참기름의 진위판정에 관하여(II)
참기름중의 채종유의 검출

천석조·임영희·송인상·노정배
한국식품공업협회식품연구소

Detection of Adulteration of Sesame Oil (II). Chromatographic Determination of Rapeseed Oil in Sesame Oil

Seok-Jo Cheon, Young-Hee Lim, In-Sang Song and Jung-Bae Ro
Food Research Institute, Korea Foods Industry Ass., Seoul 137-070, Korea

ABSTRACT—To develop a method for detecting and estimating the quantity of adulterant rapeseed oil in sesame oil, five kinds of sesame oils and three kinds of rapeseed oils collected from different sources were fractionated by TLC (thin layer chromatography) and separated on the basis of PN (partition number) by HPLC (high performance liquid chromatography).

These observations indicate that the proportion of adulterant rapeseed oil when mixed minimum 4% with sesame oil can be detected.

Keywords□Adulteration of sasame oil, Repeseed oil, TLC, HPLC

종래 참기름의 진위판정은 sesamolin을 산으로 가수분해 할 때 생성하는 sesamol(5-hydroxy-1, 3-benzodioxole)이 갖는 페놀성 hydroxyl기와 furfural 등과의 사이에서 일어나는 정색반응에 의해서 행해져 왔다.[1] 이 정색반응에서는 Villavecchia 법, Baudouin 법, Soltstein 법의 3가지 방법이 있다. 이들 3가지 정색반응은 참기름의 진위판정법으로서도 널리 사용되어 왔는데 日本基準油脂分析試驗法,[2] 日本藥局方,[3] 食品國際規格[4] 등에 기재하고 있지만 검출감도나 3가지 방법의 우열 등에 대해서는 상세한 검토가 이루어지지 않고 있어 鈴木[5] 등은 정제 및 미 정제 참기름에 대해 3가지 방법을 비교 검토를 행하였다. 또한 참기름의 sesamolin, sesamol 등을 HPLC로 측정하는 방법을 보고[6]하고 있지만 이들 표준물질의 입수가 곤란하고 미량성분이어서 현 단계에서는 진위판정법으로서 일반적으로 사용하기 어렵다고 하고 있다.

한편, Manandhar 등[7]은 채종유에 혼합된 아마인유의 검출 및 혼입량을 추정하기 위한 방법으로 sterol조성, 지방산조성, 토코페롤의 조성분석으로 채종유중에 5~10%의 아마인유가 혼합되었을 때 검출이 가능하였다고 하였으며 요-드가 및 굴절율은 보조수단으로 의의가 있었다고 하였다.

그런데 최근에는 HPLC에 의한 분석기술이 발달함에 따라 이들 분석기술을 유지의 triglyceride 조성 분석에도 응용되어 triglyceride조성에 대해 상세한 정보를 얻을 수 있게 되었다.[8-10]

따라서 본 연구에서는 참기름의 진위판정에 대한 기초자료를 얻기 위하여 참깨를 산지별로 구입하고 참기름을 추출하여 TLC, HPLC로 참기름 및 채종유의 triglyceride조성을 분석한 다음, 참기름에 일정비율씩 혼합하여 triglyceride 조성을

Received for publication 13 May, 1988
Reprint request; Dr. S.J. Cheon at the above address

분석하고 진위판정의 가능성에 대한 결과들을 얻었으므로 보고하고자 한다.

재료 및 방법

시료—본 실험에 사용한 시료는 참깨 *Sesamum indicum L.* (제주참깨, 충남참깨, 전남참깨, 경북참깨, 중공참깨) 5종류 및 채종 *Brassica napus L.* (제주채종, 전남채종, 캐나다채종) 3종류이었다. 참깨는 1986년 10월 20일 부산시 부산진구 소재 흥일농산물판매상사에서 구입하였다. 또한 채종은 1986년 10월 28일 부산시 사하구 소재 이화유지(株)에서 채취하였다.

총지질의 추출—참깨 및 채종에서의 총지질 추출은 Bligh 및 Dyer[11]의 방법에 따라 행하였다.

총지질의 特價분석—산가, 비누화가, 비비누화물은 常法, 요-드가는 Wijs법에 따라 행하였다.

