

고속액체크로마토그래피를 이용한 참기름의 품질평가

황경수 · 허우덕 · 남영중 · 민병용

농어촌 개발공사 식품연구소

Quality Evaluation of Sesame Oil by High Performance Liquid Chromatography

Kyong-Soo Hwang, Wooderck S. Haver,
Young-Jung Nam and Byong-Yong Min

Food Research Institute/AFDC, Whasung-kun, Kyongki-do

Abstract

Sesamol and sesamin in the five domestic varieties and seven of imported sesame seed were analyzed by High Performance Liquid Chromatography to evaluate quality of sesame oil. Their stability against roasting, changes of content during storage of sesame oil and differences in carry-through ratio by extracting method were also analyzed. The results indicated that the HPLC method was simple, rapid and reliable in the evaluation of sesame oil quality.

서 론

참기름의 품질평가에 대하여 이미 몇가지 연구가 보고된 바 있으나 그 방법이 복잡하고 분석결과에 대한 해석이 용이하지 않아 보다 재현성이 높고 실용적인 방법이 요구되고 있다.

황와 鄭⁽¹⁾ 및 林등⁽²⁾은 참기름중의 캄페스테롤에 대한 각 스테롤 및 세사민의 기체 크로마토그램의 면적 비로, 李⁽³⁾는 자외선 조사에 의한 형광스펙트럼으로 차등⁽⁴⁾은 참기름의 정색도와 물리화학적 특성치와의 관계로 그리고 Chand⁽⁵⁾은 Villavecchia-Fabris 시험법을 변형시켜 분광광도계로 참기름의 순도를 측정코자 하였다.

한편 저자등⁽⁶⁾은 지방산 조성을 이용하여 참기름의 품질을 평가할 수 있는 방법에 대하여 연구한 바 있다.

본 연구는 고속액체크로마토그래프를 이용하여 참깨의 특이성분으로 알려진 세사몰린(sesamol), 세사민(sesamin) 및 세사몰(sesamol)을 분석하고 배소공정 중 이들성분의 안정성, 추출방법에 따른 이행정도, 참기름 저장중의 양적변화등을 조사함으로써 참기름의 품질관리 및 품질평가에 이용할 수 있는 가능성에 대하여

고찰하였다.

재료 및 방법

재료

본 시험에서 착유에 사용한 참깨는 수원 5호, 수원 9호, 수원 21호, 풍년 및 광산등의 국내산 5개 품종과 수입참깨 7점이었다. 국내산 참깨는 농촌진흥청 작물시험장에서 분양받은 1982년산이며 수입참깨는 1983년도에 수입된 것을 수입로트별로 발취하여 사용하였다.

시판참기름은 상표가 부착된 제품 7점과 시중의 기름집에서 19점을 구입하여 대상시료로 하였으며 면실유, 평지씨기름, 옥수수기름 및 대두유는 시중에 유통되고 있는 제품을 사용하였다.

시료유의 추출

원료참깨 약 30g을 유발에서 마쇄하여 250ml 삼각플라스크에 옮기고 에테르 150ml를 가하여 때때로 교반하며 1시간 정치하여 기름을 추출하였다. 여과된 추출액을 무수황산소다로 탈수한 후 감압농축기로 용매를

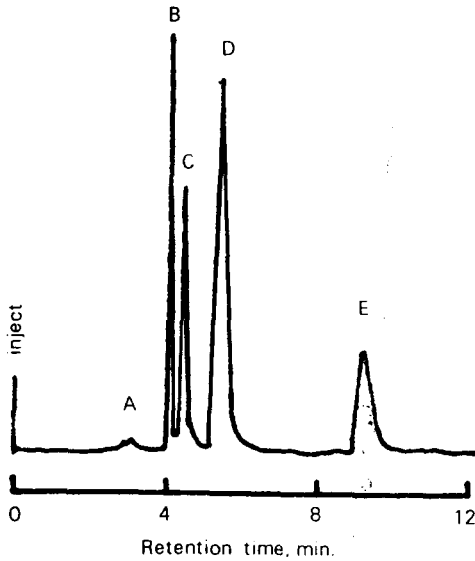


Fig. 1. HPLC chromatogram of sesame oil. A-Unknown, B-Internal Standard, C-Sesamol, D-Sesamin, E-Added Sesamol

제거하여 냉동실에 보관하면서 실험에 사용하였다.

압착식 참기름은 기존 참기름제조업체의 회전식배소기로 참깨를 배소하였고 배소중 매 10분간격으로 참깨의 일부를 분취하여 엑스펠라로 착유하였다.

