

참기름의 特異成分含量과 純度決定에 關한 研究 (第1報)

— Sesamin 및 關聯Sterol 를 中心으로 —

魯 一 協 · 李 文 善

淑明女子大學校 藥學大限

Studies on the Contents of Special Components and Estimation of Purity in Sesame oil

I: Contents of Sesamin and Sterols

Ihl Hyeob Ro & Moon Sun Lee

College of Pharmacy, Sook Myung Women's University Seoul 140, Korea

= ABSTRACT =

There has been no specific test available for identifying the sesame oil among common edible oils. As the contents of sesamin and the ratio of sterols allowed the estimation for the genuine sesame oil, the author investigated to establish some instrumental methods for verification of genuine sesame oil and its distribution in the market.

The sesame oil was saponified and the sesamin and sterols were isolated from the unsaponifiable fraction by Florisil column chromatography. The individual components were determined by gas-chromatography and sesamin standard (purified sesamin) was obtained by silicagel column chromatography.

The gas-chromatographic condition using Flame Ionization Detector supported on 10% OV-101 with di-(2-ethylhexyl) sebacate as an internal standard was suitable, and quantitation of sesamin and sterols, including campesterol, stigmasterol and β -sitosterol was carried out.

The results of this study showed that contents of sesamin in genuine sesame oil were 0.3–0.5% and the ratio of stigmasterol to campesterol was 0.3–0.6 and β -sitosterol to campesterol 3.0–3.8.

The 50 samples from the markets in Seoul were composed of 70% genuine sesame oil, and others were mixed with palm oil, rape seed oil and soybean oil.

緒 論

참기름은 그 需要가 많고 또 다른 植物油에 비하여 高價이므로 참기름에 값이 싼 異種기름을 또는 一次 사용되었던 기름을 混入하여 판매하는 경우가 있다. 따라서 참기름의 眞僞여부를 간편하게 判定하는 方法이 要望되어 왔었다.

著者들은 참기름을 鹼化시켜 脂肪酸을 除去한 不鹼化分중의 特異 sterol이 3% ov-17 column chromatography에 의하여 다른 sterol과 重複됨이 없이 잘 分離됨을 報告¹⁾한바 있다. 그결과에 依하면 참기름이 眞品인 경우 campesterol 量이 약 8.4%, stigmasterol이 약 4.5%, β -sitosterol이 약 33.9% 그리고 未確認 sterol(I)이 약 8.7%, 未確認 sterol(II)가 약 44.3% 함유되었었다.

未確認 sterol(II)는 그 含量으로 보아 참기름의 主要 sterol成分인 sesamin으로 推定되며 또 하나의 未確認 sterol(I)은 sesamol인 것으로 사려된다.

著者는 前報한 未確認 sterol(II)가 sesamin²⁾⁻⁶⁾임을 確認코저 참기름에서 silica-gel chromatography에 의하여 sesamin을 分離, 精製하여 I.R. spectrometry, Mass-spectrometry, Gas-chromatography 그리고 U.V. spectrometry 등에 의하여 sesamin 標準品을 얻어 이것을 基本物質로 하여 前報한 未確認 sterol(II)가 sesamin임을 同定確認하였다. 그리고 未確認 sterol(I)은 sesamol 標準品에 대하여 實驗한 結果 sesamol이 아닌것은 確認되었지만 sesamol인 標準品을 구할 수 없어 追后 確認코저 한다. 이 sterol의 本態가 밝혀지지 않아도 참기름중의 sesamin을 비롯한 關聯 sterol의 含量 그리고 그 含量比를 測定함으로써 참기름중 異種기름의 混入여부를 判別할 수 있는 方法을 설정할 수 있었다.

따라서 서울市內에서 販賣 또는 食用되는 참기름을 地域別안배하에 수집하여 實驗한 結果 만족할만한 結果를 얻었기에 報告하는 바이다.