TLC에 의한 triglyceride 분획—前報[12]와 같이 행하였다.

HPLC에 의한 PN별 triglyceride의 분획—시료 triglyceride를 前報[12]와 같이 HPLC로 분획하였다.

시료 triglyceride의 지방산 조성—Triglyceride의 구성 지방산은 14% BF_3-MeOH을 사용하여 methyl화 하였다.

사용한 GLC는 Shimadzu GC-6A이었으며 칼럼은 15% DEGS (60-80 mesh Chromosorb W)를 충진한 유리칼럼 (3m×3 mm i.d.)을 사용하였다. 칼럼의 온도는 195℃, 주입 및 검출기의 온도는 250℃이었으며 FID를 사용하였다. Chromatogram상의 peak 동정은 표준 지방산의 retention time과 비교하여 행하였다.

결과 및 고찰

시료유의 特價—산지별에 따른 참기름의 요-드가는 98.3~106.9로서 경북 참깨에서 추출한 총지질의 요-드가가 98.3으로 가장 낮았으며 충남의 참기름이 106.9로 가장 높게 나타났지만 대체로 큰 차이는 없었다. 또한 추출유의 산가는 제주참깨에서 0.3이었으며 경북의 참깨에서 1.5 및 중공의 참깨에서 1.6이었다. 비누화가의 경우, 190.2~194.1의 범위이었으며 비비누화물도 0.7~1.0의 범위로 큰 차이가 없었다.

채종유의 경우 전남 및 제주산의 요-드가는 각각 84.2 및 90.0으로 큰 차이가 없었지만 캐나다 채종유에서는 110.7로 높게 나타났다. 또한 비누화가도 전남 및 제주산의 경우 각각 182.5 및 178.5로 큰 차이가 없었지만 캐나다산 채종유의 경우 195.1로 높았다. 비비누화물 및 산가에서는 큰 차이를 나타내지 않았다.

시료유 triglyceride의 지방산 조성—TLC에 의하여 분획 분취한 시료유 triglyceride의 지방산 조성은 Table 1, 2와 같다. 참기름의 경우 각 산지별에 따른 지방산 조성의 차이는 두드러지게 나타

Table 1. Fatty acid composition of triglyceride fraction in sesame oils

(%)

Fatty acid	Chonnam	Kyungbook	Jeju	Chungnam	China
C 14:0	0.4	0.6	0.7	1.0	0.6
C 16:0	10.0	10.8	10.5	10.2	10.7
C 18:0	3.6	4.3	4.9	4.8	4.5
C 18:1	40.7	42.1	41.1	40.0	41.9
C 18:2	45.3	42.2	42.4	43.9	42.3
C 18:3	—	—	0.4	0.1	—
Saturation(%)	14.0	15.7	16.1	16.0	15.8
Unsaturation (%)	86.0	84.3	83.9	84.0	84.2

Table 2. Fatty acid composition of triglyceride fraction in rapeseed oils

(%)

Fatty acid	Chonnam	Jeju	Canada
C14:0	1.9	0.8	1.1
C16:0	4.8	4.0	4.8
C18:0	0.5	0.3	1.2
C18:1	22.7	14.9	61.2
C18:2	12.3	11.6	19.9
C18:3 C20:1	16.7	18.4	10.5
C22:1	41.1	50.0	1.3
Saturation(%)	7.2	5.1	7.1
Unsaturation(%)	92.8	94.9	92.9

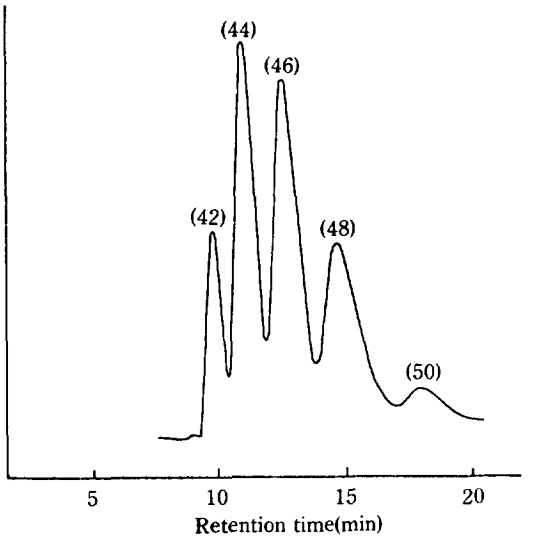

Fig. 1. HPLC chromatogram of sesame oil(Kyungbook).

