KOREAN J. DIETARY CULTURE
Vol. 17, No. 4(2002) pp. 465~472

가열조건에 따른 오징어 Cholesterol과 Cholesterol oxidative products(COPs)의 함량변화에 관한 연구

홍정훈 · 안덕준*
동아대학교 식품영양학과, 선문대학교 식품과학과*
(2002년 7월 29일 접수)

Cholesterol Content and Formation of Cholesterol oxidative products(COPs) in Processed Squids

Jeong-Hoon Hong and Duek-Jun An*
*Dept. of Food and Nutrition, Dong A University, Dept. of Food and Life Science, Sun-Moon University**
(Received July 29, 2002)

Abstract

The effect of cooking(boiling, steaming and baking) and drying on the cholesterol content and formation of oxidized cholesterols and acid value in squid(Japanese flying squid, *Todarodes pacificus*) was studied. Cholesterol content of live squid meat varied with the portion sampled. The data from spectophotometric assay ranged from 263.2 mg/100g(mantle) to 315.8 mg/100g(tentacle). The cholesterol levels found for squid samples analyzed by gas chromatography(GC) were lower by 7% of total cholesterol for live squid meat and 24% for processed meat than those results by spectrophotometric assay. Cooking resulted some decrease in the initial total cholesterol content of raw meat from 10%(boiling for 5 min.) to 25%(steaming for 5 min.). The amounts of cholesterol remaining after baking were 68% for microwave oven samples and 64% for convection oven samples. Drying of raw tissue caused the greater reduction in cholesterol content than cooking but brought about no significant difference in samples stored for 6 weeks at 4°C and 20°C.

Raw squid meats contained essentially no oxidized cholesterols, while the 22-hydroxychoesterol was detected in frozen meats. The additional oxidized cholesterols as cholestane-triol was indentified with 22-hydroxycholesterol in cooked samples. Sun dried meat stored at 4°C and 20°C for 6 weeks had the three kinds of oxidized cholesterols such as 22-hydroxycholesterol, cholesta-3,5-dien-7-one and cholestane-triol.

For the boiled and steamed squids, 10% higher acid value and 5% higher acid value respectively were observed but oven cooked samples resulted in a 50% higher acid value than raw samples. Squids had a 45% higher acid value than raw one during sundrying and presrevation at 20°C but there was not a severe difference of acid value between 4°C and 20°C stored samples.

Key Words : squid, cholesterol, oxidized cholesterol, acid value

교신저자: Jeoung-Hoon Hong, Dept. of Food Nyurition, Doung-A University, Saha-gu, Pusan 604-714, Korea
Tel : 82-41-568-1135 Fax : 82-41-530-3370 E-mail:hjh1135@hanmail.net

I. 서 론

살오징어(*Todardes pacificus*)는 한국과 일본 등에서 많이 어획되어 소비되고 있는 두족류중에서 가장 대표적인 종으로 알려져 있으며 주로 소건품, 조미반제품, 훈연품, 전기구이, 통조림 및 젓갈 등으로 이용되고 있다.

전통적으로 다양한 형태로 가공되어 대량 이용되어 왔으나 근래에는 cholesterol 함량이 많은 대표적인 수산물로 인식되어 성인병에 관한 관심이 높은 현대인에게 기피되어 가고 있는 실정이다[1]. 그러므로 보다 정밀한 분석방법을 이용하여 cholesterol함량을 정확히 알아야 할 필요가 있으며 인체내에 있는 cholesterol의 피해를 줄일 수 있는 가공방법이 개선되어야 오징어류의 cholesterol의 오해를 줄일 수 있는 것이다. 또한 오징어 내에는 cholesterol을 분해하는 비단백성 유리 아미노산인 taurine(733mg%)과 taurine의 활동을 보조하는 betaine(100mg%)이 함유되어 있는 것으로 알려져 있는데 taurine은 cholesterol을 bile acid와 결합시켜 bile juice를 생성함으로 체내의 cholesterol 측정량을 줄일 수 있는 가능성이 높다[2].

Cholesterol은 인체의 담즙산 및 성호른몬의 원료와 vitamin D의 전구물질로 작용하며 lipoprotein의 형태로 막구성성분으로 존재하며 동물조직의 세포, 특히 근육, 뇌 및 신경조직, 담즙, 혈액 등에 많이 분포되어 있는 sterol로 인식되고 있다. 화학적으로는 cyclopentaperhydro phenanthrene의 골격구조에 하나의 이중결합을 갖고 있어서 불포화 지방산을 함유하는 지방질의 경우와 같이 공기 중에 노출되거나 높은 온도, 광선 및 금속 등의 복합적인 요인에 의해 쉽게 산화될 수 있는 가능성이 있다[3].

