

정제공정이 참기름의 항산화 물질과 산화 안정성에 미치는 영향

한진숙 · 문수연* · 안승요

서울대학교 식품영양학과, *(주)제일제당 건강식품연구소

Effects of Oil Refining Processes on Oxidative Stability and Antioxidative Substances of Sesame Oil

Jin-Suk Han, Soo-Yeun Moon* and Seung-Yo Ahn

Department of Food and Nutrition, Seoul National University

*Food Reseach & Development Center, Cheiljedang Cooperation

Abstract

Changes in antioxidative substances - sesamol, sesamin and sesamolin - and mineral contents of sesame oil during refining processes have been studied to investigate the oxidative stability of oils during the storage at 70°C. Fe, Cu, Mg and Zn were nearly removed from the oil by the degumming process. During storage, the changes of total volatile contents in crude and degummed sesame oil were not noticeable but those in alkali-refined and deodorized sesame oil were increased at early period of the storage. The increases of hexanal and pentanal were most noticeable and their concentration was increased markedly in alkali-refined, bleached and deodorized sesame oil at early period of the storage. During refining processes and storage, sesamin was relatively stable but the content of sesamolin was decreased. The content of sesamol was decreased until alkali-refining process but increased during a bleaching process. The content of sesamolin tended to decrease with increasing of sesamol during storage.

Key words: sesame oil, refining processes, oxidative stability, hexanal, antioxidative substances

서 론

참깨(*Sesamum indicum* L.)는 영양가가 높고, 볶음 과정에서 특유한 향미로 인하여 우리나라와 일본 등지에서 오래 전부터 기호식품으로 널리 이용되어져 왔다. 참기름은 주로 참깨를 볶은 후 압착, 추출한다. 우리나라에서 주로 이용되는 참기름은 채유 전에 참깨를 볶는 과정에서 산화 방지 성분이 증가되고, 가열에 의한 갈변 반응, 유지의 산화적 분해반응 및 중합 고리화반응 등으로 여러 가지 향기 성분과 함께 갈색 색소를 함유하게 된다⁽¹⁾. 한편 일본과 미국 등지에서는 일반 식용유와 동일한 정제 과정을 거쳐 제조된 참깨 사라다유를 많이 이용하고 있어, 이에 대한 연구가 요구되고 있다⁽²⁻⁴⁾. 따라서 전보⁽⁵⁾에서는 탈검, 탈산, 탈색 및 탈취 등의 정제 과정에 따른 참기름의 특성 변화와 저장 중 유지의 산화 안정성에 대하여 연구하였다.

참기름은 sesamol, sesamin과 sesamolin 등의 천연 항산화 물질을 함유하고 있어서 산화 안정성에 매우 우수한 유지로 알려져 있다⁽⁶⁾. 그러나 참기름이 정제 과정을 거치면서 참기름에 천연적으로 존재하는 항산화 물질이 제거되거나 변화될 수 있으므로 정제 공정이 항산화 물질의 함량 변화와 기름의 산화 안정성에 미치는 효과를 알아 보는 것은 의미있는 일이라 하겠다⁽⁷⁾. 본 연구에서는 재래식으로 참깨를 볶아 압착하여 얻은 참기름과 탈검, 탈산, 탈색 및 탈취 등의 각 정제 공정을 거친 참기름들의 항산화 물질의 함량과 저장에 따른 참기름의 산화 안정성을 비교시험하였다.

재료 및 방법

재료

참깨는 1992년에 수확된 안동산 토종깨로 경동시장에서 구입하였다. 먼저 석발기를 통과시킨 참깨를 180°C에서 18분간 볶은 다음 풀무질을 하여 헝겊물을 제거하였다. 20 kg의 볶은 참깨를 이중 filter가 있는

Corresponding author: Seung-Yo Ahn, Department of Food and Nutrition, Seoul National University, San 56-1, Shillim-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

