

## 저장중 참깨의 스테롤 조성변화

최상도 · 양민석\*

진주농림전문대학 식품제조과 · \*경상대학교 농화학과

### Change in Sterol Compositions of Sesame Seed during Storage

Sang-Do Choi and Min-Suk Yang\*

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

\*Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture,  
Gyeongsang National University

#### Abstract

The major sterol in the unsaponifiable matter (15.9 mg per gram on basis) of the sesame oil was 4-desmethylsterol (55.6%). 4-desmethylsterol consists of sitosterol (29.5%), campesterol (9.8%),  $\Delta^5$ -avenasterol (6.6%) and stigmasterol (5.9%). Between the packing bags kept the sesame seeds in, namely, the cotton and polyethylene bag, the campesterol content of sesame stored in the cotton bag was not nearly changed, whereas stored in the polyethylene bag was increased upto 4 months storage and then decreased until 15 months. The sitosterol content of sesame stored in cotton bag was increased upto 4 months and then decreased sharply until 15 months of storage, whereas stored in the polyethylene bag was not changed upto 4 months and slightly increased upto 9 months and again decreased until 15 months. Between the storage conditions, namely, light and dark storage, the stigmasterol content of the sesame stored under light condition was hardly changed upto 9 months and slightly increased after that, whereas stored under dark condition was increased upto 4 months, decreased upto 9 months and again slightly increased after that.  $\Delta^5$ -avenasterol was not much changed in all the storage conditions.

#### 서 론

참깨(胡麻, sesame, *Sesamum indicum* L.)는 호마과인 pedaliaceae에 속하는 1년생 초본식물이며 참깨 종실 및 기름은 영양가가 높고 풍미가 뛰어나서 우리나라뿐만 아니라 아세아 여러나라에서 오래동안 사용해온 조미식품이다.<sup>(1)</sup> 참기름중의 스테롤의 존재<sup>(2)</sup>는 오래전부터 인정되어 왔으며 다른 식물유중의 스테롤과 함께 참기름의 스테롤에 관한 연구가 이루어졌다. 한편 高등<sup>(3)</sup>은 식물식용유지의 스테롤을 분석하여  $\beta$ -시토스테롤이

43.49~44.58%로서 가장 많은 함량을 나타내고 미지의 스테롤이 15% 이상 함유되어 있음을 확인하였고, 龔 등<sup>(4)</sup>은 시중 참기름의 스테롤에 관한 연구에서  $\beta$ -시토스테롤은 33.9%이며 미지스테롤이 44.3%나 함유되어 있다고 보고 하였다. 그러나 참깨 저장중 스테롤의 조성변화에 관한 연구는 찾기 힘든 실정이어서 본 실험에서는 참깨를 몇가지 서로 다른 방법으로 저장하면서 저장중에 일어나는 스테롤의 조성변화를 조사하여 참깨의 저장 조건을 마련하는 기초 자료를 얻고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

시료 참깨는 경상남도 농산물 원종장에서 1981년에 수확한 수원 21호를 자연건조 시켜서 사용하였으며, 표준 스테롤은 Riken Vitamin Co. (일본) 제품을 사용하였다.

### 저장방법

참깨의 저장중 스테롤의 변화를 관찰하기 위하여 명소에서 무명포대저장(LA), 명소에서 포리에틸렌포대저장(LS), 암소에서 무명포대저장(DA), 암에서의 포리에틸렌포대저장(DS) 등 4가지 방법으로 저장하였으며, 암소저장은 햇빛이 들지 않는 저장실에, 명소저장은 햇빛이 잘드는 저장실에서 1981년 10월부터, 4, 9 및 15개월 동안 자연조건하에서 참깨종자를 저장하면서 각 스테롤의 변화를 관찰하였다. (Table 1)

