

Sucrose polyesters 합성에 사용하는 대두유 지방산 메틸에스테르 제조의 최적화

정하열 · 김석주 · 윤성우 · 윤희남 · 공운영
제일제당(주) 가공식품 개발센터

Optimization of Soybean Oil Fatty Acid Methyl Esters Preparation for Sucrose Polyesters Synthesis

Ha-Yull Chung, Suk-Ju Kim, Sung-Woo Yoon, Hee-Nam Yoon and Un-Young Kong
Foods R & D Center, Cheil Foods & Chemicals Inc.

Abstract

Preparation of soybean oil fatty acid methyl esters (soybean oil FAME) through the transesterification of soybean oil with alkaline catalyst was optimized in terms of contents of residual free fatty acids (FFA) in soybean oil FAME and yield of soybean oil FAME due to the inhibitory effect of FFA on sucrose polyesters synthesis. Soybean oil FAME and residual FFA were analyzed quantitatively by simultaneous gas chromatography on a fused silica capillary column after converting the FFA in soybean oil FAME to *tert.*-butyldimethylsilyl (TBDMS) derivatives. Transesterification of soybean oil was successfully performed with alkaline catalyst (NaOH, 95%), which resulted in 99.1% yield of soybean oil FAME and less than 0.1% residual FFA contents under the conditions such as 30°C, 20 min. and 6:1 molar ratio of anhydrous methanol to soybean oil.

Key words: Soybean oil FAME, residual FFA, sucrose polyesters, simultaneous gas chromatography, transesterification

서 론

최근에 들어 sucrose polyesters(SPE)는 체내에서의 비소화성 및 비흡수성과 콜레스테롤의 흡수를 억제하는 기능적 특성으로 인하여 기존 식용유지의 대체물질로서의 사용 가능성에 관하여 활발히 검토되어지고 있다⁽¹⁾.

국민소득의 증가와 서구화된 식생활에 기인한 고열량 식품의 섭취로 인하여 비만이 증가하고 있으며 또한 다량의 고지방 함유 식품의 섭취는 현대인에 있어서 심장질환 및 순환기계 질병의 발생률을 높이고 있다⁽²⁾. 따라서 SPE와 같이 식품 중에서도 조리과정에서 유지의 역할을 수행하면서도 체내에서 흡수가 되지않는 특성을 지닌 유지 대체물질의 개발은 건강 식생활을 추구하려는 현대인에게는 중요한 의미를 갖는다.

SPE의 합성은 Hass와 Snell⁽³⁾에 의하여 처음으로 시작된 이후 최근에 Rizzi와 Taylor⁽⁴⁾에 의하여 용매를 사용하지 않는 합성방법이 개발되기에 이르렀으나 사용하는 FAME(Fatty Acid Methyl Esters)의 품질이 SPE의 합성에 미치는 영향과 이에 따른 최적의 FAME

제조방법에 관해서는 보고되고 있지 않는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 FAME의 품질이 SPE 합성에 미치는 영향을 파악하고 FAME의 품질평가 인자를 설정한 후 이에따라 SPE 합성에 사용할 FAME의 최적 제조방법에 관하여 고찰해 보고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서는 제일제당(주)의 정제대두유를 base-catalyzed transesterification 시켜 대두유 지방산 메틸에스테르(soybean oil fatty acids methyl esters, soybean oil FAME)를 제조하였으며, sucrose polyesters(SPE)를 합성하기 위한 sucrose 원료로는 제일제당(주)의 정백당을 100 mesh로 분말화하여 사용하였다.

유리지방산의 영향

정 등⁽⁵⁾의 방법에 따라 시약급 methyl oleates(Fluka Co.), sodium oleates(Wako chemicals Ind.), sucrose를 사용하여 SPE를 합성한 후 분리 및 정제하였으며 FAME에 잔존하는 유리지방산이 SPE의 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시약급 methyl oleates중 oleic acid의 함량을 0, 1, 1.5, 2, 3%(w/w)로 변화시킨 후

Corresponding author: Ha-Yull Chung, Foods R & D Center, Cheil Foods & Chemicals Inc., 636 Guro-Dong, Guro-Ku, Seoul 152-020, Korea

Table 1. Simultaneous GLC analytical conditions of FAME and FFA-TBDMS derivatives

Instrument	Hewlett Packard 5390A with a FID
Column	DB-17 fused silica capillary column (30m×0.324 mm I.D, 0.25 μm)
Column Temp.	programmed from 170°C to 195°C, 1°C/min.
Det. Temp.	270°C
Inj. Temp.	270°C
Flow rates	Nitrogen, 30 ml/min. Hydrogen, 30 ml/min. Air, 270 ml/min.
Attenuation	changed from 6(initial) to 2(13 min. after injection)

SPE의 제조수율을 비교하여 보았다.

