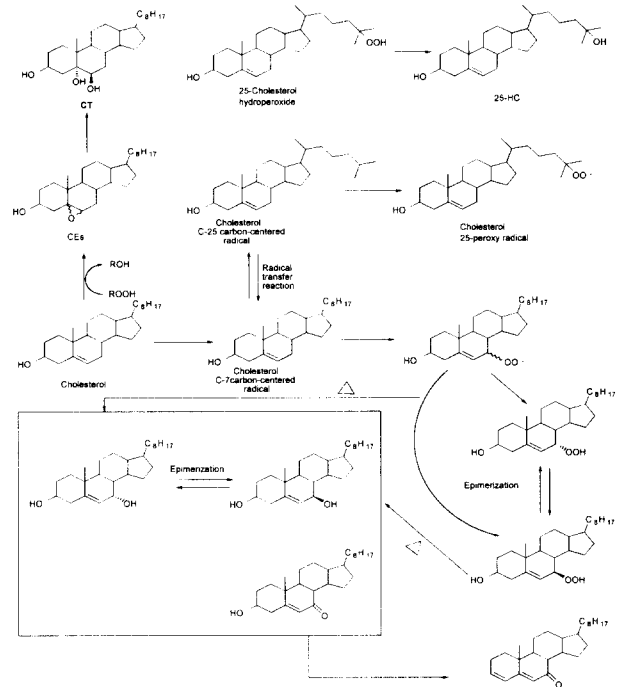


Fig. 2. Formation of oxidation derivatives on the B ring and on the side chain.

계란 및 그 가공품중 COPs의 함량은 Table 1과 같다. Fieser(44,45)는 난황의 분말제품 및 편의식품에서 최초로 cholestane-3β, 5α, 6β-triol을 발견하였다. 1968년 이후부터 건조계란 중의 COPs에 대하여 폭넓은 연구가 이루어졌다(32,38,46). 건조된 에그노그 믹스(47), 조리한 계란 및 계란 건제품(27,46,47)에 COPs가 다양하게 검출되었다. 분말화한 건조계란을 혼합하여 만든 건조다이아이트에 대하여 이용빈도를 조사한 결과 유럽에서 정상적인 다이어트로 가장 많이 애용되고 있었다(27,48). 상기제품 중 총 COPs는 흔적량에서 200ppm의 범위로 검출되었으나, 신선한 계란에서는 COPs가 검출되지 않았다.

분말 난류 중 α, β-cholesterol epoxide의 분리, 동정 및 정량에 대하여 Tsai 등(39,46,49)이 보고한 바에 의하며, chloroform-methanol 추출, silicic acid 크로마토그래피, GC 및 HPLC를 이용하며, 또 MS, NMR 및 IR을 사용하여 정량 및 동정한다는 것이다. Tsai와 Hudson(39)는 건조계란 가공품 중 COPs를 분석한 결과 어떤 시료에서는 매우 높은 함량의 epoxide를 검출하였다. 이 같은 결과는 상기 시료나 이와 유사한 시료에 대하여 현재까지 보고된 바가 없기 때문에 분말 난류의 독성에 대한 논의의 가능성을 제시하기에 이르렀다.

Sander 등(32)은 난류 중 COPs의 평균함량을 분석한 결과 α-epoxide, 7β-hydroxycholesterol, β-epoxide 및 7-ketocholesterol의 순으로 낮은 함량을 보였으며, α와 β의

Table 1. Cholesterol oxides in egg and egg products

Food	Treatment	Oxysterol found (mg/g)						
		7 α	7 β	ep	7- κ	20-OH	25-OH	triol
Dehydrated egg yolk	stored for 6~12 m	2.2-8.9	2.5-9.8	α (1.3-2.5) β (6.5-12.0)	2.4-3.5	0.7-0.9	nd	nt
Dried egg yolk powder	stored at 4°C for 1 yr or at room temp for 4 yr	nd	12.8-78	α (5.8-46) β (nt)	1.8-9.4	nd	0.3-13.9	0.0-0.5
Egg mix	commercially processed, cooked	0.3-1 1.3	0.3-1.2 1.7	α (0.1-0.8) β (0.7-2.1)	0.5-1.6 2.5	0.1-0.3 0.9	tr-0.1 0.2	tr-0.1 0.2
Egg powder	heated at 90°C for 6~24 hr	1.6-65.2	1.2-98.1	α (0.7-18.1) β (0.4-52.2)	2.2-316.5	nt	nd-5.2	nd-1.8
Egg yolk powder	commercially dried	43.2	47.4	α (32.3) β (68.5)	46.2	8.0	2.5	tr
Egg	fried or boiled for 1~10 min	4-8	34-59	22-65	nd	46	nd	1-8
Spray-dried egg powder	stored in freezer at -20°C in dark environment for 3~8 mo	1.3-3.0	1.2-1.4	α (0.8-0.9) β (2.5-2.6)	2.2-3.5	nt	nd	nd
Spray-dried egg powder	stored in dark glass bottle at room temp for 3~8 mo	3.9-9.2	4.4-9.2	α (1.2-3.6) β (2.5-2.6)	3.1-4	nt	nd	nd
Spray-dried egg yolk	low energy UV light for 280 hr or exposed to sunlight for 5 hr	1.7	1.7	α (1.7) β (1.7)	1.7			1.7
Spray-dried egg yolk (fresh)		7.8	8.98	α (5.26) β (4.93)	9.13	nd	nd	nd
Whole egg powder	commercially dried	21.6-34.4	23.0-43.3	α (16.6-47.3) β (40.3-62.7)	22.4-32.7	4.8-9.1	tr-3.0	tr

