

참기름의 휘발성 향기성분의 특성

하재호

한국식품개발연구원 식품분석평가실

Characteristics of the Volatile Flavor Compounds in the Oil from Roasted Sesame Seed

Jaeho Ha

Korea Food Research Institute

Abstract

The volatile compounds in sesame oil were collected by a dynamic headspace technique and analyzed using a gas chromatograph with a flame ionization detector and an olfactory detector. Twenty compounds such as methylpyrazine, acetic acid, 2-furan carboxaldehyde and 2-furanmethanol were separated and identified with a mass spectrometric detector. The result of sniffing test showed that pyrazine compounds and 2-furan-carboxaldehyde had a sweet and roasted flavor whereas acetic acid and 2-furanmethanol stinked.

Key words: flavor, sesame oil, olfactory detector

서 론

참기름은 참깨(*Sesamum indicum L.*)를 깨끗이 수세하여 말린 후 볶은 다음 유지성분을 가열압착하면서 착유한다. 참기름을 제조하는 과정 중 참깨를 볶을 때 참깨중에 풍부하게 함유되어 있는 당질과 아미노산이 strecker degradation이나 축합반응과 같은 가열변화와 상호작용을 통하여 독특한 향기물질을 생성한다⁽¹⁾.

향기성분을 포집하여 분석하는 방법으로 head-space분석법, 수증기증류법 및 용매추출법 등이 있으며 수증기증류법의 경우 향기성분을 포집하는 동안 가열변화가 일어나 원래의 향기성분이 아닌 가열취가 생성되고 감압농축하는 동안 추출용매와 함께 증발하거나 산화되는 단점이 있다⁽²⁾. 근래에는 향기성분을 다공성 흡착체에 포집하여 포집된 향기성분을 가열탈착시키면서 GC의 주입기에 직접연결하여 분석하는 방법이 많이 이용되고 있다⁽³⁾.

한편, 분리된 향기성분은 서로 다른 관능적인 특성을 지니고 있어 이를 구명하는 것은 쉽지가 않다. GC에 의하여 분리된 성분에 대한 관능적인 특성을 평가하기 위하여 검출기를 통하여 나오는 성분의 냄새를

직접 맡는 방법이 있으나 이는 고온으로 유지된 검출기 때문에 실제 냄새를 맡는 것이 곤란하다. 따라서 칼럼에서 분리된 성분을 분지시켜 일부는 검출기로 보내고 나머지 일부는 관능검출기(olfactory detector, OD)로 보내어 냄새를 맡는 기술이 향기성분 분석에 사용되고 있다^(4,7).

본 연구에서는 참기름의 향기성분을 dynamic head-space방법으로 포집하고 GC 및 GC-MSD로 분리동정한 다음 각각의 성분에 대한 관능적인 특성을 불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID)와 OD를 동시에 사용하여 분석하였고 그 결과를 보고한다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용된 참깨(*Sesamum indicum L.*)는 안동산종을 사용하였다. 시료는 물로 씻은 다음 상온(25±2°C)의 그늘에서 건조하여 공시재료로 사용하였다.

참기름의 제조

참깨 약 100 g을 하단이 스테인레스 망으로 되어 있는 참깨볶음기(도성과학, 한국)에 넣고 200°C에서 20분간 열풍으로 가열하였다. 가열이 끝난 시료는 즉시 꺼내어 착유기(깨돌이, OED-8800, 신한일공업주식

Corresponding author: Jaeho Ha, Department of Food Analysis, Korea Food Research Institute, San 46-1 Baekhyun-dong, Bundang-gu, Sungnam-si, Kyongki-do, 463-420, Korea

회사, 한국)를 사용하여 가열압출방법으로 참기름을 얻었다.

향기성분의 포집및 분석

향기성분의 분석을 위한 향기성분의 포집방법은 dynamic headspace분석법을 사용하였다. Dynamic headspace 분석법으로 purge-trap system을 채택하였고 사용 기기는 Tekmar (Cincinnati, U.S.A.)의 purge-trap LSC 2000을 사용하였다. 시료를 담은 시료병(55 mm×120 mm)에 참기름 2 g을 취하여 40°C의 수조상에서 질소(50-60 mL/분, 30분)로 purging 하였다. 향기성분은 Tenax-GC (polymer based on the 2,6-diphenyl-p-phenylene oxide, 60/80 mesh, Alltech, U.S.A.)가 충전된 흡착관 (1/8"×12" stainless steel)에 흡착시켰다.

