

볶음온도에 따른 참기름의 항산화성분 변화

김 현 위
오투기 중앙연구소

Studies on the Antioxidative Compounds of Sesame Oils with Roasting Temperature

Hyeon-Wee Kim
Ottogi Research Center

Abstract

This study was investigated to compare the changes of antioxidative compounds in sesame oil with roasting temperature(110°C~230°C). Lightness was decreased markedly over 170°C. In the changes of lignan contents, 7 different lignans unchanged up to 170°C and sesamol and sesamin decreased markedly, whereas sesamol, unknown1, unknown3 increased drastically at the higher temperatures. In tocopherol contents, γ -tocopherol decreased from 70.59 mg% in unroasted oil to 33.87 mg% at 220°C, and to 26.73 mg% at 230°C. In the result of AOM(active oxygen method) test carried out at 120°C for evaluating oxidative stability, the induction period of unroasted oil was 4.12 hrs and that of roasted oils was increased with roasting temperature (induction period at 220°C was 27.9 hrs.). From the above results, it was confirmed that correlation coefficient between oxidative stability and lightness is -0.993 and that between oxidative stability and sesamol content is 0.934 above 170°C. Therefore its remarkable oxidative stability with the roasting temperature, might be considered to be due to the increase of sesamol, other lignans(unknown 1, unknown 3).

Key words : roasting temperature, antioxidative compounds, lignans, sesame oil

서 론

참깨의 식품기능은 영양적 기능, 감각적 기능, 생체 조절기능으로 나뉘며, 특히 페놀성리그난류가 식품 및 생체내 지질산화 방지작용, 고도불포화지방산 대사의 조절, 콜레스테롤 저하작용, 간기능활성화, 발암억제 등의 생체조절효과를 나타낸다⁽¹⁾. 참기름의 불포화도가 면실유나 옥수수기름과 같은 정도이면서 산화안정성이 현저하게 높은 것도 토코페롤외에 endogeneous 항산화 성분인 sesaminol과 sesamol이 공존하고 있기 때문으로, 이들은 참깨종자에 존재하던 sesamol과 sesamin이 극성이 낮아서 착유시 기름으로 이행된 후, 볶음공정, 정제과정, 조리과정에서 분해 또는 성분간 반응에 의해 변화한 성분들이다⁽²⁾. 최근에는 기능성식품이나

건강식품에 대한 관심으로 참깨에 함유된 항산화성분 질에 대한 연구⁽³⁻¹²⁾도 활발히 이루어지고 있으며, 외국에서는 이를 이용한 가공식품도 시판되고 있다. 참기름의 지방산조성은 oleic acid, linoleic acid가 각각 40% 정도이기 때문에, 반드시 산화안정성이 높은 기름이라고는 할 수 없다. 또한, 기름의 항산화성분인 토코페롤은 거의가 γ 체이고, 약 40 mg% 정도로 다른 식물유에 비해 많지 않으므로⁽³⁻⁵⁾, 항산화성을 띠는 것은 참깨에 특이적으로 많은 리그난류인 sesamin, sesamol이라고 볼 수 있지만(기름의 0.5%이상), 그들은 유리페놀기를 가지지않아서 항산화성을 나타낸다고는 생각할 수 없기 때문에, 이들만으로는 설명이 되지 않는다. 따라서, 항산화성분으로서 토코페롤, 리그난 또는 그 외 어떠한 성분이 참깨의 항산화성에 더 기여하고 있는지 검증해야 할 필요가 있으며, 이를 위해 볶음온도에 따른 참기름의 항산화성분들의 변화추이 및 이에 관련된 항산화성 물질을 밝히고자 하였다.

Corresponding author : Hyeon-Wee Kim, Ottogi Research Center, 166-4 Pyeongchon-dong, Dongan-gu, Anyang, Kyeonggi-do 430-070, Korea
Tel : 82-343-421-2139
Fax : 82-343-421-2133
E-mail : hwkim@ottogi.co.kr

재료 및 방법

시료의 준비(볶음참깨로부터의 참기름의 제조)

전보⁽¹³⁾에 따라 볶은 참깨를 냉각 후, 착유기(깨돌이, HOE-200, 한일공업주식회사)를 사용하여 가열압출 방법으로 참기름을 얻어 시료로 사용하였다.

