

천연 식물고체지와 팜스테아린 분별유 혼합물의 Solid Fat Index 및 Triacylglycerol 조성 비교

성민혜 · 홍순택 · 이기택[†]

충남대학교 식품공학과

Comparison of Solid Fat Index and Triacylglycerol Composition of the Blends from Natural Vegetable Fats and Palm Stearin Fraction

Min-Hye Sung, Soon-Taek Hong, and Ki-Teak Lee[†]

Dept. of Food Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

Abstract

Palmitoyl-oleoyl-oleoyl (POO) and palmitoyl-oleoyl-palmitoyl triacylglycerol rich fraction (PSL) was obtained from the acetone fractionation of palm stearin. The fatty acid composition (total and positional), triacylglycerol species, and solid fat index (SFI) were compared among the blends of natural vegetable fats (sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin fat, and shea butter) and PSL with different ratios (50:50, 60:40, 65:35, 70:30). In total fatty acid composition of PSL, palmitic, oleic, and linoleic acids were the major fatty acids, whereas in natural vegetable fats stearic and palmitic acids were the major fatty acids. Moreover, oleic acid was a major fatty acid at sn-2 position in sal fat, illipe fat, and kokum fat. The TAG species was analyzed by reversed-phase HPLC, from which the PN value ranged from 46 to 54. When natural vegetable fats and PSL were blended with different ratios, decreasing the amount of PSL resulted in increasing SFI in most cases. Among blends, the SFI of sal fat and PSL were most similar to commercial cocoa butter equivalent (CBE).

Key words: cocoa butter equivalent (CBE), palm stearin, natural vegetable fat, solid fat index (SFI)

서 론

코코아버터는 카카오콩에서 얻어지는 천연 유지로써 주로 palmitic acid(C16:0), stearic acid(C18:0) 그리고 oleic acid(C18:1)로 이루어져 있으며, 주요 구성 triacylglycerol (TAG) 분자들은 종과 지역에 따라 차이는 있으나 약 21%의 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl glycerol(POP), 약 40%의 1(3)-palmitoyl-3(1)-stearoyl-2-oleoyl glycerol(POS) 그리고 약 27%의 1,3-distearoyl-2-oleoyl glycerol(SOS)로 구성되어 있다고 알려져 있다(1,2). 이들 TAG 분자들은 특이적으로 포화-불포화-포화 지방산으로 이루어진 대칭형 구조 (SUS, saturated-unsaturated-saturated)를 가지고 있으며, 이와 같은 대칭형 구조가 75% 이상 함유되어 있다는 점은 코코아버터가 가지고 있는 특이한 물리적, 화학적 성질과 관련이 깊다고 생각되어진다. 코코아버터는 실온 이하에서는 조직감이 단단하지만 좁은 온도 범위(인체온도인 약 35°C 내외)에서 급속히 융해되는 특징을 갖고 있으며, 산화에 대해 안정하여 초콜릿처럼 장기간 보존되는 식품에 적합하게 이용될 수 있다. 그러나 천연물인 코코아버터는 비교적

고가이고 가격 변동도 크며, 공급에 한계가 있어서 초콜릿 시장의 수요에 충분히 못 미칠 수 있기 때문에 코코아버터를 대체할 수 있는 대체지의 개발이 진행되고 있다(3-5).

튀김용 기름, 마가린 그리고 쇼트닝 등으로 다양하게 소비 되어지고 있는 팜유는 액상부분과 고체부분이 공존하는 반고체의 유지로써 일정한 온도에서 결정화를 시켜 분별처리하면 물리, 화학적으로 차이가 큰 액상부분인 팜올레인과 고체부분인 팜스테아린을 분리하여 얻을 수 있다(6,7). 이와 같은 팜유 가공품을 이용하여 코코아버터를 대체할 수 있는 cocoa butter equivalent(CBE)를 생산하기도 한다. 그 외에도 lard, tea seed oil, sal fat, mango fat, illipe fat, kokum fat 그리고 shea oil과 같은 천연 식물성 고체유지자원을 원료로 하여 CBE의 제조가 보고되어졌다(8-11). 특히 35~40%의 POP를 함유한 팜유를 분별공정(fractionation)을 통하여 70~80%의 POP가 함유된 palm mid fraction(PMF)을 얻기도 하는데, 이와 같은 팜유 가공품을 다른 유지들과 blending을 거쳐 CBE 제조에 이용되기도 한다(12).

코코아 버터의 경우, 약 21%의 POP로 이루어져 있으며, TAG 분자들이 대부분 포화-불포화-포화 지방산으로 이루-

[†]Corresponding author. E-mail: ktlee@cnu.ac.kr
Phone: 82-42-821-6729, Fax: 82-42-822-6729

어진 대칭형 구조로 이루어져 있기 때문에 POO와 POP가 많이 함유된 분별유지와 형태학적으로 크게 유사하다. 하지만, POO와 POP가 많이 함유된 분별유지의 경우 코코아 버터에 비하여 묽기 때문에 보다 고체지인 sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin, shea butter와 같은 천연 식물고체지와 여러 비율로 혼합한다는 점에서 다른 연구들과는 차이점이 있다.

본 실험은 팜스테아린으로부터 분별되어진 POO와 POP가 많이 함유된 분별유지(palm stearin fractionated liquid part; PSL)와 sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin, shea butter와 같은 천연 식물 고체지를 여러 비율로 혼합하여 초콜릿 가공업계에 널리 사용되는 대표적 CBE와 solid fat index(SFI)를 비교하였으며, 총 지방산 조성 및 위치별 지방산 조성 분석과 TAG분자들의 조성과 함량을 알아보았다.

재료 및 방법

재료

팜스테아린, sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin fat, shea butter는 CJ Corp.(Seoul, Korea)으로부터 제공받았다. 비교에 사용되는 CBE는 Karlshamm Corp.(Malmo, Sweden) 제품을 사용하였다. TAG의 sn-2위치 지방산 조성을 분석하기 위해 사용된 pancreatic lipase(Type II, crude)는 Sigma-Aldrich Chemical Co.(St. Louis, MO, USA)로부터 구입하였다. 모든 기기분석에 사용된 용매는 HPLC grade를 이용하였다.

팜스테아린 분별유(PSL) 제조

POO와 POP가 많이 함유된 분별유지(PSL; palm stearin liquid)를 얻기 위하여 팜스테아린으로부터 분별을 하였으며, 분별할 때에 아세톤을 분별용매로 사용하였다. 아세톤 분별법은 전의 실험에서와 같이, 팜스테아린과 아세톤의 비율은 1:5.7(w/v)이었고 29.3°C에 맞추어진 냉각기에서 24시간 후에 미리 냉각된 분별 깔대기를 이용하여 상층(liquid)과 하층(soild)으로 분리하였다(13). 분리된 상층의 용매(acetone)는 질소와 60°C의 heating block을 이용하여 완전히 제거하였고, 이때 얻어진 상층의 주된 triacylglycerol(TAG) 조성은 POO와 POP이었다. 따라서 획득된 POO와 POP가 많이 함유된 분별유지(palm stearin fractionated liquid part; PSL)를 이후의 모든 실험에 사용하였다.

