

유화공정에 의한 글리코시드 지방산 폴리에스테르의 합성

김해성

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2002년 3월 28일 접수 ; 2002년 5월 20일 채택)

Glycoside Fatty Acid Polyester Synthesis by Emulsion Process

Hae-Sung Kim

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received March 28, 2002 ; Accepted May 20, 2002)

Abstract : Methyl glycoside oleic acid polyester was successfully prepared from methyl glycosides and methyl oleate by emulsion interesterification in the presence of methyl fructoside oleic acid polyester as an emulsifier. Emulsion interesterification process was optimized to obtain 98% yield of methyl glycoside polyester within 3~5hr at temperatures as relatively low as 90~150°C and 20~200mmHg pressure with a five-fold molar ratio of oleic acid methyl ester to methyl glycoside in the presence of 2(w/w)% potassium carbonate and 20(v/v)% methyl fructoside polyester based on oleic acid methyl ester.

Keywords : methyl glycoside polyester, emulsion interesterification.

1. 서 론

인체에 공급되는 3대 주요 식품성분으로서 고에너지원인 지질소재는 생활수준의 향상과 국민 건강에 결정적인 기여를 하였으며 운동부족과 스트레스 과다로 인하여 성인병의 위험에 직면한 현대인을 위하여 전통적인 영양학적 관점에서의 칼로리 공급이라는 식품지향성 목표 뿐만 아니라 생체기능의 강화, 질병의 예방과 회복, 대사기능의 조절과 노화억제라는 기능특성화 방향으로 품질고급화가 이루어졌다. 구조지질(structured lipid), 대체지방(fat substitute), 고도불포화지방산(polyunsaturated fatty acid), 중쇄지방질(medium-chain triglyceride)등으로 대표되는 기능성 지질소재산업은 미국과 유럽 및 일본 등의 선진국에서 부가가치가 큰 고도

성장산업으로 발전되었으며, 천연지질소재의 기능특성화가 이루어지면서 생명과 건강을 유지하기 위한 식품의 영양학적 기능과 미각과 후각 및 시각이 중시되는 기호적 기능보다는 제 3차적 기능으로서의 소화흡수기능과 같은 대사기능성과 질병의 예방과 회복 및 노화방지라는 건강지향성이 강조되었고, 고에너지원인 지질소재도 영양학적 관점보다는 심장혈관기능과 플라즈마 콜레스테롤의 조절 및 성인병과 상관되는 예방의학적 목표지향성을 특징으로 하는 기능특성화가 이루어지고 있으며 앞으로 제 3차적 기능성이 강화된 지질소재가 계속 상품화 될 것으로 예상된다[1-3].

Procter & Gamble사는 96년 1월 24일 FDA로부터 Olestra의 대체지방으로서의 제품승인과 함께 향후 약 70억불 규모의 건강지향성 식품시

장을 예상하고 지방산메틸에스테르와 자당의 고치환도 에스테르인 자당폴리에스테르(sucrose polyester)의 대량생산기술을 확보하였으며, 장쇄지방산의 고치환도 에스테르인 경우에는 체내의 지방가수분해효소에 의해 분해가 되지않는 구조적 특성으로 인하여 지방이 갖는 식감과 기호성은 유지하면서 체내에서 소화흡수되지 않으므로 무열량의 기능을 나타내는 대체지방으로서 이용될 수 있어서 지방 과다 섭취에 의한 비만과 그에 따른 심장계통 질환이 우려되는 현대인을 위한 건강 지향성 식품으로 개발되었다[4].

건강지향성 지질소재로서 대체지방으로 연구 개발된 자당올레산폴리에스테르의 합성법은 Feuge[5]에 의하여 연구개발된 이래 P&G(Procter & Gamble)법으로 그 생산기술이 발전되어 왔으며 Procter & Gamble사가 기술특허권을 가진 2단계 무용매공정(two-stage, solvent-free process)이 가장 앞선 생산기술로 평가되고 있다.