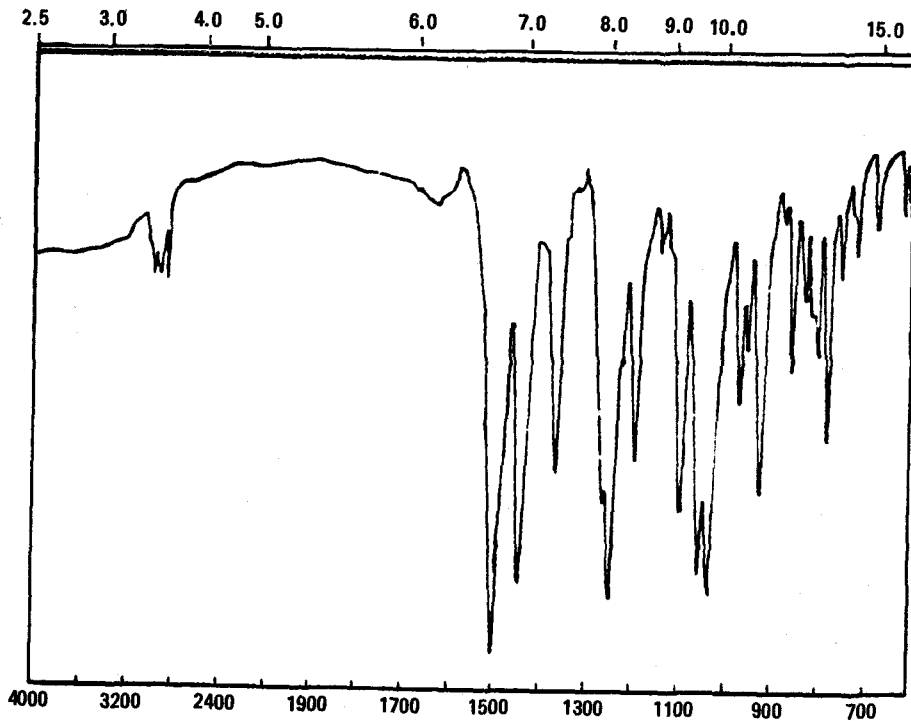


Fig. 1. IR - spectrum of purified sesamin.

實 驗

IR-spectrophotometer ; Jasco A-3
 Mass-spectrophotometer ; Finigan 4021
 Column (1.25 cm × 1 m, 2.5 cm × 2 m)

1. 試 藥

Silicagel 60 (230 mesh, column chromatography 용 Merck 製品)
 Florisil (60~80 mesh, 和光純藥, 特級品)
 Di-(2-ethylhexyl) sebacate (和光純藥, 特級品)
 Iso-octane (林純藥, 特級品)
 Ethylacetate (林純藥, 特級品)
 n-Hexane, Chloroform, Ethanol, Ether
 KOH, Na₂SO₄ (無水) 등의 試藥은 一級 또는 特級

2. 裝置 및 器具

Gas-chromatograph ; Varian 3700 (FID)
 UV-spectrophotometer ; Varian Cary 219

3. 標準品

Campesterol, stigmasterol, β-sitosterol 은 東京合成(株)의 製品을 사용하였으며 sesamin 은 研究室에서 다음과 같이 分離精製한 후 M.P 測定, IR-spectrometry, Mass-spectrometry, Gas-chromatography, UV-spectrometry 에 의해 確認 그리고 定量하여 標準品으로 사용하였다.

① Column chromatography 에 의한 分離精製 7% silicagel 80 g 을 iso-octane 으로 column 에 충전하고 15% ethylacetate-iso-octane 용액 100ml 및 iso-octane 75 ml 로 洗滌한 silicagel column 에 참기름 10 g 을 iso-octane 에 용해하여 넣고 유출액이 分당 4 ml 의 一定한 속도로 流出되도록 20 psi 壓力을 加하면서 iso-octane 75 ml 및 3.5% ethylacetate-iso-