### 지질추출

시료 100g에 300ml의 아세톤을 가하여 균질기로 5

**Table 1.** Changes of air temperature and relative humidity during storage periods

Month in year	Air temperature(°C)			Relative humidity(%)	
	Max.	Min.	Ave.	Min.	Ave.
Sep., 81	25.7	14.7	19.5	35	80
Oct.	19.8	7.5	13.0	29	77
Nov.	11.8	-0.8	5.1	22	67
Dec.	8.6	-5.6	0.8	19	69
Jan., 82	5.9	-7.0	-1.0	25	69
Feb.	9.2	-4.5	1.8	19	72
Mar.	14.5	1.5	7.6	21	70
Apr.	19.4	5.6	12.2	21	71
May	26.0	13.0	19.7	35	80
Jun.	28.2	17.2	22.2	33	74
Jul.	28.6	20.7	24.0	46	89
Aug.	28.0	20.0	23.6	37	86
Sep.	24.8	12.8	18.4	30	76
Oct.	20.8	5.4	11.8	32	77
Nov.	11.2	0.9	6.1	33	72
Dec.	8.5	-4.6	1.2	30	77
Jan., 83	6.8	-6.2	-0.3	22	70

분간 마쇄하고 30 ± 2 °C의 항온진탕기에서 72시간동안 진탕 추출한 후 감압농축기로서 아세톤을 제거한 다음 건조하여 실험용 지질로 사용하였다.

### 유리스테롤, 스테릴에스테르 및 스테릴글리코사이드의 분석

각 분획별 스테롤의 분석은 Steadman등<sup>(9)</sup>의 방법을 Grunwald<sup>(10)</sup> 및 Vu등<sup>(11)</sup>이 수정한 방법에 따라서 분석하였다. 즉 실험용 지질의 일정량에 95% 에탄올(비중 = 0.816)과 n-헥산(비중 = 0.667)을 각각 50ml씩 가한 다음 3회 반복 추출하여 에탄올층과 n-헥산층으로 분리하였다. 그러면 에탄올층에는 스테릴글리코사이드가, n-헥산층에는 스테릴에스테르와 유리스테롤이 함유하게 된다. 에탄올층에 진한 황산 0.15ml 가하여 12시간 환류시킨 다음 10%알칼성 KOH용액을 가하여 환류시켜 황산에탄올용액으로 pH7.0이 되도록 조절한 후 50ml의 디에틸에테르를 가하여 3회 반복 추출하고 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 가하여 12시간 방치한 후 수분을 흡착시켜서 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 여과하고 감압농축기로서 디에틸에테르를 제거하여 스테릴글리코사이드에서 분리된 스테롤을 얻었다. 한편 n-헥산층에 함유되어 있는 유리스테롤과 스테릴에스테르는 TLC법<sup>(12)</sup>에 의하여 분리하였고, 분리된 유리스테롤은 그라스필터를 이용하여 디에틸에테르로 추출한 다음 감압농축기로서 에테르를 제거하고 얻었으며, 스테릴에스테르도 유리스테롤의 분리방법과 같이 한 후 검화하여 스테릴에스테르에서 분리된 스테롤을 얻었다.

### 불검화물의 분리 및 분획

실험용 지질을 기본유지분석 시험법<sup>(13)</sup>에 따라서 검화하여 불검화물을 얻었고, 불검화물은 TLC<sup>(13-15)</sup>하여 스테롤을 분획하였으며 이때 TLC의 분리상태는 Fig. 1과 같았다. 이중 4-데스메틸스테롤을 GLC에 의한 스테롤의 분석시료로 사용하였다.

### 스테롤의 분석

TLC에서 얻은 스테롤중 4-데스메틸스테롤을 그라스필터를 이용하여 디에틸에테르로 추출한 다음 감압농축기로서 에테르를 제거한 것을 아세톤으로 용해시켜서 Table 2와 같은 조건으로 GLC로 분석하였다. GLC에서 얻은 각 피크는 시토스테롤의 머무름시간(30분)을 기준(1.00)으로 하여 각 표준스테롤의 머무름시간 비로 비교 동정하였으며, 이때 사용된 표준스테롤의 머무름시간비는 Table 3과 같고 동정된 각 피크의 면적을 반치폭법으로 구하여 전체면적합계치에 대한

