



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

말지방(Horse Fat)의 온도에 따른
저장 안정성 향상에 대한 연구

濟州大學校 大學院

化 學 科

김 미 선

2020年 2月

말지방(Horse Fat)의 온도에 따른 저장 안정성 향상에 대한 연구

指導教授 尹 景 燮

金 美 善

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2019年 12月

金美善의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長

委 員

委 員

金 原 亨
金 德 珠
尹 景 燮



濟州大學校 大學院

2019年 12月

Study on Improvement of Storage Stability of Horse Fat by Temperature

Kim Mi Seon

(Supervised by Professor Kyung-Sup Yoon)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science

2019. 12.

This thesis has been examined and approved.

Won Hyung Kim
Dak Soo Kim
Kyung-Sup Yoon

.....
Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iii
Abstract	vii
I. 서론	1
II. 재료 및 방법	7
1. 원료 및 기기	7
2. 제조방법	9
3. 말지방 기본적인 물성에 대한 관능 평가	9
4. 말지방의 지방산 조성 분석	9
5. 말지방 물성의 안정성 확인 및 평가	10
6. 점도 변화 측정	11
7. 시차주사열량분석법(DSC) 분석	11
8. 현미경 관찰	11
III. 결과 및 고찰	12
1. 말지방의 성상 및 물성	12
2. 말지방 지방산 조성 분석 결과	15
3. 말지방의 oil gelling agent 실험 결과	17
4. 말지방의 점도 변화 측정 결과	26
5. 개선된 제주산 말지방 DSC 분석 결과	32
6. 말지방의 현미경 입자 관찰	36
IV. 요약 및 결론	38
V. 참고문헌	40

List of Tables

Table 1. Information About the Raw Materials Used in the Experiment	8
Table 2. Analytical Conditions of Gas Chromatography	10
Table 3. Comparison of the Characteristics of Horse Fat in Japan / Jeju ...	13
Table 4. The Viscosity of Horse Fat with Temperature	13
Table 5. The Composition Ratio of Fatty Acid in the Horse Fat of Japan and the Horse Fat of Jeju	16
Table 6. Various Oil Gelling Agent Experiment	18
Table 7. Results for Experiment #1	19
Table 8. Oil Gelling Agent Experiment by Concentration	21
Table 9. Oil Gelling agent Experiment by Concentration of Experiment #3 ...	24
Table 10. DSC Results of Horse Fat of Improved Jeju and Horse Fat of Japan	36

List of Figures

Figure 1. Different flow types depending on shear rate.	4
Figure 2. Instrumental principles of general thermal analysis.	5
Figure 3. DSC curve of basic.	6
Figure 4. Appearance of horse fats.	14
Figure 5. The characteristics of the experimental product which showed stability during storage for 5 months in experiment #1.	20
Figure 6. State for each temperature for experiment #2.	23
Figure 7. State for each temperature for experiment #3.	25
Figure 8. Low pattern of rigid material according to shear rate.	26
Figure 9. Viscoelasticity of each horse fat at 25 °C.	27
Figure 10. Viscoelasticity of each horse fat at 30 °C.	27

Figure 11. Viscoelasticity of each horse fat at 40 °C.	28
Figure 12. Viscoelastic result at different temperatures in horse fat of japan and horse fat of improved jeju.	30
Figure 13. Crystallization temperature and melting point in horse fat of japan by differential scanning calorimetry.	33
Figure 14. Crystallization temperature and melting point in horse fat of improved jeju by differential scanning calorimetry	34
Figure 15. Microscopic particle photographs of horse fats.	37

Abstract

Study on Improvement of Storage Stability of Horse Fat by Temperature

Mi-Seon Kim

Department of Chemistry, Graduate School
Jeju National University, Korea

Supervised by Professor Kyung-Sup Yoon

Horse fat is known to be a very effective ingredient in Asia, and there are a number of companies that sell horse fat itself as a finished product, which is a mixture of horse fat and other ingredients at the additive level. In this case, the physical properties of the horse fat raw material is important, in the case of domestically refined horse fat has a low temperature stability, if not stored at low temperatures may cause an inconvenience that separation occurs. In the case of japan horse fat, it is partially hydrogenated or separates oil and fatty acids to use horse fat composed of fatty acids, and shows harder and more stable properties than horse oil from jeju composed of oil and fatty acids.

In this study, physical properties improvement experiments were carried out with horse fat from jeju to improve the stable properties even if oil and fatty acid were composed together without partially hydrogenating the horse fat from jeju. In the experiment, various oil gelling agents were used, and as a result of several experiments, it was confirmed that horse fat added with

12-hydroxystearic acid improved the physical properties. In addition, stability evaluations were made at room temperature (25 °C) and constant temperature (40 °C, 45 °C) of ethanol, 100% jeju, and 100% japan horse fat by adding 12-hydroxystearic acid. As a result of measuring the viscosity of the horse fat for the shear rate according to temperature, the horse fat of improved jeju by the addition of 12-hydroxystearic acid showed similar viscosity function to that of the horse fat of japan. In addition, the observation of the particles under a microscope showed particles similar to horse fat of japan. horse fat of improved jeju by adding 12-hydroxystearic acid was found to have no physical properties even after long-term storage at room temperature.

I. 서론

말지방(Horse fat)은 동물성 지방으로 말지방육에서 추출한 지방질이다. 이 말지방은 한국, 몽골, 일본 및 중국 등 아시아권에서 민간요법으로 오랫동안 이용되어 오고 있다.¹⁾ 제주도는 말 산업에 유리한 좋은 환경을 지니고 있어 말 보유수가 증가하고 있으며, 말기름이나 말뼈 등 공급이 증가하고 있다.^{2,3)} 제주도에서는 말지방은 상비약으로 사용할 정도로 흔한 원료이나, 말지방의 특유의 향과 불순물 때문에 산업적으로 이용하는데 제한이 있었다. 이러한 점을 보완하려는 많은 시도가 있었으나 제주산 말지방에 대한 전문적 지식 및 시장성 부족으로 연구가 활발하게 진행되지 않았다.⁴⁾

일반적으로 말지방은 불포화지방산과 포화지방산으로 구성되어 있다. 제주산 말지방은 불포화지방산이 56~65%를 함유하는 것을 특징으로 한다.⁵⁾ 그러므로 인간의 피부에 가장 친화력이 높고 인간의 피부 진피층까지 흡수될 수 있는 귀한 물질로 알려져 오고 있다.⁶⁾ 일반적인 동물성 지방은 불포화지방산보다 포화지방산이 많이 함유되어 있다. 하지만 말지방은 동물성 지방이지만 식물성 지방에 많은 불포화지방산이 포화지방산에 비해 훨씬 많으며 특히 불포화지방산을 구성하는 물질 중 동물성 유지에서는 보기 어려운 palmitoleic acid이 다량 함유되어 있다. 일반적으로 palmitoleic acid는 사람 피부를 보호하는 피지의 주요 성분이며 화상 및 상처치유, 항균효과, 아토피 등의 효과로 널리 알려져 있는 성분이다.⁷⁾ 그렇기 때문에 말지방의 지방산 조성에서는 palmitoleic acid의 함량을 유의있게 봐야 한다. 이러한 장점이 있는 말지방은 tocopherol과 같은 항산화 성분을 함유하고 있지만, 불포화지방산 함량이 포화지방산에 비해 높아 시간 경과 시 안정성이 저하되는 문제점을 가지고 있다.⁸⁾

그렇기 때문에 산패를 방지하기 위해 항산화제를 사용하는데 일반적으로 합성항산화제와 천연항산화제를 사용하고 있다. 합성항산화제는 경제성면에서 우수하여 많이 사용되어 왔지만 과량 및 장시간으로 사용되면 유해성하기 때문에 한국, 미국 등에서 법적으로 사용량이 제한되고 있다. 이 때문에 현재 다양한 천연항산화제가 연구 개발되고 있고, 이러한 항산화제들을 사용하여 말지방의 산화안정성을

높이려는 많은 연구가 진행되고 있다.⁹⁾

말지방은 산패로 인한 물성 저하 외에도 온도에 따라 성상이 다양하게 나타나는 특징을 가지고 있다. 특히 제주도에서 생산되는 말지방을 높은 함량으로 또는 자체를 상품으로 활용하는 경우에는, 저온에 보관하지 않으면 안 되는 불편함이 발생한다. 이는 지방산 함량이 높은 제품의 경우에 나타나는 특징으로 볼 수 있다.

이와 같은 온도에 따른 저장 안정성을 개선하는 방법은

- ① 말지방을 오랜시간 동안 방치 시 상층의 액상과 하층의 고체상으로 분리될 경우, 하층의 말지방을 사용한다.
- ② 말지방의 불포화지방산을 부분적으로 수소첨가시켜 포화지방산을 증가시킨다.(일반적으로 수소첨가시켜 포화도가 증가하면 녹는 온도가 증가한다.).
- ③ 말지방에 특정 성분을 첨가하여 온도에 따른 저장 안정을 높인다.

본 연구에서는 제주산 말지방의 온도에 따른 저장 안정성 물성을 향상시키기 위해 다양한 oil gelling agent를 혼합하는 방법을 선택하였으며, oil gelling agent를 첨가하여 말지방을 겔의 형태로 나타나게 하였다. 겔을 형성하게 함으로써 실온(25 ℃)과 고온(40 ℃)에 보관하여도 단단함과 점도 안정성을 유지하게 하여 온도에 따른 저장 안정성을 향상시킨다면, 제주도에서 생산되는 말지방을 높은 함량으로 또는 자체를 상품으로 활용하는 경우에도 저온에 보관하지 않아도 되기 때문에 경제성 측면에서도 큰 장점이 될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 겔의 형성 및 온도에 따른 레올로지 측정, 열분석 및 현미경을 통한 입자 관찰을 통해 말지방의 온도에 따른 저장 안정성을 확인하고자 하였다.

겔을 형성하기 위해 사용되는 겔화제는 화장품원료나 의약품 등에 사용되는 원료면 특별히 한정되어 있지 않다. 일반적으로는 12-hydroxystearic acid, 팔미트산텍스트린, 디벤질리덴-D-소르비톨로 대표되는 방향족 알데히드와 다가 알코올의 축합물 등이 알려져 있다. 화장품 및 의약품에서 위의 겔화제를 소량만 사용하여도 겔의 형태로 형성된다.¹⁰⁻¹²⁾ Oil gelling agent를 이용하여 oil을 구조화 시키는 대안의 하나로 올레오겔의 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 이 올레오겔을 형성하는 형성제로는 크게 자기 회합계와 결정화 입자계로 나눌 수 있다. 그 중 결정화 입자계로 사용되는 형성제로는 fatty acids, derivated fatty acid 등이 있다. 현재 많은 지방산들이 화장품, 식품 등의 원료로 많이 쓰이고 있다. 그 중 12-hydroxystearic acid는 매우 효과적인 oil gelling agent로 알려졌다. 이를 사용하여 오일을 겔화시켰을 때 결정이 형성되는 것이 현미경을 통해 관찰되었다.¹³⁾ 12-hydroxystearic acid와 오일을 혼합하였을 때 구형 결정의 형태를 보이며, 겔의 냉각 속도에 따라 결정 크기가 달라진다.^{14,15)} 이에 본 연구에서는 12-hydroxystearic acid를 주요 oil gelling agent로 하여 실험을 진행하였다. 기존의 연구들에서 1 wt% 이상의 12-hydroxystearic acid를 첨가하였을 때 gel의 형태를 형성하는 것을 확인하였다.¹⁶⁻²⁰⁾

Gel의 형태를 나타내는 물질들은 크게 보았을 때 고체적 성질과 액체적 성질을 공유하고 있는 반고체형 물질(semi-solid materials)로 볼 수 있다. 이러한 반고체형 물질은 낮은 온도와 작은 크기의 외력하에서는 탄성적 특성이 강한 고체적 성질을 나타내고 높은 온도와 큰 크기의 외력하에서는 점성적 특성이 강한 액체적 성질을 나타내는 복잡한 레올로지 거동(rheological behavior)을 보이고 있다.²¹⁾ 이러한 레올로지 거동(rheological behavior)의 가장 대표적인 예로 뉴턴 유체, 후크 탄성체가 있다. 뉴턴 유체는 점성은 있으나 탄성은 없고, 후크 탄성체는 점성은 없는데 탄성만 있다. 전단속도에 따른 여러 가지의 유동 형태를 나타낼 수 있는데, 뉴턴 유체의 경우 전단응력이 가해질 때 시간에 따른 변형률로서 일정한 온도와 일정한 압력에서 일정한 전단응력을 주었을 때 점도는 전단속도에 따라 변하지 않고 일정하게 나타난다. 그리고 응력이 일정하게 가해질 때 시간에 따라 초기에는 점도 변화가 적지만 더 큰 응력에서 점도 변화가 크게 생기는 유체를 의소성 유체라고 한다. 그 반대로 응력이 가해지면 시간에 따라

shear-thickening 현상을 보이는데 이를 다일레이턴트(Dilatant)라고 한다. Figure 1에 전단속도에 따른 여러 가지 유동형태를 나타내었다.²²⁾