세사몰린, 세사민 및 세사물의 분석

이들 성분의 분석은 許 등⁽¹⁾의 방법에 따라 실리카겔 계통의 μ Porasil칼럼(Waters Asso. ϕ 0.4 \times 30cm)을 사용하여 고속액체크로마토그래피법으로 분석하였다.

시료처리에는 10ml 정용후라스크에 시료유 약 1g을 정확히 취하고 내부표준물질로 안트론 용액(120mg Anthrone in 100ml n-hexane) 2ml를 분주한 다음 핵산으로 정용하여 5 μ l를 기기에 주입하였다.

세사몰린과 세사민의 표준품은 현재 시판되는 것이 없고 Haslam과 Haworth⁽²⁾에 의한 분리방법이 알려져 있으나 본 품질 평가방법에서는 안트론을 내부표준물질로 첨가하여 안트론의 양에 대한 상대값으로 세사몰린과 세사민의 함량을 표시하는 방법을 채택하였으며 세사물은 Sigma 제품을 표준품으로 사용하였다.

칼럼에서 분리된 각성분은 Absorbance Detector(Waters Asso., Model-440)로 280nm, 0.5AUFS에서 검출하였고 면적은 자동적분기(Varian CDS111)로 계산하였다.

저장중의 성분변화

참기름, 대두유 및 옥수수기름을 각각 9개의 페트

리디쉬에 20g씩 취하여 70°C 항온기에 보관하면서 매일 종류별로 1 개씩을 발취하여 과산화물값과 세사몰린 등의 분석에 사용하였다. 이때 과산화물값은 AOCs 공정 분석법⁽³⁾으로 분석하였다.

색택의 측정

참깨 및 참기름의 색택은 Yasuda, Seiki Seisakusho Ltd의 Color Difference Meter (Model 600-UC-IV)로 L, a, b값을 측정하였다.

결과 및 고찰

HPLC에 의한 참기름의 크로마토그램은 그림 1과 같았고 국내산과 수입참깨의 세사몰린 및 세사민 함량을 표 1에 나타내었다.

표 1에서 보는 바와 같이 국내산 참깨에서 세사몰린의 함량은 현재 가장 널리 보급된 풍년품종이 최고치를, 81년도에 장려품종으로 선정된 광산품종이 가장 낮은 값을 나타내었고 세사민은 광산품종이 가장 높았으나 그 외는 유사한 값을 보였다. 또한 수입참깨는 두성분의 함량이 대체적으로 국내산참깨보다 다소 낮은 경향을 나타내었다.

Table 1. Relative content of sesamol and sesamin in sesame oil from domestic and imported seed

Sample	Relative content ^{a,b}	
	Sesamol	Sesamin
Korean		
Suwon # 5	4.08	6.24
Suwon # 9	4.56	6.24
Suwon # 21	4.08	6.48
Poong-nyon	5.28	6.24
Kwang-san	3.60	7.44
Imported		
Lot # 1	2.64	5.52
Lot # 2	3.12	6.00
Lot # 3	3.36	6.72
Lot # 4	2.40	4.80
Lot # 5	2.64	5.52
Lot # 6	4.08	5.04
Lot # 7	4.08	6.00

^aRelative content

$$= \frac{\text{Amount}_{i.s.}}{\text{Area}_{i.s.}} \times \frac{\text{Area of each component}}{\text{Sample wt.}}$$

^bMean s of triplicate determination

Table 2. Color changes of sesame seed and oil during roasting

Roasting time, min.	Color			ΔE
	L	a	b	
Seed				
Raw	49.8	6.04	15.9	-
10	48.9	5.76	15.7	0.96
20	49.1	5.99	16.7	1.06
30	45.0	6.50	16.4	4.85
40	32.3	5.59	11.5	18.04
45	24.6	4.82	8.77	26.22
Oil				
Raw	12.3	0.205	7.44	-
10	11.6	0.249	7.70	0.78
20	11.6	1.56	8.14	1.69
30	11.6	1.56	7.70	1.56
40	10.0	1.88	4.99	3.79
45	10.0	3.41	4.99	4.67

L : Lightness, a: Redness, b: Yellowness
 ΔE: Total color difference

다음은 참기름가공시 배소공정에 대한 실험결과로 이때 색택의 변화를 표 2에 나타내었다. 일반적으로 참기름가공업계에서 참깨를 직화식으로 배소하고 있으며 배소공정이 아직 정립되지 않은 상태이고 배소정도를 주관적인 판단에 따라 실시하고 있다. 따라서 과도하게 배소되는 가능성도 배제할 수 없으므로 본 시험에서는 참깨를 계속적으로 배소하면서 매 10분 간격으로 일정량의 참깨를 분취하여 실험을 실시하였다.