Differential scanning calorimetry(DSC) 분석

Solid fat index(SFI)를 알아보기 위하여 DSC(model DSC 2010, TA Instruments, New Castle, PA, USA) 분석기기를 사용하였다. PSL과 천연 식물고체지(sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin fat, shea butter)를 각각 50:50, 60:40, 65:35, 70:30(천연 식물고체지 : PSL, w/w, total 1 g)의 비율로 1시간 동안 40°C에서 마그네틱 바를 사용하여 충분히

blending 하였다. 이러한 blending oil을 약 6~8 mg을 취하여 분석하였고, calibration을 위한 baseline은 공 시료의 reference cell이었다. 분석에 사용된 cell은 모두 aluminum pan을 사용하였다. 분석 조건은 80°C에서 10분간 유지한 후 분당 10°C의 비율로 -60까지 냉각하여 10분간 유지시킨 후, 다시 분당 5°C의 비율로 80°C까지 승온하여 thermogram을 얻었다.

Reversed-phase HPLC를 이용한 triacylglycerol 분석

TAG 분자 조성을 알아보기 위하여 RP-HPLC(reversed-phase high performance liquid chromatography) 분석을 실시하였다. 분석에 사용된 검출기는 Yonglin SP 930D dual pump가 장착된 evaporative light scattering detector(ELSD, SEDEX Model 75, Sedere, Alfortvill, France)로 ODS 4 μm (Nova-Pak C18, 150×3.9 mm I.d., Waters, Milford, MA) 칼럼이 장착되어 분석이 이루어졌다. ELSD의 온도는 55°C, gas flow는 1.7 L/min으로 설정하였고, 용매 A(acetonitrile)와 B(iso-propanol : hexane=2:1, v/v)를 사용하여 유속 1 mL/min으로 흘려주었다. 분석이 시작되면 초기 A와 B의 용매 비율은 80:20(v/v)으로 45분까지 54:46(v/v)으로 변화시킨 뒤 15분간 흘려준 후, 다시 A와 B용매를 65분까지 80:20으로 변화시킨 뒤 70분까지 유지함으로써 분석을 마쳤다. TAG의 분자 형태는 retention time(RT)과 partition number(PN) 사이의 관계식을 통하여 분석하였다(14). ODS 칼럼은 TAG molecule을 탄소 길이와 이중결합 수에 따라 분리하는 특징이 있다(13). 따라서 PN이 클수록 탄소수가 길며, 불포화도가 낮은 특성을 나타낸다.

$$\text{Partition number (PN)} = \frac{\text{total number of carbons (CN)}}{\text{total number of double bonds (ND)}}$$

지방산 조성 분석

지방산 조성 분석을 위해서 methylation을 한 후 gas chromatography(GC)를 이용하여 분석을 실시하였다. Methylation 방법은 시료 약 25 mg에 1.5 mL의 0.5 N NaOH 메탄올용액을 넣고 항온수조 100°C에서 5분간 반응시키고 냉각하여 준 후에 2 mL의 10% BF₃-메탄올을 넣고 다시 가열시킨 후 냉각하여 주었다. 이에 2 mL의 iso-octane과 1 mL의 포화 NaCl을 넣고 정치한 후, 상층부를 취하여 sodium sulfate를 이용하여 수분을 제거한 후 GC 분석을 하였다. 분석 장치는 gas chromatograph(Hewlett-Packard 6890 series, Avondale, PA, USA)와 flame ionized detector(FID)를 사용하였다. 칼럼은 SPTM-2560(biscyanopropyl polysiloxane, 100 m×0.25 mm×0.2 μm, film thickness, Bellefonte, PA, USA)을 이용하여 분석하였으며, 온도는 100°C에서 4분간 유지한 후 3°C/min의 비율로 240°C까지 온도를 상승시키고 이후 15분간 유지하였다. Injector 온도는 225°C, detector 온도는 285°C로 각각 설정하였으며, split ratio는 200:1로 하였고, 운반 기체는 헬륨을 사용하여 0.7

mL/min으로 유지시켰으며, 1 μL의 시료를 주입하여 지방산 메틸에스테르 분석을 실행하였다.

지방산의 위치별 조성 분석

위치별(sn-2 및 sn-1,3 위치) 지방산 조성 분석을 위하여 pancreatic lipase에 의한 가수분해를 실시하였다. 시료 7 mg에 7 mL의 1 M Tris-HCl buffer(pH 7.6), 1.75 mL의 0.05% bile salt 용액, 0.7 mL의 2.2% CaCl₂ 용액, sn-1,3 위치에 특이적으로 작용하는 pancreatic lipase를 넣어 준 후 37°C로 설정한 항온수조에 3분간 반응 및 진탕을 2회 수행하고, 2분간 다시 반응 및 진탕을 하였다. 그 후 diethyl ether를 4 mL을 가하여 위층만 분리하여 sodium sulfate를 이용하여 수분을 제거한 후 hexane : diethyl ether : acetic acid(50:50:1, v/v/v)로 전개하는 TLC plate에서 R_f 값이 0.03인 2-monoacylglycerol 부위만 취하여 위에 제시된 방법으로 GC 분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

총 지방산 조성 및 sn-2 위치 분석

실험에 사용된 CBE, PSL, sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin fat 및 shea butter의 총 지방산 조성을 살펴보았다(Table 1). CBE의 경우 palmitic acid(C16:0)가 35.56%로 가장 높게 나타났다. 팜 스테아린을 분별하여 만든 PSL의 경우 palmitic, oleic(C18:1), linoleic acid(C18:2)가 각각 44.31, 39.72 및 7.07% 존재하였고, sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin fat, shea butter의 경우 대부분 stearic(C18:0), oleic, 그리고 palmitic acid의 순서로 높은 함량을 나타내고 있었다. 그중에서도 특히 shea stearin fat의 경우 stearic acid를 77% 이상 함유하고 있어서 다른 유지와 비교하였을 때 가장 높은 녹는 온도를 가지고 있음을 추측할 수 있었다. Table 1에서 총 불포화지방산(Σ USFA)과 총 포화지방산(Σ SFA)의 함량을 비교해보면, 총 불포화지방산의 경우 shea butter가 50.10%로 가장 높은 함량을 나타내었으며, PSL의 경우 48.91%였고 sal fat은 42.55%의 함량을 나타내었다. 따라서 본 실험에서 분석된 시료들 중에서는 shea butter, PSL과 sal fat은 illipe fat, kokum fat, shea stearin fat과 비교하였을 때 보다 높은 총 불포화지방산 함량을 나타내었으며, 총 포화지방산의 경우에는 shea stearin fat, illipe fat 및 kokum fat이 각각 86.24, 65.52, 63.98%로써 높은 함량을 나타내었다(Table 1). 식용유지에서 주로 존재하는 TAG는 소장에서의 소화효소에 의하여 2-monoacylglycerol(2-MAG)과 FFAs로 가수분해 되는데, 분해된 2-MAG의 경우 소장의 세포들에 의하여 흡수되어 다시 TAG 형태로 재합성되어 chylomicrons(CM)을 형성하여 림프관과 혈관을 통해 신체세포로 이동되어진다(15,16). 이때 monoacylglycerol acyltransferase(MGAT)와 diacylglycerol acyltransferase(DGAT)는 TAG 형태로 재합성되는 것을

