

야자경화유를 이용한 Interesterification 반응 중의 고체지 함량 변화

신정아¹ · 배상균¹ · 이기택^{1*}

Change of solid fat index during interesterification of hydrogenated coconut oil

Jung-Ah Shin¹ · Sang-Kyun Bae¹ · Ki-Teak Lee^{1*}

ABSTRACT

This study explored the solid fat index (SFI) of structured lipids (SLs) synthesized by lipase-catalyzed (Lipozyme TLIM) interesterification using hydrogenated coconut oil (HCO), palm oil (PO) and palm stearin solid (PSS). SLs were produced using three blends of HCO/PO (60:40, w/w), HCO/PSS (40:60 and 60:40, w/w), and HCO/PO/PSS (32:48:18, w/w/w) to find a desirable confectionary fat by monitoring melting and crystallization behaviors of SFI of SLs using differential scanning calorimetry (DSC). SFI of HCO/PSS (60:40) and HCO/PO/PSS (32:48:18) at 25°C were 70% and 68%, respectively. These results suggest that HCO/PSS (60:40) and HCO/PO/PSS (32:48:18) may be useful as potential SLs of a confectionary fat.

Key words : Structured lipid, Hydrogenated coconut oil, Enzymatic interesterification, Solid fat index, Differential scanning calorimetry

I. 서 론

일반적으로 유지(lipids)들은 식물, 동물, 어류 등에서 채취되고 있으며 자연계에 존재하는 유지들 이외에 영양학적 또는 물리적 특성을 개선하기 위하여 재구성 지질(structured lipid, SL)을 합성하고 있다. 재구성지질은 유지(triacylglycerol)의 구성성분인 glycerol backbone에 에스테르 결합되어 있는 지방산들의 위치(*sn*-1, 2, 3) 및 조성 등을 변화시킨 구조가 재조합된 지질들을 일컫는다(Lee와 Akoh, 1998). 재구성지질의 대표적인 예로 저 트랜스 고체지의 합성을 위하여 현미유를 가지고 기능성 지방산의 원료로 공액리놀레산(CLA, conjugated linoleic acid) 혹은 중쇄지방, high oleic sunflower oil 등을 가지고 기능성 저 트랜스 고체지를 합성하였다(Adhikari 등. 2009, Adhikari 등. 2010, Kim 과 Lee. 2009). 이때 고체지의 물성을 보완하기 위하여 팜유(palm oil) 계열의 palm stearin을 사용하였다. 팜정제유는 반고상의 유지로 44%내외의 palmitic acid(C_{16:0})과 39% 내외의 oleic acid(C_{18:1})로 구성되어 있다(Berger. 2001). 포화지방산이 비교적 높은 팜정제유를 0°C내외에서 용제를 이용한 분획(fractionation)을 수행하면 액상유인 palm olein과 고체

지인 palm stearin을 얻을 수 있다(Berger. 2001). Oleic acid의 함량이 비교적 높은 palm olein은 높은 산화안정성을 요구로 하는 튀김유 등에 사용되고 있으며, palmitic acid의 함량이 비교적 높아 비교적 높은 용점을 나타내는 palm stearin은 물성보완을 목적으로 식물유와 혼합하여 사용하고 있다. 야자유(coconut oil)는 중쇄지방인 lauric acid(C_{12:0})를 45-50% 내외 함유하고 있으며 불포화지방산으로는 oleic acid의 함량이 5-6% 인 전형적인 라우린계 유지이다(Nik Norulaini 등. 2009). 야자유는 제과, 유제품 등에 이용되는 식용가공유지, 쇼트닝 등의 원료가 된다. 특히 야자유를 수소첨가반응(hydrogenation)하여 얻어지는 야자경화유는 제과용 유지 및 코코아버터의 대용으로 이용되기도 한다(김. 2001). 유지의 개질 즉, 재구성지질의 합성을 위하여 크게 hydrogenation과 interesterification, fractionation 공정이 수행되어지고 있다. 유지의 산화안정성을 높이기 위하여 수소첨가에 의해 불포화 결합을 감소시키는 hydrogenation과 자연친화적인 효소적 에스테르반응(enzymatic interesterification)은 유지 개질을 위하여 선호되고 있는 공정들이다. 효소적 에스테르반응은 반응 위치특이성을 나타내는 lipase(EC 3.1.1.3) 촉매 하에 온화한 조건에서 유지의 물리적 성질(용점, 결정 특성, triacylglycerol 조성)을 변화시킬 수 있는 이점이 있다(Shin 등. 2010). 따라서 본 연구에서는 야자경화유와 팜유 계열의 유지를 효소적 에스테르반응을 수행하여 변화되는 고체지 함량을 연구하여 제과용 유지로의 이용을 모색하였다. 고체지 함량 변화는 differential scanning calorimetry (DSC) 분석을 수행하여 이루어졌다.

