

촉매독이 대두유의 경화에 미치는 영향

이서구 · 김창식

동국대학교 식품공학과

초록 : 촉매독으로 작용하는 인화합물과 유황화합물의 첨가에 의해서 수소첨가 반응되었을 때 나타나는 대두유의 물리적 화학적 성질을 규명하고자 하였다. 대두유에 첨가한 인화합물의 양이 증가할수록 oleic acid의 감소와 linoleic acid, stearic acid가 증가되었으며 유황화합물의 함량이 증가할수록 10.0°C와 21.1°C에서의 고체지 함량이 증가하는 반면에 점차로 33.3°C와 37.8°C에서 고체지 함량은 감소하였다. 유황화합물을 첨가하였을 경우에 비하여 인화합물을 첨가한 대두경화유의 용점이 높게 나타났고 유황화합물의 함량이 증가할수록 선택적인 경화조건이 나타났으며 정제공정을 거치면서 대두유에 존재하는 납과 비소는 극미량(0.01 ppm)으로 검출되었다(1993년 2월 12일 접수, 1993년 3월 22일 수리).

식품가공에 넓게 이용되는 유지중 고체유지는 제품의 물리적 성질을 나타내는 중요한 요소로 triglyceride의 구조특성에 지배를 받는다. Triglyceride 결정의 성질은 glycerol기에 결합된 지방산의 종류와 형태 및 제조공정에 따라 다르며¹⁾ triglyceride 혼합물인 유지에 수소첨가반응이 되었을 때 유지의 물리적 성질을 전환시키며 이중결합의 수를 감소^{2,3)}시켜 산패에 대한 유지의 안전성을 향상시키고 색상, 냄새, 풍미를 개선한다.^{4,5)} 수소첨가반응은 촉매와 반응조건에 의해 불포화도가 높은 지방산부터 우선적으로 수소결합을 진행시키는 선택적 수소첨가반응과 이중결합의 수와 관계없이 수소결합이 진행되는 비선택적 수소첨가반응이 있는데^{5,6)} 반응온도의 증가와 니켈촉매⁷⁾의 증가는 선택성의 증가를 가져오고 압력의 증가와 교반의 증가는 선택성의 감소를 가져온다.⁸⁾ 유지의 수소첨가반응은 니켈촉매를 분산시킨 유지에 수소 gas를 주입하여 유지와 수소 gas가 금속촉매 중의 니켈표면에 모여 수소첨가반응이 이루어지는^{9,10)} 불균일 반응으로 촉매의 활성을 저해하거나 이완시키는 피독물질이 원료유지에 첨가되어 수소첨가반응에 여러가지 영향을 미치고 있는 것을 보게되며 촉매피독물질에는 유지중에 함유되어 있는 인화합물, 유황화합물, 색소류, 산화생성물 등과 soap, potassium, sodium, magnesium, lead, arsenious 등의 성분들이 있으며 이들 피독물질은 니켈촉매 표면의 세공을 막아 triglyceride 분자의 접촉을 방해하여 수소화반응을 억제한다.^{11,12)}

여러가지 니켈촉매에 의한 인화합물, 유황화합물, 나트륨화합물의 피독상태를 실험하여 피독물질의 양이 증가하는데 따른 촉매활성의 저하와 활성유도기간이 연장되고¹³⁾ 어유의 수소첨가에 의한 피독현상은 대부분 어유중에 존재하는 유황화합물에 기인하며 유황을 함유하는 아미노산의 피독에 대해서도 보고가 있다.¹²⁾ 수소첨가반응 전에 이런 미량성분들은 제거되어야 하며 식물 유지의 원료유에 함유되어 있는 인화합물을 비롯한 미량성분들은 탈검, 탈산, 탈색, 탈취 등의 공정을 거치면서 대부분 제거된다.^{14,15)} 따라서 본 연구에서는 인화합물과 유황화합물의 촉매독으로 작용하는 성분이 수소첨가반응중에 첨가되었을 때 나타나는 유지의 물리적 성질과 화학적 성질의 변화를 조사하였다.^{16,17)}

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 재료는 제일제당(주)에서 생산된 정제 대두유를 사용하였으며 반응에 사용한 수소 gas는 99.9% 이상의 고순도를 사용하였다. 니켈촉매는 담체에 담지된 입상의 환원형 nickel(Harshow Chemical Co. 25%)을 사용하였다.¹⁸⁾ 첨가한 촉매독인 인화합물은 L- α -phosphatidylcholine(Sigma Co.)으로부터 인의 양으로, 유황화합물은 allylthiocyanate(Sigma Co.)로부터 유황의 양으로 첨가(ppm)하였다.