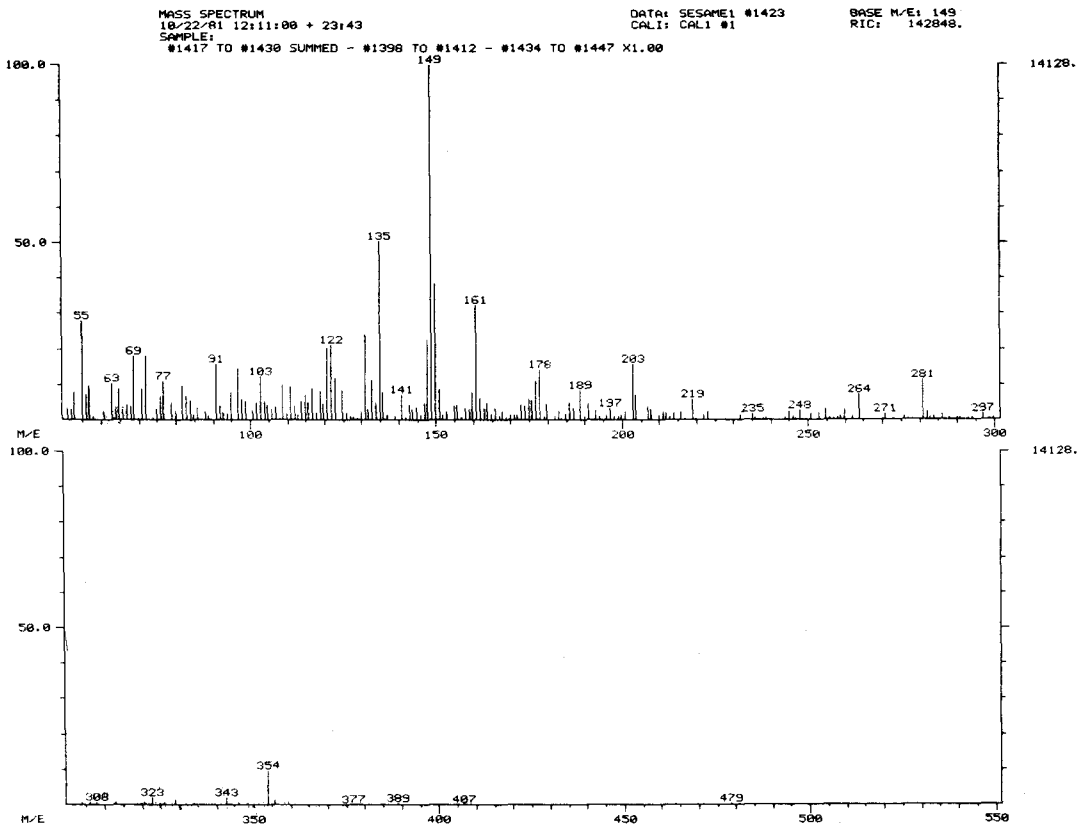


Fig. 2. Mass-spectrum of purified sesamin.

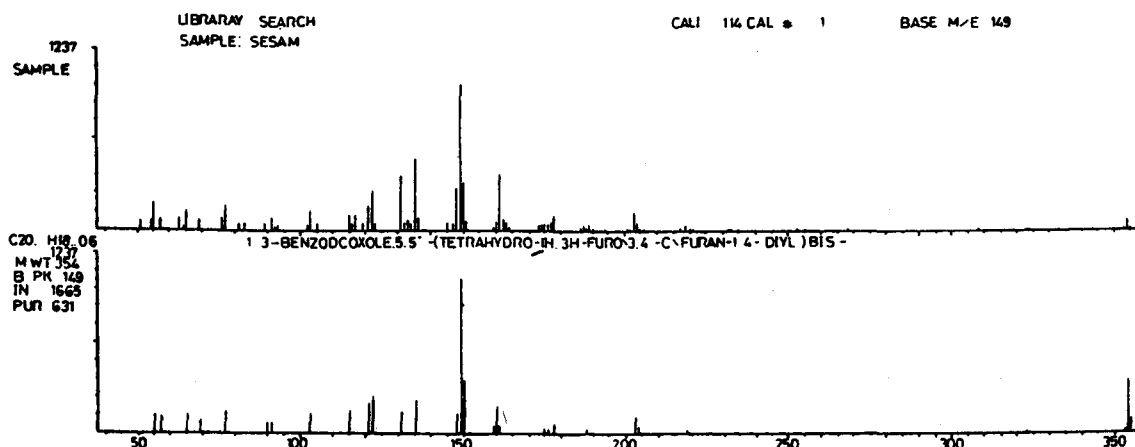


Fig. 3. Mass-spectrum of sesamin compared with NBS standard.

