

## 市中 참기름의 Sterol에 관한 研究

魯一協・鄭熙仙

淑明女子大學校 藥學大學

### Studies on the Sterol of Sesame Oil Sold in Markets and Used in Restaurants

Ihl Yeob Ro and Hee Sun Jeong

*College of Pharmacy, Sook Myung Women's University*

#### =ABSTRACT=

Methods for the determination of sterols in sesame oils were studied. The sesame oils were saponified and the sterols isolated from the unsaponifiable matter by Florisil column chromatography, and the individual components were determined by means of gas chromatography.

Campesterol,  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol were found in sesame oil including unknown I and II.

The use of SE-30 gas chromatographic column allows the slow elution, duplication of peaks and relatively low reproducibility, therefore, 3% OV-17 was suitable for the sterol analysis.

The result of this study showed that contents of sterols in sesame oil were campesterol 8.4%, stigmasterol 4.5%,  $\beta$ -sitosterol 33.9% and others 53.0% involving 8.8% of unknown I and 44.3% of unknown II.

There has been no specific test available for identifying the sesame oil among common edible oils. But the ratio of sterols in sesame oils allowed the estimation of genuiness.

The ratio of sterols vs. campesterol in genuine sesame oils were stigmasterol 0.3—0.6,  $\beta$ -sitosterol 3.0—3.8 and unknown II 3.0, respectively.

The 65 samples were composed of genuine sesame oil 40%, mixed rape seed oil 3%, cotton seed oil 1.5% others were reused soybean oil or re-extracted oil.

#### 序 論

우리나라에서는 食用으로 널리 常用되고 있는 實情인데, 現在 우리나라 참깨의 栽培量이 不足하여 멕시코, 印度等地에서 輸入되고 있다.

참기름은 獨特한 香과 맛을 지니고 있는 植物油로서  
접수일자 : 1980년 10월 14일

참기름은 다른 植物油보다 價格이 비싸기 때문에 市

中에 不良品이 製造販賣될 可能性이 많으며 實際 數年前 참기름에 廢油를 混合한 것을 販賣하여 物議를 일으켰던 事例도 있었다.

참기름은 民間에서 小規模의 製油되고 있어 其의 品質이 均一하지 않을 수 있으며 또한 참기름을 鑑定할 수 있는 特有하고 간단한 試驗法이 없어 참기름의 眞偽與否를 判別하는 데 있어 어려운 問題點이 되고 있다.

참기름의 成分인 脂肪酸는 다른 植物油의 것과 類似性이 많고, 또한 酸敗等에 依하여 變化되므로 이것의 試驗으로 참기름의 眞偽를 判別하는 일은 어렵은 것으로 思料된다.

그러나 不鹼化物中의 Sterol는 一般的인 植物性 Sterol 以外的 特有的 未知의 Sterol를 含有하고 있으며, 기름에 따라 Sterol들의 比率이 一定하므로 各 Sterol의 含量比를 測定하여 참기름의 眞偽與否를 判定코저 本試驗을 시도하였다.

脂肪中 Sterol의 分離 試驗法으로는 鹼化後 其의 不鹼化物를 有機溶媒에 녹여 G.C에 直接注入하는 方法<sup>12)</sup>, T.L.C. 또는 Digitonin法으로 分離하여 G.C에 注入하는 方法<sup>3-11)</sup>, 그리고 Florisil Column에 依하여 炭化水素, 高級알코올분을 除去後 G.C로 測定하는 方法<sup>12-15)</sup>이 알려져 있는 데 直接注入法은 鑛油 등의 不純物이 混入될 境遇 妨害를 하며, T.L.C. 또는 Digitonin法에 依하여 分離 精제하는 法은 其의 操作이 複雜하고 많은 時間을 要한다.

이에 著者들은 Florisil Column法을 利用하여 참기름에 도나스를 튀긴기름, 菜種유를 一定 比率로 混合하여 鹼化, Sterol를 分離하여 Campesterol에 對한 各 Sterol의 含量比를 比較함으로써 참기름에 다른 기름이 混入되었는 가의 與否를 確認할 수 있는 方法을 確立하였다. 이 方法에 따라 시판 또는 食用되고 있는 참기름 65種을 地域別, 業種別로 수집한 試料에 對하여 참기름의 眞偽與否, 다른 기름의 混合與否를 判定할 수 있는 結果를 얻었으므로 이에 報告하는 바이다.