방법

1) 반응기구

반응장치는 용량 17의 autoclave(Parr Instrument Co.)를 사용하였다. 반응조건은 니켈촉매 0.1%, 반응온도 180℃, 교반속도 400 rpm, 수소압력 1 Kg/cm^{2,19)} 반응종점은 여러 피독물질의 첨가량에 따른 유지의 물리적 화학적 성질을 규명하기 위하여 동일한 불포화도를 갖게 요오

드가를 84~85로 하였다.

반응과정은 원료유를 가열 교반하여 80~100℃에서 니켈촉매를 첨가하고 일정한 온도에 달하면 수소 gas를 주입한다. 반응중에 일정한 요오드가에 달하면 반응을 중지하고 니켈촉매를 제거하였다.²⁰⁾

2) 미량성분 분석

Table 1. Minerals content of refining process for soybean oil (ppm)

	Phosphorus	Sulfur	Fe	Cu	As	Pb
Crude oil	790.0	6.0	2.9	1.2	0.02	0.05
Degummed oil	85.0	4.1	2.2	0.3	0.02	0.05
Refined oil	17.5	1.2	0.2	0.2	0.02	0.02
Bleached oil	2.1	0.8	0.2	0.05	0.01	0.01
Deodorized oil	0.2	0.0	0.2	0.05	0.01	0.01

Table 2. Total fatty acid compositions of soybean oil

Fatty acid	Content (Area %)
C 14	0.1
C 16	11.3
C 18	3.3
C 18 : 1	22.2
C 18 : 2	54.4
C 18 : 3	9.4

Table 3. Triglyceride compositions of soybean oil

ECN ¹⁾	Carbon numbers	Double bonds	Triglyceride ²⁾	Content (%)
36	54	9	LeLeLe	Tr ³⁾
38	54	8	LLeLe	1.6
40	54	7	LLLe	2.9
	52	6	LeLeP	
42	54	6	LLL, LeLeS, OLLe	14.1
	52	5	PLLe	
44	54	5	LLO, OOLe, SLLe	33.0
	52	4	LLP, POLe	
	50	3	PPLe	
46	54	4	OOL, LLS, SOLe	30.1
	52	3	PSLe, POL	
	50	2	PPL	
48	54	3	OOO, SSLe, SOL	14.0
	52	2	OOP, SPL	
	50	1	PPO	
	48	0	PPP	
50	54	2	SSL, OOS	3.1
	52	1	SPO	
	50	0	PPS	
52	54	1	SSO	1.0
	52	0	SSP	
54	54	0	SSS	Tr

¹⁾Equivalent carbon number

²⁾Le, Linolenic acid; L, Linoleic acid; P, Palmitic acid; S, Stearic acid; O, Oleic acid

³⁾Trace

Table 4. Variations of the solid fat contents of the fats with temperature

(%)

Amount added Temp. (°C)	Control	Phosphorus (ppm)				Sulfur (ppm)			
		4	8	12	16	4	8	12	16
10.0	39.1	38.6	38.4	36.8	35.2	38.7	42.3	45.7	46.9
21.1	18.6	17.0	17.2	16.9	15.1	16.9	17.2	17.6	18.1
26.7	9.2	9.6	10.2	10.3	11.2	10.0	10.3	10.8	10.6
33.3	4.1	4.3	4.7	4.8	6.1	4.5	5.1	4.7	5.0
37.8	2.1	2.1	2.3	2.7	3.4	2.3	2.7	2.5	2.4

*Reference oil, triolein

AOCS 방법²¹⁾과 AOAC 방법²²⁾에 의해 원자흡광계(Shimadzu)와 분광 광도계(Shimadzu)를 사용하여 분석하였다.

3) 융점·요오드가

AOCS 방법^{21,23)}에 의해 분석하였다.

4) 고체지 함량 분석

AOCS 방법²³⁾에 의해 NMR(Praxis, SFC-900)로 분석하였다.^{24,25)}

5) 지방산 조성 분석

지방산 메틸에스테르와 분석조건은 AOCS 방법²¹⁾에 의해 GC(Shimadzu, GC-9AG, FID)로 분석하였다. Column은 15% DEGS를 입힌 Chromosorb WAW-DMCS로 충전시킨 stainless column(3 mm×2 m)을 사용하였다.