Base-catalyzed Transesterification

3구 플라스크(100 ml)를 water bath가 장치된 magnetic stirring plate위에 고정시킨 후 대두유 13.2g을 넣고 hexane 15 ml로 용해시킨 후 반응촉매로서 NaOH(95%, Tedia Co.) 0.14g을 넣고 대두유와 methanol의 최적 반응비율을 설정하기 위하여 무수 methanol의 첨가량을 대두유의 당량을 기준으로 1 : 3, 1 : 4.5, 1 : 6, 1 : 7.5로 변화시키면서 60°C에서 60분간 반응시켰다.

또한 최적 반응온도를 알기 위하여 대두유와 methanol의 반응비율을 1 : 6(당량비)으로 한뒤 반응온도를 30, 45, 60, 75°C로 변화시키면서 60분간 반응시켰으며, 최적 반응시간을 알기 위해서는 대두유와 methanol의 반응비율을 1 : 6(당량비), 반응온도를 60°C로 고정시킨 상태에서 반응시간을 20, 40, 60, 80분으로 변경시키면서 반응을 진행시켰다.

이상의 각 처리구마다 반응을 종결시킨 후에 순수한 soybean oil FAME을 얻기 위하여 50% methanol과 hexane을 사용하여 잔류 glycerol 등을 세척하고 수분을 제거한 후 무게를 재어 soybean oil FAME의 생성수율을 측정하였으며 FAME의 품질을 평가하기 위하여 유리지방산 함량을 측정하였다.

FAME 및 TBDMS 유도체의 동시분석

대두유로부터 제조한 soybean oil FAME의 순도와 그에 잔존하는 유리지방산의 함량을 동시에 분석하기 위하여 soybean oil FAME에 잔존하는 유리지방산을 TBDMS(*tert*-butyldimethylsilyl) 유도체로 전환시킨 후 gas liquid chromatography(GLC)에 의하여 FAME과 TBDMS 유도체를 Table 1의 조건에서 동시에 분석하였다.

대두유 지방산 표준용액

대두유의 대표적인 5종류의 구성 지방산 1g을 Table 2의 구성에 따라 200 ml의 tetrahydrofuran(THF)에 녹

Table 2. Modified fatty acid composition of soy oil

Fatty acid	%(w/w)
Palmitic acid	10.9
Stearic acid	4.3
Oleic acid	21.7
Linoleic acid	53.9
Linolenic acid	9.2
Total	100

여 stock solution을 만든 후 적당량의 THF로 희석하여 FAME 20 mg를 기준으로 각각 0.1, 0.2, 0.5, 1%(w/w)의 유리지방산을 함유하는 대두유 지방산 표준용액으로 하였다. 또한 동일한 조성의 표준 지방산 메틸에스테르 혼합액을 1 mg/5 ml, 2 mg/5 ml, 5 mg/5 ml, 10 mg/5 ml의 농도로, 내부 표준물질로서 heptadecanoic acid methyl ester(0.2 mg/ml)를 포함하고 있는 isooctane에 용해시켜 대두유 지방산 메틸에스테르 표준용액으로 하였다.

TBDMS 유도체

Soybean oil FAME에 잔류하는 유리지방산을 TBDMS 유도체로 전환시키기 위하여 soybean oil FAME 20 mg를 reaction vial에 넣고 MTBSTFA(*N*-methyl-*N*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-trifluoroacetamide) 20 μl, isooctane 80 μl를 첨가하여 강렬하게 교반한 후 heating block(80°C)에서 60분간 반응시켰다.

대두유 지방산 표준용액의 TBDMS 유도체는 각기 다른 농도의 지방산 표준용액에서 100 μl를 reaction vial에 취한 후 triethylamine(TEA) 10 μl를 첨가하고 교반한 후 질소개스로 용매를 제거하였다. 용매가 제거된 각각의 vial에 MTBSTFA 20 μl, isooctane 80 μl를 첨가한 후 heating block(80°C)에서 60분간 반응시켰다. 이상에서 사용한 isooctane에는 heptadecanoic acid methyl ester를 12.5 μg/μl의 농도로 용해시켜 내부 표준물질로 사용하였다.

