

선택적 수소첨가 면실유의 이화학적 특성변화 및 트랜스산 생성

김현위 · 김종수 · 심중환 · 박성준 · 안태희 · 박기문 · 최춘언
오뚜기 중앙연구소

Changes in the Physicochemical Characteristics and Trans Acid of Cottonseed Oil during Selective Hydrogenation

Hyeon-Wee Kim, Jong-Soo Kim, Joong-Hwan Shim,
Seong-Joon Park, Tae-Hoe Ahn, Ki-Moon Park and Chun-Un Choi
Ottogi Research Center, Anyang

Abstract

Changes in the physicochemical characteristics and trans acid of cottonseed oil under the condition of selective hydrogenation, temperature 210°C, H₂ pressure 0.3 kg/cm², Ni catalyst amount 0.12% (in oil), agitation speed 280 rpm, were investigated. The saturated fatty acid such as palmitic acid and stearic acid did not show any difference, while linoleic acid (50.03%→9.38%) were transformed to oleic acid (20.65%→60.35%) during hydrogenation. In linoleic acid isomers, cc form were reduced significantly, but ct, tc, tt form showed little change, respectively. In oleic acid isomer, t form increased markedly, whereas there was no significant difference in c form. Meanwhile, melting point (MP) and solid fat content (SFC) were linearly increased, but iodine value (IV) linearly decreased as hydrogenation proceeded. From these results, linear regression equations were obtained as follows. MP & IV : $Y = 1.59 - 2.36X$ ($r = -0.96, p < 0.05$), SFC (at 20°C) & MP : $Y = 2.81 + 2.01X$ ($r = 0.96, p < 0.05$), SFC (at 20°C) & IV : $Y = 9.40 - 5.16X$ ($r = -0.99, p < 0.01$), SFC (at 20°C) & 18 : 1t : $Y = 6.25 + 8.48X$ ($r = 0.97, p < 0.05$)

Key words : selective hydrogenation, cottonseed oil, physicochemical characteristic, trans acid

서 론

유지의 수소첨가라는 것은 니켈 등의 금속촉매 존재 하에서 지방산의 불포화 부분에 수소를 부가하는 화학 반응으로, 액체유를 식품공업에 효용이 큰 반고체상태로 전환시키고, 산패에 대한 유지의 안정성을 증가시키기 위해서 발달되어 왔으며, 현재에도 유지개질을 목적으로 넓게 이용하고 있는 유지가공 공정이다. 수소첨가반응의 조건은 반응온도, 수소압력, 촉매량, 교반속도 등으로, 이들은 유지제품에 바람직한 물리적, 화학적 특성에 따라 다양하게 변화시킬 수 있으며, 또한 이들 조건에 따라 선택적 수소첨가 및 비선택적 수소첨가 방식으로 구분된다^(1-4,8). 선택적 수소첨가란 이중결합이 많은 지방산부터 우선 수소첨가되는 방식이고, 비선택적 수소첨가라는 것은 불포화도에 관계없이 무작위로 수소첨가되는 방식이다. 한편, 수소첨가 정도에 따라서는 리놀렌산 이상의 고도불포화지방산을 포화하는 비교적 가벼운 수소

첨가, 쇼트닝, 마아가린의 배합용으로서 적정한 고형지를 함유한 경화유를 제조하는 부분수소첨가, 그리고 이중결합을 완전히 포화시키는 극도의 수소첨가로 구분하고⁽⁴⁾ 이들을 수소첨가 방식과 관련시키면 비교적 가벼운 수소첨가 및 부분수소첨가는 선택적 수소첨가에 의해서 그리고 극도의 수소첨가는 비선택적 수소첨가에 의해서 이루어지는 것으로 알려져 있다⁽⁵⁾. 수소첨가 반응으로 나타나는 현상으로는 불포화지방산의 포화지방산화, 요드값의 감소, 녹는점의 상승, 고체지방의 증가 외에 천연에 존재하지 않는 불포화지방산의 이성체 생성 등이 보고되어 있다^(4,6). 따라서, 본 연구에서는 다양한 유지 제품에서 요구되는 물성을 가진 용도별 수소첨가유를 제조하기 위한 기초연구로서 수소첨가시 반응이 진행되는 따라 변화하는 수소첨가유의 이화화학적 특성의 비교 및 이들의 상관성을 검토하였다.