Feuge 등에 의해 연구개발된 무용매법은 170℃~187℃에서 리튬과 나트륨 및 칼륨 금속비누를 촉매로 고탄소수 지방산 메틸에스테르(FAMES)와 자당을 혼화시킨 상태의 무용매 전이에스테르화법으로서 자당을 용융한 상태로 유지하기 위하여 높은 온도에서 반응시키므로 자당의 급격한 탄화로 인하여 수율이 감소하였으며, 저치환도의 자당 지방산 에스테르가 혼재되어 있어서 순수한 폴리에스테르를 정제하는데 있어서 어려운 점이 있었다. Rizzi와 Taylor[6, 7]의 P&G법에서는 제1단계 공정에서 비교적 자당이 탄화되지 않은 온도에서 자당과 지방산 메틸에스테르의 몰비를 1:3으로 낮게 유지하여 치환도가 1~3정도의 저치환도의 자당 지방산 에스테르를 생성한 다음, 제2단계 공정에서 지방산 메틸에스테르와 NaH촉매를 재첨가하고, 130~150℃에서 6시간 동안 반응하여 자당 지방산 폴리에스테르를 합성하였다. 이 방법은 비교적 자당의 탄화를 줄일 수가 있어서 90%의 수율을 얻을 수가 있다고 보고하고 있으나, 자당과 지방산메틸에스테르의 몰비가 1:16으로 매우 높고, 2단계의 반응공정을 거쳐야 하므로 반응시간이 총 10시간이나 소요될 뿐만 아니라 상당량의 금속비누를 사용하고 있다는 문제점을 내포하고 있다.

Volpenhein[8, 9]은 혼용용매인 메탄올과 함께 대두유 지방산 메틸에스테르, 지방산 2-메톡시

에스테르 등의 지방산 에스테르와 수산화 칼륨을 환류·혼화하여 알칼리 금속 지방산 비누를 만들고, 자당과 탄산칼륨, 탄산나트륨 혹은 탄산바륨 등의 촉매와 혼화한 다음 100℃까지 천천히 승온하여 균질 혼합물을 얻고, 130~145℃에서 절대압력을 최고 0.5mmHg까지 조절하여 자당 지방산 폴리에스테르를 합성하였으나 자당과 지방산의 몰비가 1:12로 높고, 반응시간이 6~8시간이 소요되며, 고진공을 필요로 하고, 분자중류법에 의한 고에너지의 분리정제를 필요로 하는 단점은 여전히 해결하지 못하였다. Yamamoto[10]는 금속비누 대신에 치환도가 1.5 정도의 저치환도 자당 지방산 에스테르를 사용하여 자당과 지방산 메틸 에스테르 및 탄산나트륨 촉매를 90~100℃에서 고속으로 교반하면서 균질혼합물을 형성시킨 후, 140~160℃에서 3mmHg이하의 절대압력으로 2~3시간 반응시켜 자당 지방산 폴리에스테르를 합성하였다. Akoh와 Swanson[11]은 자당의 수산기를 아세틸화함으로써 반응온도를 105~120℃ 범위로 낮추고 금속비누를 사용하지 않는 무용매법을 개발하였으나 금속 나트륨염을 촉매로 사용하여야 하므로 조업안정성이 문제시 된다.

자당폴리에스테르의 합성반응공정은 용매법을 근간으로 하여 연구개발되었고, 무용매공정으로 발전되었는데 용매법에서는 식품안정성의 관점에서 문제가 되는 독성용매를 사용하였고 재순환량이 상당히 비경제적이었으며 반응시간이 길고 자당의 이용율이 낮아서 생산성이 의문시되는 반면에, 무용매공정에서는 자당을 용융상태로 반응시켜야하므로 고온조업이 필요하고 지방산메틸에스테르와의 혼화성이 유지되도록 지방산금속염으로 이루어진 과량의 금속비누를 첨가하여야 하며, 고온반응에 따르는 자당의 탄화와 카라멜화를 피할 수 없고 잔존 미반응물과 착색물질 및 금속비누의 분리제거로부터 야기되는 고에너지, 고비용의 탈색여과와 분자중류법을 시행하여야 한다[12]. 지방산 에스테르 합성에 대한 기술 현황 분석으로부터 알 수 있는 바와 같이 화학적 지방산 에스테르 합성의 근본적인 문제점은 반응물의 용해도와 혼화도에 있다. 무용매 공정에서의 근본적인 문제점인 당분자가 금속비누 없이 지방산메틸에스테르 및 촉매와 효과적으로 혼화될 수 있고, 비교적 낮은 온도에서 조업이 가능하면 기질의 탄화와 카라멜화를 막아 수율과 생산성 향상 및 분리정제가 용

