

정제공정이 참기름의 유지특성과 산화안정성에 미치는 영향

한진숙 · 안승요

서울대학교 식품영양학과

초록 : 탈검, 탈산, 탈색과 탈취 등의 정제과정이 70°C에 저장하는 동안 참기름의 유지 특성과 산화안정성에 미치는 효과에 대하여 시험하였다. 정제과정을 거친 후 참기름의 색도(L, a, b)는 크게 변하여 옅어졌다. 지방산 조성, 굴절율, 요오드가와 conjugated dienoic acid의 변화는 없었고, 산가와 과산화물가는 감소하였다. 70°C에서 저장동안 탈산, 탈색과 탈취기름은 갈변화 반응이 급격히 이루어져 L값이 크게 감소하고 a값은 크게 증가하였다. 조유와 탈검시료는 색도가 안정하고, 과산화물가, 유리지방산과 conjugated dienoic acid 함량은 서서히 증가한 반면, 탈산, 탈색 및 탈취등의 정제과정을 거친 시료들은 저장초기에 이들의 값이 급격히 증가하였다. 저장 중 산화가 진행되면서 산패취에 관여하는 몇 개의 peak가 생성되고 양이 증가하는 것을 볼 수 있었는데 탈색과 탈취시료는 이들 peak의 증가가 저장초기에 매우 현저하였으나 조유와 탈검시료는 이들 peak의 변화가 거의 없었다(1993년 6월 27일 접수, 1993년 7월 23일 수리).

서 론

참깨는 우리나라에서 향신료로 많이 이용되어 왔는데 참깨로부터 기름을 추출하는 방법은 주로 참깨를 볶은 후 압착, 추출한다. 볶음과정에서 참깨 중에 함유된 당질, 단백질, 지질 등의 여러성분이 상호작용하여 독특한 향기가 생성되는 갈색의 참기름을 제조된다.¹⁾ 또다른 방법으로 참깨를 압착하여 기름을 추출한 후 일반 식물성유와 동일한 정제공정을 거쳐 제조되는 참깨 사라다유를 제조하는 방법으로 일본과 미국등지에서 많이 이용되고 있으나 우리나라에서는 거의 이용되고있지 않아 이에 대한 연구가 미비한 상태이다.¹⁻³⁾

Fukuda 등^{4,5)}에 의하면, sesamol, sesamin과 sesamol인 등의 lignan-type 물질이 참기름의 항산화성에 기여하는 항산화성 물질로 보고하였다. Nakata 등⁶⁾은 참기름을 정제하는 과정에서 생성되는 강한 항산화성을 나타내는 sasamolinol과 sesaminol을 분리 정제하고, 이들의 생성과정과 분자구조를 밝혔다.

참기름의 특징은 다른 식용유와는 달리 종자를 볶는 과정에서 strecker degradation이나 축합반응 등을 거쳐 생성된 aldehydes, ketones, pyrazins, furans과 pyrroles과 같은 향기성분에 의한 독특한 향기와 참기름 중에 존재하는 천연 항산화제로 알려진 sesamol, sesamin과

sesamol인 등에 의해 최대의 산화 안정성을 갖는다고 하였다.⁷⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 탈검, 탈산, 탈색 및 탈취등의 정제과정이 참기름의 특성과 산화 안정성에 미치는 효과에 대하여 시험하였다.

재료 및 방법

실험재료

안동산 토종참깨를 1992년 10월 경동시장에서 구입하여 사용하였다.

기름의 추출 및 정제과정

참깨는 석발기를 통과 시킨 후 180°C에서 18분간 볶은 다음 풀무질을 하여 험착물을 제거하였다. 20 kg의 볶은 참깨를 expeller형의 연속추출기(동광 유압기)를 이용하여 400 kg/cm²로 압착하여 얻은 기름을 여과기를 통과시켜 부유물을 제거하였다.

