

貯藏中 참깨의 結合形態別 脂質 및 微量成分含量變化

崔 相 道·趙 武 濟*

晉州農林專門大學 食品製造科

*慶尙大學校 農科大學 農化學科

(1983년 11월 3일 수리)

Changes in Fractionation Pattern of the Sesame Seed Lipid and Minor Components during Storage

Sang-Do Choi and Moo-Je Cho*

Department of Food Processing, Jinju Technical College of Agriculture
and Forestry Jinju, Korea

*Department of Agricultural Chemistry, Gyeongsang National University, Jinju, Korea

Abstract

In order to examine the effect of storage conditions on lipid and minor elements compositions of sesame seed, the changes in general characteristics and fractionation pattern of the lipid, and such minor elements as sesamol, sesamolins and sesamin were analyzed during the storage of sesame seeds for 4, 9, and 15 months at the four different storage conditions, that is, storage under light with linen pouch(LA), storage in dark with linen pouch(DA), storage under light with polyethylene pouch(LS) and storage in dark with poly ethylene pouch(DS).

The acid value were increased significantly during the storage for 4 to 9 months then continued same acid value with prolonged storage until 15 months, but iodine value were increased continuously until 15 months in all the storage conditions, and the increasing tendency of the value at LA and DA was higher than that at LS and DS.

Steryl ester was increased in the LA but decreased in DS with prolonged storage until 15 months. Diglyceride was increased during the storage in all the storage conditions and increasing tendency in LA was higher than that in DS and LS. The free fatty acid contents were significantly increased until 9 months of storage, then similar value was continued with prolonged storage. Phospholipid was decreased with prolonged storage until 15 months and decreasing tendency in DA and LA was sharper than that in LS and DS. The content of free sesamol was ranged from 0.0021 to 0.0058% of total lipid. Free sesamol was increased but bound sesamol was decreased during the storage for 15 months in all the storage conditions.

Sesamolins was ranged from 0.11 to 0.19% of total lipid and decreasing tendency during the storage was similar to free sesamol.

結 論

참깨 (*Sesamum indicum* L.)는 胡麻科(*Pedaliaceae*)에 속하는 1년생 작물로서 原產地는 明確하게 알려져 있지 않으나 참깨종실 및 기름은 營養價가 높고 風味가 특수하여 우리나라뿐만 아니라 아시아 여러나라에서 數千年동안 使用해온 調味食品의 하나이다. 따라서 참깨의 一般成分¹⁻⁵⁾, 酸價, 沃素價, 鹼化價等 참기름의 特性^{1,4,6)} 脂肪酸組成^{1,7,9)}, sesamol, sesamin等 微量成分의 含量¹⁰⁻¹³⁾에 關하여 많은 研究가 이루어졌다. 그러나 참깨의 貯藏中 일어나는 脂質의 變化에 關해서는 李等^{14,15)}의 참깨 貯藏環境이 참깨의 一般成分 및 참기름의 산가, 옥소가 및 檢化가와 脂肪酸組成 變化에 關한 몇편의 報告가 있을 뿐 참깨종실을 그대로 貯藏하면서 貯藏期間동안에 일어나는 脂質의 變化를 觀察한 研究는 거의 없다. 따라서 本 研究에서는 참깨를 4가지 서로 다른 條件 즉, 暗所에서 通氣貯藏 및 密封貯藏과 明所에서 通氣貯藏 및 密封貯藏을 하면서 이들 貯藏條件이 참깨의 脂質特性, 各 脂質分劃含量 및 sesamol, sesamol인 및 sesamin等의 微量成分含量變化에 미치는 影響을 調査하였기에 그 結果를 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 材 料

試料참깨는 慶尙南道 農產物 原種場에서 1981년에 生産한 水原 21號를 自然乾燥시켜서 使用하였으며 그 一般成分中 粗脂肪의 含量은 51.5%이었다.

2. 貯藏條件

通氣와 採光條件이 貯藏中의 脂質成分 變化에 미치는 影響을 觀察하기 위하여 明所에서의 通氣貯藏(LA), 明所에서의 密封貯藏(LS), 暗所에서의 通氣貯藏(DA), 暗所에서 密封貯藏(DS)등 4가지 條件으로 貯藏하였으며, 通氣貯藏은 무명포대, 密封貯藏은 비닐포대를 사용했으며, 暗所貯藏은 햇빛이 들지 않는 貯藏室에 明所貯藏은 햇빛이 잘 드는 貯藏室에서 1981년 10월부터 4, 9 및 15個月간 自然條件下에서 참깨종자를 貯藏하면서 各 脂質成分 變化를 觀察하였다.