¹ Department of Food Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea

* Corresponding author : 이기택

Tel.: +82-42-821-6729 Fax: 82-42-822-6729

E-mail : ktlee@cnu.ac.kr

2010년 4월 11일 투고

2010년 5월 16일 심사완료

2010년 6월 11일 게재확정

II. 재료 및 방법

1. 실험 재료

고체지 함량변화 연구를 위한 야자경화유(hydrogenated coconut oil, HCO)는 (주)일신웰스에서 제공받았으며, 팜정제유(refined palm oil, PO)와 palm stearin(PS)은 S사(Incheon, Korea)로부터 제공받았다. palm stearin 분별유(palm stearin solid, PSS)는 palm stearin을 0°C에서 분별하여 고체지 부분을 얻은 것으로 기질과 용매(acetone)와의 비율은 1:9(w/v) 이였다. 반응 촉매로는 *Thermomyces lanuginosus*로부터 얻은 Lipozyme TLIM 으로 Novozymes A/S(Krogshoejvej 36, 2880, Bagsvaerd, Denmark)의 제품을 사용하였다. 이외에 기기 분석에 사용된 모든 시약은 분석용 특급시약을 사용하였다.

2. 기질의 선택에 따른 반응

제과용 유지로의 이용모색을 위한 기초실험으로 기질은 HCO/PO(60:40, w/w)와 HCO/PSS(40:60, 60:40, w/w), HCO/PO/PSS(32:48:18, w/w/w)을 가지고 각 기질들의 무게를 기준으로 효소적 에스테르반응을 수행하였다. Lipozyme TLIM 효소는 총 기질 무게의 10%(w/w)에 해당하는 양을 첨가하였으며, 반응은 60°C, 180 rpm의 shaking water bath에서 3시간 동안 수행하였다. 반응물들은 탈산 및 정제과정을 거친 후, DSC 분석을 통하여 얻은 용점으로부터 각 재구성지질들의 solid fat index(SFI) 함량 변화를 살펴보았다.

3. 탈산 및 정제

반응물들의 유리 지방산 등의 부산물들을 제거하기 위하여 다음과 같은 공정을 수행하였다. 먼저 회분식 반응기에서 생산된 유지를 분별깔대기에 넣고, 유지가 충분히 녹을 수 있는 양의 *n*-hexane과 지시약으로서 3-4방울의 0.1% phenolphthalein 용액을 첨가하였다. 20% ethanol에 녹인 0.5 N KOH용액을 사용하여 분홍색이 보일 때까지 적정하였으며, 적정이 끝난 후 총 분리가 완전히 이루어지도록 *n*-hexane를 더 첨가하고 40°C내외의 물로 세척하였다. 맑을 때까지 세척한 *n*-hexane층은 anhydrous sodium sulfate column 을 통과하여 수분 및 불순물을 제거하였으며, 질소 가스로 *n*-hexane을 휘발시켜 정제한 유지를 획득하였다.

4. Differential scanning calorimetry (DSC) 분석

Solid fat index(SFI)를 측정하기 위하여 DSC(TA Instruments, Model DSC 2010, New castle, USA)분석 기기를 사용하였다. 분석시료 8-10 mg 정도를 알루미늄 팬에 취하였으며, 기준물질(reference)은 공 시료의 알루미늄 팬을 이용하였다. 분석조건은 80°C에서 10분간 유지하고 -10°C/min의 비율로

-65°C까지 냉각하였다. 다시 10분간 온도를 유지한 후 5°C /min의 비율로 80°C까지 승온하여 용점(melting behavior)과 결정화점(crystallization behavior)을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 기질의 비율에 따른 고체지함량(Solid fat index, SFI)