Pilot scale로 참기름 2.5l에 70~80°C 온수를 첨가하여 섞은 후 원심분리하여 탈검시켰고 계속해서 NaOH용액을 넣어 혼합하여 온수로 수세, 탈수하여 탈산을 하였다. 탈색은 기름의 2~3% 정도의 활성백토를 첨가하여 진공하에서 110~120°C, 30분간처리 하고 여과 하였다.

Key words : Sesame oil, refining process, oxidation stability, fatty acid composition, conjugated dienoic acid
Corresponding author : S.-Y. Ahn

다음 240~260°C, 90분간 진공상태에서 탈취를 하여 시료를 제조하였다.

시료의 저장조건

조유(crude oil)를 포함하여 각 정제공정별로 처리한

5종의 시료를 각 20±0.5 ml씩 50 ml 시료병(Supelco, Bellefonte, PA, U.S.A.)에 넣고 teflon으로 coating된 septa와 aluminum cap을 사용하여 완전히 밀폐시켜 70±1°C oven에 저장하면서 7일 간격으로 꺼내어 실험하였다.

Table 1. Physicochemical characteristics of sesame oils during refining process

Characteristics	Crude	Degummed	Alkali-refined	Bleached	Deodorized
Color L	32.25±0.41	45.78±0.11	85.36±0.06	97.70±0.02	98.96±0.01
a	17.96±0.11	14.49±0.09	-1.20±0.04	-3.74±0.03	-3.01±0.01
b	49.81±0.57	64.98±0.11	63.19±0.06	20.32±0.02	14.32±0.01
Water content (%)	0.0143	0.0337	0.0270	0.0232	0.0148
Refractive index (at 25.0°C)	1.4726	1.4724	1.4725	1.4724	1.4724
Iodine value	112.5	111.4	110.4	111.5	110.5
Acid value (mgKOH/g oil)	1.51	1.00	0.07	0.07	0.07
Peroxide value (meq/kg)	0.75	1.16	1.75	0.83	0.48
Conjugated dienoic acid (%)	0.45	0.43	0.43	0.36	0.43

Table 2. Changes in fatty acid compositions (%) of sesame oils during storage at 70°C

Oil	Week	Stearic	Palmitic	Oleic	Linoleic	Linolenic	O/L
Crude	0	8.78	4.86	39.58	45.34	0.40	0.87
	2	8.24	4.92	39.38	45.20	0.41	0.87
	4	8.11	4.91	39.47	45.17	0.40	0.87
	6	8.00	5.52	38.84	74.99	0.40	0.86
	8	7.91	4.47	36.76	42.53	0.41	0.86
Degummed	0	9.50	4.75	39.13	45.32	0.41	0.86
	2	8.24	4.73	39.06	45.87	0.59	0.85
	4	8.18	5.12	39.27	44.83	0.42	0.88
	6	7.60	4.27	34.76	39.82	0.38	0.87
	8	8.22	4.64	38.91	45.63	0.44	0.85
Alkali-refined	0	9.62	4.38	38.82	45.38	0.43	0.85
	1	8.34	5.32	39.16	45.19	0.42	0.87
	3	8.20	4.87	39.53	44.67	0.42	0.89
	5	8.37	5.11	39.79	44.90	0.41	0.89
	8	8.50	4.92	39.85	44.59	0.41	0.89
Bleached	0	8.18	4.90	39.42	45.53	0.43	0.87
	2	8.24	4.61	39.27	46.16	0.41	0.89
	4	8.24	4.98	39.42	44.94	0.42	0.88
	8	8.13	4.84	39.53	45.60	0.42	0.87
Deodorized	0	8.05	4.87	39.67	45.67	0.34	0.87
	1	9.61	4.69	39.46	44.95	0.36	0.88
	3	8.22	4.88	39.50	44.86	0.34	0.88
	5	8.21	4.95	40.23	44.08	0.34	0.91
	8	8.48	4.92	40.04	44.09	0.33	0.91

저장 중 시료의 특성 분석

정제과정중의 수분함량은 미량수분 분석기(Mettler DL18, Karl Fisher Titrator, Swiss)를 이용하여 측정하였다.

