

유리 알칼리 및 수분이 sucrose polyesters 합성에 미치는 영향

정하열 · 김석주 · 윤성우 · 윤희남 · 공운영

제일제당(주) 가공식품 개발센터

Effects of Free Alkali and Moisture on 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

Effects of free alkali and moisture on sucrose polyesters (SPE)-possible non calorie fat substitute-synthesis were investigated using a model system composed of sodium oleate, sucrose, potassium carbonate and methyl oleate. Trace amounts of free alkali in sodium oleate were found to interfere with SPE synthesis. When free alkali content in sodium oleate was varied gradually from 0% to 5% (w/w), the yield of SPE production was reduced from 92% to 45.5%. The moisture absorbed in sodium oleate, sucrose and potassium carbonate during storage also interfered with SPE synthesis. The yield (92%) of SPE production with dried (105°C, 6 hrs) reactants and catalysts was higher than that (89%) of SPE production with non-dried. Soybean oil fatty acid sodium soaps (FASS) not containing free alkali could be manufactured with slightly less than molar ratio of sodium hydroxide to soybean oil fatty acid methyl esters (FAME). Practically, 91.7% yield of soybean oil SPE production was outcomed by minimizing free alkali and moisture which were remaining in sucrose, potassium carbonate, soybean oil FASS and soybean oil FAME.

Key words: free alkali, moisture, sucrose polyesters, fatty acid methyl esters, fatty acid sodium soaps

서 론

최근에 기존 식용유지의 대체물질로써 사용이 활발히 검토되고 있는 sucrose polyesters(SPE)⁽¹⁾는 1959년에 Hass와 Snell⁽²⁾에 의해 처음으로 sucrose ester에 관한 합성방법이 소개된 이후 점차적으로 심도있는 연구가 진행되어 와서 1970년에 용매를 사용하지 않는 미국 농무성 공정법(USDA process)⁽³⁾이 개발되었고 그후 Rizzi와 Taylor⁽⁴⁾가 지방산 알칼리염의 사용에 의해 고치 환도의 sucrose ester인 SPE의 합성방법을 발표하였다.

이들은 SPE의 합성에 dimethylformamide(DMF) 혹은 dimethylsulfoxide(DMSO)와 같이 인체에 유해한 용매 대신에, 반응물로 사용되는 fatty acid methyl ester (FAME)와 동일한 지방산 조성을 갖는 지방산 알칼리 염을 사용하여, 극성차이에 의하여 서로 섞이지 않는 반응물질인 sucrose와 FAME를 동일한 계에서 반응할 수 있도록 하였는데 이는 용매가 없는 반응계에서 반응물질들을 잘 섞이도록 하여 이들이 열분해되거나 변성되는 것을 방지하는 것으로 알려져 있다⁽⁴⁾. 그러나

이와 같이 SPE를 합성하기 위하여 사용하는 지방산 알칼리염의 제조 후에 잔류할 수 있는 미반응 유리알칼리가 SPE합성에 미치는 영향과 이에 따른 지방산 알칼리 염의 제조 반응조건에 관해서는 보고되고 있지 않고 있다. 또한 지방산 알칼리염과 sucrose, 그리고 반응 촉매로 사용하는 potassium carbonate 등은 보관 사용중 흡습 하기가 쉬우나 이들에 함유되어 있는 수분이 SPE 합성에 미치는 영향은 고려되고 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 용매를 사용하지 않는 SPE 합성법(solventless SPE synthesis process)에 있어서 사용하는 지방산 알칼리염에 잔존하는 유리알칼리 및 수분, 그리고 sucrose와 potassium carbonate에 잔존하는 수분이 SPE 합성에 미치는 영향을 조사하고 이들에 의한 SPE 합성저해를 최소화 하기 위하여, 지방산 알칼리 염의 최적 제조조건 및 잔존 수분의 제거 방법에 관하여 고찰하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서는 제일제당(주)의 정제 대두유를 base-catalyzed transesterification 시켜서 제조한 대두유 지방산 메틸에스테르(fatty acid methyl esters, FAME)와

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

Table 1. Preparation of soybean oil fatty acid Na-soaps at different molar ratio of NaOH to soybean oil FAME