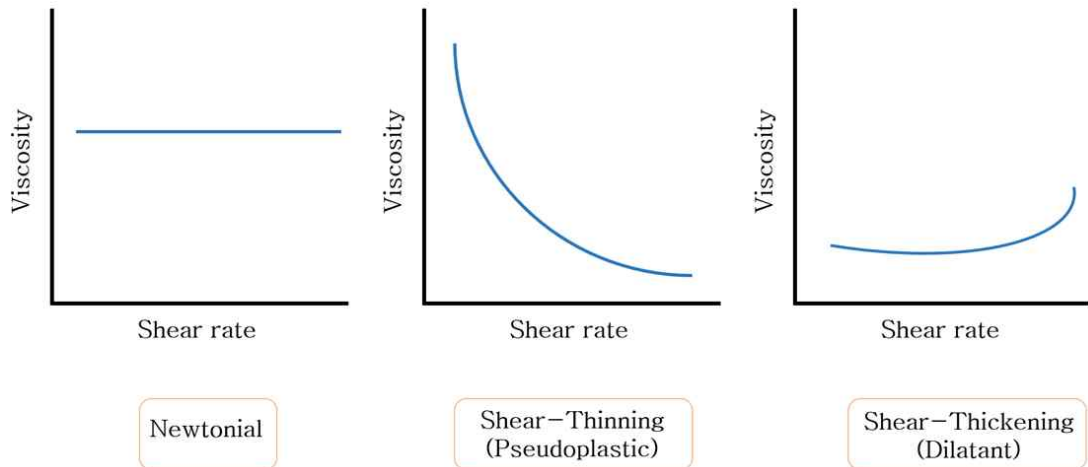


Figure 1. Different flow types depending on shear rate.

말지방이 흐름성을 나타내는 액체상태인 경우 뉴턴 유체처럼 “0”에 가까운 결과를 나타낼 수 있지만 paste한 상태일 경우 의소성 유체(shear-thinning)같은 현상을 나타낼 수 있다는 추측하여 본 실험에서 다양한 oil gelling agent를 이용하여 온도변화에 대한 말지방 온도와 viscosity의 관계성과 물성향상에 대해 나타내하고자 한다. 일본산 말지방의 경우 제주산 말지방과 다르게 물성이 단단하며 층분리에 대한 안정한 물성을 나타낸다. 그러나 말지방은 다른 동물성 유지보다 불포화 지방산 조성비가 높아 상대적으로 온도에 따라 쉽게 고체상에서 액체상으로 바뀌게 되는데, 일반적으로 실온에서 포화지방산 비율이 높은 지방은 주로 고체로 존재하고, 불포화지방산이 많이 함유된 지방은 액체로 존재할 가능성이 높다. 포화지방산의 경우 단일결합만으로 이루어져 녹는점이 높아 상온에서 고체이며, 하나 이상의 이중결합으로 이루어진 불포화지방산의 경우 녹는점이 낮아 상온에서 액체 상태로 존재하게 된다. 다시 말해서, 다양한 지방산들은 각각 고유 녹는점이 있기 때문에 외부 온도에 따라 물성이 달라진다.²³⁾

열분석 방법들을 이용하여 말지방의 온도변화, 무게변화, 강도변화, 상태변화 등에 대해 알 수 있다. 열분석법이란 물질의 물리적 변수를 온도의 함수로 나타내

는 분석 방법이다. 즉, 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이러한 열분석법의 종류에는 대표적으로 4가지 방법으로 볼 수 있는데 열시차분석법(DTA, Differential Thermal Analysis), 시차주사열량분석(DSC, Differential Scanning Calorimetry), 열중량 분석법(TGA, Thermo Gravimetric Analysis), 열응력 분석법(TMA, Thermo Mechanical Analysis)이 있다.²⁴⁻²⁶⁾ 이러한 열분석의 일반적인 기본 원리를 Figure 2에 나타내었다.

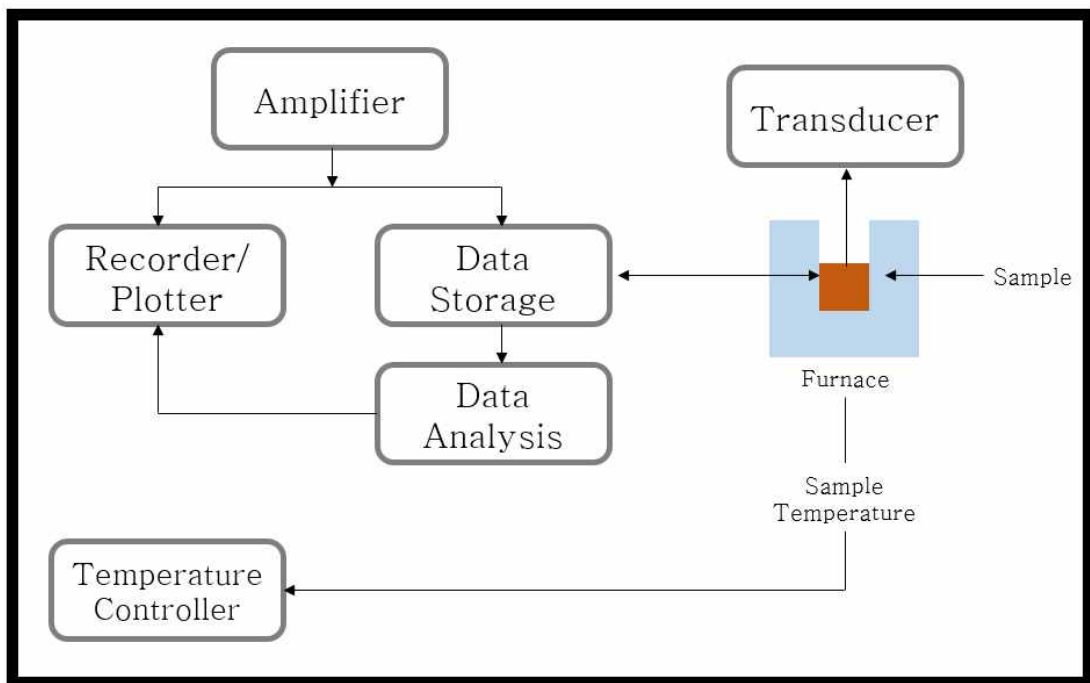


Figure 2. Instrumental principles of general thermal analysis.

본 연구에서는 열분석 방법들 중에 시차주사열량분석(DSC, Differential Scanning Calorimetry)을 활용하여 분석을 진행하였다. DSC 분석 결과는 Figure 3과 같이 곡선형태의 그래프로 나타난다. 이를 통해서 시료에 대한 물성으로 유리전이온도(Tg), 결정화온도(Tc), 용융온도(Tm), 분해온도(Td) 등에 대해 알 수 있다. 또한 DSC는 실험에 사용되는 물질의 양은 mg 단위의 소량으로 사용되며,

일정온도 또는 일정한 온도 상승률을 통해 가열되며 화학적인 반응으로 열에너지의 변화를 측정하게 된다.²⁷⁻³⁰⁾

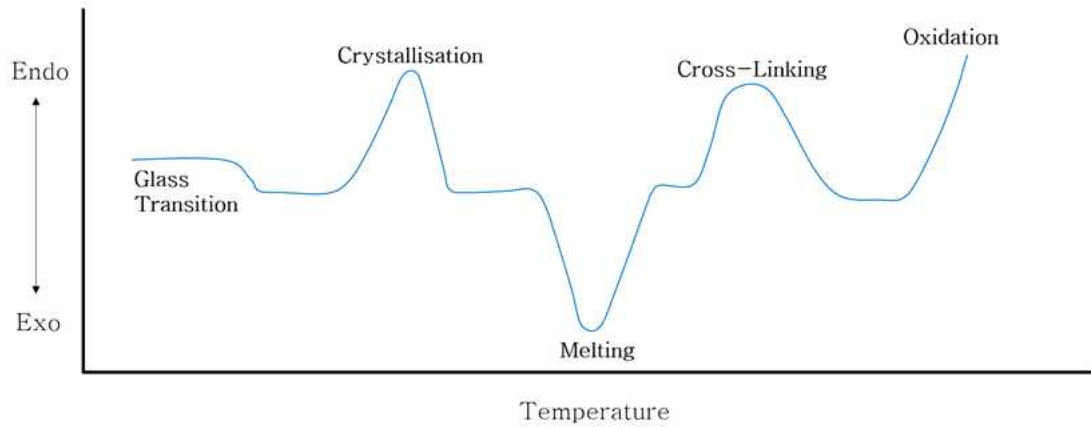


Figure 3. DSC curve of basic

Emulsion은 어떤 상의 입자가 성분과 상태가 다른 연속상에 분산되어 있는 계를 말한다. Emulsion에서 나타내는 2상은 기본적으로 water상과 oil상을 나타낸다. 일반적인 emulsion은 1~10 um의 크기의 구형입자를 나타내고 이는 현미경으로 관찰이 가능하다.^{31,32)} 말지방은 liquid상과 paste상의 2상으로 구성되어있다. 따라서 말지방 또한 emulsion과 같이 현미경을 이용하여 입자의 형태를 관찰할 수 있을 것이라고 추측할 수 있다. 그러므로 말지방의 입자 형태가 물성 및 점도에 어떤 영향을 미치는지 확인하기 위해 현미경 관찰을 진행하였다.

이와 같은 다양한 실험 및 분석을 통하여 본 연구에서는 제주산 말지방을 liquid상과 paste상을 따로 분리하지 않고도 부분수침 혹은 paste상으로만 조성되어 있는 일본산 말지방과 같이 온도 안정성이 확보된 물성을 나타내게 하는 것을 목표로 실험을 진행하였다.

II. 재료 및 방법

1. 원료 및 기기

본 실험에서 사용한 원료로는 Table 1에서와 같이 화장품용 원료로 구매하여 사용하였다. 정제수는 증류수제조기(Pure RO 130, Human Corporation, Korea)를 이용하여 제조된 것을 사용하였다. 또한 첨가물을 함유한 말지방을 제조하기 위해 hot plate (PA1180, LK Lab Korea, Korea)를 사용하여 용해하였으며, 각 온도별 물성을 확인하기 위해 40 °C Incubator (HB-101S, Hanbaeksci)와 45 °C Incubator (LI-IS150, LK Lab Korea, Korea)를 사용했다. 제주산 말지방과 일본산 말지방의 기본적인 물성 확인을 위한 점도를 측정하기 위해 digital viscometer (LVT230, Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, MA)를 사용하였다.

Table 1. Information About the Raw Materials Used in the Experiment

Material	INCI Name	Company and Nation
Horse fat (Japan)	Horse fat	Tresa, Japan
Horse fat (Jeju)	Horse fat	Jejumayu Co., Ltd, Korea
12-hydroxystearic acid	Hydroxystearic acid	Itoh Oil Chemicals Co., Ltd., Japan
Bentone Gel ISD-V	Isododecane/ Disteardimonium Hectorite/ Propylene Carbonate	Elementis Specialties, Inc., U.S.A.
EB-21	Dibutyl Ethylhexanoyl Glutamide	Ajinomoto Co., INC., Japan
Eldew PS-306R	Phytosteryl/ Behenyl/ Octyldodecyl Lauroyl Glutamate	Ajinomoto Co., INC., Japan
Lecinol S-10	Hydrogenated Lecithin	Nikko Chemicals Co., Ltd., Japan
Nikkolipid 81S	Batyl Alcohol/ Caprylic/Capric Triglyceride/ Lecithin/ Stearic acid	Nikko Chemicals Co., Ltd., Japan
Olivem 1000	Cetearyl olivate/ Sorbitan olivate	B&T Company, Italy
Sucrose Palmitate	Sucrose palmitate	Srearinerie Dubois, France

2. 제조방법

먼저 제주산 말지방을 40 ~ 50 °C로 가온시켜 액체상태로 만든 다음 액체상태인 말지방에 oil gelling agent를 일정량 정량한다. 그 다음 oil gel이 완전히 용해될 때까지 저어주면서 용해시킨다. 완전히 용해된 실험품은 유리 vial 용기에 담아 실온에서 방치시킨다. 일본산 말지방의 경우도 동일한 조건으로 가온시킨 후 실온에 방치시킨 후 각 온도별로 보관한다. 그 다음 물성평가를 위해 각각의 온도 (25 °C, 40 °C, 45 °C)에 보관한다.

