

여과 및 원심 분리가 참기름의 산화 안정성에 미치는 영향

최은옥* · 문수연

인하대학교 식품영양학과

초록 : 여과 및 원심 분리가 70°C 저장 중 참기름의 산화 안정성에 미치는 영향을 headspace gas chromatography법에 의한 헥산알 생성과 기름의 과산화물가 및 공액 이중 결합 측정에 의해 살펴보았다. 볶은 참깨로부터 얻은 조참기름은 유리지방산, 공액 이중결합과 금속(철, 구리, 마그네슘 및 아연)을 더욱 많이 함유한 반면 수분과 γ -tocopherol은 여과 참기름 또는 원심분리 참기름에 더 많이 함유되었다. 여과 참기름은 세 종류의 기름 중 가장 큰 L과 b값의 우수한 색도에도 불구하고 조참기름보다 많은 과산화물을 함유하였다. 모든 참기름이 70°C 저장 중 색차가 증가하는 경향을 보였으며 여과 참기름에서의 리놀레산 감소 경향을 제외하고는 비교적 일정한 지방산 조성을 보였다. 산화 안정성에 있어서 원심분리 참기름과 조참기름은 $\alpha=1\%$ 에서 유의적인 차이를 보이지 않았으며 여과 참기름은 이들보다 산화안정성이 떨어졌다. 원심분리 참기름이 산화안정성과 유지의 색도 측면에서 가장 좋은 것으로 나타났다 (1994년 4월 28일 접수, 1994년 6월 7일 수리).

서 론

참기름은 참깨(*Sesamum indicum* L.)에 함유된 기름을 압착법에 의해 추출한 것으로 특유한 향미로 인하여 우리나라와 일본에서는 오래 전부터 기호식품으로 이용되어져 왔다. 우리나라에서는 채유 전에 대개 참깨를 볶는데 이 과정에서 여러 가지 향기 성분과 갈색 색소가 생성된다.¹⁾ 이들은 용해 또는 물리적 이동에 의하여 기름으로 이행되어 기름의 물리, 화학적 성질에 영향을 미칠 것으로 추정된다.

현재 시중에 판매되고 있는 참기름은 소규모의 기름 집에서 참깨를 볶은 후 압착하여 추출한 것과 공장 단위의 큰 규모로, 채유과정과 채유된 기름을 여과 등의 방법으로 정제하여 얻어진 것 등이 있는데 이들에 대한 물리 화학적 특성에 대한 연구는 매우 빈약한 실정이다.²⁾ 참깨로부터 참기름으로의 가공 공정 중 정제 과정의 유무는 참기름의 산화를 촉진시키는 물질을 제거할 수 있는 기회일 수 있으나 동시에 자연적으로 존재하는 토크페롤과 세사몰 등의 산화 방지제 및 고유의 향기 성분이 제거되는 기회도 제공하게 되므로 참기름의 저장 측면에서 서로 다른 처리를 받은 참기름들의 산화 안정성을 비교하는 것은 의미있는 일이다. 본 연구는 재

래식으로 참깨를 볶아 압착하여 얻은 참기름과 압착 후 여과를 거친 참기름 및 압착 후 원심 분리를 거친 참기름의 물리 화학적 특성과 산화 안정성을 비교하였다.

재료 및 방법

재료

참깨는 1992년에 수확된 안동산 토종깨로서 서울 경동 시장에서 구입하여 석발기를 통과시킨 후 약 180°C 에서 20분간 볶은 다음 풀무질을 하여 험잡물을 제거하였다. 볶은 참깨 20 kg을 2중 filter가 있는 연속식 expeller (동광유압사)를 이용하여 400 kg/cm²로 압착하여 기름을 얻어 조참기름(crude sesame oil: CSO)을 얻었다. CSO를 Whatman No. 42의 여과지 위에 1.5 cm 두께의 diatomaceous earth를 채운 Büchner funnel을 이용하여 감압 하에서 여과시켜 여과참기름(filtered oil: FSO)을 얻었다. 이와 함께 CSO를 7000 rpm에서 15분간 원심분리시킨 후 침강물을 제거하여 원심 분리 참기름(centrifuged sesame oil: CFSO)을 얻었다.