결과 및 고찰

유리지방산의 영향

FAME 중에 잔존하는 유리지방산이 SPE 합성에 미치는 영향을 알기 위하여 SPE 합성에 사용한 methyl oleates중 oleic acids의 함량을 변화시키면서 SPE의 제조 수율을 측정하여 Fig. 1과 같은 결과를 얻었다. Methyl oleates 중의 oleic acids 함량이 증가함에 따라 SPE 제조수율은 점차 감소하여서 oleic acids 함량이 methyl oleates의 3%(w/w)를 차지하는 경우에 SPE는 거의 생성되지 않음을 알 수 있었다. 이는 FAME 중에 잔류하는 유리지방산이 SPE 합성을 저해하는 요소로 작용함을 의미하는 것으로 보인다.

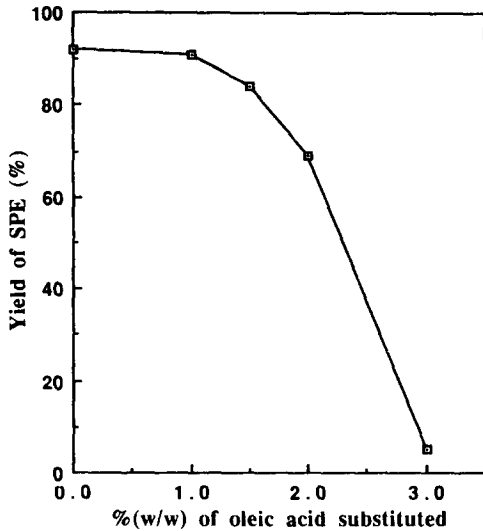


Fig. 1. Sucrose polyesters productions on the amounts of free fatty acid substituted for FAME

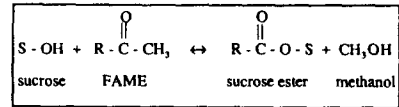
Fig. 2의 SPE 합성기작에서 살펴보면 sucrose로부터 촉매의 작용을 받아 생성된 sucrate anion(SO⁻)이 FAME과 친핵 치환반응을 함에 의하여 sucrose와 FAME 사이에 ester bond가 형성되어 한 분자의 지방산이 sucrose에 결합된 sucrose monoester가 생성되고 다시 촉매의 작용에 의하여 sucrose monoester에 생성된 sucrate anion(SO⁻)이 FAME과 반응하여 sucrose diester를 형성하게 되며, 이러한 반응기작이 연속적으로 반복되면서 sucrose polyesters 분자가 형성되는 것으로 생각되어진다.

그러나 유리지방산이 FAME 중에 존재하는 경우에는 SPE 합성반응에 있어 실질적으로 촉매작용을 하는 sucrate anion(SO⁻)이 유리지방산으로부터 proton을 제거한 후 sucrose로 복귀되어 FAME과 친핵 치환반응을 하지 못하게 되는 것으로 추정되며(Fig. 3A) 또는 sucrate anion(SO⁻)이 FAME과 친핵 치환반응하지 않고 유리지방산과 친핵 치환반응을 하여 수산화기(OH⁻)을 유리시킨 후 유리된 수산화기가 FAME과 친핵 치환반응을 하는 현상도 발생한다(Fig. 3B). 따라서 SPE의 합성에 사용할 FAME을 제조하기 위해서는 FAME의 제조수율과 동시에 유리지방산 생성의 최소화가 고려되어져야함을 알 수 있었다.

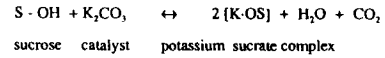
유리지방산 함량의 분석

Triglyceride를 transesterfication 시켜 FAME을 제조하는 과정에서 생성된 유리지방산을 정량적으로 분석하고자 할 때 AOCS 방법⁽⁶⁾을 이용하게 되면 다량의 시료가 필요하게 되고 적정분석에 의존하여야 함으로 객관성이 결여되는 문제점이 생길 수 있다.

