DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 26, No. 1, 1982
Printed in the Republic of Korea

비이온성 계면활성제의 합성에 관한 연구 (제 4 보). 미오-이노시톨 에스테르의 합성과 계면활성

孫周煥† · 南基大*
인하대학교 공과대학 화학공학과
*충북대학교 공과대학 화학공학과
(1981. 10. 21 접수)

Studies on the Synthesis of Nonionic Surfactants (IV). Synthesis of *myo*-inositol Esters and their Surface Activities

Joohwan Sohn† and Kidae Nam*
Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 160, Korea
**Department of Chemical Engineering, Choongbuk University, Cheongju 310, Korea*
(Received Oct. 21, 1981)

요 약. 미오-이노시톨과 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 및 올레산등 5종의 지방산 메틸에스테르를 디메틸술폭시드 용매내에서 에스테르교환반응을 행하였다. 에스테르교환반응생성물은 얇은막 크로마토그래피, 관 크로마토그래피에 의하여 각각의 에스테르를 분리할 수 있고 미오-이노시톨 모노에스테르는 향류분배 방법에 의하여 잘 분리할 수 있다. 모노에스테르의 수용액에 대한 표면강력, 기포력, 유화력등을 측정하고 색소법에 의한 임계미셀농도를 추정하고 HLB값을 산정하였다. 이 결과로 미오-이노시톨모노에스테르는 계면활성을 나타낸다는 사실을 알았다.

ABSTRACT. Transesterification reactions were carried out with *myo*-inositol and five fatty acid methyl esters such as methyl laurate, methyl myristate, methyl palmitate, methyl stearate and methyl oleate in the dimethylsulfoxide solvent. Their products were separated by both thin layer chromatography and column chromatography, and *myo*-inositol monoesters were quantitatively separated by counter current distribution. We measured their surface tension, foaming power and emulsifying power, determined critical micelle concentrations by the color method, and evaluated their hydrophilic-lipophilic balance. The results show that *myo*-inositol monoesters exhibit surface activities.

1. 서 론

폴리올의 지방산 에스테르 가운데 당류 및 당류 유도체등을 친수성 성분으로 한계 면활성제[1]가 알려져 실용되고 있다. cyclitol류의 하나인 이노시톨이 Sherer[2]에 의하여 발견된 이래 이것은 주로 입체화학적 및 생화학적 측면에서 연구되어 왔으나 이것의 화학성은 당류와 매우 비슷하다고 알려져 있다[3].

이노시톨의 입체이성질체 가운데 *myo*-inositol (이하 MI로 칭함)은 천연에 많이 분포되어 있고 특히 쌀겨에 약 15% 포함된 phytin을 가수분해하여 쉽게 얻어진다. 따라서 근래 화학공업에서 석유대체 자원의 하나로 연구되는 sucrochemistry와 더불어 이노시톨의 화학에 대하여도 관심을 가져볼만하다. 이노시톨은 인간의 필수영양성분의 하나라는 설[4]이 있고, 또 당류에서 유도된 계면활성제는 생분해성이 크다는 점[5]

등을 참작하면 이노시톨을 친수성 성분으로 한 계면활성체에 목적을 둔 이것의 지방산 에스테르의 합성은 가식성(可食性)계면활성제, 나아가서는 세제를 개발하여 환경오염의 방지에도 기여할 수 있는 연구의 기초가 된다고 하겠다.

MI를 산무수물 또는 산할로겐화물등으로 에스테르화하면 여러가지 부분에스테르화 생성물의 혼합물이 얻어지거나 헥사에스테르까지 반응이 진행된다. 따라서 이것의 헥사에스테르에 관하여는 비교적 많이 연구되어 있다[6]. 이노시톨의 부분에 스테르합성에 관하여는 MacCasland, Angyal, Kotaki 그리고 Freire 등의 연구[7~9]가 있으나 각각의 에스테르를 분리하는데 어려운점이 있다. 이노시톨 모노에스테르만을 목적으로 한 합성방법으로는 이노시톨의 산화생성물인 이노소오스(inosose)로부터 복잡한 과정을 거쳐 합성한 몇가지 보문[10]이 있을뿐 더구나 계면활성과 관련시켜 계통적으로 자세히 검토한 문헌은 아직 찾아볼 수 없다. 따라서 저자는 MI와 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 및 올레산등 지방산메틸에스테르(이하 이것을 순서대로 각각 ML, MM, MP, MS 및 MO로 칭함)를 DMSO 용매내에서 에스테르 교환반응을 행하여 모노에스테르를 효과적으로 분리하는 방법과 이것들의 몇가지 계면활성에 대하여 약간 검토하였다.