## 實 驗

### 1. 試 藥

Campesterol, Stigmasterol, Squalene(東京化成工業株式會社),  $\beta$ -sistosterol(E. Merck), Cholesterol, Florisil(60-80 mesh), (Kishida化學株式會社), Ether,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Anhydrous, n-Hexane, Chloroform, Acetone, KOH, Ethanol,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (各 1級 또는 特級)

### 2. 裝置 및 器具

Gas-chromatograph(G.C): Varian 3700, with recorder 9176 Data system: CDS IIIC

Rotary pump.

Vacuum evaporator (Büchi Co.)

Shaker, Water bath, Glass column (1.25cm×2m)

### 3. 試 料

國產 깨 및 멕시코產 깨를 原料로 하여 實驗室에서 채유하였고 나머지 市販 참기름은 Table 1에 表示한 바와 같이 地域別로 購入한 것과 家庭에서 채취한 것 및 Table 2와 같이 음식점에서 사용중인 것을 收集하였다.

### 4. GC測定條件

G.C ; Varian Model 3700 with recorder 9176, CDS IIIC data system.

Column A ; 10% OV-101 (chromosorb W-HP, 80/100) 3mm×2m, S.S.

Column B ; 3% OV-17 (chromosorb W-HP, 80/100), 3mm×2m, S.S.

Detector ; FID

Column Temp(A & B); 250°C

Injector Temp; 280°C

Detector Temp; 280°C

Carrier Gas; He, Flow rate (A & B): 30ml/min.

Attenuator ;  $10^{-10} \times 4$

Chart Speed ; 0.2cm/min.

### 5. 試驗方法

#### (1) 鹼 化

試料 約 1g을 공기 냉각기가 연결된 flask에 넣고 N-Alc.性 KOH 25 ml를 가하고 수욕중에서 2時間 가열하여 鹼化시킨 後 냉각하여 同量의 물을 가하고 Ether 25 ml로 3回 抽出한 Ether層을 水洗後  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (乾燥)로 脫水, 여과, 濃縮된 不鹼化物를 sterol의 檢體로 하였다.

#### (2) 分離 및 精製

Sterol檢體는 7g의 Florisil을 n-Hexane으로 充填시킨 column에  $\text{CHCl}_3$  1 ml로 녹여 넣고 n-Hexane: Ether(20 : 0.8) 20.8 ml(fraction I), n-Hexane: Ether(25 : 8) 33 ml(fraction II), n-Hexane: Ether(25 : 25) 50 ml(fraction III)로 流出시켜 各 fraction I, II 및 III으로 하였다. fraction I과 fraction II는 炭化水素 및 高級 Alcohol이므로 廢棄하고 fraction III의 流出液은 받아서 濃縮, 乾固시킨 것을 gas chromatography의 檢體로 하였다.

(3) Gas chromatography

精製된 잔사에 Ether : Acetone(1 : 1) 液으로 20 배가 되도록 溶解稀釋하여 그 1 $\mu$ l 를 G.C 測定條件에서 Injector A 또는 B에 注入하여 chromatogram 을 얻었

으며 그 gas chromatogram 의 각 면적을 data system 에 의하여 求한 後 campesterol 을 基準으로 한 各 sterol 比率을 算出하였다.

Table 1. The ratio sterol vs. campesterol in sesame oils collected from markets, etc.