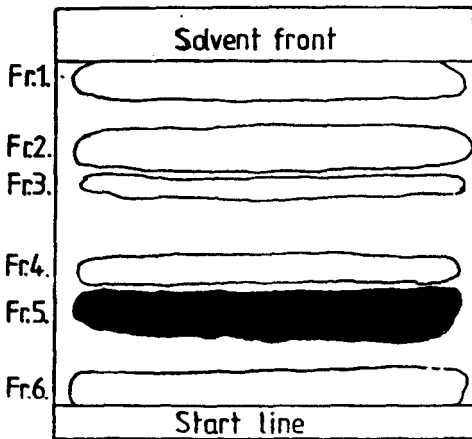


Fig. 1. Thin layer chromatogram of unsaponifiables from sesame oil on silica gel G-60 (solvent; n-hexane: diethylether=70:30).

- Fr. 1: less polar compounds
- Fr. 2: unknown sterol
- Fr. 3: 4-dimethylsterol
- Fr. 4: 4-monomethylsterol
- Fr. 5: 4-desmethylsterol
- Fr. 6: undeveloped matters

각 면적비를 %로 표시하였다.

**결과 및 고찰**

유리스테롤, 스테릴글리코사이드, 스테릴에스테르 및 총스테롤의 함량

저장방법별 15개월 저장후 참깨종자유의 각 분획별 스테롤의 함량을 건물량으로 표시하면 Table 4와 같다. 스테롤의 결합형태별 함량은 유리스테롤이 참깨종자유 1g당 2.33~3.87mg이고 결합스테롤이 3.47~4.06mg이며 총스테롤은 6.39~7.57mg이다. 이 결과를 Budowski등<sup>(2)</sup>의 결과에 비하면 유리스테롤의 함량은 비슷하고 결합스테롤의 함량은 약간 많다. 또한 정등<sup>(5)</sup>의 유리스테롤의 함량보다는 높고 고등<sup>(7)</sup>의 총스테롤의 함량과는 거의 비슷하다. 한편 다른 식물유와 비교해보면 유리스테롤은 다른 식물유<sup>(5, 13, 15)</sup> 보다 많고 총스테롤은 들깨기름<sup>(7, 15)</sup> 보다는 많고 콩기름<sup>(13)</sup>과는 비슷하며 평지씨기름<sup>(7)</sup> 보다는 적다. 그리고 참깨종자유의 스테롤존재형태별 함량은 유리스테롤이 전체의 36.5~52.2%로 가장 많고 다음이 스테릴글리코사이드가 26.4~36.2%이고 스테릴에스테르는 14.2~29.5%로서 가장 적었다. 이 결과는 들깨잎<sup>(15)</sup>의 경우와 비슷한 경향이였다. 저장방법별로 비교해보면 포리에틸렌포대에 담아서 밝은곳에서 저장한 것의 유리스테롤 및 총스테롤의 함량이 2.33mg/g 및 6.39mg/g으로서 가

Table 2. GLC (Shimadzu GC-6A) conditions for sterol analysis

Items	Conditions
Column	3% OV-17, glass 2m x 3mm ID
Detector	Flame Ionization Detector
Column temp.	263°C
Detector temp.	280°C
Carrier gas, N <sub>2</sub>	60ml/min.
Chart speed	5mm/min.

Table 3. Relative retention time of the authentic specimens of sterol on OV-17 column

Compounds	Position of double bond	Other structural characteristics	RRT*
Cholesterol	5	-	0.62
Brassicasterol	5, 22	24R-CH <sub>3</sub>	0.70
Campesterol	5	24R-CH <sub>3</sub>	0.81
Stigmasterol	5, 22	24S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.88
β-Sitosterol	5	24R-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.00
Δ <sup>5</sup> -Avenasterol	5, 24(28)	24Z-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.12
Δ <sup>7</sup> -Stigmasterol	7	24R-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.18
Δ <sup>7</sup> -Avenasterol	7, 24(28)	24Z-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.32

\* RRT (relative retention time) for sitosterol (30 min.) is taken as 1.00.

장 적었고 그의 저장방법은 거의 비슷한 함량을 나타냈다.