	Treatments			
	(molar ratio of NaOH to FAME)			
	Trt.1 (0.8 : 1)	Trt.2 (0.9 : 1)	Trt.3 (1.0 : 1)	Trt.4 (1.2 : 1)
Yield(% , mole/mole)	77.0	86.3	95.5	99.6
Free alkali(% , w/w) ¹⁾	0.0	0.0	0.1	2.5

¹⁾Percentage(% , w/w) of free alkali to soybean oil fatty acid Na-soap

이 FAME을 NaOH(95%, Tedia Co.)로 비누화 반응시켜 제조한 대두유 지방산 Na염을 사용하였다. 또한 sucrose polyesters(SPE)를 합성하기 위한 sucrose의 원료로는 제일제당(주)의 정백당을 100 mesh로 분말화하여 사용하였다.

SPE의 합성

정 등⁽⁵⁾의 방법에 따라 항온 유조에 장치된 4구 플라스크에 sucrose(25g, 0.073 mole), potassium carbonate(1g, 0.007 mole, Sigma Co.)와 지방산 Na염(16.7g, 0.005 mole)을 넣고 100 ml의 methanol과 함께 혼합 후 교반하여 반응물들이 잘 섞이게 하였다. 진공펌프로 반응기내의 진공도를 10~50 mmHg로 조절하면서 반응기의 온도를 70℃까지 올려서 methanol을 제거시키고 바로 FAME(210g, 0.71 mole)을 반응기에 넣어준 후 0~5 mmHg 진공조건 및 145℃에서 약 5시간 반응시켜 SPE를 합성하였다. 합성된 SPE는 methanol 세척법에 의하여 잔류하는 sucrose lower ester 및 FAME, 지방산 Na염 등을 분리하고, 활성탄으로 탈색한 후 무게를 재어 합성에 사용한 sucrose의 당량을 기준으로 수율을 측정하였다.

유리알카리의 영향

지방산 Na염에 잔존하는 유리알카리가 SPE의 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시약급 sodium oleate (Wako Chemical Ind.) 중의 NaOH(95%, Tedia Co.) 함량을 0~5%로 변화시킨 후 시약급 methyl oleate (Fluka Co.), sucrose, potassium carbonate(Sigma Co.)를 사용하여 SPE를 합성하고 분리 및 정제한 다음 합성된 SPE의 제조수율을 측정하여 잔존 유리알카리의 함량에 따른 영향을 비교하였다.

비누화반응

동근플라스크(150 ml)에 대두유 FAME 17.8g(0.06 mole)과 95% NaOH 2.4g(0.057 mole)을 넣고 55 ml의 methanol과 함께 70℃에서 2시간 동안 환류하여 비누화반응시켰다. 반응이 완료된 후에 50% methanol과 hexane을 사용하여 미반응 FAME을 분리하고 methanol

층을 휘발시켜 대두유 지방산 Na염을 얻었다. 이때 FAME과 반응시키는 NaOH의 반응 당량비에 따라 대두유 지방산 Na염에 잔존하는 유리알카리 함량의 변화를 알아보기 위하여 Table 1과 같이 반응 당량비를 변화시킨 후 반응시켰다.

유리알카리 함량

비누화반응 후 생성된 대두유 지방산 Na염 중에 잔류하는 유리알카리를 측정하기 위하여 대두유 지방산 Na염 일정량을 취해 95% 에탄올로 서서히 녹인 후 1% 페놀프탈레인 지시약 0.5 ml를 첨가하고 즉시 0.1 N HCl로 적정하였다. 이때 유리 알카리함량은 다음 식에 의하여 계산하였다.

Free alkali(%) as NaOH =

$$\frac{\text{Volume of 0.1 N HCl} \times N \text{ of acid} \times 4}{\text{Weight of sample}}$$

수분의 영향

대두유 SPE를 합성하기 위해서 대두유 FAME과 반응시키는 원부재료 - 대두유 지방산 Na염, sucrose, potassium carbonate - 중에 잔존하는 수분이 SPE의 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 건조(105℃, 6 hrs)에 의해 수분함량을 최소화한 모델계 원부재료를 사용하여 합성한 SPE의 제조수율과 건조하지 않고 실온에서 보관하였던 모델계 원부재료를 사용하여 합성한 SPE의 제조수율을 비교하여 보았다. 이때에 FAME으로 사용한 methyl oleate 중의 수분함량은 AOCS 공정법⁽⁶⁾에 따라 측정하였으며 sucrose, sodium oleate, potassium carbonate의 수분함량은 105℃에서 일정한 양에 도달할 때까지 건조한 후(dry oven method) 측정하였다.