비는 2.3 : 1이라고 하였다. 반면에 25-hydroxycholesterol과 triol은 아주 낮은 함량으로 검출된다 하였다(32). β -epoxide는 α -epoxide보다 훨씬 많아 저장조건에 따라 5~10 : 1의 비로 검출된다는 다른 연구 결과도 있다(27).

Nourooz-Zadeh와 Appelqvist(27)는 7 α -hydroxycholesterol, 7-ketocholesterol 및 총 COPs의 함량은 Sander 등(32)이 보고한 결과보다 5~10배나 적은 함량이라고 하였다. Nourooz-Zadeh와 Appelqvist(27)는 8년간 저장한 후의 시료에서 25-hydroxycholesterol과 cholestanetriol을 겨우 정량할 수 있는 함량에 불과하며, Tsai와 Hudson(46)는 HPLC로 분무 건조한 계란과 난황 건제품 중 COPs를 분석한 결과 β : α 의 비가 2.7 : 1이라고 하였다.

Morgan과 Armstrong(50)은 분무 건조 중 hydrogen peroxide와 같은 prooxidant는 간접가열시스템에서도 난황의 분말 중 cholest-5,6-epoxides의 생성을 증진시킨다는 것을 밝혔다. 또 300ppm의 NOx 존재 하에 150°C에서 건조시킨 난황 중 총 epoxide 함량은 H₂O₂에 의해 발생된 값과 거의 같았다는 연구도 있다(17).

Fontana 등(51)은 ¹H-NMR을 이용하여 COPs를 분석한 결과 90°C에서 6~24시간 가열한 분말 계란으로부터

25-hydroxycholesterol과 cholestanetriol을 검출하였고, 이것을 계속해서 가열한 결과 7-ketocholesterol이 2.2ppm에서 317ppm으로 급증한다고 하였다.

유제품 중 COPs

Table 2에서 보는 것처럼 유제품 중 COPs가 함유되어 있다는 보고가 많다(28,30,32,33). Nourooz-Zadeh와 Appelqvist(30)는 분유 중에서 검출된 8종의 COPs는 건조 난황이나 그 믹스제품과 유사한 패턴으로 검출된다고 지적하였다. 그러나 7-ketocholesterol은 난황분말보다 분유에서 더 많았고, 양 제품간에 무기물조성이 상이한 것은 7-hydroxycholesterol 대 7-ketocholesterol의 비를 좌우하는 것으로 여겨진다고 고찰하였다(13). 그 결과 신선유와 유가공품 에서도 흔적량의 COPs가 검출되었다(29,30,32). Sander 등(32)이 신선한 분유를 시료로 하여 COPs를 분석한 결과 단지 7종의 바닐라아쿠르트에서 6종의 COPs가 검출되었을 뿐 다른 시료에서는 거의 검출되지 않았다. Cottage 치즈, 농축우유 및 전지분유에서는 COPs가 정량되지 않았다.

Finocchiaro 등(29)은 TLC를 이용하여 버터기름과 그레이트 치즈 중 COPs의 존재 유무를 밝힌 후 이를 HPLC

와 MS로 분석한 결과 표면이 표백된 시료에서 COPs가 흔적량으로 나타난다고 하였다(Table 2).

육 및 육가공품 중의 COPs

육 및 육가공품 중 COPs의 분포는 Table 3과 같다. 살고기 중 평균지방함량은 습부량으로 10%정도이고, 이것은 주로 triglycerides와 인지질로 구성되어 있으며 cholesterol은 50~89mg%로 아주 적은량이다(52,53). 육과 육가공품 중의 COPs를 분석한 결과 소고기의 기름살에서는 COPs가 검출되지 않았다(54). 소기름의 가열 중 콜레스테롤의 산화에 대하여 Ryan 등(54)의 보고가 있다. Park과 Addis(55,56)는 소고기와 소고기 가공품 중 7-ketocholesterol은 검출되지 않았으나, 동결 건조시킨 돼지고기, 보일드 소고기 스테이크 및 칠면조를 3년간 저장한 시료에서는 7-ketocholesterol이 생성된다고 하였다. Sander 등(32)은 건

조 계육, 쇠고기 및 칠면조고기에서 7-ketocholesterol과 2종의 epoxide가 ppm의 범위로 정량하였고, 방사선을 조사한 육으로부터 7-ketocholesterol과 epoxide를 발견하였고, 그리고 3주이상 저장한 시료에서는 3종류의 COPs가 증가한다고 보고하였다. 7-ketocholesterol과 α -epoxide의 회수율은 97%로 높았으나 β -epoxide는 62%에 불과하였다(57).