이할 것으로 판단되어 무용매 공정의 기술적인 문제점을 원천적으로 해결할 수 있을 것으로 판단된다. 그러므로, 본 연구에서는 기질의 용해성과 혼화도, 수산기의 반응성과 당원의 안정성이 우수하여 지방산 에스테르 합성에 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 판단되는 단쇄기 알킬 배당체를 반응출발물질로 이용하고 유화제를 첨가하여 지방산 에스테르와 의사균일상 반응계를 구성하여 무용매 공정의 문제점을 원천적으로 해결하며 경쟁력있는 고유기술화가 가능하도록 새로운 유화반응공정을 개발하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2.1. 최적 반응조건 선정

메탄올(methanol, Hayman)에 메틸글리코시드(methy glucoside 50%, methy frutoside 50%)와 탄산칼륨(potassium carbonate, Junsei) 촉매를 첨가하고 교반 반응기에서 메틸글리코실레이트(methyl glycosilate) 친핵체를 형성한 다음, 유화제와 함께 올레산 메틸 에스테르(oleic acid methyl ester, TCI)와 균질의 혼합물이 되도록 교반하면서 반응온도 90~150℃, 진공도 20~200mmHg 범위에서 메틸글리코시드 올레산 폴리에스테르를 합성하였다. 매시간마다 일정량의 시료를 취하여 THF(tetrahydrofuran, Tedia)로 회석한 후, 굴절률 검출기(R401, Waters)와 GPC 칼럼(TSK-Gel 1000HxL + 2000HxL + 2500HxL, 7.8x300mm, Tosho ; 이동상 : THF, 1ml/min)을 사용하는 HPLC(Waters) 분석법으로 미반응 지방산 메틸에스테르와 생성물을 분석하였으며, 이로부터 메틸글리코시드 올레산 폴리에스테르를 합성하기 위한 촉매함량, 물비, 아실 공여체의 영향 그리고 유화제 첨가량 등의 최적 반응조건을 검토하였다. 촉매함량은 위와 동일한 반응조건에서 올레산메틸에스테르에 대하여 1~4%(w/w)로, 메틸글리코시드와 올레산 메틸 에스테르의 물비는 1:3~1:7로, 유화제로는 메틸프록토시드 올레산폴리에스테르[13]를 올레산 메틸 에스테르에 대하여 0~20%로 첨가하면서 최적첨가량을 검토하였다.

2.2. 화학적 구조확인

메틸글리코시드 올레산 폴리에스테르의 구조

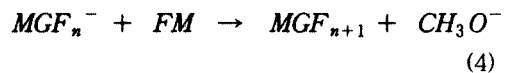
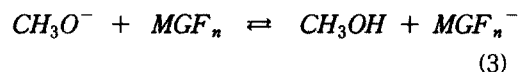
는 적외선 분광기와 수소 핵자기 공명 분광기를 이용하여 확인하였다. Akoh와 Swanson방법[11]으로 순수하게 분리, 정제된 생성물을 FT-IR 분광기(Perkin Elmer, 16F-PC)와 H-NMR 분광기(Varian, Gemini 300, 70.5MHz)로 관능기를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

메틸글리코시드 폴리에스테르 합성반응은 전형적인 친핵성 이온자 치환반응에 의하여 진행되는데, 아실 수용체인 메틸글리코시드(MG)는 메톡시드 이온(methoxide ion)에 의하여 친핵체인 메틸글리코시드 음이온(MG⁻)을 생성한다.