저장 중 시료의 색상은 색채 색도계(Minolta CT-210, Japan)로 직경 1 cm의 cell을 이용하여 측정하여 Hunter의 L, a, b값으로 나타내었고, 굴절율은 25.0°C에서 Multiscale automatic Refractometer(RFM 81, Bellingham stanley limited, England)로 측정하였다.

시료의 지방산 조성은 다음과 같이 gas chromatography 법으로 분석하였다. 시료 0.5~0.6 g을 0.5N NaOH-MeOH 5 ml에 넣고 5~10분간 끓여 검화 시켰다. 검화 완료 후 14% BF3-MeOH 7 ml를 넣고 5~10분간 가열하여 메틸화 시켰다. 여기에 n-hexane 6 ml를 넣고 2~3분간 가열, 냉각시킨 후 NaCl 용액을 첨가하고 계속해서 무수황산나트륨을 4~5 spoon 넣어 hexane층에서 0.6 μl를 취하여 GC에 주입하였다. 실험에 사용한 GC는 Hewlett Packard 5890A series II(Avondale, PA, U.S.A.)이며 HP-20 capillary column(Carbowax 20 M, 25 mx0.32 mm id., 0.25 m thick)을 사용하였다. Injector와 flame ionization detector의 온도는 각각 220, 230°C, column 온도는 120°C에서부터 150°C 범위에서, carrier gas는 N2로 split ratio는 1:80으로 사용하였다.

저장 중 시료의 산화안정성 측정

과산화물가는 AOAC법,¹¹⁾ 유리지방산 함량과 conjugated diene은 AOCS법^{12,13)}으로 측정하였다. 저장 중 시료에 생성된 휘발성 화합물은 최 등¹⁴⁾의 static headspace chromatography 법에 의하여 정량하였다. 7일 간격으로 시료를 꺼내어 70±1°C 항온수조에 15분간 방치하여 평형상태에 도달시킨 후 즉시 시료병의 headspace gas 1 ml를 gas tight syringe(Hamilton Co., Reno, Nevada, U.S.A.)로 정확히 취하여 GC에 주입하였다. 사용한 GC는 Hewlett Packard 5890A series II(Avondale, PA, U.S.A.)이며 HP-1 capillary column(530 fused silica, 30 mx0.53 mm id., 2.6 m thick)을 사용하였다. Column, injector와 flame ionization detector의 온도는 각각 120, 200, 250°C 이었고, 수소, 산소와 질소가스의 유속은 각각 35, 360과 30 ml/min이었다. 휘발성 화합물의 양은 electronic counts로 나타내었다.

결과 및 고찰

정제과정에 따른 참기름의 특성 변화

정제과정에 따른 참기름의 특성을 Table 1에 나타내

었다. 정제과정이 진행 될 수록 색도는 크게 변화하였다. L값은 증가하는 반면 a와 b값은 감소하여 탈취를 완료한 정제 참기름은 옅은 노란빛으로 투명하게 되었다. 수분은 미량 존재하는데 정제시 수세과정으로 약간 증가하나 탈취하는 과정에서 감소하였다. 굴절율, 요오드가와 conjugated dienoic acid 값은 거의 차이를 보이지 않았고, 산가와 과산화물가는 정제가 진행되면서 감소하였다.