3. 말지방 기본적인 물성에 대한 관능 평가

일본산 말지방과 제주산 말지방을 각 100 g씩 정량하여 용해되는 온도를 확인하기 위해 완전히 용해될 때까지 가온시켜 용해온도를 확인하였으며, 또한 용해되는 온도를 기준으로 하여 용해 전과 후의 성상을 비교하였다. 그리고 각 말지방의 기본적인 물성을 확인하기 위해 25 °C, 30 °C, 35 °C로 하여 low viscosity (LVT230, Brookfield)를 이용하여 viscosity를 측정하였다.

4. 말지방의 지방산 조성 분석

각 말지방의 지방산의 조성을 확인하기 위해 기체 크로마토그래프 (HP-6890 GC FID, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)와 heating block (Techne DB-3D, Barloworld Scientific US Ltd., Burlington, NJ, USA) 기기를 사용하여 전처리와 시험 분석을 진행하였다. 지방산 조성 분석은 지방질 20 mg에 0.5N NaOH/methanol을 넣어 heating block (100 °C)에서 가수분해 시킨다. 그 다음 냉각 후 14% BF₃/methanol을 넣고 5분간 반응시킨 뒤 이소옥탄을 넣고 진탕한다. 그 후 반응이 끝나면 포화식염수를 넣고 마개를 닫아 5초간 흔들어준 후 이소옥탄을 뽑아 무수황산나트륨을 이용하여 탈수시킨다. 이 탈수된 지방산 메틸

에스테르 시험액을 기체 크로마토그래프에 주입하여 분석을 진행하였다. 시험분석에 사용된 기체 크로마토그래프의 분석 조건으로 Table 2에 나타냈다. 이 분석 시험은 한국식품연구원에 분석의뢰를 하여 지방산의 각 조성들을 확인하였다. 지방 분석결과는 지방 100 g당 조성비를 나타내었다.

Table 2. Analytical Conditions of Gas Chromatography

Column	sp-2560 (100 m × 0.2 um ID, 0.2 mm film thickness, Supelco)
Injection temperature	230 °C
Oven temperature	100 °C (2 min) - 4 °C/min - 230 °C (20 min)
Detector temperature	250 °C
Carrier gas	He : 1.5 mL/min H ₂ : 30 mL/min air : 300 mL/min make up : 20 mL/min split mode : 50:1 injection volumn : 1.0 uL

5. 말지방 물성의 안정성 확인 및 평가

Oil gelling agent 첨가 실험에 대한 물성에 대한 안정성을 확인 및 평가하고자 각 실험품을 실온, 향온(40 °C), 향온(45 °C)에서 최대 약 6개월간을 보관하여 물성에 대한 안정성 및 경도를 확인 및 평가하였다.

6. 점도 변화 측정

Oil gelling agent를 첨가한 말지방의 점도는 Rotational Rheometer (DHR1, TA instrument Ltd.)를 사용하였으며, 점도 측정 방법은 ISO 3219에 준하였고, 측정을 진행한 점도 조건은 shear rate 0.1 ~ 1000 1/s, temperature 25, 30, 40 °C로 측정을 진행하였다. 그리고 minimum torque oscillation 10 nN·m, maximum torque 150 mN·m, torque resolution 0.1 nN·m, measuring geometry 25 mm plate, measuring gap 0.5 mm, 0.1 mm으로 분석을 진행하였다. 그리고 이 시험 분석은 한국고분자시험연구소에 분석의뢰를 하여 측정하였다.

7. 시차주사열량분석법 (DSC)

말지방의 결정화 온도 및 녹는점을 확인하기 위해 시차주사열량법(DSC)분석 (DSC214 Polyma, NETZSCH)은 한국고분자시험연구소에 분석의뢰를 하여 측정되었다. 측정 온도는 -50 ~ 140 °C에서 측정되었으며 10 °C/min으로 승온속도로 분석하였다.

8. 현미경 관찰

각 말지방의 입자를 관찰하기 위해 Upright Microscope (Nikon Eclipse Ni-UTA, Nikon)를 사용하여 관찰했다. 실온에서 보관한 실험품들을 200배율로 하여 각 말지방의 입자들을 관찰하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 말지방의 성상 및 물성

일본산 말지방과 제주산 말지방의 성상 및 물성을 비교하여 Table 3에 나타냈다. 부분적으로 수소첨가하거나 liquid상과 paste상을 분리시켜 지방산으로 구성되어 있는 일본산 말지방과 liquid상과 paste상을 하나의 구성으로 되어 있는 제주산 말지방의 용해온도가 차이가 있는 것을 확인하였다. 그리고 liquid상과 paste상으로 구성되어 있는 제주산 말지방의 경우 분리되는 반면 일본산 말지방의 경우 지방산으로 구성되어 있어 단단하고 안정된 성상을 나타낸다. 이를 통해 성상을 비교하게 되면 일본산 말지방은 고체상태 및 액체 상태에서는 백색 또는 투명한 성상을 나타내는 반면 제주산 말지방은 노란빛의 성상을 띤다. 또한 25 ℃, 30 ℃, 35 ℃에서 각각 viscosity를 측정하였을 때 온도가 높아질수록 점도가 낮아지는 것을 확인하였다(Table 4). 온도에 따른 일본산 말지방과 제주산 말지방의 점도 차이가 달라 나타나는 성상도 다르다는 것을 확인할 수 있다(Figure 4).

Table 3. Comparison of the Characteristics of Horse Fat in Japan / Jeju

	Melting temperature	Appearance		Stability evaluation
		Dissolved state	After melting, left at room temperature	
Horse fat (Japan)	50 °C	Transparent state	White opaque state	Not separation
Horse fat (Jeju)	45 °C	Transparent yellow	Separated state of yellow	Separation occurrence

Table 4. The Viscosity of Horse Fat with Temperature (unit : cps)

	Viscosity measurement		
	25 °C	30 °C	35 °C
Horse fat (Japan)	128,000	26,000	20,000
Horse fat (Jeju)	200	200	0

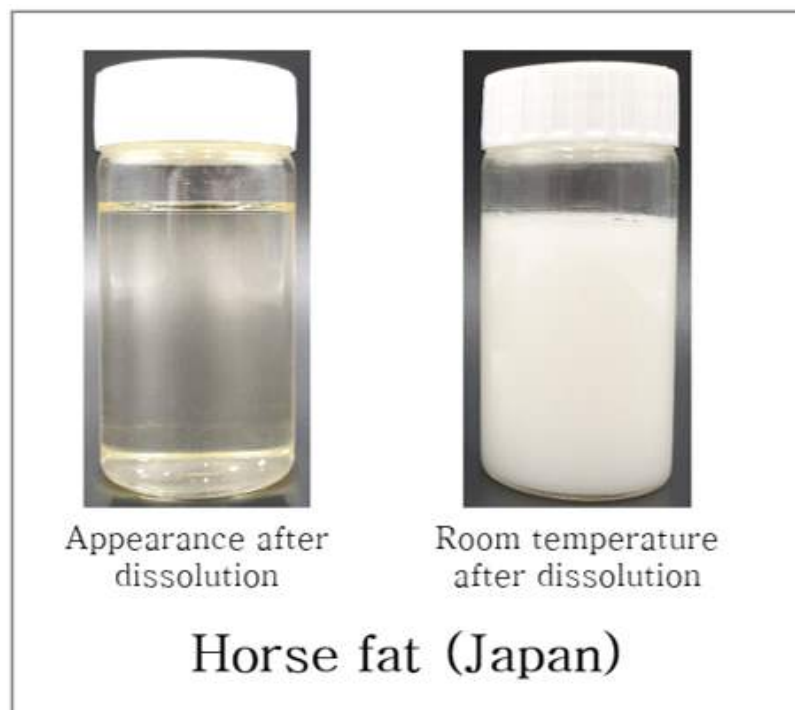
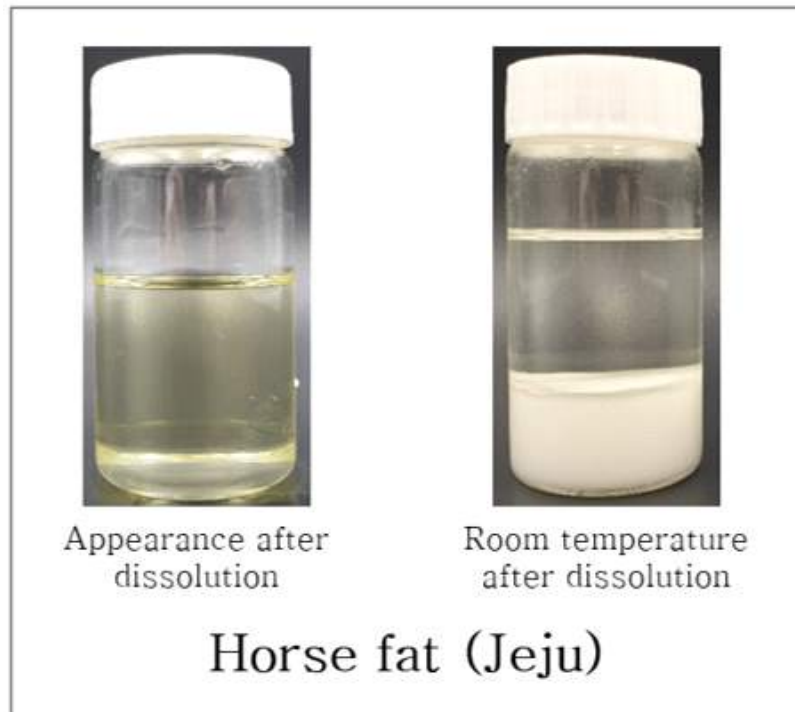


Figure 4. Appearance of horse fats.

2. 말지방 지방산 조성 분석 결과

각 말지방의 지방산 조성비를 분석한 결과를 Table 5에 나타냈다. 일본산 말지방과 제주산 말지방 그리고 제주산 말지방의 liquid상 부분을 지방산 조성비를 비교하였을 때 포화지방산과 불포화지방산의 비율의 차이가 크지는 않으나 부분적으로 수소첨가하거나 liquid상과 paste상을 분리시켜 지방산으로 구성되어 있는 일본산 말지방과 liquid상과 paste상으로 구성되어 있는 제주산 말지방의 liquid상 부분의 지방산 조성비를 보았을 때 포화지방산과 불포화지방산의 비율이 약간의 차이가 나타난다. 이는 Figure 4에서 과 같은 성상으로도 나타난다. 또한 동물성 유지에서는 보기 어려운 palmitoleic acid가 말지방에는 다량 함유되어 있어 말지방의 지방산 조성을 볼 때 palmitoleic acid의 조성 함량을 유의 있게 봐야 한다. Table 5에 palmitoleic acid를 보면 제주산 말지방이 일본산 말지방보다 함량이 약간 더 많이 나타났으나 차이가 크지는 않으나 전체적인 지방산 조성비를 보게 되면 일본산 말지방과 제주산 말지방의 지방산 조성비는 크게 차이나지 않는 것으로 보여진다. 따라서 일본산 말지방과 제주산 말지방의 지방산 조성비로써는 크게 다르지 않으나 지방산이 아닌 다른 성분들로 인해 물성에 대한 차이로 추측할 수 있다.