Smith 등[4]은 cholesterol의 산화과정의 mechanism은 불포화지방산의 경우와 같이 free radical에 의한 연쇄반응에 의하여 진행되며 cholesterol산화생성물(Cholesterol dxidation products; COPs)은 cholesterol의 hydroxy, carbonyl 및 epoxy 유도체로 알려져 있는데 이들 COPs중 어떤 것은 실험동물에 대하여 세포독성, 혈관독성, 돌연변이 유발성, sterol 합성저해 및 발암성 등 생물학적으로 바람직하지 못한 작용을 나타내는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 고cholesterol함유 식품으로 인식되어 소비량이 줄어들고 있는 오징어cholesterol에 대한 정확한 정보를 얻기 위해 가정과 산업 현장에서 시행되고 있는 조리, 가공조건에 따른 오징어의 cholesterol 함량 변화와 cholesterol 산화물 형성상태와 품질의 커다란 지표가 되는 살오징어육중의 지방산 조성 변화도 아울러 실험하였다. 또한 일광건조 오징어의 저장온도와 저장기간에 따른 cholesterol산화물 생성상태도 실험하여 오징어 건제품제조 및 저장에 따른 품질변화의 실상을 알아보고자 한다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

실험에 사용된 살오징어(*Todarodes pacificus*)는 2001년 1월 포항근해상에서 어획하여 -20℃에서 선상동결하여 2개월간 저장한 선상동결품(평균몸통중량 145g, 평균 몸통길이 30cm)을 구입하여 -10℃동결고(GC-114EDM)에 저장하면서 실험에 사용하였다.

1) 가열처리시료

동결살오징어 block(30~33마리)를 4℃저온실에서 19시간 동안 서서히 해동시켜 내장, 눈, 촉수, 연골을 제거하여 전처리 시료를 만들었다.

전처리된 시료는 삶기(boiling), 찌기(steaming)의 조리법을 사용하였다. 삶기는 전 처리한 살오징어(몸통부분 90~100g 및 다리부분 30~40g) 두마리를 1*l*의 끓는 물에 1분, 2분 30초, 5분간 가열한 후 냉수에서 잡물을 제거하고 표면 수분을 닦아내고 Food Mixer(FIC-100A, BRAUN, Spain)에서 고기갈이 하여 제조하였으며 찌기는 시료를 해동, 전 처리한 후 조리용 찜통에서 1분, 2분 30초, 5분간 조리하였다.

2) Oven cooking 시료

Microwave oven(MH-713 SF. 주파수 2450MHz, SAMSUNG, Korea)처리시료는 가열처리와 같은 해동과 전 처리를 한후 몸통부분은 가로, 세로 각각 1cm로 일정하게 자르고 다리부분은 길이가 1cm가 되도록 잘랐다. 자른 오징어 100g을 유리접시에 펴서 담은 후 wrap을 씌워 10개의 구멍을 뚫은 후 1분, 2분 30초, 5분간 가열한 후 표면의 수분을 닦아낸후 Food Mixer에서 고기갈이하여 실험에 사용하였다.

Convection oven(24-5TKX(V)W, Magic, Korea)처리시료는 microwave oven과 같은 해동, 전 처리를 하고 microwave oven과 같은 크기로 잘라 100g씩 호일에 골고루 펴서 담은 후 160℃(320℉)에서 5분, 15분, 25분간 가열하였다.

3) 건조처리시료

(1) 그늘에서 건조

가열처리와 같은 방법으로 해동, 전 처리한 후 33마

리(1 block)를 철사에 꾀어 햇볕이 들지 않고 통풍이 잘되는 실험실에서 4일간 건조하였다. 건조 후 가위로 잘게 자른 후 Food mixer(MEF-501A, Philipse, USA)에 갈아서 20℃로 조절된 항온실과 4℃로 조절된 incubator (MIR 152)에서 2주, 4주, 6주간 저장하였다.

(2) 일광건조

가열처리와 같은 방법으로 해동, 전 처리한 후 33마리를 철사에 꾀어 햇볕이 잘 들고 통풍이 잘되는 곳에서(평균온도 19.2℃)오전 9시부터 오후 6시까지 3일간 건조하여 음건과 같은 조건에서 저장하였다.