저장 중 시료의 특성 변화

2주 간격으로 측정된 지방산조성을 Table 2에 요약하여 제시하였다. Palmitic acid는 7.8~9.6%, stearic acid는 4.2~6.3%, oleic acid는 36.7~40.2%, linolic acid는 39.8~46%이고 linolenic acid가 0.3~0.5% 정도 이었다. Oleic acid와 linolic acid가 거의 비슷한 양으로 존재하고 linolenic acid는 소량존재하는 참기름의 특징적인 지방산 조성을 보였다.¹⁵⁾ 저장에 따른 지방산 조성의 차이는 거의 나타나지 않았고, 지방산 조성은 정제과정에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

저장 중 참기름의 색상 변화는 Fig. 1과 같았다. 참기름은 볶음과정에서 참깨에 존재하는 유리당, 고분자 탄수화물의 가수분해 또는 열분해 의해 생성된 당류와

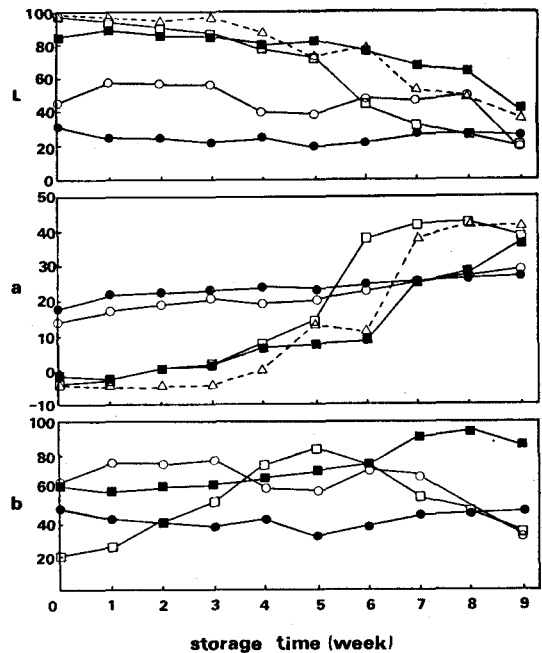


Fig. 1. Changes in color (L, a, b value) of sesame oils during storage at 70°C (●—●, Crude; ○—○, Degummed; ■—■, Alkali-refined; □—□, Bleached; △—△, Deodorized)

아미노산의 갈변반응으로 조유는 짙은 갈색을 띠었으나 정제과정을 거치는 동안 투명도가 증가하고 색이 옅어졌다. 조유와 탈검시료는 저장 중 색의 변화가 없었으나, 그 밖의 탈산, 탈색 및 탈취시료들은 색이 짙어졌다.

저장 중 각 시료의 굴절율을 Fig. 2에 제시하였다. 참기름에 대한 다른연구¹⁶⁾에서 참기름의 굴절율은 1.472~1.474로 나타나 전 저장기간 동안 굴절율은 이 범위의 값을 벗어나지 않았으나 각 시료들은 굴절율이 서서히 증가하는 경향을 보였다. 저장 중 이러한 굴절율의 증가는 기름이 산화와 함께 유기되는 중합에 기인된 것으로 탈색과 탈취시료에서는 변화가 크고, 조유는 거의 차이가 없는 것으로 보아 정제과정이 참기름의 산화 안정성을

감소시키는 것으로 생각된다.

저장 중 참기름의 산화 안정성의 변화

1) 과산화물가의 변화¹⁷⁾

과산화물가는 기름의 초기산화의 지표로 많이 이용되는데 이 실험에서는 전 저장기간 동안 산화의 진행을 peroxide value profile로 Fig. 3에 나타내었다. 조유와 탈검시료는 7주이후부터 서서히 증가하여 산화유도기간이 상당히 길어 산화안정성이 큰 것으로 나타났다. 탈산, 탈색과 탈취시료는 저장 초기에 급격히 증가하다 감소

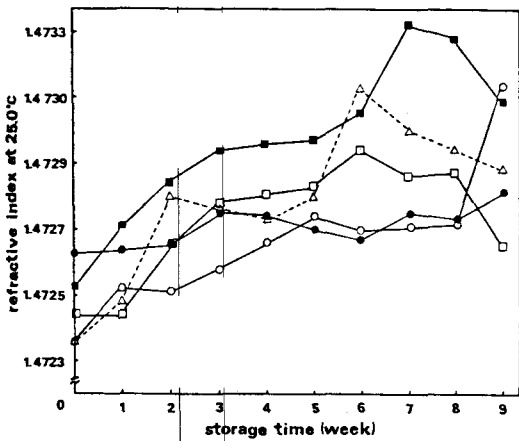


Fig. 2. Changes in refractive index at 25.0°C of sesame oils during storage at 70°C (●—●, Crude; ○—○, Degummed; ■—■, Alkali-refined; □—□, Bleached; △—△, Deodorized)