따라서 본 연구에서는 유리지방산을 TBDMS 유도체



1st step : Generation of sucrate anion



2nd step : Nucleophilic attack of sucrate anion on FAME molecule

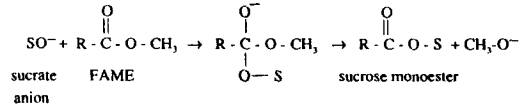


Fig. 2. Synthetic mechanism of sucrose polyesters

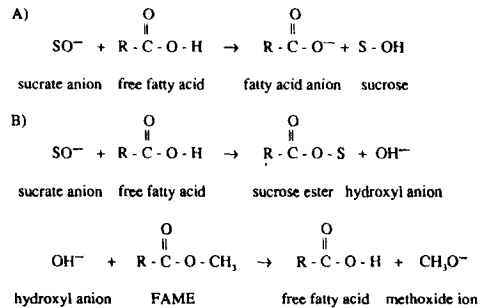


Fig. 3. Interference of free fatty acid on sucrose polyesters synthesis

화하여 FAME과 동시에 GLC에 의하여 정량분석하는 방법을 모색하였다. 휘발성 및 비휘발성 유기산을 TB-DMS 유도체화 시켜서 GLC를 이용하여 동시 분석하는 방법은 김 등⁽⁷⁾에 의하여 이미 보고된 바 있기도 하다. 대두유는 Table 2와 같은 5종의 대표적인 지방산으로 구성되어 있으며 이들의 methyl ester인 FAME의 GLC를 이용한 정량분석은 많은 연구^(8,9)를 통해 보고되어져 왔으나 FAME에 잔존하는 유리지방산의 함량을 정량적으로 동시에 분석하는 방법에 관한 보고는 아직 되어 있지 않고 있다. 이러한 FAME의 정량분석과 동시에 잔존하는 5종의 대표적인 유리지방산 함량의 분석은 Table 1과 같은 GLC 조건에서 가능하였다.

대두유로부터 제조한 전체 FAME량을 기준으로 잔류 유리지방산의 총합량을 측정하기 위하여 대두유 지방산의 실제 조성에서 미량의 지방산을 제외하고 5종류의 대표적인 지방산으로만 대두유 지방산 조성을 변경하여 Table 2와 같은 조성비율을 얻었다. Table 2의 조성비율에 따라서 혼합된 지방산 표준 FAME을 1 mg/5 ml, 2 mg/5 ml, 5 mg/5 ml, 10 mg/5 ml의 농도로 isoctane에 용해시킨 후 heptadecanoic acid methyl ester를 내부 표준물질로 하여 GLC하여 분석하여 Fig. 4의 표준정량 곡선을 얻고 이로부터 soybean oil FAME의 순도를 알

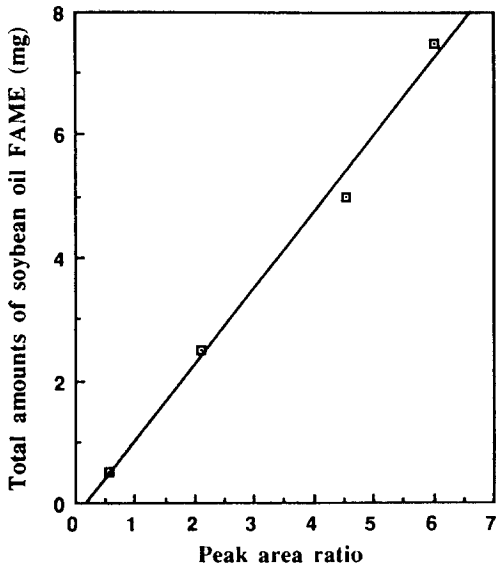


Fig. 4. Standard curve of soybean oil FAME
 Peak area ratio = total area of soybean oil FAME / area of internal standard (methyl heptadecanoate: 0.2 mg/ml of isoctane)

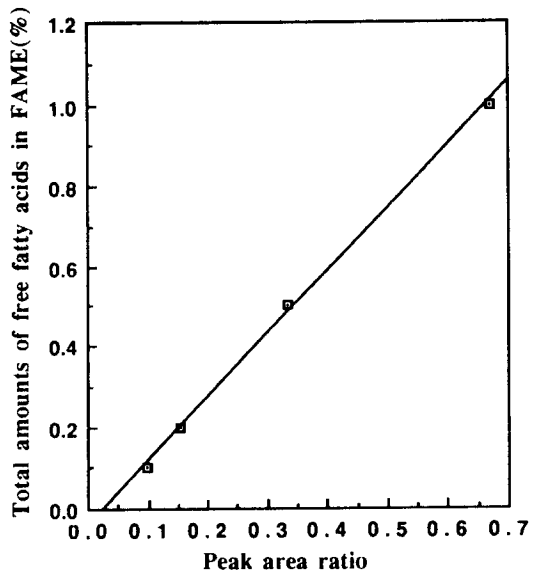


Fig. 6. Standard curve of residual free fatty acids as FFA-TBDMS derivatives
 Peak area ratio = total area of soy oil FFA-TBDMS / area of internal standard (methyl heptadecanoate: 1 mg/80 μ l of isoctane)