3. 脂質抽出

試料 100g에 300ml의 acetone을 加하여 homogenizer로 5分間 磨碎하여 30±2°C의 恒溫振盪機에서 72時間동안 振盪 抽出한 후 減壓濃縮機로서 acetone을 除去한 다음 건조하여 實驗用 脂質로 使用하였다.

4. 酸價 沃素價 및 鹼化價의 測定

ethyl ether로 抽出한 粗脂質을 藤野安彦¹⁶⁾의 方法에 따라서 酸價, 沃素價 및 鹼化價를 測定하였다.

5. 結合形態別 脂質 分劃

結合形態別 脂質인 glycolipid, steryl ester, triglyceride, diglyceride, free fatty acid, free sterol 및 phospholipid의 分劃은 Grunwald¹⁷⁾ 및 Stedman等¹⁸⁾의 方法에 準하였다. 즉 acetone으로

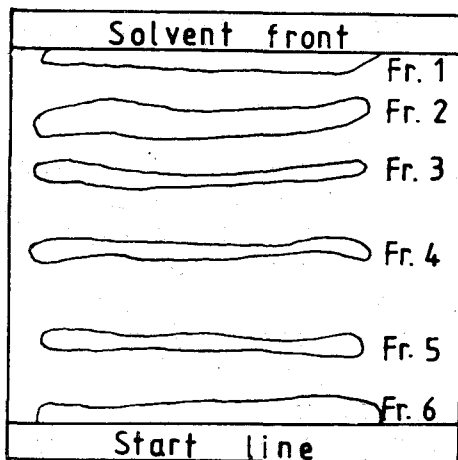


Fig. 1. Thin layer chromatogram of total lipid fractionated in hexane from sesame oil.

- Fr. 1: steryl ester.
- Fr. 2: triglyceride.
- Fr. 3: diglyceride.
- Fr. 4: free fatty acid.
- Fr. 5: free sterol.
- Fr. 6: phospholipid.

抽出한 脂質試料 1g에 95% ethanol 및 hexane을 各各 50ml를 加하여 ethanol層과 n-hexane層을 分離하였으며 이 操作을 3回 反復하였다. ethanol層에서는 glycolipid를 分離하였고 hexane層은 다시 TLC法¹⁹⁾으로 steryl ester, triglyceride, diglyceride, free fatty acid, free sterol 및 phospholipid를 分離하였다. hexane層 脂質分劃을 위한 TLC

용媒^{16,20)}는 *n*-hexane—diethyl ether—acetic acid (80 : 20 : 1)을 使用하였으며 分離 pattern은 Fig. 1과 같다. 이때 分離된 各脂質은 總脂質에 對한 重量으로 表示하였다.

6. sesamol, sesamolin 및 sesamin의 定量

sesamol 및 sesamolin의 定量은 Suarez等²¹⁾의 方法으로 sesamin은 Budowski等²²⁾의 方法으로 各 各 定量하였다. 즉 試料를 chloroform-isooctane (1 : 4)으로 溶解시키고 이 溶液의 一部를 取하여 10% ethanol-KOH溶液을 加하여 2000rpm에서 10 分 동안 遠心分離하여 알칼리層과 chloroform-isooctane層을 分離하였다. 알칼리層의 一定量에 黃 酸과 furfural로 發色시킨 후 518nm에서 吸光度 를 測定하여 試料中 遊離 sesamol의 含量을 求하 였다. 또 chloroform-isooctane溶液의 一部를 黃 酸 및 furfural을 加한 후 30分間 振盪하며 黃酸 加水分解에서 生成된 sesamol을 遊離 sesamol과 同一한 方法으로 測定하여 結合 sesamol의 含量 을 求하였으며 結合 sesamol의 量에 2.68을 곱하여 sesamolin의 含量으로 하였다. 그리고 試料를 chloroform-isooctane으로 溶解한 처음의 溶液을 288nm, 255nm 및 320nm에서 各 各 吸光度를 測 定하여 sesamin含量을 求하였으며 吸光度의 測定 은 UV-visible spectrophotometer(Hitachi Model 200-20)를 使用하였다.

