

처리 온도 및 시간이 고형 유지의 상승 용점에 미치는 영향

이영수 · 장영상 · 신재익

농심 기술개발 연구소

Effects of Tempering Temperature and Time on the Slip Melting Point of Fats

Young-Soo Yi, Young-Sang Chang and Zae-Ik Shin

Nong Shim Technology Development Institute

Abstract

Among the conditions changes for the slip melting point of tempering temperature and time were studied. The results were treated below at 4°C, slip M.P. were not effected by tempering time. But slip M.P. of lard and palm oil had fallen treated at 10°C, the reason was that low melting triglycerides did not form the perfect crystals. Therefore, in order to measure the slip M.P. should be decrease the free energy and from stable crystallization of fats. Recommendable tempering temperature was treated at 4°C.

Key words : slip melting point, triglycerides, tempering

서 론

자연계에 존재하는 유지류는 여러 종류의 지방산이 모여서 구성된 다양한 트리글리세리드류로 이루어져 있다. 그러므로 유지류들은 구성 트리글리세리드의 종류에 따라 그의 화학적 특성 및 물리적인 성질이 차이를 나타내게 된다. 또한 트리글리세리드를 구성하는 지방산 종류에 따라 유지에 가해지는 열처리 조건이 같더라도 이 들은 서로 다른 격자 구조를 갖는 열 이력 현상 (thermal history)을 나타내는 특징을 갖게 된다⁽¹⁻³⁾. 예로서 입체 이성체인 1-oleatedipalmitin과 2-oleatedipalmitin은 분자의 packing 형태가 다르기 때문에 잠열 (latent heat)의 차이가 있으므로 녹는 온도, 즉 용점이 달라진다⁽⁴⁾.

보통 용점의 정의는 어떤 물체가 고상에서 액상으로 변하는 특성의 온도를 이르나, 유지는 구성 트리글리세리드의 조성이 복잡한 혼합물질이므로 용점이 일정치 않으므로 여러 가지 방법으로 측정되고 있으나 측정 방법들은 크게 상승용점과 투명 용점 두 가지 방법으로 구분된다. 투명 용점은 시료 유지를 가열하여 완전히 녹아 투명해지는 온도이며, 상승 용점은 모세관 내에서 유지가 연화되어 상승할 때의 온도로 투명 용점이 보다 높게 측정된다⁽⁵⁾. 국내의 공정법으로는 상승 용점 측정법을 채택하고 있다⁽⁶⁾. 그러나 이 실험법은 개인의 오차 및 처리 조건에 따라 차이가 있으므로 본 보고에서는 시차 주사 열량계 (Differential Scanning Calorimeter,

DSC)에 의한 열동력학적인 상태의 측정과 모세관을 이용한 상승 용점 측정을 동시에 실시하여 좀 더 정확한 상승 용점 측정 조건을 찾아내고자 하였다.

재료 및 방법

재 료

본 실험에 사용한 시료 유지는 시판되고 있는 팜유, 돈지 및 우지를 시중에서 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 유지들의 이화학적 성질 및 지방산 조성은 Table 1과 같다.

시료의 전처리

시료 유지들을 70°C에서 용해 시켜 결정을 완전히 없앤 후, 모세관 (I.D. 1.1 mm × L. 75 mm)에 정확히 1 cm의 높이로 유지를 채웠다. 이 모세관을 4°C로 유지된 항온기 (Sanyo incubator, Japan)에서 정확히 5분간 방치하여 유지를 굳힌 후 처리 온도가 $-10 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 인 경우는 시료를 5, 20, 40, 60 및 80분간 방치하였으며, 처리온도가 $4 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 와 $10 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 인 처리구에서는 12, 16, 20 및 24 시간 동안 방치한 후 분석 시료로 사용하였다. 열분석을 위한 시료의 제조는 휘발성 시료용 용기에 용해된 시료 유지를 7~11 mg을 담은 후 모세관과 동일한 조건으로 처리하였다.