재료 및 방법

재료

오뚜기식품(주)의 유지제품에 사용하고 있는 정제 면

Corresponding author : Hyeon-Wee Kim, Ottogi Research Center, 166-4, Pyeongchon-dong, Anyang, Kyeonggi-Do, 430-070, Korea

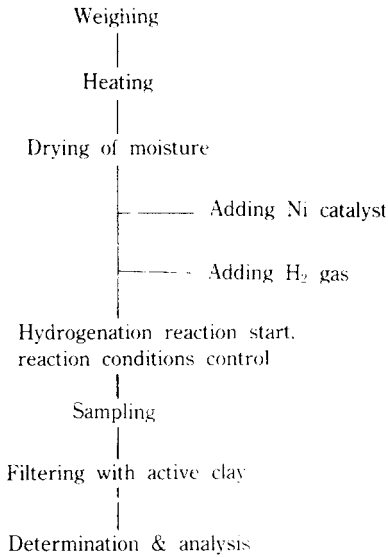


Fig. 1. Hydrogenation flow diagram for preparation of sample

실유(요드값 104.6, 산값 0.05)로 하였다.

수소첨가유의 제조

반응온도 210C, 수소압력 0.3 kg/cm², 니켈 촉매량 0.12%, 교반속도 280 rpm의 조건하에서 TEM-V형(耐壓硝磁工業<株>) 경화장치를 이용하여 Fig. 1과 같은 경화과정으로 수소첨가하면서 시간별로 채취한 수소 첨가유를 시료로 사용하였다.

지방산 분석

시료 약 0.3g을 0.1 N Sodium methylate 용액으로 메틸에스테르화한 후, Ethyl ether 5 ml를 가하고 증류수로 씻어 GLC(Shimadzu 9A)로 분석하였다. 컬럼은 17% DEGS chromosorb W AW 60/80 mesh, 3 m×3 mm로 컬럼온도 190°C, 검출기온도 250°C, 운반가스는 질소(60 ml/min)를 사용하였다.

트랜스지방산 분석

GLC 법⁽⁹⁾

상기의 지방산 분석방법으로 전처리하여 분석하였으며, 컬럼은 15% silicone OV-275 chromosorb P AW DMCS 100/120 mesh, 6 m×3 mm로 컬럼온도 220°C, 검출기온도 250°C, 운반가스는 질소 (20 ml/min)를 사용하였다.

IR 법

AOCS 법⁽¹⁰⁾에 따라 시료 약 0.2g을 10 ml 메스플라

스크에 carbon disulfide로 용해한 후 NaCl cell(cell path 0.5 mm)을 사용하여 9.09~11.11 μm에서 trans bond의 흡광도를 측정하였다⁽⁴⁾.

이화학적 특성

요드값은 AOCS 법⁽¹¹⁾, 녹는점은 capillary tube 법⁽¹²⁾으로 측정하였다. 고체지방량은 solid fat content analyzer(PRAXIS Model SFC-900)를 이용하여 NMR(nuclear magnetic resonance) 법⁽¹³⁾으로 온도변화에 따른 수소첨가유의 고체지방량 변화를 측정하였다.

통계분석

모든 실험은 2회 반복하여 평균치를 구하였으며 이화학적 특성치들간의 상관관계를 보기 위하여 회귀분석을 실시하였다.