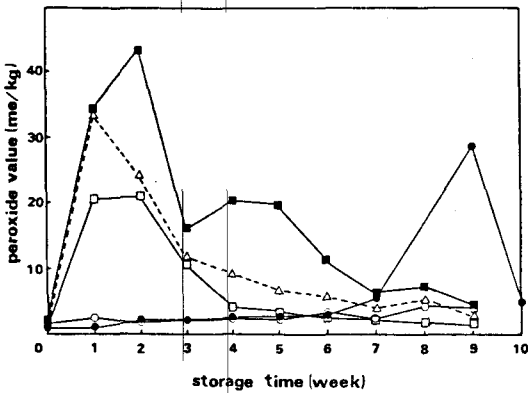


Fig. 3. Changes in peroxide value of sesame oils during storage at 70°C (●—●, Crude; ○—○, Degummed; ■—■, Alkali-refined; □—□, Bleached; △—△, Deodorized)

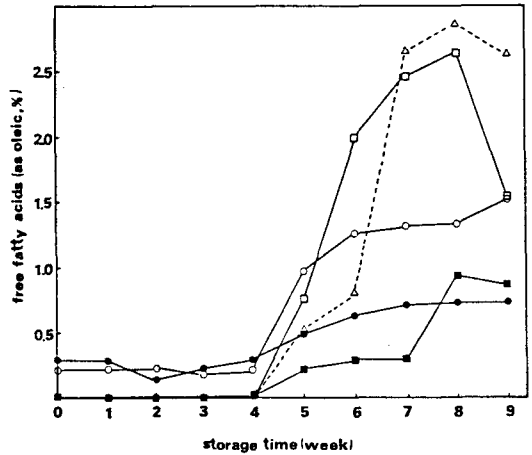


Fig. 4. Changes in free fatty acid value of sesame oils during storage at 70°C (●—●, Crude; ○—○, Degummed; ■—■, Alkali-refined; □—□, Bleached; △—△, Deodorized)

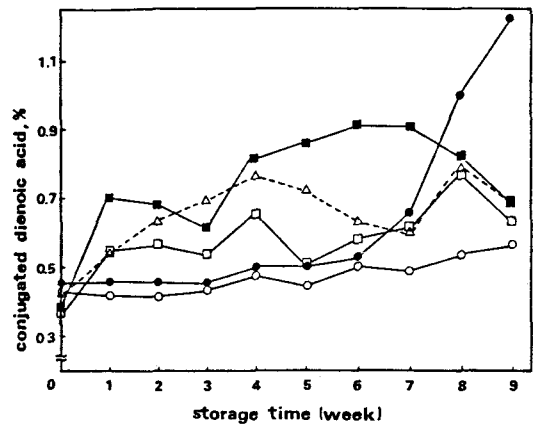


Fig. 5. Changes in conjugated dienoic acid of sesame oils during storage at 70°C (●—●, Crude; ○—○, Degummed; ■—■, Alkali-refined; □—□, Bleached and △—△, Deodorized)