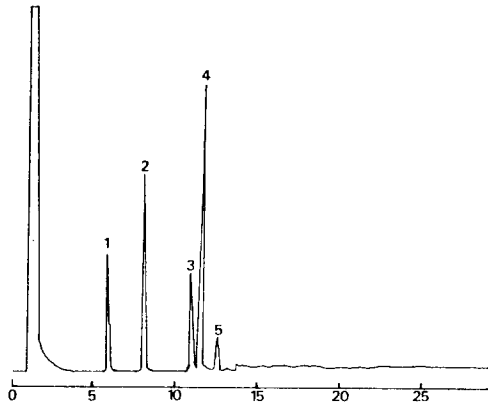


Fig. 5. A typical GLC chromatogram of soy oil FAME on DB-17 fused silica capillary column.
 1. palmitic acid methyl ester; 2. heptadecanoic acid methyl ester (internal standard); 3. stearic acid methyl ester + oleic acid methyl ester; 4. linoleic acid methyl ester; 5. linolenic acid methyl ester

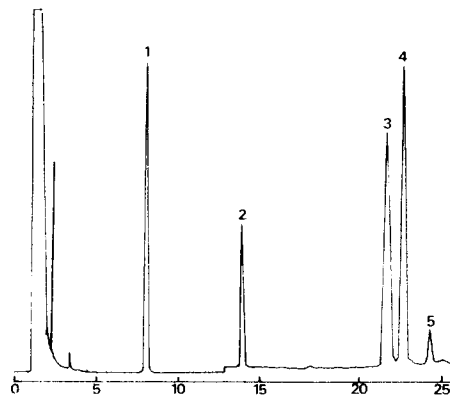


Fig. 7. A typical GLC chromatogram of soy oil FFA-TBDMS derivatives on DB-17 fused silica capillary column
 1. heptadecanoic acid methyl ester (internal standard); 2. palmitic acid TBDMS derivative; 3. stearic acid TBDMS derivative + oleic acid TBDMS derivative; 4. linoleic acid TBDMS derivative; 5. linolenic acid TBDMS derivative

수 있었다. 이때 GLC에 의하여 분석된 soybean oil FAME의 chromatogram은 Fig. 5와 같았다.

같은 방법에 의해 변경된 대두유 지방산 조성비율에 따라 표준지방산들을 혼합한 후 적당량의 THF로 희석하여 0.1, 0.2, 0.5, 1% 농도의 용액으로 만든 뒤 각각의 용액을 TBDMS 유도체로 만들어 FAME 분석에서와 동일조건에서 GLC로 분석하여 Fig. 6의 표준정량곡선을 얻었으며 이때 TBDMS 유도체의 GLC 분석 chromatogram은 Fig. 7과 같았다.

ram은 Fig. 7과 같았다.

Fig. 5와 7의 FAME 및 TBDMS 유도체의 GLC 분석 chromatogram을 보면 stearic acid methyl ester와 oleic acid methyl ester의 peak가 overlapping 되었고 마찬가지로 각각의 TBDMS 유도체의 완전한 분리가 현조건에서는 불가능하였다. 하지만 SPE의 합성에 있어서

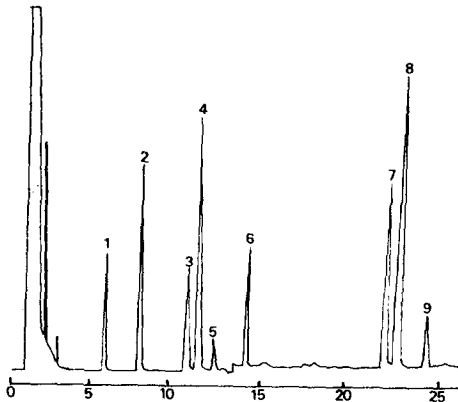


Fig. 8. A simultaneous GLC chromatogram of soy oil FAME and FFA-TBDMS derivatives on DB-17 fused silica capillary column

1. palmitic acid methyl ester; 2. heptadecanoic acid methyl ester (internal standard); 3. stearic acid methyl ester + oleic acid methyl ester; 4. linoleic acid methyl ester; 5. linolenic acid methyl ester; 6. palmitic acid TBDMS derivative; 7. stearic acid TBDMS derivative + oleic acid TBDMS derivative; 8. linoleic acid TBDMS derivative; 9. linolenic acid TBDMS derivative

사용하는 FAME의 품질을 알기 위하여 전체 유리지방산 함량을 전체 FAME량을 기준으로 하여 분석하고자 할 때는 기존의 습식 분석방법보다 빠르고 정확하게 측정이 가능하였다.

