

수소첨가에 따른 옥수수유의 트리글리세리드 분자종 및 이화학적 특성의 변화

김현위 · 차익수 · 김진호 · 김현석 · 박기문 · 손세형
오뚜기 중앙연구소

Changes in the Physicochemical Characteristics and Triglyceride Molecular Species of Corn oil during Hydrogenation

Hyeon-Wee Kim, Ik-Soo Cha, Jin-Ho Kim, Hyun-Suck Kim, Ki-Moon Park and Se-Hyung Son
Ottogi Research Center, Anyang

Abstract

Changes in the physicochemical characteristics and triglyceride molecular species of corn oil under the following condition of hydrogenation; temperature 180°C, H₂ pressure 2.0±0.3 bar, the amount of Ni catalyst 0.048%(Ni/oil by wt.) and agitation speed 300 rpm. The rate of hydrogenation, expressed as the reduction rate of the iodine value with respect to time, is first order and high (K>0.01). When the reduction rate of the iodine value was 39.9%, hydrogenation time was 30 min, 18:1 was highest(77.06%), thereafter that was decreased and 18:0 increased. In the triglyceride composition, OLL, LLL were reduced markedly in 10 min, thereafter reduced slightly. And PLO, PLL, OLO were eliminated in first 30 min. On the other hand, POO, PLS(CN52) and OOO, SLO(CN54) were increased sharply, and then that showed little change. The melting point(MP) of hydrogenated corn oil were 27.8°C and 44.1°C after 20 min and 60 min, respectively. Trans isomer content increased to 46.8% during 40 mins of hydrogenation and then decreased insignificantly. The solid fat content were linearly increased with hydrogenation time. Accordingly, it is confirmed that this condition of hydrogenation was selective, preferential elimination of polyunsaturated fatty acid went stepwise and trans isomer was formed promotedly. These results suggest that fat modification techniques can be used for practical application.

Key words: hydrogenation, corn oil, triglyceride molecular species, physicochemical characteristic

서 론

유지의 수소첨가반응은 촉매존재하에서 수소를 주입하여 불포화지방산을 포화지방산 혹은 이성체산으로 변화시켜서 액체유로부터 바람직한 용융특성을 가진 반고체상의 물질과 안정도가 증가한 부분 수소첨가유로 물성을 조절하는 3相(기체, 액체, 고체)반응이며 그 메카니즘은 매우 복잡하다. 즉, 기름내로 수소의 용해, 확산, 촉매표면위에 수소의 흡착, 기름의 촉매로의 확산, 니켈 촉매위로 이중결합이 흡수됨으로써 반수소화 중간산물의 형성, 지방산 이중결합의 위치 이성체 및 cis-trans 이성체 형성, 포화화합물 등을 형성하는 반응이다⁽¹⁻⁵⁾. 한편, 천연유지의 주성분인 트리글리세리드는 1분자의 글리세린에 3분자의 지방산이 에스테르결합한 형태로 많은 종류의 포화 및 불포화지방산이 존재하므로 그 트리글리세

리드 분자종은 많다고 추측되어진다. 이론적 계산에 의하면 n종류의 지방산으로 구성되어 있는 트리글리세리드 분자종은 입체이성체를 고려하여 n³개, 고려하지 않더라도(n³+3n²+2n)/6개가 된다. 이처럼 많은 트리글리세리드분자종의 분리, 분획은 용이하지 않지만, 박층크로마토그래피, 책장리파제를 사용한 효소법과 더불어 1970년 후반 이후의 고속액체크로마토그래피법 및 가스크로마토그래피법에 의해 유지의 트리글리세리드분자종 해명이 새롭게 진전되었다⁽⁶⁾. 대체로 혼합형글리세리드인 유지의 물리적성질의 相違는 지방산조성의 차이 뿐만 아니라 글리세리드 분자간의 지방산 분포의 차이에 의해서도 좌우됨이 밝혀졌으며⁽⁷⁾, 에스테르반응^(8,9), 산화반응⁽¹⁰⁻¹⁴⁾, 수소첨가반응⁽¹⁵⁻¹⁷⁾시에 트리글리세리드 분자종 조성은 변화된다고 한다. 이러한 성질을 이용하여 유지를 수식함으로써 여러 종류의 구조성 성분으로 구성된 다용도성의 유지를 얻을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 수소첨가에 따른 옥수수기름의 물성변화의 특성을 효과적으로 규명하기 위해서 가스크로마토그래피법에 의한 트리글리세리드 분자종조성의 변화 및 이화학적 항수의 변