시료의 이화학적 특성

CSO, FSO 및 CFSO의 수분함량, 유리지방산가, 공액

Key words : sesame oil, filtration, centrifugation, oxidative stability

*Corresponding author : E. Choe

이중 산가, 요오드가, 검화물가, 불검화물가, 과산화물가, 금속 함량, 토코페롤 함량, 색도와 지방산 조성이 비교, 평가되었다. 수분은 미량수분 분석기인 Karl Fisher Titrator(Mettler DL18, Greifensee, Swiss)를 이용하여 측정되었고 유리지방산가, 공액 이중 결합, 요오드가, 검화물가, 불검화물가, 과산화물가는 AOCS 표준 방법³⁾에 의해 측정되었다.

철, 구리, 마그네슘 및 아연의 함량은 원자흡광법에 의하여 측정되었다. 각 시료 약 10 g씩을 정확히 취하여 600°C 에서 회화시키고 진한 질산 3 ml를 가하여 물중탕으로 질산을 건조시켰다. 이것을 다시 1시간 회화시키고 1% 염산으로 도가니를 씻으면서 50 ml로 정용한 후 atomic absorption spectrophotometer(Perkin Elmer 3100, Norwalk, CT, U.S.A.)로 측정하였다. 이때 248.3, 324.8, 5.2, 213.8 nm가 각각 철, 구리, 마그네슘 및 아연 측정을 위한 최대 파장으로 사용되었다.

각 시료의 토코페롤 함량은 고속 액체 크로마토그래피법⁴⁾에 의하여 측정되었다. 시료를 1.5% isopropyl alcohol을 함유한 hexane 용액에 녹여 Waters millipore(0.45 μm)를 통과시켜 high performance liquid chromatograph(HPLC; Waters 510, Milford, MA, U.S.A.)에 주입시켰다. μ-Porasil column, 1.5% isopropyl alcohol 함유 hexane, 유속 1.5 ml/min, UV detector(Waters 484 Tunable absorbance detector)를 이용하여 295 nm에서 검출되었다.

시료의 색도는 색채 색도계(Minolta CT-210, Japan)를 이용하여 Hunter의 L, a, b값으로 나타내었다.

시료의 지방산 조성은 가스 크로마토그래피법⁵⁾으로 결정하였다. 사용된 기기는 gas chromatograph(Hewlett Packard 5890A, Avondale, PA, U.S.A.)이었으며 HP-20 capillary column(carbowax 20M; 25 m×0.32 mm, 0.25 μm thick)이 사용되었다. Injector와 flame ionization detector의 온도는 각각 220, 230°C 이었으며 column 온도는 120°C 에서 150°C 로 1분에 0.8°C 씩 증가시켜 사용하였다. 질소가 carrier gas로 사용되었고 split ratio는 1:80이었다.

시료의 저장

CSO, FSO 및 CFSO를 각각 50 ml 시료병(Supelco, Bellefonte, PA, U.S.A.)에 20±0.5 ml씩 넣고 teflon으로 coating된 septum과 aluminum cap을 사용하여 완전히 밀폐시켜 시료로 삼았다. 준비된 시료들은 70°C oven에 10주간 저장하면서 1주일 간격으로 꺼내어 산화안정성이 측정되었다. 모든 시료는 반복 실험을 할 수 있도록 충

분히 준비되었다.

시료의 산화 안정성 평가

시료의 산화 안정성은 시료의 과산화물가와 공액이중 결합 측정과 시료병의 headspace에 발생하는 hexanal의 양으로써 측정되었다. 과산화물가와 공액 이중 결합은 AOCS 표준방법³⁾에 의해 측정되었고 hexanal은 static headspace gas chromatography방법⁵⁾으로 정량되었다. 사용된 GC는 Hewlett Packard 5890A이었고 HP-1 column(30 m×0.53 mm id., 2.65 μm thick)과 flame ionization detector가 사용되었다. Hexanal 생성은 GC chromatogram의 각 봉우리 넓이를 GC에 연결된 적분기(HP 3394A, Hewlett Packard)를 사용하여 electronic count로 나타내었다.

저장 중 시료의 색도 변화 및 지방산 조성 측정

저장 중 시료의 색도 변화는 앞과 동일한 방법으로 L, a, b값을 구하고 다음과 같이 신선유(fresh oil)에 대한 색차 ΔE(total color difference)로 나타내었다.⁶⁾

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

지방산 조성은 앞과 동일한 방법으로 정량하고 팔미틴산을 기준으로 재계산하였다.⁷⁾

결과의 통계적 처리

얻어진 결과는 SAS[®] 중 General Linear Procedure를 이용하여 Tukey's test로 분석되었다.

