

참깨油와 粕의 物理化學的 特性

朴 弘 鉉

<서울市保健研究所 · 食品衛生科>

人間에게 알려진 가장 오랜 作物中の 하나이며 世界 10大 油脂作物인 참깨가 우리나라에서는 古來로 그 油를 調味用으로 少量씩 利用하여왔으나 食品工業의 劃期的인 發展과 함께 大量生産食品에 副原料로 多様하게 利用되면서 消費의 增加에 큰 몫을 차지하고 있다. 外國에서는 製菓 · 製빵 用으로 使用하는 外에도 sesame butter, 또 牛乳와 비슷한 飲料를 만드는데도 利用되고 있으며 其他 香料工業에서 固定劑나 脂溶性物質의 運搬體로 醫藥産業에서도 利用되고 있다.

1. 物理 · 化學的 特性

참깨油의 物理化學的 特性은 種子, 產地, 耕作氣候條件, 成熟度, 搾油方法, 精製與否等에 따라 相異한 것으로 報告되어 있으나 몇몇 報告를 綜合하면 表 1과 같다.

참깨油가 右旋性을 보이는 것은 光學的 活性脂肪酸 glyceride가 없는 油脂이면서 特異한 경우다. 이것은 不鹼化部分에 光學的 活性을 가진 微量成分이 있어 기름의 光學的 活性을 나타내는데 關與한다고 생각된다.

Characteristics of Crude Sesame Oil

Table 1

Free Fatty Acid (as oleic) %	1.0
Color, 5.25 in Cell Y/R	35/4.3
Unsaponifiable Matters	<1.8
Smoke point, °C	151
Flash point, °C	305
Specific Gravity 25°/25°	0.918~0.926
Refractive Index	1.472~1.474
Optical Activity $[\alpha]_D^{25}$ 1 dm Cell	1.44
Hydroxyl No	5.3
Reichert Meissl Value	0.51
Polenske Value	0.47
Titer, °C	20~25
Saponification No.	187~193
Iodine Value	103~116
Thiocyanogen value	76.3

事實上 참깨油는 不鹼化部分의 微量成分으로 0.4~1.1%의 sesamin과 0.3~0.6%의 sesamol인 또 極微量의 sesamol이 含有되어 있는 것으로 밝혀졌으며 그 자에도 Tocopherol 또 sterol系統이 微量含有되어 있는 것으로 報告되어 있다.

脂肪酸組成을 보면 表 2와 같이 主要脂肪酸은 oleic acid와 linoleic acid로 거의 同量을 含有하고 있다. C₁₂, C₁₄, C₁₇, C₂₂, C₂₄ 등 脂肪

Table 2

F.A. Composition of Sesame Oil

	Fedeli	Mo	Kuksis	India	India	India	Japan	Denmark	Codex range	range
12:0	—	—	0.3	—	—	—	—	0.2	<0.5	<0.5
14:0	—	—	0.1	0.02	0.02	0.1	—	0.1	<0.5	<0.5
16:0	10	8.8	9.4	14.6	15.0	17.0	9.5	11.4	7-12	7-12
17:0	—	—	—	0.1	0.1	—	—	—	—	<0.1
18:0	5	3.5	4.8	6.5	5.5	10.0	6.1	6.2	3.5~6.0	3.5~1.0
20:0	—	—	0.6	1.0	2.1	0.3	0.5	0.4	<1.0	0.3~2.1
22:0	—	—	—	0.3	0.1	—	—	—	<1.0	<1.0
24:0	—	—	—	0.3	0.1	—	—	—	—	<1.0
Sat total	15	12.3	15.2	22.82	22.92	27.4	16.1	18.3		12~30
16:1	—	—	0.3	0.3	0.3	0.2	—	—	<0.5	<0.5
17:1	—	—	—	0.04	0.04	—	—	—	—	<0.1
18:1	40	37.7	39.1	42.9	40.8	33.8	38.9	41.4	35.50	33~50
18:2	45	47.8	40.0	33.3	34.7	37.6	44.4	39.5	35~50	33~50
18:3	—	2.2	0.5	0.4	1.0	<1.0	<0.6	<0.6	<1.0	<2.2
20:1	—	—	0.2	0.3	0.4	<1.0	<0.6	<0.6	<0.5	<1.0
22:1	—	—	0.4	—	—	—	—	—	—	<1.0
Unsat. total	85	87.7	80.5	77.24	77.24	73.6	84.5	82.1		73~88

酸들은 참깨油에서 보편적으로 發見되는 것이 아니며 少數의 研究者들에 의하여 報告되고 있으며 특히 印度産 참깨油에서 脂肪酸들이 많은 것을 보면 耕作의 歷史와 地域의 방대함이 亞種이나 變種의 生成에 關係있을 것이라는 推測도 할 수 있다. 또 우리나라 참깨油에 대한 報告를 보면 組成이 單純함을 알 수 있고 또 가장 特徵的인 것은 linolenic acid가 2.2%로 世界어느나라의 참깨油보다 높아 더욱 研究할 必要가 있다고 생각된다. 또한 triglyceride는 $C_{40} \sim C_{49}$ 사이에 分布되어 있고 C_{42} 와 C_{44} 가 약 30%程度로 가장 많이 含有하고 있는 것으로 報告되어 있다. 飽和脂肪酸으로는 palmitic acid와 stearic acid가 각 7~17%와 3.5~10%로 比較的 높은 편이며 其他 脂肪酸은 1%를 넘는 것이 거의 없다.