야자유와 같은 라우린계 유지는 수분을 함유하고 있기 때문에 마가린과 스프레드 원료로는 적합하지 않다. 라우린계 유지는 수분과 공존시에 가수분해되어 저급지방산이 유리되어 비누취가 발생하기 쉽기 때문이다(김. 2001). 반면에 야자유 혹은 야자경화유는 낮은 점도와 템퍼링이 필요 없는 성질 때문에 제과용 유지에 적합한 특성을 지닌다(김. 2001). 제과용 유지 즉, 코코아버터는 실온에서 단단하고 체온에서 급격히 용해되는 특성을 지니고 있다. 본 연구에서는 HCO/PO(60:40, w/w)와 HCO/PSS(40:60, 60:40, w/w), HCO/PO/PSS (32:48:18, w/w/w)의 기질 비율별 네 종류 재구성지질들의 SFI를 측정하여 25°C내외에서의 고체지 함량을 살펴보았다. 라우린계 유지인 HCO는 급격한 용점 커브를 가지고 있지만 전체적으로 용점이 낮아 25~30°C에서 대부분 액체유지로 변화하였다(Table 1). 따라서 고체지와 함께 가공함으로써 본래의 급격한 용점 피크를 유지하면서 용점을 상승시켜 제과용 유지로서의 적합성을 DSC 분석을 통한 고체지의 SFI를 비교함으로써 살펴보았다.

Table 1과 Figure 1에서는 각 기질 비율별 네 종류의 재구성지질들을 합성한 후 SFI를 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 기질로 사용된 PSS는 용점이 가장 높았으며 PO는 HCO보다는 약간 높은 용점을 나타내는 경향을 보였다.

합성한 재구성지질들 중에서 PSS가 높게 함유된 HCO40 +PSS60은 50°C에서 97%의 고체지 함량을 나타내었다. 반면에 HCO60+PO40은 25°C와 30°C에서 대략 52%와 28%의 고체지 함량을 나타내어 용점 곡선이 완만한 경향을 나타내었다. 25°C와 30°C에서 HCO60+PSS40의 고체지 함량은 70%와 53%를 나타내었으며 HCO32+PO48+PSS18은 68%와 62%를 나타내었다. 일부 보고에 의하면, 제과용 유지 즉, 코코아버터 대체지의 SFI함량은 25°C와 30°C에서 각각 56-60%와 38-43%내외였다(Torbica 등. 2006). 따라서 본 실험에서는 HCO60+PSS40와 HCO32+PO48+PSS18을 분획공정을 통하여 용점이 높은 부분을 제거하면 제과용 유지로 이용이 가능할 것으로 사료된다.

2. 기질의 비율에 따른 용점 및 결정화점의 변화

Figure 2에서는 DSC 분석 후 얻은 용점과 결정화점을 보여주고 있다. 각 기질 비율별 고체지의 SFI에서 보여준 바와 같이 HCO40+PSS60은 34.5°C에서 급격한 용점 커브

를 나타내었다. 그러나 결정화점 커브에서 57.6°C와 62.5°C의 너무 높은 결정화 온도(발열, exothermic)를 나타내어 제과용 유지로는 부적합함을 확인하였다. HCO60+PO40은 23.1°C에서 흡열정점(endothermic peak)을 보였으나 전반적으로 완만한 곡선을 나타내었다. 또한, 결정화 온도도 -5.0°C와 3.7°C, 15.5°C으로 낮은 온도 경향을 보였다. 즉, HCO60+PO40은 전반적으로 물성이 무른 경향을 보였다.

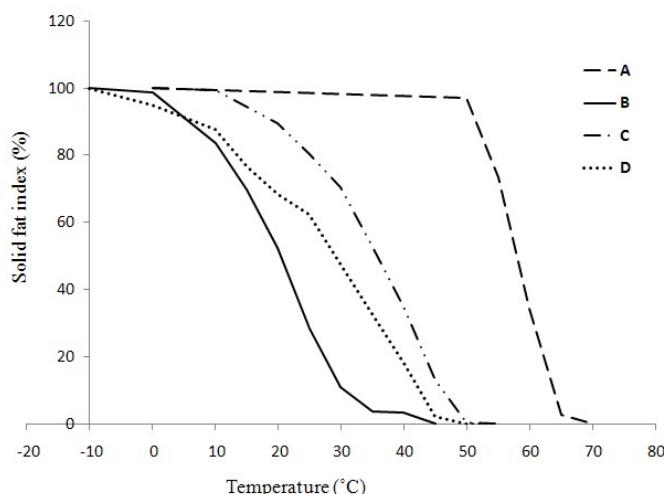


Fig. 1. Solid fat index profile of structured lipids(A, B, C and D) synthesized by enzymatic interesterification.
A : HCO/PSS(40:60, w/w), B : HCO/PO(60:40, w/w), C : HCO/PO/PSS(32:48:18, w/w/w), D : HCO/PSS(60:40, w/w)