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

화를 검토하였다.

재료 및 방법

재료

오뚜기식품(주)의 유지제품에 사용하고 있는 정제 옥수수기름(요드값 123.0, 산값 0.12)으로 하였다.

수소첨가유의 제조

반응온도 180°C, 수소압력 2.0±0.3 bar, 니켈촉매량 0.048%(Ni/oil by wt), 교반속도 300 rpm의 조건하에서 Loop형 경화장치를 이용하여 전보(18)와 같은 과정으로 수소첨가하면서 시간별(10분 간격)로 채취한 수소첨가유를 시료로 사용하였으며 시료를 분석하기 전에 촉매를 제거하기 위하여 여과하였다.

수소첨가반응의 효율 도입

수소첨가반응의 효율은 Eldib, I.A. 등(19)이 제시한 것과 같이 $-d(IV)/dt=K(IV)$ 가정하에 시간에 따른 요드값의 감소율을 계산하여 반응속도상수(K)로 평가하였다.

지방산 분석

전처리 방법은 전보(18)와 같았으며 컬럼은 15% silicone OV-275 chromosorb P AW DMCS 100/120 mesh, 6m×3 mm(s.s.)로 컬럼온도 220°C, 주입구 및 검출기(FID)온도 250°C, 운반가스는 질소(20 ml/min)를 사용하였다.

트리글리세리드 분자종 분석

시료 약 0.3g을 4 ml Hexane에 용해하여 이것의 0.2 µl를 직접시료 도입법(6)에 의해 GLC(Shimadzu GC14A)에 주입, 분석하였다. 컬럼은 QUARDREX 65HT(25m×0.25 mm×0.1 µm)로 컬럼온도 300°C에서 10°C/min로 360°C까지 승온시켰고 주입구 및 검출기(FID)온도는 모두 370°C로 하였다. 운반가스는 질소(99.999%)로 1.7 kg/cm²되게 하였고 split flow는 40 ml/min이었다. 트리글리세리드의 각 피크 동정은 표준트리글리세리드 및 이미 잘 알려져 있는 간단한 트리글리세리드 조성을 가지는 유지 분석에 의한 머무름 시간을 근거로 하여 행하였다.

이화학적 특성

요드값은 AOCs법(20), 녹는점은 capillary tube법(21)으로 측정하였다. 고체지방량은 Solid Fat Content Analyzer (PRAXIS Model SFC-900)를 이용하여 NMR(nuclear magnetic resonance)법(22)으로 온도변화에 따른 수소첨가유의 고체지방량 변화를 측정하였다.