2. 실험방법

시약 및 장치. 합성출발원료인 MI은 Analabs Inc. 제를 120 °C에서 24시간 건조하고, 지방산 메틸에스테르류와 그밖의 시약은 Tokyo Kasei 특급시약을 사용하였다. 이들의 녹는점 또는 끓는점은 문헌과 잘 일치한다. DMSO는 Cumper의 방법[11]으로 정제하고 Dreywood 시약, 실리카겔등은 E. Merck 제(GR)를 사용하였다. 반응장치는 전보[12]와 같고 이노시톨 및 지방산의 분석은 각각 Beckman Model DU, Perkin-Elmer 202 분광광도계를 사용하고 적외선스펙트럼은 Perkin-Elmer 521 적외선 분광광도계를 사용하여 얻었다. 또 녹는점은 Electrothermal 미량녹는 점 측정장치(영국제)로 측정하였다.

미오-이노시톨 에스테르의 합성방법. 잘 정제한 DMSO 200 *ml*를 반응용기에 넣고 MI 미분말 18g(0.1 mole)을 가하여 가열 용해하고 크실렌 30*ml*에 메톡시화나트륨 1 g을 서스펜션한 것을 가한 다음 지방산 메틸에스테르를 가하여 물 중탕에서 Hirschberg 젓개로 잘 저으면서 80°C에서 2시간 각각 반응시켰다. 여기에서 MI 10.7g(0.05mole), MM 11.5g (0.05mole), MP 12.3g(0.05mole), MS 13.0g (0.05mole), 그리고 MO는 12.8 g(0.05 mole)을 각각 사용하였고 반응시키는 동안 벤젠을 가하여 메탄올을 함께 끓는 혼합물로하여 증류하였다. 반응물은 방치하여 상온이 되게한 다음 아세트산으로 중화하고 부탄올-초산에틸(1 : 4 v/v)혼합용매로 3회 추출하여 얻음물로 3회 씻고 20 mmHg 감압하에 농축하여 얻은 물질을 디옥산에 용해한 다음 과량의 에테르를 가하여 다음과 같은 물질들을 얻었다.

라우르산 에스테르 : 백색고체 14.5 g, 수득률 76%

미리스트산 에스테르 : 백색고체 16.6 g, 수득률 84%

팔미트산 에스테르 : 백색고체 17.8 g, 수득률 87%

스테아르산 에스테르 : 백색고체 17.3 g, 수득률 82%

올레산 에스테르 : 백색고체 15.1 g, 수득률 72%

반응생성물의 분리. 반응생성물은 우선 Kinoshita의 방법[13]을 적용한 얇은 막 크로마토그래피(이하 TLC로 칭함)에 의하여 조사하였다. 이 결과는 *Table* 1에 나타내었다. 다음 Otake 및 저자의 슈크로오스 에스테르의 분리방법[14]을 참작하여 다음과 같은 관 크로마토그래피(이하 CC로 칭함)에 의하여 분리하였다.

안지름 10 mm, 길이 230 mm 관에 105 °C에서 3시간 건조한 실리카겔(100~150 mesh) 6 g을 클로로포름 30 *ml*에 서스펜션시켜 채우고 반응생성물 60 mg의 5% 클로로포름 용액을 가하고 실온에서 100% 클로로포름 100 *ml*, 메탄올-클

Table 1. Thin layer chromatography of transesterification products of *myo*-inositol with fatty acid methylesters.

Developer	Reaction products	$R_f \times 100$					
		Free *myo*-inositol	Monoester	Diester	Triester	Polyester	Fatty acid methyl ester
A	Myristate	0	17	47	65	93-	100
	Stearate	0	19	51	61	73-	100
B	Myristate	0	23	53	72	78-	100
	Stearate	0	20	51~60	71~75	80-	100

Plate : glass plate(200×200×3 mm). Absorbent: silica gel G (E. Merck for chromatography). Developer: (A) Methanol-chloroform-heptane (15:60:25 v/v); (B) Methanol-chloroform-acetic acid-water (10:80:8:2 v/v). Condition: Relative humidity: 50~60%. Temperature: 20~25°C. Detection of spot: Chromatoplates were sprayed with antimony pentachloride-chloroform (12:8 v/v) solution and then heated at 100~150°C for 20 minutes. Color of spot: black or yellowish brown.