상승 용점의 측정

전처리가 끝난 시료 유지들의 상승 용점 측정은 600 ml tall beaker를 사용하여 4°C로 냉각된 증류수를 400 ml 채운 후 일본 기준 유지 분석 실험법⁽⁷⁾에 따라 실시

Corresponding author : Young-Sang Chang, Nong Shim Technology Development Institute, 203-1, Dangjeong Dong, Kunpo-Si, Kyunggi-Do 433-810, Korea

Table 1. Physico-chemical characteristics and fatty acid compositions of fats used in this experiment

	Palm oil	Lard	Tallow
Peroxide value(meq/Kg)	0.8	1.8	1.6
Acid value	0.03	0.06	0.05
Iodine value (Wijs')	52.6	58.2	46.3
Fatty acid(%)			
C14 : 0	0.8	1.6	3.3
C16 : 0	44.0	25.3	25.7
C18 : 0	4.5	13.8	21.0
C18 : 1	38.4	45.0	38.4
C18 : 2	9.8	9.7	2.3

하였다.

열 분석

열 분석은 시차주사열량계(D.S.C. Perkin Elmer DSC-7, U.S.A.)를 사용하였으며, thermogram의 분석은 개인용 컴퓨터(Perkin Elmer 3700 data station)을 사용하였으며 사용한 프로그램은 Multi task program이었다. 기기는 Indium과 Gallium을 이용하여 보정하였으며, 시료 분석 감지기는 수분 및 이물질에 의한 오차를 최소화하기 위해 질소 가스를 60 psi의 속도로 흘려보냈다. 시료의 분석은 시료 유지의 처리 온도와 동일한 조건으로 분석 holder를 유지한 후 시료 유지를 넣고 scanning rate를 매분당 10°C의 속도로 가열을 하여 용융 thermogram을 작성하였다.

결과 및 고찰

시료 유지들은 -10°C에 저장 하면서 저장 시간의 변화에 따라 측정된 융점의 변화 및 thermogram을 Fig. 1, 2, 3 및 4에 나타내었다.

팜유의 경우 방치 시간이 5분인 0°C 부근에서 일차 용융 peak가 측정되었으며, 32°C에서 흡열 정점 온도(endothermic height temperature)가 나타나는 2차 용융 peak가 측정되었다. 방치 시간이 경과 됨에 따라 1차 용융 peak는 20°C 부근의 높은 온도를 갖는 결정으로 이동되는 현상이 나타났다. 2차 용융 peak도 45°C 부근으로 옮겨 갔다. 돈지의 경우 40분까지 큰 차이는 나타나지 않았으나 60분 저장 시 중간정도의 융점을 나타내는 peak가 나타났으나 80분 처리한 시료에서는 이 peak가 사라진 대신에 고융점부분이 좀더 선명해 졌다. 우지에 있어서는 5 및 20분에서는 저융점 부분의 흡열 peak가 거의 측정되지 않았으나 40분 이상 경과 하였을 경우에는 저융점 부분의 흡열 peak도 선명하게 나타났다. 모세관을 이용한 융점의 측정 결과는 우지와 돈지는 처리 시간이 길어지더라도 변화가 나타나지 않았는데 비하여 팜유는 5분간 처리한 시료의 경우 그보다 긴 처리 시간의 시