Table 4. Solid fat index of the blendings of PSL¹⁾ and sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin fat and shea butter with different ratios (50:50, 60:40, 65:35, 70:30, each natural vegetable fat : PSL, w:w)

Temp	Sal fat : PSL						Illipe fat : PSL						Kokum fat : PSL						Shea stearin fat : PSL						Shea butter fat : PSL								
	50:50	60:40	65:35	70:30	50:50	60:40	65:35	70:30	50:50	60:40	65:35	70:30	50:50	60:40	65:35	70:30	50:50	60:40	65:35	70:30	50:50	60:40	65:35	70:30	50:50	60:40	65:35	70:30					
-40																																	
-35																																	
-30																																	
-25	99.77	99.51	99.64	99.97	99.65	98.91	99.83	99.88	99.58	99.08	99.82	99.45	99.83	98.86	97.96	99.36	99.98	99.48	99.86	99.52	98.83	99.98	99.36	99.58	99.66	99.58	99.66						
-20	98.95	98.65	97.07	97.52	98.81	98.70	99.8	97.03	98.25	98.25	99.37	98.61	99.25	97.91	96.81	98.0	97.89	98.28	98.49	98.0	97.89	98.0	97.89	98.28	98.49	98.28	98.49	98.49					
-15	97.17	99.34	94.31	96.31	97.02	95.01	96.31	97.14	97.60	97.03	98.46	96.97	97.89	96.34	95.21	95.47	95.3	95.95	96.16	96.16	96.16	95.95	96.16	96.16	96.16	96.16	96.16	96.16					
-10	93.82	96.89	87.78	91.28	88.71	89.96	93.13	95.07	98.04	91.02	91.07	93.46	96.74	89.56	89.44	88.43	83.40	83.04	84.04	83.11	83.04	84.04	83.11	83.04	84.04	83.11	83.11	83.11	83.11				
-5	81.19	85.09	82.02	83.11	89.46	91.08	95.34	96.54	86.72	87.49	90.29	94.83	83.89	85.99	85.3	84.69	75.01	74.72	75.38	74.11	75.01	74.72	75.38	74.11	75.38	74.11	75.38	74.11	75.38	74.11			
0	52.45	77.09	74.67	75.89	83.01	84.37	91.78	93.16	79.99	81.89	85.34	90.70	75.69	79.19	79.41	79.73	62.37	63.21	64.45	62.86	63.21	64.45	62.86	63.21	64.45	62.86	63.21	64.45	62.86	63.21	64.45		
5	59.48	64.67	63.55	65.15	73.14	70.03	85.94	87.35	70.40	73.49	77.53	83.36	65.33	70.08	71.7	72.89	44.71	46.13	48.02	45.83	44.71	46.13	48.02	45.83	44.71	46.13	48.02	45.83	44.71	46.13	48.02		
10	41.21	46.51	46.31	48.18	53.86	43.45	73.15	74.32	55.45	60.59	66.03	71.75	50.45	56.07	59.71	61.73	25.54	26.53	28.17	25.78	25.54	26.53	28.17	25.78	25.54	26.53	28.17	25.78	25.54	26.53	28.17	25.78	
15	21.81	22.98	23.76	37.19	10.75	48.36	45.86	34.43	40.20	46.04	48.65	31.56	36.92	41.59	44.34	12.31	10.93	11.59	10.27	10.93	12.31	10.93	11.59	10.27	10.93	12.31	10.93	11.59	10.27	10.93	12.31		
20	3.27	4.06	3.29	3.04	11.49	1.52	14.98	10.70	13.97	22.64	21.96	14.93	17.01	20.46	22.60	6.32	5.27	5.12	4.36	5.27	6.32	5.27	5.12	4.36	5.27	6.32	5.27	5.12	4.36	5.27	6.32	5.27	
25	0.14	0.39	0.13	0.10	4.07	0.00	3.45	1.06	3.57	5.70	8.74	5.28	7.64	5.63	10.01	9.49	2.19	1.79	1.94	1.40	1.79	1.94	1.79	1.94	1.40	1.79	1.94	1.79	1.94	1.40	1.79	1.94	
30	0.00	0.00	0.00	1.07	0.97	0.00	1.42	1.60	1.83	0.00	4.02	1.15	5.36	4.02	1.15	5.36	4.25	0.12	0.04	0.10	0.04	0.12	0.04	0.10	0.04	0.12	0.04	0.10	0.04	0.12	0.04	0.10	0.04
35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.19	0.63	0.84	0.98	2.40	0.00	2.86	1.60	0.00	2.40	1.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

¹⁾PSL (palm stearin liquid part) was obtained from the solvent fractionation of palm stearin with acetone. Ratio of palm stearin to acetone was 1:5.7 (w/v). Fractionation was conducted for 24 hr at 29.3°C.

도와주는 효소로서 이는 2-MAG를 주로 재합성하므로, sn-2 위치의 지방산들이 sn-1,3 위치의 지방산들보다 영양학적의 효율성이 높다(17). 따라서 sn-2 위치의 지방산 조성 분석이 필요하다. Sn-2 위치의 지방산 조성은 CBE의 경우 총 불포화지방산 함량이 90.28%로 높게 나타났음을 확인할 수 있었다. PSL의 경우 oleic, linoleic, palmitic acid의 순으로 각각 70.95, 15.64, 11.38%의 함량을 가지고 있었다. 따라서 PSL의 경우 포화지방산인 palmitic acid(44.31%)가 총 지방산 조성에서는 가장 높게 나타났으나, sn-2 위치에서는 불포화지방산인 oleic acid(70.95%)가 가장 높은 함량을 나타났음을 알 수 있었다. 한편, sal fat의 sn-2 위치에는 oleic(93.19%), linoleic(3.61%), stearic acid(2.1%)의 순으로 존재하고 있었고, illipe fat, kokum fat 및 shea stearin의 sn-2 위치에는 oleic acid와 stearic acid의 순으로 많이 존재하였다. 특히, kokum fat의 경우 sn-2 위치에서 C18:1 트랜스 지방이 1.33% 나타났다. 한편, shea stearin fat의 경우에도 sn-2 위치에서 oleic acid의 함유가 59.77%로 비교적 높게 나타났으며, stearic acid가 35.02%, palmitic acid가 3.2%로 존재함을 확인할 수 있었다. 전체적으로 분석된 모든 시료들의 sn-2 위치에서는 총 불포화지방산의 함량이 총 포화지방산보다 매우 높게 나타났고, 분석된 시료들 중에서 sal fat의 경우에서는 sn-2 위치에 97.4%의 총 불포화지방산이 존재함을 알 수 있었다. 특히, sal fat, illipe fat, kokum fat은 sn-2 위치에 oleic acid가 90% 이상 존재하였고, shea butter는 80% 이상, PSL는 70% 이상, 그리고 shea stearin fat은 약 60%의 oleic acid가 존재하였다. 이는 코코아버터의 주요 구성 TAG 분자들이 특이적으로 포화-불포화-포화 지방산으로 이루어진 대칭형 구조이며, 특히 sn-2 위치에 oleic acid