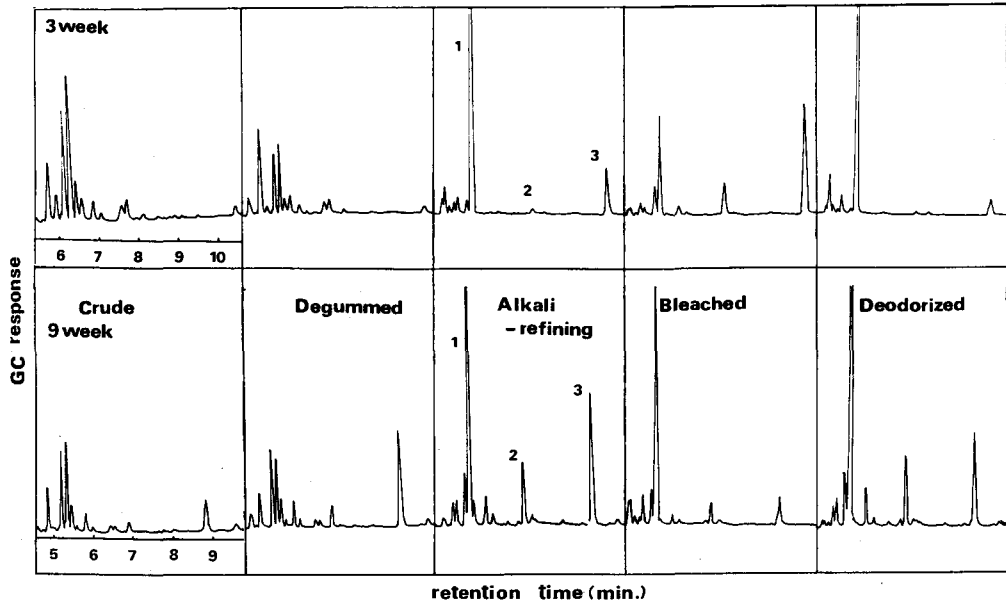


Fig. 6. Gas chromatogram of volatile compounds of sesame oils during storage at 70°C

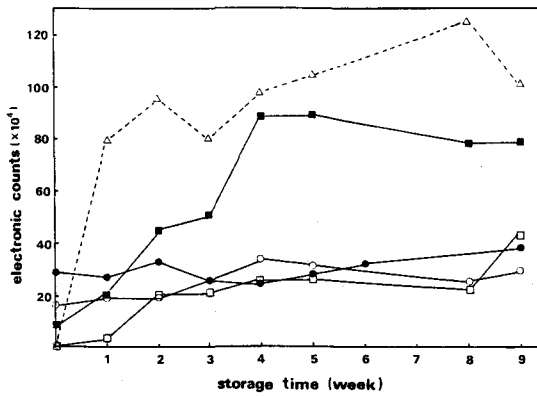


Fig. 7. Changes in volatile contents of sesame oils during storage at 70°C (●—●, Crude; ○—○, Degummed; ■—■, Alkali-refined; □—□, Bleached; △—△, Deodorized)

하여 산화의 진행이 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.

2) 유리지방산 함량의 변화

참기름 중의 유리지방산 함량은 Table 1에서와 같이 정제하는 동안 상당히 감소하였다. 저장 중의 유리지방산 함량은 Fig. 4에서와 같이 탈산, 탈색과 탈취 시료는 4주 이후부터 급격히 증가하였으나 조유와 탈검시료는 아주 서서히 증가하였다.

3) Conjugated dienoic acid

70°C에서 저장하는 동안 참기름의 conjugated dienoic acid 함량은 Fig. 5에 나타내었다. 저장이 진행됨에 따라 conjugated dienoic acid의 양이 증가하는 경향을 보였다. 기준시료는 7주 이후에 크게 증가하였고, 탈검시료는 아주 완만히 증가하여 산화에 상당히 안정한 것으로 나타났다. conjugated dienoic acid는 linolenic acid나 더 불포화되어 있는 지방산을 함유한 기름의 산화시 이중 결합의 conjugation에 의한 것으로 산화초기의 산소흡수와 과산화물의 증가에 비례하여 증가하는 경향을 보인다고 하였다.¹⁸⁾

4) 저장 중 시료에 생성된 휘발성 화합물의 양적 변화

시료병의 headspace에 존재하는 휘발성 화합물의 gas chromatogram을 Fig. 6에 나타내었는데 참기름 특유의 향을 지니고 있어 초기 peak가 상당히 크게 나타났으며, 산화가 진행되면서 1, 2와 3같은 몇 개의 peak가 생성되고 양이 증가하는 것으로보아 산화에 의해 생성되는 peak임을 알 수 있었다.