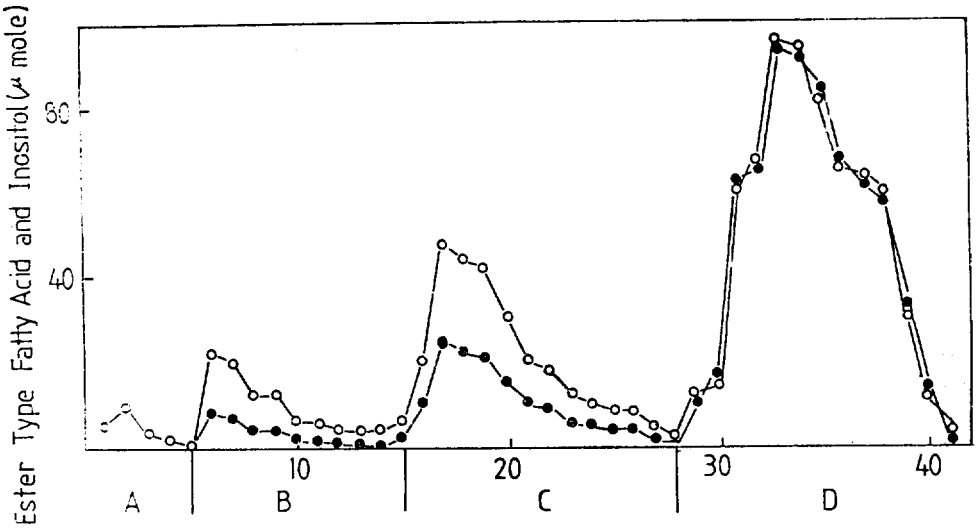

Fig. 1 Column chromatography of the *myo*-inositol myristate on silica gel eluted by chloroform-methanol at 20~25 °C. Silica gel used: 6 g, column length: 230 mm, Dia: 10 mm. -○- ester type fatty acid; -●- ester type *myo*-inositol. A: 100% $CHCl_3$; B: MeOH-$CHCl_3$ (5:95 v/v); C: MeOH-$CHCl_3$ (8:92 v/v); D: MeOH-$CHCl_3$ (20:80 v/v).

로로포름 5 : 95(v/v) 150 m*l*, 8 : 92(v/v) 200 m*l*, 및 20 : 80(v/v) 200 m*l*의 순으로 용리하였다. 이때 용리의 유속은 0.5 m*l*/min, 용출액은 각각 13 m*l*씩 분할하여 취하고 이노시톨 및 에스테르형 지방산기를 각각 분석하였다. 이 결과에 대한 한가지 예로 미리스트산 에스테르에 대한 결과를 *Fig.* 1에 나타내었다.

이노시톨 및 에스테르형 지방산기의 분석. 이노시톨은 Dixon의 방법[15]에 따라 λ_{max} 260mμ에서, 에스테르형 지방산기는 Goddu-LeBlanc-Wright의 방법[16]에 따라 λ_{max} 520 mμ에서 각각 분광광도법에 의하여 분석하였다.

검량선. Kinoshita의 방법[13]에 따른 TLC에 의하여 전개한 크로마토판을 공기중에서 건조하여 자외선을 쪼여 형광점적을 찾아 예비관찰한 점적과 비교하고 이 점적의 중심부분을 각각 긁어 모아 THF 10 m*l*씩으로 6회 추출하고 걸러서 거른액을 10 mmHg 감압하에 농축하여 얻은 물질을 메틸 에틸케톤과 헥산 동량 혼합용매에서 2회 재결정하고 진공건조한 것을 표준물질

로 하여 본 연구에서의 분석방법과 같은 조건 및 방법에 따라 검량선을 작성한 결과 본 실험 범위 내에서 Lambert-Beer의 법칙이 잘 이루어진다.

향류분배. 반응생성물로 부터 모노에스테르를 되도록 효과적으로 얻기 위하여 향류분배방법을 적용하여 분리해 보았다. 이때 용매는 예비시험으로 찾아낸 헥산(bp 60~70°C)-트리클로로에틸렌(2 : 8 v/v)계 용매와 메탄올-물(8 : 2 v/v)계 용매를 사용하고 40°C에서 분배시켰다. 반응생성물 5g에 대하여 사용한 용매의 총량은 500m*l*이다. 이 실험의 결과로 얻은 분배곡선의 한가지 예를 *Fig.* 2에 나타내었다. 향류분배의

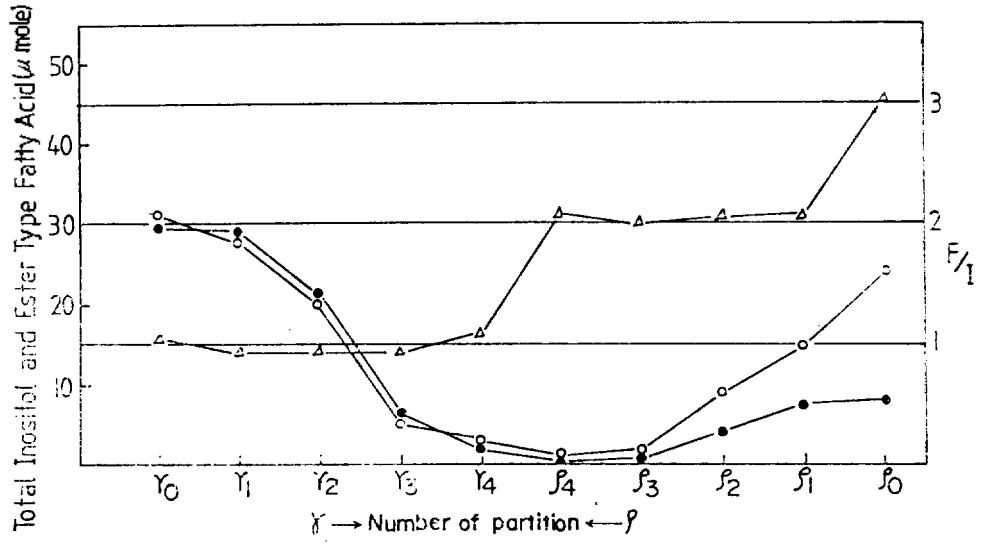

Fig. 2. Counter current distribution curve for transesterification product of *myo*-inositol with methyl myristate (hexane-trichloroethylene and methanol-water system). -○-, Ester type fatty acid; -●-, ester type *myo*-inositol; -△-, *F/I*

