

유화제의 첨가가 팜유의 열 특성에 미치는 영향

장영상·이영수·강우석·신재익
(주)농심기술개발연구소

Effects of Emulsifier on the Thermal Behaviour in Palm Oil
Young-Sang Chang, Young-Soo Yi, Woo-Suk Kang and Zae-Ik Shin
Nong Shim Technology Development Institute, Kunpo

Abstract

Palm oil was crystallized and melted in the differential scanning calorimeter (DSC) in the presence and the absence of sucrose fatty acid ester (SE) at the different scanning rate. In the presence of SE, the crystallization temperature of palm oil was lowered, because SE inhibited the formation of mother crystal at the initial cooling stage. The melting curves of SE added palm oil changed irregularly in the α -form transition and fusion entropy. It was that the presence of SE affected the molecular diffusion in palm oil.

Key words: palm oil, emulsifier, DSC, polymorphism

서 론

유지는 그 외관의 상태에 따라 상온에서 액상인 油 (oil)와 굳기름인 脂 (fat)로 구분된다. 이 중 굳기름은 지방산, triglyceride 조성과 열처리 상태 (thermal history)에 따라 굳기름 속에서 생기는 결정입자의 크기 및 구조형태가 달라지는 동질다형 (polymorphism) 현상을 나타낸다. 굳기름에 포함되어 있는 결정입자의 크기는 보통 0.1~5 μm 사이에서 존재하나, 팜유에서는 50~100 μm 정도의 크기를 가진 입자들이 발견되어 진다⁽¹⁾.

유지를 구성하고 지탱하는 힘은 반데르 바알스 인력 (van der Waal's attractive force)에 의하며, 유지 분자 사이에는 약한 수소결합이 존재한다. 이들을 구성하고 있는 힘이 미약하므로 주변의 온도변화 및 온도상태에 따른 영향에 의하여 유지 분자의 결정 형태가 변화된다고 알려져 있다⁽²⁾.

팜유는 지방산 중 팔미틴산이 45% 정도 함유되어 있어 상온에서 고체 상태로 존재하는 기름이다. 팜유는 이러한 화학적 조성으로 인하여 쇼트닝 및 마아가린 제조 시 유용하게 사용되고 있다.

또한 팜유는 triglyceride의 용융 특성 차이에 따라 분별 (fractionation)을 실시하여 팜올레인 (palm ole-

in)과 팜스테아린 (palm stearin)을 제조한다⁽³⁾. 팜유를 쇼트닝이나 마아가린 제조 원료 유지로 사용하기 위해서는 녹는점보다 높은 온도에서 완전히 녹인 다음 냉각 및 혼화공정을 거쳐서 최종 제품을 생산하는데, 이 공정에서의 결정화온도, 관내 머무름 시간과 칼날의 회전속도에 따라 유지의 상전이 (phase transition)가 일어나 결정형태가 달라지게 되어 안정된 형태로 된다⁽⁴⁾. 유지의 결정구조 및 상의 변화를 측정하기 위해서는 X-선 회절법⁽⁵⁾, 핵자기 공명법 (Nuclear Magnetic Resonance)⁽⁶⁾, dilatometry⁽⁷⁾와 DSC가 사용되고 있다. 본 실험에서는 DSC를 이용하여 유화제 SE가 첨가된 팜유에서 일어나는 냉각 및 용융특성의 변화를 관찰하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 기름은 NS사에서 정제된 팜유를 사용하였으며, 유화제로는 자당 지방산 에스터 (palmitate type sucrose fatty acid ester : SE, 日本三菱化成(株))를 사용하였으며, HLB 값은 1이었다. 실험에 사용한 팜유의 이화학적 성질 및 지방산 조성은 Table 1과 같다.