Purge-trap system의 각 부분의 설정온도는 desorb preheat 30°C, valve, mount 및 line 100°C, desorb 180°C (4분), bake 225°C (8분)로 하였다.

향기성분을 분리시키기 위하여 극성이 높은 모세관 (HP-FFAP, 0.32 mm, i.d.×25 m, 0.52 µm in film thickness, Hewlette Packard, U.S.A.)을 사용하였고 오븐의 온도는 35°C (5분 유지)에서 180°C까지 분당 2.5°C씩 승온시켰고 주입기의 온도는 180°C, 검출기의 온도는 250°C로 설정하였다. 운반기체는 헬륨, 운반기체의 유속은 1.2 mL/분을 유지시켰고 split ratio는 1:10으로 하였다.

향기성분을 동정하기 위하여 gas chromatograph-mass spectrometric detector (MSD5972, Hewlett Packard, USA)를 사용하여 각각의 분리된 성분에 대한 질량스펙트럼을 얻어 Wiley NBS 138 library의 spectrum과 비교하여 분리된 성분을 동정하였다.

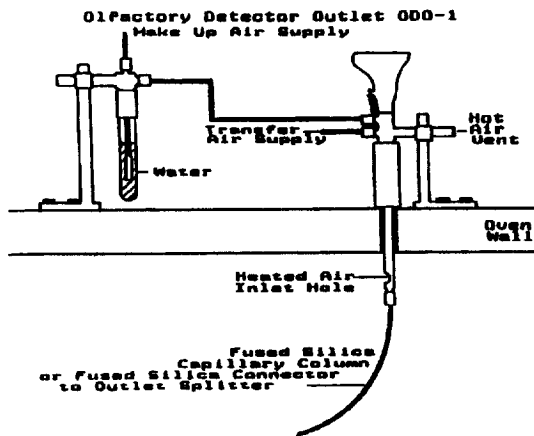


Fig. 1. Scheme of olfactory detector (OD).

Sniffing test

참기름 향기성분을 GC와 GC-MSD로 분석한 다음 분리된 각각의 성분에 대한 관능적인 특성은 Fig. 1의 장치를 이용하여 sniffing test를 실시하였다. 냄새특성을 기술하기 위하여 3명의 관능검사요원을 선발하였고 동일한 peak에 대하여 세사람이 순번으로 냄새를 맡은 다음 그 특성을 기술하여 종합하였다.

결과 및 고찰

참기름의 향기성분

Fig. 2는 참기름의 향기성분을 GC-FID로 분석한 크로마토그램이고 Fig. 3은 참기름의 향기성분을 GC-MSD로 분석하여 얻어진 total ion chromatogram (TIC)이다. GC-FID로 분석한 것과 GC-MSD로 분석한 것을 비교한 결과 상대적인 함량에 있어 다소 차이는 있

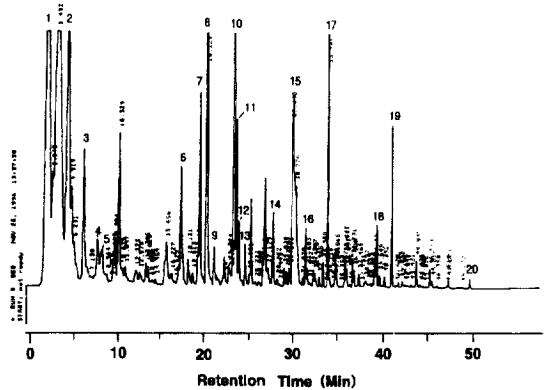


Fig. 2. Chromatorgram of volatile compounds from sesame oil by a GC-FID.