Table 5. The Composition Ratio of Fatty Acid in the Horse Fat of Japan and the Horse Fat of Jeju

Fatty Acid	Horse Fat (Japan)	Horse Fat (Jeju)	Oil portion of horse fat (Jeju)
C10:0 Capric acid	-	-	0.1
C12:0 Lauric acid	0.2	1.4	2.0
C14:0 Myristic acid	3.8	5.7	5.5
C16:0 Palmitic acid	28.9	31.3	28.5
C18:0 Stearic acid	7.5	4.4	3.2
Total saturated fat	40.4	42.8	39.3
C14:1 Myristoleic acid	0.3	0.2	0.4
C16:1 Palmitoleic acid	6.8	5.6	8.1
C18:1 Oleic acid	45.7	33.1	34.2
C18:2 Linoleic acid	5.4	14.5	13.9
C18:3 Linolenic acid	0.1	1.7	1.7
C20:1 Guard oleic acid	0.7	0.9	1.0
C20:2 Esicosadienosan	0.2	0.5	0.3
Total unsaturated fat	59.2	56.5	59.6
Unknown	0.4	0.7	1.1
Total	100.0	100.0	100.0

3. 말지방의 oil gelling agent 실험 결과

3-1. 다양한 종류의 oil gelling agent 실험

일본산 말지방에 비해 불안정한 물성을 나타내는 제주산 말지방을 개선하고자 다양한 oil gelling agent를 첨가한 실험#1을 진행하였다(Table 6).

#1-0는 제주산 말지방의 100%로 oil gelling agent를 첨가하여 gelling화 되는 제품들의 reference로 참고 되었다. 다양한 oil gelling agent를 첨가한 실험을 진행한 결과 #1-2, #1-3, #1-7은 제주산 말지방에 oil gelling agent가 용해가 되지 않아 실험을 진행할 수 없어 다음 실험에 제외하였다. 또한 #1-5과 #1-8는 제주산 말지방에 oil gelling agent가 용해는 되었으나 제조한지 하루 만에 분리되어 물성에 대한 관찰이 어렵다고 판단되어 다음 실험에 제외하였다. 이와 같이 제외시킨 총 5개의 실험품 외에 gelling의 형태를 나타내는 #1-1, #1-4, #1-6를 5개월 동안 보관하여 관찰 및 평가 결과를 확인하였다. 그 결과 #1-1은 분리 및 흐름성이 없어 paste한 안정한 상태로 유지되는 것을 확인하였고 #1-4와 #1-6의 경우 제조 후 7일까지 는 분리 및 흐름성을 나타내지 않는 것을 확인하였으나 5개월에서는 분리되지는 않았으나 흐름성을 나타내는 것을 확인하였다(Table 7). 5개월 동안 보관하였을 때 안정성을 나타낸 #1-1, #1-4, #1-6 실험품들의 외관 성상을 Figure 5에 나타냈다.

Table 6. Various Oil Gelling Agent Experiment (unit : %)

Ingredient	INCI Name	#1-0	#1-1	#1-2	#1-3	#1-4
Horse fat (Jeju)	Horse fat	100.0	95.0	←	←	←
12-hydroxystearic acid	Hydroxystearic acid	-	5.0	-	-	-
Bentone Gel ISD-V	Isododecane/ Disteardimonium Hectorite/ Propylene carbonate	-	-	5.0	-	-
EB-21	Dibutyl Ethylhexanoyl Glutamide	-	-	-	5.0	-
Eldew PS-306R	Phytosteryl/ Behenyl/ Octyldodecyl Lauroyl Glutamate	-	-	-	-	5.0

Ingredient	INCI Name	#1-5	#1-6	#1-7	#1-8
Lecinol S-10	Hydrogenated lecithin	5.0	-	-	-
Nikkolipid 81S	Batyl Alcohol/ Caprylic/Capric Triglyceride/ Lecithin/ Stearic acid	-	5.0	-	-
Olivem 1000	Cetearyl olivate/ Sorbitan olivate	-	-	5.0	-
Sucrose Palmitate	Sucrose palmitate	-	-	-	5.0

Table 7. Results for Experiment #1

	Dissolved state	Room temperature		
		After for 1 day	After for 7 day	Leave for 5 months
#1-0	Fully liquefied at 45 °C	Flow, Separation	Separation	Separation
#1-1	Dissolve at 70 °C, solidify at 60 °C	No flow, No separation	No flow, No separation	No flow, No separation
#1-2	Not soluble at 100 °C	Separation	Separation	Separation
#1-3	Not soluble at 100 °C	Separation	Separation	Separation
#1-4	Dissolve at 55 °C, solidify at 50 °C	No flow, No separation	No flow, No separation	Flow, No separation
#1-5	Dissolve at 105 °C	No flow, No separation	Separation	Separation
#1-6	Dissolve color at 70 °C	No flow, No separation	No flow, No separation	Flow, No separation
#1-7	Not soluble at 100 °C	Separation	Separation	Separation



#1-1



#1-4



#1-6

Figure 5. The characteristics of the experimental product which showed stability during storage for 5 months in experiment #1.

3-2. Gell이 형성된 제품들의 농도 실험

앞서 실험을 통해 분리되지 않은 3가지의 종류의 oil gelling agent를 첨가한 실험품들을 가지고 농도를 낮추어 안정성평가를 진행하였다(Table 8).

Table 8. Oil Gelling Agent Experiment by Concentration (unit : %)

Ingredient	INCI Name	#2-1	#2-2	#2-3	#2-4
Horse Fat (Japan)	Horse fat	100.0	-	-	-
Horse Fat (Jeju)	Horse fat	-	100.0	98.0	99.5
12-hydroxystearic acid	Hydroxystearic acid	-	-	2.0	0.5

Ingredient	INCI Name	#2-5	#2-6	#2-7
Horse Fat (Jeju)	Horse fat	99.8	98.0	←
12-hydroxystearic acid	Hydroxystearic acid	0.2	-	-
Eldew PS-306R	Phytosteryl/ Behenyl/ Octyldodecyl Lauroyl Glutamate	-	2.0	-
Nikkolipid 81S	Batyl Alcohol/ Caprylic/Capric Triglyceride/ Lecithin/ Stearic acid	-	-	2.0

실험#1에서는 oil gelling agent의 함량을 5.0%로 하여 실험을 진행하였으나 소량의 함량에서 실험을 진행하였을 때도 안정성을 나타내는지 확인하기 위해 실험 #2에서는 oil gelling agent의 함량을 2.0%로 낮추어 실험을 진행하였다. 그 결과 실험#1 결과와 크게 차이가 나지는 않았으나 gelling된 정도가 약하게 형성되었다. 하지만 oil gelling agent를 2.0%로 첨가하였어도 3개의 oil gelling agent 모두 제주산 말지방의 불안정성을 감소시키는 것을 확인하였다. 각 말지방들의 실온 성상을 보면 제주산 말지방은 liquid상과 paste상으로 분리되었고 일본산 말지방과 12-hydroxystearic acid (HSA) 2.0%를 첨가한 제품은 paste한 성상을 나타냈다. 그러나, 실온에서 일본산 말지방과 12-hydroxystearic acid (HSA) 2.0%를 첨가한 실험품이 안정한 성상을 나타내었으나 45 °C에서는 모든 말지방들이 액체화되는 것을 확인하였다(Figure 6).

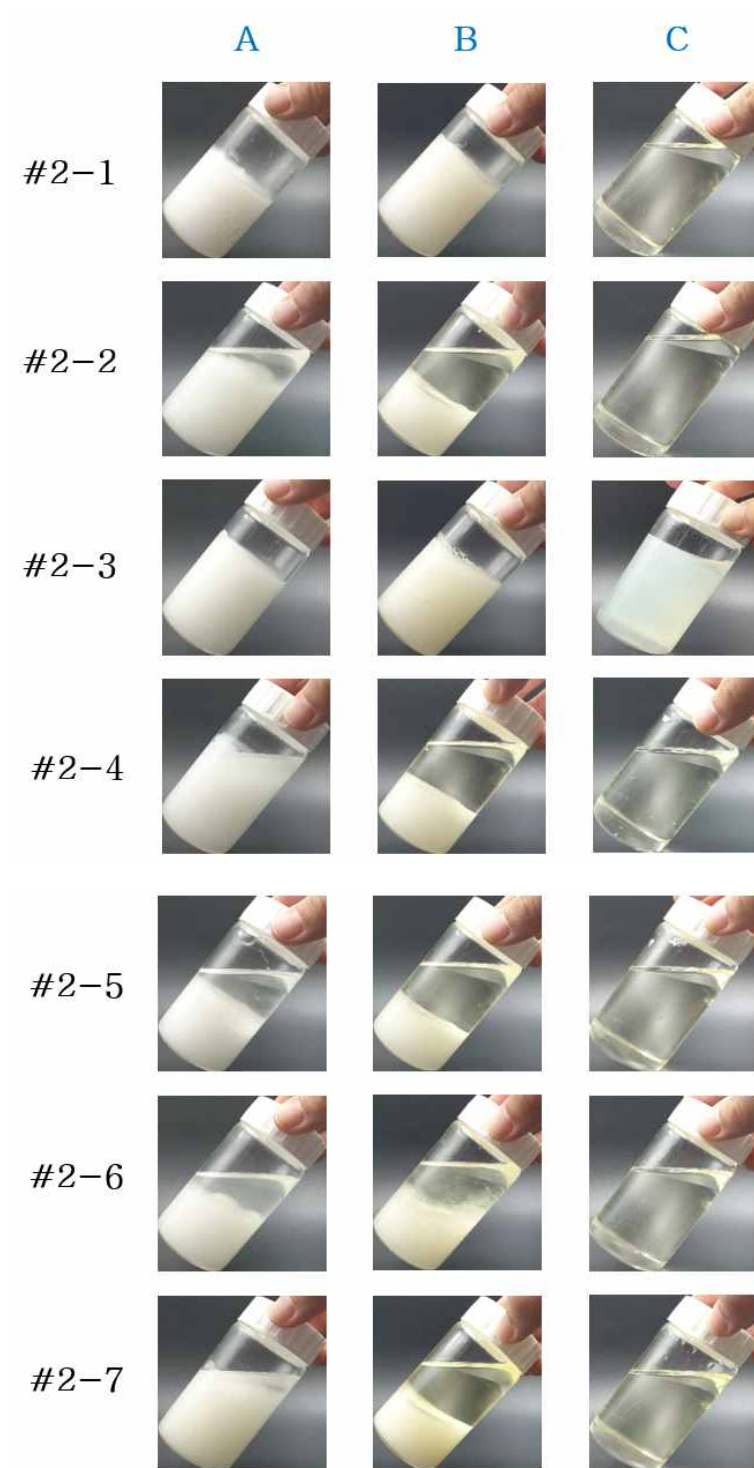


Figure 6. State for each temperature for experiment #2
 (A: room temperature, B: 40 °C, C: 45 °C)

그리고 약 4주간의 안정성을 평가한 결과 일본산 말지방과 12-hydroxystearic acid (HSA) 2.0%를 첨가한 실험품은 실온에서 안정한 상태를 유지하였고 온도가 높아질수록 일본산 말지방도 다른 첨가 실험품과 마찬가지로 40 °C에서 약간의 흐름성을 나타냈다. 전체적으로 실온, 40 °C, 45 °C에서 모두 안정한 상태를 유지한 실험품은 12-hydroxystearic acid (HSA) 2.0%를 첨가한 실험품만 안정한 상태를 유지하였다. 제주산 말지방과 그 외 다른 첨가 실험품은 실온에서부터 분리가 되며 흐름성을 나타냈다. 12-hydroxystearic acid (HSA) 2.0%를 첨가한 실험품이 일본산 말지방과 유사하게 분리 및 흐름에서 안정하나 표면에 오일이 약간 나오는, 소위 발한 현상을 좀 더 강화하기 위해 12-hydroxystearic acid (HSA)의 함량을 3.0%로 증가하여 실험을 하였다(Table 9).

Table 9. Oil Gelling Agent by Concentration of Experiment #3 (unit : %)

Ingredient	INCI Name	#3-1	#3-2	#3-3	#3-4
Horse fat (Japan)	Horse fat	100.0	-	-	-
Horse fat (Jeju)	Horse fat	-	100.0	98.0	97.0
12-hydroxystearic acid	Hydroxystearic acid	-	-	2.0	3.0

실험#3에서 먼저, 12-hydroxystearic acid (HSA)의 함량 2.0%와 3.0%의 45 °C에서의 성상을 보게 되면 외관적인 변화에서 크게 변화는 없지만 투명화되는 부분에서 약간의 차이가 나타나는 것을 확인하였다. 이는 12-hydroxystearic acid (HSA)의 함량이 gel을 형성하고 안정성을 유지하는데 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. Figure 7를 보게되면 #3-3(HSA 2.0%)에서 나타났던 발한현상이 #3-4(HSA 3.0%)에서는 나타나지 않았고, 안정성을 평가하는 각 온도에서도 가

장 안정성을 나타냈다. 그러므로 다음 진행되는 분석 실험에서는 12-hydroxystearic acid (HSA) 3.0%를 개선된 제주산 말지방이라고 표현하겠다.