식 (1)에 의하여 생성된 메틸글리코시드 음이온은 아실 공여체인 지방산 메틸 에스테르의 카르보닐기를 구성하는 산소원자를 친핵공격하여 메탄올분자가 이탈되면서 메틸글리코시드 모노에스테르를 생성한다.



식 (3), (4)의 반응을 반복하여 메틸글리코시드 폴리에스테르가 생성하는데 중간 생성물인 메틸글리코시드 에스테르 음이온(MGF_n⁻)과 메틸글리코시드(MG) 및 메틸글리코시드 에스테르(MGF_n)는 지방산메틸에스테르와 혼화되어야 한다.

글리코시드 폴리에스테르의 합성반응이 효과적으로 진행되기 위해서는 반응계의 혼화도가 높게 유지되어야 하며 메틸글리코시드가 탄화되면 폴리에스테르의 수율은 급격히 감소되므로 기존 반응계의 혼화도는 금속비누의 첨가량으로 조절된다.

본 연구에서는 금속비누 대신에 유화제를 첨가함으로써 글리코시드 음이온 활성체와 글리코시드 에스테르 및 유리메틸글리코시드를 지방산 메틸에스테르와 함께 항상 유화 상태로 유지함으로써 의사 균일상 반응계를 구성하는 유화 에스테르화공정을 제시하고 최적반응조건을 검토하였다.

3.1. 최적 촉매함량

현재 상용화된 무용매법에서는 자당을 용융상태로 반응시켜야 하므로 150~180°C 범위의 고온조업이 필요하고 지방산 메틸에스테르와의 혼화성이 유지되도록 지방산 금속염으로 이루어진 상당량의 금속비누를 첨가해야 하는데, 고온반응에 따르는 자당의 탄화 혹은 카라멜화를 피할 수 없고 최종반응물에 불순물로 잔존하는 착색물질과 금속비누의 제거비용의 비중이 크며 거품의 과다생성으로 안전조업에 큰 문제점으로 지적되고 있다. 그러나, 유화에스테르화 공정에서는 금속비누의 첨가없이도 비교적 낮은 온도에서 유화상태로 에스테르화 반응이 진행되며, 알칼리촉매를 1~3%만 첨가하여도 충분한 반응속도를 유지할 뿐만 아니라 금속비누로 인한 거품의 과다생성을 피하면서 기존공정의 합성반응조건보다도 유리한 최적반응조건을 설정할 수 있었다.

자당 폴리에스테르 합성에 사용되는 촉매는 주로 강한 친핵체를 형성할 수 있는 염기성 촉매들이 사용되는데, 알칼리 금속, 알칼리 금속합금, 알칼리 금속 알콕사이드 혹은 탄산칼륨 촉매가 이용되며 공업적인 관점에서 탄산칼륨이 우수한 것으로 보고되어 있다[8]. 이와같은 염기성 촉매들은 당과 올레산 메틸 에스테르를 에스테르화시켜 당 지방산 에스테르를 생성할 뿐만 아니라, 촉매가 친핵체를 형성하면서 유리된 금속이온이 올레산 메틸 에스테르와 결합하여 부반응물인 지방산 비누를 생성한다. 따라서 촉매의 양이 증가할수록 초기 반응속도는 빨라질 수 있으나, 지방산 비누의 과다생성에 의해 거품이 유발될 수 있고, 반응물의 익류(overflow)에 의하여 조업이 제한받을 수 있으며, 염기성의 증가에 따르는 당의 불안정화에 의하여 탄화와 분해를 피할수 없으므로 수율과 분리정제에 큰 영향을 미친다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서는 가능한한 적은 양의 촉매를 사용하면서 최대의 수율과 생산성을 얻기위한 최적 촉매 함

량이 선정되어야 하는데, 대부분의 당들이 지방산 및 촉매와 균일하게 혼화되기 어렵고, 반응성이 미약하여 많은 양의 금속비누와 함께 여러 단계로 나누어 촉매를 재첨가 하거나 공업적으로 신중한 취급을 요구하는 금속촉매를 이용하고 있다[11, 12]. 기존의 공정에서는 알칼리촉매의 첨가량이 많고, 가용화제인 금속비누가 출발물질인 자당에 대하여 최고 50%까지 무리하게 사용되어서 반응시 가용화제에 의한 거품의 과다생성과 반응완결이 더디어서 반응온도를 높임에 따라서 자당의 탄화를 야기하였으며 금속비누와 미반응 지방산 메틸에스테르의 분리에 에너지 다소비공정이 추가되었다.