연속식 expeller (동광유압사)를 이용하여 400 kg/cm²로 압착한 후 부유물을 제거하여 조참기름(crude sesame oil)을 얻었다. 조참기름 2.5 L에 70~80°C의 온수를 첨가하고 섞은 후 원심 분리하여 탈검유(degummed oil)를 얻었다. 탈검유에 NaOH 용액을 넣고 교반한 다음 온수로 수세하고 탈수하여 탈산유(alkali-refined oil)를 얻었다. 탈색유(bleached oil)는 탈산유에 2~3% 정도의 활성 백토를 첨가하고 교반한 다음 진공 하에서 110~120°C로 30분간 처리한 후 여과하여 만들었으며, 진공 상태에서 240~260°C로 90분간 탈취하여 탈취유(deodorized oil)를 얻었다.

시료의 저장

조참기름을 포함하여 각 정제 공정별로 처리한 5종의 참기름을 각각 20±0.5 mL씩 50 mL 시료병(Supelco, Bellefonte, PA, U.S.A.)에 넣고 teflon으로 coating된 septum과 aluminum cap을 사용하여 완전히 밀폐시켜 70±1°C 오븐에 저장하면서 7일 간격으로 꺼내어 실험하였다.

금속 함량 측정

정제 공정을 달리한 참기름 중의 철, 구리, 마그네슘 및 아연 등 금속 함량을 원자흡광법에 의하여 측정하였다. 각 시료 약 10 g을 정확히 취하여 600°C에서 회화시킨 후 진한 질산 3 mL를 가하고 중탕에서 질산을 제거시켰다. 이것을 다시 1시간 회화시키고 1% 염산으로 도가니를 씻으면서 50 mL로 정용하고 atomic absorption spectrometer (Perkin Elmer 3100, Norwalk, CT, U.S.A.)로 2회 반복하여 측정하였다. 철, 구리, 마그네슘과 아연을 측정하기 위한 최대 흡수 파장으로 각각 248.3, 324.8, 285.2, 213.8 nm를 사용하였다.

저장 중 휘발성 화합물의 gas chromatography

저장 중 시료에 생성된 휘발성 화합물은 static headspace chromatography 방법⁽⁸⁾으로 정량하였다. 사용한 GC는 Hewlett Packard 5890A series II이며 HP-1 fused silica capillary column (0.53 mm×30 m, 2.65 µm film thickness)과 flame ionization detector를 사용하여 2회 반복하여 측정하였다. 분석관, 주입부와 검출기 온도는 각각 120, 200과 250°C로 하였고, split ratio는 1:80, 질소의 흐름속도는 30 mL/min 였으며, 수소와 공기의 흐름속도는 각각 35 mL/min, 360 mL/min 이었다. 휘발성 화합물의 양은 GC에 연결된 적분기(HP 3394A, Hewlett Packard)를 사용하여 electronic count로 나타내었다.

Table 1. GC-MS specification and operating conditions for analysis of volatile compounds

| | |
|----------------------|---|
| Instrument | HP GC 5890 series II Mass Selective Detector HP-5971A |
| Column | Ultra-1 (HP fused silica capillary column) 50 m×0.20 mm×0.33 µm film thickness |
| Carrier gas | He |
| Column head pressure | 25 psi |
| Injection port | 200°C |
| Detection port | 270°C |
| Oven temp. program | Hold at 50°C for 2 min, then program to 120°C at 3°C/min, and hold for 40 min |
| EM volts | 1776 |

GC-MS에 의한 개별 휘발성 화합물의 동정

휘발성 화합물의 분석은 포집장치를 부착시킨 GC-MS (HP 5890 GC+HP 5971A MSD)로 electron ionization 방법으로 실시하였다. 참기름 20±1 mL를 유리관에 넣고 질소를 시료표면 위로 통과시키면서 Tekmar™ LSC 2000 포집장치로 20분 동안 휘발성 성분을 포집한 후 Table 1의 분석 조건으로 분석하였다.

각 화합물의 동정은 Willey library를 이용하였으며, 분석 후 동정된 화합물의 표준 물질을 다시 static headspace chromatography에서와 같은 조건으로 GC에 주입하여 머무름 시간을 비교하여 확인하였다.