Sample No.	Place of collection	Remark	stig.	$\beta$ -sito.	unknown I	unknown II
A-1	Kyung Dong M*	HP*	0.40	3.59	0.47	2.10
A-2	"	"	0.45	3.75	0.51	2.60
B-1	Chung Ryang Ri M	"	0.46	3.48	0.83	4.30
B-2	"	"	0.41	3.65	0.58	2.15
B-3	"	"	0.44	3.60	0.74	4.50
B-4	"	LP*	0.44	3.97	0.23	0.38
C-1	Wang Sbib Ri M	HP	0.52	3.10	0.58	2.13
C-2	"	LP	0.60	2.85	0.60	2.17
C-3	"	HP	0.42	3.20	0.38	1.30
C-4	"	LP	0.37	3.25	0.31	0.88
C-5	"	HP	0.37	3.50	0.71	3.20
C-6	"	LP	0.32	3.50	0.60	2.30
D-1	Eui Ji Ro M	HP	0.38	3.20	0.50	2.40
D-2	"	LP	0.32	3.30	0.38	1.30
D-3	"	LP	0.39	3.30	0.40	1.24
D-4	"	HP	0.35	3.10	0.69	3.78
D-5	"	LP	0.32	2.80	0.48	1.60
D-6	"	LP	0.00	2.20	0.00	0.12
E-1	Dong Dae Moon M	HP	0.70	4.01	0.56	3.13
E-2	"	"	0.30	2.90	0.78	3.70
E-3	"	"	0.62	3.10	0.65	3.00
E-4	"	LP	0.58	2.90	0.58	2.30
F-1	Yong Deung Po M	HP	0.46	3.20	0.70	3.40
F-2	"	LP	0.42	3.20	0.60	2.80
F-3	"	HP	0.32	3.30	0.40	0.80
F-4	"	"	0.45	3.60	0.50	3.20
F-5	Yong Deung Po M	HP	0.50	3.00	0.79	3.60
F-6	"	LP	0.39	3.30	0.58	1.20
F-7	"	"	0.46	3.50	0.50	0.67
F-8	"	"	0.27	8.40	0.64	1.01
G-1	Shin Chon M	HP	0.48	3.50	0.74	5.20
G-2	"	LP	0.53	3.60	0.81	5.30
G-3	"	HP	0.46	3.60	0.85	4.70
H-1	Nam Dae Moon M	HP	0.33	3.70	0.78	4.50
H-2	"	LP	0.43	3.95	0.35	0.69

H-3	"	HP	0.50	3.50	0.67	4.20
H-4	"	LP	0.47	3.20	0.69	3.40
H-5	"	HP	0.36	3.63	0.55	2.50
I-1	Ma Po M	LP	0.60	2.30	0.30	1.00
J-1	Bul Kwang Dong		0.45	3.50	0.70	4.30
J-2	Yeon Seo Dong		0.49	3.00	1.02	4.70
J-3	Dae Jo Dong		0.55	3.20	0.76	4.50
J-4	Yeock Chon Dong		0.47	3.10	0.60	1.60
J-5	Bul Kwang Dong		0.47	2.80	0.90	4.60
J-6	Woo--Hospital		0.52	4.20	1.20	3.30
J-7	Chung Ju		0.90	2.60	0.84	6.00
J-8	Rock Beon Dong		0.52	2.80	0.96	4.50
K-1	-- oil Co.		0.47	3.70	0.82	4.20
K-2	×× oil Co.		0.48	3.50	0.68	3.50
L-1	Ext. from Korean S*		0.50	2.90	0.90	4.30
L-2	Ext. from Mexican S		0.50	3.80	0.80	4.80

M\*: Market

S\*: Sesame

HP\*: High Price

LP\*: Low Price

### 結果 및 考察

Gas chromatography에 의한 sterol의 분석은 대개 OV-17<sup>12</sup>과 SE-30<sup>13</sup>(≡OV-101) column을 주로 사용하고 있다.

참기름(眞品으로 推定)을 鹼化, 分離, 精製後 檢液과 sterol의 標準品에 對한 gas chromatogram은 Fig. 1~4와 같으며, 여기에서 10% OV-101과 3% OV-17 column을 사용하면 다같이 植物性 sterol들이 잘 分離되었으나, 10% OV-101은 campesterol(camp.), stigmasterol(stig.),  $\beta$ -sitosterol( $\beta$ -sito.)의 Retention time(Rt.)이 3% OV-17에 比하여 커서 많은 時間을 消耗하였으며, 含量測定에 있어서 再現性이 떨어졌을 뿐아니라, Fig. 2와 4에서 보는 바와 같이 참기름의 特異性分인 未知의 sterol(unknown II)의 Rt.가 27분, 動物性 sterol인 cholesterol의 Rt.가 29분이므로 이 두 peak가 중복되었다.

따라서 참기름중의 sterol 분석에는 3% OV-17 column이 適合함을 알 수 있다.

眞品으로 推定되는 製品인 市中高價의 기름과 會社 製品 및 かい에서 抽出한 기름의 camp.에 對한 各 sterol의 含量比(Table 1)에서 보는 바와 같이 참기름의 特異性分인 unknown II의 camp.에 對한 比率(unknown II價)이 3.0이상이고 stig./camp.의 比(stig.價)는 0.3~0.6,  $\beta$ -sito./camp.의 比( $\beta$ -sito.價)는 3.0~

3.8이었다.