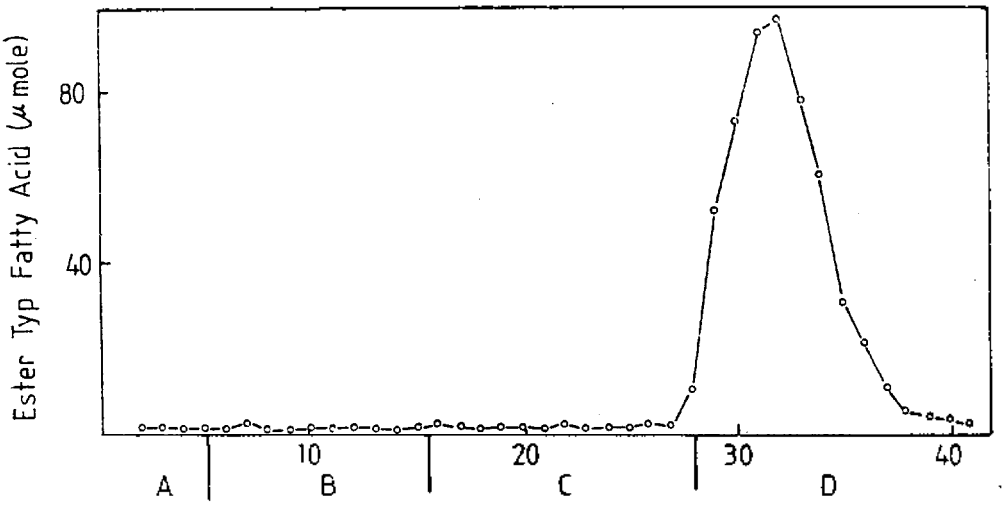

Fig. 3. Column chromatography of *myo*-inositol monomyristate on silica gel eluted by chloroform-methanol at 20~25°C. Silica gel used: 6g, columnlength: 230mm, dia.: 10mm. -○-, ester type fatty acid. A: 100% $CHCl_3$; B: MeOH-$CHCl_3$ (5:95 v/v); C: MeOH-$CHCl_3$ (8:92 v/v); D: MeOH-$CHCl_3$ (20:80 v/v).

Table 2. Elementary analysis and saponification value of ponoesters.

Esters	Elementary analysis				Saponification values	
	Calc'd		Found			
	C	H	C	H	Calc'd	Found
MIML	59.65	9.46	59.83	9.28	154.8	156.3
MIMM	61.51	9.81	61.28	9.89	143.7	145.9
MIMP	63.13	10.11	63.03	10.25	134.0	132.0
MIMS	64.54	10.38	64.24	10.46	125.6	124.2
MIMO	64.84	9.98	64.98	10.08	126.2	125.6

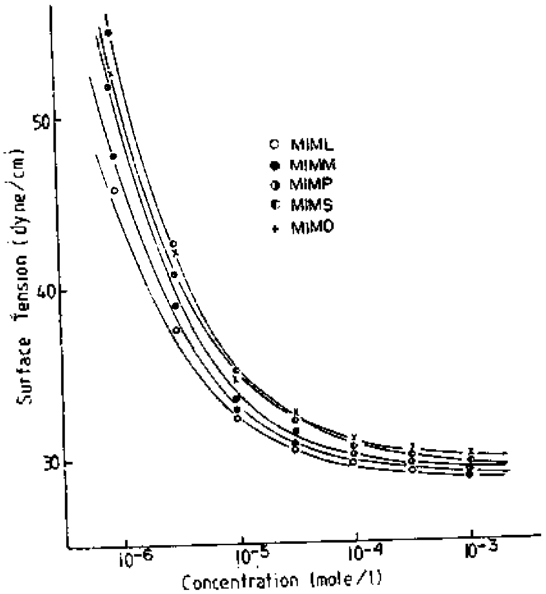

Fig. 4. Surface tension of the *myo*-inositol monoesters at 25°C.

결과로 얻은 극성층용매는 10 mmHg 감압하에 농축하고 아세톤-핵산(1 : 1 v/v) 혼합용매에서 재결정하여 다음 물질들을 얻었다.

myo-inositol monolaurate: 백색고체 mp 47~48 °C

myo-inositol monomyristate: 백색고체 mp 77~79 °C

myo-inositol monopalmitate: 백색고체 mp 95~97 °C

myo-inositol monostearate: 백색고체 mp 102~104 °C

myo-inositol monooleate: 백색고체,

(이하 이것을 순서대로 각각 MIML, MIMM, MIMP, MIMS 및 MIMO로 칭함).

Table 3. Foaming power and foam stability of *myo*-inositol monoacylesters at 25°C.