**불검화물의 분획량**

참깨종자유중 총불검화물 및 총불검화물을 TLC하여 얻은 각분획별 조성은 Table 5와 같다. 불검화물은 참깨유 1g중에 15.9mg이 함유되어 있었다. 이 결과는 Lyon<sup>(4)</sup> 및 Itoh등<sup>(6)</sup>의 보고와 일치하나 정등<sup>(5)</sup>의 경우보다는 높았다. 한편 다른식물성 기름과 비교해보면 쌀겨기름(4.2~4.8%)<sup>(6, 10)</sup> 및 코피종자기름(3.4%)<sup>(6)</sup> 보다는 낮고 옥수수기름, 고추씨기름<sup>(12)</sup> 및 가지과씨기름<sup>(10)</sup>과는 비슷하다. 일반적으로 대부분의 식물종자기름의 불검화물의 함량<sup>(6, 6, 10)</sup>은 0.4~0.9%정도로 소량이다. 불검화물의 분획별 조성을 보면 가장 많은량이 55.6%로서 4-데스메틸스테롤이고 다음이 17.9

**Table 4. Content of free sterol, sterylglycoside, sterylester and total sterol in sesame seed oil after 15 months storage at different storage conditions**

Sterol fractions	Storage conditions	Content	
		mg/g dry wt.	%
Total sterol	LA	7.38	100.0
	LS	6.39	100.0
	DA	7.57	100.0
	DS	7.34	100.0
Free sterol	LA	3.87	52.2
	LS	2.33	36.5
	DA	3.65	48.2
	DS	3.34	45.5
Steryl glycoside	LA	2.46	33.3
	LS	2.20	34.4
	DA	2.00	26.4
	DS	2.66	36.2
Steryl ester	LA	1.01	14.2
	LS	1.86	29.5
	DA	1.92	24.0
	DS	1.25	17.0

LA ; stored in cotton bag under light

LS ; stored in polyethylene bag under light

DA ; stored in cotten bag in dark

DS ; stored in polyethylene bag in dark

**Table 5. Content of unsaponifiables in sesame oil and composition of each fraction from unsaponifiables by thin layer chromatography on silica gel G-60**

Item	Content
Unsaponifiables, mg/g dry wt.	15.9
Fraction, % of unsaponifiables.	
1. less polar compounds	14.7
2. 4, 4-dimethylsterol	11.8
3. 4-monomethylsterol	17.9
4. 4-desmethylsterol	55.6

%의 4-모노메틸스테롤, 14.7%의 저극성물질 및 11.8%의 4, 4-디메틸스테롤이었는데 이 분석결과는 Itoh등<sup>(1)</sup>의 결과와 거의 일치한다. 한편 불검화물의 분획별 수득량<sup>(6, 16, 20)</sup>은 식물종자기름의 종류에 따라서 많은 차이가 있으나 대체로 4-데스메틸스테롤이 가장 많다.

#### 스테롤조성

참깨종자유중 불검화물의 4-데스메틸스테롤을 GLC로 분석한 결과는 Fig. 2와 Table 6과 같다. 참깨종자유의 스테롤은 시토스테롤이 전체의 29.5%를 차지하고 다음 캄페스테롤이 9.8%,  $\Delta^5$ -아베나스테롤이 6.6%, 스티그마스테롤이 5.9%이며, 미지스테롤(RRT는 1.36)이 39.5%나 함유되어 있다. 이와같은 결과는 노등<sup>(1)</sup>의 보고와 일치하며 고등<sup>(7)</sup>의 경우와는 비슷한 경향이나 미지스테롤의 함량이 높게 나타나서 상대적으로 다른 스테롤의 함량은 적었다. 또한 Itoh등<sup>(1)</sup>의 보고와 비교해보면 본 실험에서는 미지스테롤이 검출되었고, 상대적으로 시토스테롤의 함량이 적었으나  $\Delta^7$ -스테롤이 검출되지 않았으며, 각 스테롤의 함량비율은 대체적으로 비슷한 경향이였다. 일반적으로 식물기름의 스테롤조성<sup>(6, 16, 19, 21, 22)</sup>은 시토스테롤이 40~60%로 가장 많고 다음이 캄페스테롤이 10~30%이며 스티그마스테롤은 10~20%이고,  $\Delta^5$ -아베나스테롤은 5% 내외이다. 여기에서 분석한 참깨종자유의 스테롤은 해바라기씨기름,<sup>(6)</sup> 쌀겨기름<sup>(6, 16)</sup> 및 낙화생기름<sup>(6)</sup>과 비슷하며 콩기름<sup>(6, 22)</sup>과도 비슷하나  $\Delta^5$ -아베나스테롤이 콩기름에는 없었으며, 평지씨 기