이들 연구자는 2종류의 epoxide가 가수분해되면 triol을 생성한다고 암시하였고, 산성수용액 배지에서 β -epoxide는 α -epoxide보다 더 쉽게 triol로 전환된다는 주장이다(18,58). Epoxide를 첨가하지 않은 고기에서 triol이 검출되지 않는다는 것은 명백한 사실이다. Zubillaga와 Maeker(57)는 정상적인 육에 존재하는 cholesterol epoxide는 세포막의 hydrophobic한 특성에 의해 산성 수용액과의 접촉을 방지한다고 지적하였다.

Table 2. Cholesterol oxides in dairy products

Food	Treatment	Oxysterol found (mg/g)						
		7 α	7 β	ep	7- κ	20-OH	25-OH	triol
Butter	heated at 170~180°C for 10~20 min and stored at -20°C for 3~6 mo	1.6-8.9	1.9-14.9	α (1.0-7.4) β (4.4-18.4)	5.0-14.4	tr-0.6	tr-0.6	tr-1.4
Butter oil	bleached with benzoyl peroxide stored at 15°C for 90 days and -20°C for 1 yr under air or N ₂	10-60	20-90	nd-30	nt	nt	nt	nd
Butter powder	stored at 4°C for 18 mo	nd-5	nd-8	α (nd-42) β (nd-9)	nd-6	nt	nd-7	nd-9
Cheese								
Blue	dehydrated	nd	nd	α (nd-3) β (nd)	nd-4	nt	nd	nd
Cheddar	dehydrated	nd-6	nd-9	α (nd-9) β (nd-4)	nd-14	nt	nd-3	nd-17
Parmesan	dehydrated	nd	nd-9	α (nd-5) β (nd-6)	nd-16	nt	nd-4	nd-9
Romano	dehydrated	nd	nd-2	α (nd-5) β (nd)	nd	nt	nd	nd
Cheese powder								
Cheddar, Blue,	stored at 21°C and 38°C for 6 mo	nd	nd-11	α (nd-10) β (nd-3)	nd-12	nt	nd-6	nd-3
Parmesan, Romano	stored at 4°C for 18 mo	nd-6	nd-22	α (nd-16) β (nd-13)	nd-39	nt	nd-4	nd-17
Fresh milk product		nd-2	nd-7	α (nd-12) β (nd-3)	nd-4	nt	nd	nd-1
Indian ghee	laboratory prepared	2.1-3.6	4.2-5.9	4.6-5.6	3.1-4.1	nd-2.7	nd	nd
Indian ghee	fried at 180~200°C for 1 hr repeatedly 3 times over 3-day period	7.1-33.8	22.1-86.9	23.8-95.6	14.0-84.6	tr-8.3	3.1-16.2	tr-7.3
Milk products	dehydrated food	nd-4	nd-8	α (nd-26) β (nd-3)	nd-7	nt	nd	nd-3
Skin milk powder	high heat spray-dried	0.01-0.02	0.02	α (0.008-0.03) β (0.01)	tr-0.025	nd	nd	nd

Table 3. Cholesterol oxides in meat and meat products

Food	Treatment	Oxysterol found (mg/g)						
		7 α	7 β	ep	7- κ	20-OH	25-OH	triol
Bacon, fried	fried at 170~200°C for 10 and 20 min	nd-0.3	nd-0.3	α (nd-0.2) β (nt)	nd-0.2	nd	nd-0.5	nd
Beef, pork, veal	irradiated (stored at 4°C for 0~2 wk)	nt	nt	α (0.04-0.58) β (0.09-1.66)	0.12-4.43	nt	nt	nt
Beef tallow	heated at various frying temp for up to 216 hr	nt	nt	α (10-42.8)	9.1-43.7	nt	nt	nt
Freeze-dried pork	stored for 3 yr in presence of light and air	28.98	21.05	nt	126.59	nt	nd	nt
Lard	spiked with 2 and 10 times cholesterol level, heated at 180°C for 16~25 days	0-100	0-150	α (0-65)	0-160	nt	nt	0-20
Meat products pork muscle	raw or cooked fresh	tr-1640 nd	tr-34 nd	nt nt	tr nd	tr nt	tr nd	tr-1335 nt
Pork muscle (fresh)	irradiated with UV light to 72 hr	nd-2.01	nd-2.29	nt	nd-2.26	nt	nd	nt
Raw beef	stored at 0~4°C for 7 to 21 days	nt	nt	α (0.13-0.37) β (0.44-0.76)	1.02-2.55	nt	nt	nt