로 구성되어진 POP, POS, 그리고 SOS로 주로 구성되어져 있다고 알려져 있기 때문에 위에서 분석된 시료들 중 특히 sal fat, illipe fat, kokum fat이 PSL과 blending 되었을 때에 보다 더 유사한 코코아버터의 성질을 가지게 될 것으로 예측되었다(1,2).

RP-HPLC에 의한 triacylglycerol(TAG) 분석

코코아 버터의 TAG 분자들은 특이적으로 75% 이상의 포화-불포화-포화 지방산으로 이루어진 대칭형 구조를 가지고 있으므로, 이러한 TAG를 실험에 사용된 시료들과 비교하기 위하여 RP-HPLC를 이용하여 TAG 분석을 하였다. Fig. 1은 실험에 사용된 시료들을 구성하고 있는 TAG 분자들을 RP-HPLC로 분리하여 비교한 chromatogram들이고, Table 2는 RP-HPLC로 분리된 TAG 분자들의 area%값이다. 분석된 시료들을 구성하는 TAG 분자들의 PN값은 46~54 사이에 존재하였다(Table 2). PSL의 경우 TAG 분자들의 PN값은 46~50의 범위를 보이면서 PN 48에서 86.53 area%로 가장 높게 나타났으나, sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin fat 및 shea butter의 경우 PN 50과 52에서 주로 TAG 분자들이 존재하였다. 그 이유 중의 하나는 PSL이 탄소수가 16개로 이루어진 포화지방산인 palmitic acid를 많이 함유하고 있음에 반하여, 그 이외의 다른 시료들은 탄소수가 18개로 이루어진 stearic acid가 많이 함유되어 있기 때문인 것으로 추측할 수 있다. Sal fat과 kokum fat의 경우에는 TAG의 PN값이 50부터 존재하고 있으며, PN 52 범위에서 각각 73.12, 96.30 area%로써 가장 높은 함량을 보이고 있었다. 또한, illipe fat과 shea butter의 경우 PN 48부터 TAG 분자들이 존재하고 있었으며, PN 52 범위에서 각각 56.08,

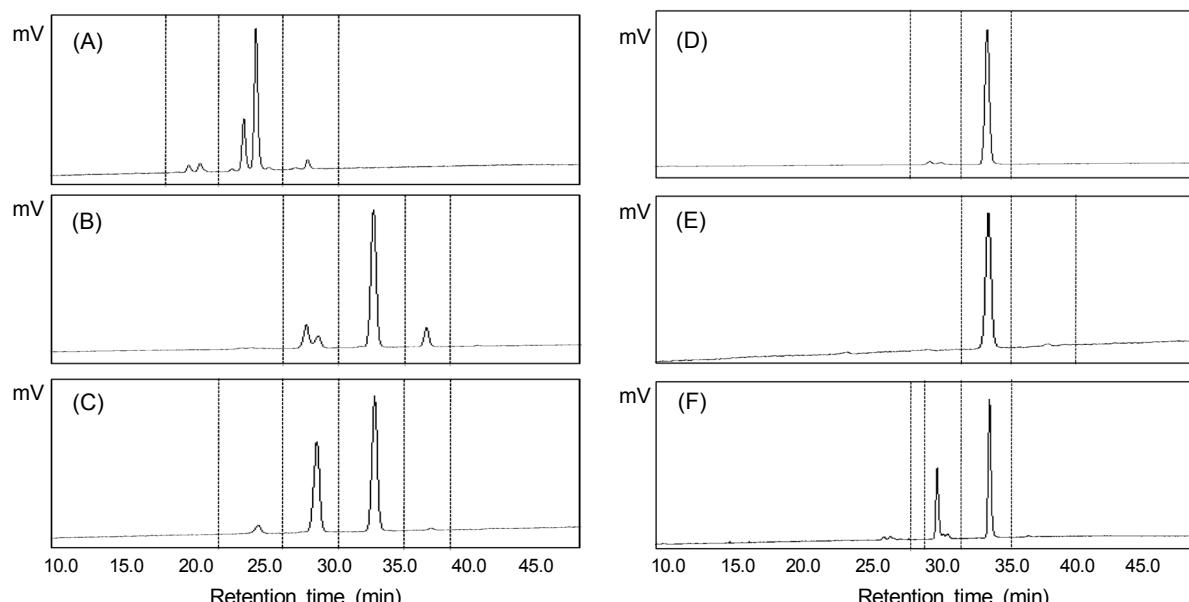


Fig. 1. Chromatograms from the reversed-phase HPLC separation of (A) PSL, (B) sal fat, (C) illipe fat, (D) kokum fat, (E) shea stearin, and (F) shea butter. PSL (palm stearin liquid part) was obtained from the solvent fractionation of palm stearin with acetone. Ratio of palm stearin to acetone was 1:5.7 (w/v). Fractionation was conducted for 24 hr at 29.3°C.

Table 2. Separated triacylglycerol species with each partition number (PN) of PSL¹⁾, sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin fat and shea butter
(unit: area%)

Partition number (PN)	PSL	Sal fat	Illipe fat	Kokum fat	Shea stearin fat	Shea butter
PN=46	9.02±0.83	—	—	—	—	—
PN=48	86.53±0.58	—	3.66±0.13	—	—	3.45±0.04
PN=50	4.45±0.25	18.18±1.85	39.31±0.06	3.70±0.66	—	34.72±0.11
PN=52	—	73.12±2.25	56.08±0.09	96.30±0.66	98.06±0.13	61.84±0.05
PN=54	—	8.70±0.40	0.97±0.10	—	1.95±0.13	—

¹⁾PSL (palm stearin liquid part) was obtained from the solvent fractionation of palm stearin with acetone. Ratio of palm stearin to acetone was 1:5.7 (w/v). Fractionation was conducted for 24 hr at 29.3°C.

61.84 area%로 가장 높은 함량을 나타내고 있었다. Shea stearin fat의 경우 PN 52 범위에서 가장 높은 TAG 분자들의 함량(98.06 area%)을 보였다.