결과 및 고찰

수소첨가반응 효율의 도입

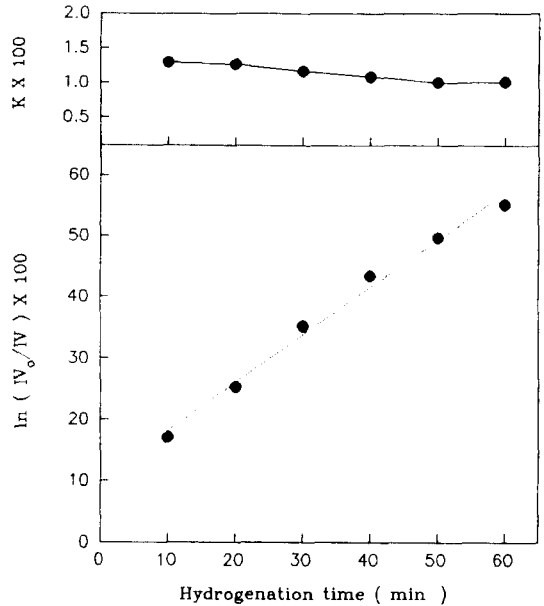


Fig. 1. Changes in the reaction constant during hydrogenation

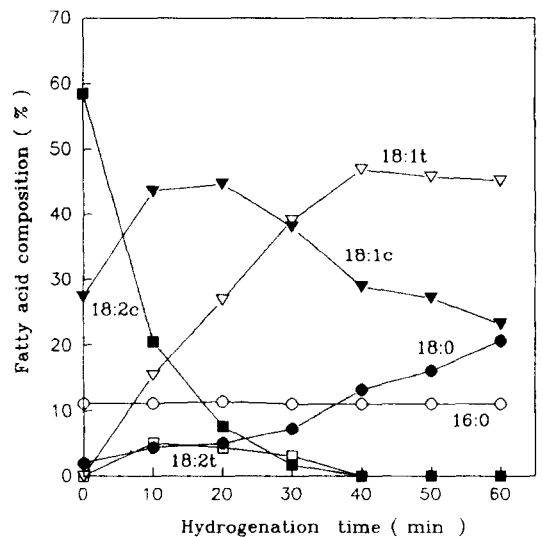


Fig. 2. Changes in the fatty acid composition during hydrogenation

일반적으로 유지의 수소첨가반응은 이중결합의 감소로 불포화지방산이 포화지방산으로 변화되는 반응으로, 수소첨가반응효율을 시간에 따른 요드값의 감소율로 표현할 수 있다. 이를 근거로 반응속도상수 K를 구해본 결과 Fig.1과 같았으며 시간에 따른 반응속도상수의 변화는 일정한 것으로 나타났다. 이로부터 요드값의 감소율은 1차반응으로 진행됨을 알 수 있었으며, K>0.01 이므로

반응효율이 좋음을 확인하였다.

지방산 조성의 변화

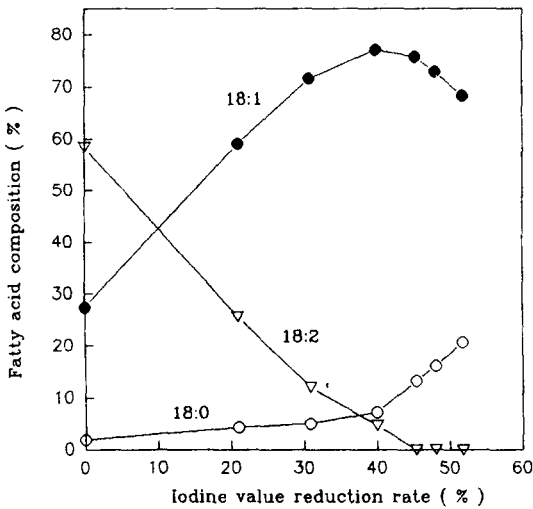


Fig. 3. Effect of iodine value reduction rate on the fatty acid composition

반응시간의 경과에 따라 18 : 2c(58.44%)는 급격히 감소하여 40분 이후 완전히 제거되었고 18 : 2t도 초기에 약간 증가하다가 40분 이후 완전히 제거되었다. 18 : 1t는 40분까지 급격히 증가하다가 이후 거의 변함이 없는 반면 18 : 1c는 20분까지 증가하다가 감소하였다. 18 : 0는 일정한 비율로 계속 증가하였다(Fig. 2). 18 : 2에서 18 : 1로