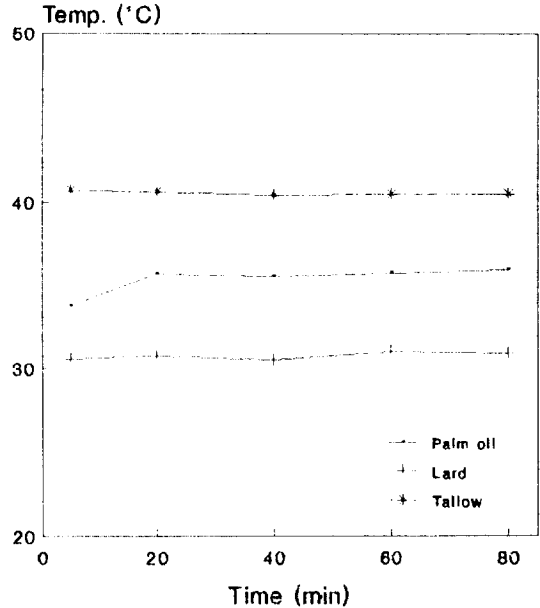


Fig. 1. Effects of tempering at -10°C and for various time on slip M.P.

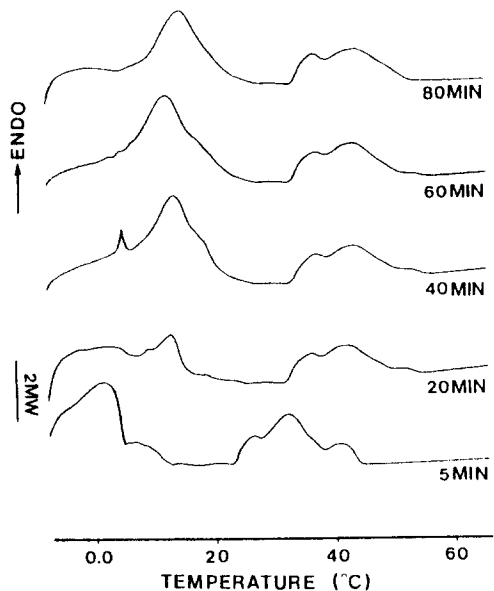


Fig. 2. DSC melting thermograms of palm oil

The palm oil was tempering -10°C and for various time

료보다 융점이 2~3°C 낮았다. 이것은 팜유의 결정 형성에 필요한 에너지가 충분히 공급되지 못했기 때문이다. 즉 팜유는 결정 입자가 다른 유지에 비하여 크므로 좀 더 많은 결정화 에너지를 필요로 한다^(*).

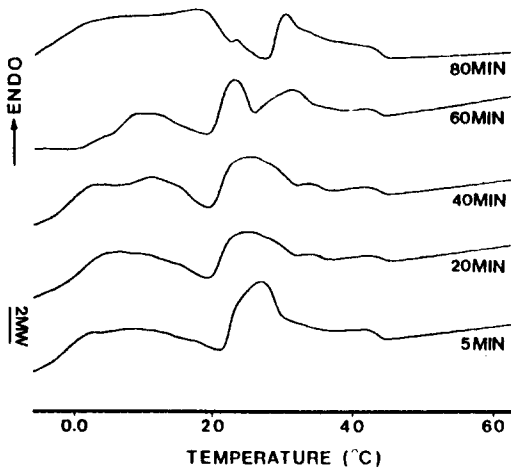


Fig. 3. DSC melting thermograms of lard
The lard was tempering at -10°C and for various time

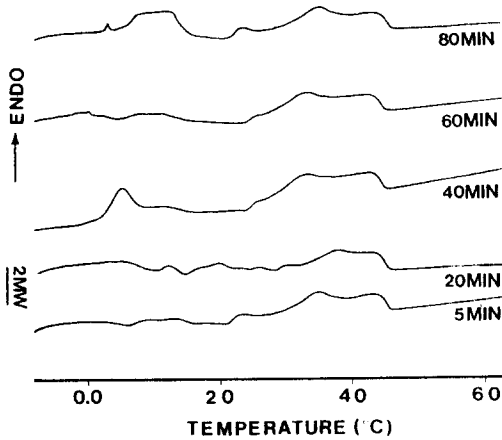


Fig. 4. DSC melting thermograms of tallow
The tallow was tempering at -10°C and for various time

시료 유지들은 4°C 에서 처리했을 경우의 결과를 Fig. 5, 6, 7 및 8에 나타내었다.