Solid fat index(SFI) 분석 및 녹는점 분석

SFI는 고체지의 중요한 특성 중의 하나로써 spreadability나 물리적인 외관 그리고 특히 33~38°C 사이에서는 mouth feel에 영향을 주어 고체지 관능품질을 평가하는데 사용되고 있다(18). PSL, sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin fat 및 shea butter의 고체지 함량(SFI)을 Table 3에 나타내었다. PSL, sal fat 및 illipe fat의 경우 인체온도인 35°C에서 97% 이상 액체 상태인 것을 확인할 수 있는 것에 반하여 kokum, shea stearin fat 및 shea butter의 경우 45°C 이상은 되어야 대부분이 액체 상태로 변하는 것을 알 수 있었다. 초콜릿 등에 사용되는 고체지의 경우 신체온도와 비슷한 35°C에서 녹는 특성이 매우 중요하기 때문에 35°C에서의 SFI를 서로 비교하여 보았는데 PSL과 sal fat, illipe fat의 경우 SFI는 2.35, 0.06, 그리고 1.31%이었다. 반면, kokum fat, shea stearin fat 및 shea butter의 35°C에서의 SFI는 22.71, 8.0 그리고 8.05%이었기 때문에 인체온도에서 고체함량이 어느 정도 남아 있을 것으로 생각된다. 한편, 천연 식물고체지과 PSL를 서로 다른 비율(50:50, 60:40, 65:35, 70:30, 천연식물

유지 : PSL, v/v)에 따라 혼합한 SFI를 Table 4에 나타내었다. 혼합 비율에 따라 다른 경향의 SFI를 나타내었는데 대부분의 경우에 있어서 PSL의 함량이 감소할수록 SFI는 증가하는 경향을 보였다. 특히, Table 4에서 보인 것과 같이 여러 비율로 혼합되어진 팜 스테아린으로부터 분별하여 얻어진 PSL과 sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin fat, shea butter의 blending 혼합물들과 기존에 널리 초콜릿 가공에 사용되는 대표적 CBE와 SFI를 비교하였다. CBE의 경우 0°C와 5°C에서 각각 98.5와 91.9%이었던 SFI가 10°C와 15°C에서는 81.3과 51% 그리고 이후의 온도에서 급격히 녹아서 20°C와 25°C에서는 18.6과 1.4%를 각각 보였다(Table 3). 따라서 PSL과 sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin fat 및 shea butter와 blending한 혼합물들의 SFI를 기존의 CBE와 비교해 보았을 때, 특히 20~35°C 구간에서 CBE의 SFI와 유사한 경향을 보인 경우가 PSL과 sal fat을 blending 하였을 때이었다(Table 4). Sal fat의 경우 어떠한 비율에서도 30°C에서 고체지 함량이 0.5% 미만으로써 거의 고체지가 존재하지 않는 CBE와 경우와 매우 유사하였다. 이러한 경향은 CBE의 중요한 성질중의 하나인 일정 온도구간에서 급격히 녹는 특성과 유사하다.

한편, PSL 및 다양한 천연 식물고체지들의 녹는점 온도와 결정화 온도를 DSC로부터 구해진 thermogram으로 살펴보

Table 3. Solid fat index of PSL¹⁾, CBE²⁾, sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin fat and shea butter
(unit: %)

Temp. (°C)	PSL	CBE	Sal fat	Illipe fat	Kokum fat	Shea stearin fat	Shea butter
-20	99.34					99.72	99.93
-15	96.86		99.89			98.89	99.42
-10	92.41		99.32			97.15	97.96
-5	86.21		97.39	99.86	99.12	94.97	95.76
0	76.36	98.50	91.87	99.35	97.20	92.91	93.59
5	60.78	91.90	87.29	97.99	95.50	89.86	89.94
10	44.58	81.30	80.38	95.34	91.67	84.99	84.03
15	36.53	51.00	67.71	91.54	85.64	77.16	75.52
20	33.51	18.60	45.82	80.10	74.08	55.81	48.48
25	20.72	1.40	17.64	39.39	59.24	21.18	17.41
30	9.94	0.00	1.39	7.58	43.82	8.00	8.05
35	2.35		0.06	1.31	22.71	3.03	3.11
40	0.25		0.00	0.72	2.27	1.49	1.75
45	0.03			0.00	0.90	0.20	0.24
50	0.00				0.00		
55					0.00		

¹⁾PSL (palm stearin liquid part) was obtained from the solvent fractionation of palm stearin with acetone. Ratio of palm stearin to acetone was 1:5.7 (w/v). Fractionation was conducted for 24 hr at 29.3°C.

²⁾Commercial cocoa butter equivalent (CBE) was obtained from Karlshamm Corp.

Table 4. Solid fat index of the blendings of PSL¹⁾ and sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin and shea butter with different ratios (50:50, 60:40, 65:35, 70:30, each natural vegetable fat : PSL, w:w)

Temp	Sal fat : PSL			Illipe fat : PSL			Kokum fat : PSL			Shea stearin fat : PSL			Shea butter fat : PSL			
	50:50	60:40	65:35	70:30	50:50	60:40	65:35	70:30	50:50	60:40	65:35	70:30	50:50	60:40	65:35	70:30
-40													99.89	99.86		
-35													99.52	98.83	99.98	
-30	99.77	99.90	99.97		99.64	99.65			99.60	99.62			99.36	99.36	99.58	99.66
-25	99.77	99.51	99.64		98.91	99.65			99.08	99.82			98.86	97.96	99.36	99.49
-20	98.95	97.07	97.52		98.81	99.83			98.85	98.25			98.61	99.25	98.00	98.28
-15	97.17	99.34	97.07		96.31	98.70			97.60	97.03			96.97	97.89	96.34	95.47
-10	93.82	96.89	94.31		95.01	97.02			95.26	94.90			94.90	93.54	92.55	95.5
-5	87.78	91.28	88.71		89.96	93.13			97.14	98.04			93.46	96.74	89.56	95.17
0	81.19	85.09	82.02		83.11	89.46			95.34	96.54			90.29	94.83	83.89	85.3
5	72.45	77.09	74.67		75.89	83.01			91.08	91.78			85.34	90.70	75.69	79.41
10	59.48	64.67	63.55		65.15	73.14			84.37	85.94			73.49	77.53	65.33	72.89
15	41.21	46.51	46.31		48.18	53.86			70.03	73.15			60.59	66.03	71.75	50.45
20	18.12	21.81	22.98		23.76	37.19			43.45	48.36			40.20	46.04	31.56	36.92
25	3.27	4.06	3.29		3.04	11.49			10.75	14.98			13.97	18.48	22.64	21.96
30	0.14	0.39	0.13		0.10	4.07			1.52	3.45			1.06	3.57	5.70	8.74
35	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00			0.97	0.00			0.97	1.42	1.60	1.83
40	0.00	0.00	0.00		0.11	0.19			0.19	0.63			0.84	0.98	0.66	0.22
45	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00			0	0			0.00	0.11	0.22	1.43
50									0	0			0.08	0.08	0.09	0.00

¹⁾PSL (palm stearin liquid part) was obtained from the solvent fractionation of palm stearin with acetone. Ratio of palm stearin to acetone was 1:5.7 (w/v). Fractionation was conducted for 24 hr at 29.3°C.