HPLC에 의한 sesamol, sesamin 및 sesamol인 정량 측정

참기름에 존재하는 sesamol, sesamin과 sesamolin은 HPLC (Waters 510 HPLC)로 분석하였다^(7,9). 각 시료 0.2 mL를 메탄올로 활성화시킨 Set-pak C₁₈ cartridge에 주입한 후 20 mL 메탄올로 용출하여 색소와 저극성 불순물을 제거한 다음 µ-Bondapak C₁₈ (3.9 mm i.d. × 30 cm) column에 정확히 10 µL를 주입하여 분석하였다. 이동상은 메탄올:물=7:3으로 흐름속도는 0.8 mL/min이었고, 각 화합물의 함량은 288 nm에서의 피크 높이로부터 계산하였다. 표준 물질로 사용한 sesamol은 Sigma사에서 구입하였으며, sesamin과 sesamolin은 저자들이 분리 정제하여 사용하였다^(6,10).

결과 및 고찰

정제 공정에 따른 금속 함량의 변화

정제 공정을 달리한 참기름들의 철, 구리, 마그네슘 및 아연의 함량은 Table 2와 같다. 정제 과정 중 탈검 과정에서 거의 대부분의 금속이 제거되는 것으로 나

타났으며, 그 이후의 정제 단계에서는 금속 함량에 큰 차이가 없었다. 정제 과정에서의 금속 함량의 변화는 전보에서 정제 과정에 따른 유지의 산화 촉진 인자인 유리 지방산, 과산화물의 함량 변화와 더불어 참기름의 산화 안정성에 영향을 미칠 것으로 생각된다^(5,11).

저장 중 총 휘발성 화합물의 변화

10주간 저장하는 동안에 시료병의 headspace에 존재하는 총 휘발성 화합물의 변화는 Fig. 1과 같다. 조참기름과 탈검유에서는 저장 중 휘발성 화합물의 양이 거의 변화가 없었으며, 정제의 모든 단계를 거친 탈취유에서 가장 급격하게 증가하였다. 탈산유에서는 탈색유에서보다 휘발성 화합물의 생성이 더 많이 있었다. 유지는 산패가 진행됨에 따라 총 휘발성 물질이 유의적으로 증가함으로 조참기름과 탈검유는 산화에 매우 안정하며, 정제 과정을 거침에 따라 산화가 빠르게 진행되는 것으로 보인다^(12,13).

Fig. 1에서 저장전에 각 정제 단계를 달리한 참기름들의 휘발성 화합물의 양을 살펴보면 정제공정을 거치지 않은 신선한 조참기름은 참기름 특유의 냄새를 지닌 휘발성 화합물을 함유하였으나, 정제 단계를 거

침에 따라 휘발성 화합물의 양이 감소하여 정제의 모든 단계를 거친 신선한 탈취유에서는 휘발성 화합물이 전혀 인지되지 않았다.

GC-MS에 의한 개별 휘발성 화합물의 동정

Fig. 2에 저장중 시료병의 headspace에 존재하는 휘발성 화합물의 gas chromatogram에서의 각 피크 성분을 GC-MS로 동정하여 나타내었다. Pentane, hexane 등의 alkanes과 pentanal과 hexanal 등의 aldehyde, 1-pentanol 등의 alcohol 및 acid, 그리고 당의 카라멜화 반응으로 생성되는 furan 유도체인 tetrahydrofuran 등이 확인되었다⁽¹⁴⁾. 참기름에서는 그밖에 아미노산의 아미노기와 환원당의 카보닐기의 Maillard 반응으로 생성되는 것으로 알려진 pyrazine류와 방향족 화합물들도 검출되는 것으로 알려져 있다⁽¹⁵⁾.