팜유의 경우 -10°C 의 경우와는 달리 17°C 부근에서 매우 큰 흡열 현상이 측정되었으며, 2차 흡열 peak는 현저하게 감소된 형태로 측정 되었다. 그러나 돈지와 우지의 경우에 있어서는 큰 변화는 나타나지 않았다. 그러나 팜유, 돈지 및 우지 모두 용점은 시간에 따라 변화가 없었다.

시료 유지들을 10°C 에서 방치하며 얻은 분석 결과는 Fig. 9, 10, 11 및 12에 나타내었다.

팜유의 경우 20°C 부근에서 저용점의 흡열 peak가 측정되었으며, 돈지는 저용점, 중간용점, 고용점의 흡열 peak가 비교적 균일하게 측정되었다. 우지는 처리 시

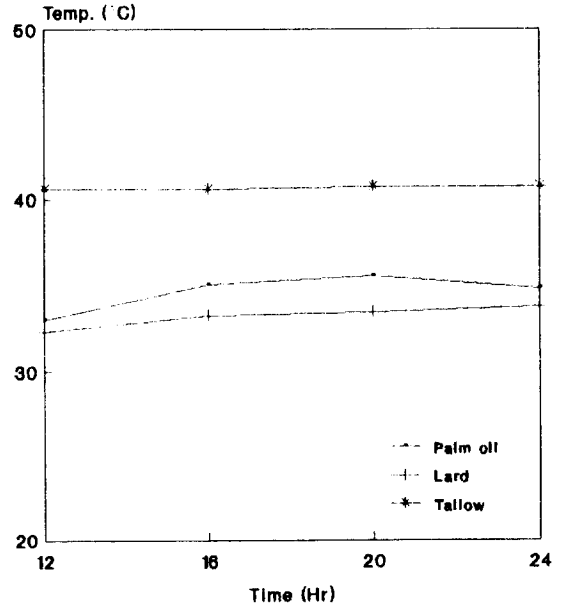


Fig. 5. Effects of tempering at 4°C and for various time on slip M.P.

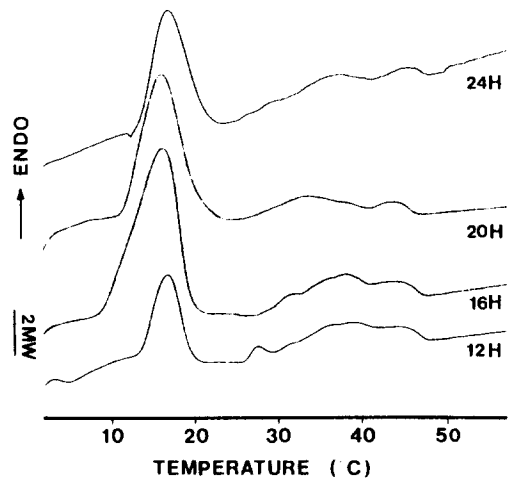


Fig. 6. DSC melting thermograms of palm oil
The palm oil was tempering at 4°C and for various time

간이 경과 됨에 따라 저용점 부분의 흡열 peak가 감소 되는 현상이 관찰되었다. 용점의 변화는 시료 유지 모두 큰 차이를 나타내지는 않았으나 돈지가 -10°C 와 4°C 처리군에 비하여 $5\sim 6^{\circ}\text{C}$ 낮은 것을 알 수 있었다.