았다(Fig. 2 a와 b). PSL의 용점구간은 -14.7~33.8°C로 7개의 피크를 보였고 결정화점은 -1.5, 11.4°C로 나타났다. Sal fat의 경우는 -1.4, 25.2, 21.1°C에서 용점을 보였으며, -7.7, 11.5°C에서 결정화점을 보였다. 한편, illipe fat의 경우 24.9°C에서 용점을 나타내었으며, -10.5, 10.6, 18°C에서 결정화점을 나타내었고, kokum fat의 용점구간은 -3.7~35.3°C로써 4개 용점을 나타냈으며, -9, 12.6, 19°C에서 결정화점을 보였다. 또한, shea stearin fat은 4개의 용점(-4.2, 26.8, 38.1, 47.1°C)과 2개의 결정화점(15.9, 22.6°C)을 나타내었다. 그리고 shea butter의 용점은 -4.1, 15.1, 25.9, 47.5°C이었으며, 결정화점은 -8.86, 14.1, 22.5°C로 나타났다. 한편, CBE의 경우 22.7, 33.1°C의 용점을 나타냈으며, 8.5°C에서 결정화점을 보였다.

PSL과 sal fat 혼합물의 지방산 및 TAG 조성

20~35°C 구간에서 CBE와 유사한 SFI를 보인 sal fat과 PSL의 비율(50:50, 60:40, 65:35, 70:30)에 따른 blending 혼합물의 지방산 조성을 Table 5에 나타내었다. 지방산 조성의 경우 어떠한 비율에서도 oleic acid가 가장 많은 함량을 보였고, palmitic acid의 경우 PSL의 함량이 낮아질수록 24.58, 20.72, 18.43, 16.69%로 점차 낮아지는 경향을 보였다. 반면, stearic acid의 경우 PSL의 함량이 낮아질수록 25.20, 29.68, 31.19, 33.24%로 점차 높아지는 경향을 보였다. 이는 PSL의 경우 palmitic acid가 44.31%로써 4.96%인 sal fat에 비하여 상당히 많고, 반면에 sal fat의 stearic acid 함량은 45.44%로써 5.05%인 PSL보다 함량이 높기 때문이다. 또한, 총 지방산 조성의 경우 모든 비율에서 포화지방산이 불포화지방산보다 약 10% 정도 더 높게 나타내는 것으로 나타났다. Sn-2 위치의 지방산 조성에는 oleic, palmitic, 그리고 stearic acid의 순으로 많이 함유되어 있었으며, 총 불포화지방산이 약 85.59~91.72%를 차지하고 있었고 구성 불포화지방산의 대부분은 oleic acid로써 78.17~85.32%이었다. Fig. 3과 Table 6은 sal fat과 PSL의 다양한 비율(50:50, 60:40, 65:35, 70:30)에 따른 blending 혼합물의 TAG 분자 조성을 나타낸 것으로 대부분이 SOS의 대칭형 TAG로 생각되어졌다(Fig. 3). POO(피크 1번)와 POP(피크 2번)은 PSL이 갖고 있는 TAG 조성으로 PSL의 비율이 높아질수록 점차 높아지는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 반면에 SOS와 SSS의 경우는 sal fat이 갖고 있는 TAG 조성으로써 sal fat의 비율이 높아질수록 그 피크들의 area가 점차 커지는 경향을 보였다.

요약

팜 스테아린을 아세톤을 이용한 분별을 하여 POO와 POP 가 많이 함유된 분별유지(PSL)를 얻었다. 분별을 위한 조건으로는 분별온도 29.3°C, 아세톤과의 비율 1:5.7(w/v), 분별 시간은 24시간이었다. 이후 천연 식물고체지들(sal fat, illipe fat, kokum fat, shea stearin fat, shea butter)과 PSL을 다양

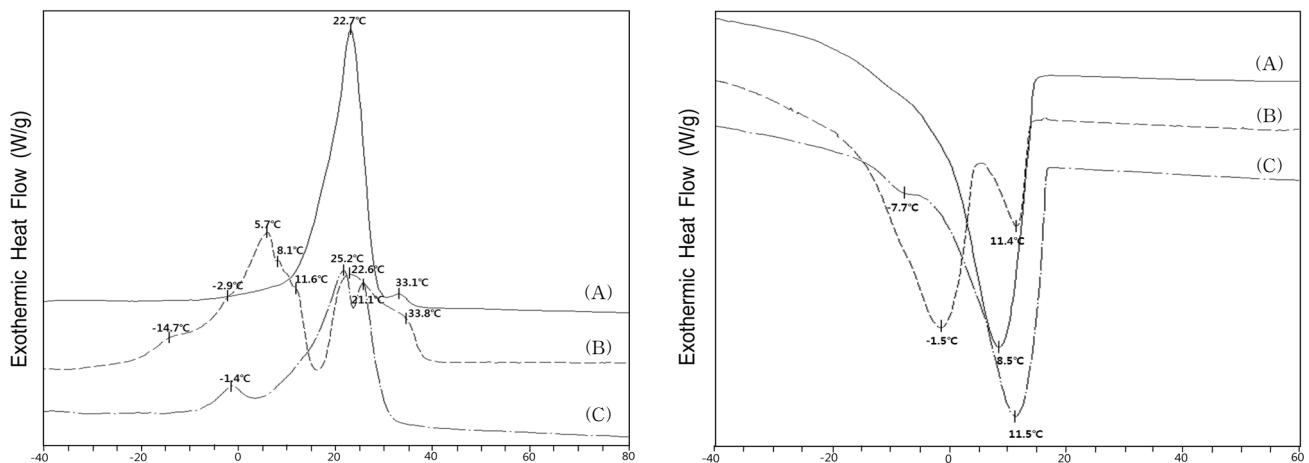


Fig. 2a. Endothermic and exothermic heat flow from differential scanning calorimetry. (A) CBE, (B) PSL, (C) sal fat. PSL (palm stearin liquid part) was obtained from the solvent fractionation of palm stearin with acetone. Ratio of palm stearin to acetone was 1:5.7 (w/v). Fractionation was conducted for 24 hr at 29.3°C. CBE (commercial cocoa butter equivalent) was obtained from Karlshamm Corp.