색도측정

Σ80 Color Measuring System(Nippon Denshoku Ind. Co.)를 사용하여 투과도를 측정하였으며 이때 표준판은 L 90.20, a 0.38, b 3.12이었다.

지방산조성 분석

시료를 잘 혼합하여 screw cap tube에 약 0.3 g을 취한 후, 0.1 N sodium methylate 용액을 5 ml 가하고 검화한다. 방냉 후 diethyl ether 5 ml을 가하고, 알칼리성을 제거하기 위해 증류수로 세척한다. 층이 분리되면 상층에서 약 0.7 µl를 GC에 주입한다. 각 지방산의 규명은 분석조건하에서 standard ester(Nu Chek Prep, Inc., USA GLC87A)들에 대하여 분석하여 얻은 retention time과 비교하여 결정하였으며, 각 fraction의 면적은 Hewlett Packard Chemstation software를 사용하여 총지방산에 대한 면적 백분율(area % of total fatty acid)로 계산하였다. 칼럼은 OMEGA WAX 250(Supelco Co.) fused silica capillary column, 30 m×0.25 µm×0.25 mm를 사용하였으며, 칼럼온도는 210°C(15 min)→5°C/min→230°C(3 min), split mode : split ratio(20 : 1), split flow : 13.6 ml/min로 분석하였다.

리그난함량 분석⁽¹⁴⁾

시료 1 g을 10 ml 메스플라스크에 정확히 달아 hexane 으로 용해한 후 0.45 µm microfilter 로 여과하여 분석시료로 하였으며, 컬럼은 µ-Porasil (3.9 mm×300 mm)으로 이동상은 1.5% isopropyl alcohol/hexane (유량 1.0 ml/min)를 사용하여 diode array detector(DAD ; 280 nm)로 분석하였다.

토코페롤함량 분석

시료 1.0 g을 10 ml 메스플라스크에 정확히 달아 hexane으로 용해한 후 0.45 µm microfilter 로 여과하여 분석시료로 하였다. 각 이성체의 규명은 Merck사의 토코페롤표준품(D,L-α-tocopherol 99.5%, D,L-β-tocopherol 99.5%, D,L-γ-tocopherol 99.5%, D,L-δ-tocopherol 99.9%)을 분석하여 비교확인하였으며, 이들을 일정농

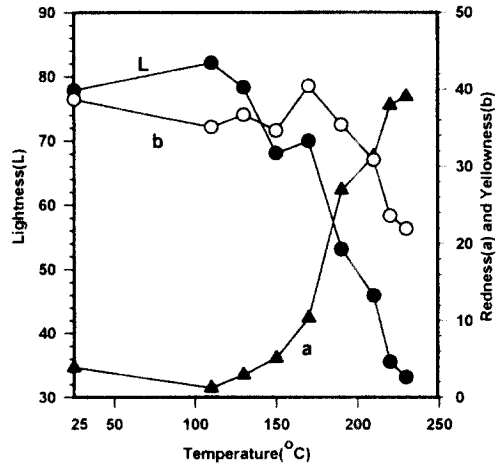


Fig. 1. Changes in chromaticity of sesame oils with roasting temperature. L: Lightness, a:Redness, b: Yellowness

도로 조제한 후 외부표준법으로 정량하였다. 컬럼은 µ-Porasil(3.9 mm×300 mm, 40°C)으로 이동상은 hexane : acetic acid : isopropyl alcohol 혼합용매(100 : 0.5 : 0.5, v/v/v, 유량1.2 ml/min)를 사용하여 diode array detector(DAD ; 295 nm)로 분석하였다.

AOM 시험⁽¹⁵⁾

온도별로 볶은 참깨에서 추출한 참기름의 산화안정성을 평가하기 위하여 Metrohm Rancimat(Model 617, Switzerland)로 측정하였다. 즉, 시료 2.5 g을 reaction vessel에 취하여 120°C의 oil bath상에서 20 L/hr의 공기를 주입하면서 산화시켰을 때 생성되는 산화물을 증류수에 흡수시켜 이의 conductivity를 자동기록한 곡선으로부터 유도기간을 계산하여 표시하였다.