결과 및 고찰

수소첨가하면서 시간별로 채취한 수소첨가유의 지방산 조성 및 이화학적 특성변화의 분석결과는 Table 1과 같다

지방산 조성의 변화

팔미트산(16:0)이나 스테아르산(18:0)같은 포화지방산은 거의 변함이 없었고 올레산(18:1)은 반응시간에 따라 20.65%에서 60.35%로 증가한 반면, 리놀레산(18:2)은 50.03%에서 9.38%로 감소하여 리놀레산이 수소첨가되어 올레산으로 전환됨을 알 수 있었다(Fig. 2). 따라서, 본 실험조건 (반응온도 210C, 수소압력 0.3 kg/cm², 니켈촉매량 0.12%, 교반속도 280 rpm)에서는 이중결합이 많은 지방산부터 우선 순차적으로 수소첨가되는 선택적 수소첨가 반응이 일어남을 확인하였고, 이는 Moore 등⁽¹⁴⁾이 제시한 triangular diagram과 비교하였을 때 전형적인 선택적 수소첨가 curve가 그려짐으로써 재 확인하였다.

고체지방량의 변화

수소첨가 정도가 다른 즉, 반응시간별로 채취한 수소첨가유의 물리적 성질을 알아보기 위하여 10~35°C 범위에서 5C 간격으로 고체지방량을 측정하고 이의 결과를 plotting 한 고체지방량 curve는 Fig. 3과 같다. 반응시간의 경과에 따라 수소첨가에 의해 고체지방량이 증가하였으며, 수소첨가가 많이 된 시료일수록 온도상승에 따른 고체지방량 저하가 빨리 진행되었다. 이들의 고체지방량 curve는 용도별 유지제품에 적용시켜 볼 수 있으며, 온도상승에 따른 고체지방량의 변화폭이 커서 가

Table 1. Fatty acid composition and chemical characteristic of cottonseed oil during selective hydrogenation (wt%)

| | 0 hr | 2 hr | 3 hr 20 min | 4 hr 20 min | 5 hr 20 min | 6 hr | 7 hr | 7 hr 30 min | 8 hr |
|------------------------------|---------------------------------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------|-------|-------------|-------|
| 14 : 0 | 0.83 ^{a)} 0.81 ^{b)} | 0.79 | 0.83 | 0.80 | 0.91 | 0.80 | 0.82 | 0.80 | 0.84 |
| 16 : 0 | 25.81 | 25.01 | 28.06 | 27.56 | 26.67 | 27.29 | 26.05 | 26.37 | 26.35 |
| 16 : 1 | 0.58 | 0.61 | 0.38 | — | 0.31 | 0.55 | 0.28 | — | 0.25 |
| 18 : 0 | 2.86 | 2.62 | 3.27 | 2.92 | 3.05 | 2.72 | 2.96 | 2.66 | 3.01 |
| 18 : 1t ^{c)} | 0.19 | 13.51 | 20.67 | 26.86 | 32.70 | 36.10 | 40.42 | 44.31 | 45.41 |
| 18 : 1c ^{d)} | 20.80 | 20.65 | 17.45 | 29.93 | 17.20 | 37.55 | 16.54 | 43.48 | 15.55 |
| 18 : 2t | — | 2.57 | 3.93 | 5.00 | 5.37 | 5.49 | 5.72 | 5.40 | 4.85 |
| 18 : 2ct + tc | 1.23 | 13.94 | 13.52 | 11.84 | 9.50 | 8.40 | 6.74 | 5.54 | 4.76 |
| 18 : 2cc | 47.70 | 50.03 | 20.01 | 38.91 | 13.85 | 30.97 | 9.67 | 26.66 | 6.46 |
| others | — | 0.28 | — | — | — | — | — | — | — |
| TA ^{e)} (%)/GLC | 1.42 | 30.42 | 38.12 | 43.70 | 47.57 | 49.99 | 52.88 | 55.25 | 55.02 |
| TA(%)/IR | — | 25.10 | 31.14 | 34.98 | 37.12 | 38.99 | 40.18 | 40.96 | 40.90 |
| IV ^{f)} | 104.60 | 89.95 | 85.70 | 80.20 | 79.52 | 77.12 | 74.08 | 69.55 | 67.81 |
| MP ^{g)} (°C) | — | 28.5 | 31.3 | 34.0 | 35.0 | 35.6 | 36.3 | 37.0 | 37.4 |
| SFC ^{h)} (%)at 20°C | — | 8.60 | 16.00 | 23.20 | 29.90 | 32.80 | 41.00 | 46.96 | 49.30 |