저장 동안 생성되는 휘발성 화합물 중 유지의 자동산화 과정에서 전형적으로 생성되는 hexanal과 pentanal의 함량 변화는 각각 Fig. 3 과 Fig. 4와 같다⁽¹⁶⁾. 저장 기간이 경과됨에 따라 산화되면서 이들 화합물의 생성이 증가하였으며, 정제 과정을 거침에 따라 조참기름보다 저장 초기에 hexanal과 pentanal이 생성되는 것으로 보아 산화가 더 빠르게 진행되는 것으로 생각된다. 본 연구에서는 휘발성 생성물의 포집온도가 비교적 낮아 주로 휘발성이 강한 산화 생성물들이 포집되어 휘발성이 약한 2,4-decadienal과 2,4-heptadienal

Table 2. Mineral contents of sesame oils with different refining process (ppm)

| | Fe | Cu | Mg | Zn |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Crude | 1.0±0.041 | 1.8±0.022 | 7.3±0.020 | 2.7±0.019 |
| Degummed | 0.8±0.112 | 0.4±0.001 | 0.6±0.003 | 0.6±0.003 |
| Alkali-refined | 0.8±0.067 | 0.4±0.002 | 0.4±0.003 | 0.6±0.003 |
| Bleached | 0.7±0.069 | 0.5±0.014 | 0.6±0.002 | 0.6±0.027 |
| Deodorized | 0.8±0.028 | 0.1±0.001 | 0.4±0.003 | 0.0±0.001 |

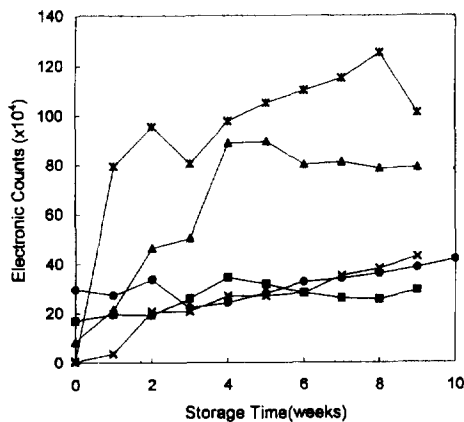


Fig. 1. Changes in total volatile contents of sesame oils during storage at 70°C. ●—●: crude, ■—■: degummed, ▲—▲: alkali-refined, ×—×: bleached, *—*: deodorized.

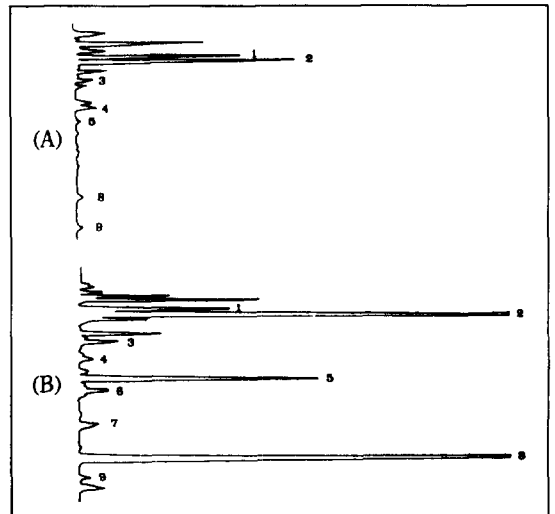


Fig. 2. GC chromatogram of volatile compounds in the headspace of sesame oils: A, fresh sesame oil; B, after 10 weeks storage at 70°C. 1: pentane, 2: acetic acid, 3: hexane, 4: tetrahydrofuran, 5: pentanal, 6: dioxane, 7: 1-pentanol, 8: hexanal, 9: octane.

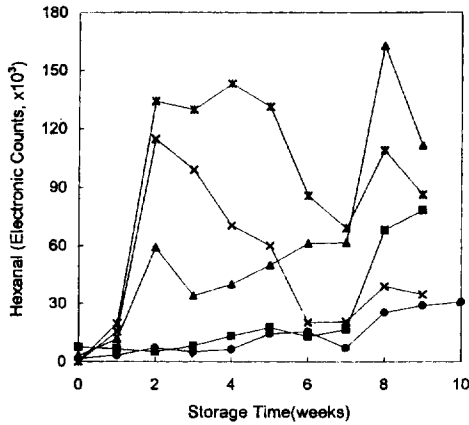


Fig. 3. Hexanal formation in the headspace of the sesame oils during storage at 70°C. ●—●: crude, ■—■: degummed, ▲—▲: alkali-refined, ×—×: bleached, *—*: deodorized.