Table 4. Cholesterol oxides in miscellaneous processed products

Food	Treatment	Oxysterol found (mg/g)						
		7 α	7 β	ep	7- κ	20-OH	25-OH	triol
Baby food	canned	nd	nd-11	α (2-5) β (1-3)	1-6	nt	nd-2	nd-2
Baby food containing beef, turkey, chicken	containing dehydrated meat	nd	nd-24	α (nd-4) β (nd-5)	5-7	nt	9-14	4-5
Cake mix	commercial	1-2	1-8	1-4	nd-5	2-15	nd-1	nd-2
Commercial cookies	stored for 1~12 mo	0.1-0.6	0.21-0.68	α (0.22-0.51) β (0.41-1.7)	0.64-1.29	nt	nd	nd
French fries	purchased from different restaurants	2	2-3	α (4-17) β (3-4)	3-5	nt	nd	nd
French fries	deep fat fried in animal/vegetable shortening	nd	1-3	α (nd-3) β (nd-2)	4-18	nt	2-7	3-16
Health food raw cow's brain and raw liver prep	tablet form	nd-46.1	nd-31.6	nt	13.8-70.1	nt	nt	nt
Mayonnaise		5	nd	nd	13	7	9	2
Sweet biscuit	commercial	1-8	7-23	2-5	1-13	1-46	nd-2	1-3

신선한 육 및 육 가공품과 같은 동물성 식품을 시료로 하여 COPs를 분석한 결과 불검출 내지 흔적량에 불과하다는 보고는 많다(54,59). Hwang과 Maerker(60)는 선도 좋은 소고기, 돼지고기 및 송아지고기로부터 미량의 COPs를 검출하였다. 이들 COPs 중 7-ketocholesterol과 β -ep-

oxide는 신선육에서 가장 높은 량으로 정량되었다.

육제품중 COPs는 불규칙한 함량이었다(19). 조리된 bratwurst에는 콜레스테롤분자의 B-ring의 COPs가 많은 량으로 함유되어 있었다. 즉 7 β -hydroxycholesterol(1640 ppm)과 cholestanetriol(1335 ppm), 결사슬이 산화된 화합

물인 22-ketocholesterol(1868 ppm)도 높은 양으로 검출되었다. 또 그들은 생햄버거, 조리한 베이컨 및 플랑크푸르트와 같은 육가공품 중에서 높은 함량의 COPs가 존재한다고 보고 하였다.

Higley 등(61)은 TLC 및 HPLC등을 이용하여 10종의 육시료를 분석한 결과 높은 농도의 triol과 22-ketocholesterol이 검출되는 바 이들 두 종류의 산화물은 co-elution하는 중 여러 종류의 화합물로부터 유래되어 실제보다 많은 양이 정량되었다고 평가하였다. 또 그들은 2종류의 산화물이 여러 단계의 정제과정을 행하였음에도 불구하고 미 동정된 비극성 화합물이 용출되는 용매 앞의 가까운 위치에서 2종류의 산화물이 검출된다고 보고하였다. 즉 크로마토그램상에서 triol처럼 몇몇 화합물이 용매 앞쪽에서 나타난 것이다. 이와 같은 결과는 240nm에서 극대치를 갖는 비콜레스테롤 화합물에 기인한 것이라 추정된다. 따라서 HPLC로 측정된 데이터 중에는 신뢰하기 곤란한 점이 다소 있다. 예로서 2종류의 bratwurst와 햄버거의 시료를 분석하였으나 일치하지 않았으며, 한 시료는 1200ppm으로 높은 함량이었으나 다른 시료에서는 triol이 검출되지 않았다. COPs를 분석한 여러 종류의 시료 중에서 단 한 종에서 COPs가 흔적량으로 검출되었다. HPLC로 분석한계를 실험한 결과 육제품 중의 COPs는 분석 최저값에 불과하였다. Chicken roll, 햄버거 및 조리한 햄버거와 bratwurst 시료에 몇 종의 COPs가 존재한다는 것은 확인할 수 있으나 HPLC로 정량하기에는 너무 낮은 함량이었다.

해산가공품중의 COPs

해산가공품 중 COPs에 대한 연구로는 Oshima 등(48) Osada 등(62)의 보고를 들 수 있는데, 그들은 일본사람들이 즐겨 먹는 해산가공품에 대하여 집중적으로 연구하였다. Oshima 등(48)은 건제품 중의 COPs를 분석한 결과 수분의 함량은 10.1~28.9%의 범위였으며, COPs의 함량은 자건 새우에서 8.3ppm에서 자건 멸치 188ppm으로 그 범위가 매우 넓다고 지적하였다. 실험된 해산가공품 중 자건 멸치에서 COPs가 가장 높았다.