6) Triglyceride 조성 분석

HPLC(Waters Associates)로 분석하였다. Lichromosorb-RP18 column과 이동상으로는 acetonitrile : tetrahydrofuran(7 : 3, v/v), 유속 1.0 ml/min, 검출기는 RI를 사용하였다.²⁶⁾

결과 및 고찰

미량성분 변화

대두의 조유 중에는 Table 1과 같이 인화합물, 유황 화합물 등의 유기물질과 Fe, Cu, As, Pb 등의 미량금속이 포함되어 있으며 이러한 미량물질은 탈검, 탈산, 탈색, 탈취의 정제공정의 과정에서 대부분 제거되었음을 볼 수 있다. Table 2에서 산패에 불안정한 linoleic acid가 50% 이상이 함유되어 있음을 알 수 있다. Stirton²⁷⁾에 의하면 linolenic acid, linoleic acid, oleic acid, stearic acid 등의 메틸에스테르를 100°C에서 자동산화 시킬 때 각 지방산 메틸에스테르의 산화속도 크기의 비율은 179 : 114 : 11 : 1의 비율로 나타난다고 하였다.

Table 3은 glycerol에 결합된 지방산 종류에 따른 triglyceride의 여러모형을 나타내고 있다.

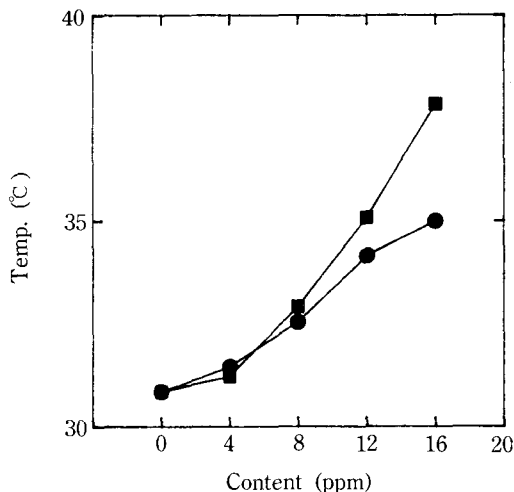


Fig. 1. Variations of the melting point in hydrogenated soybean oil by addition of catalyst poisons. ■-■, Phosphorus; ●-●, Sulfur

고체지 함량

Table 4에서와 같이 10.0°C와 21.1°C의 저온에서 고체지방 지수를 보면 유황화합물을 첨가한 경우에 고체지 함유량이 가장 높았으며 다음으로 실험대조구, 인화합물을 첨가한 순으로 나타났다. 33.3°C와 37.8°C의 고온에서는 유황화합물을 첨가한 경우에 가장 낮게 나타났다.

蜂屋 등²⁸⁾에 의하면 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C의 각 온도에서 유지의 고체지 함량에 따른 유지의 성질을 보면 20~25°C의 온도에서 고체지의 함량이 클수록 Hardness한 상태를 나타내며 25~30°C의 온도에서는 열에 대한 저항성을 35~40°C의 체온 가까이에서 남는 고체지는 waxiness한 식감으로 나타난다고 하였다.

융점 변화

Fig. 1에서와 같이 인화합물의 첨가량이 증가할수록 소정의 요오드가에 도달했음에도 융점은 선행하여 상승

Table 5. Variations of the fatty acid content (Area %)

Fatty acid	Amount added Control	Phosphorus (ppm)				Sulfur (ppm)			
		4	8	12	16	4	8	12	16
C 16	11.5	11.3	11.4	11.3	11.3	11.4	11.4	11.4	11.3
C 18	3.9	5.6	6.9	8.5	13.8	4.8	5.7	6.1	6.3
C 18 : 1	70.4	68.2	64.8	61.7	53.5	71.1	71.9	72.5	72.7
C 18 : 2	13.9	14.8	16.7	18.2	21.1	12.5	10.8	9.9	9.6
C 18 : 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 6. Variations of the triglyceride compositions (Area %)

