

참기름의 特異 成分 含量과 純度 決定에 관한 研究(第2報)

脂肪酸 含量을 中心하여

魯 一 協·林 美 愛

淑明女子大學校 藥學大學

(Received May 18, 1983)

Ihl-Hyeob Ro and Mi-Aie Lim

College of Pharmacy, Sookmyung Women's University, Seoul 140, Korea

Studies on the Contents of Special Components and Estimation of Purity of Sesame Oil Ⅱ

Abstract—The verification of genuine sesame oil can be examined by determination of the ratio of fatty acid. Fatty acids were extracted from the saponifiable substance of sesame oils. Fatty acids were methylated with the 14% boron trifluoride methanol solution and injected into a gas chromatograph with Unisole 3000 column and finally determined the molecular weight by mass spectrometry. The fatty acids in laboratory prepared sesame oils were composed mainly of oleic acid 36.7~42.8% and linoleic acid 39.0~46.6%, including palmitic acid 7.9~9.1%, stearic acid 4.1~5.6%, linoleic acid 0.1~3.0%, arachidic acid 0.5~1.0% and eicosenoic acid 0.1~0.5%. The above results allow the estimation of genuine sesame oil, mixed with rape seed oil, soybean oil, perilla oil, etc. In 53 samples, 14 samples were estimated as genuine and it was found that erucic acid was contained in 31 samples, linoleic acid was highly contained in 14, high quantity of linolenic acid was in 7 and palmitic and oleic acid were highly involved in 3.

우리나라에서 食用으로 또 일부醫藥用으로 사용되고 있는 참기름은 이에 異種植物油를 混合하여 판매 또는 사용되는 경우가 있다.

참기름의 成分組成은 제배조건이나 채취시기에 따라 多少 다를수 있으며¹⁾ 또한 性狀이 비슷한 다른 종류의 植物油가 混合되었을 때 그 眞僞여부를 손쉽게 判別하는 方法이 근래 要望되어 왔었다. 이에 대하여 著者는 참기름의 不鹼化物중의 sesamin과 그 關聯 sterol의 含量과 그 含量比를 測定함으로써 참기름의 眞僞여부를 推定하는 方法을 일차 報告²⁾한바 있다. 근번 著者들은 非 sterol部分인 油脂의 脂肪酸의 含量을 測定함으로써 다른 側面에서 所期의 目的을 達成코저 本實驗에 착수하였다.

油脂중의 脂肪酸分析法으로 thin layer chromatography,³⁻⁴⁾ high performance liquid chromatography,⁵⁻⁶⁾ gas-chromatography⁷⁻¹⁵⁾ (以下 GC로 略記함) 등이 근래 報告되어 있다. 著者들도 여러 종류의 脂肪酸을 신속 精確하게 分離, 定量하고자 GC法을 擇하였다.

참기름 및 類似植物油의 脂肪酸을 Metcalfe⁷⁾ 등의 方法으로 methylation하여 GC로 분리된 各成分을 mass spectrometry¹⁰⁾로 分子量을 測定하여 確認하고 얻어진 gas chromatogram로부터 成分含量을 구한다음 植物油別의 脂肪酸組成比를 검토하여 참기름 중 異種기름의 混合여부를 判定할

수 있는 方法을 설정하였다. 또한 여러 地域別로 수집한 市販참기름 53個에 대하여 本試驗法을 적용시킨 結果 단축할만한 結果를 얻었기에 이를 보고하는 바이다.

實 驗 方 法

標準品, 試藥, 器機—Methylpalmitate, methylmargarate, methylstearate, methyloleate, methylinoleate, methylinolenate, methylbehenate, methylerucate 등은 Merck사의 것을, methylarachidate, methyleicosenoate은 Gasukuro의 것을 사용했으며, palmitic acid, stearic acid, linoleic acid, linolenic acid, arachidic acid, erucic acid 등은 Merck사 제품을 그리고 14% BF₃-methanol은 Sigma사의 것을 사용했다. Gas chromatograph는 Varian 4600 (FID)를 사용했고, gas chromatograph-mass spectrometer는 Finnigan 4021을 이용하였다.

試料—Table I, II에 표시한 바와 같이 標準참기름으로서는 국산깨와 수입깨를 實驗室에서 Soxhlet 法으로 採油하였으며 市販참기름은 여러 市場에서 그리고 各種 植物油는 市中에서 구입하였다.