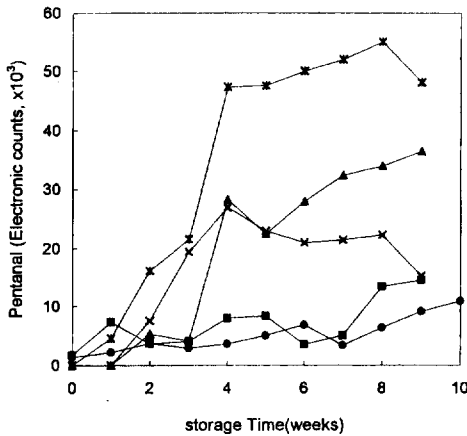


Fig. 4. Pentanal formation in the headspace of the sesame oils during storage at 70°C. ●—●: crude, ■—■: degummed, ▲—▲: alkali-refined, ×—×: bleached, *—*: deodorized.

등의 산화 생성물은 검출되지 않았다¹⁵⁾.

정제 과정과 저장 중에 sesamol, sesamin 및 sesamol인 함량 변화

조참기름과 탈취유의 HPLC chromatogram은 Fig. 5와 같다. 표준 물질의 HPLC chromatogram에서 sesamol, sesamin과 sesamol인의 머무름 시간은 각각 4.65-4.89, 12.49-12.50과 15.62-15.65 사이였다. 따라서 Fig. 5에서 피크 A는 sesamol, 피크 C는 sesamin, 피크 E는 sesamol인이다. 정제 과정 중에 피크 E는 감소되었고, 탈색 과정을 거친 탈색유와 탈취유에는 B와 D 등의 피크가 나타났다.

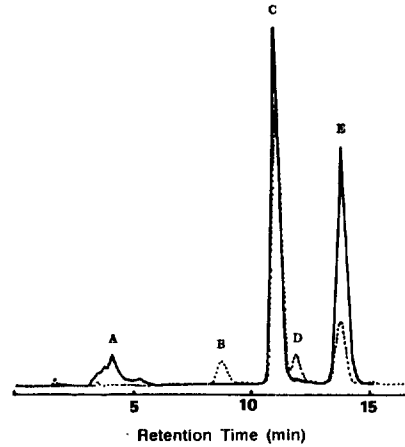


Fig. 5. HPLC chromatograms of crude and refined sesame oil. —: crude oil, ···: refined oil, A: sesamol, B: unknown, C: sesamin, D: unknown, E: sesamolol.

Table 3. Changes in sesamol, sesamin and sesamolol of sesame oils during refining processes and storage at 70°C (µg/ml)

| | Storage time ¹⁾ | Sesamol | Sesamin | Sesamolol |
|----------------|----------------------------|---------|---------|-----------|
| Crude | 0 | 471.4 | 5115.3 | 4323.0 |
| | 2 | 389.7 | 5280.1 | 4449.3 |
| | 4 | 320.4 | 4936.6 | 4135.1 |
| | 6 | 314.5 | 5077.6 | 4188.0 |
| | 8 | 432.3 | 5113.5 | 3891.2 |
| Degummed | 10 | 445.3 | 3386.7 | 4242.7 |
| | 0 | 385.7 | 5168.7 | 4386.2 |
| | 3 | 435.6 | 4930.9 | 4108.4 |
| Alkali-refined | 6 | 574.2 | 5235.6 | 3116.5 |
| | 9 | 1324.1 | 4890.2 | - |
| | 0 | 131.2 | 5175.0 | 2653.1 |
| Bleached | 3 | 367.6 | 4956.9 | 2842.1 |
| | 6 | 649.1 | 4917.9 | 2720.1 |
| | 9 | 248.1 | 4893.0 | 1970.5 |
| Deodorized | 0 | 863.6 | 4249.4 | 1140.7 |
| | 3 | 550.0 | 4290.7 | - |
| | 6 | 374.5 | 4375.0 | - |
| | 9 | 213.5 | 4551.9 | - |
| Deodorized | 0 | - | 4005.8 | 1046.7 |
| | 3 | 124.2 | 3029.1 | - |
| | 6 | 76.0 | 3798.6 | - |
| | 9 | 74.7 | 3807.5 | - |

¹⁾Weeks.