실제로 대두유를 base-catalyzed transesterification 시켜 제조한 FAME에 Table 2에 따라 조성된 3%(w/w) 농도의 표준 지방산 용액을 혼합한 후 용매를 제거하고 일정량(20 mg)의 시료를 취한 후 이상의 방법에 의하여 동시 분석하였을 때 Fig. 8과 같은 chromatogram을 얻을 수 있었다. 이를 통해 FAME의 순도(97%) 및 유리지방산 함량(3%)을 알 수 있었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 stearic acid와 oleic acid의 methyl esters 및 TBDMS 유도체가 상호간에 분리되지 않아 각 구성지방산에 따른 유리지방산의 함량은 이 두 가지 지방산의 경우에 측정하기 곤란하였다.

대두유 FAME 제조의 최적화

전술한 바와 같이 FAME 중에 잔류하는 유리지방산은 SPE의 합성반응을 저해시키므로 대두유로부터 대두유 FAME을 제조하는 반응에서는 수율의 최대화가 고려되어야 하며 동시에 제조 후에는 잔존 유리지방산의 함량을 측정하여 품질을 파악할 필요가 있었다. 그러나 본 실험에서 설정한 서로 다른 반응조건에서 제조된 모든 대두유 FAME의 잔존 유리지방산 함량을 분석해 본 결과 유리지방산 잔존량은 FAME량의 0.1% 미만이어서 최적조건에서 제조된 FAME을 즉시 SPE 합성에 사용하는 경우에는 유리지방산에 의한 영향을 배제할 수 있으나 제조된 FAME을 장기간 보존하면서 사용하는 경우에는

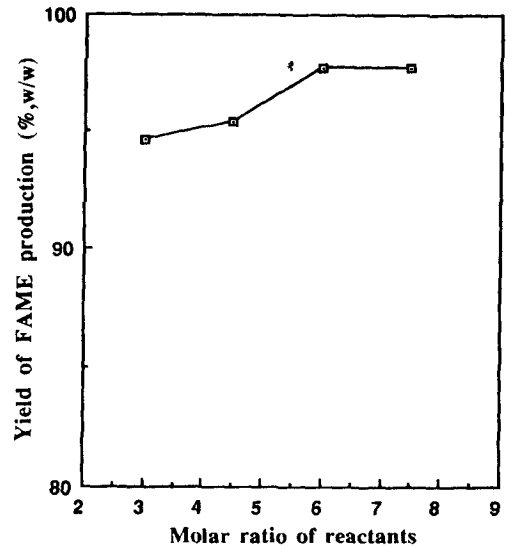


Fig. 9. Yield of soybean oil FAME productions at various molar ratios of reactants (methanol/soy oil)

유리지방산 함량이 증가함으로 SPE 합성에 사용하기 이전에 유리지방산 함량을 측정하여 사용하여야 한다고 생각되었다.

대두유와 반응하는 methanol의 반응 당량비를 증가시키면서 대두유 FAME의 제조수율을 비교하여 본 결과 Fig. 9와 같이 대두유에 대한 methanol의 반응 당량비가 1:3에서 1:6까지 증가하는 동안 FAME의 제조수율은 증가하였으며 반응 당량비를 1:7.5까지 증가시킬 때의 수율은 1:6에서의 수율과 변화가 없었다.

반응물의 당량비에 의한 영향은 triglyceride, diglyceride, monoglyceride들의 함량 측정과 동시에 제조수율을 측정한 Freedman 등⁽¹⁰⁾의 결과와 잘 일치하였다.

Freedman 등⁽¹⁰⁾은 대두유 60g을 0.5% NaOCH₃ 촉매를 사용하여 6배(당량비)의 methanol과 함께 60°C에서 1시간 동안 반응시켰을 때 98%의 제조수율을 얻었다고 하였으며 그 이상으로 반응비를 증가시켜도 제조수율은 증가하지 않았다고 하였다. 반응시간을 20분부터 20분씩 증가시키면서 80분까지 반응시켰을 때 반응시간이 증가하면서 FAME의 제조수율은 조금씩 감소하여(Fig. 10) 20분간의 반응만으로도 충분하다는 결론을 얻었다.