이때 ΔE (total color difference)는 표 2에서 보는 바와 같이 배소개시후 20분간 색택의 변화가 거의 나타나지 않았으나 30분을 전후하여 급격히 변화하기 시작하였고 40분이 경과하면서 심한 연기의 발생과 함께 타기시작하여 45분에 배소를 중지하였다.

또한 착유된 기름중 45분까지 배소된 처리구는 탄내가 심하게 감지되었고 착유시에도 탄화된 표피가 기름에 유입되어 참기름이 혼탁하게 되었으며 저장중에도 계속 부유상태로 남아있었다.

따라서 배소한계정도를 40분간 배소구로 기준하였으며 배소과중중 세사물린 및 세사민의 안정성과 착유방법별 이들 성분의 이행정도에 대한 측정결과를 표 3에 나타내었다. 배소 30분까지 두성분 모두 함량변화를 나타내지 않았으나 배소가 계속됨에 따라 세사민은 비교적 안정된 반면 세사물은 상당량이 감소되는 것으로 나타나 과도하게 배소된 45분배소구에서 세사민과 세사물린이 초기 함량에 비하여 각각 92%와 69%의 잔존

Table 3. Changes of relative content of sesamol and sesamin during roasting

Oil	Roasting time (min)					
	0	10	20	30	40	45
Pressed oil						
Sesamol	3.12	3.36	3.12	3.12	2.64	2.16
Sesamin	6.00	6.24	6.24	6.24	5.76	5.52
Ether extracted oil						
Sesamol	3.12	3.12	3.12	3.12	2.88	2.16
Sesamin	6.00	6.24	6.24	6.00	6.00	5.52

율을 나타내었다.

한편 40분배소구에서 압착식인 경우에 각각 96%와 85%정도가 잔존하였고 용매추출식에서는 세사물린이 약 8% 정도 감소되었으나 세사민의 감소 현상은 거의 나타나지 않았다.

그리고 압착식이나 용매추출식에 따른 이들 성분의 이행에 뚜렷한 유의차가 인정되지 않았으며 배소초기에 배소전의 시료보다 이들 성분의 함량이 다소 증가된 것은 가열로 인하여 참깨성분의 변성이나 조직의 변화로 이행율이 증가된 것으로 추정된다.

이상의 결과로 볼때 참기름가공시 상당량의 세사물린이 감소되는 것으로 나타나 우리나라의 경우와 같이 참깨를 배소 착유할 때 이를 기준으로 참기름의 품질을 평가하려는 Chand등⁽⁶⁾의 방법을 적용하는데 다소 문제점이 있는 것으로 생각된다.

한편 참깨로부터 용매추출한 참기름에서는 품종에 관

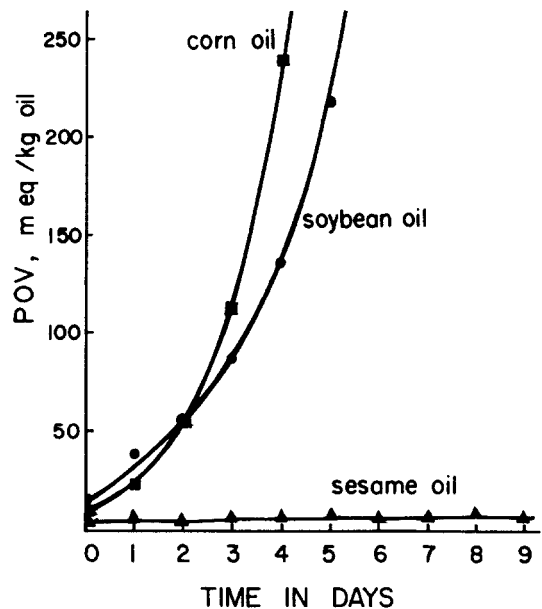


Fig. 2. POV changes of oils stored at 70°C

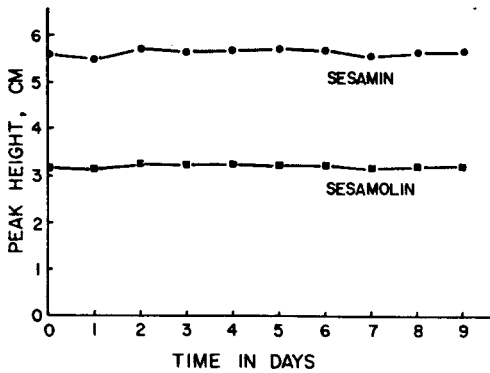


Fig. 3. Changes of sesamol and sesamin contents in sesame oil stored at 70°C

계없이 세사몰이 검출되지 않았고 시판 참기름에서도 대부분이 검출되지 않았으나 이중 일부의 참기름에서는 세사몰과 동일한 위치에서 미세한 피크가 나타났지만 그 양이 너무 적어 정량이 불가능하였다(검출한계 0.5 mg%).