해산가공품 중 결사슬의 산화로 인해 20-, 24-, 25- 및 26-hydroxycholesterol이 생성되긴 하였으나, B-ring의 COPs가 특히 높았다(63,64). Oshima 등(48)에 의하면 수집된 수산가공품 중 결사슬 산화물은 25-hydroxycholesterol 만이 발견된다고 하였다. 그러나 염건 멸치 중에는 GC에 의해 미동정된 peak가 존재하는바, 25-hydroxycholesterol 외에 다른 결사슬 산화물이 존재하리라고 고찰하였다.

Osada 등(62)은 해산가공품 중 7 α , 7 β -hydroxycho-

lesterol, β -epoxide, α -epoxide, cholestanetriol 및 7-ketocholesterol의 COPs를 동정하였다. 이 중 7 β -hydroxycholesterol이 가장 높은양이었다. Osada 등(62)은 불포화 정도와 콜레스테롤 산화와의 상관관계를 밝히고져 지방산 조성을 분석한 결과, 모든 시료에서 20:5n-3(eicosapentaenoic acid)와 22:6n-6(docosahexaenoic acid)가 풍부하였으며, 오징어와 대구알에는 22:6n-6가 상대적으로 높은 함량이었다.

이 등(65)은 명태 건조 중 건조방법에 관계없이 건조 중 콜레스테롤 산화물은 증가하는데 비교적 동결건조법이 천일 건조법과 열풍건조법보다 콜레스테롤 산화를 최소화 하는데 효과적이라고 보고하였고, 건제품 중 콜레스테롤은 건물량 기준으로 134.0~191.3mg/100g으로서 생시료 307.1mg/100g에 비하여 약 43.6~62.3%의 감소를 보였으며, 김 등(66)에 의하면 다불포화지방산을 다량 함유하고 있는 고등어를 50일간 염장하면서 콜레스테롤 및 지질의 산화에 미치는 아스코르브산 및 BHA의 영향에 관한 연구에서 고등어의 염장 중 콜레스테롤은 계속 산화 분해되어 대조군의 경우 50일간 염장한 후에는 23.3mg/kg으로 생시료의 33%에 불과 하였으나 아스코르브산 첨가군은 염장 10~30일 사이에 콜레스테롤의 감소가 억제되었으며, BHA 첨가군은 특히 100, 200mg/kg을 첨가한 실험군은 염장 50일 까지도 생시료에 비해 80%~85%를 보유함으로써 항산화 효력을 크게 발휘한 것으로 보고하고 있다.

Osada 등(62)은 콜레스테롤을 여러 가지 지방(tristearin, 소기름, triolein, 콩기름, 해마리기름, linseed oil 및 정어리유)을 혼합하거나 혹은 지방과 콜레스테롤을 단독으로 100°C에서 24시간까지 가열한 결과 상기 모델계에서 콜레스테롤은 안정하여 가열시 산화물이 생성되지 않았다. 그러나 지방이 존재할 때 특히 불포화지방산과 함께 가열할 때 콜레스테롤은 불안정하였다. 그 이유는 불포화지방산의 peroxidation으로 콜레스테롤의 산화를 유발하기 때문이라고 고찰하였다. PUFA로부터 생성된 라디칼은 콜레스테롤의 산화를 가속화시킨다. 왜냐하면 콜레스테롤 그 자체가 라디칼 연쇄산화시스템에서 산화되기 때문이다(33).

이 같은 결과는 어유 중에 콜레스테롤과 다불포화지방산이 공존할 경우 어패류 건제품의 콜레스테롤 산화는 산화적 분해와 함께 연쇄적으로 일어난다는 것을 강하게 암시하고 있다는 결과이다(48,62).

기타 가공식품 중 COPs

언급한 식품의 여러 가지 식품중 COPs는 Table 4와 같다. Zhang 등(22)은 9 \pm 3ppm의 triol과 20~24 \pm 6~9ppm의 총 COPs를 후렌치 프라이드 감자에서 발견하였다. 그

들은 후렌치 프라이드 감자와 다른 종류의 튀김 식품을 미국식이 중 COPs의 주 루터인 동물이나 채소유로 조리할 경우 이들 지방이 원인이 된다고 하였다. 결론은 의문투성이다. 만약 이것이 사실이라면 소기름은 더 이상 상용될 수 없다. 튀김식품을 포함하여 다이어트로부터 COPs 섭취량은 각개의 식습관, 튀김기름의 종류, 서빙사이즈 및 자주 소비되는 식품의 종류와 같은 것에 의해 좌우될 것이다.