市中에서 구입한 참기름 및 家庭에서 收集한 기름 49種에 對하여 實驗한 結果, camp.에 對한 各 sterol의 含量比는 Table 1과 같으며, 여기에서 참기름의 特異性分인 unknown II의 값이 3.0이상인 것이 25種이며, 3.0이하인 不良참기름으로 思料되는 것이 24種이나, 3.0이상인 참기름중에서도 stig.價와  $\beta$ -sito.價가 unknown II價에 比하여 큰 E-1, E-3은 콩기름類가 混合된 것이라고 推定할 수 있다.

또한 不良참기름으로 思料되는 試料中 stig.價와  $\beta$ -sito.價가 낮은 D-5, D-6는 菜種유를 含有한 것으로 推定할 수 있었으며, stig.價가 낮고  $\beta$ -sito.價가 특이 큰 F-8은 면실유를 含有한다고 볼 수 있고, stig.價와  $\beta$ -sito.價가 큰 變化없는 群과 stig.價는 커지는 데  $\beta$ -sito.價가 적어지는 群이 있는 데, 이들은 도나스를 튀긴 기름類의 混入 또는 참기름을 짜낸 殘渣를 再抽出한 것으로 생각되는 기름類로 推定된다.

참기름의 값은 高價일 수록 unknown I, II의 peak는 컸으며, 값싼 기름은 그의 比가 낮은 것을 볼 수 있다.

몇 개의 경우 C-2, G-2와 같이 싸게 購入되었음에도 unknown I, II/camp.의 比가 高價로 購入한 기름에서의 比와 유사한 것, 또는 C-1, C-3, F-3, B-2와 같이 高價로 購入한 기름이 싼 값으로 購入된 기름보다 unknown價가 낮은 것이 있는 데, 이런 것들은 購入者가 여러 種의 기름을 購入하는 것을 意識하여 그의

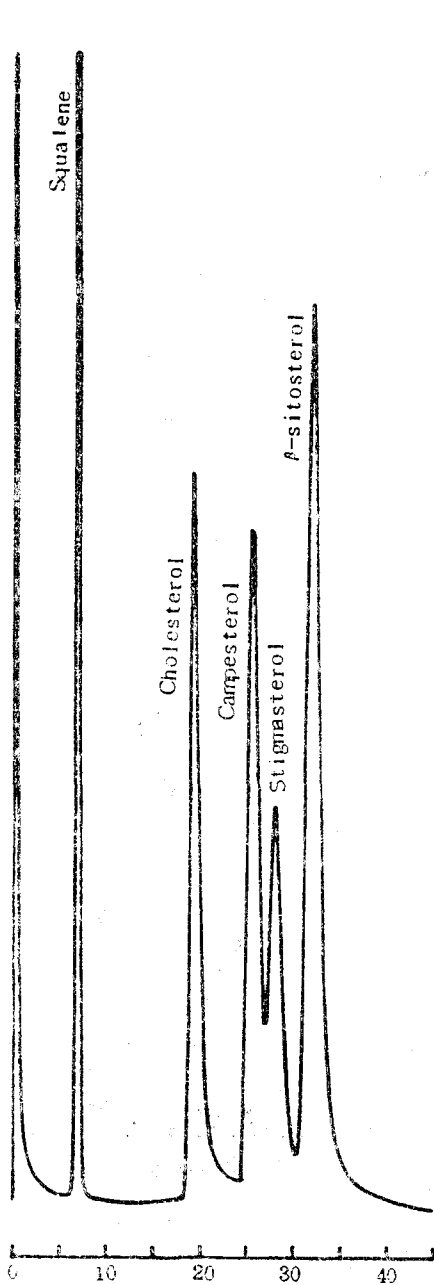


Fig. 1. Chromatogram of standard sterol.  
(3% OV-17 Column)