Freedman 등⁽¹⁰⁾은 대두유를 alkali-catalyzed methanolysis하여 FAME을 제조하는 경우 1분간의 반응에 의해 약 80%의 FAME을 얻을 수 있었고 60분간 반응시켜 98%의 FAME 제조수율을 얻을 수 있다고 하였다. 본 연구에서는 20분간의 반응을 통하여 최대수율을 얻을 수 있었는데 이는 반응온도 및 촉매의 상태와 밀접한 관련이 있는 것으로 추정되었다. 우선 촉매의 양을 살펴보면 Freedman 등⁽¹⁰⁾은 0.5%의 NaOCH₃를 촉매로 사용하여 수분에 의한 saponification의 영향을 배제할

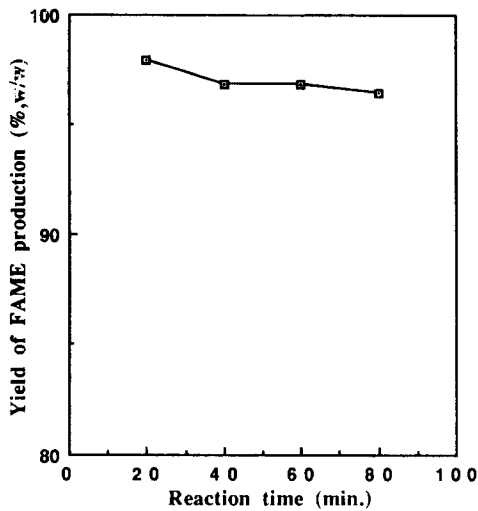


Fig. 10. Effect of reaction time on soybean oil FAME production

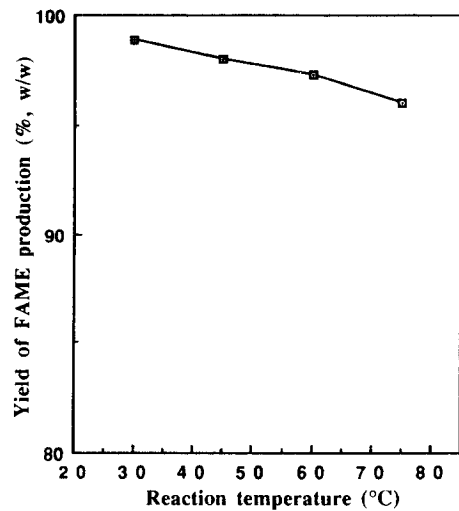


Fig. 11. Effect of reaction temperature on soybean oil FAME production

수 있었으나 NaOCH_3 를 공업적 규모에서 사용시 경제적 부담이 가중되므로 본 실험에서는 95% NaOH를 사용하였으며, 사용하기 전에 methanol을 drying 하여도 수분에 의한 영향을 완전히 배제할 수는 없었다. 따라서 미량의 수분이 존재하는 경우 60°C에서 60분간 반응시키게 되면 methanolysis가 먼저 빠르게 진행된 후에 서서히 saponification이 진행되어 제조수율이 조금이나마 감소하게 되리라 보이며 이는 NaOCH_3 를 촉매로 사용하여 완전히 수분이 제거된 상태에서는 saponification의 역제가 가능하리라 보인다.

반응시간을 60분으로 고정하고 반응온도의 증가에 따른 영향은 Fig. 11과 같은 경향을 나타내었다. 즉 반응온도가 증가하여도 FAME의 제조수율은 증가하지 않고 오히려 감소하는 경향을 보여서 반응온도를 30°C 이상으로 설정하는 것은 FAME 제조수율의 증가에 효과가 없음을 알 수 있었다. 또한 반응온도를 30°C 이하로 하는 경우도 NaOH 촉매를 methanol에 용해시키는 과정을 통해 발열이 되어 반응물의 온도가 30°C까지 상승하므로 반응온도를 30°C 이하로 설정할 필요는 없었다.

이상과 같은 결과는 Freedman 등⁽¹⁰⁾이 보고한 반응온도 60°C, 반응시간 60분과는 상당한 차이가 있음을 알 수 있었다.

반응온도에 있어서 일반적으로 식용유로부터 methanolysis에 의한 FAME의 제조는 methanol의 boiling point 부근의 온도조건에서 실시하나 본 연구에서와 같이 미량의 수분이 존재하는 경우 반응온도를 boiling point 부근까지 증가시키는 것은 오히려 saponification이 용이하게 일어날 조건을 만들어 주는 것으로 생각되어 졌다.

다른 하나로서 반응온도 및 반응시간의 설정에는 반응물의 양이 영향을 주는 것으로 보였다. 본 연구에서는

대두유 13.2g을 methanolysis 하였으나 Freedman 등⁽¹⁰⁾은 60g의 대두유를 methanolysis 시켰으므로 1:6의 당량비로 methanol과 반응시키더라도 최종적으로 반응이 종결되는 시점에 도달하는 시간에는 차이가 나리라 생각되어진다.

Akoh 등⁽¹¹⁾은 200 mg의 식용유를 1 M methanolic NaOH를 사용하여 22°C에서 98% transesterification 시키는데 3~5분이 소요되었다고 보고하였으며 반응시키는 triglyceride의 양이 증가함에 따라 긴 반응시간이 필요하다고 하였다.