Van de Bovenkamp 등(67)에 의하면 네델란드 사람들이 먹는 식사중 oxysterol은 25-hydroxycholesterol 0.0~0.2 μ g/g, 7 β -hydroxycholesterol 2 μ g/g 범위로 평가하고 있다. 네델란드 사람들의 경우 유가공품의 1일 섭취량은 500g이다. 따라서 7 β -hydroxycholesterol 1mg과 cholesterol α -epoxide 0.5mg을 하루에 섭취하는 셈이다. 항암작용이 있는 것으로 추정되는 과채유를 식이에 첨가한 결과 높은 량의 7-ketocholesterol이 검출되었다.

정상적인 독일식품은 상당량의 oxysterol이 검출되었다. oxysterol은 일반적으로 조리용 렌지의 조건하에서 콜레스테롤로부터 형성된다. 그러나 이 함량은 극히 낮은 농도이므로 1일 독일 사람들이 섭취하는 oxysterol의 함량은 수 mg에 불과하다. 이 정도의 함량이 만성질병에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 연구는 없다. 한가지 재미있는 결과는 여러 가지 식품은 혼합한 제품, 예를 들면 2개의 과자믹스와 하나의 비스킷 믹스에서 COPs가 검출되었는데, 이는 모두 유제품을 혼합하는 과정에서 생성된 것이었다.

결론

식품중에는 어느 정도의 항산화물이 존재 하지만 콜레스테롤 산화의 잠재능력으로 인해 식품에 존재하는 콜레스테롤은 산화될 수 있으며, 그 산화물이 인체에 유해하다는 것은 이미 20년 이상의 활발한 연구를 통해 잘 밝혀져 있다. 콜레스테롤이 산화되지 않고 그대로 존재한다면 관상동맥질환에서 콜레스테롤이 크게 문제되지 않겠지만, 상기에서 설명한 바와 같이 여러 가지 요인에 의해 콜레스테롤이 산화되어 진다. 식품중에 함유되어 있는 콜레스테롤이 불행히도 다른 지방과 더불어 단독으로 산화되지 않으며, 특히 식품 중에 존재하는 불포화 지방으로 인해 가공 및 저장시 콜레스테롤 산화물 생성이 우려되고 있어, 콜레스테롤의 산화에 미치는 열, 빛, 방사선, 자유라디칼 및 산소등의 인자에 대하여 고려하여야 할 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. 김동훈 : 식품화학. 탐구당, p.485-489(1994)
2. 김수일 : 생화학. 문운당, p.439-440(1994)
3. Richard, E., MacDonald, R.E. and Min, D.B. : *Food Lipids*

- & Health. Marcel Dekker, Inc., New York, p.199(1996)
4. Kondutsch, A.A. and Chen, H.W. : Focal toxicity of oxysterols in vascular smooth muscle cell culture. *Am. J. Pathol.*, **137**, 425-434(1990)
5. Guyton, J.R., Black, B.L. and Seidel, C.L. : Focal toxicity of oxysterols in vascular smooth muscle cell culture. *Am. J. Pathol.*, **137**, 425-434(1990)
6. Baranowski, A., Adams, C.W., Bayliss High, O.B. and Bowyer, D.B. : Connective tissue responses ton oxysterols. *Atherosclerosis*, **41**, 255-266(1982)
7. Petersion, A.R., Potersion, H., Spears, C.P., Trosoko, J.E. and Sevanian, A. : Mutagenic characterization of cholesterol epoxides in chinese hamster V79 cells. *Mutat. Res.*, **203**, 355-366(1988)
8. Wrensch, M.R., Petrakis, N.L., Gruenke, L.D., Miike, R., Ernster, V.L., King, E.B., Hauck, W.W., Craig, J.C. and Goodson, W.H., III. : Breast fluid cholesterol on cholesterol β -epoxide concentrations in women with begin breast disease. *Cancer Res.*, **49**, 2168-2174(1989)
9. Smith, L.L. : Cholesterol autoxidation. *Chem. Phys. Lipid*, **44**, 87-125(1987)
10. Panianguait, P., King, A.J., Jones, A.D. and German, B.G. : Cholesterol oxides in food of animal organ. *J. Food Sci.*, **60**, 1159(1995)
11. Bhagarvan, H.N. and Nair, P.P. : Antioxidants in dietary fats. In *Fatty Acid in Foods and Their Health Impliations*. Chow, C.K. (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, p.329-336(1992)
12. 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)
13. Smith, L.L. : *Cholesterol autoxidation*. Plenum Press, New York, Vol. 44, p.87-125(1981)
14. Crastes de Paulet, A., Astruc, M.E. and Bascoul, J. : Les oxysterols : propoietes biologiques et problemes nutritionnels. In *Biologie des lipides chez l'homme*. Doustyblazy, L. and Mendy, F. (eds.), Editions Medicales Internationasry, Paris, p.154-174(1988)
15. Smith, L.L. and Jaworski, K. : Cholesterol epoxidations by defined oxygen species. *Basic Life Sci.*, **49**, 313-317(1988)
16. Przybylski, R., Eskin, N.A.M. and Cullimorre, D.R. : Transformation of egg cholesterol during bacterial transformation. *Food Chem.*, **48**, 195-199(1993)
17. Addis, P.B., Emanuel, H.A., Bergmann, S.D. and Zavoral, J.H. : Capillary GC quantification of cholesterol oxidation products in plasma lipoproteins of fastes humans. *Free Radical Biol. Med.*, **7**, 179-182(1989)
18. Morgen, J.N. and Armstrong, D.J. : Quantification of cholesterol oxidation products in egg yolk powder spray-dried with direct heating. *J. Food Sci.*, **57**, 43-45(1992)
19. Maerker, G. : Cholesterol autoxidation-current status. *JAOCS*, **64**, 388-392(1987)
20. Luby, J.M., Gray, J.I., Harte, B.R. and Ryan, T.C. : Photo-oxidation of cholesterol in butter. *J. Food Sci.*, **51**, 904-