시료의 제조

정제 팜유를 70°C에서 2시간 동안 용해하여 결정을

Corresponding author: Young-Sang Chang, Nong Shim Technology Development Institute 203-1, Dangjeong-dong, Kunpo-si, Kyunggi-do, 433-810

Table 1. Physico-chemical characteristics and fatty acid composition of fresh palm oil used in this experiment

Characteristics	Values
Iodine value	52.8
Acid value	0.06
Peroxide value	0.04
Melting point	34.5
Fatty acid	
14:0	0.9
16:0	46.0
18:0	4.5
18:1	39.3
18:2	9.1
18:3	0.3

완전히 제거하고, SE를 각각 100, 200, 300 ppm 첨가하고 유화제를 균일하게 분산시키기 위해 5분간 강하게 교반하였다. 냉동기(Eyela TH-30, Japan)를 사용하여 기름의 온도가 20°C가 될 때까지 교반을 계속한 다음 20±0.5°C 항온기에 4일간 보관한 후 시료로 사용하였다.

이화학적 항수 측정

시료 유지의 이화학적 항수는 AOCS 방법⁽⁸⁾에 의해 산값, 과산화물값, 요오드값을 측정하였으며 지방산 분석은 14% BF₃-MeOH를 사용하여 Morrison의 방법⁽⁹⁾에 따라 methyl ester를 제조한 후 Gas Chromatography(SP7100, Spectra Physics Co., U.S.A.)를 사용하여 분석하였다. 이 때 분석조건은 15% DEGS가 충전된 1/8 stainless steel 관을 사용하여 FID와 연결하였다.

주입구 온도 및 검출기 온도는 230°C와 250°C였으며, 오븐의 온도는 180°C였고 질소를 운반기체로 하여 매분당 20 ml의 속도로 용출하였다.

열분석

열분석은 differential scanning calorimeter(Perkin Elmer DSC-7, U.S.A.)를 사용하였으며 thermogram의 결과 분석은 개인용 컴퓨터(Perkin Elmer 3700 data station)를 사용하였다. 이 때 사용된 프로그램은 Δ7 standard program이었다. 기기는 indium과 gallium을 이용하여 보정하였으며 시료분석 감지기는 수분 및 이물질로 인한 오차를 제거하기 위하여 질소를 60 ml/min의 속도로 흘려보냈다. 시료 6~13mg을 휘발성 시료용 알루미늄 용기에 넣고 봉함

하여 사용하였다. 시료를 시료분석 holder에 넣고 70°C에서 20분간 유지한 후 -30°C까지 냉각하였다. 이 때 scanning rate는 각각 2.5, 5, 7.5 및 10°C/min의 속도로 냉각하여 결정화 thermogram을 얻었다. 용융은 -30°C에서 60°C까지 가열하였으며, 이 때 scanning rate는 각각 2.5, 5, 7.5 및 10°C/min의 속도로 가열하여 용융 thermogram을 얻었다.

결과 및 고찰

팜유 및 유화제가 첨가된 팜유를 냉각속도를 달리한 후 나타난 결정화 thermo diagram을 Fig.1~3 및 4에 나타내었다. 이 때의 entropy는 Table 2에 나타내었다.

팜유 및 SE 100 및 200 ppm이 첨가된 팜유의 경우 scanning rate가 2.5°C/min에서 10°C/min으로 변화됨에 따라 나타나는 thermogram의 발열 정점 온도(exothermic height crystallization temperature)는 낮은 온도쪽으로 이동하면서 넓은 범위에서 완만하게 열이 방출되는 현상을 관찰할 수 있었다.

그러나 SE 300 ppm 첨가군에서는 scanning rate에 따라 발열 정점 온도가 변하였는데 2.5°C/min의 경우 가장 낮았으며 5°C/min의 경우에서 가장 높은 온도에서 열이 방출되는 것을 관찰할 수 있었다.

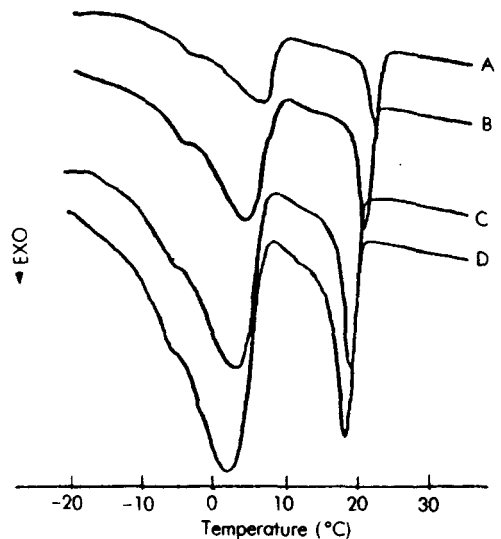


Fig. 1. Crystallization curves of palm oil at different scanning rates. A, 2.5°C/min; B, 5°C/min; C, 7.5°C/min; D, 10°C/min.