대두유 SPE의 합성

원부재료 중의 유리알카리 및 수분함량 최소화가 실제로 대두유 SPE 합성에 효과가 있는지를 알기 위하여 대두유 지방산 Na염 제조시 반응 당량비 조절(대두유 FAME : NaOH = 1 : 0.9)과 건조(105℃, 6 hrs)에 의해 잔존 유리알카리 및 수분함량이 최소화된 대두유 지방산 Na염과 sucrose, potassium carbonate를 사용하여 대두유 FAME과 반응시켜 대두유 SPE를 합성한 후, 건조(105℃, 6 hrs)에 의해 잔존수분을 제거한 sodium oleate, sucrose, potassium carbonate를 methyl oleate와 반응시켜 합성한 SPE의 제조수율과 비교하였다.

결과 및 고찰

유리알카리의 영향

지방산 Na염에 잔존하는 유리알카리가 SPE 합성에 미치는 영향은 Fig. 1과 같았다. 지방산 Na염에 잔존하는 NaOH의 함량이 증가할수록 SPE의 제조수율은 점차

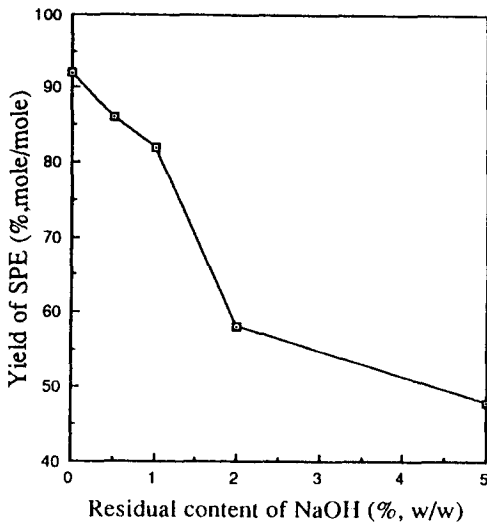


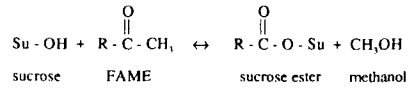
Fig. 1. Effect of the amounts of free alkali remaining in sodium oleate on SPE synthesis

감소하여 NaOH의 함량이 지방산 Na염의 5%(w/w)가 되면 SPE의 제조수율은 50% 이하로 감소하였다. 또한 0.5(w/w)만 존재하여도 SPE 제조수율이 86% 정도로 급격히 감소하여 SPE의 제조에 사용하는 지방산 Na염에는 가능한 유리알카리가 잔존하지 않도록 하여야함을 알 수 있었다. 이와 같이 용매를 사용하지 않는 SPE의 합성방법에서 지방산 Na염 중에 잔존하는 미량의 유리알카리는 고온에서 용해되어 있는 sucrose에 급속하게 영향을 미치어 반응에 참여하는 sucrose의 비가역적인 열분해를 촉진시키는 것으로 보인다. SPE의 합성기작 (Fig. 2)에서 이러한 유리알카리의 SPE 합성저해기작 (Fig. 3)을 살펴보면, 잔존하는 유리알카리는 succrate anion(SO⁻) 대신에 FAME에 결합하여 SPE 합성의 초기 출발물질인 sucrose monoester의 형성을 저해하고 이에 따라 FAME과 반응하지 못한 sucrose가 열분해 혹은 변성되는 것으로 보인다.