2. 실험방법

1) 지질의 산패도

(1) 총지질 추출

각 시료의 지질은 Bligh and Dyer법[6]으로 추출, 정량하였다. 마쇄한 생오징어육(몸통 400g, 다리 200g)과 건조오징어육(몸통 100g, 다리 50g)에 chloroform 600*ml*와 methanal 300*ml*를 넣어 하룻밤 빛이 없는 곳에서 방치한 후 여과한 뒤 분액여두에서 1시간 방치하여 methanal층을 제거하였다. 분리된 하층에 0.88% potassium chloride 150*ml*를 넣고 1분간 교반후 하층을 취한 후 sodium sulfate를 넣고 세게 흔든 후 하룻밤 방치한 것을 sodium sulfate로 2번 탈수시킨 다음 진공농축(35~40℃)하여 chloroform 10*ml*에 녹여 이를 지질분석시료로 사용하였다.

(2) 산가

생시료 10g, 건조시료 1g을 용매(ether : ethanol = 1:1)100*ml*를 가하여 잘 섞은 뒤 1% phenolphtalein용액을 1*ml*정확히 넣어 0.1N KOH-EOH용액으로 적정하여 산가를 측정하였다.

$$AV = \frac{5.611 \times KOH\text{-}EOH(ml) \times f}{S(g)}$$

5.611 : 0.1N KOH 1*ml*중의 KOH mg수
f : 0.1N KOH의 역가
S : 시료 채취량(g)

2) Cholesterol의 측정

Cholesterol함량은 Story 등[7]에 의한 방법에 따라 마쇄 생시료, 가열시료 50g과 건조시료 12g에 ethanol 75*ml*를 넣고 35~50℃ water bath에서 30분간 가온추출한 후 여과하고 남은 시료에 다시 용매(ethanol : ether = 3:1) 50*ml*놓고 다시 30분간 가온추출하고 여과하여 얻은 여과액을 앞서 여과한 것에 합하여 ethanol로 100*ml*가 되도록 정용 하였다. 여기에 발색시약(Sulfosalicylic acid 50g을 acetic acid에 용해시킨것:무수초산:황산=35:65:10 ,v/v/v) 5*ml*를 넣고 vortex로 즉시 혼합한 후 625nm에서 흡광도를 측정하여 total cholesterol로 계산하였다.

<Table 1> Operation condition of Gas Chromatography for analysing the cholesterol oxidation products in squid

Item	Operation condition
Instrument	Shimadzu GC-14B
Column	Capillary column(SE-30 fused silicacapillary column, 30m×2.5μm, Supelco)
Carrier Gas	Gas of Nitrogen 2.5*ml*/min (15psig = 100KPa)
Oven temperation profile	
Initial temperature	190℃
Initial hold time	2 min
Final temperature	280℃
Final hold time	21 min
Program rate	10℃/*min*

또한 cholesterol산화물 측정에 동원된 전 처리 방법으로 추출된 액을 Gas-chromatography(Shimadze GC-14B, Japan)를 〈Table 1〉과 같은 조건으로 cholesterol를 분석, 정량 하였다.

3) Cholesterol 산화물의 측정

(1) 非비누화물의 분리

Cholesterol과 그 산화물의 추출은 Itho등의 방법[8]에 따라 시료유지를 비누화한 후 추출하여 불검화물(nonsaponifiable matter)을 분리하였다. 즉, 각 시료에서 추출된 지질 1g에 1N-methanolic KOH 25*ml*를 가하여 환류냉각관을 연결하여 85℃ water bath에서 1시간 동안 검화하였다. 이것을 100ml분액여두에 옮겨 isopropyl ether 20*ml*를 넣고 세게 흔든 후 상층은 다른 곳에 옮기고 하층은 받아 여기에 다시 isopropyl ether 20*ml*를 넣고 세게 흔든 후 다시 한번 하층을 받아 isopropyl ether 20*ml*를 넣어 흔든다. 이렇게 얻어진 상층액을 모아 뜨거운 증류수를 적당량 넣어 흔든 후 하층을 제거하고 남아 있는 수분을 sodium sulfate로 제거한 후 회전진공증발기(rotary vacuum evaporator)로 용매를 제거하여 불검화물을 얻었다. 이 불검화물은 4*ml*의 ethylacetate에 녹여 -10℃에서 보관하였다. 위에서 얻은 非비누화물질중 230*μl*를 질소로 용매를 제거한 뒤 Sylon BTZ(BSA 3*ml*, TMCS 2*ml*, TSIM 3*ml*의 혼합물)