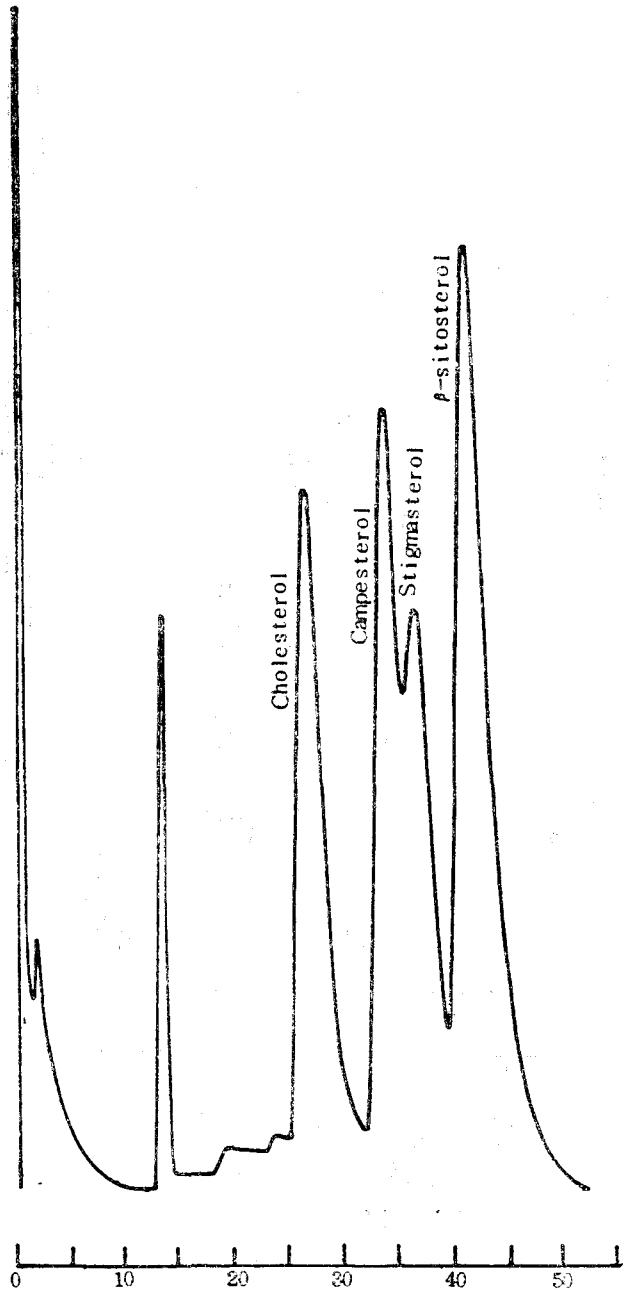


Fig. 2. Chromatogram of standard sterol.  
(10% OV-101 Column)

적으로 購入者를 混動시킬 目的으로 販賣하였거나, 또는 不良기름을 高價化하여 眞品化 시켜 販賣하는 것으로 思料된다.

國產 참깨와 멕시코產 참깨를 Ether 로 Soxhlet 法에

依하여 抽出한 기름에 對한 實驗結果 camp.濃度에 對한 各 sterol 의 比率은 Table 1에서와 같이 相異點을 볼 수 있었는데, 이는 產地나 채취時期等에 따라 그들의 含量이 다를 수 있는 것으로 思料된다.

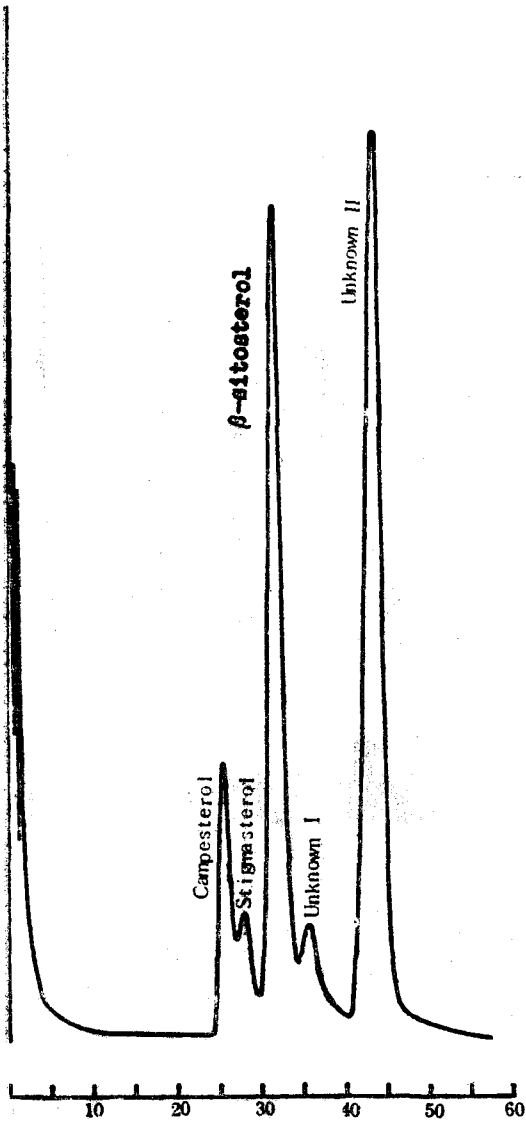


Fig. 3. Chromatogram of sesame oil.  
(3% OV-17 Column)