結果 및 考察

1. 酸價, 沃素價 및 鹼化價의 變化

貯藏條件에 따른 참기름의 酸價 沃素價와 鹼化 價의 變化는 Table 1에 나타내었다.

酸價의 變化는 모든 貯藏條件에서 貯藏 4個月 까지 거의 變化가 일어나지 않았으나 4個月에서 9個月까지는 急激히 增加하였으며, 9個月부터 15個月까지는 거의 變化가 없었다. 이런 結果는 張等²³⁾의 報告와 一致하였다. 한편 貯藏條件에 따 른 酸價變化는 差異가 거의 나타나지 않았다.

기름의 不飽和度를 나타내는 沃素價의 變化는 모든 貯藏條件에서 期間이 길수록 增加하였다. 貯藏條件에 따른 沃素價의 變化를 比較하여 보면 密封貯藏(LS, DS)이 通氣貯藏(LA, DA)보다 期間에 따른 增進程度 大적었다. 이는 貯藏中에 참깨 種實에서 飽和脂肪酸이 不飽和脂肪酸으로 轉換된 結果라고 생각된다.

Table 1. Changes in acid value, iodine value and saponification value of the oil during storage of sesame seed at different storage conditions.

Storage conditions	Storage time(month)	AV	IV	SV
	0	1.79	109.8	189.0
LA	4	1.90	110.8	190.0
	9	3.55	120.0	191.2
	15	3.29	111.4	190.6
LS	4	1.93	110.3	189.0
	9	3.62	111.0	190.4
	15	3.45	112.1	190.2
DA	4	1.87	110.5	191.0
	9	3.50	112.0	190.7
	15	3.43	112.3	190.5
DS	4	1.84	110.2	190.0
	9	3.59	110.2	190.2
	15	3.46	111.8	189.8

AV: acid value.

IV: iodine value.

SV: saponification value.

LA: stored in linen pouch under light.

LS: stored in poly ethylene pouch under light.

DA: stored in linen pouch in dark.

DS: stored in doly ethylene in dark.

鹼化價의 變化는 貯藏期間이 길어질수록 완만 하게 增加하였으나 貯藏條件에서는 一定한 경향 이 없었다. 이 現象은 참깨¹⁵⁾와 유청²⁴⁾ 貯藏에서 鹼化價의 變化와 비슷한 경향이다.

2. 結合形態別 脂質의 變化

貯藏中 總脂質은 貯藏條件에는 큰 차이가 없이 期間이 길어질수록 최초의 51.5%의 脂質이 50.2 %로 약간 減少하였으며 結合形態別 脂質의 變化 는 Table 2와 같다.

貯藏條件에 따른 glycolipid組成變化(Table 2) 는 glycolipid組成이 減少되는 程度는 다르지만 모 든 貯藏條件에서 9個月까지는 減少하다가 15個月 에는 다시 增加하였다. 이 경향은 植物의 種類는 다르지만 사과²⁵⁾의 貯藏中 60日까지는 減少하다 가 그 以後는 약간 增加하는 것과 같은 傾向이 있 다. 또한 貯藏條件에 따라 比較해 보면 9個月까 지는 DA에서는 減少程度가 적었으나 15個月에서 는 LA가 glycolipid組成이 높다.

steryl ester의 變化(Table 2)는 現在까지 steryl

Table 2. Changes in fractionation pattern of oil during storage of sesame seed at different storage conditions.

(% of total lipid extracted with acetone)

Storage conditions	Storage time (month)	Fraction of lipids							
		Glyco-lipid	Steryl ester	Trigly- ceride	Digly- ceride	Free fatty acid	Free sterol	Phospho- lipid	Others
LA	0	6.3	0.9	76.7	0.4	0.7	2.8	3.0	9.2
	4	5.8	1.1	75.0	0.7	1.5	3.0	2.9	10.0
	9	5.5	1.4	73.9	1.5	1.9	3.4	2.8	9.6
	15	6.3	1.8	72.2	2.0	1.8	3.6	2.7	9.6
LS	4	5.8	0.9	76.1	0.5	1.4	3.3	2.9	9.6
	9	5.8	1.2	73.2	0.8	2.0	3.1	2.9	11.0
	15	6.1	1.1	73.0	1.2	1.9	3.1	2.8	10.8
DA	4	5.8	1.0	75.8	0.6	1.3	3.1	2.8	9.6
	9	5.9	1.2	73.1	0.9	2.0	3.3	2.6	11.0
	15	6.0	0.9	72.8	1.4	1.9	3.3	2.5	11.2
DS	4	5.4	0.9	76.5	0.4	1.7	2.9	2.9	9.3
	9	5.7	0.8	76.1	0.8	1.8	3.0	2.8	9.0
	15	6.2	0.9	75.3	1.4	1.7	2.9	2.8	8.8