ECN ¹⁾	Carbon numbers	Double bonds	Triglyceride ²⁾	Phosphorus (ppm)				Sulfur (ppm)				
				Control	4	8	12	16	4	8	12	16
42	54	6	LLL		Tr ³⁾		Tr	0.7	Tr	Tr	0.6	0.6
44	54	5	LLO	Tr	0.3	Tr	7.2	5.9	0.3	0.4	4.1	5.6
	52	4	LLP									
46	54	4	LLS, OOL									
	52	3	POL	8.3	10.4	8.4	18.7	18.2	8.5	7.5	11.4	20.3
	50	2	PPL									
48	54	3	OOO, SOL									
	52	2	OOP, SPL	60.1	67.6	61.7	54.5	53.5	61.2	64.8	57.9	57.2
	50	1	PPO									
	48	0	PPP									
50	54	2	SOO, SSL									
	52	1	SPO	26.3	19.3	26.1	16.6	18.3	26.5	26.9	22.8	16.0
	50	0	PPS									
52	54	1	SSO	3.7	2.5	3.7	2.9	3.2	3.7	0.5	3.0	0.2
	52	0	SSP									
54	54	0	SSS	1.3	0.6	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr

¹⁾Equivalent carbon number

²⁾L, Linoleic acid; P, Palmitic acid; S, Stearic acid; O, Oleic acid

³⁾Trace

하는 현상을 나타내었으며 상승속도는 유허화합물을 첨가한 경우에 느리게 나타났다. 각각의 촉매독을 첨가하여 수소첨가 반응시킨 대두유의 고체지 함량으로 표시되는 경도를 융점과 연관하여 보면 인화합물을 첨가한 대두경화유의 경도가 유허화합물을 첨가한 것보다 낮으면서 융점은 높게 나타나고 있다. 이는 인화합물을 첨가한 대두경화유의 결정입자가 크고 거칠기 때문에 융점 측정시 거칠고 큰 결정입자가 보다 매끄러운 결정입자를 형성한 유지보다 융점의 상승이 늦기 때문이다.

지방산 조성과 triglyceride 조성 변화

인화합물과 유허화합물의 첨가량을 변화시켜 나타나는

대두경화유의 지방산 조성(Table 5)과 triglyceride 조성 (Table 6) 변화를 비교하였다. 인화합물의 첨가량이 증가함에 따라 지방산 조성은 stearic acid 함량이 상대적으로 많이 증가하였으며 oleic acid의 감소가 선행되고 linoleic acid는 감소량이 둔화되었다. Triglyceride 조성은 ECN(Equivalent carbon number) 46계열의 증가량 둔화와 ECN 48계열의 함량감소가 상대적으로 크게 나타났다. 유허화합물의 첨가량이 증가함에 따라 지방산 조성은 stearic acid의 증가량 둔화와 oleic acid의 증가 그리고 linoleic acid의 감소율이 커졌다.

따라서 oleic acid의 함량이 인화합물의 첨가와 비교

Table 7. Analyses of typical hydrogenated soybean oil

		Degummed	Refined	Bleached	Deodorized
Phosphorus (ppm)	4	1.1	0.7	0.2	0.0
	8	1.9	0.8	0.2	0.0
	12	2.7	0.8	0.2	0.0
	16	4.1	1.0	0.5	0.2
Sulfur (ppm)	4	0.9	0.5	0.3	0.0
	8	2.2	0.7	0.5	0.0
	12	4.0	1.1	0.6	0.0
	16	5.3	1.1	0.6	0.0

하여 크게 나타났다. Triglyceride 조성을 비교하면 ECN 48계열의 함량 감소율이 적어서 oleic acid의 함량이 다른 것에 비교하여 크게 나타나는 것을 뒷받침해 주었다.

축매독으로 사용한 화합물의 정제과정중 변화

Table 7에서와 같이 인화합물과 유황화합물의 물질은 탈검, 탈산, 탈색, 탈취 등의 공정을 거치면서 대부분 제거되었다. 小泉英夫 등²⁹⁾에 의하면 대두원유에 함유되어 있는 미량성분 등은 정제과정 과정에서 감소한다고 보고하고 있다.