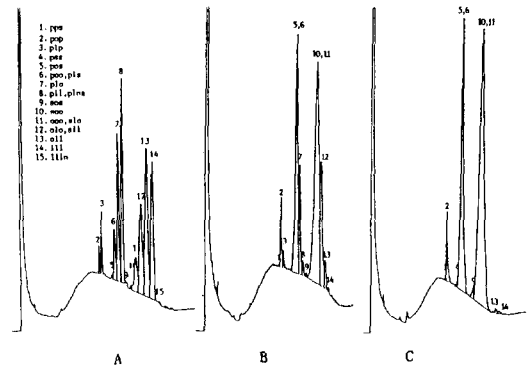


Fig. 4. Capillary gas chromatogram of corn oil triglyceride with hydrogenation time (A; 0 min, B; 20 min, C; 30 min)

Table 1. Changes in triglyceride composition of corn oil during hydrogenation

(%)

T G	Hydrogenation time(min)						
	0	10	20	30	40	50	60
CN:ND							
50:0 (PPS)	—	0.06	0.11	0.16	0.38	0.52	0.68
50:1 (POP)	1.10	2.47	3.13	3.75	3.56	3.34	3.19
50:2 (PLP)	2.71	1.74	0.72	—	—	—	—
CN50 (sum)	3.81	4.27	3.96	3.91	3.94	3.86	3.87
52:0 (PSS)	—	—	0.06	0.06	0.08	1.00	1.02
52:1 (POS)	0.34	—	—	—	—	—	—
52:2 (POO)	4.92	16.98	25.08	31.81	31.25	31.37	31.32
52:2 (PLS)	—	—	—	—	—	—	—
52:3 (PLO)	12.91	12.26	7.82	—	—	—	—
52:4 (PLL)	16.97	4.69	0.95	—	—	—	—
52:5 (PLnO)	—	—	—	—	—	—	—
CN52 (sum)	35.14	33.93	33.91	31.87	31.33	32.37	32.34
54:1 (SOS)	0.08	0.17	0.22	0.31	0.56	0.80	1.07
54:2 (SOO)	0.30	—	—	—	—	—	—
54:3 (OOO)	5.48	26.52	45.30	62.55	62.20	62.40	62.42
54:3 (SLO)	—	—	—	—	—	—	—
54:4 (OLO)	14.35	19.14	13.98	—	—	—	—
54:4 (SLL)	—	—	—	—	—	—	—
54:5 (OLL)	21.94	11.42	2.19	0.41	0.63	0.34	0.21
54:6 (LLL)	18.20	3.89	0.21	0.32	0.33	0.20	—
54:7 (LLLn)	0.12	—	—	—	—	—	—
CN54 (sum)	60.39	61.54	61.90	63.59	63.72	63.74	63.70

CN; number of carbons in the three fatty acids of the triacylglyceride
 ND; number of double bonds
 P; palmitic acid(16:0) S; stearic acid(18:0) O; oleic acid(18:1)
 L; linoleic acid(18:2) Ln; linolenic acid(18:3)

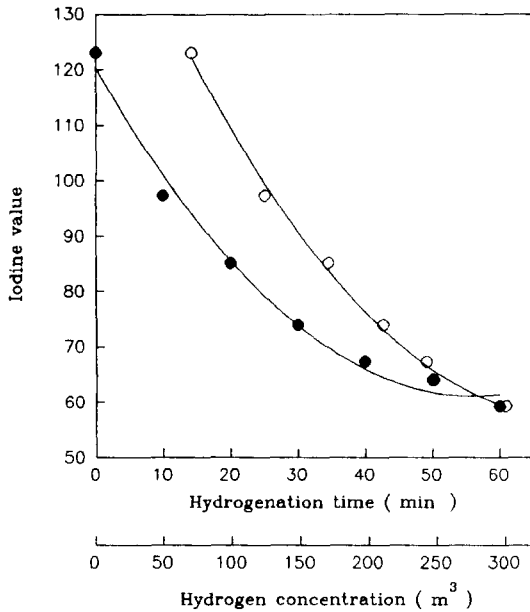


Fig. 5. Comparison of iodine value between hydrogenation time and hydrogen concentration