유화공정에서는 메틸글리코시드와 지방산 메틸에스테르가 의사균일상반응계를 형성하므로 반응성이 우수하여 적은 양의 촉매를 반응초기에만 투입하여도 최대 98%이상의 높은 수율을 얻을 수 있었다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 지방산 메틸에스테르에 대하여 2%만 첨가하여도 충분한 반응속도와 수율을 얻을 수 있었다. 따라서, 메틸글리코시드 올레산 폴리에스테르를 합성하기 위한 최적 촉매함량은 올레산메틸에스테르에 대하여 2%(w/w)이다.

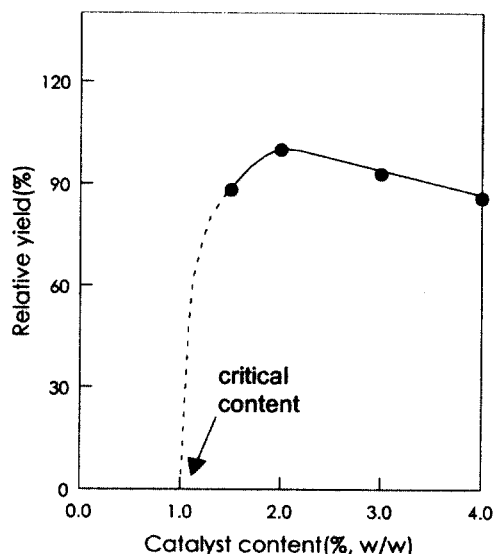


Fig. 1. Effect of catalyst contents on yield of methyl glycoside oleic acid polyester in emulsion interesterification of oleic acid methyl ester and methyl glycoside.

본 연구에서 개발한 유화공정은 탄산칼륨촉매를 2%만 사용하여도 충분한 반응속도를 유지하여 반응완결시간이 3~5시간이고, 가용화제인 금속비누를 전혀 사용하지 않고도 반응물이 균일상으로 고르게 유화될 수 있고, 유리 지방산이 생성되지 않으므로 최종 생성물의 수율과 순도가 매우 높으며 기존공정과 달리 단순한 분리조작에 의하여 쉽게 생성물을 정제할 수 있다는 장점을 갖는다.

3.2. 아실수용체와 최적 물비

지금까지 개발된 합성반응공정은 용매법과 무용매법으로 대별되는데, 용매법에서는 용매의 식품안전성이 문제되어 미국의 FDA에서는 식품용도로의 사용을 제한하였고, 무용매법에서는 자당과 지방산 메틸 에스테르의 혼화성이 가장 큰 문제점으로 지적되었다. 자당은 용융온도가 매우 높고 반응계에 존재하는 알칼리촉매와 금속염 등에 의하여 반응온도에서 쉽게 탄화되는 문제점을 갖고 있어서 탈색공정에 소요되는 비용이 높고 수율이 낮다는 문제점이 지적되고 있다. 이와같은 문제점을 해결하고자 자당을 아세틸화하여 사용한 Akoh & Swanson의 합성법 [11]은 자당의 용융온도와 조업온도를 낮추어 위에서 지적한 여러문제점을 해결하였으나, 원제인 SOAC(sucrose octaacetate)의 가격이 자당에 비하여 2배이상 고가이고 반응생성물로 생성되는 메틸아세테이트를 제거하기 위하여 액체질소를 필요로 하며, 촉매로 사용되는 금속나트륨이 비정상조업에 의하여 폭발할 위험성이 있다. 그러나, 본 연구에서 개발한 유화공정에서는 메틸글리코시드를 출발물질로 하는 새로운 합성기술로서 메틸글리코시드는 당밀로부터 대량생산할 수 있다. 당밀은 설탕정제공정에서 설탕무게를 기준으로 10내지 15%가 부산물로 얻어지는데, 가축사료나 발효모액으로 이용되고 있다. 아실수용체로서 메틸글리코시드를 사용하는 유화공정에서는 자당과 SOAC에 비하여 원료비가 절감되고, 유화제를 첨가하면 지방산메틸에스테르와 쉽게 혼화될 뿐 만 아니라, 알칼리촉매와 함께 용융되어도 열안정성이 강하여 카라멜화되거나 탄화되지 않는다.