<Table 2> Operation condition of Gas-Chromatography Mass-Spectrum for analysing the cholesterol oxidation products in squid

Item	Operation condition
Instrument	Hewlettpackard GC-MS (GC : 5890 series-2, MS : 59827A)
Column	Capillary column (HP-5 fused silica capillary column. 50m × 0.2mm. 0.2μm film thickness, Hewlettpackard)
Oven temperature profile	
Initial temperature	280°C
Final temperature	280°C
Final hold time	15 min
Total run time	70 min
Injector temperature	270°C
Detector temperature	280°C
Split ratio	15:1
Mass range	29-500m/e

2*ml*에 pyridine 10*ml*를 혼합하여 이중 250*μl*를 가한 뒤 여기에 pyridine에 녹인 4% 5 -cholestane(Internal standard) 10*μl*를 가하여 5~10분 경과후 이중 1*μl*를 〈Table 1〉과 같은 조건에서 Gas-Chromatography (Shimadzu GC-14B, Japan)에 주입하여 분석하였다.

(2) GC용 표준용액

아래와 같은 표준물질(cholesterol : Sigma, 7α-hydroxycholesterol : Steraloids, 7β-hydroxycholesterol : Sigma, 5α-epoxycholesterol : Sigma, 5β-epoxycholesterol : Steraloids, 7-ketocholesterol : Sigma)은 200-400ppm 정도가 되도록 0.001g에 Sylon BTZ용액:pyridine = 1:5(v/v)로 혼합하여 이중 250*μl*를 취해 표준용액을 용해시켜 GC용 표준용액으로 사용하였다.

(3) Gas-chromatography Mass-spectrum을 이용한 cholesterol산화물의 확인

Gas-chromatography(Shimadzu GC-14B, Japan)에서 나타난 산화물 peak들을 〈Table 2〉와 같은 조건으로 mass-spectrum(Hewlettpackard MS-59827A, USA)을 이용하여 각 산화물을 확인하였다.

<Table 3> Total cholesterol contents in the various squid products (mg/100g, solid)

	Mantle		Arms	
	Coloricmetric[a] method	GC[b]	Coloricmetric method	GC
Raw	1244.40 (263.20)	1150.45 (243.32)	1619.40 (315.8)	1499.69 (292.44)
Boiled (100°C, 1min)	1255.76 (294.10)	968.28 (226.77)	1471.37 (355.82)	1118.73 (270.51)
Steamed (100°C, 1min)	734.23 (235.50)	965.64 (234.07)	1321.10 (312.44)	1156.15 (273.43)
Microwave oven(1min)	895.38 (275.33)	739.06 (227.26)	1316.03 (384.07)	1026.23 (269.23)
Convection oven (160°C, 5min)	1048.07 (315.47)	777.58 (234.07)	1487.64 (409.10)	1002.09 (275.30)
Sun dried (4°C, 2weeks)	874.45 (324.53)	834.21 (295.90)	1347.12 (543.28)	1012.17 (510.94)
Sun dried (20°C, 2weeks)	895.41 (428.2)	834.58 (295.96)	1243.49 (518.21)	1011.34 (510.90)
Shady dried (4°C, 2weeks)	912.14 (472.38)	854.12 (311.58)	1432.12 (594.42)	1127.34 (523.84)
Shady dried (20°C, 2weeks)	932.42 (493.42)	852.15 (312.77)	1354.78 (546.8)	1138.47 (529.7)

[a] Using Lieberman-burchard method(1952)

[b] Results from Gas-chromatography(Shimadze GC-14B)

III. 결과 및 고찰

1. 살오징어 부위별 총 cholesterol 함량 및 가열, 건조시료의 총 cholesterol 함량

〈Table 3〉은 비색법(Liebermann-Burchard method)과 GC를 사용하여 생오징어, 가열처리 및 건조처리 오징어의 cholesterol함량을 나타낸 것이다.

비색법을 이용하였을 때의 생시료 몸통은 263.20 mg%였으며 다리는 355.80mg%였다. 오징어 부위별에 따른 cholesterol 함량에 관한 보고로는 Krzynowek 등[9]은 오징어(Loligo pealei)를 부위별로 나누어 비색법에 의해 cholesterol를 측정하였는데 본 실험에서 시료로 사용된 오징어의 종류가 다르기는 하나 몸통에 비해 다리에 cholesterol함량이 26%정도 많은 것은 본 연구의 결과와 유사하였다.