처리 온도가 -10°C 인 경우 방치 시간이 짧으면 시료 유지들의 종류에 관계없이 2-palmitodioleate, 1-palmitodioleate 및 trioleate와 같은 저용점의 트리글리세리드들이 sub- α 형으로 존재하게 되며, trisaturated disatura-

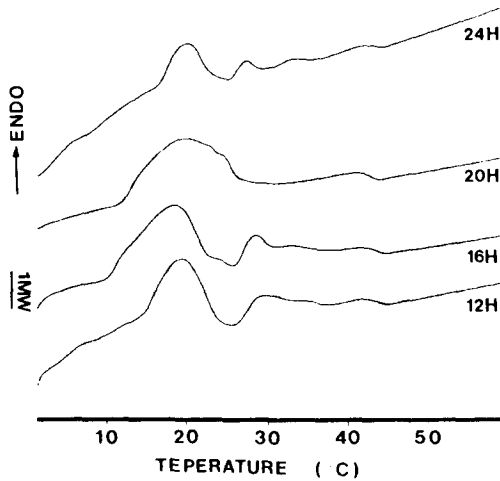


Fig. 7. DSC melting thermograms of lard
The lard was tempering at 4°C and for various time

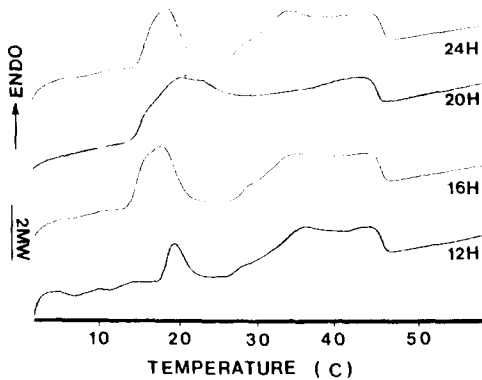


Fig. 8. DSC melting thermograms of tallow
The tallow was tempering at 4°C and for various time

ted 트리글리세리드들은 급격한 에너지 손실로 인하여 결정형태가 거칠고 큰 α 형으로 존재한다. 이것은 Jacobsberg 등⁽⁹⁾의 결과와도 잘 일치되었다. 이러한 현상은 초기 결정 형성 유도 트리글리세리드(initial crystallization induced triglyceride)가 형성되지 못하였거나, 이것이 형성되었다 하여도 영향을 미치지 못하였으므로 돈지와 같이 trioleate 함량이 10% 이상이 되는 경우는 이것의 영향으로 융점이 낮게 측정되었다. 그러나 방치 시간이 길어짐에 따라 각 유지를 구성하고 있는 트리글리세리드 분자들은 다시 분자 배열이 일어나므로 thermogram의 일차 및 이차 흡열 peak가 좀더 높은 온도로 이동되었으며, 융점도 따라서 높게 측정되었다. 즉 과냉각에 의해 초기에는 불안정한 결정이 형성되었으나 시간이 경과됨에 따라 분자의 재배열이 진행되어 안정한

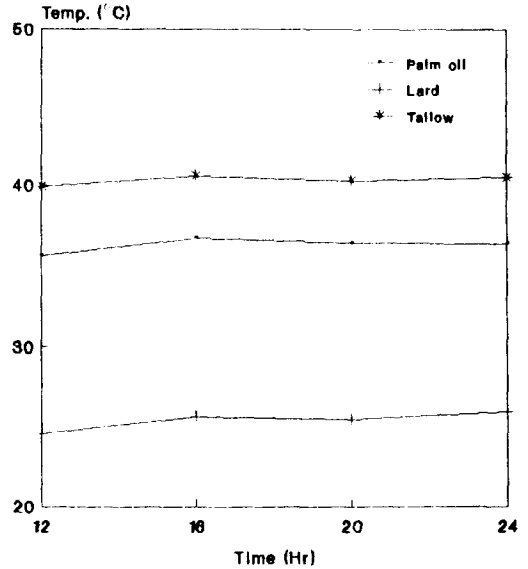


Fig. 9. Effects of tempering at 10°C and for various time on slip M.P.