- 928(1986)
21. Rayn, T.C. : Oxidation of cholesterol in heated tallow. *Food Technol.*, **37**, 121-129(1983)
 22. 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**, 716-718(1991)
 23. Chang, Y.S. and Yang, J.H. : Identification of cholesterol oxides formed in butter under varied storage conditions. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **22**, 762(1990)
 24. Finocchiaro, E.T. and Richardson, T. : Sterol oxide in foodstuffs : A review. *J. Food Protect.*, **46**, 917-925(1983)
 25. Tsai, L.S., Hudson, C.A., Ijichi, K. and Meehan, J.J. : Quantification of cholesterol α -oxide in eggs by gas chromatography and high-performance liquid chromatography. *JAOCs*, **56**, 185A(1979)
 26. Addis, P.B. : Occurrence of lipid oxidation products in foods. *Food Chem. Toxic.*, **24**, 1021-1030(1986)
 27. Nourooz-Zadeh, J. and Appelqvist, L. : Cholesterol oxides in Swedish foods and food ingredients : Fresh eggs and dehydrated egg products. *J. Food Sci.*, **52**, 57-62,67(1987)
 28. Pie, J.E., Spahis, K. and Seillan, C. : Evaluation of oxidative degradation of cholesterol in food and food ingredient : Identification and quantification of cholesterol oxides. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 973-979(1990)
 29. Finocchiaro, E.T., Lee, K. and Richardson, T. : Identification and quantification of cholesterol oxides in grated cheese and bleached butter oil. *JAOCs*, **61**, 877-883(1984)
 30. Nourooz-Zadeh, J. and Appelqvist, L. : Cholesterol oxides in Swedish foods and food ingredients : Milk powder products. *J. Food Sci.*, **53**, 74-79(1988)
 31. Chan, S.H., Gray, J.I. and Gomaa, E.A. : Cholesterol oxidation in whole milk powders as influenced by processing and packaging. *Food Chem.*, **47**, 321-328(1993)
 32. 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 Protect.*, **52**, 109-114(1989)
 33. Sander, B.D., Addis, P.B., Park, S.W. and Smith, D.E. : Effects of prolonged and adverse storage conditions on levels of cholesterol oxidation products in dairy products. *J. Food Sci.*, **54**, 874-879(1989)
 34. Csallany, A., Saari, 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**, 645-651(1989)
 35. DeVore, V.R. : TBA values and 7-ketocholesterol in refrigerated raw and cooked ground beef. *J. Food Sci.*, **53**, 1058-1061(1988)
 36. Nourooz-Zadeh, J. and Appelqvist, L. : Cholesterol oxides in Swedish foods and food ingredients : Lard and bacon. *JAOCs*, **66**, 586-592(1989)
 37. Monahan, F.J., Gray, J.I., Booren, A.M., Miller, E.R., Buckley, D.J., Morrissey, P.A. and Gomaa, E.A. : Influence of dietary treatment on lipid and cholesterol oxidation in pork. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 1310-1315(1992)
 38. Chicoye, E., Powrie, W.D. and Fennema, O. : Photooxidation of cholesterol in spray-dried egg yolk upon irradiation. *J. Food Sci.*, **33**, 581-587(1968)
 39. Tsai, L.S. and Hudson, C.A. : Cholesterol oxides in commercial dry egg products : Isolation and identification. *J. Food Sci.*, **49**, 1245-1248(1984)
 40. Park, S.W. and Addis, P.B. : Identification and quantitative estimation of oxidized cholesterol derivatives in heated tallow. *J. Food Sci.*, **34**, 653-659(1986)
 41. Chicoye, E., Powrie, W.D. and Fennema, O. : Isolation and characterization of cholesterol-5 β ,6 α -oxide from an aerated aqueous dispersion of cholesterol. *Lipids*, **3**, 335-339(1968)
 42. Anon : Today's egg contain 25% less cholesterol. *Nutrition Close-up*, **6**, 1(1990)
 43. Park, S.W. and Addis, P.B. : Further investigation of oxidized cholesterol derivatives in heated fats. *J. Food Sci.*, **51**, 1380-1381(1986)
 44. Fieser, L.F. : Cholesterol and companions. III. Cholesterol, lathosterol and ketone104. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4395-4403(1953)
 45. Fieser, L.F. : Cholesterol and companions. IV. Steroid dibromides. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5421-5422(1953)
 46. Tsai, L.S. and Hudson, C.A. : Cholesterol oxides in commercial dry egg products : Quantification. *J. Food Sci.*, **50**, 229-231(1985)
 47. Herian, A.M. and Lee, K. : 7 α - and 7 β -hydroxycholesterol in a dry eggnog mix exposed to fluorescent light. *J. Food Sci.*, **50**, 276-277(1985)
 48. Oshima, T., Li, N. and Koizumi, C. : Oxidative decomposition of cholesterol in fish products. *JAOCs*, **70**, 595-600(1993)
 49. Tsai, L.S., Ijichi, K., Hudson, C.A. and Meehan, J.J. : A method for the quantitative estimation of cholesterol α -oxide in eggs. *Lipids*, **15**, 124-128(1980)
 50. Morgan, J.N. and Armstrong, D.J. : Formation of cholesterol-5,6-epoxides during spraydrying of egg yolk. *J. Food Sci.*, **52**, 1224-1227(1987)
 51. Fontana, A., Antoniazzi, F., Ciavattaa, M.L., Tri-vellone, E. and Cimino, G. : ¹H-NMR study of cholesterol auto-oxidation in egg powder and cookies exposed to adverse storage. *J. Food Sci.*, **58**, 1286-1290(1993)
 52. Rhee, K.A., Suraon, T.E., Smith, G.C., Hostetler, R.L. and Reiser, R. : Cholesterol content of raw and cooked beef longissimus muscles with different degrees of marbling. *J. Food Sci.*, **47**, 716-719(1982)
 53. Pikul, J., Leszczynski, D.E., Bechtel, P.J. and Kummerow, F.A. : Effects of frozen storage and cooking on lipid oxidation on chicken meat. *J. Food Sci.*, **49**, 838-843(1984)
 54. Ryan, T.C., Gray, J.I. and Morton, I.D. : Oxidation of cholesterol in heated tallow. *J. Sci. Food Agric.*, **32**, 305-308(1981)
 55. Park, S.W. and Addis, P.B. : HPLC determination of C-7 oxidized cholesterol derivatives in food. *J. Food Sci.*, **50**,