Gas-chromatography를 이용한 경우 생시료, 가열처리 및 건조시료 모두 비색법보다 낮은 값을 보였는데 생시료의 경우 몸통, 다리 모두 비색법보다 GC를 사용한 경우 7% 정도 cholesterol함량이 낮게 측정되었다. 이에 비해 가열처리의 경우 비색법보다 GC를 사용한 경우 24%정도 cholesterol함량이 낮게 측정되었으며 건조시료의 경우에도 16%정도가 낮은 결과를 보였다. 이와 같은 결과는 Kovacs 등[10]의 지적과 같이 Liebermann-Burchard법과 ferric chloride/ sulfuric acid용액을 사용한 비색법은 brassicasterol, *campesterol*, stigmasterol, β-sitosterol과 같은 phytosterol이 cholesterol과 함께 측정되어 순수 cholesterol함량보다 높은 결과를 보이나 GC를 사용할 경우 cholesterol과 phytosterol이 함께 포함된 시료 중에서 cholesterol만을 특이적으로 측정할 수 있었던 것으로 생각된다.

가열처리 및 건조처리 시료들을 비색법과 GC를 이용한 방법 모두에서 생시료에 비해 낮은 값을 나타내었다. 이는 가열건조에 의한 수분감소와 가열, 건조시 단백질 변성이 일어나게 되어 protein-cholesterol complex 구조에 변화가 발생하였기 때문이고 생각된다[12]. Osada 등[11]은 오징어 생시료에 비해 건조시료의 경우 총 cholesterol의 36% 정도가 감소되었으며 boiled 통조림의 경우 56%나 감소하였다고 보고하고 있으며, 이는 가열, 건조 등의 여러 처리로 인해 cholesterol이 산화되어 cholesterol 산화물을 생성하였기 때문으로 설명하고 있다.

2. 가열처리 조건에 따른 총 cholesterol 함량 변화

〈Table 4〉 및 〈Table 5〉는 GC를 사용하여 삶기, 찌기, microwave oven 가열, convection oven 가열 및 건조처리 시 cholesterol 함량을 나타낸 것이다.

〈Table 4〉에서 보면 삶기와 찌기를 한 오징어 모두 가열시간이 경과할수록 cholesterol함량은 감소하였으며 삶기의 경우 5분 가열시 생시료에 비해 몸통은 18%정도 감소하였으며 다리는 16%정도 감소하였다. 찌기의 경우 5분가열시 생시료에 비해 몸통은 14%정도, 다리는 13%정도 감소하였다. 삶기와 찌기를 비교하면 몸통의 경우는 거의 차이가 없으나 다리의 경우 찌기가 더 많이 감소하였다. 이는 단백질 변성으로 인한 protein-

<Table 4> Residual total cholesterol of the boiled, steamed, microwave oven and convection oven baked squid products(%)

	Mantle				Arms			
	0	1	2.5	5	0	1	2.5	5
Boiled	100	93.3±0.23	89.8±0.03	83.2±0.04	100	92.4±0.02	88.2±0.05	84.1±0.12
Steamed	100	96.2±0.16	91.8±0.11	86.3±0.07	100	93.3±0.11	89.2±0.11	87.3±0.11
Microwave oven	100	93.3±0.09	87.3±0.09	85.1±0.09	100	92.1±0.06	85.7±0.09	83.2±0.09
Convection oven	100	96.2±0.14	92.4±0.08	87.9±0.11	100	93.3±0.14	89.5±0.07	87.6±0.07

<Table 5> Residual total cholesterol of the in sun dried squids during storage at 4°C, 20°C

	Mantle					Arms				
	Live	0	14	28	42	Live	0	14	28	42
Sun dried(4°C)	100	86.7±0.14	79.9±0.04	76.6±0.15	73.4±0.13	100	86.3±0.12	81.5±0.08	74.5±0.06	70.7±0.11
Shade dried(4°C)	100	86.8±0.08	82.6±0.06	78.3±0.21	71.3±0.04	100	86.2±0.09	79.3±0.09	72.9±0.07	70.2±0.07
Sun dried(20°C)	100	87.7±0.07	80.9±0.07	73.9±0.16	68.1±0.08	100	86.9±0.15	80.4±0.06	71.8±0.06	65.5±0.06
Shade dried(20°C)	100	87.9±0.00	82.6±0.02	74.5±0.13	67.5±0.07	100	86.5±0.11	78.8±0.08	70.2±0.09	65.4±0.09

cholesterol complex구조에 변화가 발생하였기 때문으로 생각된다[12].