ester에 관한 實驗報告²⁸⁻³⁰⁾에 따르면 種子發芽 및 幼植物의 生育時 빛에 依하여 steryl ester가 增加하는 것으로 說明하고 있다. 本 實驗의 結果는 貯藏條件에서는 全 貯藏期間中 含量을 比較해 보면 LA가 가장 높았고 DS는 가장 낮았으며 한편 DA와 LS는 서로 비슷하게 나타났다. 이는 發芽時 光에 依하여 幼植物의 steryl ester가 增加하였다고 報告³¹⁾하고 있는 것과 같이 함께貯藏時에도 역시 採光이 steryl ester의 生成을 促進하는 것으로 생각되는데 이는 더 研究되어야 할 것으로 생각된다.

種實中에 貯藏形態別로 存在하는 triglyceride (Table 2)는 모든 貯藏條件에서 期間이 길수록 減少하는 傾向이었다. 또한 貯藏條件에 따라서 比較하여 보면 DS는 減少程度가 微弱하였으나 LA, LS, DA는 減少程度가 極深하였다. 以上の 結果는 種子發芽時 lipase에 의하여 triglyceride가 加水分解된다는 것³²⁾을 생각하여 볼 때 貯藏하는 동안 通氣條件이 lipase의 活性을 增加시키는 것³²⁾에 基因되어서 triglyceride가 急激히 減少된 것으로 推測된다.

diglyceride(Table 2)는 貯藏期間이 길어질수록 增加하였는데 皇甫等³³⁾의 米穀貯藏中 diglyceride의 變化와 비슷한 傾向이며 또한 貯藏條件에 따른 變化는 LA가 가장 높았고 그 다음이 DA이며

LDS와 S는 비슷하게 가장 낮았다. 이 傾向은 steryl ester의 變化와 비슷하며 triglyceride의 變化와 相異하였다. 이는 lipase의 活性에 採光과 通氣가 密封보다도 더 큰 影響을 미치는 것이 아닌가 생각된다.

모든 貯藏條件에서는 free fatty acid(Table 2)가 貯藏 9個月까지는 急激히 增加하였다가 9個月에서 15個月까지는 거의 平衡狀態로 나타났다. 이는 米穀³³⁾과 米糠³⁴⁾ 貯藏時와 一致하는 傾向이다. 또한 貯藏條件에 따라서 比較하여 보면 貯藏 4個月까지는 LA가 가장 높았고 그 다음이 LS, DA, DS의 順으로 나타났으나 貯藏 9個月에서 15個月 사이에는 DS, DA, LA, DS의 順으로 나타났으며 free fatty acid의 變化는 酸價變化(Table 1)와 一致하였다. 또한 모든 貯藏條件에서 9個月 free fatty acid가 急激히 增加하였으나 9個月에서 15個月사이에는 變化의 幅이 거의 없는 것은 種子內에서 어느 濃度以上 生成된 後에는 triglyceride 혹은 他結合形態別 脂質로 轉換된 것인지 또는 free fatty acid가 呼吸作用의 氣質로 使用되었는지는 더욱더 研究되어야 할 것으로 생각된다.

free sterol의 變化(Table 2)에서 種子 發芽時 sterol은 移動形態로 된다는 報告^{31, 35, 36)}가 있으나 本 實驗에서는 貯藏條件에 따른 結合形態別 脂質 變化에서 free sterol이 가장 적은 變化幅을 나타

였다.

phospholipid의 변화(Table 2)는 모든 조건에서 기간이 길수록 감소하는 경향이였다. 이는 실험 대상은 다르지만 米糠³⁴⁾과 米穀³³⁾과 사과²⁵⁾도 저장기간이 길어질수록 감소하는 것과 一致된다. 또한 저장조건에 따른 phospholipid의 감소 정도는 기간이 길수록 DA가 뚜렷하였고 그 다음이 LA와 DS이고 LS는 輕微하였다.