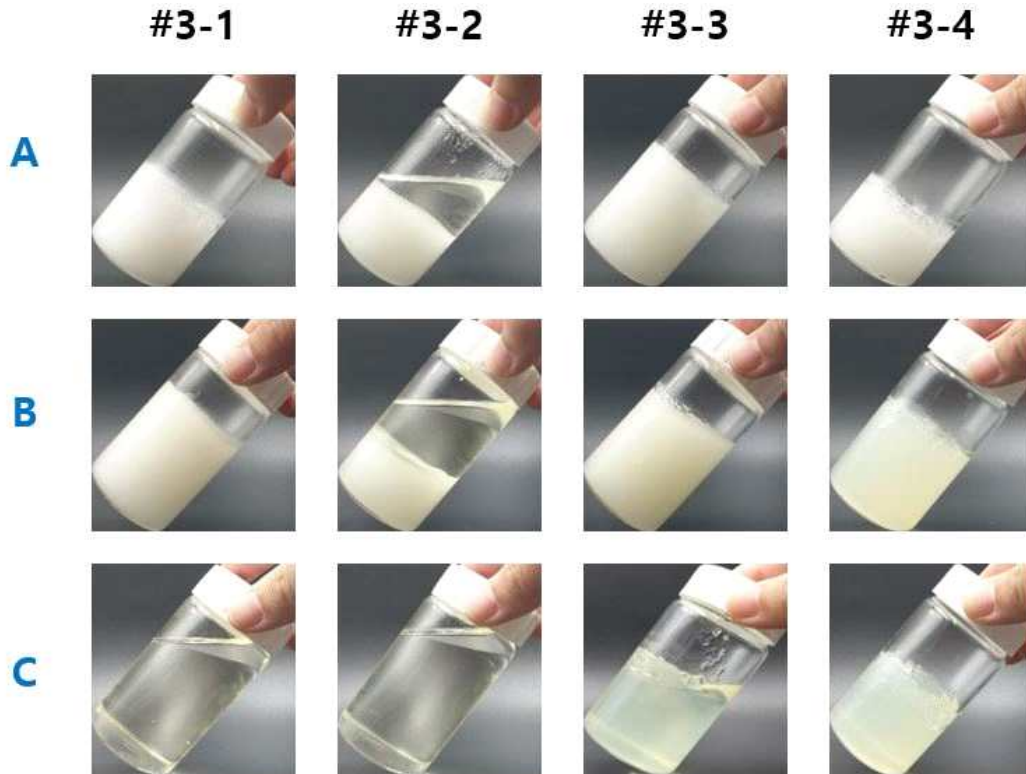


Figure7. State for each temperature for experiment #3
(A: room temperature, B: 40 °C, C: 45 °C)

4. 말지방의 점도 변화 측정 결과

물질의 점도는 외부에서 전단응력이 가해질 때 시간에 따른 변형률로서 정의 되어 응력이 일정하게 가해지면 시간에 따라 초기에는 점도 변화가 적지만 더 큰 응력에서 점도 변화가 크게 생기는 물질을 의소성 물질이라 한다. 이러한 유동 형태는 화장품에서 일반적으로 나타내는 유동형태이기도 한다(Figure 8).

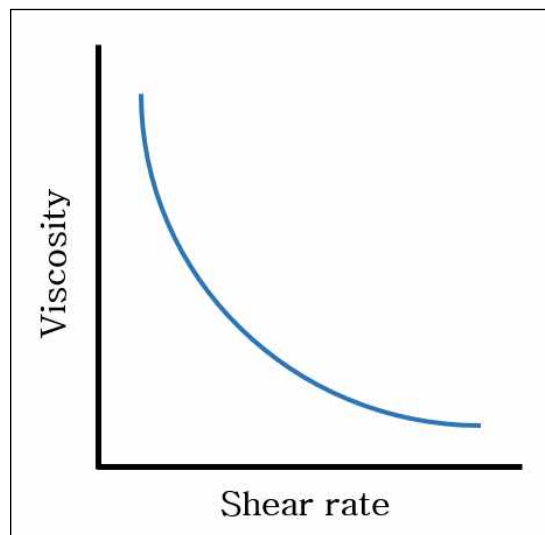


Figure 8. Flow pattern of rigid material according to shear rate.

이러한 기본적인 정의를 바탕으로 하여 각 말지방과 개선된 제주산 말지방의 점도 변화를 확인하기 위해 25 °C, 30 °C, 40 °C 별로 하여 점도를 측정하였다. 그 결과 Figure 9 ~ 11로 하여 나타냈다.



Figure 9. Viscoelasticity of each horse fat at 25 °C

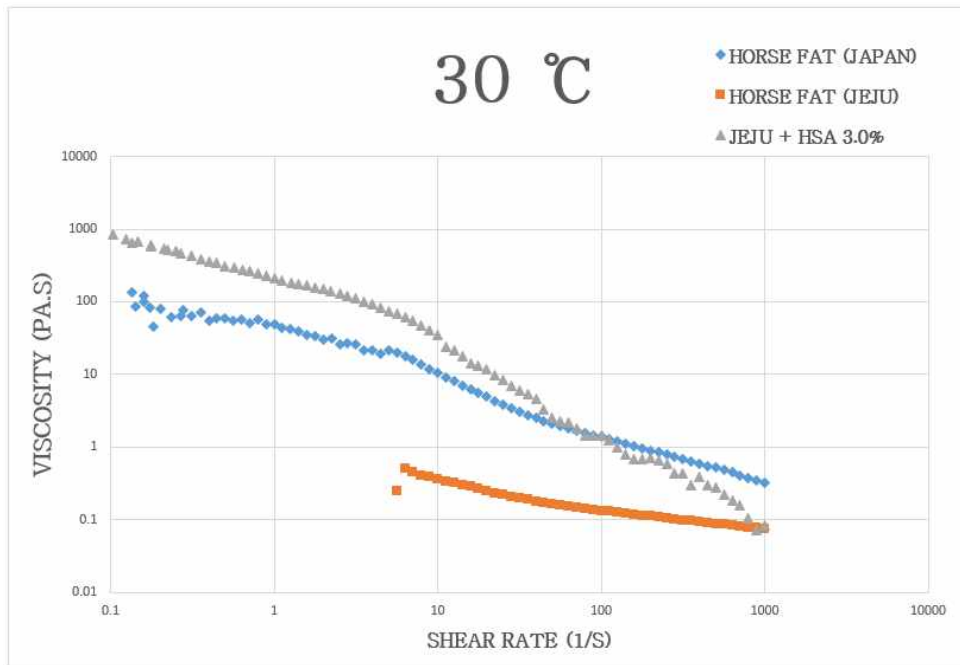


Figure 10. Viscoelasticity of each horse fat at 30 °C

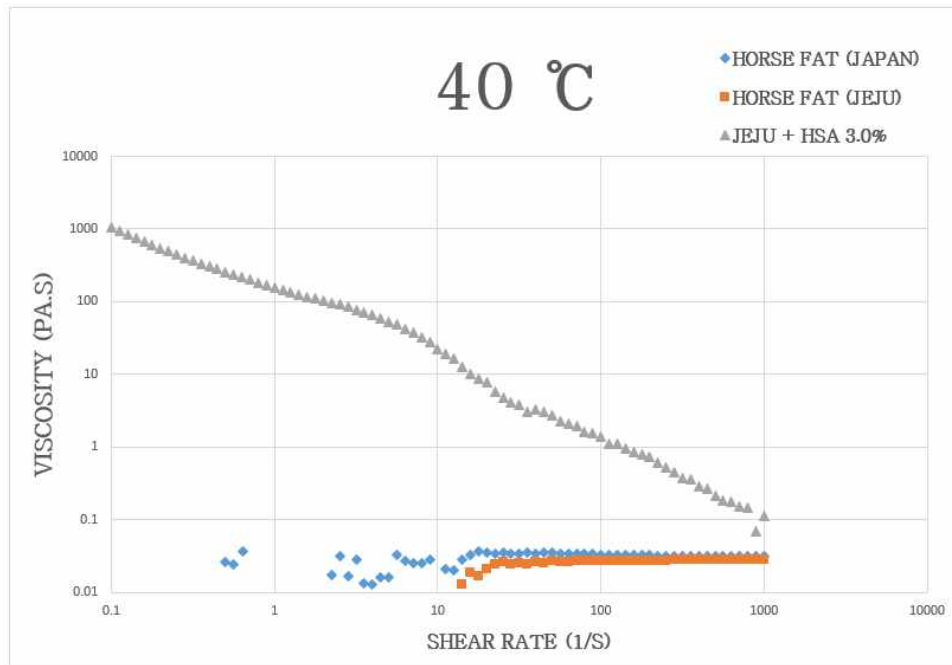
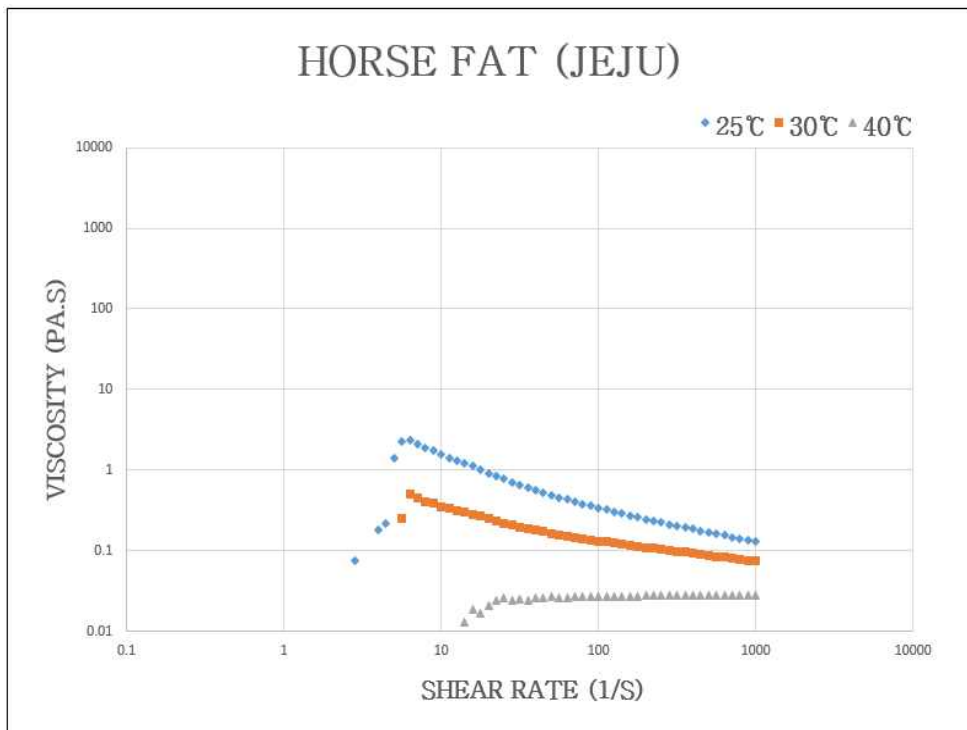
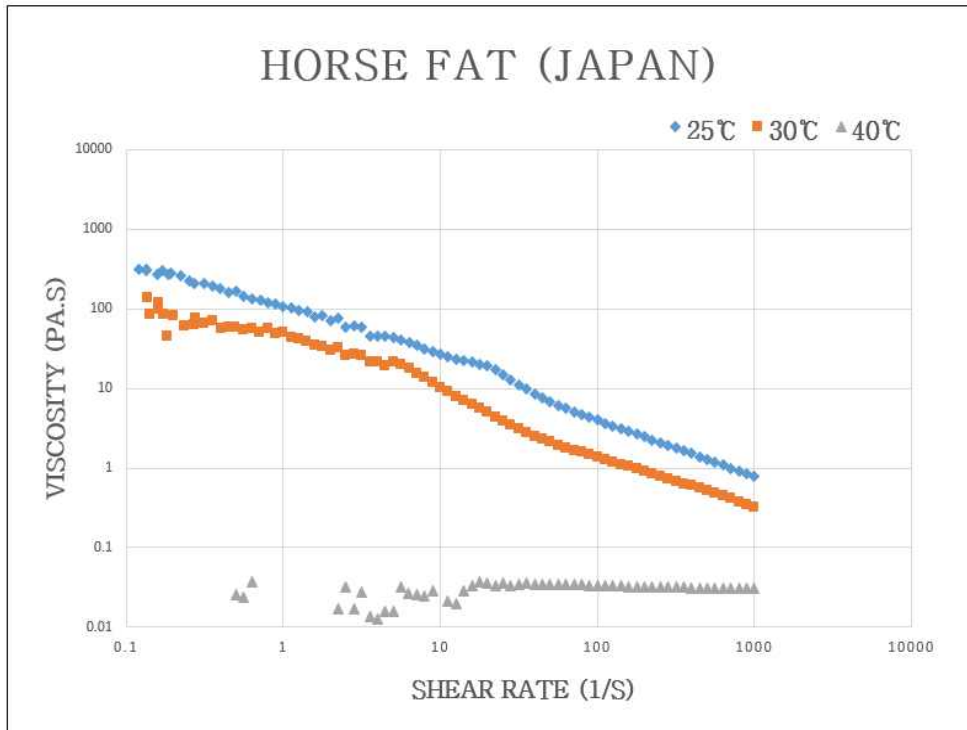