測定條件—1) 脂肪酸 ester의 GC測定條件 :

Column: Unisole 3000 (Uniport C80/100) 4mm×2m, Glass.

Dtector: FID. Column Temp.: 190°C

Injecor & Detector Temp: 220°C.

Carrier Gas: He. Flow rate: 25ml/min.

Attenuation: 10⁻¹¹×16. Chart speed: 0.2cm/min.

2) 脂肪酸 ester의 GC/MS測定條件 :

Column: Unisole 3000 (Uniport C80/100) 4mm×2m glass

Injector temp.: 240°C

Transfer line temp.: 240°C

Column temp.: 190°C

Carrier gas: He 30ml/min.

Electron multiplier volt.: 1400V.

Filament current: 0.5mA.

Electron energy: 70 eV.

Mass range: 35~450amu.

Operating pressure: 1.2×10⁻⁷torr.

試驗方法—1) 脂肪酸 methylester의 GC: 지방산 methylester의 各標準物質 2~10mg씩을 精稱하여 internal standard(이하 Int. st.로 略함)인 0.1% methylmargarate-n-hexane액 1ml에 용해하여 GC에 注入하여 얻은 gas chromatogram에서 各成分의 retention time(이하 Rt.로 略함) 및 檢量線을 作成하였으며, GC/MS에 의하여 분자량을 측정하여 各成分을 確認하였다. 또한 지방산 標準品으로 palmitic acid, stearic acid, linoleic acid, linolenic acid, arachidic acid, erucic acid를 약 20mg씩을 精稱하여 冷却器를 연결한 농축 flask에 取하고 14% BF₃-methanol 0.5ml를 加하고 水浴에서 30분간 가온하여 methylation시킨 다음 冷却하여 물 1ml를 넣고 Int. st.인 0.1% methylmargarate-n-hexane용액 1ml를 넣고 흔들어 抽出한 다음 n-hexane層 0.5μl를

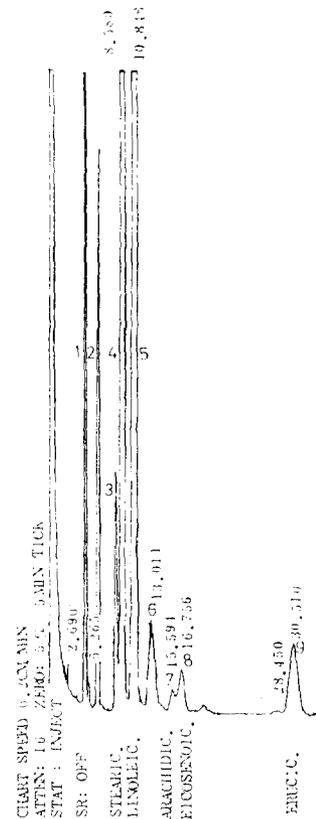


Fig. 1—Chromatogram of fatty acid methyl esters (sesame oil).

GC에 注入하여 함량을 測定하여 그의 回收率을 求하였다.

2) 植物油의 脂肪酸測定: 식물유를 常法에 따라 검화한 다음 抽出한 混合脂肪酸 약 20mg씩을 精稱하여 methylation하여 冷却하고 물 1ml를 넣고 Int. st.인 0.1% methylmargarate-n-hexane 용액 1ml를 넣고 흔들어 抽出한 다음 n-hexane層 0.5μl를 GC 및 GC/MS에 注入하여 분리된 成分의 Rt.과 분자량을 測定하여 各成分을 確認하였으며 作成된 檢量線에 의해 함량을 求하였다. 試料中の 지방산 methylester의 gas chromatogram은 Fig. 1와 같다.

實驗 結果 및 考察

지방산 ester 분리를 위한 GC column으로는 DEGS⁸⁻¹⁰⁾ PEGA¹¹⁾ SE-30¹²⁾ Silicone DCHV¹³⁾ 등의 충전제가 報告되어 있는데 이들은 methylpalmitate, methylstearate, methyloleate, methyllinoleate 등은 양호하게 분리되지만 참기름중에 미량함유되어 있는 methyllinolenate와 methyleicosenoate의 Rt.이 비슷하여 함유량측정이 어려웠으며, Unisole 3000 column에서는 다른 成分은 물론 이들 두 成分도 잘 분리되어 各 成分의 含量을 精確히 求할 수 있었다.