결과 및 고찰

참기름의 이화학적 특성

CSO, FSO 및 CFSO의 이화학적 특성은 Table 1과 같다. 여과 참기름과 원심 분리 참기름은 조참기름에 비하여 높은 수분 함량과 요오드가 및 낮은 유리 지방산가와 공액 이중 결합을 나타냈다. 검화물의 함량은 사용된 세 종류의 기름에서 차이를 보이지 않았고 철, 구리, 마그네슘 및 아연의 금속 함량은 여과 또는 원심 분리 기름에서 낮았다. 또한 원심분리와는 달리 여과가 오히려 참기름의 과산화물 함량을 증가시키고 스테롤 등이 포함된 불검화물 함량을 감소시켰다. 참기름에 존재하는 토코페롤은 거의 γ-tocopherol(α-, β-, and δ-tocopherol은 본 실험에서는 검출되지 않았음)로 여과와 원심분리에 의해 오히려 함량이 증가되었다. 기름에 존재하는 수분은 유지 산화 촉진작용으로 인하여 바람직하지

Table 1. Characteristics of crude, filtered and centrifuged sesame oils from roasted seeds

Properties	Crude oil	Filtered oil	Centrifuged oil
Water Content (%)	0.014	0.026	0.021
Free Fatty Acids (% as oleic acid)	0.30	0.27	0.26
Conjugated Dienoic Acid Value	0.45	0.41	0.40
Iodine Value	112.5	113.3	113.5
Saponification Value (mg KOH/g oil)	190.2	190.4	190.1
Peroxide Value (meq/kg oil)	0.75	1.26	0.57
Unsaponification Value (mg KOH/ g oil)	2.48	2.03	3.33
Fe (ppm)	1.0	0.8	0.9
Cu (ppm)	1.8	0.9	0.4
Mg (ppm)	7.3	4.5	5.5
Zn (ppm)	2.7	1.2	0.6
γ -tocopherol (ppm)	609.3	751.5	681.2
Chromaticity ¹⁾			
Lightness (L)	30.25	71.17	58.90
Redness (a)	17.96	13.40	17.76
Yellowness (b)	49.81	90.62	83.53

¹⁾Chromaticity is based on the opponent-colors scale. L is ranged from 0 (black) to 100 (white), a is from +a (red) to -a (green) and b is from +b (yellow) to -b (blue).

Table 2. Tukey's multiple range test on the chromaticity¹⁾ changes of crude (CSO), filtered (FSO) or centrifuged (CFSO) sesame oils stored at 70°C for 10 weeks

	L		a		b	
	Mean	Grouping ²⁾	Mean	Grouping ²⁾	Mean	Grouping ²⁾
CSO	24.82	C	23.56	C	41.77	C
FSO	61.28	A	25.47	B	87.87	A
CFSO	47.04	B	26.69	A	73.46	B

¹⁾Chromaticity is based on the opponent-colors scale. L is ranged from 0 (black) to 100 (white), a is from +a (red) to -a (green) and b is from +b (yellow) to -b (blue).

²⁾Means with the same letter are not significantly different at $\alpha=1\%$.

못하며 매우 건조한 식품이나 수분 함량이 많은 식품에서 촉진 작용이 더욱 큰 것으로 알려졌다.⁹⁾ 조참기름의 여과 또는 원심 분리에 의하여 유지의 산화 촉진 인자인 유리 지방산, 과산화물과 금속 또는 산화 억제 인자인 토크페놀⁹⁾의 함량 변화는 사용된 세 종류의 기름이 보여주는 산화 안정성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

참기름은 대두유와 면실유(L 값: 98.56)와 같은 정제유에 비하여 상당히 낮은 투과율을 나타냈는데 이는 참깨에 존재하는 유리당 및 고분자 탄수화물이 볶음

과정을 통해 가수 분해 또는 열분해되면서 아미노산과의 갈변반응, dimer 및 polymer 생성¹⁰⁾ 등에 의한 점도 증가가 L값에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. 또한 참기름은 착유된 뒤 여과 또는 원심분리를 거치면서 현저하게 투명도(transmittance)와 황색도(yellowness)가 증가하였으나 적색도(redness)는 별 차이가 없었다. 이는 여과 혹은 원심분리 과정에서 조참기름에 존재하던 gum 물질 등이 제거된 때문으로 생각된다.

참기름의 지방산 조성은 여과나 원심 분리의 처리에는

관계없이 CSO, FSO, CFSO 모두 팔미틴산 8~9%, 스테아린산 4.9~5.5%, 올레산 38.5~39.5%, 리놀레산 45% 정도, 리놀렌산 0.4% 정도로 나타났다.