Figure 11. Viscoelasticity of each horse fat at 40 °C

일본산 말지방, 제주산 말지방 그리고 개선된 제주산 말지방 모두 shear rate를 가할수록 시간에 따라 점도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 또한, 외부에서 가해지는 온도에 따라 물질이 받는 응력은 커지기 때문에 점도가 약간의 차이가 있는 것을 확인할 수 있다. 제주산 말지방은 실온에서 성상 자체가 분리되며 흐름성이 있기 때문에 25 °C에서 shear rate를 가해도 물질 자체가 liquid한 성상을 가지기 때문에 점도의 측정이 어렵다. 그 반면에 일본산 말지방의 경우 온도가 높아질수록 liquid한 성상으로 변하여 점도가 낮아지면서 고온인 40 °C에서는 완전한 liquid 성상을 나타내 제주산 말지방과 같이 측정이 어렵게 나타난다. 하지만 개선된 제주산 말지방은 25 °C, 30 °C, 40 °C 온도에 따른 약간의 차이는 있으나 모두 안정한 경향성을 나타내며 일본산 말지방과 유사한 경향성을 나타냈다. 그리고 오히려 40 °C에서 liquid한 성상을 나타내는 일본산 말지방에 비해 고온에서도 안정성을 나타내는 것을 확인할 수 있다(Figure 12).



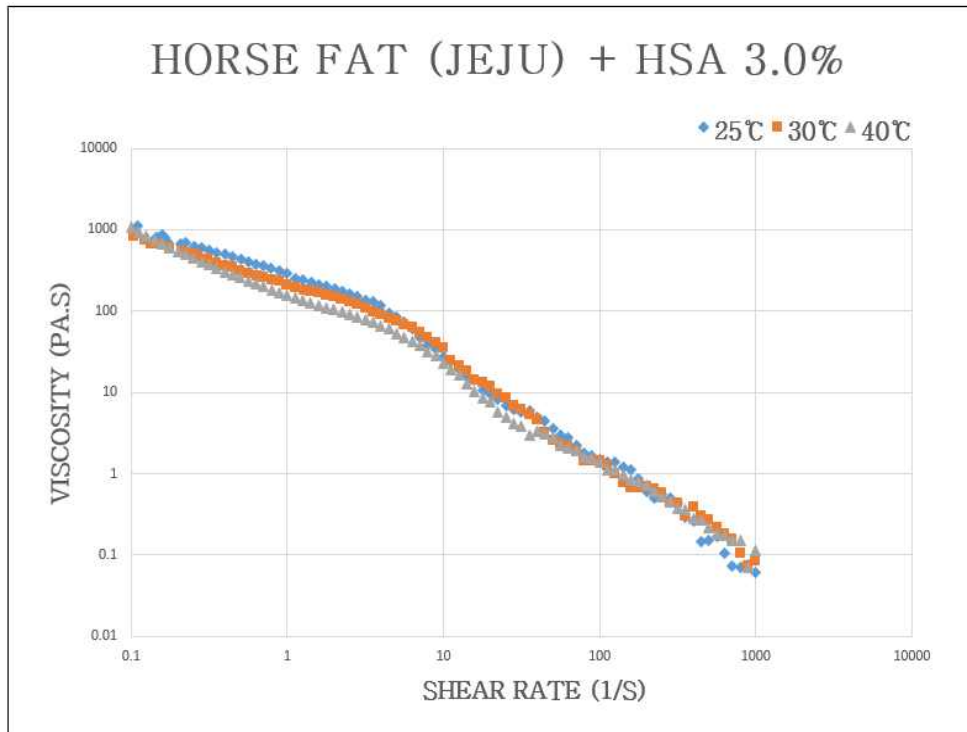


Figure 12. Viscoelastic result at different temperatures in horse fat of japan and horse fat of improved jeju.

5. 개선된 제주의 말지방 DSC 분석 결과

열분석 방법들 중에 시차주사열량법(DSC)을 이용하여 분리되지 않은 제주산 말지방의 결정화 온도 및 녹는점이 $-0.11\text{ }^{\circ}\text{C}$, $21.80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이고 제주산 말지방을 분리하여 paste부분의 결정화 온도 및 녹는점이 $2.55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $39.54\text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 나타낸다는 것을 논문 D. W. Hong (2019)에서 알 수 있다. 제주산 말지방을 분리한 paste상 부분은 부분적으로 수소첨가하거나 liquid상과 paste상을 분리시켜 지방산으로 구성되어 있는 일본산 말지방과 비슷한 특성을 나타낸다고 추측할 수 있다. 이 논문 결과를 바탕으로 하여 일본산 말지방과 개선된 제주산 말지방을 시차주사열량(DSC)를 분석하여 나타낸 결과를 Figure 13과 Figure 14에 나타냈다.

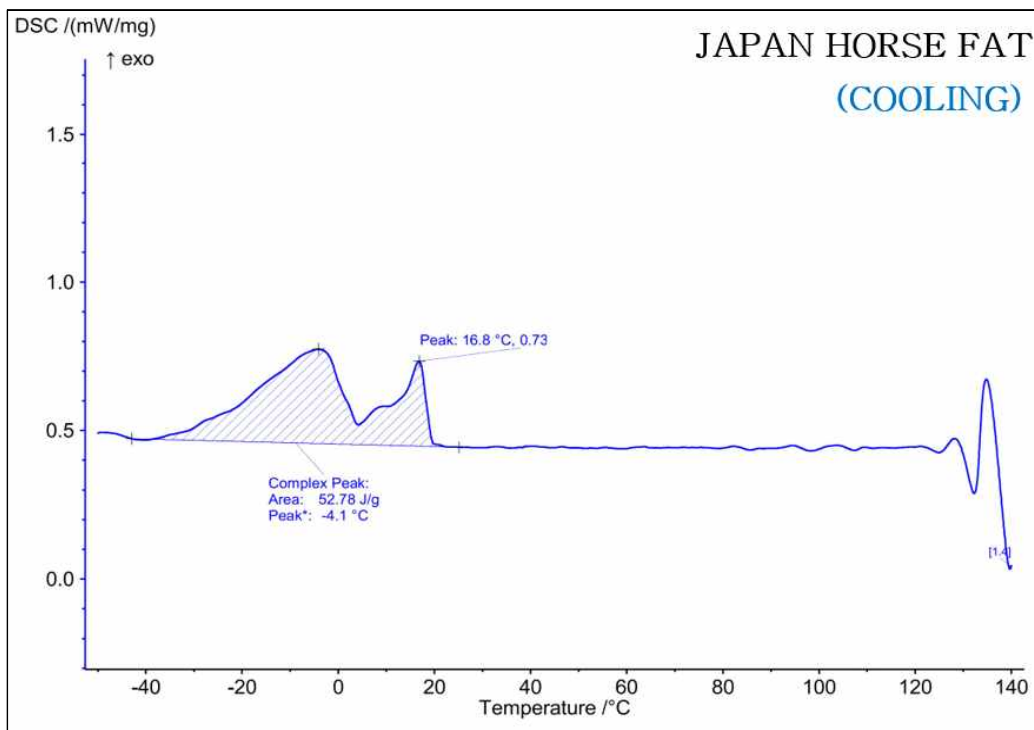
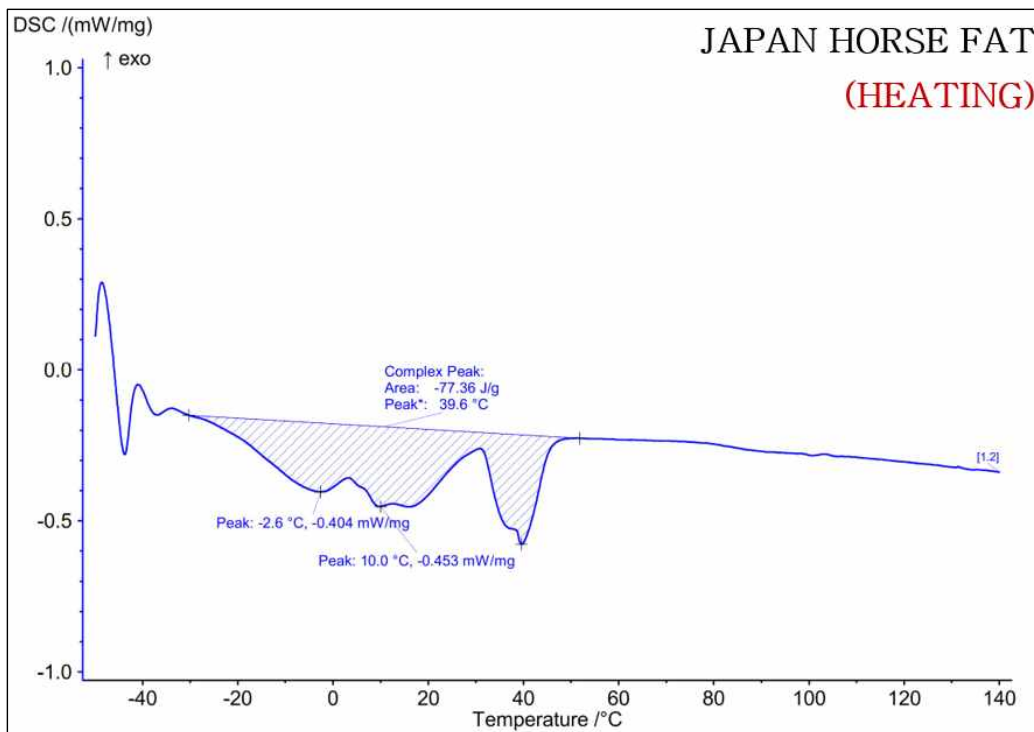


Figure 13. Crystallization temperature and melting point in horse fat of japan by differential scanning calorimetry.