標準참기름으로는 국산개와 수입개를 Soxhlet법으로 採油하였으며 기타 식물유는 市販되고 있는 것을 種類別로 3-4種씩을 蒐集하여 各成分의 함량을 測定한 다음 標準참기름 및 各 식물유의 組成比를 산출하였으며 그 結果는 Table I과 같다.

標準참기름의 지방산 함량범위는 palmitic acid 7.9~9.1%, stearic acid 4.1~5.6%, oleic acid 36.7~42.8%, linoleic acid 39.0~46.6%, linolenic acid 0.1~3.0%, arachidic acid 0.5~1.0%, eicosenoic acid 0.1~0.5%로서 oleic acid, linoleic acid가 대부분이며 palmitic acid, linolenic acid, arachidic acid, eicosenoic acid는 소량이 함유되어 있고 erucic acid는 함유하지 않음을 볼 수 있었다.

Table I—Contents of fatty acids in vegetable oil.

Sample	Contents(%)									
	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈ ⁼	C ₁₈ ⁼²	C ₁₈ ⁼³	C ₂₀	C ₂₀ ⁼	C ₂₂	C ₂₂ ⁼	
Korean *S. (An Dong)	8.0	4.5	39.5	44.4	0.3	0.9	Tr.**	Tr.	—	
Korea S.(An Seong)	8.2	4.1	38.3	42.0	Tr.	1.0	Tr.	Tr.	—	
Korean S. (Il San)	8.2	4.5	42.4	43.1	0.3	0.7	Tr.	Tr.	—	
Korean S. (Chung Cheong Do)	7.9	4.2	38.0	44.9	Tr.	0.9	Tr.	Tr.	—	
Korean S. (Unknown 1)	8.6	4.5	38.0	46.4	Tr.	0.6	0.4	Tr.	—	
Korean S. (Unknown 2)	8.4	4.7	36.7	42.3	3.0	0.6	0.5	Tr.	—	
Import S. (Mexico)	9.1	5.3	38.5	41.7	Tr.	0.6	0.3	Tr.	—	
Import S. (Taiwan)	8.7	4.7	38.5	46.6	0.3	0.6	0.5	Tr.	—	
Import S. (Thailand)	8.9	5.6	42.8	39.0	1.5	0.5	Tr.	Tr.	—	
Soybean oil	9.6	3.4	23.6	55.8	6.4	0.4	0.3	Tr.	—	
Rape seed oil	3.1	1.1	16.3	15.9	8.7	0.6	8.9	Tr.	447.	
Corn oil	10.3	1.9	30.9	52.2	0.7	0.4	0.4	Tr.	—	
Rice-bran oil	17.4	1.7	45.2	30.8	0.7	0.8	1.4	Tr.	—	
Perilla oil	7.1	1.9	16.7	15.1	51.8	Tr.	0.9	2.5	—	
Peanut oil	11.9	2.4	48.9	28.8	1.1	1.9	Tr.	Tr.	—	

*S.: sesame

Tr.: trace

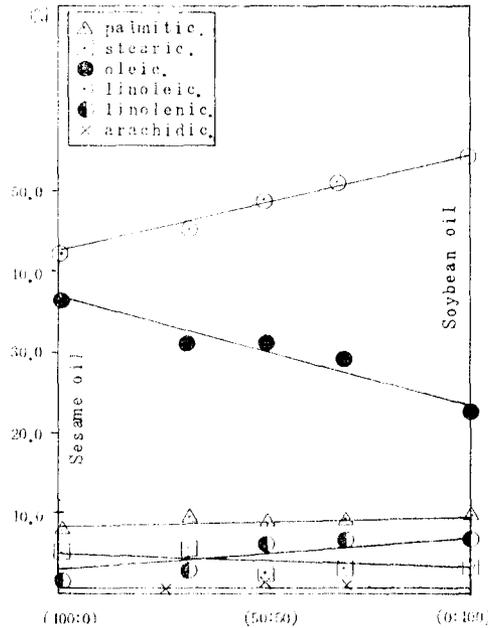


Fig. 2—Calibration curves of mixed oil.
(Sesame oil & soybean oil)