용점커브에서 HCO60+PSS40은 25.4°C에서 흡열정점을 보였으며(Figure 2A), 결정화점 커브에서도 23.5°C, 33.3°C, 45.1°C의 완만한 발열정점들을 나타내었다(Figure 2B). HCO32+PO48+PSS18은 용점커브에서 11.9°C, 25.9°C, 44.8°C의 흡열정점들을 나타내었다. 결정화점 커브에서는 비교적 급격한 23.8°C와 -4.9°C의 발열정점들을 나타내었다. 이러한 결과들로부터 HCO와 적절한 비율의 PO, PSS를 혼합한 HCO32+PO48+PSS18와 HCO60+PSS40의 재구성지질들은 추후 제과용 유지로 활용 가능성이 있음을 확인하였다.

IV. 결 론

본 연구에서는 라우린계 유지인 야자 경화유(HCO)와 팜유 계열의 유지들(PO, PSS)을 효소적 에스테르반응을 수행하여 변화되는 고체지 함량을 연구하여 제과용 유지로의 이용을 모색하였다. Lipozyme TLIM을 촉매로 60°C에서 3시간 동안 반응 후 정제과정을 거쳐 DSC 분석을 수행한 각 재구성지질들의 고체지 함량 변화를 살펴본 결과, HCO40+PSS60은 50°C에서 97%내외의 고체지를 함유하여 물성이 너무 단단하였다. HCO60+PO40은 25°C와 30°C에서 대략 52%와 28%의 고체지 함량을 나타내었으며 23.1°C에서 전반적으로 완만한 흡열정점과 -5.0°C와 3.7°C, 15.5°C에서의 발열정점들을 보여 물성이 무른 특성을 나타내었다. 반면에 25°C와 30°C에서 HCO60+PSS40의 고체지 함량은 70%와 53%를 나타내었으며 HCO32+PO48+PSS18은 68%와

Table 1. Solid fat index(%) of hydrogenated coconut oil(HCO), palm stearin solid(PSS), palm oil(PO) and their structured lipids(SLs)

Temp. (°C)	HCO	PSS ¹⁾	PO	SLs ²⁾			
				HCO40+PSS60	HCO60+PO40	HCO60+PSS40	HCO32+PO48+PSS18
-20	-	-	-	-	-	-	-
-10	-	-	94.57±0.25	-	-	-	-
0	-	-	77.51±0.13	-	98.76±0.08	99.24±0.10	94.86±0.06
10	98.61±0.12	-	44.83±0.22	-	83.69±0.13	89.60±0.08	87.81±0.11
20	60.58±0.07	-	42.87±0.10	-	69.66±0.07	80.43±0.05	76.52±0.23
25	23.90±0.31	-	32.23±0.05	-	52.23±0.17	70.35±0.22	68.30±0.07
30	9.61±0.20	-	21.25±0.13	-	28.20±0.02	52.75±0.09	62.43±0.01
35	3.95±0.04	-	11.90±0.07	-	10.93±0.33	34.84±0.07	47.17±0.39
40	0.03±0.01	-	3.28±0.11	-	3.57±0.03	12.93±0.05	32.71±0.23
45	-	-	-	-	3.32±0.05	0.29±0.01	18.02±0.05
50	-	96.17±0.08	-	96.92±0.214	-	-	2.24±0.20
55	-	76.22±0.16	-	73.49±0.35	-	-	-
60	-	37.40±0.05	-	34.18±0.52	-	-	-
65	-	3.64±0.10	-	2.59±0.11	-	-	-
70	-	-	-	-	-	-	-

¹⁾ Palm stearin solid(PSS): solid part was obtained by fractionation at 0°C using palm stearin.

²⁾ SLs were synthesized using Lipozyme TLIM with substrate ratios of HCO(60:40, w/w), HCO/PSS(40:60, 60:40, w/w), HCO/PO/PSS(32:48:18, w/w/w), respectively.

Values are mean±SD(n=2).