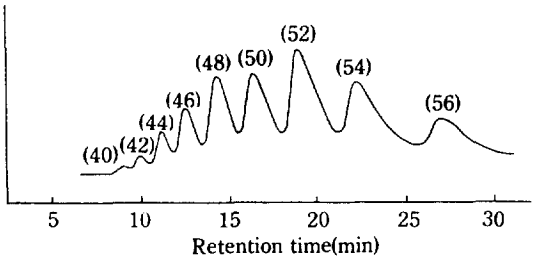

Fig. 2. HPLC chromatogram of rapeseed oil(Chonnam). Numbers in parenthesis indicate partition number (PN).

나지 않았으며 주요 지방산으로는 $C_{16.0}$, $C_{18.1}$ 및 $C_{18.2}$의 3종류 지방산이었으며 다른 식물유지의 지방산 조성과 유사하였다.

채종유에서는 전남 및 제주의 채종유 경우, $C_{22.1}$酸이 41.1% 및 50.0%로 가장 높았으며 캐나다 채종유에서는 1.3%로 낮았지만 $C_{18.1}$이 61.2%로 가장 풍부한 지방산이었다.

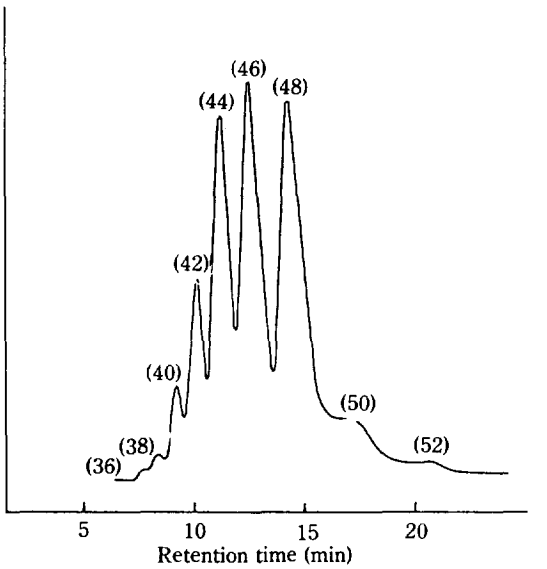

Fig. 3. HPLC chromatogram of rapeseed oil(Canada).

HPLC에 의한 PN별 분획—시료유 triglyceride를 HPLC에 의하여 PN별로 분획한 chromatogram은 Fig. 1~3과 같다. 참기름의 경우 前報[12]의 경우에서와 같이 PN 42~50의 5 peak로서 산지별에 의한 차이는 나타나지 않았다.

채종유에 있어서는 전남 채종에서 추출한 유지의 triglyceride와 제주도산의 경우에서는 PN 40~56의 9획분이 검지되었으며 캐나다산에 있어서는 PN 36~52의 9획분이 동정되었다. 또한 이들의 chromatogram상의 peak 면적을 계산하여 Table 3에 나타내었다.

참기름의 경우에서는 산지별에 따른 함량을 평균하여 나타내었는데 주요 PN별 획분은 42, 44,

Table 3. Percentage of each triglyceride fraction in sesame oil and erucic oils separated by HPLC on the basis of partition number.

(%)

Sample \ PN	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56
Sesame oil* Jeju			tr.**	18.8	33.9	29.0	14.7	3.7			
rapeseed oil	—	—	tr.	1.9	3.4	5.3	10.9	16.2	28.5	20.9	12.9
Chonnam rapeseed oil	—	—	1.1	2.8	7.0	10.6	16.0	15.6	21.9	15.9	9.1
Canada rapeseed oil	tr.	1.2	5.1	11.9	23.8	26.7	28.7	1.8	0.8	tr.	—

*Average value of five different sources. **tr. means trace amount.