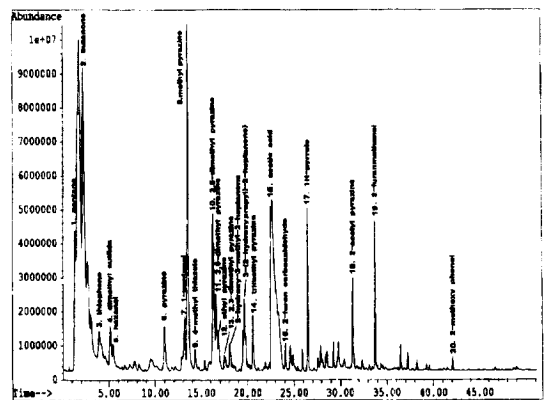


Fig. 3. Total ion chromatogram of volatile compounds from sesame oil.

Table 1. Relative abundance and characteristics of volatile compounds in sesame oil (area counts/1000)

Peaks	Components	Relative Abundance	Characteristics
1	Pentane	2031	Fatty
2	2-Butanone	6239	Smoked peanut
3	Thiophene	478	Slightly roasted and sweet
4	Dimethyl sulfide	1073	Weak garlic-like
5	Hexanal	1153	Weak glassy
6	Pyrazine	2229	Odorless
7	1-Pentanol	705	Rancidic
8	Methyl pyrazine	14694	Weak glassy
9	4-Methyl thiazole	404	Weak glassy
10	2,5-Dimethyl pyrazine	3441	Sesame oil-like
11	2,6-Dimethyl pyrazine	736	Smoked peanut
12	Ethyl pyrazine	687	Roasted and sweet
13	2,3-Dimethyl pyrazine	542	Smoked
14	Trimethyl pyrazine	464	Roasted and sweet
15	Acetic acid	1229	Acidic
16	2-Furancarboxaldehyde	245	Sesame oil-like
17	1H-pyrrole	174	Bitter and glassy
18	2-Acetyl pyrazine	282	Peanut-like, roasted
19	2-Furanmethanol	733	Ammonia-like
20	2-Methoxy phenol	124	Bitter and Burned

었으나 전체적인 양상은 매우 유사하였다. 분리된 향기성분과 상대적인 함량을 Table 1에 나타내었는데 주요향기성분으로는 methylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine과 같은 pyrazine류가 있었다.

Nakamura 등⁶⁾은 참기름의 향기성분을 연속수증기증류법에 의하여 포집한 다음 이를 분석한 결과 참기름의 주요 향기성분은 pyrazine류임을 밝혔고 하⁶⁾는 참기름 중에 향기성분을 수증기증류법과 dynamic headspace법에 의하여 참기름의 향기성분을 포집하여 분석한 결과 주요향기성분으로 alcohol류, aldehyde류, pyrazine류 및 pyridine류가 있음을 보고하였는데 이러한 결과는 본 연구와 유사하였다. Pyrazine 유도체란 합질소화합물 중 heterocycle을 형성하는 것을 총칭한 것으로 pyrazine 유도체는 여러 식품원료와 특히 열처리된 가공식품의 향기성분으로서 매우 중요하며, pyrazine 유도체가 함유되어 있지 않은 식품은 거의 없다고 할 만큼 각종 식품에 광범위하게 분포되어 있다^{9,10)}. Pyrazine 유도체는 주로 갈색화반응에 의하여 형성되는데 현재까지 100여종 이상의 화합물이 여러 식품에서 분리확인되고 있다.

참기름중에 발견되는 각종의 pyrazine류가 생성되는 경로에 대하여 Manley 등¹⁰⁾은 pyruvaldehyde와 amino acid가 축합을 일으킨 다음 Strecker degradation으로 인하여 aminoreductone이 형성되고 이것이