Oleic acid는 成熟도가 높을수록 떨어지고 黃色참깨가 黑色보다 높고 油脂의 色은 맑을수록 높다는 實驗報告가 있어 脂肪酸의 組成에 영향을 주는 要因은 多樣하다고 하겠다.

또 世界 20個國으로 부터 蒐集된 참깨의 脂肪酸組成도 各各 差異를 보이고 있는 것으로 報告하였다.

2. 참깨蛋白質

기름을 除去한 참깨粕은 거의 60%가량의 蛋白質을 含有하고 있으며 이蛋白質은 表 3과 같이 methionine이 많아 食品이나 飼料로 價値가 높다. 즉 참깨의 methionine은 植物性蛋白質中 상당히 높은 값을 보여 2.5~4.0%程度이며 硫黃含有아미노산이 3.8~5.5%이다. 단지 참깨蛋白質에는 lysine이 不足하고 isoleucine이 약간 不足할뿐 다른 必須아미노산은 FAO勸奨量보다 높은 含量을 보이고 있다. 참깨의 protein nutritive value(PNV)는 47%程度이나 0.2% lysine強化로 94%로 0.2% lysine과 0.1%isoleucine, 0.1% methionine의 強化로 102%까지 PNV가 增加하여 거의 完全한 蛋白食品이 될 수 있다. 또 大豆蛋白저

럼 methionine이 不足하고 lysine이 豊富한 蛋白質과 참깨蛋白質과의 同量混合蛋白質은 casein과 同等한 PNV를 보였고 protein efficiency ratio로 약간의 lysine強化로 상당히 우수한

結果를 얻었음이 報告되어 있다. 이와같이 참깨 蛋白質의 優秀성이 立證되면서 蛋白質의 攝取가 不足한 나라에서는 重要한 蛋白質資源으로 有用하게 利用하는 方法이 研究되고 있다.

Table 3. Essential Amino Acid Content(g/100g protein)

	FAO reference	sesame	rice, milled	Whole egg	Soybean	Skim milk
lysine	4.2	2.8	2.2	6.3	6.3	8.6
tryptophan	1.4	2.2	1.1	1.5	1.4	1.5
phenylalanine	2.8	4.4	5.6	5.7	5.0	5.5
methionine	2.2	3.3	2.6	3.2	1.7	3.2
threonine	2.8	3.6	2.2	4.9	4.0	4.7
leucine	4.8	6.8	6.7	9.0	7.8	11.0
isoleucine	4.2	3.5	4.9	6.2	5.4	7.5
valine	4.2	4.3	8.8	7.0	5.3	7.0

3. 참깨油의 微量成分

(1) sesamin : 참깨油 · 微量成分中の 하나인 sesamin은 sesamum屬以外에도 많은 植物의 껍질, 열매, 心材로부터 얻어질 수 있으며 특히 Sesamum angolense는 9%가량의 sesamin을 含有하고 있다고 한다.

第二次世界大戰中에 참깨油가 殺虫劑 pyrethrin과 synergistic activity가 있다는 發見이 있는 直後 어떤 成分이 그 效果를 가지고 있는가가 研究되어 最初에는 sesamin이 效果의 主物質로 주장되어 왔으나 계속된 研究에서 sesamol은 sesamin보다 5배나 強力한 效果를 가지고 있음이 證明되었다. 이런 機能은 methylene dioxy phenyl group을 가진 化合物에서 相當數가 同種의 效果를 얻을 수 있음을 報告하였으나 그 機轉에 대하여는 明白히 밝혀지고 있지 않다. 또한 참깨油는 抗酸化力이 큰 것으로 알려져 있고 sesamin은 抗酸化力을 나타내는 主體는 아니나 複合的인 要因에 의하여 어떤 寄與를 할 것이라는 것이 주장되고 있다.

sesamin은 2,6-bis-(3,4-methylenedioxyphenyl)-cis-3,7-dioxabicyclo-[3,3,0] octane의 構造를 한 針狀結晶性物質로 融점 122~123°C, 光學的活性은 $[\alpha]_D^{20} + 64.5^\circ$ 이며 有機溶媒에 比較的 잘 녹는다. 또 sesamin은 asarinin과 disesamin의 두 異性體를 가지고 있으며 이들도 pyrethrin의 synergist로 강한 效果를 가지고 있다. sesamin은 種子, 栽培地域, 成長度, 冷害 등에 따라 많은 差異를 보인다고 한다. 그러나 37°8'에서 3個月間 두어도 變敗는 될지라도 sesamin의 含量에는 留意할만한 差異를 보이지 않는다고 報告되어 왔다. 또한 藤村等도 製造工程中の sesamin變化에 대한 調査에서 各工程을 經過하면서 많은 量이 減少되고 最終試料에서는 극히 적은 量이 남을 뿐이라고 하였다.