Esters	Concentration (g/100m*l*)			
	0.05	0.10	0.25	0.50
MIML	15(13)	18(15)	26(19)	42(38)
MIMM	24(20)	27(21)	34(28)	48(42)
MIMP	28(24)	32(26)	37(31)	55(51)
MIMS	34(29)	36(31)	42(37)	58(55)
MIMO	29(26)	35(30)	39(36)	57(54)

Unit: mm; Parentheses are foam stability at 25°C.

극성층물질의 분석 및 확인. 향류분배의 결과 극성층에서 얻은 물질은 앞에서 반응생성물에 대하여 행한 바와 같은 방법으로 TLC 및 CC를 행하였다. 또 원소분석, 비누화값의 측정, 적외선 스펙트럼등으로 확인되었다. 이 결과는 각각 *Fig*. 3 및 *Table* 2에 나타내었다.

표면장력, 기포력 및 안정도의 측정. *JIS K*-3362의 방법에 따랐으며 표면장력은 25 °C에서 0.3% 이하의 수용액에 대하여 측정하였고, 기포력과 안정도는 25 °C에서 0.5% 이하의 수용액에 대하여 측정하였다. 이 결과는 *Fig*. 4 및 *Table* 3에 나타내었다.

유화력의 측정. Kimura의 방법[17]에 따라 25°C에서 1 %수용액의 벤젠, 콩기름등 각 10 m*l*에 대하여 측정하였다. 이 결과는 *Fig*. 5~6에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

합성결과. 이노시톨의 부분에스테르는 이소프

로필리렌 유도체 또는 이노소오스를 거쳐서 얻어지는데 이 과정은 모두 히드록시기를 보호한 다음 에스테르화하는 수단이다[7,10]. 근래 폴리올 및 당류의 부분에스테르화를 목적으로 비수용매 내에서의 에스테르교환반응이 많이 연구되고 있다[8,18]. 저자는 DMSO 용매내에서 MI와 C_{12}~C_{18} 범위의 지방산 메틸에스테르와의 에스테르교환반응을 행하여 생성물을 TLC로 분리한 결과 *Table* 1과 같이 R_f값이 서로 다른 여러개의 점적을 관찰할 수 있었다. 따라서 이 반응 생성물을 CC로 분리하여 용출액의 일정량을 분할하여 취하고 에스테르형 이노시톨 및 지방산을 각각 분석하여 *Fig.* 1과 같은 결과를 얻었다. 즉 처음 용출액 구분 [A]에서는 이노시톨이 검출되지 아니하였고, 에스테르형 지방산만이 검출되었다. 둘째번 구분 [B]로 부터 [D]에 이르는 동안 에스테르형 이노시톨과 지방산이 검출되었는데 [B], [C], [D] 각 구분에서의 평균 F/I값[에스테르형 지방산(mole)/에스테르형 이노시톨(mole)]을 구하면 각각 3.06, 1.96, 0.98이다. 따라서 이것은 각각 트리, 디, 모노에스테르에 해당하는 것이라 판정할 수 있겠다. 비수용매내에서 당류와 지방산 에스테르를 반응시켜 에스테르를 합성할 경우 반응하지 않고 남은 당류, 용매, 촉매등을 잘 제거하고 또 여러가지 부분에스테르를 각각 분리하여 정제하기 위한 공업적인 방법은 대개 침전법, 추출법, ultrafiltration법등이 이용되고 있다[1,19]. 또 TLC 및 CC등을 대형화하여 어느정도 공업적 규모의 분리가 가능하다 할지라도 어느 방법이나 조작이 간단치 못하다. 저자는 비교적 값싼 용매를 사용하는 향류분배 방법에 의한 분리를 시도하여 *Fig.* 2와 같은 결과를 얻었다. 이 향류분배곡선에서 극성층($r_0, r_1 \cdots r_4$)의 F/I값은 거의 1이다. 따라서 모노에스테르는 극성층에 옮겨졌다고 생각할 수 있다. 극성층에서 얻은 물질은 TLC의 결과 단일 점적이 관찰되었고 CC의 결과 *Fig.* 3과 같은 크로마토그램을 보여준다. 이것을 *Fig.* 1과 비교하여 검토하면 분명히 [D]구분에서 모노에스테르만이 검출되는 것을 알 수 있고 이러한 결과는 슈크로오스 에스테르를 처리하여 얻은 결과[14]와 매우 비슷한 경향을 보여준다. 극성층에서 얻은 물질들의 원소분석과 비누화값을 측정한 결과 *Table* 2에 나타나 있는 바와 같이 이노시톨 모노에스테르의 이론값과 잘 일치한다. 또 이 화합물들의 적외선 스펙트럼을 검토한 바