효율적인 폴리에스테르 생산공정이 되기 위해서는 자당과 지방산의 물비가 이론적인 물비에 근사한 1:8 부근이 되어야 이상적인데, 자당은 반응성이 낮아 이론적 물비의 두배에 달하는

1:16의 물비를 필요로 하고 있다. 이에 따라 과량의 지방산 메틸에스테르가 필요하고, 생성물로부터 지방산 메틸에스테르를 회수하기가 용이하지 못하여 분자중류와 같은 고에너지, 고비용의 분리정제공정을 필요로 하고 있다. 따라서, 경제성있는 지방산 폴리에스테르 합성공정을 제시하기 위해서는 지방산 메틸에스테르의 물비가 이론적인 물비에 근접하여야 하는데 유화공정에서 메틸글리코시드 올레산 폴리에스테르를 합성하기 위한 최적물비를 검토한 연구결과는 Fig. 2와 같다.

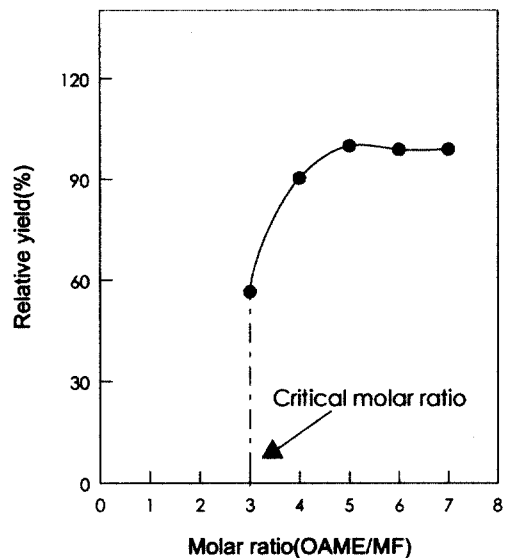


Fig. 2. Effect of molar ratio on yield of methyl glycoside oleic acid poly ester in emulsion interesterification of oleic acid methyl ester and methyl glycoside.

Fig. 2에 나타낸 바와 같이 최적물비가 1:5에서 최대수율 98%에 도달하였으며, 이론적인 물비인 1:4에 근사하여 공급된 지방산 메틸에스테르의 재순환량이 크게 감소되었다. 유화공정에서는 메틸글리코시드와 지방산 메틸에스테르 및 촉매와의 혼화성이 우수하며 메틸글리코시드의 반응성이 높고 메틸글리코시드와 지방산 메틸에스테르의 손실없이 적은 양의 물비로도 쉽게 폴리에스테르의 수율을 늘릴 수 있었다. 자당의 경우에는 지방산 메틸에스테르로 치환되는 자리가 8개이지만 메틸글리코시드는 4개이므로 출발물

질이 자당인 경우에는 메틸글리코시드에 비하여 1:8~1:16이라는 과량의 물비를 필요로하고 반응시간과 수율이 상대적으로 바람직하지 못하였으나, 본 연구에서 개발한 유화공정에서는 메틸글리코시드와 지방산메틸에스테르(FAME)의 최적 물비가 1:5이며 최종 반응생성물의 수율이 높고 미반응물을 분리하기 위하여 에너지 다소비 조작을 필요로하지 않으므로 지금까지 보고된 합성반응공정에 비하여 단위생산비용이 절감될 것으로 평가된다.