각 정제 단계별 시료의 저장 동안에 sesamol, sesamin과 sesamolol의 함량 변화는 Table 3과 같다. Sesamin은 정제 과정 동안에 감소하기는 하나 비교적 안정하였고, sesamol은 탈산 과정까지는 감소하다가 탈색 과정을 거치면서 급격하게 증가하였으며, 탈취 과정에서 더욱 산화되어 휘발성 산화 생성물로 전환되

는 것으로 생각된다. 또한, sesamol은 정제 단계를 거치면서 뚜렷하게 감소하였다. 이처럼 탈색시료에서 sesamol의 급격한 증가와 동시에 sesamol이 감소되는 것은 sesamol이 탈색과 참깨를 볶는 과정이나 튀김조리시에 C2 position의 가수분해로 sesamol로 전환되는 것에 기인한다⁽⁴⁾.

한편 저장 중 조참기름에서는 sesamol, sesamin과 sesamol인 함량은 거의 변화가 없었으나, 각 정제 단계별 시료에서는 sesamol이 저장 기간이 경과됨에 따라 계속 감소하면서 sesamol의 증가가 수반되었다. 이와 같은 결과로 볼 때 sesamol은 저장시에도 sesamol로 전환되는 것으로 생각되며, 이는 저장 동안에 생성된 유리지방산이 sesamol의 분해를 가속화하기 때문으로 생각된다⁽⁴⁾. 참기름의 산화 안정성은 sesamol이 가장 크게 기여하는 것으로 알려져 왔으나⁽⁴⁾, 최근 연구에서는 sesamol인, sesamol의 산화로 생성된 sesamol dimer⁽⁹⁾, 산촉매하에서 sesamol로부터 생성되는 sesaminol⁽⁷⁾과 참깨 종실에 있다고 알려진 sesamol⁽¹⁰⁾ 등도 산화방지 효과가 있는 것으로 보고되었다. 볶지않은 정제 참기름에서는 탈색 과정에서 sesamol로부터 생성되는 sesaminol이 주로 항산화제 역할을 하는 것으로 보고되고 있는데 Fig. 6에서 B와 C 피크의 출현이 이와 관련이 있는 물질로 생각되며, 계속적으로 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다⁽⁷⁾.

이러한 결과로 볼 때 정제 공정을 거친 시료의 산화 안정성이 조참기름에 비해 떨어지는 것은 정제 과정에서 sesamol의 전구체인 sesamol인 감소되기 때문으로 생각된다. 저장 중에 sesamol이 증가되어도 산화가 더 많이 진행된 것으로 보아 참기름의 산화 안정성은 sesamol, sesamol의 전구체인 sesamol인과 위에서 언급한 다른 lignan화합물의 존재뿐아니라 그밖에 tocopherol과 같은 항산화 물질, 산화 촉진제로 작용할 수 있는 내부 화합물 및 산화 생성물 그리고 이들간에 상호작용에 의해 영향을 받을 것으로 생각된다.