a) 15% silicone OV-275, b) 17% DEGS, c) t : trans d) c : cis, e) TA : Trans fatty acid, f) IV : Iodine value, g) MP : Melting point, h) SFC : Solid fat content

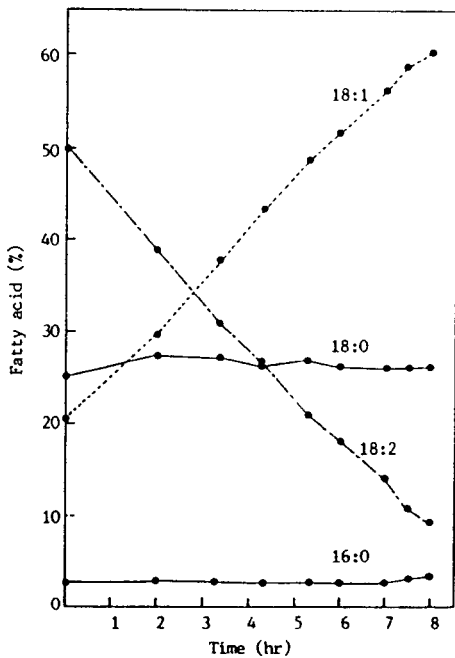


Fig. 2. Changes in the fatty acid composition during the selective hydrogenation of cottonseed oil

소성 범위가 짧은 (7), (8) 같은 시료는 초코렛용 유지로 사용할 수 있고, 적당한 가소성이 요구되는 가정용 마아가린(예 : table 마아가린, tub 마아가린 등)에는 (2), (3) 같은 시료가 적합할 것으로 생각하며 또한, (1)과

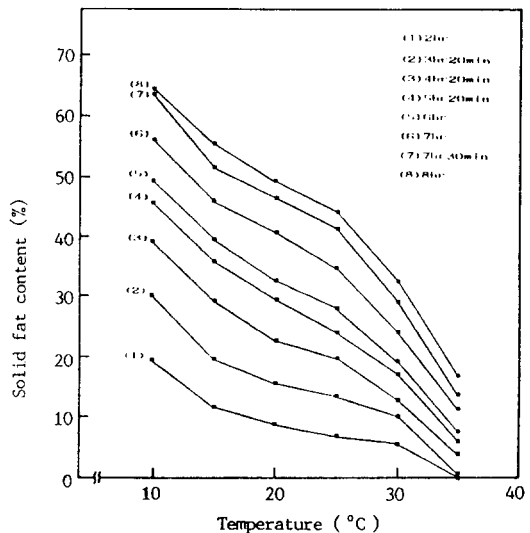


Fig. 3. Solid fat content curves of cottonseed oil hydrogenated to different degrees

같이 저온에서 고체지방함량이 적으면서 온도변동에 따른 경연(硬軟)의 변화가 비교적 작아서 가소성 범위가 긴 시료는 냉장고에서 꺼내도 즉시 바름성이 좋고 온도가 다소 올라가더라도 그다지 급격하게 연화하지 않는 이 점이 있지만, 여름철에 실온에 두면 보형성이 나쁘므로 항상 냉장고에 보관할 필요가 있는 냉장용 table 마아가린이나 PUFA (polyunsaturated fatty acid) 마아가린 제조용으로 적합할 것으로 사료된다^(7,15).