저장 중 참기름의 색도 및 지방산 조성의 변화

70°C 에서 저장되는 동안 참기름은 모두 L과 b값의 감소와 a값의 증가 경향을 보였다(각각의 수치는 본 논문에 신지 않았음). 즉, 기름의 처리 방법에 상관없이 색이 탁해지고, 적색 경향은 강해지며 황색 경향은 줄었다. 저장 기간 동안 기름의 산화로 인한 중합 반응¹⁰⁾

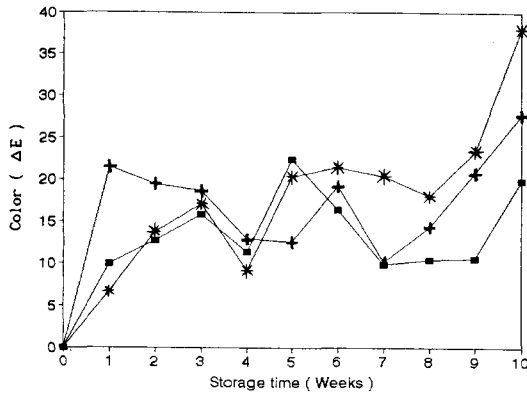


Fig. 1. Changes in color difference of the sesame oils during storage at 70°C (—■—, crude sesame oil; —▲—, filtered oil; —✱—, centrifuged oil).

등이 이에 일부 기여했을 것으로 보인다. 70°C 에서 저장되는 동안 참기름의 색도 평균은 Table 2와 같다. 세 종류의 참기름은 α=1%에서 L, a 및 b값에 유의적인 차이를 나타냈으며 여과 참기름이 가장 투명하고 황색 색조가 강한 것으로 나타났다.

70°C 저장 중 참기름의 색차 변화는 Fig.1과 같다. 사용된 참기름은 모두 저장 기간 동안 색의 변화가 증가하였으며 조참기름이 다른 두 기름에 비하여 색차 변화가 적은 것으로 나타났다.

70°C 저장 중 참기름의 지방산 조성은 Table 3과 같다. 조참기름과 원심 분리 참기름은 지방산 조성이 저장 기간을 통하여 별다른 변화를 보이지 않았으나 여과 참기름은 리놀레산이 감소하는 경향을 보여 다른 두 기름에 비해 산화가 많이 진행되었을 가능성을 시사한다.

참기름의 산화안정성

CSO, FSO 및 CFSO를 70°C 에 저장하는 동안 이들의 과산화물가, 공액 이중산가의 변화는 Fig.2와 3과 같다. 조참기름과 원심 분리 참기름은 저장 기간을 통해 과산화물가와 공액 이중 결합이 서서히 증가하였으나 여과 참기름은 저장 초기부터 뚜렷한 증가를 보이고 있다. 특히 원심 분리 참기름은 과산화물가와 공액 이중 결합이 저장 기간을 통하여 거의 변화를 보이지 않은 것은 주목할 만하다. 유지의 이중 결합 체계는 산화가 진행됨에 따라 열역학적으로 안정한 형태로 재배치되어 독립 이중

Table 3. Fatty acid composition normalized with the palmitic acid content of crude (CSO), filtered (FSO) or centrifuged (CFSO) sesame oils stored at 70°C for 10 weeks

	Storage time (weeks)	Fatty acid content (%)					
		16 : 0	18 : 0	18 : 1	18 : 2	18 : 3	20 : 0
CSO	0	8.78	4.87	39.58	45.34	0.40	0.62
	2	8.78	4.87	41.94	48.12	0.44	0.62
	4	8.78	4.87	42.74	48.91	0.44	0.62
	6	8.78	4.87	42.63	49.37	0.44	0.62
	8	8.78	4.87	40.78	47.18	0.45	0.62
FSO	0	8.09	5.28	39.20	45.41	0.41	0.65
	2	8.09	5.28	38.03	44.28	0.41	0.65
	4	8.09	5.28	39.51	44.27	0.40	0.65
	8	8.09	5.28	34.97	43.00	0.44	0.65
	10	8.09	5.28	37.68	37.89	0.31	0.65
CFSO	0	8.04	5.60	38.78	45.34	0.43	0.64
	2	8.04	5.60	37.79	43.22	0.39	0.64
	4	8.04	5.60	37.69	43.04	0.39	0.64
	6	8.04	5.60	37.62	45.02	0.42	0.64
	8	8.04	5.60	37.11	42.37	0.41	0.64
10	8.04	5.60	37.79	44.08	0.41	0.64	