octane 液 2100 ml 로 씻은 후, 8% ethylacetate-isooctane 液을 加하여 流出液 1000 ml 를 받았다. 流出液을 40°C 에서 減압 濃縮진고한 후 殘渣를 5ml chloroform 에 溶解하여 5°C 에서 7시간 放置하여 白色 針狀결정을 얻었다. 이를 ethanol로 精製하여 얻은 結晶의 M·P는 123°C 로 sesamin 본래의 M·P⁸⁾ 과 일치하였다.

② IR-spectrometry ; 얻어진 結晶의 IR-spectrum 은 Fig. 1 과 같으며 sesamin 의 標準 IR-spectrum 과 같이 2860 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹ 에서 강한 吸收를 나타내고 finger print region 인 1300 cm⁻¹ ~ 650 cm⁻¹ 의 領域에서 sesamin 의 標準 IR-spectrum⁸⁾ 과 完全히 一致하였다.

③ Mass-spectrometry ; 얻어진 結晶에 대하여 Mass-spectrum 을 測定한 결과는 Fig. 2 와 같으며 이 Mass-spectrum 에서 fragmentation 은 m/e 354, 203, 161, 149, 135 에서 강한 intensity 를 나타내었다. 이는 NBS (National Bureau of Standard U.S.A) library 에 수록된 標準 sesamin 의 Mass-spectrum 과 비교할때 Fig. 3 과 같이 일치하였다.

④ Gas-chromatography ; 얻어진 結晶을 chloroform 에 용해하여 前報한 Gas-chromatography 測定條件¹⁾ 에 의하여 얻어진 chromatogram 은 Fig. 4, Fig. 5 라 같이 OV-101 column 에서 RT 27 分, OV-17, column 에서는 RT 43 分에서 단일 peak가 分離되었으며 이는 著者가 前報한 참기름의 不飽化物중 未確認 sterol (II) 와 일치하였다.

⑤ UV-spectrometry ; 얻어진 結晶 1mg 을 ch-

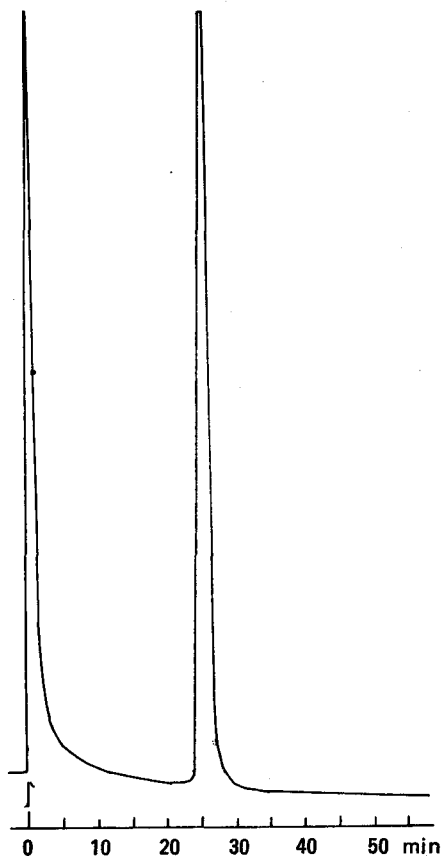


Fig. 4. Gas-chromatogram of purified sesamin (10% OV-101 column).

FID, det. & inj. temp. 280°C, column temp. 250°C carrier gas; He, flow rate; 30ml/min.

loroform: iso-octan(1: 4) 液 50 ml 에 용해하여 220 ~340 nm 에서 scanning 한 spectrum 은 Fig. 6 과