- 1437-1441(1985)
56. Park, S.W. and Addis, P.B. : Cholesterol oxidation products in some muscle foods. *J. Food Sci.*, **52**, 1500-1503(1987)
57. Zubillaga, M.P. and Maerker, G. : Quantification of three cholesterol oxidation products in raw meat and chicken. *J. Food Sci.*, **56**, 1194-1196(1991)
58. Lakritz, L. and Maerker, G. : Effect of ionizing radiation on cholesterol in aqueous dispersion. *J. Food Sci.*, **54**, 1569-1572(1989)
59. Pie, J.E., Spahis, K. and Seillan, C. : Cholesterol oxidation in meat products during cooking and frozen storage. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 250-254(1991)
60. Hwang, K.T. and Maerker, G. : Quantification of cholesterol oxidation products in unirradiated and irradiated meats. *JAOCS*, **70**, 371-375(1993)
61. Higley, N.A., Taylor, S.L., Herian, A.M. and Lee, K. : Cholesterol oxides in processed meats. *Meat Sci.*, **16**, 175-188(1986)
62. Osada, K., Kodama, T., Cui, L., Yamada, K. and Sugano, M. : Oxidation of levels and formation of oxidized cholesterol in processed marine foods. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1893-1898(1993)
63. Korahani, V., Bascoul, J. and Crastes de paulet, A. : Autoxidation of cholesterol fatty acid esters in solid state and aqueous dispersion. *Lipids*, **17**, 703-708(1982)
64. Maerker, G. and Unruh, J.J. : Cholesterol oxides I. Isolation and determination of some cholesterol oxidation products. *JAOCS*, **63**, 767-771(1986)
65. 이일숙, 박선영, 이주희, 성낙주 : 건조명태중 콜레스테롤 산화물의 생성. *한국식품영양학회지*, **26**, 822-826(1997)
66. 김윤숙, 이일숙, 이주희, 성낙주 : 고등어 염장중 콜레스테롤 산화물의 생성에 대한 아스코르브산 및 BHA의 영향. *한국식품영양학회지*, **26**, 261-269(1997)
67. Van de Bovenkamp, P., Kosmeijer-Schuil, T.G. and Katan, M.B. : Quantification of oxysterols in Dutch goods : Egg products and mixed diets. *Lipids*, **23**, 1079-1085(1988)