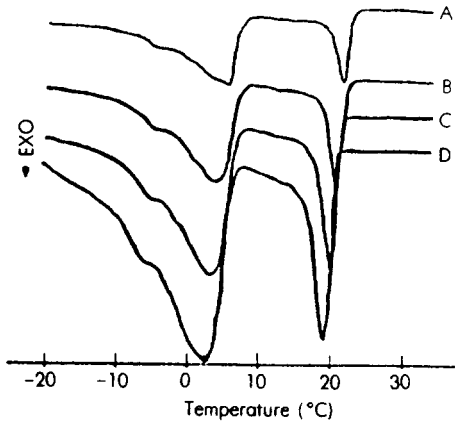


Fig. 2. Crystallization curves of palm oil + SE 100 ppm at different scanning rates. Abbreviations are the same as Fig. 1.

그리고 -30°C 까지 냉각시킨 후 60°C 까지 scanning rate를 달리하면서 가열했을 때 나타난 용융 thermogram의 측정결과는 Fig. 5-7 및 8과 같다. 이 때 나타난 entropy의 변화는 Table 3에 나타내었다.

Scanning rate를 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시켰을 때, 얻어진 용융 thermogram은 peak의 높이가 작아지면서 base line에 근접된 정점(melting height)이 나타났다. Berger 등은 α 형 전이온도를 1차 peak와 2차 peak 사이에서 측정된다고 했다⁽¹⁰⁾.

이에 따르면 SE 100 및 200 ppm 첨가군에서 나타나

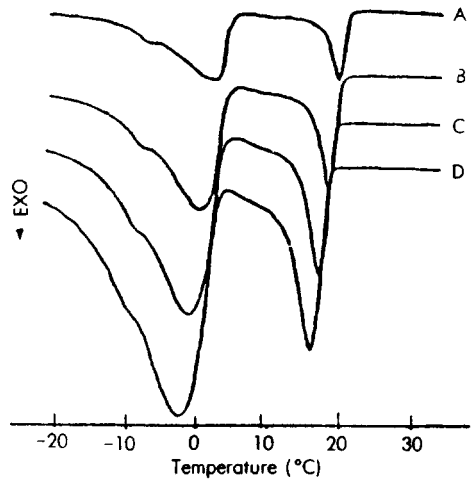


Fig. 3. Crystallization curves of palm oil + SE 200 ppm at different scanning rates. Abbreviations are the same as Fig. 1.

는 α 형 전이온도는 scanning rate에 따라 차이가 큰 소한 것으로 나타났으나, 무첨가군 및 SE 300 ppm 첨가군과의 α 형 전이온도는 scanning rate의 변화에 따라 명확히 나타나지 않았으며, 넓은 온도범위에서 흡열현상이 나타나는 것을 알 수 있었다.

유지의 결정화는 매우 복잡한 여러가지의 물리적인 현상에 의하는데 가장 큰 영향을 미치는 요소로는 유리 지방산의 양, mono 및 diglyceride의 종류와 양 및 첨가물에 의해 일어난다⁽¹¹⁾.

Table 2. Crystallization enthalpies(ΔH_c) and temperature (T_c), of palm oil and palm oil added with SE*

Cooling rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	No additive		With SE 100ppm				With SE 200ppm			With SE 300ppm		
	ΔH_c (cal/g)	T_c		ΔH_c (cal/g)	T_c		ΔH_c (cal/g)	T_c		ΔH_c (cal/g)	T_c	
		1st	2nd		1st	2nd		1st	2nd		1st	2nd
2.5	10.60	5.51	20.94	11.00	5.82	21.93	11.96	1.92	19.87	11.70	-0.45	15.95
5	10.45	3.96	19.90	13.24	4.21	20.85	11.18	0.51	17.85	10.68	1.60	18.08
7.5	11.17	2.63	18.72	12.54	3.22	19.92	11.59	-1.06	16.78	11.20	0.75	17.14
10	11.28	1.63	17.98	11.94	2.16	18.98	11.73	-2.38	15.79	11.53	-0.02	16.22