결과 및 고찰

참기름의 색도변화

볶음온도가 다른 참기름의 색도를 측정한 결과(Fig. 1)를 보면 전보⁽¹³⁾에서 보고한 참깨막과 마찬가지로 170°C이상에서 L값이 현저하게 감소하여 230°C이상에서 가장 낮은 33.15 를 나타내었다.

참기름의 지방산조성 변화

볶음온도를 달리한 참기름의 지방산 조성을 분석한 결과(Table 1), 볶음온도 상승에 따라 지방산 종류에 따라 다소 증감을 나타내기는 하였지만 거의 변함이 없는 것으로 판단된다. Yen 등⁽¹⁶⁾은 참깨를 180~260°C

Table 1. Changes in fatty acid compositions of sesame oils with roasting temperature (Area%)

Temp.(°C)	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1
25	9.12	0.16	5.01	38.82	45.38	0.30	0.56	0.18
110	9.05	0.17	5.13	39.23	45.36	0.32	0.54	0.18
130	9.04	0.17	5.19	38.89	45.64	0.33	0.54	0.19
150	8.96	0.15	5.19	38.84	45.78	0.33	0.55	0.19
170	8.94	0.15	5.20	38.84	45.78	0.33	0.55	0.20
190	8.98	0.16	5.21	38.84	45.67	0.33	0.56	0.25
210	9.01	0.16	5.21	38.85	45.61	0.32	0.56	0.28
220	9.01	0.16	5.21	38.78	45.63	0.34	0.58	0.30
230	9.01	0.16	5.25	38.84	45.57	0.32	0.57	0.29

16:0 palmitic acid, 16:1 palmitoleic acid, 18:0 stearic acid, 18:1 oleic acid 18:2 linoleic acid, 18:3 linolenic acid, 20:0 arachidic acid, 20:1 eicosenoic acid. Values are average of 3 determinations. Standard deviations have been omitted for simplicity.

볶음온도로 실험하여 지방산 함량을 분석한 결과, 볶음온도에 따라 지방산 함량이 뚜렷히 감소되었으며 특히 220°C 이상 볶았을 때 oleic acid, linoleic acid가 감소하였다고 보고하였고, Ser 등⁽¹⁷⁾은 볶음정도에 따라 지방산 조성의 변화는 거의 나타나지 않았으나, 전반적으로 볶음시간이 길어질수록 포화지방산 감소와 불포화지방산의 증가현상이 부분적으로 나타났다고 보고하였다.

참기름의 리그난함량 변화

참깨종자에는 항산화활성을 나타내는 여러 종류의 페놀성 리그난류가 존재하며^(3,18-19), 참깨샐러드유(볶음참기름과 구별된다)에는 정제과정에서 비항산화성리그난(sesamol)으로부터 화학적 전이반응으로 생성된 항산화성의 페놀성리그난(sesaminol)이 항산화성의 주원

인이 되고 있다고 하였다^(18,20). 정제과정 중 탈색공정은 lignan류의 현저한 변화를 일으킨다. 즉, sesamol이 소실하여 sesamol과 sesaminol이 생성되고 sesamin의 약 반량이 epi 화한다고 한다. 또 볶음과정에서는 lignan의 일종인 sesamol의 일부가 분해되어 sesamol이 생성되면서 이것이 기름의 항산화성을 나타내는 데, 이들은 phenol acetal구조의 lignan acetal 부분이 약해서 산성백토를 사용하는 산성조건이나 볶음처리 등의 가열조건에서 분해되어 항산화물질을 생성하기 때문인 것으로 알려져 있다^(5,19). 볶음온도를 달리한 참기름의 lignan함량을 분석한 결과는 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다. 7종의 lignan이 검출되었는데 sesamol은 170°C까지의 볶음온도에서는 거의 함량의 변화가 없다가 170°C이상에서 급격한 감소를 보인 대신 동정되지

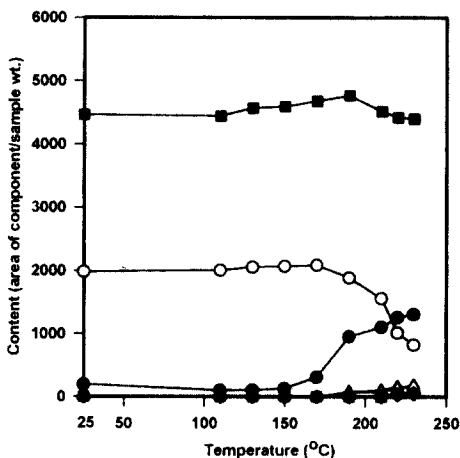


Fig. 2. Changes in lignan contents of sesame oils with roasting temperature.