Microwave oven 가열의 경우 5분 가열 시 생시료에 비해 몸통은 15%정도, 다리는 17%정도 감소하였으며 convection oven 가열의 경우 25분 가열 시 생시료에 비해 몸통은 12%정도, 다리는 13%정도 감소하였다. Microwave oven 가열보다는 convection oven 가열 시에 몸통, 다리 모두 cholesterol함량이 더 많이 감소하였다.

〈Table 5〉에서는 4℃, 6주 저장 시 몸통, 다리 모두 대체적으로 14%정도 감소하는데 비해 20℃인 경우는 25%정도 감소하였다. 일광건조 시료를 4℃, 6주 저장 시 14%, 그늘에서 건조한 시료는 12% 정도 감소하였으며 일광건조 시료를 20℃, 6주 저장 시 20%, 그늘에서 건조한 시료는 19% 정도 감소하였다. Osada 등[11]은 오징어 생시료에 비해 건조시료의 경우 총 cholesterol의 36%정도가 감소하였다고 보고하고 있어서 본 실험의 결과와 유사함을 확인할 수 있었으며 건조오징어는 단시간의 가열처리 오징어에 비해 좀더 장시간 공기중에 노출되는 과정을 거치기 때문에 cholesterol이 산화되어 COPs를 생산하여 cholesterol이 감소된 것으로 생각된다.

3. Cholesterol 산화생성물(COPs)

Mass spectrum을 근거로 가열처리 및 건조처리된 오징어육 중에서 확인된 COPs를 〈Table 6〉과 〈Table 7〉에 나타내었다.

COPs는 냉동저장시료에서 최초로 22-hydroxycholesterol이 확인되었으며 가열처리시 cholestan-triol이 추가로 확인되었다. 일광건조한 시료에서는 22-hydroxycholesterol, cholestan-triol 이외에 cholesta-3,5-dien-7-one이 추가로 발견되었다. Osada 등[11]은 본 실험과는 달리 건조 오징어와 오징어 통조림에서 7α-hydroxycholesterol, 7β-hydrxyocholesterol, 5-epoxycholesterol, 5β-epoxycholesterol, 7-ketocholesterol을 발견하였다. 같은 오징어 시료임에도 불구하고 확인된 COPs가 다른 것은 Park 등[13]에 의하면 cold saponification을 하지 않는 경우에는 7-ketocholesterol가 분해되어 cholesta-3,5-dien-7-one이 되기 쉽다고 보고하고 있다. 따라서 본 실험에서는 100℃ water bath에서 1시간 동안 비누화를 진행시키므로 해서 초기에 생성되는 COPs들이 분해되어 cholestan-triol과 cholesta-3,5-dien-7-one이 생성된 것으로 생각된다. 특히 cholestan-triol의 경우 25-hydroxycholesterol과 함께 세포 독성이 매우 큰 COPs로 알려져 있으며 HMG coA reductase 활성을 저해하여 sterol합성을 막아 새로운 막생성을 저해하는 COPs중의 하나로 알려져 있다. 오징어 가열, 건조제품에서 발견된 COPs의 양이 극소량이므로 GC를 통한 정량분석이 불가능하였다. 따라서 앞으로는 보다 극심한 조건에서 오징어 cholesterol이 어떤 다른 형태의 COPs로 생성하는지, 또한 어느 정도의 COPs를 생성할 수 있는가를 계속 연구하여야 할 과제라고 생각된다.

<Table 6> Detected cholesterol oxidation products(COPs) in the various squid products

Sample	Cholesterol oxidation products
Live squid	Cholesterol
Frozen squid	Cholesterol
	22-hydroxycholesterol
Boiled squid	Cholesterol
	22-hydroxycholesterol
	Cholestane-triol
Steamed squid	Cholesterol
	22-hydroxycholesterol
	Cholestane-triol
Baked in Convection oven	Cholesterol
	22-hydroxycholesterol
	Cholestane-triol
Baked in Microwave oven	Cholesterol
	22-hydroxycholesterol
	Cholestane-triol

<Table 7> Noted cholesterol oxidation products(COPs) preserved sun dried squid products[a]