*SE: Sucrose fatty acid ester

Table 3. Heating enthalpies (ΔH) and α -form transition temperature of palm oil and palm oil added with SE*

Scanning rate	No additive		With SE 100ppm		With SE 200ppm		With SE 300ppm	
	ΔH	$^{\circ}\text{C}$	ΔH	$^{\circ}\text{C}$	ΔH	$^{\circ}\text{C}$	ΔH	$^{\circ}\text{C}$
$2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	20.79	11.31	15.78	16.28	14.59	13.83	20.74	10.86
$5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	17.33	12.79	17.28	17.18	16.49	15.88	16.01	18.88
$7.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	14.45	13.70	16.33	17.24	16.06	14.75	13.28	—
$10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	13.17	12.89	16.00	17.79	13.55	14.70	13.20	12.45

*SE: Sucrose fatty acid ester.

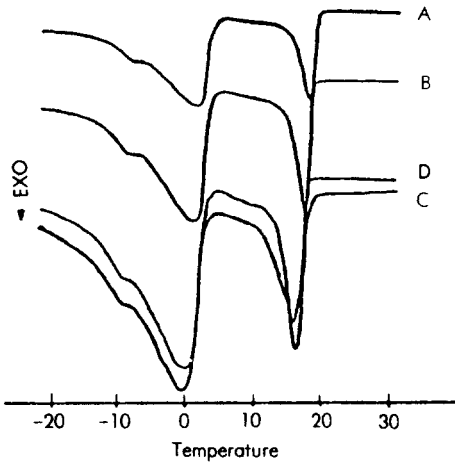


Fig. 4. Crystallization curves of palm oil + SE 300ppm at different scanning rates. Abbreviations are the same as Fig. 1.

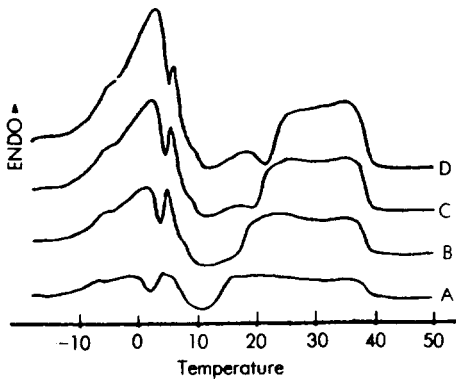


Fig. 5. Melting curves of palm oil at different scanning rates. Abbreviations are the same as Fig. 1.

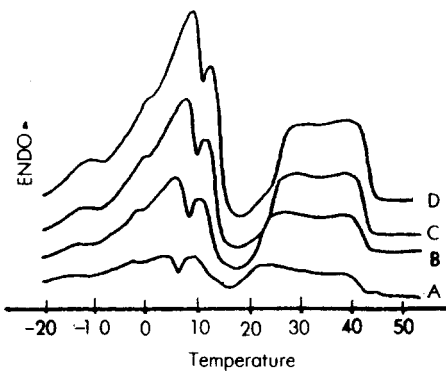


Fig. 6. Melting curves of palm oil + SE 100 ppm at different scanning rates. Abbreviations are the same as Fig. 1.

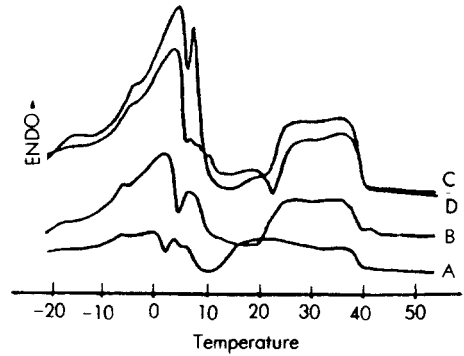


Fig. 7. Melting curves of palm oil + SE 200 ppm at different scanning rates. Abbreviations are the same as Fig. 1.