3.3. 유화제의 첨가량

기존공정은 반응속도를 충분히 높게 유지하기 위하여 반응온도를 무리하게 높여야 하므로 무리한 온도상승에 의한 자당의 탄화를 피할 수 없었으며 최고 10%에 이르러서 탈색비용과 분리정제비용이 과중하게 되었고 과량의 금속비누의 사용으로 반응완료후 순수한 생성물을 얻기 위한 고비용 및 고에너지를 요구하는 분자증류법(molecular distillation)을 시행하여야 하였다. 그러나 본 연구에서 개발한 유화공정에서는 비교적 낮은 온도범위에서 조업이 이루어지며, 금속비누를 전혀 사용하지 않고도 반응물의 혼화도와 반응수율이 높아서 간단한 분리조작으로도 쉽게 순수한 생성물을 얻을 수 있으므로 최종반응물의 순도와 탄화도의 관점에서 매우 경제적인 공정이라고 생각된다.

Mattson과 Volpenhein의 연구결과[14]에 따르면 아실 수용체가 자당인 경우 치환도는 적어도 6이상부터 체내의 지방 가수분해효소에 의하여 분해가 일어나지 않는 것으로 보고되어 있으므로 당분자의 총 수산기수중에서 적어도 75%이상 지방산과 반응하여야 온전한 대체지방으로 이용될 수 있음을 시사하고 있다. 기존 공정에서는 완전한 당 폴리에스테르를 합성하기 위해서는 당이 탄화되지 않으면서 반응온도를 가능한 높게 유지하여야 한다. Rizzi와 Taylor[6]의 경우, 반응온도를 150~180℃부근에서 폴리에스테르를 합성하였지만, 두단계반응과 과량의 물비 및 촉매를 제첨가하고 반응시간을 10시간 이상 지속시켜야 했기 때문에 폴리에스테르 단위생산비용이 증가하였다.

자당폴리에스테르의 합성반응조건은 자당의 탄화를 피하면서 가능한 높은 반응속도를 유지하며 에스테르화반응이 지속되도록 충분히 빠른 속도로 메탄올분자가 제거될 수 있게 최적화되

어야 하는데, 반응온도와 촉매량 및 금속비누의 첨가량에 의하여 조절된다. 기존공정은 과량의 물비, 무리한 반응온도와 진공도, 금속비누의 대량첨가 등으로 거품의 과다생성으로 인한 익류위험과 분리정제비용의 비중이 높으나 유화공정은 위에 열거한 모든 관점에서 기존공정의 문제점을 모두 해결함으로써 반응계의 조업안정성이 우수하여 쉽게 scale-up할 수 있다는 장점을 갖는다.

본 연구에서는 메틸푸록토시드 올레산 폴리에스테르를 유화제로 사용하여 유화제의 첨가량에 따른 메틸글리코시드 올레산 폴리에스테르의 수율을 측정한 결과 Fig. 3에 도시한 바와 같이 20%일 때 최대 수율 98%에 도달하였으며, 최적 유화제 첨가량은 올레산 메틸 에스테르를 기준으로 용량백분율로 20%임을 알 수 있었다.

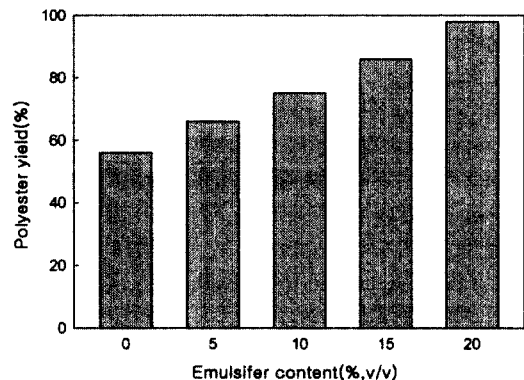


Fig. 3. Effect of emulsifier content on yield of methyl glycoside oleic acid polyester in emulsion interesterification of oleic acid methyl ester and methyl glycoside.