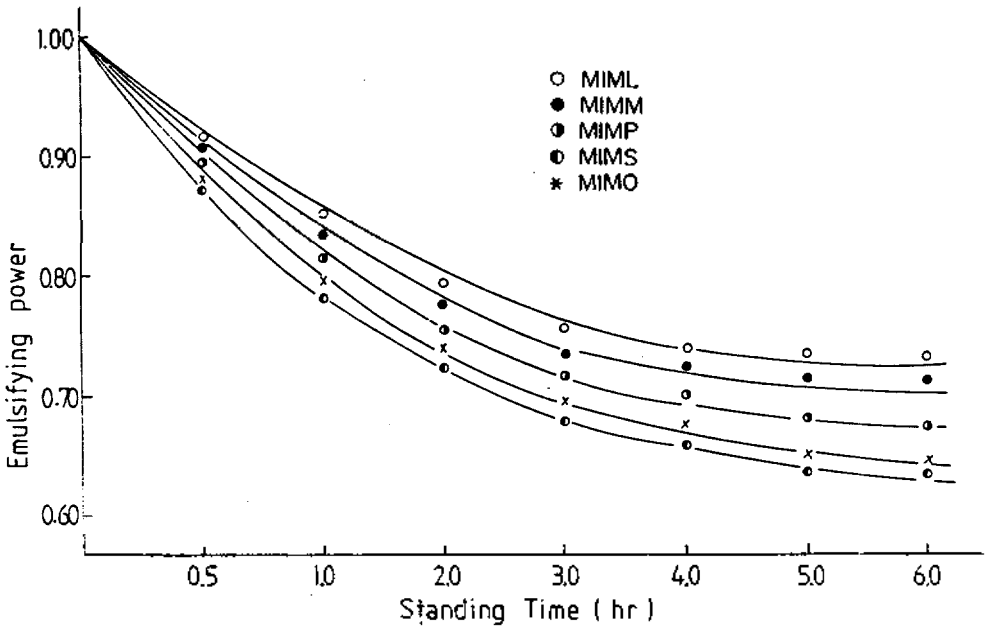

Fig. 5. Emulsifying power of the *myo*-inositol monoesters for benzene at 25°C.

에 의하면 MI의 특유한 날카로운 축결합 C-OH의 $\nu_{C=O}$ 1050 cm^{-1}을[20] 찾아볼 수 없고 1750~1735 cm^{-1} 부근에 에스테르의 $\nu_{C=O}$가 나타나고 1350~1180 cm^{-1} 영역에 걸쳐 거의 같은 간격으로 작은 흡수띠가 나타나 있는데 이것은 고급 지방산 메틸렌의 wagging motion에서 유래된 것이라 생각된다[21]. 이와 같은 결과는 주로 MI의 축결합 히드록시기가 에스테르화 되었을 것이라는 정보의 하나가 될 것으로 짐작되나 본 연구에서는 이들에 대한 입체형태의 고찰에 목적을 둔것이 아니기 때문에 이에 관하여는 더욱 연구를 진행시켜 검토해야 할 것이다.

계면활성. 표면장력을 측정한 결과 소수성 성분의 탄소수 또는 불포화 결합의 존재로 말미암아 약간의 차이를 보였으나 10^{-4}~10^{-5}mole/l에서 30~36 dyne/cm까지 표면장력을 저하시켰다(*Fig.* 4). 기포력은 전체적으로 다른 비이온성 계면활성제의 기포력[22]보다 약하고 음이온성 계면활성제의 기포력[23]보다는 훨씬 약한 경향을 보였다(*Table* 3). 탄화수소계 용매 및 식물성 기름에 대한 유화력은 다른 비이온성 계면활성제와 비교하여 크게 다른점이 없으나 슈크로오스 에스테르의 유화력[14]과 비슷하므로 가식성 계면활성제, 식품의 LL(Long Life)화에 대한 이용이 기대된다. 또 소수성 부분의 탄소수에 따라 크게 다른 점을 찾아 볼 수 없으나 본 실험범위 내에서는 탄소수 증가에 따라 약간 감소하는 경향이고 식물성 기름에 대한 유화력이 큰 경향으로 나타난다(*Fig.* 5,6). 임계미셀농도(CMC)를

Table 4. Critical Micelle concentration and hydrophilic-lipophilic balance of *myo*-inositol monoacylesters.

Esters	CMC($\times 10^5$ mole/l) at 25 °C	HLB		
		Griffin	Davies	Osipow
MIML	21.5	11.4	11.1	12.5
MIMM	13.7	10.5	10.2	11.5
MIMP	9.5	9.9	9.2	10.8
MIMS	5.2	9.2	8.0	10.1
MIMO	6.3	9.0	8.2	9.8