Sample	Cholesterol oxidation products
14 days	Cholesterol
	22-hydroxycholesterol
	Cholesta-3,5-dien-7-one
	Cholestane-triol
28 days	Cholesterol
	22-hydroxycholesterol
	Cholesta-3,5-dien-7-one
	Cholestane-triol
42 days	Cholesterol
	22-hydroxycholesterol
	Cholesta-3,5-dien-7-one
	Cholestane-triol

[a]: Sun dried and shady dried squids were stored at 4°C and 20°C

4. 가열, 건조에 따른 오징어육 지질의 산가의 변화

〈Table 8〉과 〈Table 9〉는 살오징어 육을 여러 가지 열처리를 하였을 때 변화하는 산가 를 나타내었다.

산가(Acid Value)는 식품중에 지방산이 glyceride와 결합되어 있는 것이 아니고 단독으로 유리되어 있는 상태의 지방산 함량을 말하며 산가가 높으면 그 식품 속의 유지는 산패되었음을 의미한다.

삶기와 찌기한 시료는 생시료에 비해 5분가열시 2배 정도 증가하였다. 이는 boiling과 steaming은 수분이 많은 상태에서 가열하는 방법이므로 가수분해가 촉진되었기 때문이라고 생각된다. Turner 등[14]은 수분이 20% 이상 되는 냉동오징어를 가열하거나 오래 저장하면 산패로 인해 지방산이 유리된다고 보고하고 있다.

Microwave oven and convection oven에서 처리한 시료는 생시료에 비해 5분가열시 10%정도 증가하였다. 이는 boiling과 steaming과는 달리 microwave oven heating과 convection oven heating은 공기 유통이 자유롭고 건조한 상태에서의 가열이므로 산패로 인해 malonaldehyde가 다량 생성되었기 때문으로 생각된다.

건조한 오징어의 경우, 6주저장시 4℃에 비해 20℃에서의 산가가 46%정도 높았다. 이는 수분이 빠져나감으로 해서 건조시료 내의 지질 함량이 증가되었기 때문이며 저장온도도 높기 때문에 산패가 빨리 진행되었기 때문으로 생각된다.

IV. 요약 및 결론

1. Cholesterol의 함량변화 : 비색법을 이용하였을 때의 생시료 몸통은 263.20mg%였으며 다리는 355.80mg%였다. Gas-chromatography를 이용한 경우 생시료, 가열처리 및 건조시료 모두 비색법보다 낮은 값을 보였는데 생시료의 경우 몸통, 다리 모두 비색법 보다 GC를 사용한 경우 7% 정도 cholesterol함량이 낮게 측정되었다. 이에 비해 가열처리의 경우 비색법보다 GC를 사용한 경우 24%정도 cholesterol함량이 낮게 측정되었으며 건조시료의 경우에도 16%정도가 낮은 결과를 보였다. 가열처리 및 건조처리 시료들을 비색법과 GC를 이용한 방법 모두에서 생시료에 비해 낮은 값을 나타내었다. 삶기와 찌기한 오징어 모두 가열시간이 경과할수록 cholesterol함량은 감소하였으며 삶기의 경우 5분 가열시 생시료에 비해 몸통은 18%정도 감소하였으며 다리는 16%정도 감소하였다. 찌기의 경우 5분가열시 생시료에 비해 몸통은 14%정도, 다리는 13%정도 감소하였다. 삶기와 찌기를 비교하면 몸통의 경우는 거의 차이가 없으나 다리의 경우 찐 것이 더 많이 감소하였다. Microwave oven 가열의 경우 5분 가열 시 생시료에 비해 몸통은 15%정도, 다리는 17%정도 감소하였으며 convection oven 가열의 경우 25분 가열 시 생시료에 비해 몸통은 12%정도, 다리는 13%정도 감소하였다. Microwave oven 가열보다는 convection oven 가열 시에 몸통, 다리 모두 cholesterol함량이 더 많이 감소하였다. 4℃, 6주 저장 시 몸통, 다리 모두 대체적으로 14%정도 감소하는데 비해 20℃인 경우는 25%정도 감소하였다.