(2) sesamol과 sesamin : sesamin이 여러 植物에서 發見되는데 비하여 sesamol이나 sesamol은 Sesamum屬 以外の 다른 屬에서는 發見되지 않는다.

sesamol이 sesamin과 다른 점은 dioxabicyclo octane核과 結合한 methylenedioxyphenyl group중 하나가 酸素에 의하여 連結되고

있는 점이다. sesamol은 용점 93~94°C, 光學的活性은 $[\alpha]_D^{20} + 212^\circ$ 로 白色板狀物質이고 sesamol은 3,4-methylenedioxyphenol이며 용점은 65~66°C인 黃色結晶性物質이다. 두物質은 다같이 光學的活性을 가지고 있으며 sesamol인 Villavechia Test에서 강하게 棕色을 하는 物質이다.

참깨油가 他油脂에 비하여 우수한 抗酸化力을 가지고 있는 것은 大部分 sesamol에 基因한 것으로 생각되고 있다.

sesamol은 普通狀態에서 痕跡量이 들어 있으나 酸性漂白土 혹은 다른 加工條件이나 저장條件에 따라 加水分解에 의하여 sesamol로부터 遊離된다. 또 다른 報告에서는 ageing의 時間에 따라 sesamin은 變化를 認定키어려웠으나 sesamol은 2個月以後부터 약간의 生成과 增加를 보여 抗酸化力이 강한 sesamol이 變敗와 함께 增加된다는 事實이 알려져 있다.

이렇게 sesamol이 增加된 油脂가 왜 安定性을 갖지 못하고 있는지 쉽게 理解가 가지 않는 점이다. 이는 油脂가 變敗된 후 sesamol이 加水分解된다는 側面에서 考慮할 수도 있으나 變敗가 그후에도 계속되는 것은 設明키어려운 점이다. 이렇게 참깨油에서 抗酸化力의 機轉은 複雜하고 完全究明이 되어 있지 않아 油脂成分全體가 어떤 相關關係를 갖고 일어나는 것이 아닌가 생각된다. Moore와 Bickford가 Lard에 대한 抗酸化力實驗에서 BHA와 BHT 또 다른 數種의 抗酸化劑보다 더 效果的이나 trans-trans ester는 效果가 없다고 하였으며 他油脂보다 참깨油가 同一條件에서 變敗가 훨씬 적었음이 國內에서도 報告된적이 있다.

(3) 其他微量成分: 참깨油에서 sterol과 triterpene이 T.L.C와 G.C를 使用하여 分離定量을 試圖한 學者들에 의하여 훌륭한 結果가 發表되었다. 精製 않은 참깨油 數種에서 sterol

이 0.35~0.54%가 發見되었고 그중 遊離形은 0.20~0.24%, 結合形은 0.15~0.30%임이 밝혀졌다. 이 sterol의 0.19%程度는 植物이 普通 含有하고 있는 β -sistosterol, campesterol과 stigmasterol이었다. triterpene은 0.03%程度이며 이것은 적어도 6個以上の 化合物을 가지고 있는 것이다. 그중에 3個는 cycloartenol, 2,4-methylene cyclo artenol과 α -amyrin으로 밝혀졌으나 나머지 3個以上の 物質은 아직 確認이 되고 있지 않다. 참깨油의 tocopherol은 0.02~0.05% 程度라고 報告한바 있으나 sesamol이 分析을 妨害하는 것이 알려져 있기 때문에 그 正確度에 대하여는 疑問의 餘地가 많다. 참깨油는 Phosphatide를 0.03~0.13%程度를 含有하고 있는 것으로 알려졌으며 色素는 Pheophytin A와 pheophytin B이며 pheophytin A가 월등히 높은 것으로 알려져 있다. 참깨油의 固有한 香은 G.L.C로 調査되었으며 그들의 大部分은 $C_5 \sim C_9$ 의 直鎖 aldehyde와 furan 혹은 pyrrole의 aldehyde誘導體와 Ketone의 誘導體로 밝혀졌으며 主生成機轉은 amino acid와 glucose의 反應에 의한 低級 carbonyl化合物들이 밝혀졌다.

4. 참깨粕의 微量成分

참깨粕의 微量成分은 oxalic acid나 Phytic acid를 가지고 있어 營養障害側面에서 많이 研究되고 있다. 참깨粕은 Phytic acid로서 P를 1.0~1.3%含有하고 있어 병아리飼料로 使用時 亞鉛과 結合하여 亞鉛缺乏症을 가져와 다리의 畸形化나 成長不進等의 原因이된다고 報告되어 있다. oxalic acid는 참깨 全體로서 1~2%를 含有하고 있다. 그래서 참깨皮를 除去하는 方法이 研究되고 pH9.5에서 H_2O_2 로 處理하면 oxalic acid를 除去할 수 있을 것이라는 方法이 提示되기도 하였다.