**Table 6. Stereol composition of the 4-desmethylsterol fraction from unsaponifiables in sesame oil by GLC (OV-17 column)**

Sterols	RRT*	Content(%)
Cholesterol	0.62	tr.
Brassicasterol	0.70	—
Campesterol	0.81	9.8
Stigmasterol	0.88	5.9
Sitosterol	1.00	29.5
$\Delta^5$ -Avenasterol	1.12	6.6
Unknown	1.36	39.5
Others		8.3

\* Relative retention time (RRT) for sitosterol (30 min.) is taken as 1.00. tr.; trace, less than 0.5%.

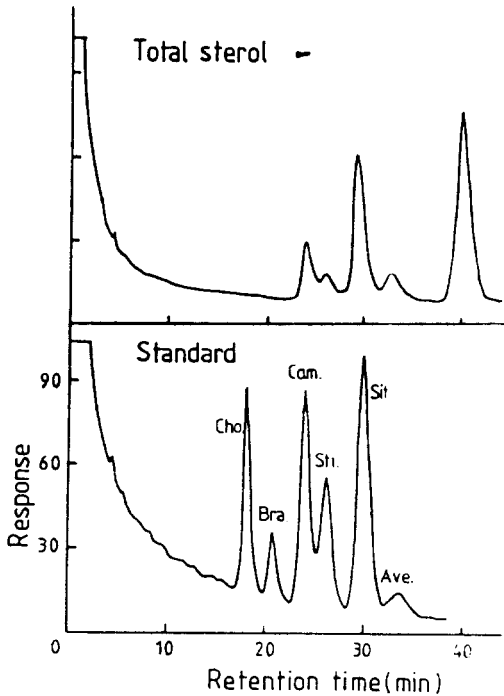


Fig. 2. Gas liquid chromatogram of 4-desmethyl sterol fraction from unsaponifiabiles in sesame oil on 3% OV-17 column.

름,<sup>(6)</sup> 목화씨기름<sup>(6,21)</sup> 올리브기름<sup>(6)</sup> 및 들깨잎기름<sup>(16)</sup> 보다 스티그마스테롤은 많고 올리브기름<sup>(6)</sup> 및 완두콩기름<sup>(22)</sup> 보다 캄페스테롤도 많으며, Δ<sup>5</sup>-아베나스테롤은 잇꽃씨기름 (safflower oil)<sup>(6)</sup> 보다는 많고 고추씨기름<sup>(17)</sup> 및 들깨잎기름<sup>(16)</sup> 보다는 적었으며, 또한 시토스테롤은 옥수수기름<sup>(6)</sup> 보다는 적었다. 저장중 스테롤의 변화는 Fig. 3, 4, 5, 6에 표시하였는데 캄페스테롤은 무명포대저장(LA, DA)에서는 저장기간 중에도 변화가 거의 없었으나 포리에틸렌 포대저장(LS, DS)에서는 수확직후 9.8%가 저장 4개월까지는 13.7~13.9%로 증가하다가 그이후는 감소하여 15개월에는 8.7~9.7%가 되었다. 한편 스티그마스테롤은 명소저장(LA, LS)에서는 수확직후 5.9%가 저장 9개월까지는 거의 변화가 없다가 그 이후에는 약간 증가하는 경향을 보여 저장 15개월에는 6.8%로 되었으며 암소저장(DA, DS)에서는 4개월까지는 증가하여 7.8%가 되었고, 그 이후 9개월까지는 3.0~5.8%로 감소되고 그 이후 15개월까지는 다시 약간 증가하여 8.5~11.5%로 나타났다. 또한 참깨종자유중에 가장 많은 시토스테롤은 수확직후 29.5%가 무명포대저장에서는 4개월까지는 34.7~39.2%로 증가하였다가 그 이후는 급격하게 감소하여 15개월에는 20.3~23.0%가 되었으며 포리에틸렌포대저장에서는 4개월까지