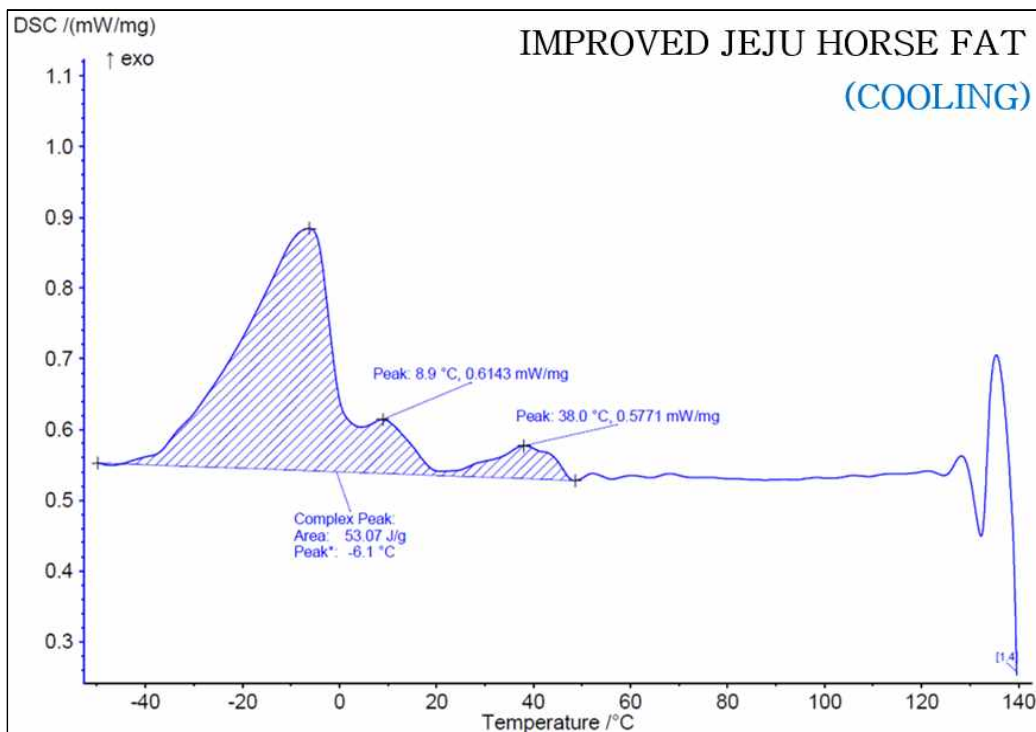
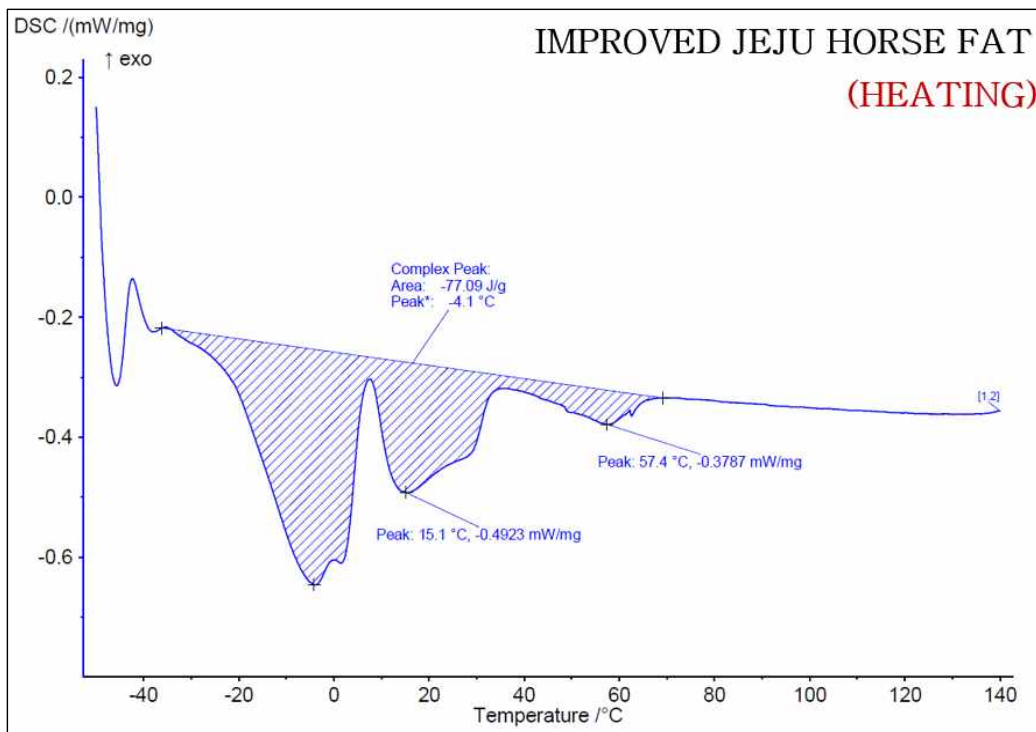


Figure 14. Crystallization temperature and melting point of improved jeju horse fat by differential scanning calorimetry

이를 비교하여 일본산 말지방의 결정화온도와 녹는점이 $-4.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $39.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 을 나타내며, 개선된 제주산 말지방의 결정화온도와 녹는점은 각각 $-6.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $57.40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이라는 것을 알 수 있다. 논문 D. W. Hong (2019)에서 제주산 말지방을 분리한 paste 부분의 결정화 온도와 녹는점을 비교하였을 때 제주산 말지방의 분리된 paste 상부분과 일본산 말지방의 녹는점이 $39.54\text{ }^{\circ}\text{C}$, $39.60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 으로 비슷한 녹는점을 나타내며, 결정화 온도가 $2.55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-4.10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 나타내는 점을 확인하였을 때 두 말지방에 liquid상보다는 paste상으로 구성되어있다는 점에서 비슷한 특성을 나타내기는 하나 일본산 말지방이 좀 더 결정화 온도를 보았을 때 단단하고 안정한 물성을 나타내는 것을 확인하였다. 이에 제주산 말지방의 paste상 부분을 liquid상과 paste상을 구성하여도 단단하고 안정한 물성을 나타내고자한 개선된 제주산 말지방(hydroxystearic acid 3.0%)의 DSC 분석 결과를 보게 되면 일본산 말지방보다 약 $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ 높은 온도에서부터 녹는점이 시작되는 것을 알 수 있다. 그리고 결정화가 시작되는 온도 또한 개선된 제주산 말지방이 높은 온도에서 시작되는 것을 확인하였다. 그러나 결정화되는 온도가 일본산 말지방보다 $-6.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가장 늦게 나타나는 것으로 보여지나 결정화가 시작되는 온도가 $38.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가장 높은 것으로 보아 녹는점에서 결정화가 시작되는 온도의 차이가 가장 짧으며 온도가 가장 높지만 개선한 제주산 말지방은 분리되지 않은 제주산 말지방이라 포함되어 있는 불포화지방산들의 영향으로 인해 결정화온도가 가장 낮은 것으로 보여진다(Table 10).¹⁴⁾ 따라서 시차주사열량법(DSC) 분석으로 인해 개선된 제주산 말지방이 일본산 말지방보다 물성의 안정성 및 경도 등에 개선된 것을 알 수 있다.

Table 10. DSC Results of Horse Fat of Improved Jeju and Horse Fat of Japan

	Condition	Tc (°C)	Tm (°C)
Horse fat of japan	heating	-	-2.6
			10.0
			39.6
	cooling	-4.1 16.8	-
heating			-
	15.1		
	57.4		
improved jeju	cooling	-6.1 8.9 38.0	-

6. 말지방의 현미경 입자 관찰

제주산 말지방, 일본산 말지방, 개선된 제주산 말지방의 각 입자를 관찰하게 되면 각 농도별로 차이가 있는 것을 Figure 15로 확인할 수 있다. 말지방의 입자 성상을 보게 되면 제주산 말지방의 경우 liquid상과 paste상이 같이 구성되어 있어 액체상태의 외관이고, 일본산 말지방은 paste상으로만 구성되어 있어 paste한 외관을 나타낸다. 이를 현미경으로 관찰하게 되면 제주산 말지방과 일본산 말지방은 둥근 형태의 입자가 있는 것을 확인 할 수 있는데, 이는 2상으로 되어 있다는 것을 알 수 있다. 흐름성을 나타내며 제주산 말지방은 결정들이 크게 보이는 반면 부분 수침하거나 liquid상과 paste상을 분리하여 paste상으로만 구성되어 있는 일본산 말지방은 제주산 말지방보다 작은 결정들이 뭉쳐져 있다. 이에 개선된 제주산 말지방은 외관으로만 봐도 gelling되어 단단한 반고체 형태를 나타내는데 현미경으로 관찰하였을 때 작은 결정들이 지방산의 표면에 퍼져있는 것을 알 수 있다. 이러한 결정들이 물성 및 온도에 대한 영향을 미치는 것으로 판단된다. 앞에서 분석한 DSC의 data와 현미경으로 관찰된 입자들을 종합하여 보았을 때 결정화가 시작되는 온도에서 결정화가 되는 온도까지의 차이가 적으면 냉각속도가 빨라져 결정입자들이 크게 나타나는 것으로 보이며, 온도의 차이가 크면 천천히 냉각되면서 결정입자들이 작게 만들어지는 것으로 보인다. 그렇기에 개선된 제주

산 말지방, 제주산 말지방, 일본산 말지방 그리고 12-hydroxystearic acid를 각 농도별로 첨가한 실험들 중 가장 우수한 물성을 나타내는 것을 확인하였다.

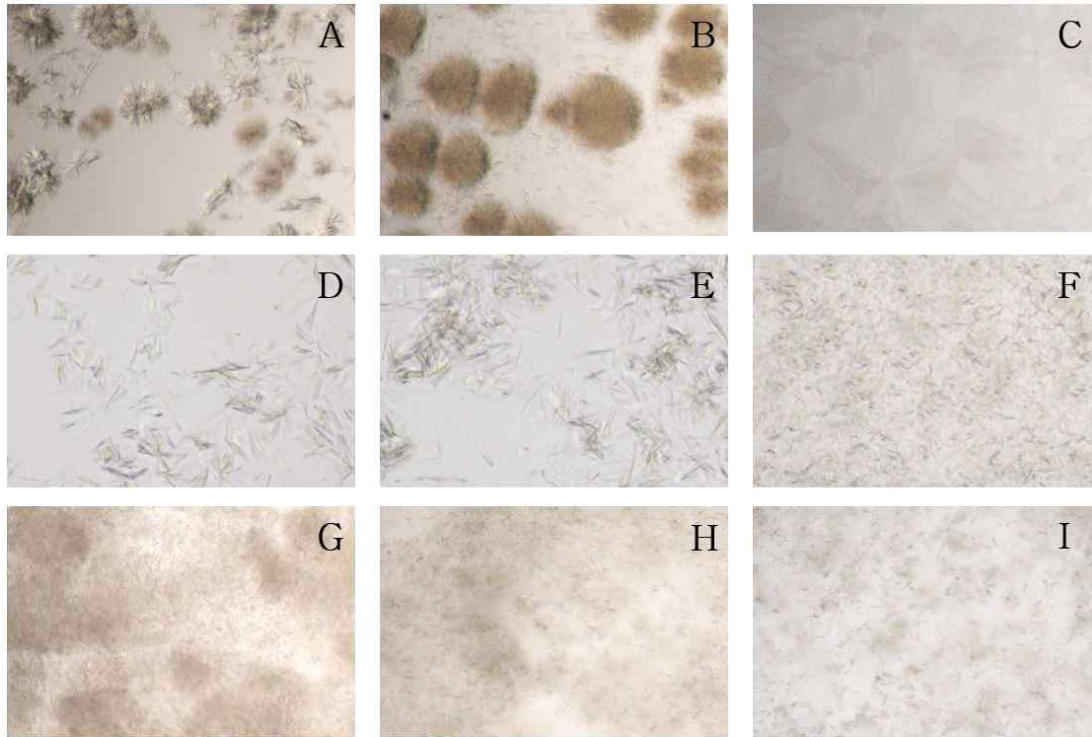


Figure 15. Microscopic particle photographs of horse fats
(observed at room temperature) ;

A : Jeju horse fat, B : Japan horse fat, C : 12-hydroxystearic acid,
D : Jeju horse fat contains HSA 0.2%, E : Jeju horse fat contains HSA 0.5%,
F : Jeju horse fat contains HSA 1.0%, G : Jeju horse fat contains HSA 2.0%,
H : Jeju horse fat contains HSA 3.0%, I : Jeju horse fat contains HSA 5.0%

IV. 요약 및 결론

제주산 말지방은 liquid상과 paste상으로 조성이 구성되어 있어 산화되기 쉬우며 품질 저하에 대한 우려가 있는 반면, 일본산 말지방의 경우 부분적으로 수소첨가 하거나 liquid상과 paste상을 분리시켜 지방산으로 구성되어 있다. 이에 제주산 말지방과 제주산 말지방의 liquid상 부분 그리고 일본산 말지방의 조성을 분석한 결과 각 말지방의 성분에 따른 비율 및 불포화지방산과 포화지방산의 비율이 크게 차이 나지 않는 것을 확인하였다.