결합 체계(isolated double bond system)는 공액 이중 결합 체계(conjugated double bond system)를 갖게 된다.¹¹⁾ 따라서 조참기름과 원심 분리 참기름은 여과 참기름에

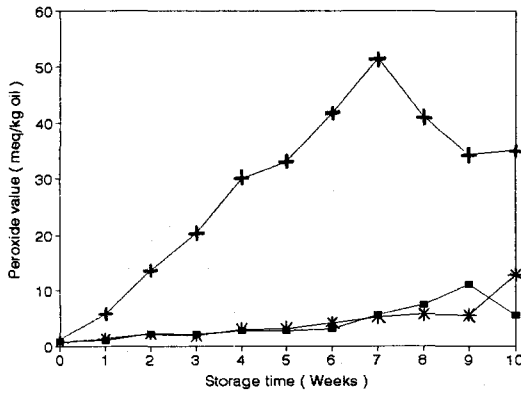


Fig. 2. Peroxide values of sesame oils during storage at 70°C (—■—, crude sesame oil; —▲—, filtered oil; —✱—, centrifuged oil).

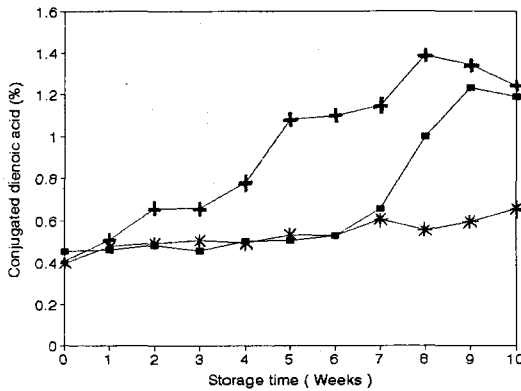


Fig. 3. Conjugated dienoic acid values of the sesame oils during storage at 70°C (—■—, crude sesame oil; —▲—, filtered oil; —✱—, centrifuged oil).

비하여 산화가 적게 진행되었음을 알 수 있다.

CSO, FSO 및 CFSO를 70°C에 저장하는 동안 시료병 headspace의 hexanal 생성은 Fig. 4와 같다. 저장 기간이 경과함에 따라 hexanal생성이 증가하였으며 여과 참기름은 다른 두 기름에 비하여 hexanal생성이 많았다. Hexanal은 참기름에 80% 이상 존재하는 올레산이나 리놀레산의 산화 생성물인 10-hydroperoxide와 12/13-hydroperoxide로부터 생성되는데,^{12,13)} 저장 기간을 통하여 뚜렷한 리놀레산의 감소를 보였던 여과 참기름이 다른 두 기름에 비하여 산화가 많이 진행되었음을 알 수 있다.

CSO, FSO 및 CFSO를 70°C에 10주 저장하는 동안 생성된 과산화물, 공액 이중 결합 및 hexanal의 평균은 Table 4와 같다. 조참기름과 원심분리 참기름은 과산화물 생성과 hexanal생성에 있어서 유의적인 차이($\alpha=1\%$)를 보이지 않았으며 이들에 비해 여과 참기름은 많은 과산화물 및 hexanal생성을 보였다. 공액 이중 결합 생성에 있어서 조참기름, 여과 참기름 및 원심 분리 참기름은

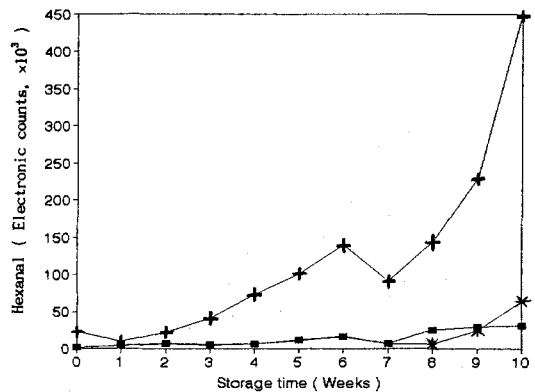


Fig. 4. Hexanal formation in the headspace of the sesame oils during storage at 70°C (—■—, crude sesame oil; —▲—, filtered oil; —✱—, centrifuged oil).