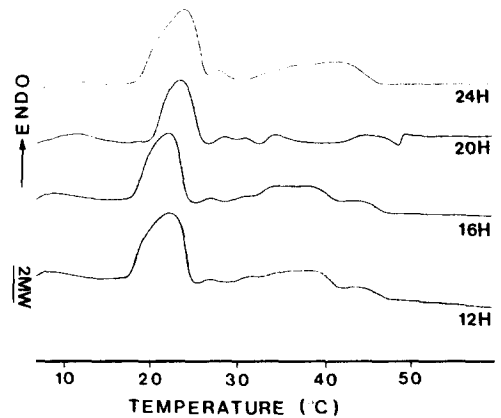


Fig. 10. DSC melting thermograms of palm oil
The palm oil was tempering at 10°C and for various time

형태를 취하게되므로 시간의 변화에따라 융점의 변화가 나타난 것이다.

4°C에서 저장된 시료 유지들은 비교적 낮은 온도에서 장기간 방치되었으므로 대부분의 트리글리세리드류가 β 형 및 β' 형을 이루고 있다. 즉 Persmark 등⁽¹⁰⁾과 Kodali⁽¹¹⁾는 탄소수 52~54개인 유지들은 -2°C 이하에서는 sub- α 및 α 형으로 존재하며, 이것들이 0°C에서 20°C 사이에서는 β 및 β' 형으로 존재한다고 한 결과와 각 유지들의 thermogram과 잘 일치되었다. 즉, Rossel⁽¹²⁾의 보고와 같이 낮은 온도에서 장기간 처리되었으므로 triolein, palmitodiolein과 같은 저융점의 트리글리세리드

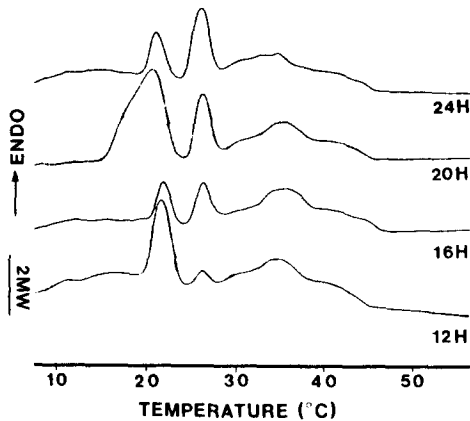


Fig. 11. DSC melting thermograms of lard
The lard was tempering at 10°C and for various time

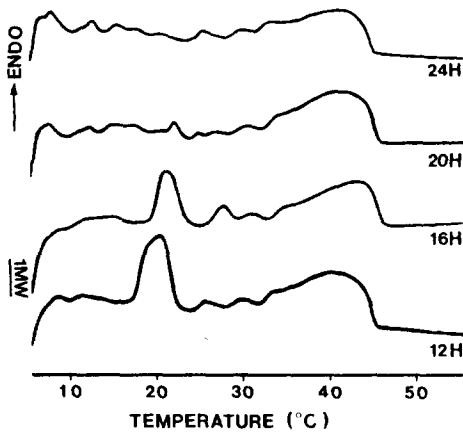


Fig. 12. DSC melting thermograms of tallow
The tallow was tempering at 10°C and for various time

류와 tripalmitin, tristearin, 2-oleatepalmitostearin과 2-oleatedipalmitin과 같은 고흡점 트리글리세리드들이 혼합되어 공융 혼합물(eutectic compound)을 형성하였으므로 용점이 비교적 일정하게 측정되었다.

10°C에서 처리한 시료 유지들은 2-linoleatedipalmitin, 1-palmitodiolein, 1-stearatediolein 및 2-palmitodiolein과 같은 저용점 트리글리세리드들은 액상으로 존재하며, trisaturated 및 disaturated 트리글리세리드들은 연속적인 고체 상으로 존재하지만 액상으로 존재하는 저용점 트리글리세리드류와 혼합된 형태로 존재하므로 저용점 유지들이 비율이 비교적 높았던 돈지에서는 자기 분별(self-fractionation)현상에 의하여 용점이 낮게 측정되었으나, 팜유에는 2-palmitodiolein과 2-oleatedipalmitin이, 우지에는 stearatepalmitoolein과 2-palmitodiolein이

pseudo 화합물을 형성⁽¹³⁾하므로 고형유지와 같이 작용하므로 용점의 변화가 없었다.