●, Unknown 1; ○, Sesamol; ■, Sesamin; □, Unknown 2; ▲, Unknown 3; △, Sesamol; ◆, Sesaminol

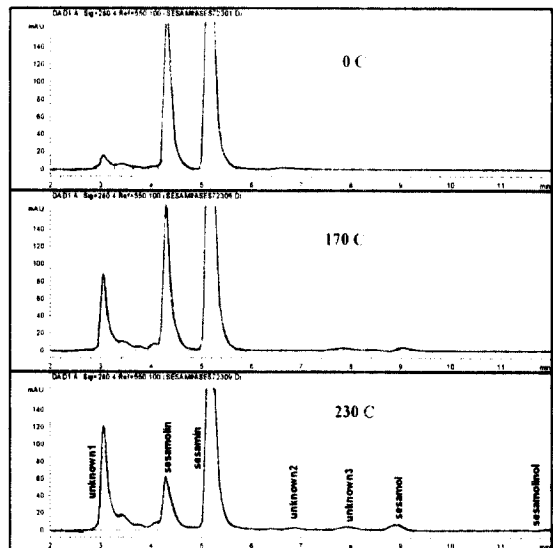


Fig. 3. Chromatogram of lignans of sesame oils with roasting temperature.

않은 성분인 unknown 1이 급격하게 증가하였다. 또 볶음온도 190°C이상에서 sesamol과 unknown 3이 새롭게 생성되었고 볶음온도 220°C에서는 sesamin의 생성도 볼 수 있었는데 이것은 sesamol이 sesamol, sesamin으로 변화되었음을 시사하는 것이다. Koizumi 등⁽⁴⁾은 150~200°C의 시간별 볶음온도조건에서 sesamol은 볶음온도가 높을수록 생성량이 증가하였으며 190°C에서 20분 볶은 경우에는 sesamol생성량이 기름의 약 0.011%가 되었다고 하였다. 특히 190°C부근에서 10.40~11.02 mg%나 되었으며, sesamin과 sesamol의 존재비는 품종간에 차이가 있지만 흑참깨의 sesamol 비율이 높다고 하였다. 일반적으로 sesamin에 대한 sesamol의 비가 흑색계의 경우 0.7~1.0이고 백색계의 경우 0.5 정도라고 한다. 따라서 본 실험에서 사용한 참깨는 백색계임을 알 수 있었다. Yen⁽¹⁶⁾은 참깨를 볶음온도(180~260°C)에 따라 볶는 경우 sesamol함량이 볶지않은 참깨의 68.9 mg/kg에서 점점 증가하여 220°C에서는 977.6 mg/kg으로 최대값을 나타내다가 그 이상의 온도에서 서서히 감소한다고 하였다. sesamol은 볶지않은 참깨의 경우 6031.9 mg/kg이나 볶음온도상승에 따라 감소하였으며, 특히 220°C이상에서 볶는 경우에는 급격히 감소하여 260°C가 되면 sesamol은 분해되어 거의 없었다고 보고하였다. sesamin은 볶지않은 참깨의 경우 6917.9 mg/kg에서 볶음온도상승에 따라 아주 약간 감소하였으며 240°C이후 많이 감소하였다고 하였다. 한편 sesamol함량은 볶음온도 200°C, 220°C에서 가장 많았다고 하였다. 이는 sesamol이 볶는 과정에서 sesamol로 분해되기 때문이라는 것이다. 또 본 실험결과에서 sesamol의 분해율이 sesamin보다 큰 것으로 나타나 Yen⁽¹⁶⁾의 결과와 잘 일치하였다. 190°C 이후 sesamol이 감소됨에 따라 sesamol이 증가한 것로부터, 非水系(가열온도상승에 따른 수분함량 감소상태)에서 sesamol이 분해되어 sesamol을 생성하고 이들이 더 높은 온도조건(220°C)에서 sesamin을 생성함을 확인할 수 있었다.