Table 4. Tukey's multiple range test on the oxidative stabilities of crude (CSO), filtered (FSO) or centrifuged (CFSO) sesame oils stored at 70°C for 10 weeks

	Peroxide Value (meq/kg oil)		Conjugated Dienes (%)		Hexanal (electronic count)	
	Mean	Grouping ¹⁾	Mean	Grouping ¹⁾	Mean	Grouping ¹⁾
CSO	3.48	B	0.68	B	12302	B
FSO	26.96	A	0.94	A	111561	A
CFSO	4.08	B	0.52	C	14858	B

¹⁾Means with the same letter are not significantly different at $\alpha=1\%$.

유의적인 차이를 보였으나 그 차이는 크지 않았다.

이상을 종합하여 볼 때 참기름은 여과에 의하여 오히려 산화안정성이 떨어지며 원심 분리는 산화 안정성에 영향을 미치지 않거나 공액 이중 결합의 생성을 억제하였다. 산화 안정성이 우수한 조참기름과 원심 분리 참기름 중 관능적 측면과 타 식품에의 이용에 중요한 결정 요인 중의 하나인 색도를 고려하면 원심 분리 참기름이 조참기름에 비하여 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 인하대학교 교내연구비 지원에 의해 수행된 연구 결과의 일부로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Fukuda, Y., M. Nagata and T. Osawa (1986) Chemical aspects of the antioxidative activity of roasted sesame seed oil, and the effect of using the oil for frying, *Agric. Biol. Chem.*, 50 : 857-862
2. 한진숙, 안승요 (1993) 정제공정이 참기름의 유지특성과 산화안정성에 미치는 영향, *한국농화학회지*, 36 : 284-289
3. A.O.C.S. (1990) *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 4th ed., American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, U.S.A.
4. Carpenter, A. P., Jr. (1979) Determination of tocopherols in vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*,

- 56 : 668-671
5. 최은옥, 이영수, 최수복 (1993) 튀김유에 첨가된 산화방지제가 라면의 저장 중 Flavor 화합물 생성에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 25 : 444-448
6. 황경수, 허우덕, 남영중, 민병용 (1984) 고속액체크로마토그래피를 이용한 참기름의 품질평가, *한국식품과학회지*, 16 : 348-352
7. Yoon, S. H., S. K. Kim, K. H. Kim, T. W. Kwon and Y. K. Teah (1987) Evaluation of physicochemical changes in cooking oil during heating, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 64 : 870-873
8. 최병선 (1991) 'PC SAS 입문', p.244-7 박영사
9. Nawar, W. W. (1985) Lipids, In 'Food Chemistry', Fennema, O. R., 2nd Ed., Chap. 4, Marcel-Dekker, Inc., New York, New York, U.S.A.
10. Nawar, W. W. (1985) Chemistry of thermal oxidation, In 'Flavor Chemistry of Fats and Oils', Min, D. B. and Smouse T. H., Ed., Chap. 2, American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, U.S.A.
11. 맹영선 (1989) 참기름 혼합유의 산화안정성, *한국식품 문화 연구원 논문집 제2집*
12. Frankel, E. N., W. E. Neff and E. Selke (1981) Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: VII. Volatile thermal decomposition products of pure hydroperoxides from autoxidized and photosensitized oxidized methyl oleate, linoleate and linolenate, *Lipids*, 16 : 279-285
13. Frankel, E. N. (1985) In 'Flavor Chemistry of Fats and Oils', Min, D. B. and Smouse, T. H., Ed., Chap. 1, American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, U.S.A.

Effects of Filtration or Centrifugation on the Oxidative Stabilities of Sesame Oil

Eunok Choe*, Sooyeun Moon (Department of Food Science and Nutrition, The Inha University, 253 Yonghyundong, Namku, Incheon 402-751, Korea)

Abstract : Effects of filtration and centrifugation on the oxidative stabilities of sesame oils during storage at 70°C were studied by combination of determining peroxide values and conjugated dienoic acid values of oils and measuring the hexanal formation using headspace gas chromatography. Crude sesame oil from roasted seeds contained more free fatty acids, conjugated dienes, and metals (Fe, Cu, Mg and Zn); on the other hand, higher contents of moisture and γ -tocopherol were found in the filtered or centrifuged oil. Only filtered oil contained more peroxides than the crude oil in spite of the color advantage of the highest L and b values among three oils. All the oils showed the tendency of increasing in total color difference during storage at 70°C, fatty acid compositions were relatively constant except for decreasing tendency of linoleic acid in filtered oil. No significant difference at 1% in the oxidative stabilities was observed between centrifuged oil and crude oil with higher susceptibility to the oxidation in the filtered oil. Centrifuged sesame oil was the best in the aspect of both oxidative stability and the oil color.