도나스틀 튀긴 기름은 보통 콩기름이 사용되는데 색상이 비슷하기 때문에 참기름에 흔히 혼합 시키는 것으로 알려져 있다.

眞品으로 原料되는 참기름에 도나스틀 튀긴 기름 및 채종유를 일정 比率(50 : 50, 70 : 30, 90 : 10)로 混合하여 camp.에 對한 各 sterol 의 含量比를 實驗한 結果는 Fig. 5, 6과 같다.

Fig. 5, 6에서 보는 바와 같이 채종유, 도나스틀 튀긴 기름은 unknown I과 unknown II를 含有하지 않

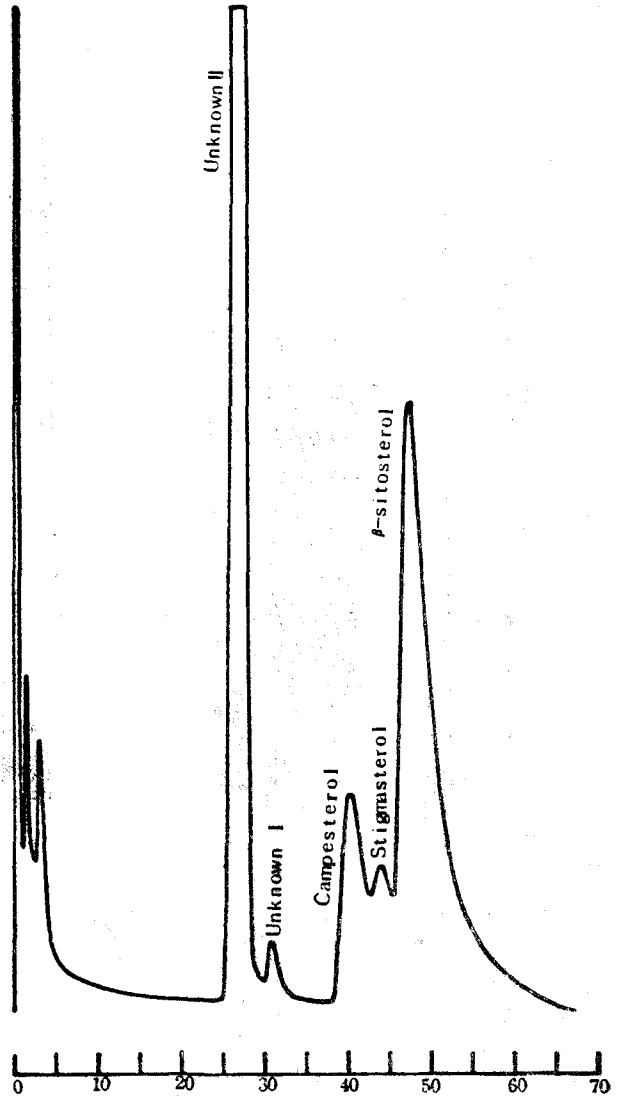


Fig. 4. Chromatogram of sesame oil.  
(10% OV-101 Column)

으므로 참기름의 量이 많을수록 그 價는 상승하였으며 stig.는 채종유에서는 상승하였고, 도나스틀 튀긴 기름에서는 하강하였다.

$\beta$ -sito.는 채종유에서는 상승하나, 도나스틀 튀긴 기름에서는 완만하게 하강하는 것을 볼 수 있었다.

그러나 産地等에 따라 그들의 含量比가 다를 수 있으므로 본 檢量線(Fig. 5, 6)만으로는 다른 기름의 正確한 混合比率를 推定하기는 困難하다.