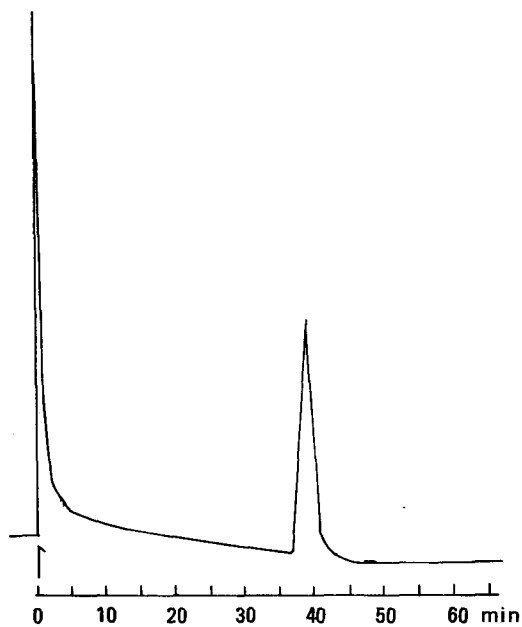


Fig. 5. Gas-chromatogram of purified sesamin. (3% OV-17 column). FID, det. & inj. temp. 280°C, column temp. 250°C carrier gas; He, flow rate; 30 ml/min.

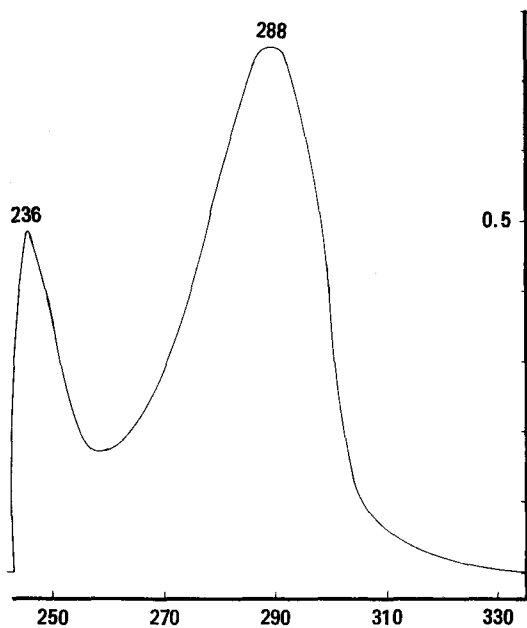


Fig. 6. UV-spectrum of purified sesamin.

같으며 236nm 와 288nm 에서 極大吸收를 나타내고 있다. 288nm 에서의 吸光度는 0.4376 이며 吸光係數⁷⁾ 23.03 이므로 다음式에 따라 含量을 구하였다.

$$\text{sesamin mg} = A \times 50 \times 1 / 23.03$$

4. 試驗方法¹⁰⁾⁻¹⁶⁾

참기름 1g 를 常法에 따라 鹼化하여 脂肪酸를 제거한 不鹼化物를 sterol 의 檢體로 한다. 檢體를 Florisil colum 에 의하여 精製된 n-HexanEther 流水液을 농축 건조시켜 GC 檢體로 한다. 참기름의 不鹼化物에 대한 Gas-chromatogram 은 Fig. 7 과 같다.

Sesamin, campesterol (camp.), stigmasterol (stig) 및 β-sitosterol (β-sito.) 標準品 각각에 대해 0.25 mg ~10 mg 범위내에서 각각 4 個의 既知濃度액을 Internal standard 인 0.05% Di-(2-ethylethyl) sebacate- CHCl₃ (I. S 용액) 1ml 에 용해하고 그 1 μl 씩을 GC 에 注入하여 얻은 chromatogram

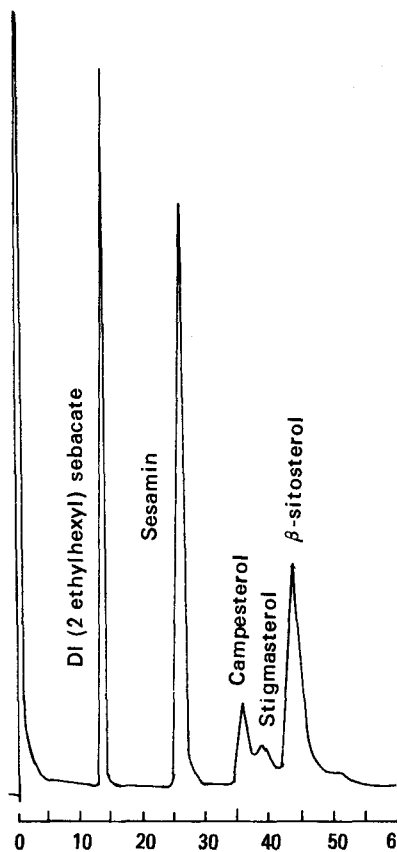


Fig. 7. Gas-chromatogram of sesamin and sterols in sesame oil (10% OV-101 column).