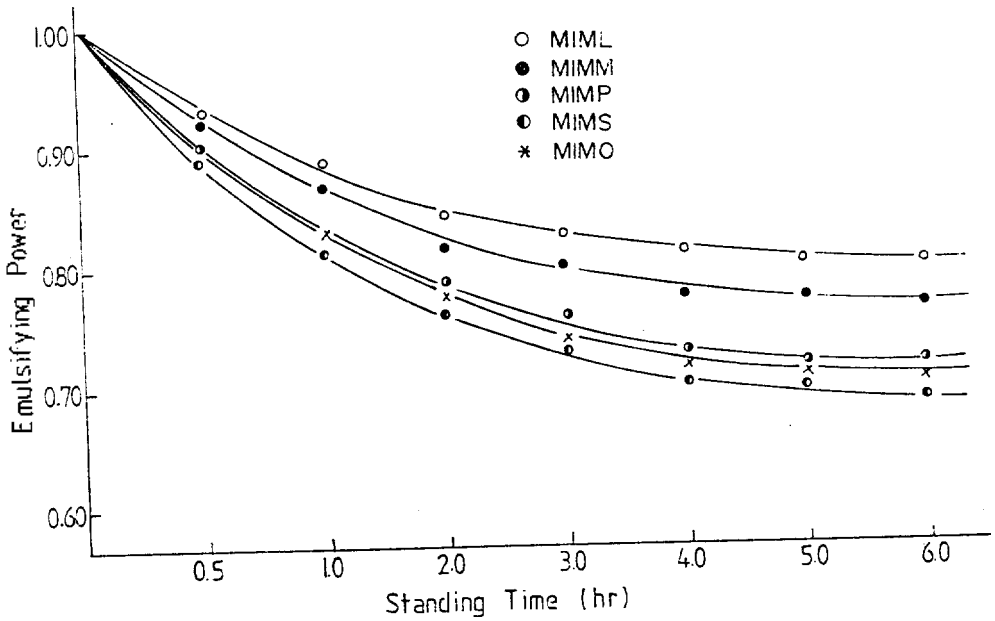

Fig. 6. Emulsifying power of the *myo*-inositol monoester for soybean oil at 25°C.

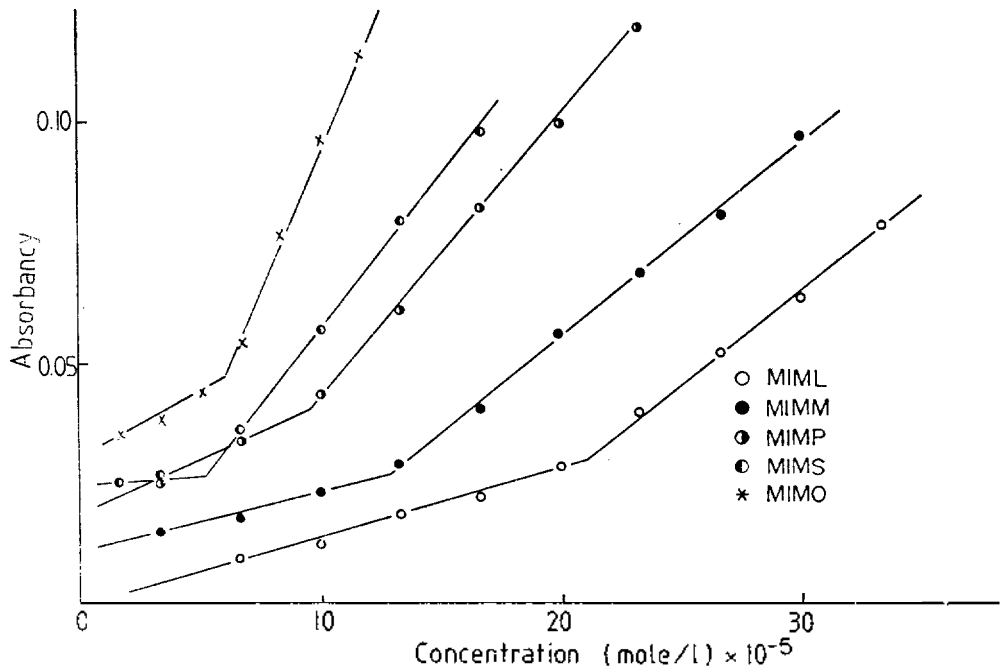

Fig 7. CMC of *myo*-inositol monoesters at 25°C.

알아 볼 목적으로 orange OT를 사용한 색소법[24]을 적용하여 λ_{max} 497 mμ에서 색소의 가용화량을 분광광도법으로 정량한 바 *Fig*. 7과 같은 결과를 보여준다. 여기에서 구한 CMC 값과 Griffin[25], Davies[26], Osipow[27] 등이 제안한 계산식에 의하여 계산된 HLB를 *Table* 4에 나타내었다. 이것들은 5.2~21.5×10^{-5}mole/l 부근에서 CMC가 관찰되었고, HLB는 8~13 범위라는 것을 알았다. 따라서 O/W 형 유화제로서 이용할 수 있겠고 또 소수성 성분의 선택에 따라 여러가지 용도에 알맞는 비이온성 계면활성제가 개발될 수도 있겠다.

4. 결 론

DMSO 용매내에서 미오-이노시톨과 탄소수 12~18 범위의 지방산인 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 그리고 올레산등의 메틸에스테르와의 에스테르교환 반응으로 미오-이노시톨 지방산 에스테르를 각각 합성할 수 있다.

에스테르화반응 생성물은 TLC, CC에 의하여 각각의 부분에스테르를 분리할 수 있고 헥산-트리클로로에틸렌계 용매와 메탄올-물계 용매에 의한 향류분배 방법으로 모노에스테르만을 극성 용매층으로 옮겨 잘 분리할 수 있다.