<Table 8> Changes of Acid Value in boild, steamed, microwave oven and convection oven baked squid mantle and arms

	Mantle			Arms		
	1	2.5	5	1	2.5	5
Boiled	3.74±0.05	4.19±0.03	6.19±0.14	4.58±0.14	4.90±0.05	7.29±0.09
Steamed	3.61±0.11	4.45±0.11	6.45±0.08	4.13±0.15	4.52±0.00	6.97±0.08
Microwave oven	3.91±0.09	4.43±0.12	7.91±0.05	6.00±0.17	7.74±0.03	13.30±0.11
Convection oven	5.65±0.14	5.48±0.08	7.34±0.11	6.86±0.07	7.22±0.08	7.56±0.12

<Table 9> Changes of Acid Value in sun dried squids during storage at 4℃, 20℃

	Mantle			Arms		
	14	28	42	14	28	42
Sun dried(4℃)	3.03±0.06	3.92±0.03	5.16±0.05	3.12±0.02	4.19±0.08	5.31±0.11
Shade dried(4℃)	2.90±0.11	3.81±0.05	6.19±0.08	2.96±0.05	3.49±0.04	5.22±0.08
Sun dried(20℃)	5.13±0.11	6.22±0.12	7.82±0.12	5.42±0.17	5.49±0.03	8.04±0.15
Shade dried(20℃)	4.19±0.14	5.93±0.07	7.75±0.15	5.20±0.08	6.00±0.08	8.19±0.12

일광건조한 시료를 4℃, 6주 저장시 14%, 그늘에서 건조한 시료는 12% 정도 감소하였으며 일광건조한 시료를 20℃, 6주 저장 시 20%, 그늘에서 건조한 시료는 19% 정도 감소하였다.

2. COPs는 냉동저장시료에서 최초로 22-hydroxycholesterol이 확인되었으며 가열처리시 cholestan-triol이 추가로 확인되었다. 일광건조한 시료에서는 22-hydroxycholesterol, cholestan-triol 이외에 cholesta-3,5-dien-7-one이 추가로 발견되었다.

3. 삶기와 찌기를한 시료는 생시료에 비해 5분가열시 2배정도 증가하였다. Microwave oven and convection oven에서 처리한 시료는 생시료에 비해 5분가열시 10%정도 증가하였다. 6주저장시 4℃에 비해 20℃에서의 산가가 46%정도 높았다.

■참고문헌

1) Fincchiaro ET, Richardson T, Steil Oxides in Foodstuffs, A Review J Food, 46: 917, 1983.
2) 管野道廣, 泉勝己, コレステロ-ル, p 29, 新光出版社, 1972.
3) 須山三千三, 鴻巢 章二, 兵部 基次, 奥田 行雄, 脂質, イカの利用, p 62, 恒星社厚生閣, 東京, 1980.
4) Smith LL, Cholesterol Autoxidation, p 125, Plenum Press, New York., 1981.
5) Peng SK, Philip T, Tayor LB, Mikkelson B, Cytotoxicity of oxidation derivative of cholesterol on cultured aortic smooth muscle cells and their effect on cholesterol biosynthesis. Am. J. Clin. Nutri., 32: 1033, 1979.
6) Bligh EC, Dyer WJ, A ripid method of total lipid extracted and purification, Can J Biochem Physiol, 37: 94, 1959.
7) Stroy E, Powrie WD, The method of cholesterol contents purification in spray-dried egg yolk, J Food Sci, 33:581, 1968.
8) Itoh T, Tamura T, Matsumoto T, Methylsterol Compositions of 19Vegetable Oils, J Am Oil Chem, 50: 300, 1973.
9) Krzynowek J, D'entremont DL, Murphy J, Proximate Composition and Fatty Acid and Cholesterol Content of Squid, Loligo peolei and illecebrosus, J Food Sci, 54: 45, 1989.
10) Kovacs MIP, Anderson WE, Ackman RG, A simple method for determination of cholesterol and some plant sterol in fishery-based food products, J Food Sci, 1298: 1305, 1979.
11) Osada K, Kodama T, Cui L, Yamada K, Sugano M, Levels and Formation of Oxidized Cholesterol in Processed Marine Foods, J Agric Food Chem, 41: 1893,1993.
12) Krishnamoorthy RV, Verokataramiah A, Lakshmi GL, Biesiot P, Effects of Cooking and Frozen Sterage on the Cholesterol Content of Selected Shellfish, J Food Sci, 44: 314, 1979.
13) Park SW, Addis PB, Identification and quantitative estima- tion of oxidized cholesterol derivatives in heated tallow, J Agric Food Chem, 34: 653, 1986.
14) Turner FW, Payter WO, Mantie EJ, Use of acid value to measure rancidity in frozen squid, Food Technol, 8:326, 1994.