●—●; Hydrogenation time, ○—○; Hydrogen concentration

되는 반응의 속도정수를 K_2 , 이 때 18 : 1이 18 : 0로 되는 속도정수를 K_1 이라 하면 18 : 2의 선택율은 $S_1 = K_2/K_1$ 으로 표시할 수 있다. 이와 같이 구한 S_1 이 낮을 때는 반응초기부터 18 : 0가 형성되고 반면에 S_1 이 높을경우 18 : 2가 거의 제거될 때까지 18 : 0 형성은 억제되며 monoenoic이 최고치에 달할 때 S_1 는 높다고 한다⁽⁹⁾. 이를 근거로 하여 Coenen이 밝힌 요드값 감소율에 따른 이론적인 지방산 조성의 변화 및 S_1 의 관계로부터 본 실험의 수소첨가반응을 비교한 결과, 요드값감소율이 39.9%였던 수소첨가 30분경과시 18 : 1 생성이 최고치(77.06%)였고 이를 변곡점으로 하여 18 : 1은 감소하고 18 : 0는 증가한 것으로 보아 수소첨가 30분 경과시까지 높은 18 : 1 선택율을 나타냈음을 알았다(Fig. 3). 상기의 결과로부터 본 실험의 수소첨가조건은 이중결합이 많은 지방산부터 순차적으로 수소첨가되고 공역디엔의 축적으로 트랜스화가 활발히 진행되는 선택적 조건⁽²³⁾임을 확인하였다.

트리글리세리드 조성의 변화

수소첨가 시간별로 채취한 수소첨가유의 트리글리세리드 조성의 변화를 나타내었다(Table 1). 옥수수기름 트리글리세리드는 capillary GLC column 상에서 acyl기의 총탄수수에 따라 CN50, CN52, CN54의 세 그룹으로 나뉘어지고 같은 acyl기의 탄소수내에서는 이중결합의 수가 적은 것부터 분리되었으며, 모두 19종의 분자종으로

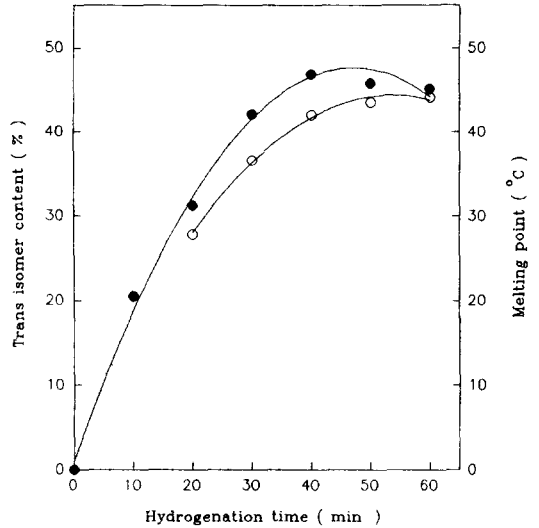


Fig. 6. Comparison of trans isomer content and melting point during hydrogenation