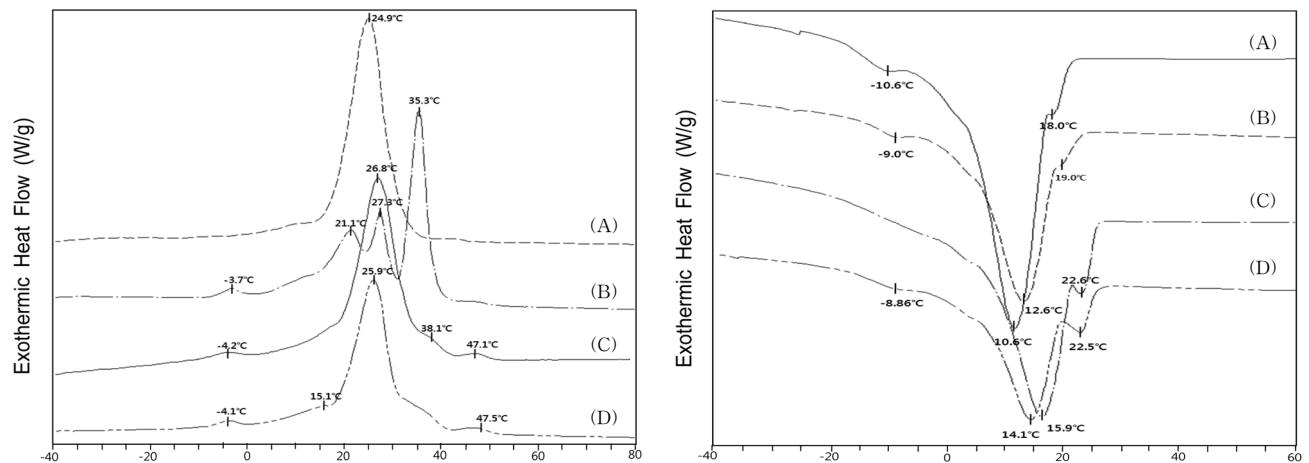


Fig. 2b. Endothermic and exothermic heat flow from differential scanning calorimetry. (A) illipe fat, (B) kokum fat, (C) shea stearin, (D) shea butter.

Table 5. Fatty acid compositions of the blendings of sal fat and PSL¹⁾ with different ratios (50:50, 60:40, 65:35, 70:30, sal fat : PSL, w:w) (Unit: area%)

Fatty acid	Sal fat : PSL 50:50		Sal fat : PSL 60:40		Sal fat : PSL 65:35		Sal fat : PSL 70:30	
	Total	Sn-2	Total	Sn-2	Total	Sn-2	Total	Sn-2
12:0	0.15±0.01		0.11±0.00				0.34±0.01	
14:0	0.55±0.00		0.45±0.02		0.38±0.01		0.34±0.01	
16:0	24.58±0.03	11.22±0.44	20.72±0.07	9.51±0.23	18.43±0.01	7.10±0.07	16.69±0.04	5.56±0.15
16:1	0.13±0.00		0.12±0.02		0.09±0.01		0.08±0.00	
18:0	25.20±0.03	3.19±0.22	29.68±0.07	3.41±0.26	31.19±0.01	3.06±0.12	33.24±0.07	2.71±0.07
18:1t	0.24±0.00		0.20±0.03		0.20±0.03		0.20±0.02	
18:1(n-9)c	40.69±0.06	78.17±0.51	40.21±0.07	80.54±0.35	40.65±0.04	84.07±0.12	40.60±0.01	85.32±0.17
18:2(n-6)c	4.45±0.04	7.42±0.14	3.76±0.01	6.53±0.14	3.90±0.01	5.77±0.31	3.38±0.03	6.40±0.40
20:0	3.69±0.03		4.42±0.05		4.72±0.02		5.05±0.02	
20:1	0.17±0.00		0.18±0.00		0.23±0.03		0.22±0.05	
18:3(n-3)	0.17±0.01		0.16±0.01		0.22±0.01		0.21±0.00	
ΣUSFA ²⁾	45.84±0.03	85.59±0.66	44.62±0.03	87.08±0.49	45.29±0.00	89.84±0.19	44.68±0.06	91.72±0.23
ΣSFA ³⁾	54.16±0.03	14.41±0.66	55.38±0.03	12.92±0.49	54.71±0.00	10.16±0.19	55.32±0.06	8.28±0.23

¹⁾PSL (palm stearin liquid part) was obtained from the solvent fractionation of palm stearin with acetone. Ratio of palm stearin to acetone was 1:5.7 (w/v). Fractionation was conducted for 24 hr at 29.3°C.

²⁾Total unsaturated fatty acids. ³⁾Total saturated fatty acids.

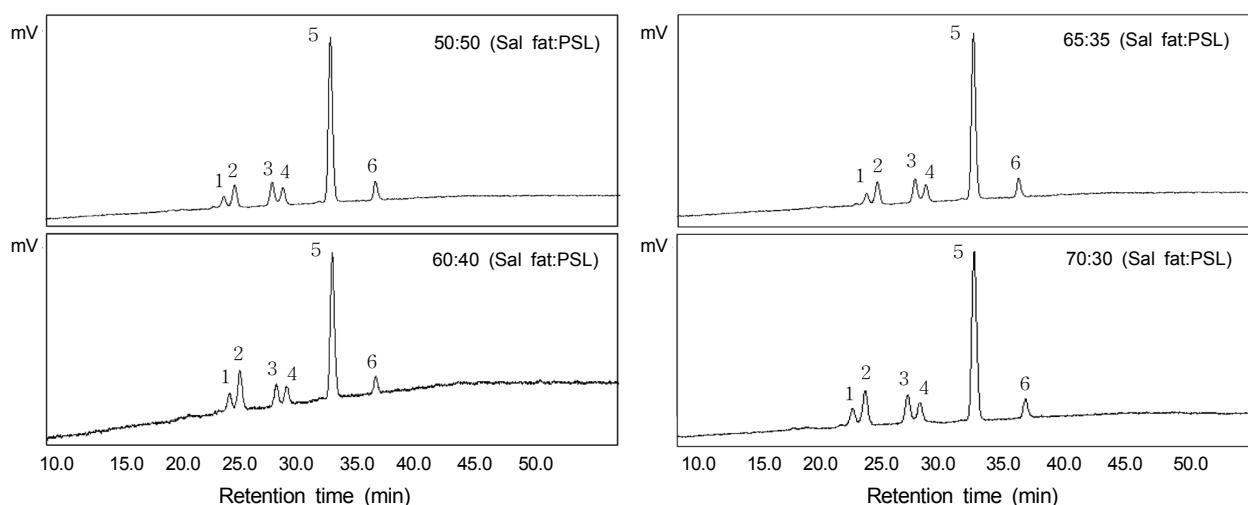


Fig. 3. Chromatograms from RP-HPLC separation of the blendings of PSL and sal fat with different ratios (50:50, 60:40, 65:35, 70:30, PSL : each natural vegetable fat). Peak identification: (1) POO, (2) POP, (3) SOO, (4) POS, (5) SOS, (6) SSS. PSL (palm stearin liquid part) was obtained from the solvent fractionation of palm stearin with acetone. Ratio of palm stearin to acetone was 1:5.7 (w/v). Fractionation was conducted for 24 hr at 29.3°C.