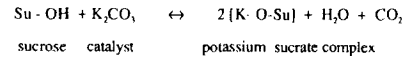
NaOH 반응 당량비에 따른 유리알칼리 함량

대두유 FAME과 반응하는 NaOH의 당량을 조절하면서 제조된 대두유 지방산 Na염에 잔존하는 유리알카리의 함량은 Table 1과 같았다. 대두유 지방산 Na염의 제조수율은 FAME에 대한 NaOH의 반응 당량비가 1.2 : 1 까지 증가함에 따라 99.6%에 도달하였으나 이때의 유리알카리의 함량은 2.5%나 되는 것으로 나타났다. 반응 당량비가 1.0 : 1인 경우에도 미반응한 NaOH가 잔존함에 의하여 유리알카리의 함량이 0.1% 정도 되었다. 0.9 : 1 이하의 반응조건에서는 유리알카리가 전혀 함유되지 않은 대두유 지방산 Na염을 제조할 수 있었다. 따라서 SPE를 합성하기 위하여 FAME을 비누화 반응시켜 지방산 Na염을 제조하는 경우 수율 및 잔존 유리알카리

Main Reaction



1st step : Generation of succrate anion



2nd step : Nucleophilic substitution of succrate anion on FAME molecule

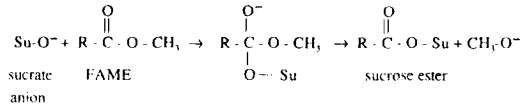
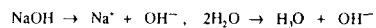


Fig. 2. Synthetic mechanism of sucrose polyesters

1) Generation of hydroxyl anion (OH⁻) from free alkali and moisture



2) Hydroxyl anion (OH⁻) reacts with FAME instead of succrate anion (SO⁻).

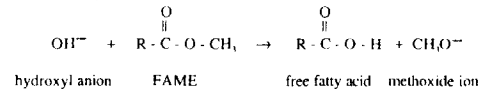


Fig. 3. Interferences of free alkali and moisture on sucrose polyesters synthesis

함량을 고려하여 볼 때 비록 반응 수율은 낮더라도 FAME에 대하여 0.9 : 1의 당량비로 NaOH를 반응시켜 지방산 Na염을 제조하는 것이 바람직한 것으로 나타났다.

불포화도가 높은 triglyceride의 비누화반응에 관한 최적조건은 Lamothe⁽⁷⁾ 등이 반응 표면 분석법을 사용하여 보고한 바 있으나 본 연구에서와 같이 NaOH(95%)를 사용하여 FAME을 비누화시키는 반응에서는 질소치환된 반응시스템을 반응온도 70℃, 반응시간 120분의 조건에서 반응시키는 것이 적합하였으며 이는 Glass⁽⁸⁾의 보고와도 일치하였다.

수분의 영향

지방산 Na염, sucrose, potassium carbonate 등은 보관중에 흡습을 하기 쉬운 물질들로서 이들 중에 잔존하는 수분이 SPE 합성에 미치는 영향을 알기 위하여 105℃에서 6시간 건조한 후 methyl oleate와 반응시켜 합성한 SPE의 제조수율과 건조하지 않고 합성한 SPE의 제조수율을 비교하여 보았다(Table 2). 보관중인 지방산 Na염, sucrose, potassium carbonate의 수분함량은 보관장소, 보관기간 등에 따라 달라질 수 있겠지만 본 실험에서 사용한 원부재료들의 수분함량은 Table 2와 같으며 이들을 105℃에서 6시간 건조하는 경우 각각의 수

Table 2. Effects of moisture contents in reactant and catalysts on SPE synthesis

	Moisture content (%)			SPE Produced (g)	Yield of SPE(%, mole/mole)
	Sodium oleate	Sucrose	Potassium carbonate		
Dried ¹⁾	0.45	0.43	0.5	144.6	92.0
Non-dried	5.35	0.52	1.31	139.8	89.0

¹⁾Dried at 105°C for 6 hrs

분함량은 0.5%(w/w) 이하로 유지되었다. 또한 6시간 이상 10시간까지 건조하여도 수분함량의 차이는 거의 없었으므로 본 실험규모에서는 105°C에서 6시간 건조하여 사용하여 수분에 의한 SPE 합성 저해작용을 억제할 수 있었다. 물론 건조하는 원부재료의 양이 많아지면 0.5%(w/w)의 수분함량에 도달하는 시간도 당연히 증가하리라 생각된다.