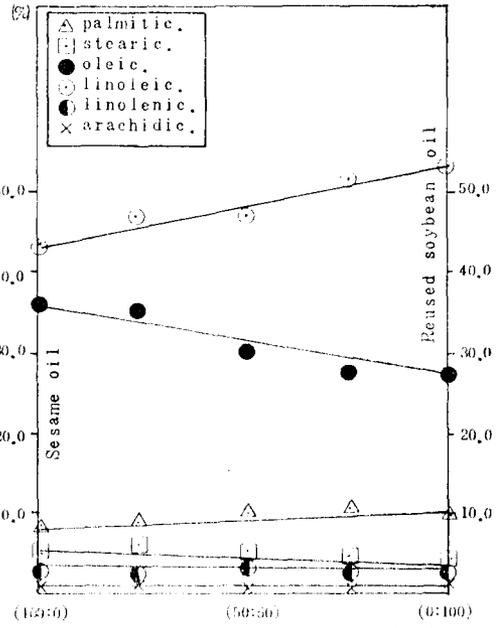


Fig. 3—Calibration curves of mixed oil.
(Sesame oil & reused soybean oil)

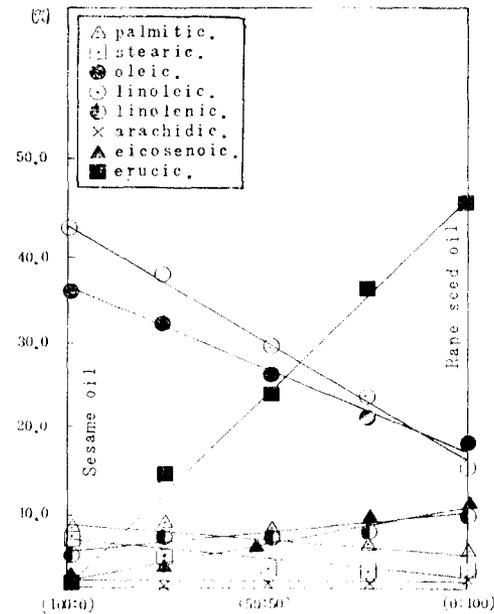


Fig. 4—Calibration curves of mixed oil.
(Sesame oil & rape seed oil)

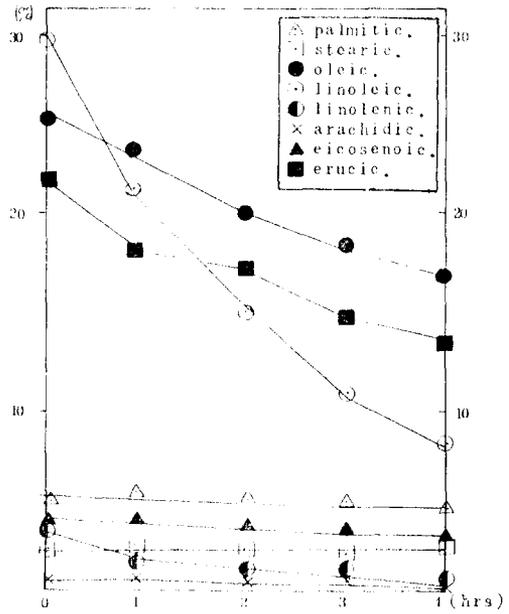


Fig. 5—The changes of fatty acid contents
according to heating hours.

Table II--Contents of fatty acids in samples.