이상과 같은 대두유 FAME 최적화 실험의 결과를 종합해보면 95% NaOH를 촉매로 사용할 때 대두유와 methanol의 반응당량비를 1:6으로 하고 반응온도를 30°C로 하여 20분간 반응시켜 FAME을 제조하는 것이 가장 적절하다는 결론을 얻었다. 이와 같은 조건으로 대두유를 transesterification시킨 결과 98~99%의 수율로 FAME을 제조할 수 있었으며 또한 FAME 중에 잔류하는 유리지방산이 SPE 합성에 저해작용을 하므로 FAME-TB-DMS 유도체를 GLC 상에서 동시분석해 본 결과 FAME에 함유된 유리지방산은 0.1% 이하임을 알 수 있었다. Fig. 1에서 볼 때 유리지방산의 함량이 0.1% 이하인 경우에는 SPE의 제조수율에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있었으며 이상의 최적조건에서 제조한 FAME은 SPE의 합성에 적절히 사용될 수 있다는 결론을 얻었다.

요 약

Sucrose polyesters(SPE)를 합성하기 위하여 사용할 대두유 지방산 메틸에스테르(soybean oil FAME)의 최적 제조방법을 조사하였다. Soybean oil FAME 중에

잔존하는 유리지방산(FFA)은 SPE 합성반응을 저해하므로 염기성 촉매에 의한 대두유의 트랜스에스테리피케이션(transesterification)반응을 최적화하기 위하여 soybean oil FAME의 수율 이외에 제조된 FAME 중의 유리지방산 함량을 측정하였다. Soybean oil FAME의 순도와 유리지방산 함량의 측정은 FAME 중의 유리지방산을 *tert*-butyldimethylsilyl(TBDMS) 유도체로 전환시킨 후 FAME과 TBDMS 유도체를 개스 크로마토그래피에 의하여 동시분석하였다. 서로 다른 반응조건에서 제조된 soybean oil FAME 중의 유리지방산 함량은 모두 0.1% 이하 이었지만 일반적으로 저장기간이 지날 수록 잔존 유리지방산 함량은 증가함으로 장기간 저장 후 잔존 유리지방산 함량의 측정에는 FAME/FFA-TBDMS 유도체의 동시분석법이 매우 효과적이었다. Soybean oil FAME은 염기성 촉매인 95% NaOH를 사용할 때 대두유와 무수 methanol의 반응당량비를 1 : 6으로 하고 반응온도를 30°C로 하여 20분간 반응, 제조하는 것이 가장 적절하였다. 이러한 조건에서 대두유를 transesterification 시켜서 99.1%의 수율로 soybean oil FAME을 제조할 수 있었으며 FAME 중에 잔존하는 유리지방산 함량은 0.1% 이하여서 SPE 합성에 적절히 사용될 수 있었다.

문 헌

1. Toma, R.B., Curtis, D.J. and Sobotor, C.: Sucrose polyesters: Its metabolic role and possible future applications. *Food Tech.*, **42**, 93(1988)
2. 허갑범 : 제 1장 지방질 섭취와 성인병. 식용유지와 영양, 한국식품과학회, p.1(1988)
3. Hass, H.B. and Snell, F.: Process for producing sugar esters. *U.S. Patent* 2,893,990(1959)
4. Rizzi, G.P. and Taylor, H.M.: Synthesis of higher polyol fatty acid polyesters. *U.S. Patent* 3,963,699(1976)
5. 정하열, 이수정, 김석주, 김 호, 이태성, 윤성우 : 슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 제조방법. 대한민국 특허공보 484433(1992)
6. AOCS: *Official method*. Ca 5a-40, American Oil Chemists' Society, Champaign, IL(1987)
7. Kim, K.R. and Hahn, M.K.: Simultaneous gas chromatography of volatile and non-volatile carboxylic acids as *tert*-butyldimethylsilyl derivatives. *J. Chromatogr.* **468**, 289(1989)
8. D'alonzo, R.P., Kozarek, W.J. and Wharton, H.W.: Analysis of processed soy oil by gas chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 215(1981)
9. Craske, J.D. and Bannon, C.D.: Gas liquid chromatography analysis of the fatty acid composition of fats and oils: A total system for high accuracy. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 1413(1987)
10. Freedman, B., Pryde, E.H. and Mounts, Y.L.: Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1638(1984)
11. Akoh, C.C. and Swanson, B.G.: Base catalyzed transesterification of vegetable oils. *J. Food Process. & Preserv.* **12**, 139(1988)

(1992년 2월 6일 접수)