이를 바탕으로 제주산 말지방에 총 8개의 oil gelling agent를 첨가하여 실험한 결과 12-hydroxystearic acid 2.0% 이상이면 gel이 형성되면서 일본산 말지방과 비슷한 경도를 보이는 것을 확인하였다. 그러나 2.0%에서는 발한 현상이 보여 이를 더 강화하기 위해 12-hydroxystearic acid 3.0%로 하여 실험하였다. 그 결과 실온에서도 물성의 안정성 및 경도를 유지하는 것을 확인하였다. 이에 제주산 말지방과 일본산 말지방 그리고 개선된 제주산 말지방(HSA 3.0%)을 각 온도별로 25 °C, 30 °C, 40 °C하여 점도를 측정된 결과 각 온도별의 점도 차이는 있으나 개선된 제주산 말지방이 일본산 말지방과 같은 경향을 나타내는 것을 확인하였다. 그러나 일본산 말지방도 제주산 말지방과 마찬가지로 40 °C에서는 액체화가 되어 측정이 어려운 반면 개선된 제주산 말지방은 약간의 온도로 인해 점도 차이는 있으나 경향성은 유지하는 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 바탕으로 하여 일본산 말지방과 개선된 제주산 말지방의 물성 및 점도를 확인하고자 열분석 방법 중 하나인 시차주사열량분석(DSC)을 진행하였다. 그 결과 일본산 말지방의 녹는점 및 결정화 시작온도, 결정화 온도는 39.6 °C, 16.8 °C, -4.10 °C로 나타났으며, 개선된 제주산 말지방의 녹는점 및 결정화 시작온도, 결정화 온도가 57.40 °C, 38.0 °C, -6.10 °C로 나타났다. 제주산 말지방을 단단하고 안정한 물성을 나타내고자한 개선된 제주산 말지방은 일본산 말지방보다 약 17 °C 높은 온도에서부터 녹는점이 시작되는 것을 알 수 있다. 그리고 결정화가 시작되는 온도 또한 개선된 제주산 말지방이 높은 온도에서 시작되는 것을 확인하였다. 그러나 결정화되는 온도가 일본산 말지방보다 -6.1 °C로 가장 늦게 나타나는 것으로 보이나

결정화가 시작되는 온도가 38.0 °C로 가장 높은 것으로 보아 녹는점에서 결정화가 시작되는 온도의 차이가 가장 짧으며 온도가 가장 높지만 개선된 제주산 말지방은 분리되지 않은 제주산 말지방이라 포함되어 있는 불포화지방산들의 영향으로 인해 결정화온도가 가장 낮은 것으로 보인다. 이러한 결과를 다시 정리하면, 개선된 제주산 말지방이 일본산 말지방보다 높은 녹는점과 결정화가 시작되는 온도를 나타낸다는 것을 확인하여 일본산 말지방보다 단단하고 안정한 물성을 나타낸다는 것을 확인하였다. 그리고 또한 DSC의 data와 현미경으로 관찰된 입자들을 종합하여 관찰하였을 때 결정화가 시작되는 온도에서 결정화가 되는 온도까지의 차이가 적으면 냉각속도가 빨라져 결정입자들이 크게 나타나는 것으로 보이며, 온도의 차이가 크면 천천히 냉각되면서 결정입자들이 작게 만들어지는 것으로 보인다. 이러한 결정입자들의 온도차이가 말지방들의 결정들이 물성 및 온도에 대한 영향을 미치는 것으로 판단된다. 따라서, 제주산 말지방에 12-hydroxystearic acid를 농도별로 첨가하여 실험하였을 때 3.0%가 가장 우수한 물성을 나타내는 것을 각 다양한 실험 및 분석 평가를 통해 확인하였다.

V. 참고문헌

- 1) Y. H. Park; M. J. Cho; H. J. Kim; “Comparison of physicochemical characteristics of horse fat, lard, and beef-tallow” *Korean Journal of food science and technology*, **2019**, 51(1), 1-6.
- 2) S. K. Jang; S. K. An; S. H. Jeon; “The Moisturizing Effect and Formulation Test of the Cosmetics Composed by Horse Oil Liposomes” *Kor. J. Aesthet. Cosmetol.*, **2014**, 12(6), 813-820.
- 3) Y. S. Lee; J. H. Yoon; B. A. Kim; C. I. Park; W. K. Yoo; J. W. Cho; M. R. Kim; “Effects of Horse oil on the DNCB-induced Contact Hypersensitivity in Balb/c Mice” *Kor. J. Herbology*, **2013**, 28(4), 77-81.
- 4) C. M. Park; I. K. Yeo; “Development of citrus horse fat using on Immature citrus peel and citrus peel” *Bull. Mar. Sci. Inst.*, **2016**, 40, 37-44.
- 5) Korea, 10-2016-0114113, **2016**.
- 6) H. J. Kim; Master’s Thesis Dissertation, Konkuk University, Korea (2015).
- 7) Korea, 10-2008-0103893, **2008**.
- 8) Y. H. Park; M. J. Cho; H. J. Kim; “Effects of α -, γ -, and δ -tocopherol on the oxidative stability of horse fat” *Korean Journal of food science and technology*, **2018**, 50(3), 267-273.

- 9) C. M. Shin; Y. J. Choi; “Effect of Green Tea Extract on Lipid Oxidation of Water/Horse Oil Emulsion” *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, **2018**, 19(7), 407-414.
- 10) Korea, 10-2015-7035659, **2014**.
- 11) E. J. Lee.; B. K. Koh; “Quality Properties of Rice Mook with the Addition of Gelling Agents” *Korean Journal of Food & Cookery Science*, **2017**, 33(1), 87-93.
- 12) Korea, 10-2011-7005716, **2009**.
- 13) W. G. Cho; “The Utilization of Oleogels for Cosmetics” *Journal of oil & applied science*, **2013**, 30(1), 16-34.
- 14) K. H. Choi; H. H. Son; Sang-Min Lee; “The Effect of Glossiness and Lattice Structure of Wax Matrixes on Using n-Paraffin and Branched Wax” *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **2010**, 36(2), 99-103.
- 15) P. Terech; D. Pasquier; V. Bordas; C. Rossat; “Rheological Properties and Structural Correlations in Molecular Organogels” *Langmuir*, **2000**, 16, 4485-4494.
- 16) S. Sahoo; N. Kumar; C. Bhattacharya; S. S. Sagiri; K. Jain; K. Pal; S. S. Ray; B. Nayak; “Organogels: Properties and Applications in Drug Delivery” *Designed Monomers and Polymers*, **2011**, 14(2), 95-108.
- 17) A. Vintiloiu; J. C. Leroux; “Organogels and their use in drug delivery” *Journal of Controlled Release*, **2008**, 125(3), 179-192.

- 18) Markus Burkhardt; Stefka Kinzel; Michael Gradzielski; “Macroscopic properties and microstructure of HSA based organogels: Sensitivity to polar additives” *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 331(2), 514-521.
- 19) T. Tamura; M. Ichikawa; “Effect of Lecithin on Organogel Formation of 12-Hydroxystearic Acid” *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, **1997**, 74(5), 491-495.
- 20) Jing-Liang; Rong-Yao Wang; Xiang-Yang Liu; Hai-Hua Pan; “Nanoengineering of a Biocompatible Organogel by Thermal Processing” *The journal of physical chemistry*, **2009**, 113(15), 5011-5015.
- 21) H. Y. Kuk; K. W. Song; “Rheological Properties of Antiplamine-S[®] Lotion” *Journal of Korean pharmaceutical sciences*, **2009**, 39(3), 185-199.
- 22) K. S. Yoon; “Cosmetology”, Kuhminsa, **2019**, 128-131
- 23) D. W. Hong; Master’s Thesis Dissertation, Jeju National Univ., Jeju, Korea, **2019**.
- 24) Y. B. Kim; S. J. Song; “Principles and Applications of Thermal Analysis Instruments (DSC, DTA, TGA, TMA)” *Polymer science and technology*, **1993**, 4(5), 387-397..
- 25) G. W. Hyung; “Thermal Analysis and Reaction Rate Measurement” *Ceramist*, **2002**, 5(2), 24-29.
- 26) Jiawu Gao; Lin Li; Yanping Deng; Zongming Gao; Changhua Xu; Mingxi

- Zhang; “Study of gelation using differential scanning calorimetry (DSC)”
Journal of thermal analysis, **1997**, 49(1), 303-310.
- 27) Y. S. Kim; H. M. Jeong; “Thermal Analysis of Polymeric Materials”
Polymer Science and Technology, **2011**, 22(4), 370-374.
- 28) Y. C. Kim; J. S. Park; S. H. Yang; H. L. Park; J. I. Yoh; “Kinetic Analysis of Energetic Materials Using Differential Scanning Calorimetry”
Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers, **2015**, 19(1), 33-41.
- 29) Y. T. Sohn; A. K. Lee; “Compatibility study Using Differential Scanning Calorimetry”
Journal of Korean pharmaceutical sciences, **1999**, 29(2), 117-126.
- 30) K. Nishinari; “Rheological and DSC study of sol-gel transition in aqueous dispersions of industrially important polymers and colloids”
Colloid and Polymer Science, **1997**, 275(12), 1093-1107.
- 31) K. H. Lim; “Emulsion Inversion and Emulsion Transition”
Journal of oil & applied science, **2004**, 21(4), 267-273.
- 32) J. D. Kim; S. J. Kim; H. S. Kim; Y. D. Gwon; G. H. Park; H. S. Lee; J. E. Jin; “New Cosmetics”, DongHwa Technology Publishing, **2015**, 227-248

감사의 글

처음 대학원에 들어와서 석사과정 2년은 짧으면 짧고 길면 길어서 무엇이든 가리지 말고 듣고 보고 경험하라는 말씀처럼 길게만 보였던 석사과정이 어느 덧 마무리를 하는 날이 다가왔습니다. 이루고자 했던 많은 계획들을 다시 한 번 생각해보면 이루어진 계획도 있었고 아직 진행 중인 계획도 있고 이루지 못한 계획이 있어 아쉬움이 남는 것 같습니다. 그렇기에 논문 수정을 마치고 이렇게 감사의 글을 적으니 그동안 많은 일들이 떠오르며 많은 분들에 고마움과 감사함이 크게 남는 것 같습니다. 그렇기에 학사편입을 하여 화학이라는 분야에 들어와 대학원까지 졸업할 수 있게 도와주신 많은 분들께 이렇게 감사의 인사를 드리고자 합니다.

먼저, 학부시절부터 석사과정에 이르기까지 화학이라는 분야에 관심과 흥미를 가지게 해주신 우리 화학과 김덕수 교수님, 강창희 교수님, 김원형 교수님, 이남호 교수님, 현창구 교수님, 임희정 교수님 그리고 화장품도 물리화학이라 다양한 원리로 만들어지며 화장품은 누구나 만들 수 있지만 그것을 자기의 것으로 만드는 것은 쉽지 않다라는 말을 해주시며 항상 동기 부여를 해주신 저의 지도교수님이신 윤경섭 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다.

그리고 2018년도를 시작으로 하여 아무것도 없던 화장품제형실험실에 첫 석사생으로 같이 들어와 소중한 시간을 보내며 지금까지 실험실의 기둥이 되어 버팀목이 되어준 성준이, 그리고 매번 화학이라는 분야를 공부하면서 문제가 해결되지 않으면 같이 고민해주고 옆에서 본인 일처럼 도와주던 우리 희주에게 너무나 고마움을 전하고 싶습니다. 항상 양 두손을 주먹 쥐고 힘내라고 말해주던 유연이, 장난치면 너살 좋은 리액션으로 받아주던 민근이와 뒤에서 든든한 말형으로 지켜봐주던 상덕오빠까지 우리 실험실 사람들에게 많은 고마움과 감사함을 진심으로 말씀 드립니다.

그리고 저희 실험실이 2018년 처음 생겨 처음 시도 하는 일도 많았고 처음 겪어 보는 일들이 많았지만 옆에서 많이 알려주고 도움을 주신 학과 조교선생님들과 다른 실험실 사람들 모두 감사합니다.

마지막으로, 제주도에 내려와 공부하겠다는 저에게 항상 사랑으로 믿어주며 지켜봐주신 부모님, 그리고 가끔 제주도에 내려와 에너지를 보충해주고 가는 미진 언니와 보미에게도 진심으로 사랑하고 감사하다고 전하고 싶습니다.

이제 다시 졸업이라는 이름으로 새로운 길을 시작하여 걸어가야 하지만 지금까지 많은 도움을 주신 분들의 감사함을 잊지 않으며 어디서든 최선을 다하는 모습으로 어디서든 꼭 필요한 사람이 되도록 노력하겠습니다.

감사합니다.

2019년 12월

김미선 올림