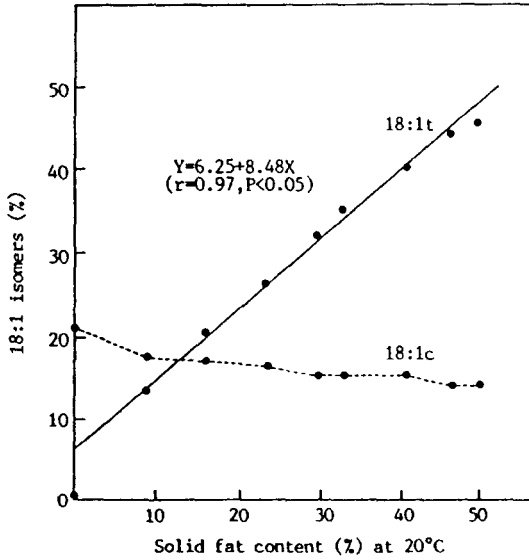


Fig. 4. Solid fat content at 20°C versus 18 : 1 isomers

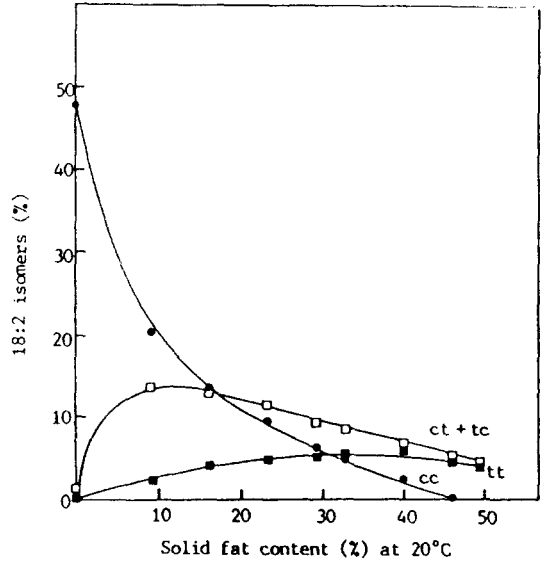


Fig. 5. Solid fat content at 20°C versus 18 : 2 isomers

고체지방량 및 불포화지방산 이성체의 변화

수소첨가 시간별로 채취한 수소첨가유의 20°C에서의 고체지방량과 올레산(18 : 1) 이성체 변화를 나타내었다 (Fig. 4). 수소첨가되어 고체지방량이 증가할수록 c(cis) 형은 약간 감소하였고, t(trans) 형은 직선적으로 증가하였으며 20°C에서의 고체지방량과 18 : 1 t의 관계로부터 $Y=6.25+8.45 X(r=0.97, p<0.05)$ 의 직선회귀식을 얻었다. 이는 수소첨가에 따라 cis형이 trans형으로 전환되면서 이성체의 결정구조상 고체지방량이 증가하는 결과를 가져오게 하였기 때문이라고 생각한다. 또한, 리놀레산(18 : 2) 이성체 변화 (Fig. 5)에 있어서는 수소첨가되어 고체지방량이 증가할수록 cc형은 감소하였고, ct형 및 tc형의 함은 증가하다가 약간씩 감소하였으며 tt형은 미미한 정도로 증가하였다. 이러한 dienoic 이성체 변화 양상은 monoenoic 이성체 변화와는 좋은 대조를 나타내었고, 따라서 본 실험과 같은 선택적 수소첨가 조건에서 트랜스산의 생성이 활발함을 알 수 있었다.