의 peak 面積을 deta system에 의하여 구한후 I.S peak면적에 대한 sesamin 및 各 sterol의 面積比率를 算出하여 檢量線을 作成한다. 그리고 檢體의 定量은 GC 檢體를 I.S 溶液 1 ml에 용해하고 이것의 1 μ l를 GC에 注入하여 檢量線作成때와 같은法으로 算出한 試料중의 sesamin과 各 sterol의 含量은

Table 1과 같다.

結果 및 考察

참기름중 sesamin은 良好하게 分離되었으며 이의 RT는 OV-101 column에서 27分, 3% OV-

Table 1. Contents of sesamin & sterols in samples

sterols sample	ses.	camp.	stig.	β -sito	sterols sample	ses.	camp.	stig.	β -sito.
A-1	0.49	0.12	0.06	0.39	2	0.35	0.09	0.05	0.31
2	0.37	0.08	0.05	0.31	3	0.42	0.11	0.08	0.37
3	0.47	0.13	0.06	0.37	4	0.18	0.06	0.06	0.33
B-1	0.41	0.09	0.05	0.40	M-1	0.44	0.08	0.05	0.41
2	0.04	0.10	0.08	0.31	2	0.43	0.12	0.06	0.37
3	0.42	0.13	0.06	0.34	3	0.32	0.11	0.06	0.40
C-1	0.03	0.19	0.03	0.27	N-1	0.35	0.11	0.05	0.43
2	0.41	0.10	0.06	0.34	2	0.34	0.08	0.06	0.31
D-1	0.39	0.08	0.05	0.33	3	0.31	0.08	0.05	0.30
2	0.44	0.10	0.05	0.35	4	0.04	0.09	0.09	0.26
3	0.42	0.11	0.06	0.37	5	0.41	0.11	0.06	0.32
E-1	0.35	0.11	0.05	0.36	6	0.36	0.08	0.06	0.30
2	0.51	0.11	0.06	0.35	7	0.42	0.11	0.05	0.34
3	0.05	0.14	0.04	0.31	8	0.12	0.11	0.09	0.40
F-1	0.35	0.08	0.07	0.40	9	0.41	0.11	0.05	0.31
2	0.32	0.08	0.05	0.37	10	0.36	0.11	0.06	0.35
G-1	0.37	0.10	0.06	0.41	O-1	0.21	0.15	0.08	0.43
H-1	0.07	0.06	0.04	0.43	P-1	0.33	0.09	0.06	0.32
I-1	0.17	0.10	0.06	0.44	2	0.06	0.05	0.03	0.35
J-1	0.41	0.13	0.05	0.42	3	0.07	0.21	0.05	0.41
K-1	0.09	0.13	0.08	0.41	Q-1	0.41	0.11	0.06	0.30
2	0.19	0.06	0.03	0.47	R-1	0.37	0.11	0.06	0.41
3	0.07	0.15	0.08	0.32	S-1	0.39	0.14	0.07	0.58
4	0.41	0.13	0.03	0.37	2	0.41	0.08	0.06	0.35
5	0.06	0.06	0.02	0.43	T-1*	0.52	0.14	0.06	0.37
L-1	0.37	0.09	0.05	0.36	2**	0.49	0.11	0.04	0.40

* T-1 ; Ext. on Korean sesame seed.

** T-2 ; Ext. on Mexican sesame seed.

17 column에서 43分이며 著者が 前報한 未確認 sterol (II) 는 sesamin 임을 確認할 수 있었다.

GC에 依한 sesamin 의 分離 및 定量은 RT 가 짧은 OV-101 column 이 適當하였으며 internal standard 로서는 Di-(2-ethylhexyl) sebacate 가 RT 13分으로 다른 關聯 sterol 들과 重複되지 않아 適當하였다.