●—●; Trans isomer content, ○—○; Melting point

구성되어 있었다(Fig. 4). 주요 분자종은 POO+PLS(4.92%), PLO(12.91%), PLL+PLnO(16.97%), OOO+SLO(5.48%), OLO+SLL(14.35%), OLL(21.94%), LLL(18.20%)로 CN54가 대부분(60.39~63.74%)이었다. 본 실험의 분석조건에서 POO+PLS, PLL+PLnO, OOO+SLO, OLO+SLL은 분리되지 않았다. 수소첨가가 진행됨에 따라 PLO, PLL, OLO는 30분만에 완전히 제거되었으며, OLL, LLL은 10분만에 급격히 감소하고 이후 서서히 제거되었다. 반면, POO, PLS 등의 CN52와 OOO, SLO 등의 CN54는 30분까지 크게 증가하고 이후 거의 일정하게 유지되었다. 상기의 결과로부터 30분까지 수소첨가가 빠른 속도로 거의 완료되었음을 알 수 있었다. 일반적으로 고체지(solid fat)는 입 속에서 불편한 느낌을 주기 때문에 마야가린, 과자류유지(confectionary fat), cream filling 등의 고체지지수(solid fat index)는 체온에서 0%에 가까울수록 바람직하다. SSS(tristearate)와 SSE(distearate-elaidate)은 37°C에서 고체지지수에 기여하고 입 안에서의 냉각효과를 나타내는 EEE, SEE, SSO(distearate-oleate), SOE는 실온과 체온의 온도범위에서 고체지지수에 기여한다. 후자는 수소첨가과정에서의 중간산물이고 18 : 2 선택율, 트리글리세리드 선택율, 이성체 선택율이 클수록 이들의 형성은 증가하고 동시에 바람직하지 않은 고흡점 트리글리세리드 형성은 제한된다. 또한 반축의 구조화와 빵굽는 초기 단계에서 반축의 안정성을 도와야 하는 bakery fat는 어느 정도의 고흡점 트리글리세리드를 함유해야 하며 따라서 선택적 수소첨가가 덜 될수록 바람직한 반면, frying oil은 튀김제품의 외관과 oral response 때문에 고흡점 트리글리세리드를 함유해야 하며 따라서 이들은 선택적 수소첨가 정도가

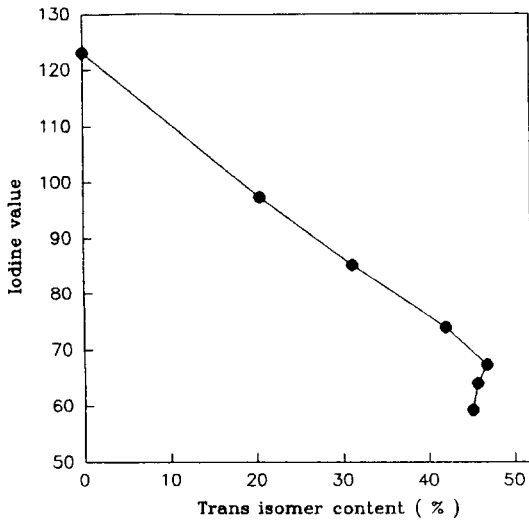


Fig. 7. Relationship of trans isomer content and iodine value during hydrogenation

높을수록 바람직하다고 한다⁽³⁾. 본 실험에서 얻은 수소첨가유 중에서는 30분 경과한 수소첨가유가 체온범위에서 고체지수치가 0%에 가깝고 SOS, SOO, OOO, SLO 등이 62.86%로 가장 높았으므로 마아가린이나 과자류 유지에 응용될 수 있다고 사료된다.

이화학적 특성치의 변화

수소첨가 시간별로 채취한 수소첨가유의 요드값의 변화, 요드값 감소율, 수소주입량과의 관계를 나타내었다 (Fig. 5). 반응시간에 따라 수소주입량이 증가하면서 요드값은 감소하여 반응종점에서 요드값의 감소율이 51.8%이었다. 녹는점은 20분에 27.8°C에서 점차 증가하여 60분에 44.1°C가 되었고 트란산은 40분에 46.8%로 최고치를 나타내다가 이후 미약하게 감소하였다(Fig. 6). 또한 반응시간에 따른 요드값과 트란산량의 관계는 30분까지 음의 상관을 나타내다가 이후 미미한 양의 상관을 나타내기 시작했다(Fig. 7). 이는 수소첨가 과정에서 생긴 18:2 및 18:1 이성체가 30분 이후부터 18:0로 포화되기 때문이라 생각한다. 이러한 이화학적 특성치들의 상관성은 수소첨가유의 물성을 간이적으로 파악하는데 적용될 수 있다. Fig. 8은 수소첨가 정도가 다른 즉, 반응시간별로 얻은 수소첨가유의 물리적 성질을 알아보기 위해 10~35°C 온도범위에서 5°C 간격으로 고체지함량을 측정하고 이의 결과를 plotting한 고체지함량 curve이다. 반응시간의 경과에 따라 수소첨가에 의해 고체지함량이 증가하였다. (2)는 저온에서 고체지함량이 적으면서 온도변화에 따른 硬軟의 변화가 비교적 적기 때문에 냉장용 마아가린 제조에 (3)은 적당한 가소성이 요구되는 가정용 마아가린의 제조에 유용하고 비슷한