Sample	Contents (%)	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈ ¹⁼	C ₁₈ ²⁼	C ₁₈ ³⁼	C ₂₀	C ₂₀ ⁼	C ₂₂ ⁼
A-1 (Yeong-San M.)		7.9	4.3	37.8	45.2	0.4	0.5	0.3	—
2	"	9.5	2.9	29.8	45.4	2.9	0.4	1.3	3.3
3	"	9.1	4.3	35.5	44.8	1.3	0.5	Tr.	—
4	"	10.5	3.0	28.9	41.7	4.9	0.6	2.1	5.5
5	"	9.7	3.7	38.4	40.7	1.7	0.6	0.8	0.6
6	"	14.2	2.8	38.1	34.3	3.2	0.5	1.2	1.4
7	"	14.1	3.2	42.2	37.6	0.8	0.5	0.7	—
8	"	14.3	2.2	39.8	34.4	0.7	0.7	1.0	—
B-1 (Man-Li Dong M.)		7.8	4.3	36.4	47.9	1.0	0.5	0.5	0.6
2	"	10.3	4.6	38.1	42.7	1.8	0.5	0.7	0.8
3	"	10.0	4.0	39.4	42.1	1.1	0.5	0.5	—
4	"	8.6	4.9	39.7	43.5	0.6	0.8	Tr.	—
5	"	7.9	4.7	37.8	42.4	1.1	0.7	Tr.	—
6	"	7.6	4.6	36.8	42.3	3.2	0.6	0.5	—
C-1 (Euil-Ji Ro M.)		8.0	3.7	33.5	39.6	1.5	0.6	1.8	0.5
2	"	8.1	3.1	30.8	35.7	2.7	Tr.	3.3	13.9
3	"	10.2	4.6	36.7	41.5	1.5	0.5	1.3	4.4
4	"	9.1	3.1	31.6	39.6	2.7	Tr.	2.4	9.2
5	"	8.9	3.3	30.6	38.4	3.1	0.6	2.7	10.5
6	"	5.1	1.9	21.6	18.9	5.0	0.9	7.8	35.2
D-1 (Nam-Dae Moon M.)		10.0	3.0	26.4	35.6	9.5	Tr.	1.5	4.0
2	"	8.6	4.3	37.1	39.2	7.6	0.8	1.2	2.4
3	"	9.6	2.1	21.0	49.5	7.6	Tr.	0.7	—
E-1 (Young-Deung Po M.)		7.8	3.1	32.1	41.2	8.4	Tr.	0.8	1.4
2	"	8.6	4.3	36.4	37.4	7.1	0.5	1.1	3.1
3	"	8.6	3.7	32.6	41.9	9.1	0.5	0.9	1.7
4	"	8.9	2.9	28.2	39.7	8.3	0.6	1.9	5.9
5	"	8.6	4.6	38.2	43.5	0.4	0.6	Tr.	—
6	"	9.5	3.0	30.6	32.6	17.1	Tr.	1.6	3.4
7	"	9.6	3.0	30.4	30.5	17.0	Tr.	1.7	4.2
F-1 (Chung-Ryang Ri M)		8.5	4.7	38.3	43.0	0.5	0.5	0.3	—
2	"	7.2	3.7	33.8	40.3	2.0	0.5	1.8	7.8
3	"	8.3	3.9	36.5	45.9	0.6	0.5	0.4	—
4	"	10.7	1.9	25.0	51.2	1.3	Tr.	Tr.	Tr.
G-1 (Wang-Shib Ri M.)		9.0	4.0	35.2	39.9	8.8	0.5	0.8	1.3
2	"	10.2	3.3	32.2	47.0	1.7	0.4	0.6	0.2
3	"	8.8	3.7	30.9	48.9	4.2	0.5	0.7	1.2
4	"	8.6	3.5	31.7	37.5	13.3	0.5	1.0	2.4
H-1 (Shin-Chon M.)		9.1	4.5	36.5	39.3	0.8	0.8	1.0	1.4

Sample	Contents (%)	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈ ²⁼	C ₁₈ ³⁼	C ₁₈ ³⁼	C ₂₀	C ₂₀ ⁼	C ₂₂ ⁼
I-1 (Dong Dae Moon M.)		8.3	4.3	36.3	48.0	1.9	0.5	Tr.	—
2	"	10.2	4.0	32.0	46.7	3.7	Tr.	Tr.	—
3	"	9.6	3.5	29.8	52.8	2.7	0.4	0.4	—
4	"	9.0	3.3	29.7	53.3	3.9	0.4	0.5	—
J-1 (Kyung-Dong M.)		8.4	2.9	30.6	46.0	1.6	0.4	0.9	2.9
2	"	9.9	3.3	30.1	46.1	1.5	0.4	0.9	2.4
K-1 (Seo-Dae Moon M.)		9.2	4.2	35.3	45.7	0.7	0.5	0.4	—
2	"	9.0	4.3	36.9	46.5	3.1	0.6	0.5	—
3	"	8.2	2.7	31.1	54.2	0.6	Tr.	Tr.	—
4	"	8.8	2.9	29.6	32.5	16.5	0.6	1.6	3.5
5	"	9.4	5.0	35.3	48.4	0.7	0.6	0.6	—
6	"	7.7	3.7	34.5	43.0	1.6	Tr.	2.0	6.7
7	"	7.6	3.6	34.2	43.9	1.9	0.5	0.6	0.7
8	"	8.7	4.8	37.6	45.4	Tr.	0.5	0.5	—