저장 중 전체적인 휘발성 물질의 양은 Fig. 7에 나타내었는데 조유와 탈검시료는 거의 변화가 없어 산화에 안정하였고, 정제과정이 진행됨에 따라 peak가 급격히 증가하여 산화가 빠르게 진행됨을 보여주었다.

이상의 실험결과로 보아 참기름은 정제과정을 거치는 동안 산화 안정성이 현저히 감소함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 1. 福田晴子: 調理科學, 20(6) : 9(1987)
2. 竝木滿夫, 小林貞作: ゴマの科學, Chap.3, 朝倉書店, 동경(1989)
3. Lyon, C. H.: J. Am. Oil Chem. Soc., 49 : 245(1972)
4. Fukuda, Y.: Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 39 (6) : 484(1990)
5. Fukuda, Y., Nagata, M., Osawa, T. and Namiki, M.: Agric. Biol. Chem., 50(4) : 857(1986)
6. Nagata, M., Osawa, T., Namiki, M., Fukuda, Y. and Ozaki, T.: Agric. Biol. Chem., 51(5) : 1285(1987)
7. Manley, C. H., Vallon, P. P. and Erickson, R. E.: J. Food Sci., 39 : 73(1974)
8. Kikugawa, K., Arai, M. and Kurechi, T.: J. Am. Oil Chem. Soc., 60(8) : 1528(1983)
9. Tashiro, Y., Fukuda, Y., Osawa, T. and Namiki, M.: J. Am. Oil Chem. Soc., 67(8) : 508(1990)
10. Fukuda, Y., Osawa, T., Namiki, M. and Ozaki, T.: Agric. Biol. Chem., 49(2) : 301(1985)
11. A.O.A.C.: Association of Official Analytical Chemists, 15th ed., Washington D. C.(1984)
12. A.O.C.S.: Official and Tentative Methods of the American Oil Chemist' Society, Official Method Ca 5a-40(1990)
13. A.O.C.S.: Official and Tentative Methods of the American Oil Chemist' Society, Official Method Ti 1a-64(1990)
14. Eunok, C. and David, B. M.: Foods and Biotechnol., 1(2) : 104(1992)
15. 황경철, 허우덕, 남영중, 민병용: 한국농화학회지, 26 (3) : 157(1983)
16. Swern: In 'Bailey's Industrial Oil and Fat Products', 4th ed., Vol.1, Chap.5, A Wiley Intersci., U.S.A. (1979)
17. Huang, A. S., Hsieh, O.A.L., Huang, C. L. and Chang, S. S.: J. Am. Oil Chem. Soc., 58 : 997(1981)
18. David, B. M. and Tomas, H. S.: In 'Flavor Chemistry of Fats and Oils', Chap.12, AOCS, U.S.A.(1985)

Effects of oil refining processes on oil characteristics and oxidation stability of sesame oil

Jinsuk Han and Seung-Yo Ahn (Department of Food and Nutrition Seoul National University Seoul 151-742, Korea)

Abstract : The effects of oil refining processes-degumming, alkali-refining, bleaching and deodorizing-on oil characteristics and oxidation stability of sesame oil were investigated. The colors (L, a, b) of samples were markedly changed and their peroxide and acid values were decreased, while the other characteristics of samples were not changed during refining stages. The L values of alkali-refined, bleached and deodorized sesame oils were largely decreased and their a values were increased due to browning reaction during the storage at 70°C. The colors of crude and degmmed sesame oils were very stable and their peroxide, free fatty acid and conjugated dienoic acid values were slowly increased. Volatile carbonyl compounds formed by oxidation were increased during the storage at 70°C. The results indicated that refining processes did not affect the sesame oil characteristics but decreased the oxidation stability of sesame oil.