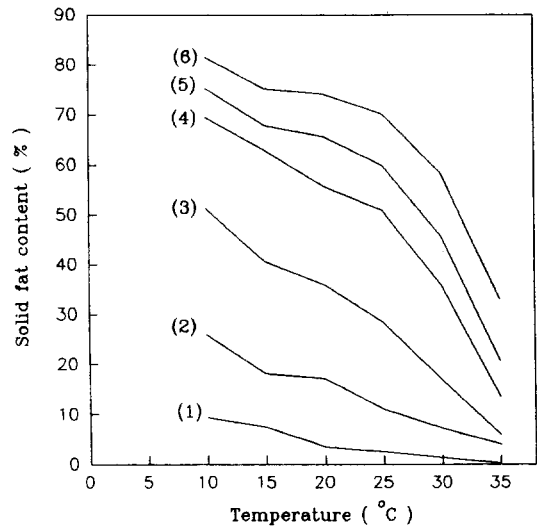


Fig. 8. Solid fat content curves of corn oil hydrogenated to different degrees

Hydrogenation time (1) 10 min; (2) 20 min; (3) 30 min; (4) 40 min; (5) 50 min; (6) 60 min

패턴을 보이는 (4), (5), (6)은 온도변화에 따른 고체지함량 변화가 적지만 체온범위에서 급격한 고체지 함량변화를 나타내므로 초코렛용 유지, 아이스크림용 유지로 적합한 것으로 사료된다⁽²⁴⁾.

요 약

반응온도 180°C, 수소압력 2.0±0.3 bar, 니켈촉매량 0.048%(Ni/oil by wt.), 교반속도 300 rpm 조건하에서 수소첨가하면서 시간별로 얻은 옥수수 수소첨가유의 트리글리세리드 분자종 조성의 변화 및 이화학적 항수의 변화를 연구하였다. 시간에 따른 요드값 감소율로 표현되는 수소첨가반응의 효율은 1차 반응으로 진행되었으며, K>0.01 이었다. 요드값 감소율이 39.9%였던 수소첨가 30분 경과시 18:1 생성이 최고치(77.06%)였고, 그후로 18:1은 감소하고 18:0는 증가하였다. 트리글리세리드 조성의 변화에 있어서는 수소첨가가 진행됨에 따라 PLO, PLL, OLO는 30분만에 제거되었으며, OLL, LLL은 10분만에 급격히 감소하고 이후 서서히 제거되었다. 반면, POO, PLS 등의 CN52와 OOO, SLO 등의 CN54는 30분까지 크게 증가하고 이후 거의 일정하였다. 녹는점은 수소첨가 20분경과시 27.8°C, 60분경과시 44.1°C였고, 트란산은 40분에 46.8%로 최고치를 나타내다가 이후 미약하게 감소하였다. 수소첨가시간의 경과에 따라 고체지함량은 증가하였다. 상기의 결과로부터 본 실험의 수소첨가조건은 이중결합이 많은 불포화지방산부터 순차적으로 수소첨가되고, 트란스이성체 형성이 활발히 진행되는 선택적 조건임을 확인하였다. 이와같은 유지의

수식기술에 따라 생성된 수소첨가유는 여러 유지제품 생산에 적용되리라 사료한다.