各種植物油의 지방산함량을 標準참기름과 比較하여 볼때, 콩기름과 옥수수기름은 oleic acid의 함량이 낮은 반면 linoleic acid의 함량이 높았으며 옥수수기름은 linolenic acid의 함량이 낮았다. 유채유는 다른 植物油에는 없는 erucic acid를 많이 含有하고 있어 쉽게 判別할 수 있었으며, 들기름은 linolenic acid의 함량이 다른 식물유보다 유난히 높아 判別이 가능하였다. 미강유와 낙화생유는 oleic acid의 함량이 높고 linoleic acid의 함량이 낮았으나, 미강유는 palmitic acid의 함량이 높았으며 낙화생유는 behenic acid를 少量 含有하고 있다.

標準참기름에 콩기름, 도너스를 튀긴기름 및 유채유를 일정비율(75:25, 50:50, 25:75)로 混合하여 各脂肪酸의 含量을 測定하였는데, 콩기름이나 도나스를 튀긴기름을 混合할 경우 참기름의 양이 적어질수록 oleic acid의 함량은 減少되었으나 linoleic acid는 增加함을 볼 수 있었으며(Fig. 2, 3), 유채유의 경우는 그의 量이 많아질수록 erucic acid의 함량이 增加하였으며 oleic acid, linoleic acid의 함량은 減少됨을 볼 수 있었다(Fig. 4). 그리고, 外의 미량함유된 지방산들은 그의 함량변화는 적었으나 식물유의 종류에 따라 거의 일정하게 변화하였다.

脂肪酸의 加熱에 의한 含量변화를 검토하기 위하여 참기름과 유채유를 1:1로 混合한 다음 약 240°C에서 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간을 각각 가열할때 各脂肪酸의 함량변화는 Fig. 5과 같이 飽和脂肪酸들은 加熱時間에 따라 큰 변화가 없었으나 不飽和脂肪酸는 加熱時間과 二重結晶의 數에 比例하여 그 변화가 컸으므로 脂肪酸의 組成비가 일정하지 않았다.

또한, 참기름에 2종이상의 기름을 混合할 경우, 즉 콩기름이나 옥수수기름과 같이 oleic acid의 含量이 낮고 linoleic acid의 함량이 높은 기름에 그 組成비가 반대인 미강유를 混合할 경우는 脂肪酸의 含量比率이 標準참기름과 유사할 수 있는 것으로 思料되었다. 따라서 도나스를 튀긴기름과 같이 加熱하였던 기름을 참기름에 混合하였을 경우나, 2종이상의 기름을 同時에 混合하였을 경우에는 脂肪酸의 함량변화가 일정하지 않아 脂肪酸의 含量만으로는 異種기름 混合여부를 判別하기가 어려웠으므로 이러한 경우는 著者が 前報²⁾한 sesamin 및 sterol의 含量비에 의한 方法으로 眞僞여부를 判別할 수 밖에 다른 法이 없었다.

市中에서 구입한 참기름 53個의 脂肪酸含量은 Table II와 같으며 이중 眞品으로 推定되는 것이 14種이었다. A-5, 등 15종에서 erucic acid가 검출되는 것으로 보아 유채유가 混合된 것으로

推定다. A-2, 등 14종은 oleic acid의 含量이 낮고 linoleic acid의 含量이 높은 것으로 보아 콩기름이나 옥수수기름이 混合된 것으로 推定되며 그중 A-2, 등 7종에서는 erucic acid가 검출되는 것으로 보아 유채유가 같이 混合된 것으로 推定된다. D-1, 등 7종에서는 linolenic acid의 함량이 높으며 erucic acid가 검출되는 것으로 보아 유채유와 들기름이 같이 混合된 것으로 推定된다. A-6 등 3종은 palmitic acid와 oleic acid의 함량이 높고 linoleic acid의 함량이 표준참기름보다 낮은 것으로 보아 미강유가 混合된 것으로 推定되며 이중 A-6는 erucic acid가 檢出되는 것으로 보아 유채유가 混合된 것으로 推定된다.