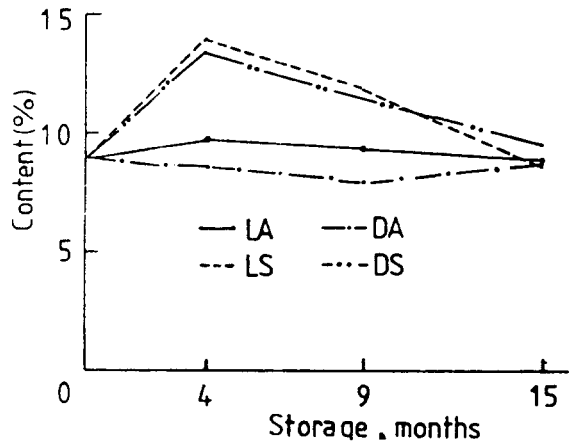


Fig. 3. Changes on the campesterol of 4-desmethyl sterol fraction from unsaponifiabiles at different conditions

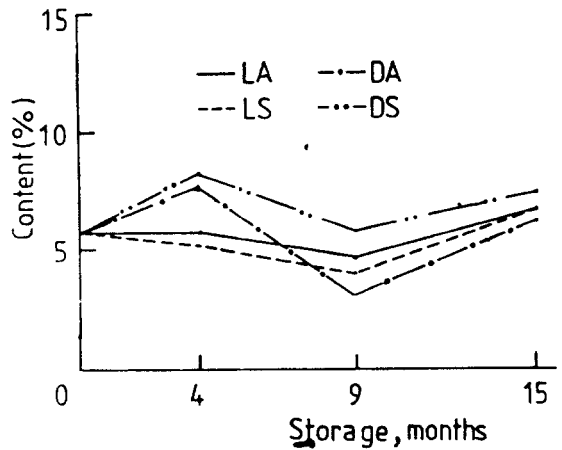


Fig. 4. Changes on the stigmasterol of 4-desmethyl sterol fraction from unsaponifiabiles at different conditions

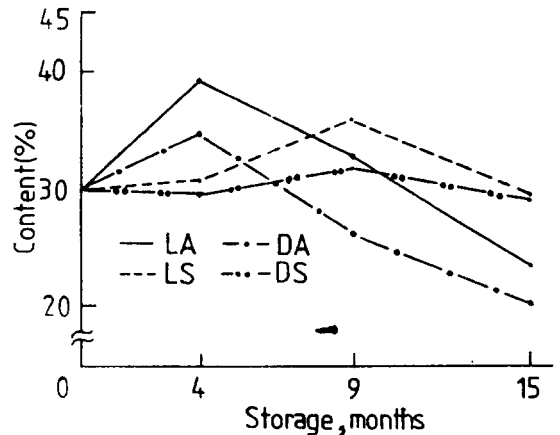


Fig. 5. Changes on the sitosterol of 4-desmethyl sterol fraction from unsaponifiabiles at different conditions

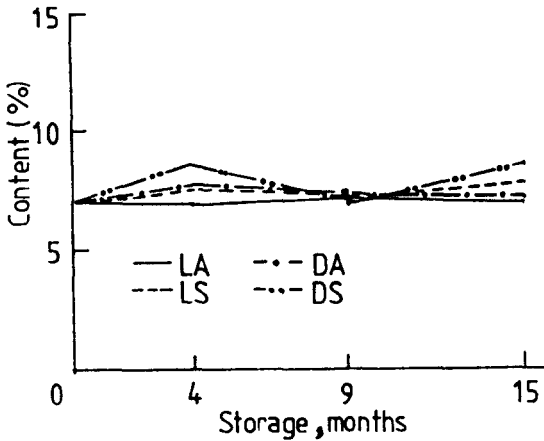


Fig. 6. Changes on the  $\Delta^5$ -avenasterol of 4-desmethyl sterol fraction from unsaponifiables at different conditions

는 거의 변화가 없다가 그 이후는 약간 증가하여 9개월에는 31.7~36.0%로 되었고 그 이후에는 다시 약간 감소하여 수확직후의 함량과 거의같은 29.8~30.6%로 나타났다. 그러나  $\Delta^5$ -아베나스테롤은 수확직후의 함량인 6.6%가 저장중에는 변화가 거의 없었다.