대두유 FAME이나 시약급 methyl oleate에 잔존하는 수분을 AOCS 공정법에 따라 측정해본 결과 검출되지 않아서 FAME 중에 잔존하는 수분이 SPE 합성에 미치는 영향은 그다지 많지 않은 것으로 판단되었다.

이상의 결과를 종합해 보면 SPE를 합성하기 위해서 사용하는 지방산 Na염, sucrose, potassium carbonate 등의 원부재료는 물론이고 SPE합성 반응장치 및 교반장치와 같은 반응시스템내에 잔존하는 수분도 제거하여 사용함이 바람직하였다.

대두유 SPE의 합성

대두유 FAME을 비누화 반응시켜서 잔존 유리알카리가 없도록 제조한 대두유 지방산 Na염을 sucrose, potassium carbonate와 함께 건조하여 잔류수분이 각각 0.5%(w/w) 이하가 되도록 한 뒤 대두유 SPE를 합성하여, 모델계 원부재료로 합성한 SPE의 제조수율과 비교해 보았다. 분리 및 정제된 대두유 SPE는 144.1g, 수율 91.7%(mole/mole sucrose)이었으며 모델계 원부재료로 합성한 SPE는 144.6g, 수율 92.0%(mole/mole sucrose)를 나타내었다(Table 2). 따라서 원부재료 중에 잔존 유리알카리 및 수분함량을 최소화 시킨 후 SPE를 합성하는 경우 사용 원료에 따른 SPE 합성수율의 변화를 최소화시킬 수 있었다.

요 약

최근 유지 대체물질로 사용이 검토되고 있는 sucrose polyesters(SPE) 합성에 사용하는 지방산 Na염 중의 유리알카리 및 수분, 그리고 sucrose, potassium carbo-

nate에 함유된 수분함량이 SPE 합성에 미치는 영향을 조사하였다. 지방산 Na염에 존재하는 미량의 유리알카리는 SPE 합성을 저해하는 것으로 나타났으며 그 함량을 0%에서 5%까지 변경시킴에 따라 SPE 제조수율은 92%에서 점차 감소하여 45.5%로 되었다. 따라서 지방산 Na염을 제조하기 위한 비누화 반응시, 대두유 지방산메틸에스테르(fatty acid methyl esters, FAME)의 당량보다 적은 당량비(0.9 : 1)의 NaOH를 사용, 대두유 FAME과 반응시켜 유리알카리가 함유되지 않은 대두유 지방산 Na염을 제조하였다. 지방산 Na염이나 sucrose, potassium carbonate에 흡수되는 수분 역시 SPE 합성을 저해하였는데, 105°C에서 6시간 건조하여 잔존수분을 제거한 후 합성한 SPE의 제조수율(92%)은 건조하지 않은 원부재료로 합성한 SPE의 수율(89%)보다 높았다. 유리알카리 및 수분이 제거된 대두유 지방산 Na염, sucrose 및 potassium carbonate를 대두유 FAME과 반응시켜 제조한 대두유 SPE의 제조수율은 91.7%로서, SPE 합성에 있어서 사용하는 지방산 Na염에 잔존하는 유리알카리 및 원부재료의 보관중에 흡수될 수 있는 미량의 수분을 반응이전에 제거함으로써 이들에 의한 SPE 합성 저해작용을 방지할 수 있었으며 재현성 있는 SPE 합성을 할 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. Hass, H.B. and Snell, F.: Process for producing sugar esters. *U.S. Patent*, 2,893,990(1959)
3. Feuge, R.O., Zeeringue, Jr., H.J., Weiss, T.J. and Brown, M.: Preparation of sucrose esters by interesterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 47, 56(1970)
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 2e-55, American Oil Chemists' Society, Champaign, IL (1987)
7. Lamothe, F., Peyrone, D., Sergent, M., Iatrides, M.C., Artaud, J. and PhanTan-Luu, R.: Saponification of oils rich in polyunsaturated fatty acids: Optimization of conditions by response surface methodology. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, 652(1988)
8. Glass, R.L.: Alcoholysis, saponification and the preparation of fatty acid methyl esters. *Lipids*, 6, 919(1971)

(1992년 2월 29일 접수)