이상의 결과로 종합하면 대두유에는 linoleic acid가 다량 함유되어 있는 유지로서 가열이나 광선에 의해 산패되어 냄새를 발생한다. 따라서 2중결합을 포함하고 있는 불포화지방산에 니켈촉매와 함께 인화합물과 유황화합물의 축매독으로 작용하는 성분을 첨가하여 수소첨가반응시킨 결과에 의하면 인화합물을 첨가한 경우에는 첨가량이 증가할수록 융점이 선형하여 상승함과 동시에 oleic acid의 증가량이 적고 산패에 불안정한 이중결합 두개를 가지고 있는 linoleic acid의 감소가 둔화됨을 알 수 있다. 인화합물을 첨가하여 수소첨가 반응시킨 대두경화유가 유황화합물을 첨가한 대두경화유에 비하여 고체 함량으로 나타나는 경도가 굳지 않게 나타남에도 융점이 높게 나타났다. 이는 인화합물을 첨가한 대두경화유는 유지의 조직이 거칠고 흐느적거리는 현상을 나타내며 유지의 결정입자가 조대화되어 있어 나타나는 결과로 볼 수 있다. 이와는 달리 유황화합물을 첨가하여 경화시킨 대두유는 융점이 상대적으로 낮았음에도 유지의 조직이나 물리적 성질면에서 양호한 상태를 나타냈다.

참 고 문 헌

1. 小森三郎: 油脂化學技術, p. 79, 朝倉書店, 東京(1965)
2. Larsson, R.: J. Am. Oil Chem. Soc., 60 : 227(1983)
3. Maxkly, K. S.: Fatty Acids, Interscience Publishers, New York(1964)
4. Herzing, A. C.: New Food Industry, 30 : 23(1988)
5. Bailey, A. E.: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, A Wiley Interscience Publication, New York 1(1982)
6. 小原哲二郎: 食用油脂と その加工, p. 74. 建泉社, 東京(1981)
7. 과학기술처: 축매 및 관련 기술에 관한 연구(1985)
8. Hastert, R. C.: Am. Oil Chem. Soc., 53(1983)
9. Puri, P. S.: J. Am. Oil Chem. Soc., 57 : 850(1980)
10. 伊東耕二: 油脂, 41 : 76(1988)
11. 鈴木一昭, 林瀬行信: 油化學, 31: 10(1982)
12. Mork, P. C.: J. Am. Oil Chem. Soc., 49 : 426(1972)
13. Drozdowski, B. and Zajae, M.: J. Am. Oil Chem. Soc., 54 : 595(1977)
14. 宮川高明: 油脂, 39 : 46(1986)
15. Haraldsson, G.: J. Am. Oil Chem. Soc., 60 : 251 (1983)
16. Deman, J. M., Pogorzwska, E. and Deman, L.: J. Am. Oil Chem. Soc., 60 : 558(1983)
17. Abraham, V. and Deman, J. M.: J. Am. Oil Chem. Soc., 63 : 1185(1986)
18. 伊東耕二: 油脂, 40 : 89(1987)
19. Bernardini, E.: Oils and Fats, B. E. Oil, Italy, II, p. 304(1983)
20. 伊東耕二: 油脂, 41 : 94(1988)
21. AOCS: Official Methods, Am. Oil Chem. Soc., Chicago(1973)
22. AOAC: 13th ed., Washington, D. C.(1980)
23. AOCS: Official Methods, Am. Oil Chem. Soc., Chicago(1983)
24. 基準油脂分析試驗法: 日本油化學協會, 東京(1983)
25. Bailey, A. E.: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 3th A Wiley Interscience Publication, New York 223(1987)
26. 無類井建夫, 渡邊壽: 油化學, 28 : 15(1979)
27. Stirton, A. J.: Oil and Soap, 22 : 81(1945)
28. 蜂屋巖, 古谷野哲夫, 佐藤清隆: New Food Industry, 31 : 53(1989)
29. 小泉英夫, 安井明美, 堤忠一: Rept. Natl. Food Res Inst., 44 : 79(1984)

Effect of catalyst poison agents on the hydrogenation of soybean oil

Sur-Koo Lee and Chang-Sik Kim (Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea)

Abstract : The purpose of this study is to determine the physicochemical properties in soybean oil during the hydrogenation by addition of phosphorus compounds and sulfur compounds is increased in soybean oil, decreased oleic acid and increased linoleic acid and stearic acid contents were found. When the sulfur compounds content is increased, solid fat content is increased at 10.0°C and 21.1°C and gradually decreased at 33.3°C and 37.8°C. Higher melting point in hydrogenated soybean oil is observed on addition of phosphorus compounds compared to addition of sulfur compounds. When the sulfur compounds content is increased, conditions of selective hydrogenation are observed. Lead and arsenic are detected at a concentration of 0.01 ppm in a few kinds at each step of the refining process of soybean oil.