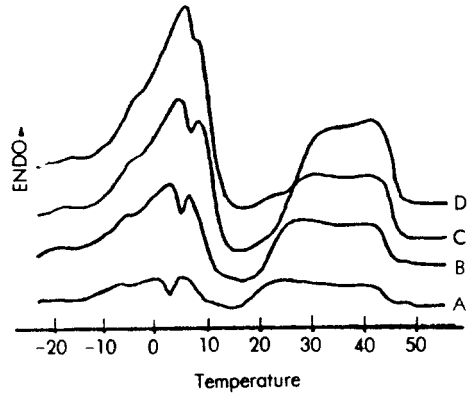


Fig. 8. Melting curves of palm oil + SE 300 ppm at different scanning rates. Abbreviations are the same as Fig. 1.

결정화과정 중 scanning rate 가 10°C/min 일 경우 나타나는 thermogram 의 peak 가 다른 scanning rate 에 비해 크고 높게 나타나는 것은 시료의 scanning rate 가 다른 것보다는 빠르므로 팜유의 고 융점 triglyceride 부분에서 결정열이 순식간에 다량 방출함으로 인하여 결정이 거칠게 형성되면서 일어난 현상으로 추측된다⁽¹³⁾.

한편 SE 첨가군이 무첨가군에 비해 결정열 방출량이 작은 것은 유화제인 SE의 영향에 의한 것이다. 친유성 유화제 중 HLB 값이 2 이하인 것은 기름에 녹아들어 고체지의 특성변화에 영향을 미친다는 것은 오래 전 부터 알려졌었는데 이와 같은 현상은 유화제가 결정이 형성되는 입자의 표면에 영향을 미쳐 팜유의 표면핵 (surface nuclear)의 형성과 분자분산 (molecular di-

ffusion)에 영향을 주어 결정의 형성속도가 저하되며 결정의 크기를 작게하여 균일하게 분산시키는 작용이 있다고 한다⁽¹²⁻¹⁴⁾. SE 100, 200 및 일부 300 ppm 첨가군의 경우 일부에서는 유화제의 고체화(solidification)의 영향으로 모결정(mother crystal)이 형성되어 결정화온도에 영향을 미치지 못한 것으로 사료된다⁽¹¹⁾.

SE가 첨가되지 않은 팜유의 결정화 현상은 용융상태에서 고화될 때 급속하게 또는 서서히 냉각되느냐에 따라 β 격자의 형태가 달라지는데 서서히 냉각된 결정은 완벽한 β 형 결정을 형성하므로 scanning rate가 낮을수록 안정화된 결정을 얻을 수 있다⁽¹⁵⁻¹⁷⁾.

그리고 결정화 과정 중 scanning rate를 2.5°C/min로 하였을 경우 다른 scanning rate에 비해 발열 peak가 작게 나타난 것은 팜유가 서서히 냉각(annealing)될 때의 운동에너지 방출에 따른 영향과 함께⁽¹⁸⁾, 과냉각(supercooling)과 과포화(supersaturation) 현상이 핵 형성의 기전력으로 작용하며 발열량이 감소된 것으로 추정되어 진다⁽¹²⁾.

용해시 나타나는 흡열 peak는 고체지 함량(solid fat content) 및 결정입자의 크기와 밀접한 관계가 있다. 용융시 scanning rate를 10°C/min으로 하였을 때 흡열 peak와 peak 사이의 영역이 α 형 전이점이라는 이론과 α, β_1 -의 혼합물이 β_1 형으로 전이되는 점이라는 주장이 있다⁽¹⁹⁾. Scanning rate가 느린 경우에는 온도가 상승하면서 팜유가 용융되면 SE에 의해 형성되었던 결정입자가 고용점 동질다형을 억제하는 현상이 나타나서 낮은 흡열 peak가 나타났다. 또한 scanning rate가 빠른 경우에는 SE가 고용점 유지의 분리 현상에 관여하였으므로 흡열 peak의 형태가 커진 것을 알 수 있었다⁽²⁰⁾. 그러나 이 때 나타나는 변화도 팜유가 실험 전에 어떠한 조건의 열에 대한 처리 과정(thermal history)이 있었느냐는 것에 따라 좌우되는 것으로 추정된다.

즉 scanning rate의 변화에 따라 peak와 peak 사이의 전이점이 명확하지 않은 경우와 함께 그 온도범위가 넓어졌기 때문이며, 또한 유화제로 사용된 SE의 작용에 의해 이러한 차이가 나타난다고 할 수 있다.