以上の 結果는 發芽生育時 光條件下에서 生育한 幼植物이 暗條件下에서 生育한 幼植物보다 約 3倍의 phospholipid가 生成되는 것²⁹⁾에 比하여 참깨 貯藏時는 採光보다는 오히려 通氣下에서 phospholipid의 分解가 더 많이 進行된 것으로 나타났다. 이는 phospholipid는 發芽와 貯藏條件 즉 種子의 休眠生理에서는 採光보다는 通氣條件이 phospholipid의 分解에 더 큰 影響을 미치는 것으로 생각된다.

3. 微量成分의 變化

貯藏條件에 따른 遊離 sesamol, 結合 sesamol, sesamol인 結合 sesamol의 變化를 比較해 보면 Table 3과 같다.

收穫直後에 採油한 기름의 遊離 sesamol은 0.0021%, 結合 sesamol은 0.070%, sesamol은

0.19%, sesamin은 1.18%로 나타났다. 이 結果는 이미 報告^{4,11,12,30,37,38)}된 遊離 sesamol이 結合 sesamol과 sesamol의 含量과는 一致한 傾向이 있으나 sesamin의 含量은 조금 높았다. 여기서 sesamin의 含量이 높은 것은 참깨의 品種 및 栽培環境이 다른데 基因된 것으로 推測된다. 그러나 強力한 抗酸化劑로 作用^{10,16)}한다고 알려져 있는 遊離 sesamol, 結合 sesamol과 sesamol의 變化는 모든 貯藏條件에서 期間이 길수록 增加한 것으로 나타났으며 또한 植物性殺虫劑인 pyrethrin의 殺虫上乘效果^{39~43)}가 있는 sesamin의 變化는 모든 貯藏條件에서 大體적으로 減少하는 傾向이였다.

本 實驗에서 얻은 結果와 sesamol이 加水分解하여 sesamol과 samin을 生成한다는 報告³⁹⁾와 比較해 볼 때 모든 貯藏條件에서 貯藏期間동안 sesamol이 加水分解된 것임을 말해주고 있으며 酸處理, 硬化, 加工과 貯藏中 sesamol의 含量은 減少되고 sesamol은 增加한다는 研究^{6,11,12,30)}와 一致한다.

抄 錄

酸價는 모든 條件에서 貯藏 4個月에서 9個月까

Table 3. Changes of sesamol, sesamol and sesamin in sesame oil during storage at different conditions.

(%)					
Storage conditions	Storage periods(month)	Free sesamol	Bound sesamol	Sesamol	Sesamin
	0	0.0021	0.070	0.19	1.18
LA	4	0.0028	0.062	0.17	1.12
	9	0.0034	0.051	0.14	1.01
	15	0.0056	0.048	0.13	0.88
LS	4	0.0039	0.061	0.16	1.11
	9	0.0050	0.052	0.14	1.06
	15	0.0058	0.042	0.11	0.65
DA	4	0.0029	0.067	0.18	1.10
	9	0.0037	0.064	0.17	1.06
	15	0.0055	0.052	0.14	0.86
DS	4	0.0030	0.065	0.17	1.13
	9	0.0049	0.057	0.15	1.01
	15	0.0057	0.048	0.13	0.92

지 뚜렷하게 증가하였다. 그러나 沃素價는 모든 條件에서 期間이 길수록 증가하였고 또한 通氣貯藏이 密封貯藏보다 높았다. steryl ester는 期間이 길수록 LA에서는 증가되었으나 DS에서는 減少하였다. triglyceride는 모든 條件에서 期間이 길수록 減少하였으며 DS에서는 減少程度가 微弱하였으나 LA, DA와 LS에서는 減少程度가 컸다. diglycerid는 모든 條件에서 期間이 길수록 증가하였으며 LA가 가장 높고 DS와 LS가 가장 낮았다. free fatty acid는 貯藏 9個月까지는 顯著히 증가하였다가 9個月以後는 거의 變化하지 않았다. phospholipid는 모든 條件에서 期間이 길수록 減少하였으며 密封貯藏이 通氣貯藏보다 減少程度가 적었다. 遊離 sesamol은 總脂肪量의 0.0021~0.0058%이며 모든 貯藏條件에서 貯藏期間이 길수록 증가하였으나 結合 sesamol과 sesamol인은 모든 條件에서 期間이 길수록 減少하였다. sesamin은 總脂肪量의 0.65~1.18%로서 貯藏條件에 따른 變化는 一定한 傾向이 없었다.