서울 市內에서 고르게 地域別로 수집한 50 個참기름의 sesamin 및 sterol 의 含量은 Table 1 과 같이 sesamin 이 0.03 ~ 0.49%, campesterol 이 0.26 ~ 0.58% 로서 含量의 隔差가 현저하였다. 試料중 研究室에서 直接 soxhlet 法으로 製油한것과 眞品으로 사려되는 참기름의 sesamin 含量은 0.3 ~ 0.5% 였으며, campesterol 함량에 대한 sesamin 의 含量比는 3.0 ~ 10.0 이고, campesterol 함량에 대한 각 sterol 含量比 즉 stig./camp.(stig.價): 0.3 ~ 0.6, β-sito./camp. (β-sito.價): 3.0 ~ 3.8 였다.

sesamin 含量이 0.3% 以下인 것은 Table 2 와 같으며 이中 H-1, K-2, K-5, P-2 들은 stig.價 로서는 眞品참기름의 것과 비슷하지만 β-sitosterol

를 多量함유하는 약자油¹⁷⁾ 등의 混入으로 推定할 수 있다. 그리고 C-1, E-3, K-3, O-1, P-3 과 같이 stig.價와 β-sito.價는 낮으면서 campesterol 함량이 높은 것은 campesterol 함량이 많고 stigmasterol 와 β-sitosterol 을 적게 가지고 있는 유채유등¹⁷⁾ 의 混入으로 推定할 수 있다.

또 B-2, L-4, N-4 및 N-8 들은 β-sito.價 만으로는, 眞品참기름과 비슷하지만 stig.價가 높은 것은 campesterol 에 비해 stigmasterol 을 多量함유하는 콩기름類¹⁷⁾ 의 混入으로 推定할 수 있다. 그러나 I-1, K-1 은 sesamin 含量이 적기때문에 異種기름의 混入이 確實하지만 stig.價와 β-sito.價의 差가 없으므로 어떤 種類의 기름을 混入시켰는지 推定하기 곤란하며 將次 검토코져 한다. 以上の 實驗結果에 依하면 50 個참기름중 sesamin 을 약 0.3 以上 함유하고 있는 眞品으로 推定되는 것이 35 個이고 나머지 15 個중 약자油첨가로 推定되는 것이 4 個, 유채유 첨가로 推定되는 것 5 個, 콩기름添加로 推定되는 것이 4 個였다.

結 論

1) Gas-chromatography 에 依한 참기름중의 sesamin 및 關聯 sterol 함량 測定에는 10% OV-101 column 이 適當하며 internal standard 로서 Di-(2-ethylhexyl) sebacate 가 適當하였다.

2) 著者등이 前報한 참기름중 未確認 sterol (II) 는 sesamin 임이 確認되었으며 本實驗結果에 依하여 참기름의 眞僞여부를 判別할 수 있었다.

3) 眞品으로 사료되는 참기름의 sesamin 含量은 0.3% 以上이며 異種기름의 混入여부는 關聯 sterol 의 含量 및 그含量比를 測定하여 判別할 수 있었다.

4) 地域別로 수집한 50 個 참기름을 대상으로 sesamin 含量을 測定한 結果 眞品으로 推定되는 것이 35 個이며 異種기름의 混入으로 推定되는 것이 15 個였다.

끝으로 이 研究가 끝날무렵 日本國 大阪大學, 北川勲 教授로부터 sesamin 의 標準品을 얻을 수 있어 本研究室에서 分離, 精製하여 基本物質로 사용한 것과 比較검토한 結果 著者들의 것과 同一하였다. 紙面을 통하여 北川教授에게 깊은 感謝를 드립니다.

그리고 이 研究를 성원하여 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 深謝하는

Table 2. The contents of sesamin & the ratio of sterol vs. campesterol in mixed sesame oil.

	sesamin	stig./camp.	β-sito./camp.
B-2	0.04	0.8	3.1
C-1	0.03	0.2	1.4
E-3	0.05	0.3	2.2
H-1	0.07	0.6	7.1
I-1	0.17	0.6	4.4
K-1	0.09	0.6	3.2
K-2	0.19	0.5	7.0
K-3	0.07	0.5	2.1
K-5	0.06	0.3	7.2
L-4	0.18	1.0	5.5
N-4	0.04	1.0	3.0
N-8	0.12	0.8	3.6
O-1	0.21	0.5	3.0
P-2	0.06	0.6	7.0
P-3	0.07	0.2	2.0

바입니다.