46 및 48이었으며 PN 40 획분은 tr.이었고 PN 50 획분은 3.7%이었다.

제주도 채종유의 경우 주요 획분은 PN 48, 50, 52, 54 및 56으로 10% 이상이었으며 이들은 참기름의 PN별 획분과 비교해 볼 때 특징적이었다. 전남의 채종유에 있어서도 9획분이 동정되었는데 주요 획분은 PN 46, 48, 50, 52 및 54의 5획분이었다. 캐나다산 채종유에 있어서는 PN 40 획분이 5.1%, PN 38 및 52의 획분이 각각 1.2% 및 0.8%로 검지되었다.

이상의 결과들에서 알 수 있듯이 참기름의 PN별 triglyceride 조성과 채종유의 PN별 triglyceride 조성으로부터 참기름의 혼합 진위판정을 위한 자료로 이용할 수 있음을 시사해주고 있다.

혼합 참기름의 PN별 triglyceride 조성—진위판정의 이용에 관한 검토로서 참기름에 채종유를 4%씩 혼합하여 HPLC로서 PN별로 분획한 chromatogram은 Fig. 4, 5와 같다.

전남 채종유 및 제주도산의 경우 PN 40~52의 획분이 검지되었으며 캐나다의 경우에서도 같은

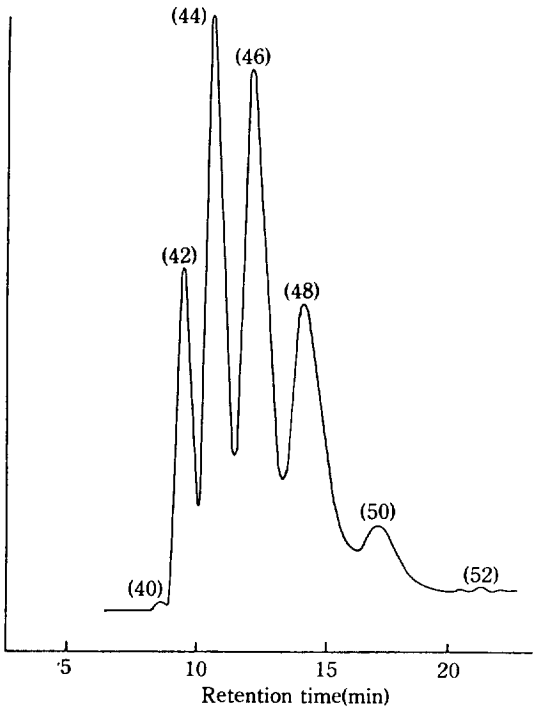

Fig. 4. HPLC chromatogram of sesame of oil mixed with 4% of rapeseed oil(Chonnam).

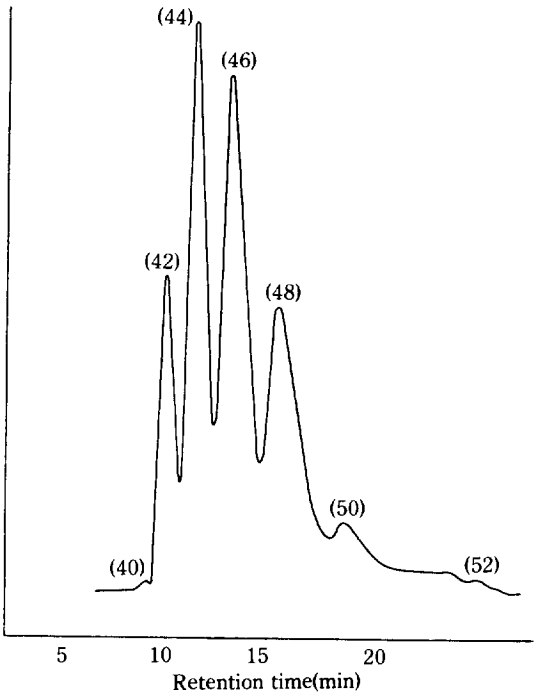

Fig. 5. HPLC chromatogram of sesame oil mixed with 4% of rapeseed oil(Canada).