Table 6. Compositions of triacylglycerol (TAG) species (area%) of the blendings of sal fat and PSL¹⁾ with different ratios (50:50, 60:40, 65:35, 70:30, sal fat : PSL, w:w)

TAG (area%)	Sal fat : PSL (w/w)			
	50:50	60:40	65:35	70:30
Peak 1 ²⁾ : POO	10.05	6.66	6.22	4.55
Peak 2: POP	26.24	16.94	12.98	8.64
Peak 3: SOO	7.84	8.24	9.35	9.58
Peak 4: POS	7.36	6.37	6.47	7.22
Peak 5: SOS	43.62	56.64	58.77	63.06
Peak 6: SSS	4.89	5.15	6.21	6.95

¹⁾PSL (palm stearin liquid part) was obtained from the solvent fractionation of palm stearin with acetone. Ratio of palm stearin to acetone was 1:5.7 (w/v). Fractionation was conducted for 24 hr at 29.3°C.

²⁾Designated each peak number corresponds to the number on the peaks in Fig. 3.

한 비율(50:50, 60:40, 65:35, 70:30)로 혼합하여 상용화되고 있는 CBE와 SFI를 비교하였으며, 총 지방산 조성 및 위치별 지방산 조성 분석과 TAG 분자들의 조성과 함량을 알아보았다. GC에 의한 지방산 조성 분석 결과, PSL의 경우 palmitic, oleic 그리고 linoleic acid 순으로 함량이 높았으며, 천연 식물고체지의 경우 대부분 stearic, oleic 그리고 palmitic acid의 순으로 높은 함량을 나타내었다. 또한, sal fat, illipe fat 및 kokum fat의 경우 sn-2 위치에 불포화지방산인 oleic acid가 90% 이상 존재하는 것을 알 수 있었다. TAG 분자들의 PN값은 46~54 사이에 존재하였다. PSL의 경우 PN 48에서 86.53 area%로 가장 높게 나타났으나, 천연 식물고체지의 경우 대부분 PN 50과 52에서 주로 TAG 분자들이 존재하였다. 천연 식물고체지와 PSL을 다양한 비율로 혼합하였을 때, 대부분의 경우 PSL의 함량이 감소할수록 SFI는 증가하는 경향을 보였다. 특히, sal fat과 혼합하였을 때, CBE와 유사한 SFI를 나타내었다. Sal fat과 PSL의 blending 혼합물

의 경우 oleic acid의 함량이 가장 많았고, PSL의 함량이 낮아질수록 palmitic acid의 함량은 감소하였고, stearic acid는 점차 높아지는 경향을 보였다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 농림수산식품부 농림기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

문 현

- Undurraga D, Markovits A, Erazo S. 2001. Cocoa butter equivalent through enzymic interesterification of palm oil midfraction. *Process Biochem* 36: 933-939.
- Saldanaa MDA, Mohamed RS, Mazzafera P. 2002. Extraction of cocoa butter from Brazilian cocoa beans using supercritical CO₂ and ethane. *Fluid Phase Equilibr* 194-197: 885-894.
- Segalla SD, Artzb WE, Raslana DS, Ferraza VP, Takahashia JA. 2005. Analysis of triacylglycerol isomers in malaysian cocoa butter using HPLC-mass spectrometry. *Food Res Int* 38: 167-174.
- Ciftcia ON, Padiloglu S, Gogusa F. 2009. Conversion of olive pomace oil to cocoa butter-like fat in a packed-bed enzyme reactor. *Biores Technol* 100: 324-329.
- Lipp M, Simoneau C, Ulberth F, Anklam E, Crews C, Brereton P, Grejt WD, Schwack W, Wiedmaier C. 2001. Composition of genuine cocoa butter and cocoa butter equivalents. *J Food Compos Anal* 14: 399-408.
- Choi US, Ahn BG, Kwon OK, Chun YJ. 1997. Tribological behavior of some antiwear additives in vegetable oils. *Tribol Int* 30: 677-683.
- Chong CL. 1993. Chemical and physical properties of palm oil and palm kernel oil. In *Selected Readings on Palm Oil and Its Uses for Palm Oil Familiarization Programme (POFP)*. Organizing Committee of POFP, ed. Palm Oil Research Institute of Malaysia, Kuala Lumpur, Malaysia.

- p 12–31.
8. Undurragaa D, Markovits A, Erazo S. 2001. Cocoa butter equivalent through enzymatic interesterification of palm oil midfraction. *Process Biochem* 36: 933–939.
 9. Wang HX, Wu H, Ho CT, Weng XC. 2006. Cocoa butter equivalent from enzymatic interesterification of tea seed oil and fatty acid methyl esters. *Food Chem* 97: 661–665.
 10. Sridhar R, Lakshminarayana G, Kaimal TNB. 1991. Modification of selected Indian vegetable fats into cocoa butter substitutes by lipase-catalyzed ester interchange. *J Am Oil Chem Soc* 68: 726–730.
 11. Lipp M, Anklam E. 1998. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate—part A. Compositional data. *Food Chem* 62: 73–97.
 12. Smith KW. 2001. Cocoa butter and cocoa butter equivalents. In *Structured and Modified Lipids*. Gunstone FD, ed. Marcel Dekker Ink, New York, NY, USA. p 401–422.
 13. Shin JA, Sung MH, Lee SM, Son JM, Lee JH, Hong ST, Lee KT. 2011. Optimization of acetone-fractionation for 1-palmitoyl-2-oleoyl-3-oleoyl glycerol and 1-palmitoyl-2-oleoyl-3-palmitoyl glycerol by response surface methodology. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 40: 975–980.
 14. Lee KT, Foglia TA. 2001. Fractionation of menhaden oil and partially hydrogenated menhaden oil: characterization of triacylglycerol fractions. *J Am Oil Chem Soc* 78: 297–303.
 15. Taguchi H, Watanabe H, Onizawa K, Nagano T, Gotoh N, Yasukawa T, Tsushima R, Shimasaki H, Itakura H. 2000. Double-blind controlled study on the effects of dietary diacylglycerol on postprandial serum and chylomicron triacylglycerol responses in healthy humans. *J Am Coll Nutr* 19: 789–796.
 16. White DA, Benet AJ, Billett MA, Salter AM. 1998. The assembly of triacylglycerol-rich lipoproteins: an essential role for the microsomal triacylglycerol transfer protein. *Br J Nutr* 80: 219–220.
 17. Konda H, Hase T, Tokimitsu I. 2003. Digestion and assimilation features of dietary DAG in the rat small intestine. *Lipid* 38: 25–30.
 18. Criado M, Hernandez-Martin E, Lopez-Hernandez A, Otero C. 2007. Enzymatic interesterification of extra virgin olive oil with a fully hydrogenated fat: characterization of the reaction and its products. *J Am Oil Chem Soc* 84: 717–726.

(2011년 5월 20일 접수; 2011년 9월 23일 채택)