參 考 文 獻

1. Ei Tinay, A.H., Khattab, A.H., and Khirdir, N.O.: J. Am. Oil Chem. Soc., 53 : 648(1976).
2. Lee, J.I., Shiga, T., and Takayamagi: The Research Reports of O.R.D., 16 : 53(1974).
3. 홍성애 : 영남대학교 대학원 학위논문(1977).
4. 신효선 : 韓食科誌 5(2) : 113(1973).
5. 이정일, 강철환 : 韓作物誌, 15(1) : 54(1980).
6. Budowski, P., and Markley, K.S.: Chem. Rev., 48 : 125(1951).
7. Lyon, C.K.: J. Am. Oil Chem. Soc., 49 : 245 (1972).
8. Sreerivasan, B.: J. Am. Oil Chem. Soc., 49 : 259(1968).
9. O'conner, R.T., and Herb, S.F.: J. Am. Oil Chem. Soc., 47 : 195A, 197A, 186A(1970).
10. Budowski, P.: J. Am. Oil Chem. Soc., 27 : 264(1950).
11. Budowski, P., Nenezzer, F.G.T., and Dollear, F.G.: J. Am. Oil Chem. Soc., 27 : 377(1950).
12. Budowski, P.: J. Am. Oil Chem. Soc., 41 : 280(1964).
13. Lease, T.G.: Poutry Soc., 45 : 237(1966).
14. 이정일, 강철환 : 韓作物誌 26(1) : 54(1981).
15. 이재성 : 영남대학교 자원문제연구소보, 1 : 9 (1982).
16. 藤野安彦 : 脂質分析法入門, pp. 42 學會出版社. 東京(1980).
17. Grunwald, C.: Plant Physiol., 48 : 653(1971).
18. Stedman, R.L., and Rusaniswky, J.W.: Tob. Sci., 3 : 44(1959).
19. Schlotzhauer, P.F., and Elligton, J.J., and Schepertz, A.I.: Lipids 12 : 239(1976).
20. Jeong, T.M., Tamur, T., and Mastumoto, T.: Lipids, 9 : 921(1974).
21. Suarez, C.C., O'conner, R.T., Field, E.T., and Bickfold, W.G.: Anal. Chem., 24(4) : 668(1952).
22. Budowski, P., O'connor, R.T., and Field, E.T., J. Am. Oil Chem. Soc., 28 : 51(1951).
23. 장형기, 성낙웅 : 韓食科誌, 4 : 19(1972).
24. 이정일 : 농시연보, 14(작물편) : 71(1971).
25. 심기환 : 경북대학교 대학원 박사학위 논문 (1983).
26. Smith, P.F.: Lipids, 4 : 331(1969).
27. Hou, C.E., Umera, Y., Nakamura, M., and Funa, H.: J. Biochem., 62 : 351(1968).
28. 木材緊, 敦賀順一, 比内秀己, 岡本辰夫 : 日食農지, 28(5) : 235(1981).
29. Mudd, J.B.: The biochemistry of plants, Vol. 4, Academic press (N.Y.), pp. 256(1980).
30. Beroza, M., and Kinman, M.L.: J. Am. Oil Chem. Soc., 32 : 348(1955).
31. Grunwald, C.: Ann. Rev. Plant physiol., 26 : 209(1975).
32. Bewley, J.D., and Black, M.: physiology and biochemistry of seeds, Springer-Verlag, New York (1978).
33. 皇甫丁淑, 李瑞來 : 韓食과지, 8(2) : 74(1976)
34. 유정희, 최홍식 : 韓食과지, 12(4) : 278(1980)
35. Bush, P.B., and Grunwald, C.: Plant physiol., 50 : 69(1972).
36. 양민석 : 경상대학교 논문집, 20 : 109(1981).
37. Budowski, P.: J. Am. Oil Chem. Soc., 28 : 54(1951).
38. Budowski, P., O'connor, R.T., and Field, E.T.: J. Am. Oil Chem. Soc., 27 : 307(1950).
39. Beroza, M.: J. Am. Oil Soci., 31 : 302(1954).
40. Eagleson, C.: U.S., Patent, No. 2,202,145 (1940).
41. Eagleson, C.: U.S. Patent, No. 2'202,145 (1970).
42. Haller, H.L., Laforge, F.B., and Sullivan, W.W.: J. Econ. Entomol., 35 : 247(1942).
43. Partin, E.A.: Chem. Abstr., 64 : 18341(1966)