이상의 결과를 보아 유지의 용융은 저용점 분획의 sub- α 형 및 α 형이 용융되면서 고흡점 분획인 β 및 β' 형으로 분자의 재배치가 진행되어 어떤 온도 범위에서는 고상과 액상이 혼합된 형태로 존재하게된다. 유지는 이러한 상태가 되어도 상평형을 이루지 않으며 이 상태에도 트리글리세리드들은 분자 재배열을 일으킨다⁽¹⁴⁾. 즉 고형 유지들이 용융하면서 외부에서 주어지는 에너지에 의해 전체적인 entropy는 증가하지만 유지 분자내의 자유 에너지는 감소하므로 초기에 충분한 결정을 형성시켜야하며, 용융 시에는 최소한의 에너지만을 공급해야한다.

요 약

고형 유지의 상승 용점 변화에 영향을 주는 여러 가지 조건들 중 처리 온도와 시간이 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 실험결과 처리 온도가 4C 이하인 경우는 시간에 의한 영향을 크게 받지않았다. 그러나 10°C에서 처리한 경우는 저용점 트리글리세리드들이 미처 결정을 형성하지 못하였으므로 돈지 및 팜유에서는 비교적 낮은 온도에서 용점이 측정되었다. 그러므로 고형 유지의 용점을 측정하기 위해서는 유지 내의 자유 에너지를 낮춘 상태에서 충분한 결정을 형성시킨 후 측정해야하므로 바람직한 전처리 조건은 4C에서 방치하여 고형화한 후 용점을 측정하는 것이다.

문 헌

1. Ladbroke, B. D. and Chapmann, D. : Thermal analysis of lipids, proteins and biological membranes. *Chem. Phys. Lipids*, 3, 304(1969)
2. Rossel, J. B. : Phase diagrams of triglyceride systems. *Adv. Lipid Res.*, 5, 357(1967)
3. Williams, M. L., Landel, R. F. and Ferry, J. D. : The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.*, 20, 3701(1955)
4. Fox, T. G. and Loshaek, S. : Influence of molecular weight and degree of cross linking on the specific volume and glass temperature of polymers. *J. Polymer Sci.*, 15, 371(1955)
5. 日本油化學協會(編) : 油脂用語辭典. 幸書房, 東京 p.67 (1987)
6. 한국식품공업협회 : 식품공전. 이문인쇄사, 서울 p.192 (1988)
7. 日本油化學協會(編) : 基準油脂分析試驗法 2,3,4,2-71. 幸書房, 東京(1984)
8. Berger, K. G. : Some theoretical and practical aspects of fractionation of palm oil. *Oil Palm News*, 22, 10 (1977)
9. Jacobsberg, B. and Jacqumain, D. : Palm oil fractionation as related to the crystallization properties of triglycerides. In *International development in palm oil, PO-*

- RIM*, p.257(1976)
10. Persmark, U., Melin, K. A. and Stahl, P. O. : Palm oil, its polymorphism and solidification properties. Paper presented at ISF Congress, Milano(1974)
 11. Kodali, D. R. : Influence of acyl chain length and unsaturation of the molecular packing of fats. Paper presented at ISF-JOCS world Congress, Nara(1988)
 12. Rossel, J. B. : Interaction of triglycerides and fats containing them. *Chem Ind.*, 1 st September, 822(1973)
 13. Knoester, M., de Bruyne, P. and van den Tempel, M. : The solid liquid equilibrium of binary mixtures of triglycerides with palmitic and stearic chains. *Chem Phys Lipids*, **9**, 303(1972).
 14. Busfield, W. K. and Proschogo, P. N. : Thermal analysis of palm stearin by DSC. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **67**, 17(1990)
-
- (1990년 8월 20일 접수)