참기름의 토코페롤함량 변화

참깨종자의 토코페롤은 일반적으로 98% 이상이 γ 체로 약 40 mg%정도 함유되어있어 다른 식물유에 비해 많지 않다. 참깨를 볶으면서 온도별로 채취하여 얻은 참기름 중의 토코페롤함량을 분석한 결과(Fig. 4), γ 체만이 검출되었다. 미가열참깨의 경우 70.59 mg%, 온도상승에 따라 170°C까지는 점차 증가하다가 190°C이상에서 급격히 감소하여 220°C에서는 초기함량의 약 반이 감소되어 33.87 mg%였고, 230°C에서는 26.73

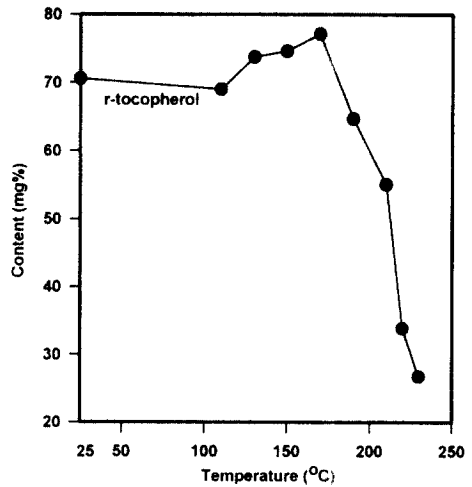


Fig. 4. Changes in tocopherol contents of sesame oils with roasting temperature.

mg%로 초기함량의 약 38%만이 잔존하였다. 본 실험의 결과는 γ -tocopherol이 미가열참깨의 경우 289.3 mg/kg이던 것이 200°C볶음에서 357.5 mg/kg, 220°C볶음에서 480.7 mg/kg까지 증가하였다. 220°C이상 온도에서 현저하게 감소하였다고 보고한 Yen⁽⁹⁾의 결과나 또한 150~200°C 온도조건에서 30분씩 볶음실험한 경우 토코페롤이 170°C까지는 증가하다가 고온배전인 190°C와 200°C에서 약간 분해되는 경향을 보였다는 Koizumi 등⁽⁴⁾의 결과와 비슷한 양상을 보이기는 하였지만 각각 증가와 감소의 변곡점이 다른 것은 볶음온도 및 시간이 달랐기 때문으로 생각한다. 한편 볶음온도에 따른 토코페롤 함량의 이러한 변화는 볶음온도상승과 더불어 참깨입자간의 온도상승으로 기름의 추출율이 높아지고, 이에 따라 지용성비타민의 추출율도 높아지기 때문에 즉, 일정중량당 함량이라하더라도 기름추출율과 지용성비타민 추출율이 비례하므로 일정온도까지는 토코페롤함량이 증가하고 이후 고온에서는 이들이 열분해하여 감소한 데 기인하는 것으로 보인다.

참기름의 산화안정성

볶음온도를 달리한 참기름을 시료로 하여 AOM (Active oxygen method)시험을 한 결과는 Table 2와 같다. 이미 밝힌바와 같이 참기름의 지방산조성은 다 가불포화지방산의 함량이 높아서 높은 온도에서 열처리까지 한다면 산화안정성은 매우 낮을 것으로 생각되나 실험결과는 그렇지 않았다. 볶지않은 참깨를 착유한 참기름의 유도기간(Induction period)이 4.12 hr로 산화안정성이 가장 낮았고, 볶음온도의 상승에 따라 산

Table 2. Comparison of oxidative stability of sesame oils with roasting temperature by AOM test*

Temperature(°C)	Induction period(hr.)
25	4.12
110	7.35
130	7.82
150	7.95
170	8.32
190	12.1
210	18.1
220	27.9
230	27.6

*AOM test was performed with a Metrohm Rancimat(Model 617, Switzerland).Rancimat test conditions were 2.5 g sample, at 120°C, and air flow rate of 20L/hr.Values are average of 3 determinations. Standard deviations have been omitted for simplicity.