모노에스테르의 수용액은 10^{-4}~10^{-5} mole/l에서 30~36 dyne/cm까지 표면장력을 저하시키고 색소 가용화법에 의하여 추정된 임계미셀농도는 5.2~21.5×10^{-5} mole/l 부근에서 관찰되었다. 또 몇가지 계산식에 의하여 계산된 이들 모노에스테르의 HLB는 8~13 범위이다.

끝으로 이 연구를 수행함에 있어 인하산업과학기술연구소에서 지급하는 연구조성금이 큰 도움이 되었기에 감사한다.

인 용 문 헌

1. M. J. Schick and F. M. Fowkers, "Surfactant Science Series." Vol. 1, P. 247, Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A., 1966; J.C. Colbert, "Sugar Esters, Preparation and Applications," P. 64, Noyes Data Corp., London, England, 1974.

2. J. Sherer, *Ann.*, **73**, 322 (1850).
3. T. Posternak, "The Cyclitols," Holden-Day, Inc., Publishers, San Fransisco, U.S.A., 1965; K. Kaul, *Botanica*, **25**, 28 (1975).
4. H. Egle and V. I. Oyama, *J. Biol. Chem.*, **228**, 191 (1957).
5. H. Kulovana and P. Pitter, *Tenside*, **3**, 322 (1966).
6. H. Müller, *J. Chem. Soc.*, 1780 (1907); T. G. Levi, *Gazz. Chim. Italiana*, **59**, 550 (1929); F. A. Hoglan and E. Bartow, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 749 (1939); E. G. Griffin and J. M. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **37**, 1552 (1945); G. R. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5691 (1956); D. Reymond, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 492 (1957); S. J. Angyal and J. McHugh, *J. Chem. Soc.*, 3682 (1957).
7. S. J. Angyal and C. G. MacDonald, *J. Chem. Soc.*, 686 (1952); G. E. McCasland and S. Boutsicaris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3845 (1953); S. J. Angyal, P. T. Gilham and C. G. MacDonald, *J. Chem. Soc.*, 1417 (1957).
8. W. F. Huber, *U.S. Pat.*, 2,997,490 (1961); Procter and Gamble Ltd., *Brit. Pat.*, 946,305 (1964).
9. A. Kotaki and K. Yagi, *Vitamin*, **33**, 503 (1966); Marfa del Carmen Persichini de Freire and R. A. Cadenas, *Carbohyd. Res.*, **63**, 157 (1978).
10. E. L. May, *J. Org. Chem.*, **17**, 286 (1952); J. H. Sohn, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **5**, 240, 249 (1973); J. S. Park, *Kor. J. Microbiol.*, **12**, 85 (1974).
11. C. W. N. Cumper and J. F. Read, *J. Chem. Soc.*, 5323 (1965).
12. 南, 孫, 本誌, **25**, 283 (1981).
13. 木下, 工化, **66**, 450 (1963).
14. 大竹, 精糖技研會誌, **12**, 25 (1963); 孫, 南, 仁荷大産科技研論文集, **8**, 155 (1981).
15. J. S. Dixon and D. Lipkin, *Anal. Chem.*, **26**, 1092 (1954).
16. R. F. Goddu, N. F. LeBlanc and C. M. Wright, *Anal. Chem.*, **27**, 1251 (1955).
17. 木村, 柏谷, 油化學, **24**, 121 (1975).
18. L. Osipow and W. Rosenblatt, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **44**, 307 (1967); R. O. Feuge, H. J. Zeringue Jr., T. J. Weiss and M. Brown, *ibid.*, **47**, 56 (1970); M. R. Munava, *POST Kenya*, **2**, 15 (1977); M. I. Goryaev, A. F. Antomonov, L. P. Petelina and B. Bektursynov, *Vestn. Akad. Nauk. Kaz. SSR.*, (12), 31 (1978) {*C.A.*, **90**, 204387z (1979)}.
19. Z. H. Hampden Jr., and F. O. Reuben, *U.S. Pat.*, 879,999 (1978)
20. R. M. Williams, "An Inverstigation of the Vibrational Spectra of the Inositols," Institute of Paper Chemistry, Lawrence University, U.S.A., 1977.
21. R. A. Meikeljohn, R. J. Meyer, S. M. Aronouic, H. A. Schnette and V. W. Meloch, *Anal. Chem.*, **29**, 329 (1953).
22. L. Osipow, F. D. Snell, D. Mara and W. C. York, *Ind. & Eng. Chem.*, **48**, 1462 (1956).
23. E. Götte, *Melliand-Textilber*, **29**, 65 (1948); **32**, 210 (1951).
24. I. M. Kolthoff and W. Stricks, *J. Phys. & Colloid Chem.*, **52**, 915 (1948).
25. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **1**, 311 (1949); **5**, 249 (1954).
26. J. T. Davies, *Proc. 2nd. Intern. Congress of Surface Activity* (London), **1**, 426 (1957); 今井, 笠井, 界面活性劑 便覽, P. 313, 産業圖書, 東京, 1979
27. L. Osipow, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **38**, 184 (1961).