경향을 나타내었다. 이들 chromatogram상의 특징은 참기름에서 볼 수 없었던 PN 52 획분 이외에 미량이지만 그 뒤의 peak가 검지되었다.

한편 chromatogram상의 peak에 대한 면적을 비율로 나타내면 Table 4와 같다. 제주도산의 채종유를 혼합한 경우 PN 42, 52, 54 및 56 획분이

Table 4. Percentage of each triglyceride fraction in sesame oil mixed with 4% erucic oil separated by HPLC on the basis of partition number (%)

PN / Sample	40	42	44	46	48	50	52	54	56
Jeju rapeseed oil	tr*	19.5	33.8	30.5	12.4	3.8	tr.	tr.	tr.
Chonnam rapeseed oil	tr.	18.2	33.3	28.8	16.9	3.8	tr.	tr.	tr.
Canada rapeseed oil	tr.	19.6	33.1	28.4	15.6	3.4	0.2	—	—

*tr. means trace amount

진위판정에 유용한 자료가 될 것으로 판단되며 전남의 채종유에서는 PN 48, 52, 54 및 56 획분, 캐나다산 채종유에서는 PN 42, 48 및 52 획분이 특징적이었다.

국문요약

순수 참기름을 판정하기 위한 기초자료를 얻기 위하여 산지별에 따른 5종류의 참기름 및 3종류의 채종유를 시료로 하여 TLC에 의하여 triglyceride를 분획하고 HPLC에 의하여 PN별로 분획하였다.

이상의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 산지별에 따른 5종류의 참기름은 PN 42, 44, 46, 48 및 50의 5획분으로 분획되었으며 그의 조성이 동일하여 진위판정의 자료로 이용 가능하였다.

2) 제주도산 및 전남 채종유의 triglyceride는 PN 40~56 획분이 분리 동정되었으며 캐나다산 채종유에서는 PN 36~52의 9획분이 동정되었다.

3) 참기름의 PN별 획분과 비교하여 볼 때 전남 채종유에서는 PN 48, 52, 54 및 56 획분, 제주도 채종유에서는 PN 42, 52, 54 및 56 획분이 유용한 자료가 되었다.

4) 캐나다산의 채종유에서는 PN 42, 48 및 52 획분의 조성이 특징적이었다.

5) 참기름에 채종유를 4% 혼합한 경우 PN별 조성으로부터 순수 참기름의 판정이 가능하였지만 이들 data에서 통계적 처리 등의 수단으로 더욱 상세히 검토되면 향상된 분석법이 될 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 吉田政晴 等 : 大阪府立 衛生研究所報, **10**, 41(1979).
2. 日本油化學協會編 : 基準油脂分析試驗法, **199**, 朝倉書店(1966).
3. 日本公定書協會編 : 第十改正 日本藥局方 解說書, **308**, 廣川書店(1981).
4. 國際食糧農業協會 : 國際食品規格-FAO/WHO 食品規格委員會勸告油-128(1977).
5. Suzuki, K. *et al.*: Color reaction and detection of sesame oil, 油化學, **33**(3), 166 (1984).
6. Yoshida, M. *et al.*: Determination of sesamolin, sesamin and sesamol in sesame oil by high performance liquid chromatography, 食衛誌, **23**(2), 142 (1982).
7. Manadhar, Poorna P. *et al.*: Detection and estimation for composition of linseed oil in edible rapeseed oil, 油化學, **35**(5), 359 (1986).
8. Wada, S. *et al.*: Analysis of triglycerides of soybean oil by HPLC in combination with HPLC, 油化學, **26**(2), 95 (1977).
9. 천석조, 박영호 : Molecular species of triglycerides in safflower oil, 한국영양식량학회지, **16**(4), 337 (1987).
10. 천석조, 박영호 : Molecular species of triglycerides in watermelon seed oil, 한국식품과학회지, **19**(4), 377 (1987).
11. Bligh, E.G. and Dyer, W.J.: A rapid method of total lipid extraction and purification, *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**, 911 (1959).
12. Cheon, S.J., Lim, Y.H., Song, I.S. and Ro, J.B.: Chromatographic determination for soybean oil, linseed oil and perilla oil in sesame oil, *Kor. J. Food Hyg.*, **3**(2), 59 (1988).