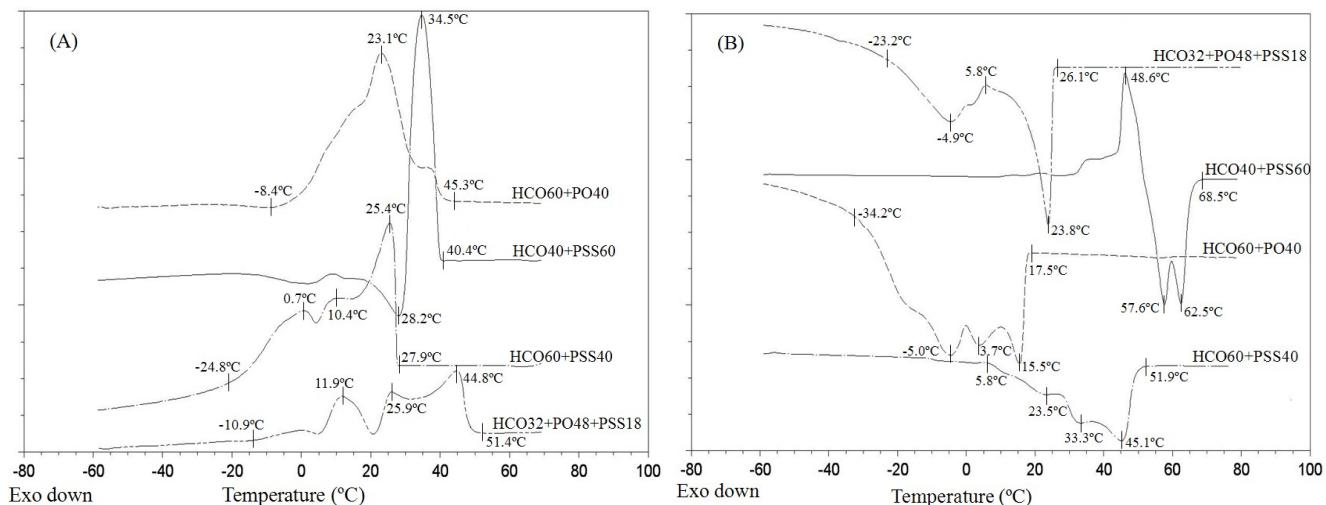


Fig. 2. Melting and crystallization behaviors of structured lipids(SLs) synthesized by enzymatic interesterification. (A) Melting curves (B) Crystallization curves. SLs were synthesized using Lipozyme TLIM with substrate ratios of HCO/PO(60:40, w/w), HCO/PSS(40:60, 60:40, w/w), and HCO/PO/PSS(32:48:18, w/w/w), respectively.

62%를 나타내었다. 따라서 본 실험에서는 HCO60+PSS40와 HCO32+PO48+PSS18을 분획공정을 통하여 융점이 높은 부분을 제거하면 제과용 유지로 이용이 가능할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 김봉현. 2001. 식용유지 그 이용과 유지식품. p.131-138. 내하출판사.
2. Adhikari, P., Shin, J.A., Lee, J.H., Hu, J.N., Hwang, K.T., Lee, K.T. 2009. Enzymatic production of trans-free hard fat stock from fractionated rice bran oil, fully hydrogenated soybean oil, and conjugated linoleic acid. *J. Food Sci.* 74 : E87-E96.
3. Adhikari, P., Shin, J.A., Lee, J.H., Hu, J.N., Zhu, X.M., Akoh, C.C., Lee, K.T. 2010. Production of trans-free margarine stock by enzymatic interesterification of rice bran oil, palm stearin and coconut oil. *J. Sci. Food Agric.* 90 : 703-711.
4. Berger, K.G. 2001. Palm oil. In Gunstone, F.D. (eds) Structured and modified lipids. p.119-153. Marcel Dekker Press, New York.
5. Kim, J.Y., Lee, K.T. 2009. Characterization of scaled-up low-trans shortening from rice bran oil and high oleic sunflower seed oil with batch type reactor. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 38 : 338-345.
6. Lee, K.T., Akoh, C.C. 1998. Structured lipids: Synthesis and applications. *Food Rev. Int.* 14 : 17-341.
7. Nik Norulaini, N.A., Setianto, W.B., Zaidul, I.S.M., Nawi, A.H., Azizi, C.Y.M., Mohd Omar, A.K. 2009. Effects of supercritical carbon dioxide extraction parameters on virgin

coconut oil yield and medium-chain triglyceride content. *Food Chem.* 116 : 193-197.

8. Shin, J.A., Akoh, C.C., Lee, K.T. 2010. Enzymatic interesterification of anhydrous butterfat with flaxseed oil and palm stearin to produce low-trans spreadable fat. *Food Chem.* 120 : 1-9.
9. Torbica, A., Jovanovic, O., Pajin, B. 2006. The advantages of solid fat content determination in cocoa butter and cocoa butter equivalent by the Karlshamns method. *Eur. Food Res. Technol.* 222 : 385-391.