結 果

1. 참기름中の 脂肪酸含量을 測定함으로써 참기름에 일부 混合된 異種기름의 種類를 推定할 수 있다.

2. 脂肪酸含量測定에 이용되는 GC의 column은 Unisole 3000이 또 내부 표준물질로서는 methylmargarate가 적당하였다.

3. 眞品참기름의 각 脂肪酸의 함량범위는 palmitic acid 7.9~9.1%, stearic acid 4.1~5.6%, oleic acid 36.7~42.8%, linoleic acid 39.0~46.6%, linolenic acid 0.1~3.0%, arachidic acid 0.5~1.0%, eicosenoic acid 0.1~0.5%이었다.

4. 참기름中 異種기름의 混合여부는 erucic acid가 검출되는 것은 유채유, linoleic acid함량이 높고 oleic acid함량이 낮은 것은 콩기름이나 옥수수기름, linolenic acid함량이 높은 것은 들기름, 그리고 palmitic acid와 oleic acid함량이 높고 linoleic acid함량이 낮은 것은 미강유가 각각 混合된 것으로 추정된다.

5. 試料 53個에 대하여 脂肪酸含量을 測定한 결과 眞品으로 推定되는 것이 14個, erucic acid가 檢出된 것이 31個, linoleic acid함량이 높고 oleic acid함량이 낮은 것이 14個, linolenic acid함량이 높은 것이 7個, palmitic acid와 oleic acid함량이 크고 linolenic acid함량이 적은 것이 3個이었다.

끝으로 本 研究를 聲援하여 주신 國立科學搜查研究所 劉永瓚博士를 비롯하여 李完求 鄭熙仙諸氏에게 깊은 感謝를 드립니다.

이 研究의 一部는 1982年度 峨山社會福祉財團의 研究助成費支給에 의하여 이루어진 것이다.

文 獻

1. B. Morton, *et al.*, Sesamin, sesamol and sesamol content of the oil of sesame seed as affected by strain, location grown, ageing, and frost damage. *J. American Oil Chemist's Society*, 32, 348 (1955).
2. I.H. Ro, *et al.*, Studies on the sterol of sesame oil sold in markets and used in restaurant. *Korean J. Nutr.* 13, 159 (1980).
3. Y. Usui, 油脂領域に對する 薄層chromatography, 脂肪酸griceride의 分析を中心として, 油化學 16, 641. (1967).
4. M. Noda, *et al.*, Fatty acid distribution in perilla seed lipids. 農化 49, 251 (1975).
5. Y.S. Ko, *et al.*, Studies on the constituents of Korean edible oils and fats. *Korean J. Nutr.* 15, 15 (1982).
6. T. Murui, *et al.*, Some applications of high performance liquid chromatography to oil and fats analysis. *Yukagaku*, 28, 461 (1979).
7. L.D. Metcalfe, *et al.*, Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. 38, 514 (1966).

8. T. Takagi,, Recent research on gas chromatography of the component related to fatty oils. 油化學 **19**, 279 (1970).
9. M. Toyoda, *et al.*, Camparative studies on the fatty acid composition of milks of various animals. 農化 **44**, 484 (1970).
10. T. Shinohara, The chemical constituents of human skin lipids. II Simultaneous gas chromatographic analysis of fatty acids. 科警研報. **22**, 101 (1969).
11. Y. Sano, *et al.*, Studies on the Japan wax by gas-liquid chromatography using a hydrogen flame ionization detector. 油化學 **13**, 324 (1964).
12. H. Matumoto, Analysis of grease by gas chromatography. *Japan Analyst*, **17**, 1183 (1968).
13. H. Matumoto, Methyleneesterification of fatty oils by boron trifluoride-methanol. 科警研報. **19**, 48 (1966).
14. 油脂共同研究, 科學警察研究所, 油類의 檢査法に 對して 99~147, (1972).
15. Gasukuro Kogyo Co., Gas chromatograph catalog. No. 18.
16. J.B. Knight, Computerized GC/MS analysis of some triglycerides (fats). Finnigan application tips. 39 (1972).