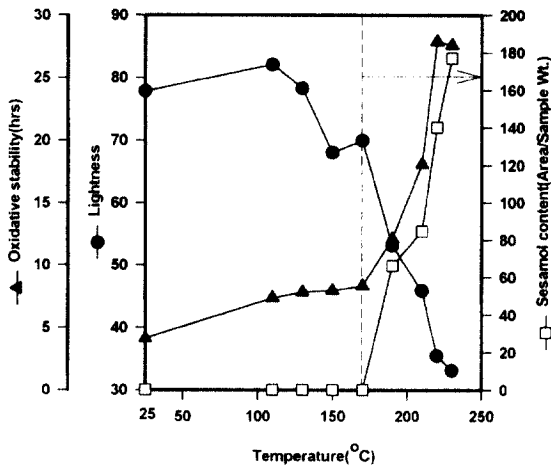


Fig. 5. Relationship among chromaticity (Lightness), oxidative stability and sesamol content of sesame oils with roasting temperature.

Correlation coefficient between sesamol content and oxidative stability over 170°C is 0.934, and that between Lightness and oxidative stability is -0.993.

화안정성은 증가하였다. 특히 170°C 이상에서 현저한 증가를 보였고, 220°C에서 27.9 hr으로 산화안정성이 최대값을 나타내었다. 참기름의 색도와와의 상관성을 검토한 결과(Fig. 5), 볶음온도에 따라 백색도(lightness)감소 경향과 산화안정성의 증가경향은 음의 상관($r^2 = -0.947$)을 나타내었다. 한편 참기름의 lignan화합물 중 항산화 성분인 sesamol의 증가경향과 산화안정성의 증가경향은 170°C 이상에서 양의 상관($r^2 = 0.934$)을 나타내었다. 170°C 이상에서 sesamol의 증가경향과 색도(lightness)의 감소경향은 음의 상관($r^2 = -0.993$)을 나타내었다. 따라서 170°C 이상의 볶음온도에서 크게 증가

하는 산화안정성은 γ -토코페롤보다는 sesamol함량의 증가와 배전생성물(갈변물질)의 항산화물이라고까지 말할 수 없어도 그 가능성을 시사하는 것이라 생각할 수 있다. 이러한 갈변물질은 당과 아미노산을 장시간 가열반응시켜서 생성시킨 수용성의 멜라노이딘 항산화물질과 비슷한 것이라 추측되나, 油系에 미량 함유되어 있어서 水系보다는 분리가 곤란한 문제점 등이 있어서 이에 대한 구체적인 연구는 계속되어야 할 것이다. 본 실험의 결과는 볶음온도 180°C 이후부터 갈변 물질이나 항산화성의 성분변화가 급격히 일어나고, 또한 갈변화와 산화안정성의 향상곡선이 유사하며 이들이 병행적으로 진행된다고 보고한 Koizumi⁽¹¹⁾의 결과와 같은 양상을 보이는 것으로 나타났다.

요 약

볶음온도(110°C~230°C)에 따른 항산화성분의 변화를 조사한 결과, 170°C 이상에서 백색도가 현저하게 감소하였다. 리그난변화에 있어서는 검출된 7종의 lignan들은 170°C까지의 온도변화에서 일정하게 유지되다가 sesamol은 170°C 이후 급격히 감소되었고, sesamin은 약간 감소경향을 나타내었다. sesamol, unknown1, unknown3은 170°C 이후 급격히 증가하였다. 토코페롤 함량변화에 있어서는 γ 체만이 검출되었으며, 미가열참깨의 경우 70.59 mg%, 온도상승에 따라 170°C까지는 점차 증가하다가 190°C이후 급격히 감소하여 220°C에서는 33.87 mg%이었고, 230°C에서는 26.73 mg% 이었다. 산화안정성에 있어서는 미가열참깨의 경우 유도기간이 4.12hr로 가장 낮았고, 볶음온도상승에 따라 증가하다가 170°C 이후 현저히 증가하였다. 이상의 결과로부터 산화안정성과 백색도의 상관계수는 -0.993, 170°C 이상에서 산화안정성과 sesamol의 상관계수는 0.934이었다. 따라서, 볶음온도에 따른 이러한 산화안정성의 현저한 증가는 sesamol, unknown1, unknown3 등 리그난의 증가에서 비롯됨을 알 수 있었다.