그리고 이 연구는 峨山社會福祉財團의 1982年學術研究費의 補助에 의해 이루어진 것이며 同財團에 감사하는 바입니다.

REFERENCES

- 1) Ro, I. H. & Jeong, H. S. : *Studies on the Sterol of Sesame oil in Markets and Used in Restaurants.* Korean J. Nutr. 13 (4) : 159-166, 1980.
- 2) Ko, Y. S., Chang, Y. K., Lee, H. J., Woo, S. K. & Yang, C. B. : *Studies on the Constituents of Korean Plant Edible Oils and Fats.* Korean J. Nutr. 10 (2) : 44-52, 1977.
- 3) Budowski, P., O'connor, R. T. & Field, E. T. : *Sesame Oil VI. Determination of Sesamin.* J. Am. Oil Chem. Soc. 28 : 51-54, 1951.
- 4) Carlos, S. C., O'connor, R. T., Field, E. T. & Bickford, W. G. : *Determination of Sesamol, Sesamolín and Sesamin in Sesamin Concentrates and oils.* Anal. Chem. 24 (4) : 668-671, 1952.
- 5) Budowski, P. : *Recent Research on Sesamin, Sesamolín, and Related Compounds.* J. Am. Oil Chem. Soc., 41 : 280-285, 1964.
- 6) Lyon, C. K. : *Sesame : Current knowledge of composition and Use.* J. Am. Oil Chem. Soc., 49 : 245-249, 1972.
- 7) Beroza, M. : *Determination of Sesamin, Sesamolín and Sesamol.* Anal. Chem., 26 (7) : 1173-1176, 1954.
- 8) Yamakuzi : *Spectrum data of Natural Products,* 452, 1970.
- 9) Fujimura, K. & Toyoma, Y. : *Changes in the contents of Sesamol, Sesamolín and Sesamin in Sesame oil in the course of Extraction and Refining Processes.* Yukugaku, 7 (1) : 31-34, 1958.
- 10) Eisner, J., Wong, N. P., David, F. & John. B. : *Gas Chromatography of Unsaponifiable Matter. I. Butter and Margarin Sterols.* J. Assoc. Office, Agr. Chem., 45 : 337-342, 1962.
- 11) Ibid : *Gas Chromatography of Unsaponifiable Matter. II. Identification of Vegetable oils by their Sterols.* 46 : 542-550, 1963.
- 12) Ibid : *Gas chromatography of Unsaponifiable Matter. III. Identification of Hydrocarbons, Aliphatic Alcohols, Tocopherols, Triterpenoid Alcohols, and Sterols Present in Olive Oils.* 48 : 417-433, 1965.
- 13) Ibid : *Gas chromatography of Unsaponifiable Matter. IV. Aliphatic Alcohols, Tocopherols, and Triterpenoid Alcohols in Butter and Vegetable Oils.* 49 : 580-590, 1966.
- 14) Tamura, T., Maruyama, T., Isoda, Y., Sato, S., Suzuki, K., Marui, T., Yoneyama, S. & Watanabe, M. : *Determination of Sterols in Fats and Oils.* 油化學, 25 : 853-859, 1976.
- 15) Thorpe, C. W., Pohland, L. & Fireston, D. : *Thin Layer and Gas Liquid Chromatography of Cholesterol in Fats and Oils. II. Collaborative Study.* J. Assoc. Office, Agr. Chem., 52 : 774-778, 1969.
- 16) Maruyama, T. & Tamura, T. : *Relation between Fatty acid and Sterol Compositions in Oils obtained from Various Materials of Rape and Mustard Seeds.* 油化學, 26 : 730-732, 1977.
- 17) 阿部等 : 油類의 檢査法에 對して油類共同研究所, 134, 1972.