Table 2의  $M_1-M_{16}$  試料는 飲食店에서 수집한 것이

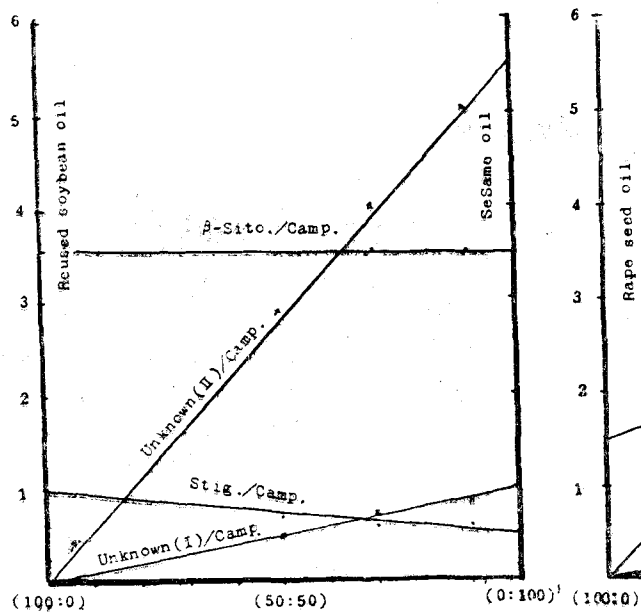


Fig. 5. Calibration curves of mixed oil.  
(Reused soybean oil & Sesame oil)

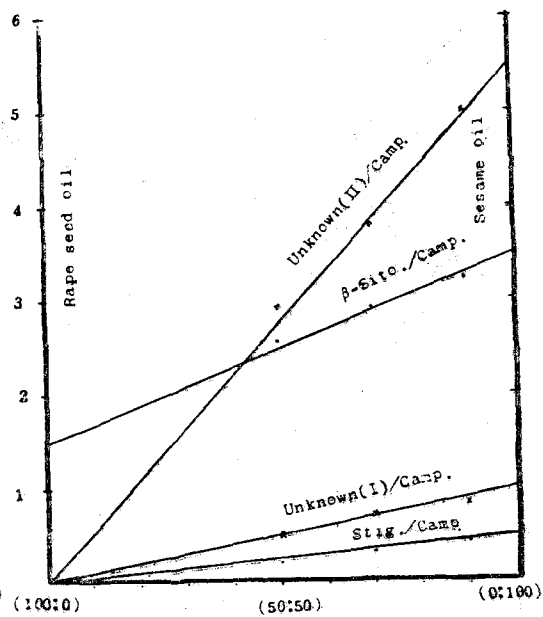


Fig. 6. Calibration curves of mixed oil.  
(Rape seed oil & Sesame oil)

Table 2. The ratio of sterol vs. campesterol in oils collected from restaurants.

Sample No.	Place of collection	stig.	β-sito.	Unkn. I.	Unkn. II.
M-1	Seo Dae Moon R*	0.46	3.27	0.74	2.95
M-2	"	0.76	2.39	0.20	1.00
M-3	"	0.58	2.88	0.23	0.85
M-4	"	0.45	3.18	0.73	1.90
M-5	"	0.47	4.60	0.00	0.18
M-6	"	0.56	3.10	0.15	0.22
M-7	"	0.37	3.10	0.37	1.01
M-8	"	0.48	3.60	0.68	4.08
M-9	"	0.49	3.07	0.50	1.29
M-10	"	0.36	3.58	0.00	0.18
M-11	"	0.76	3.40	0.46	3.60
M-12	"	0.57	3.35	0.60	3.87
M-13	Ma po R	0.75	3.50	0.28	1.47
M-14	Bu Pyung R	0.65	2.90	0.24	0.60
M-15	Soo Won R	0.74	4.20	0.60	1.60
M-16	Jam Shil R	0.70	2.93	0.80	2.50

\*R: Restaurant

며 이들중 M-8을 除外하고는 全部 도나스를 튀긴 기름類의 混入 또는 참기름을 짜낸 渣殘를 再抽出한 것으로 생각되는 기름類를 混合한것으로 推定할수 있다.

### 結 論

1) 3% OV-17 column에서 참기름의 特異成分이 다 른 sterol와 良好하게 分離되므로 이의 分析에 適合 하였다.

2) 眞品인 경우 campesterol이 8.4%, stigmasterol 이 4.5%,  $\beta$ -sitosterol이 33.9%, unknown I이 8.7% 및 unknown II가 44.3%를 含有하였으며 高價의 참기름일수록 camp.에 對한 unknown II의 比가 높고, 값싼 기름일 수록 그 比가 낮았다.