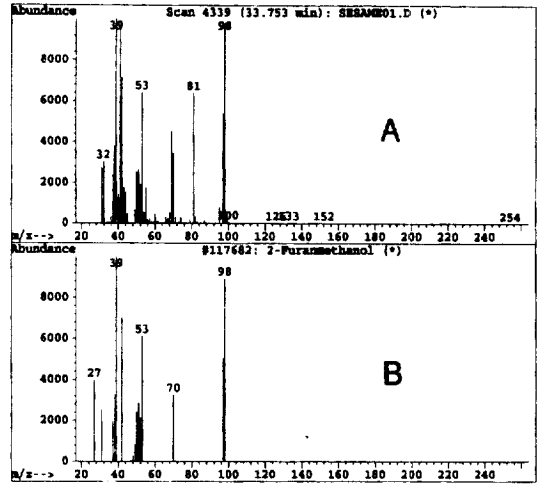


Fig. 4. Mass spectrum of 2-furanmethanol. A: A component in sesame oil, B: Wiley NBS library.

계속적인 축합과 산화를 거쳐 2,5-, 2,6-dimethylpyrazine을 형성한다고 설명하고 있다. 또한 갈색물질인 C-methyl reductone 은 glyoxal이나 amino acid와 축합하여 acetylpyrazine류를 형성한다고 한다^{11,14)}.

본 연구에서는 그외 2-butanone 및 acetic acid가 참기름으로부터 분리동정되었고 Fig. 4에 제시된 2-furanmethanol이 분리동정되었다.

참기름 향기성분의 관능적인 특성

Table 1에 참기름중의 향기성분을 분리한 다음 질량스펙트럼과 표준물질을 이용하여 확인된 성분에 대하여 관능검사요원이 각각의 성분에 대하여 냄새를 맡은 다음 관능적인 특성을 나타내었다.

Pentane의 경우 약한 기름질은 냄새로 기술하였고 2-butanone의 경우 구수한 냄새로 기술하였다. 산패취의 원인으로 알려진 hexanal의 경우 3명 모두 약한 풀냄새로 기술하였는데 hexanal의 경우 참기름중에 차지하는 상대적 함량이 낮아 약한 풀냄새로 표현된 것으로 사료되었다.

기름질은 냄새로는 1-pentanol을 지적하였고 대부분의 pyrazine류는 고소한 냄새 또는 땅콩냄새, 참기름 냄새로 표현하여 참기름의 향에 가장 영향을 미치는 성분으로 판정되었다.

한편 참기름에서 acetic acid가 분리동정되었는데 이 성분은 시큼한 냄새로 판정되어 참기름의 불쾌취의 원인으로 나타났다. 그외 참기름의 좋은 향을 나타내는 성분으로는 2-furancarboxaldehyde와 2-acetylpyrazine이 있었다.

2-Furanmethanol의 경우 암모니아취를 나타내어 참기름의 가장 나쁜 냄새로 밝혀져 참기름을 제조할 때 이러한 성분이 적게 생성되도록 공정을 최적화하여야 할 것으로 생각되었다.

참기름의 휘발성분 중 상대적으로 많은 함량을 차지하는 것을 보면 1-pentane, 2-butanone, methylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, acetic acid, 1H-pyrrole 및 2-furanmethanol을 들 수 있는데 이들 성분 중 참기름의 좋은 향기성분으로는 2-butanone, 2,5-dimethylpyrazine 등이 주요한 역할을 하였으며 좋지않은 냄새로는 1-pentane, acetic acid 및 2-furanmethanol을 들 수 있었다.

Shibamoto⁽¹⁵⁾는 몇몇 pyrazine류의 냄새역가(odor threshold)에 대하여 연구한 결과 2-methoxy-3-methyl-5-(2-methyl butyl) pyrazine의 경우 종류수에 녹였을 때 0.00001 ppm 수준에서 그 냄새를 감지할 수 있으나 5-isopentyl-2,3-dimethylpyrazine은 6.00 ppm수준이 되어야 냄새를 감지할 수 있어 pyrazine류는 그 기능의 종류에 따라 역치가 크게 달라짐을 보고하고 있다. Pyrazine 유도체는 냄새의 역치에서 다양한 차이를 보일 뿐 만 아니라 관능적인 평가도 매우 다양한 것으로 알려져 있다. 예로서 alkyl pyrazine 유도체는 주로 볶은 견과냄새를 갖고 있으며, methoxypyrazine은 흙냄새, acetylpyrazine은 전형적인 pop corn 냄새를 갖고 있다고 보고되고 있는데 이들 pyrazine 유도체들의 향기특성을 요약하면 탄내(burnt), 볶은내(roasted), 구운내(grilled) 등으로 표시할 수 있다고 한다^(16,17).