요 약

탈검, 탈산, 탈색과 탈취 등의 정제 과정이 참기름에 존재하는 항산화 물질과 금속의 함량에 미치는 영향과 70°C에서 저장 중 참기름의 산화 안정성과 항산화 물질의 변화에 관하여 시험하였다. 철, 구리, 마그네슘 및 아연의 금속은 탈검 과정에서 거의 대부분이 제거되었다. 조참기름과 탈검유는 저장 동안에 총 휘발성 화합물의 양에 거의 변화가 없었으며, 탈산유와 탈취유는 저장 초기에서부터 총 휘발성 화합물의 양이 현

저하게 증가하였다. 동정된 휘발성 산화 생성물 중 hexanal과 pentanal의 변화가 가장 뚜렷하였으며, 탈산, 탈색과 탈취 등의 정제 과정을 거친 시료들은 저장 초기에 이러한 산화 생성물의 증가가 현저하였다. Sesamin은 정제와 저장동안에 비교적 안정하였고, sesamol은 정제 과정과 저장 중에 뚜렷하게 감소하였다. Sesamol은 탈산 과정까지는 감소하다가 탈색 과정을 거치면서 급격히 증가하였고, 탈취 과정에서 거의 제거되었다. 저장 중 sesamol이 계속 감소되면서 sesamol의 증가가 수반되었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 서울대학교 가정대학부설생활과학연구소의 일부 연구비 지원으로 수행되었음.

문 헌

1. Fukuda, Y., T. Nagata, M., Osawa, T. and Namiki, M.: Chemical aspects of the antioxidative activity of roasted sesame seed oil and the effect of using the oil for frying. *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 857 (1986)
2. 福田靖子: ゴマ의 調理, 調理科學, **20**, 9 (1987)
3. 福田靖子: ゴ마種子의 抗酸化成分에 關する 食品化學的 研究. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **37**, 484 (1990)
4. Lyon, C.K.: Sesame: Current knowledge of composition and use. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 245 (1972)
5. 한진숙, 안승요: 정제공정이 참기름의 유지특성과 산화 안정성에 미치는 영향. *한국농화학회지*, **36**, 4 (1993)
6. Fukuda, Y., Osawa, T., Namiki, M. and Ozaki, T.: Studies on antioxidative substances in sesame seed. *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 301 (1985)
7. Fukuda, Y., Osawa, T. and Namiki, M.: Contribution of lignan analogues to antioxidative activity of refined unroasted sesame oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1027 (1986)
8. Choe, E. and Min, D.B.: Interaction effects of chlorophyll, β -carotene and tocopherol on the phytooxidative stabilities of soybean oil. *Foods and Biotech.*, **2**, 104 (1992)
9. Kikugawa, K., Arai, M. and Kurechi, T.: Participation of sesamol in stability of sesame oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1528 (1983)
10. Soliman, M.A., El-Sawy, A.A., Fadel, H.A. and Osman, F.: Effect of antioxidants on the volatiles of roasted sesame seeds. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 523 (1985)
11. Nawar, W.W.: Lipids. In *Food Chemistry*, Fennema, O. R. (Ed.), 2nd ed., Chap. 4, New York, p.139 (1985)
12. Yoon, S.H. Kim, J.G. and Min, D.B.: Analysis of flavor qualities of vegetable oils by gas chromatography. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **17**, 355 (1985)
13. 전호남, 김재욱: Headspace 가스크로마토그래피를 이용한 대두유의 산패도 측정. *한국농화학회지*, **34**, 154

- (1991)
14. Shbamoto, T.: Heterotic compounds found in cooked meats. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 237 (1980)
 15. 이영근 : 참깨種實의 加熱處理에 衣한 참기름의 香味成分 形成과 品質特性에 關한 研九. 서울대학교 박사학위 논문 (1992)
 16. Shin, M.G., Yoon, S.H., Rhee, J.S. and Kwon, T.W.: Correlation between deterioration of unsaturated lipid and n-hexanal during storage of Brown rice. *J. Food Sci.*, **51**, 460 (1986)
 17. Frankel, E.N., Neff, W.E. and Selke, E.: Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: VII. Volatile thermal decomposition productions of pure hydroperoxides from autoxidized and photosensitized oxidized methyl oleate, linoleate and linolenate. *Lipids*, **16**, 279 (1981)
 18. Osawa, T., Nakata, M., Namiki, M. and Fukuda, Y.: Sesamolinal, a novel antioxidant isolated from sesame seeds. *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 3351 (1985)
-
- (1996년 10월 2일 접수)