문 헌

1. Fukuda, Y. History and science of sesame. Study of Traditional Food No.17, pp. 9-14 (1996)
2. Ooda, S. The study and application of antibiotics and antioxidants. Food Chemical 2: 48-61(1990)
3. Fukuda, Y., Koizumi, Y., Ito, R. and Namiki, M. Synergistic action of the antioxidative components in roasted sesame seed oil. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaisai 43: 1272 -1277(1996)
4. Koizumi, Y., Fukuda, Y. and Namiki, M. Effect of

- roasting conditions on antioxidative activity of roasted sesame seed oil. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaisai 43: 689-694(1996)
5. Fukuda, Y. Its use and the antioxidants in sesame seed. Shokuhin Kogyo 3: 30-37 (1992)
 6. Fukuda, Y. Food chemical studies on the antioxidants in sesame seed. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi 37: 484-492(1990)
 7. Shinmen, Y. The development of sesamin. Bioscience & Industry 52: 27-29 (1994)
 8. Fukuda, Y., Osawa, T., Kawagishi, S. and Namiki, M. Comparison of contents sesamol and lignan antioxidants in sesame seed cultivated in Japan. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi 35: 483-486 (1988)
 9. Lee, J.I. and Ryu, S.N. Isolation method of natural antioxidative components in sesame seed. Kor. Patent 96-7821(1996)
 10. Tashiro, T., Fukuda, Y., Osawa, T. and Namiki, M. Oil and minor components of sesame(*Sesame indicum* L.) strains. J. Am. Oil Chem. Soc. 67: 508-511 (1990)
 11. Koizumi, Y., Fukuda, Y. and Namiki, M. Marked antioxidative activity of seed oil developed by roasting of oil sesame seeds. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaisai 43: 689-694 (1996)
 12. Yamashita, K., Nohara, Y., Katayama, K. and Namiki, M. Sesame seed lignans and γ -tocopherol act synergistically to produce vitamin E activity in rats. J. Nutri. 122: 2440-2446 (1992)
 13. Kim, H.W., Jeong, S.Y. and Woo, S.J. Studies on the physicochemical characteristics of sesame with roasting temperature. Korean J. Food Sci. Technol. 31: 1137-1143(1999)
 14. Hwang, K.S., Haver, W.S., Nam, Y.J. and Min, B.Y. Quality evaluation of sesame oil by high performance liquid chromatography. Korean J. Food Sci. Technol. 16: 348-352 (1984)
 15. Laubi, M.W. and Bruttel, P.A. Determination of the oxidative stability of fats and oils; Comparison between the active oxygen method(AOCS Cd 12-57) and the rancimat method. J. Am. Oil Chem. Soc. 63: 792-795 (1986)
 16. Yen, G.C. Influence of seed roasting process on the changes in composition and quality of sesame(*Sesame indicum*) oil. J. Sci. Food Agric. 50: 563-570 (1990)
 17. Ser, J.H., Kim, J.L., Lee, G.D. and Kwan, J.H. Comparison of major components of sesame oil extracted from Korean and Chinese sesames. J. Food Hyg. Safety 11: 215-220 (1996)
 18. Osawa, T., Fukuda, Y. and Namiki, M. Sesaminol antioxidant isolated from sesame seed. Agric. Biol. Chem. 49: 3351-3355 (1985)
 19. Fukuda, Y., Osawa, T., Namiki, M. and Ozaki, T. Studies on antioxidative substances in sesame seed. Agric. Biol. Chem. 49: 301-306 (1985)
 20. Fukuda, Y., Nagata, M., Osawa, T. and Namiki, M. Contribution of lignan analogues to antioxidative activity of refined unroasted sesame seed oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 63: 1027-1031 (1986)

(1999년 6월 8일 접수)