그 외에 함량은 적으나 참기름의 향기성분에 주요한 역할을 하는 것으로는 thiophene, 2,6-dimethylpyrazine, 2-furancarboxaldehyde 등을 들 수 있으며 좋지않은 냄새성분으로는 1-pentanol, 2-methoxy phenol을 들 수 있다.

요 약

참기름의 향기성분을 dynamic headspace법으로 포집한 다음 FID와 OD가 장착된 GC-MSD로 분석하였다. 주요 향기성분으로는 methylpyrazine, acetic acid, 2-furan carboxaldehyde 및 2-furanmethanol 등 20종이 분리동정되었다. Sniffing test 결과 pyrazine류와 2-furan carboxaldehyde은 참기름의 좋은 향을 나타내었고 acetic acid와 2-furanmethanol은 참기름의 좋지않은

냄새로 밝혀졌다.

문 헌

1. 하재호, 김동훈: 볶음온도와 시간을 달리하여 얻은 참깨박의 이화학적 특성의 변화, 한국식품과학회지, **28**, 246 (1996)
2. Yamanishi, T., Takei, Y. and Kobayashi, A.: Studies on the aroma of sesame oil, Part I. Carbonyl compounds, *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, **41**, 526 (1967)
3. Takei, Y., Nakatani, Y. Kobayashi, A. and Yamanishi, T.: Studies on the aroma of sesame oil, Part II. Intermediate and high boiling compounds, *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, **43**, 667 (1969)
4. Manley, C.H., Vallon P.P. and Erickson R.E.: Some aroma compounds of roasted sesame seed (*Sesamum Indicum L.*), *J. Food Sci.*, **39**, 73 (1974)
5. Heath, H.B. and Reineccius, G.: Flavor Chemistry and Technology, Macmillan, UK, p.3 (1986)
6. Ha, J.: Analysis of volatiles in sesame oil collected by simultaneous distillation/extraction (SDE) and dynamic headspace sampling (DHS), *Analytical Science & Technology*, **9**, 399 (1996)
7. Morton, I.D. and Macleod, A.J.: Food Flavours, In *Sensory Basis and Perception of Flavour*, Elsevier, New York, p.6 (1982)
8. Nakamura, S., Nishimura, O., Manasuda, M. and Mihara, S.: Identification of volatile flavour compounds of the oil from roasted sesame seeds, *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 1891 (1989)
9. Hiromichi, K.: Formation of N-substituted pyrrole-2-aldehyde in the browning reaction between D-xylose and amino compounds, *J. Food Sci.*, **33**, 445 (1968)
10. Manley, C.H., Vallon, P.P. and Erickson, R.E.: Some aroma compounds of roasted sesame seed (*Sesamum Indicum L.*) *J. Food Sci.*, **39**, 73 (1974)
11. 김동훈: 식품 화학, 탐구당, 서울, p.401 (1989)
12. Lee, Y.G., Lim, S.U. and Kim, J.O.: Influence of roasting conditions on the flavour quality of sesame seed oil, *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **36**, 407 (1993)
13. 윤희남: 휘발성 성분을 이용한 참기름의 관능적 특성 평가, 한국식품과학회지, **28**, 298 (1996)
14. 한진숙, 문수연, 안승요: 정제공정이 참기름의 항산화 물질과 산화안정성에 미치는 영향, 한국식품과학회지, **29**, 15 (1997)
15. Shibamoto, T.: Odor threshold of some pyrazine, *J. Food Sci.*, **51**, 1098 (1986)
16. Koehler, P.E., Mason, M.E. and Newell, J.A.: Formation of pyrazine compounds in sugar-amino acid model systems, *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 393 (1969)
17. Koehler, P.E. and Odell, G.V.: Factors affecting the formation of pyrazine compounds in sugar-amine reaction, *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 895 (1970)

(1997년 7월 15일 접수)