3) campesterol에 對한 unknown II의 比가 크더라도 stig.의 比가 큰 것들은 도나스를 튀긴 기름類의 混入을 推定할 수 있으며, 그의 比가 特히 큰 것은 면실유, 야자유 등이 混入된 것으로 推定할 수 있다.

4) 試料 65種 中 眞品으로 思料되는 것은 26種(40%), 雜종유의 混入을 推定하는 것이 2種(3%), 면실유의 混入으로 推定되는 것이 1種, 나머지는 도나스를 튀긴 기름 및 再抽出한 기름類의 混入으로 推定되는 것 36種(55.4%)이었다.

5) 참기름에 값싸고 色狀이 비슷한 도나스를 튀긴 기름이나 再抽出한 기름類를 混合하여 販賣되고 있는 것이라든가 음식점에서 주로 이러한 기름類를 사용하고 있다는 것은 食品衛生上 改善되어야 할 하나의 社會問題라 하겠다.

<본 연구에 있어서 指導와 격려를 하여주신 劉永瓚先生님, 李完求先生님께 진심으로 감사드립니다>

### Reference

- 1) 油類共同研究會, 科學警察研究所: 油類의 檢査法에 대하여. pp. 100—147, 1972.
- 2) 阿部: Gas-Chromatography에 의한 油脂類의 鑑別에 대하여. 科警研報. 21: 323—326, 1968.
- 3) Tamura, T., Maruyama, T., Isoda, Y., Sato, S., Suzuki, K., Murui, T., Yoneyama, S., & Watanabe, M.: 油脂中の Sterol 定量法. 油化學. 25: 853—859, 1976.
- 4) Thorpe, C. W., Pohland, L. & Firestone, D.: *Thin Layer and Gas-Liquid Chromatography of*

- Cholesterol in Fats and Oils. J. Assoc. Office. Agr. Chem. 52: 774—778, 1969.*
- 5) Thorpe, C.W.: *Thin Layer and Gas-Liquid Chromatography of Cholesterol in Fats and Oils. J. Assoc. Office. Agr. Chem. 52:778—781, 1969.*
- 6) Ko, Y. S., Chang, Y. K., Lee, H.J., Woo, S.K. & Yang, C.B.: *Studies on the Constituents of Korean plant Edible Oils and Fats. The Korean Journal of Nutrition. 10: 44—53, 1977.*
- 7) Maruyama, T. & Tamura, T.: *Relation between Fatty Acid and Sterol Compositions in Oils Obtained from Various Materials of Rape and Mustard Seeds. 油化學 26: 730—732, 1977.*
- 8) Kanematsu, H., Maruyama, T., Yamagasa, M., Niiya, I. & Imamura, M.: *Study on the Rapid Determination Method of Sterol Content in Edible Oil and Fat. 食衛誌 13: 286—292, 1972.*
- 9) Itoh, T., Tamura, T. & Matsumoto, T.: *Sterol Composition of 19 Vegetable Oils. J. Amer. Chem. Soc. 50: 122—125, 1973.*
- 10) Seher, Von, A., Krohn, M. & Ko, Y. S.: *Zusammensetzung einiger Koreanischer Samenole, Fette. Seifen. Anstai. Chenittel. 79: 203—206, 1977.*
- 11) Takagi, T.: *Recent Reserches on Gas Chromatography of the components related to Fatty Oils. 油化學. 19: 279—287, 1970.*
- 12) Eisner, J., Wong, N., P., Firestone, D. & Bond, J.: *Gas Chromatography of Unsaponifiable Matter. J. Assoc. Office. Agr. Chem. 45: 337—342, 1962.*
- 13) Eisner, J. & Firestone, D.: *Gas Chromatography of Unsaponifiable Matter. J. Assoc. Office. Agr. Chem. 46: 542—550, 1963.*
- 14) Eisner, J., Iverson, J. L., Mozingo, A. K. & Firestone, D.: *Gas Chromatography of Unsaponifiable Matter. J. Assoc. Office. Agr. Chem. 48: 417—433, 1965.*
- 15) Eisner, J., Iverson, J. L. & Firestone, D.: *Gas Chromatography of Usnaponifiable Matter. J. Assoc. Office. Agr. Chem. 49: 580—590, 1966.*
- 16) Varian Co.: *CDS 111C Chromatography Data System.*