참기름의 저장 및 유통중 이들 성분의 안정성을 측정 하였으며 이때 유지의 산패를 촉진시키기 위해 참기름을 70°C의 항온기에 보관하며 경시별로 과산화물 값과 세사몰린등의 함량변화를 분석하였고 대조구로 옥수수 기름과 대두유를 사용하였다.

그림 2에서 보는 바와 같이 과산화물값의 경우 대조구인 옥수수기름과 대두유 모두 저장 4~5일 경과후에 200meq/kg을 초과하였으나 참기름은 9일간의 저장기간동안 거의 변화가 없었다.

또한 그림 3에 나타낸 바와 같이 세사몰린 및 세사민이 저장기간에 따른 함량변화가 나타나지 않아 참기름의 품질평가지 이들의 함량을 지표로 할 경우 저장기간에 따른 영향이 없는 것으로 생각되었다. 한편 세사몰은 저장초기나 저장중에도 검출되지 않아 참기름의 강력한 산화안정성이 세사몰이외의 어떤 다른 성분들에 기인된 것으로 보여지며 Kikugawa등⁽¹⁴⁾도 이와 유사한 결과를 보고하였다.

Beroza와 Kinman⁽¹⁵⁾의 연구에 의하면 참기름의 저장중에 세사몰린, 세사민 및 세사몰의 함량이 다소 변화하며 또한 참기름의 특징적인 산화안정성은 세사몰의 항산화작용으로 알려져 왔다.^(13~15) 그러나 본 시험 결과 참기름의 저장중에 세사몰린 및 세사민의 함량변화가 거의 나타나지 않았고 일부 연구결과들^(13,16)과 같이 참기름에는 세사몰이 함유되어 있지 않거나 혹은 저장중에 세사몰린으로부터 유리된다고 해도 그 양이 극미량으로 그림 2에서 보는 것과 같은 참기름의 강력한 산화안정성을 세사몰에 의한 것으로 간주하기에는 더욱 많

은 연구가 필요하다고 생각된다.

그림 4는 타식용유의 혼입으로 세사민의 정량에 영향을 주는 방해물질의 생성여부 및 참기름의 농도와 세사민의 함량과의 상관관계를 측정된 결과이다. 이때 순수한 참기름의 표준으로는 세사민의 함량이 4.80으로 가장 낮았던 도입참깨 Lot # 4를, 혼입유로는 옥수수기름을 사용하여 농도별로 혼합한 후 각각의 세사민함량을 분석하였다.

그림에서 보는 바와 같이 세사민의 함량과 참기름의 순도사이에 높은 상관관계를 나타내어 타식용유의 혼입에 의해 방해물질이 생성되지 않는 것을 알 수 있었으며 대두유, 면실유 및 평지씨기름에서도 이와 동일한 결과를 나타내었다.

참고로 본 방법을 이용하여 시판참기름의 세사민 함량을 측정된 결과를 표 4에 나타내었다. 구입시료중 최고치는 7.20이었고 최저치는 0.48로 함량차이가 무려 15배나 되었으며 표 1의 세사민 함량과 비교해 볼때 총 26개 시료중 10개 시료의 세사민 함량이 이와 유사하였으나 많은 시료에서 이에 비하여 상당히 낮은 값을 나타내었다.

이상의 연구결과를 종합하여 보면 참기름의 특이성분인 세사몰린과 세사민이 HPLC에 의하여 신속하고 용이하게 분리되며 추출방법에 따른 기름으로의 이행율에 뚜렷한 유의차가 없고 참기름의 저장중에도 두 성분의 함량변화가 나타나지 않았다. 그러나 배소과정중 상당량의 세사몰린이 감소되는 반면 세사민은 안정성이 높은 것으로 나타났다. 또한 타식용유의 혼입에 의한 방해물질이 생성되지 않았고 참기름의 농도와 세사민의 함량사이에 상관관계가 높은 것을 알 수 있었다.