요드값 및 녹는점의 변화

수소첨가 시간별로 채취한 수소첨가유의 20°C에서의 고체지방량과 요드값 및 녹는점의 상관을 나타내었다 (Fig. 6). 고체지방량이 증가할수록 요드값은 감소하여 $Y=1.59-2.36 X(r=0.96, p<0.05)$ 의 직선회귀식이 얻어졌고, 고체지방량이 증가할수록 녹는점은 상승하여 $Y=2.81+2.02 X(r=0.96, p<0.05)$ 의 직선회귀식이 얻어졌다. 이는 수소첨가되어 불포화지방산이 포화지방산으로 전환됨에 따라 고체지방량의 증가, 요드값의 감소

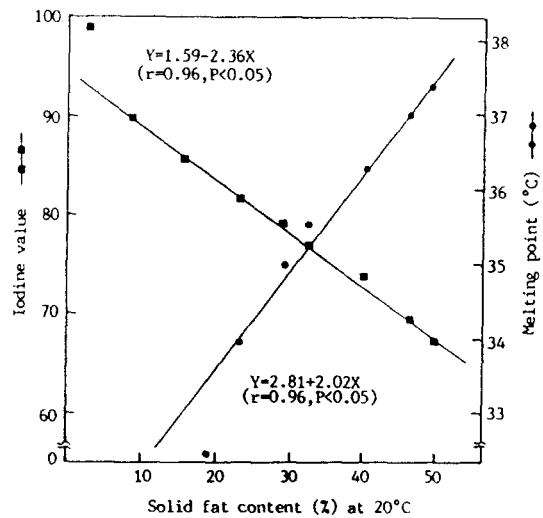


Fig. 6. Relationship of IV-SFC at 20°C and MP-SFC at 20°C in hydrogenated cottonseed oil

및 녹는점의 상승결과를 가져온 것이라고 생각한다. 또한, 이들로부터 수소첨가에 따른 요드값의 감소경향과 녹는점의 상승경향은 서로 역의 상관성이 있음을 알 수 있었다.

이상의 수소첨가에 따른 지방산 조성, 트랜스산 및 이화학적 특성의 변화 결과들과 이들의 상관성은 다양한 물성이 요구되는 유제품에 적용시킬 경우 용도별 제품을 얻는데 좋은 기초자료로 기여할 것이라 사료된다.

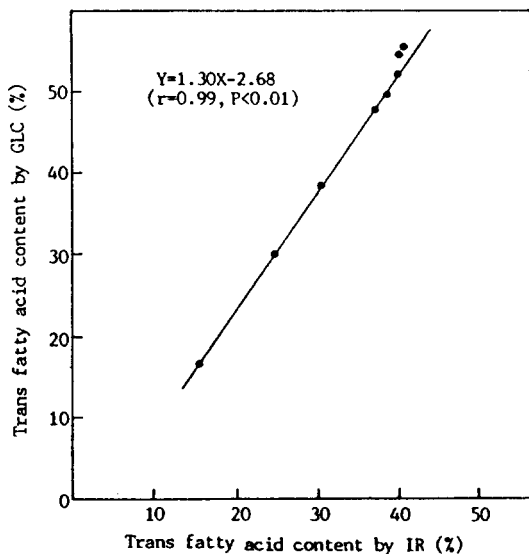


Fig. 7. Correlation of trans fatty acid contents between IR and GLC analysis

IR 및 GLC에 의한 트란스산 양의 비교

수소첨가에 따른 트란스산 생성을 IR 및 GLC로 분석하였을 때, 이들 두 분석법에 의한 결과를 비교해 본 그림이다(Fig. 7). 수소첨가에 따른 트란스산의 증가경향은 GLC 법에 의한 분석치와 통상 트란스산량의 측정정에 사용하는 IR 법에 의한 분석치와 잘 일치하였으나 GLC 분석치가 IR 분석치보다 수소첨가가 진행됨에 따라 더욱 증가하여 차이의 폭 또한 수소첨가 시간에 따라 점점 커졌다. 이는 IR 법이 monoenoic trans acid만 측정가능한데 비해 GLC 법은 수소첨가 시간의 경과에 따른 dienoic trans acid 생성도 측정가능한데서 비롯되었던 것으로 추측하며, 따라서 IR 법으로는 분리되지 않는 올레산과 리놀레산 이성체들이 GLC 법으로는 분리가능하기 때문에 OV-275 컬럼에 의한 GLC 법은 간편하고 우수한 방법이라고 생각한다.