요 약

유리스테롤은 참깨종자유 1g당 2.33~3.87mg으로서 총스테롤의 36.5~52.2%이며 결합스테롤은 3.47~4.06mg이었다. 참깨종자유중 불검화물은 15.9mg/g이며 이중 4-데스메틸스테롤이 55.6%로 가장 많고 4-데스메틸스테롤의 조성은 시토스테롤이 29.5%로 가장 많고 캄페스테롤이 9.8%,  $\Delta^5$ -아베나스테롤은 6.6%, 스티그마스테롤은 5.9%이었다. 저장중 스테롤의 변화는 캄페스테롤은 포리에틸렌포대저장에서 4개월까지는 증가하다가 그 이후는 감소하였고, 스티그마스테롤은 암소저장에서 4개월까지는 증가하다가 그 이후는 다시 약간 증가 하였다. 또한 시토스테롤의 변화는 무명포대저장의 경우 4개월까지는 증가하다가 그 이후는 급격하게 감소하였으나 포리에틸렌포대의 경우 4개월까지는 거의 변화가 없고 그 이후 9개월까지는 약간 증가하다가 다시 감소 하였다. 그러나  $\Delta^5$ -아베나스테롤은 변화가 거의 없었다.

문 헌

1. 최상도, 조무제 : 한국농화학회지, 26(4), 256 (1983)

2. Budowski, p. and Markley, K.S.: *Chem. Rev.*, 139 (1951)

3. Fedeli, E., Lanzani, A, Capella, P. and Jacini, G.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 43, 254 (1966).

4. Lyon, C.K.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 4, 246 (1972).

5. 정태명, 이부영, 조무제 : 경상대논문집, 11, 27(1972)

6. Itoh, T., Tamura, T. and Matsumoto, T.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 50, 122 (1972).

7. 고영수, 장유경, 이호지, 우상규, 양차범 : 한국영양학회지, 10(2), 105 (1977)

8. 노일협, 정희선 : 한국영양학회지, 13(4), 159 (1980)

9. Stedman, R.L. and Rusaniswky, J.W.: *Tob. Sci.*, 3, 44 (1959).

10. Grundwald, C.: *Plant Physiol.*, 48, 653 (1971).

11. Vu, C.V. and Biggs, R.H.: *Physiol. Plant*, 42, 344 (1978).

. Jeong, T.M.,

12. 일본유화학협회 : 기본유지분석시험법, 조창서점, p. 77 (1966)

13. 양민석 : 경상대논문집, 20, 114 (1981)

14. Jeong, T.M., Tamura, M. and Matsumoto, T.: *Lipids*, 9, 921 (1974).

15. 박호식, 김정기, 조무제 : 한국농화학회지, 25(1), 16 (1982)

16. 정태명, 양민석, 하봉석 : 한국농화학회지, 27(2), 122 (1984)

17. 양민석 : 경상대학논문집, 15, 158 (1976)

18. 정태명, 양민석, 나효환 : 한국농화학회지, 21(1), 52 (1978)

19. 정태명, 양민석, 松本太郎 : 한국화학회지, 21(3), 195 (1977)

20. 정태명 田村, 伊藤, 松本, 日本油化誌, 22, 153 (1973)

21. 梶本五郎 : 日食工誌, 56(9), 765 (1982)

22. 이영근 : 경상대석사학위논문 (1983)

23. Mahadevoppa, V.G. and Raina, P.L.: *J. Agri. Food Chem.*, 29, 1226 (1981).