Table 4. Relative content of sesamin in sesame oil purchased at the market

Sample	Sesamin	Sample	Sesamin
A	6.96	N	2.40
B	5.52	O	4.56
C	5.52	P	5.76
D	4.56	Q	3.84
E	1.44	R	2.88
F	6.24	S	1.92
G	6.48	T	1.20
H	3.60	U	2.40
I	7.20	V	1.20
J	4.56	W	6.96
K	5.04	X	1.20
L	2.64	Y	1.20
M	5.04	Z	0.48

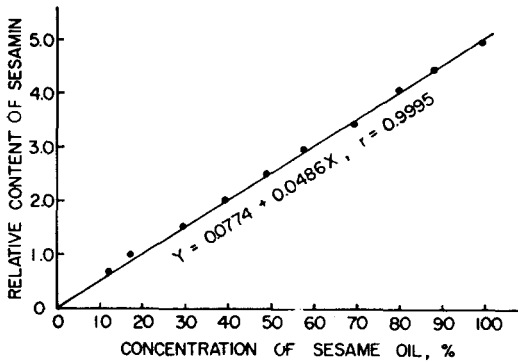


Fig. 4. Correlation of relative content of sesamin and concentration of sesame oil

따라서 참기름의 품질관리나 품질평가지 원료참깨와 이로부터 가공된 참기름의 함량을 분석, 비교할 때 용이하게 타식용유의 혼입여부와 혼입량을 측정할 수가 있는 것이다. 그러나 원료참깨의 세사민 함량을 측정할 수가 없는 경우에 있어서도 표 1에서 보는 바와 같이 원료품종별 다소 차이가 있으므로 각 품종별 세사민의 함량을 광범위하게 분석하여 세사민함량의 범위와 최저치를 설정하면 본 방법을 적용하여 신속하고 용이하게 참기름의 품질을 평가할 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

고속액체크로마토그래프를 이용하여 참기름에 이행된 세사몰린과 세사민의 함량을 측정하고 배소공정중 이들 성분의 안정성, 저장중의 함량변화등을 분석하여 참기름품질평가의 지표로 이용할 수 있는 가능성을 검토하였다. 참기름중 세사몰린과 세사민의 함량은 품종별로 다소 차이가 있었으며 두성분 모두 국내산 참깨보다 수입산 참깨의 함량이 다소 낮은 경향이였다.

참기름 가공을 위한 배소공정중 상당량의 세사몰린이 감소되었으나 세사민의 안정성은 매우 높았고 착유방법별 뚜렷한 유의차가 나타나지 않았으며 참기름 저장중에도 세사몰린과 세사민의 함량변화는 거의 나타나지 않았다. 이와같은 연구결과로 세사민을 품질평가의

지표로 삼았고 내부표준물질로 첨가된 안트론의 양에 대한 상대값으로 참기름의 품질을 평가하기 위한 방법에 대하여 고찰하였다.

문 헌

1. 노일협, 정희선 : 한국영양학회지, 13, 159 (1980)
2. 임미애, 정희선, 노일협 : 한국영양학회지 제 17 차 총회 및 학술대회 강연초록, p. 25 (1982)
3. 이미순 : 한국식품과학회지, 11, 166 (1979)
4. 박홍현, 한기영, 김주형, 이광국, 이덕행 : 서울보연보, 16, 88 (1980)
5. Chand, S., Srinivasulu, C., Vijayalakshmi, K. and Mahapatra, S. N. : *Current Science*, 43, 790 (1974)
6. 황경수, 허우덕, 남영중, 민병용 : 한국농화학회지, 26, 157 (1983)
7. 허우덕, 황경수, 남영중, 민병용 : 식품연구 사업보고(농개공), 10, 25 (1983)
8. Haslam, E. and Haworth, R. D. : *J. Chem. Soc.*, 44, 827 (1955)
9. A. O. C. S. : A. O. C. S. Official Method Cd 8 - 53
10. Kikugawa, K., Arai, M. and Kurechi, T. : *JAOCS*, 60, 1528 (1983)
11. Beraza, M. and Kinman, M. L. : *JAOCS*, 32, 348 (1955)
12. Moore, R. N. and Bickford, W. G. : *JAOCS*, 29, 1 (1952)
13. Budowski, P. : *JAOCS*, 27, 264 (1950)
14. Budowski, P., Menezes, F. G. T. and Dollear, F. G. : *JAOCS*, 27, 377 (1950)
15. Budowski, P. and Markley, K. S. : *Chemical Review*, 48, 125 (1951)
16. Yoshida, M. and Kashimoto, T. : *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 23, 142 (1982)

(1984년 6월 20일 접수)