요 약

반응온도 210℃, 수소압력 0.3 kg/cm², 니켈촉매량 0.12%, 교반속도 280 rpm의 선택적 수소첨가조건에서 반응이 진행됨에 따른 면실유의 지방산 조성, 트란스산 및 이화학적인 특성의 변화를 연구하였다. 지방산 조성에 있어서는 팔미트산(16:0), 스테아르산(18:0)같은 포화지방산은 거의 변함이 없었고, 리놀레산(18:2), (50.03%→9.38%)이 올레산(18:1) (20.65%→60.35%)으로 전환되었으며, 특히 리놀레산 이성체 변화에서는 ct, tc,

tt형의 변화보다는 cc형의 변화가 현저하였고, 올레산 이성체 변화에서는 t형 생성량은 현저하게 증가한데 비해 c형의 변화는 거의 없었다. 반면, 수소첨가됨에 따라 녹는점 및 고체지함량은 직선적으로 증가하였고 요드값은 직선적으로 감소하였다. 이들의 결과로부터 다음과 같은 직선회귀식을 구하였다. 녹는점과 요드값: $Y=1.59-2.36X$ ($r=0.96, p<0.05$), 고체지함량(at 20℃)과 녹는점: $Y=2.81+2.01X$ ($r=0.96, p<0.05$), 고체지함량(at 20℃)과 요드값: $Y=9.40-5.16X$ ($r=-0.99, p<0.01$), 고체지함량(at 20℃)과 18:1 t: $Y=6.25+8.48X$ ($r=0.97, p<0.05$)

문 헌

1. 安田耕作: 油脂の水添(1). 油化學, 36(1), 75(1987)
2. 安田耕作: 油脂の水添(2). 油化學, 36(2), 145(1987)
3. 安田耕作: 油脂の水添(3). 油化學, 36(3), 213(1987)
4. 太田靜行: 水素添加について. 油脂, 33(6), 44(1980)
5. 太田靜行: 選擇的水素添加. 油脂, 33(10), 70(1980)
6. 太田靜行: 異性化について. 油脂, 33(7), 56(1980)
7. 太田靜行: SFIについて. 油脂, 32(3), 62(1979)
8. Daniel Swern: *Bailey's industrial oil and fat products*, 3rd ed., Interscience Publishers, New York, p.879 (1964).
9. Perkins, E.G., Mccarthy, T.P., O'Brien, M.A. and Kummerow, F.A.: The application of packed column gas chromatographic analysis to the determination of trans unsaturation. *JAOCS*, 54, 279(1977)
10. A.O.C.S.: *Official and Tentative Methods of AOCs*, 3rd ed., AOCs, Champaign, Method Cd 14-61(1973)
11. A.O.C.S.: *Official and Tentative Methods of AOCs*, 3rd ed., AOCs, Champaign, Method Te 2a-64(1973)
12. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 15th ed., Vol.2, A.O.A.C., Washington, D.C., p.954(1990)
13. Madison, B.L. and Hill, R.C.: Determination of the solid fat content of commercial fats by pulsed nuclear magnetic resonance. *JAOCS*, 55, 328(1978)
14. Lanser, A.C. and Emken, E.A.: Comparison of FTIR and capillary gas chromatographic methods for quantitation of trans unsaturation in fatty acid methyl esters. *JAOCS*, 65(9), 1483(1988)
15. 岡本隆久, 丸山武紀, 兼松弘, 新谷 勲: 最近 業務用 マーガリン類の脂肪酸組成及び物性について. 油化學, 38(2), 177(1989)

(1990년 6월 27일 접수)