문 헌

- SmidoVnik, A., Stimac, A. and Kobe, J.: Catalytic transfer hydrogenation of soybean oil. *JAOCS*, **69**(5), 405 (1992)
- Simon, P., Celkova, A. and Schmidt, S.: A simplified Horiuti-Polanyi scheme for the hydrogenation of triacylglycerols. *JAOCS*, **68**(2), 74(1991)
- Coenen, J.W.E.: Hydrogenation of edible oils. *JAOCS*, **53**, 382(1976)
- 伊東 耕二: 食用硬化油の製造と利用の實際. 油脂, **40**(8), 84(1987)
- 伊東 耕二: 食用硬化油の製造と利用の實際. 油脂, **40**(9), 62(1987)
- 和田 俊: 天然油脂トリグリセリドの分子種に関する研究. 油化學, **36**(2), 105(1987)
- 原田 一郎: 油脂化學の知識, 辛書房, pp.36-49(1986)
- Wada, S. and Koizumi, C.: Influence of the position of unsaturated fatty acid esterified glycerol on the oxidation rate of triglyceride. *JAOCS*, **60**(6), 1105(1983)
- Park, D.K., Terao, J. and Matsushita, S.: Influence of the positions unsaturated acyl groups in glyceride on autoxidation. *Agric. Biol. Chem.*, **47**(10), 2251(1983)
- 尹亨植, 大島敏明, 小泉千秋: 非觸媒および Fe^{2+} 觸媒酸化における大豆油トリグリセリド分子種の酸化の相違. 日本食品工業學會誌, **40**(2), 123(1993)
- 윤형식, 김선봉, 박영호: 트리글리세리드 분자종의 산화안정성에 관한 연구. 한국영양과학회지, **18**(2), 205 (1989)
- 윤형식, 김선봉, 박영호: 산화촉진제 공존하에서의 트리글리세리드 분자종의 산화특성. 한국식품과학회지, **22**(1), 7(1990)
- Neff, W.E., Mounts, T.L., Rinsch, W.M. and Konishi, H.: Photooxidation of soybean oils as affected by triacylglycerol composition and structure. *JAOCS*, **70**(2), 163(1993)
- Park, D.K., Terao, J. and Matsushita, S.: Influence of triglyceride molecular species on autoxidation. *Agric. Biol. Chem.*, **47**(10), 2243(1983)
- Souza, V.D., deMan, L. and deMan, J.M.: Polymorphic behavior of high-melting glycerides from hydrogenated canola oil. *JAOCS*, **68**(12), 907(1991)
- Herrera, M.L., Segura, J.A. and Anon, M.C.: Crystalline fractionation of hydrogenated sunflowerseed oil. 1. HPLC analysis. *JAOCS*, **68**(11), 793(1991)
- Ratnajake, W.M.N. and Pelletier, G.: Positional and geometrical isomers of linoleic acid in partially hydrogenated oils. *JAOCS*, **69**(2), 95(1992)
- 김현위, 김종수, 심중환, 박성준, 안태희, 박기문: 선택적 수소첨가 면실유의 이화학적 특성변화 및 트랜스산 생성. 한국식품과학회지, **22**(6), 681(1990)
- Albright, L.F.: Application of partial hydrogenation theory to the design of commercial reactor for hydrogenating triglyceride oils. *JAOCS*, **50**, 255(1973) [Eldib, I.A. and L.F. Albright. *Ind. Eng. Chem.* **49**: 825 (1957)]
- A.O.C.S.: *Official and Tentative Methods of AOCS*, 3rd ed., AOCS, Champaign, Method Te 2a-64(1973)
- A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 15th ed., Vol.2, A.O.A.C., Washington, D.C., p.954(1990)
- 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)
- 太田靜行: 異性化油脂について. 油脂, **33**(7), 56(1980)
- 太田靜行: SFIについて. 油脂, **33**(7), 56(1980)

(1993년 8월 11일 접수)