Table 1에 나타낸 바와 같이 유화공정에서는 메틸글리코시드는 자당과 달리 탄화되지 않고 반응이 완결되며 P&G 공정에서의 금속비누의 첨가 및 탄화와 분리정제의 문제를 해결할 수가 있었고, 불안정한 금속촉매에 의한 공정 안전성 문제도 제기되지 않을 뿐만 아니라 치환도도 메틸글리코시드가 갖고 있는 수산기 4개 모두 치환되었으며 유화에스테르화공정의 우수성을 비교 검토할 수 있었다.

Table 1. Comparison of Optimized Reaction Conditions for Sugar Fatty Acid Polyester Production

Processes Conditions	P&G process	Akoh & Swanson process	Emulsion process
Reaction sequence	Two stage	One stage	One stage
Mole ratio (Sugar : FAME*)	1:16	1:10	1:5
Acyl acceptor(Sugar)	Sucrose	Sucrose octaacetate	Methyl glycoside
Reaction time(hr)	10	2~3	3~5
Temperature(℃)	150~180	105~120	90~150
Catalyst	1~5%, NaH	1~2% Na metal	2% K ₂ CO ₃
Solubilizer	Potassium soap	None	Emulsifier
Vacuum	0.5~15mmHg	0~5mmHg (liquid N ₂)	20~200mmHg
Yield(%)	90	96.1~99.5	96~98
Leaving group	Methanol	Methyl acetate	Methanol

* FAME(fatty acid methyl ester)

4. 결론

메틸 글리코시드와 올레산 메틸에스테르로부터 무용매 유화에스테르화 공정에 의하여 메틸 글리코시드 올레산 폴리에스테르를 합성하고 최적 반응 조건을 검토한 결과, 메틸글리코시드와 올레산 메틸에스테르의 최적 몰비는 1:5, 촉매인 탄산칼륨과 유화제인 메틸푸록토시드 폴리에스테르의 최적 첨가량은 올레산 메틸에스테르를 기준으로 각각 2%(w/w)와 20%(v/v)이었으며, 최적 반응 경로 90~150℃에서 절대압력 20~200mmHg 일 때 반응시간 3~5시간 후에 메틸 글리코시드 폴리에스테르의 수율은 98%에 도달하였다.

참고문헌

1. C. C. Akoh, *Food Sci. and Nutr.*, **35**, 405 (1995).
2. M. J. Mellies, C. Vitale, R. J. Jandacek, G. E. Lamkin, and C. J. Gliueck, *Am. J. Clin. Nutr.*, **41**, 1 (1985).
3. F. W. Fallat, C. J. Gliueck, R. Lutmer, and F. H. Mattson, *Am. J. Clin. Nutr.*, **29**, 1204 (1976).
4. C. C. Akoh, "Carbohydrate Polyesters as Fat Substitutes", Marcel Dekker, Inc., New York (1994).
5. R. O. Feuge, Jr. H. J. Zeringue, T. J. Weiss, and M. J. Brown, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 56 (1970).
6. G. P. Rizzi and H. M. Taylor, *U.S. Patent* 3,963,699 (1976).
7. G. P. Rizzi and H. M. Taylor, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 398 (1978).
8. R. A. Volpenhein, *U.S. Patent* 4, 517,360 (1985).
9. R. A. Volpenhein, *U.S. Patent* 4, 518,772 (1985).

10. T. Yamamoto and K. Kinami, *U.S. Patent* 4, 611,055 (1986).
11. C. C. Akoh and G. G. Swanson, *J. Food Sci.*, **55**, 236 (1990).
12. M. G. Buter, B. Barmantlo, and U. Eicken, *U.S. Patent* 5, 580,966 (1996).
13. J. H. Heo, C. T. Kim, and H. S. Kim, *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, **15**, 1 (1998).
14. F. H. Mattson and R. A. Volpenhein, *J. Nutr.*, **102**, 1177 (1972).