요 약

팜유에 유화제인 sucrose fatty acid ester를 첨가하여 유화제 첨가농도의 변화에 따라 나타나는 팜유의

결정화 및 용융화 현상을 DSC를 이용하여 연구하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

유화제가 첨가된 팜유를 냉각할 때, 무첨가군에 비하여 발열 정점 온도가 저하되었다.

이것은 SE가 300 ppm까지 첨가된 팜유에서는 모결정 형성이 억제되므로 인해 결정화 온도가 저하된 것이다. 이는 SE의 첨가량이 300 ppm까지 증가되는 것과는 관계없이 결정화 단계에서 저용점 결정 형성이 억제되었다.

팜유를 용융할 때 α 형 전이온도 및 entropy의 변화 현상은 무첨가군에 비해 SE 첨가군의 경우, scanning rate의 변화에 관계없이 유화제의 분자 분산에 의한 영향으로 불규칙하게 나타났다.

문 헌

1. Deroanne, Cl. and Severin, M.: Mise en evidence de l'Inteosolubilit's comme facteur principal affectant la cristallisation des glycerides. *Lebensm. Weiss. U. Technol.* 6, 30(1973)
2. Nowa, W.W.: Food Chemistry. In *Lipids*, Fennema, O.R.(ed), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 176~205(1985)
3. Jacobsberg, B.: Studies in palm oil and crystallization, *J. Am. oil Chem. Soc.*, 53, 609(1976)
4. 柳原昌一: 食用固型油脂, 3rd ed., 建帛社, 東京, pp. 125~146(1981)
5. Sato, K., Arishima, T., Wang, Z.H., Ojima, K., Sagi, N. and Mori, H.: Polymorphism of POP and SOS. I. Occurrence and polymorphic transformation, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 66, 664(1989)
6. Waddington, D.: Fats and Oils, Chemistry and technology. In *some applications of wide-line NMR in the oils and fats industry*, 1st ed., Applied Science Pub., London pp.25~46(1980)
7. Bowers, R.H.: Rapid calculation of solid fat index values from dilatometer readings, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 350(1978)
8. AOCS: *Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society*. Vol. II, 3rd ed., Chicago(1979)
9. Morrison, W.R. and Smith, L.M.: Preparation of fatty acid methylesters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride-methanol. *J. Lipid Res.*, 5,

- 600(1964)
10. Berger, K.G. and Flingoh, C.H. OH.: Physical properties of palm oil in relation to food use, *PORIM Bull.* 2, 13(1978)
 11. Yuki, A.: Effect of sucrose polyester on crystallization behaviour of vegetable margarine and shortening fat. Paper presented Inst. of ISF-JOCS world congress, Tokyo(1988)
 12. Sato, K.: Crystallization phenomena in fats and lipids. Paper presented Inst. of Nara Workshop on Functional Fats and Lipids, Nara(1988)
 13. 町田肇, 小久保 定夫: 異種脂肪酸ショ糖 エステルの開發と應用, *フードケミカル*, (4)75(1988)
 14. Flingoh, C.H. OH.: Thermal analysis of palm oil and other oils, *PORIM Bull.*, 11, 24(1982)
 15. Aronhime, J.S., Sara Sarig and Nissim Garti: Reconsideration of polymorphic transformations in cocoa butter using the DSC. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65, 1140(1988)
 16. 日高 徹: 食品用 乳化劑, 幸書房, 東京, pp.181~187 (1987)
 17. Sato, K. and Suzuki, M.: Solvent crystallization of α , β and γ polymorphs of oleic acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 1356(1986)
 18. Rivarola, G., Segura, J.A., Anon, M.C. and Calvelo, A.: Crystallization of hydrogenated sunflower-cottonseed oil. *ibid*, 64, 1537(1987)
 19. Rossell, J.R.: Phase diagrams of triglyceride system. *In Advanced lipid research*, Vol. V, Academic Press, London, pp.355~408(1967)
 20. Persmark, U. and Stahl, P.O.: Palm oil: It's polymorphism and solidification properties, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60, 395(1981)
-
- (1989년 9월 1일 접수)