

## 과당 · 포도당 혼합물로 부터 과당의 분리에 따른 염과 유기용매의 영향

장진호\* · 장호남

한국과학기술원 화학공학과  
(1982년 12월 2일 수리)

## Effects of Solvents and Salts on the Separation of Fructose from Glucose-Fructose Mixture

Jin Ho Chang\* and Ho Nam Chang

Department of Chemical Engineering  
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea  
(Received December 2, 1982)

### Abstract

Separation of fructose from glucose-fructose mixture was studied by utilizing the solubility differences of both sugars in the mixed solvents of water and alcohols with or without the presence of NaCl and CaCl<sub>2</sub>. Better separation of fructose was obtained in ethanol-water solvent than other solvent-water systems. The addition of NaCl to the ethanol-water solvent system improved the separation factor based on the relative composition of two sugars in the supernatant by twice. The change in feed composition from 50-50 mixture of glucose and fructose resulted in a worse separation factor. It was found in the present studies that the best separation of fructose (fructose 75%, glucose 25%) was achieved when NaCl and ethanol was slowly added to the solution containing 20% water, 40% fructose and 40% glucose to make up the final solution with the parts of ethanol 36 ml, water 4 ml, glucose 8 gm, fructose 8 gm and NaCl 0.25 gm.

### 서 론

과당은 포도당과 함께 자연계에 존재하는 단당류이며 특히 꿀에 다량이 함유되어 있고 사과, 포도, 딸기, 배 등 과일에 있어서 단맛을 내는 당류이다<sup>1)</sup>. 설탕은 과당과 포도당이 50:50으로 이루어져 있는 이당류이다. 과당은 감미도가 설탕의 1.5~1.8배 이르고 신진대사의 특성 때문에 당뇨병환자에게 사용될 수 있고 소량을 첨가해도 단맛이 강하기 때문에 비만증 환자들에게 환영을 받고 있다. 현재는 corn syrup의 형태로 생리,

음료, 과일, 통조림, 제과, 아이스크림등에 광범위하게 쓰이고 있다<sup>2)</sup>. 순수한 과당은 다알리아 줄기, 용설란의 뿌리 혹은 돼지 감자속에 함유되어 있는 이눌린을 가수분해하여 얻어왔다<sup>3)</sup> 최근에는 포도당으로 부터 이성화 효소(glucose isomerase)를 이용하여 42% 과당함유의 corn syrup을 얻어내고 있다. 그러나 순수한 과당을 얻을 경우 cost면에서나 감미도면에서 과당 포도당 혼합물에 비해 훨씬 유리하기 때문에 과당·포도당 혼합물로 부터 과당을 분리해 내려는 노력이 여러 가지 각도에서 이루어지고 있다.

현재까지는 과당과 포도당의 분리 방법으로써 중성

\* 한국화학 주식회사 근무

염<sup>(7)</sup>, 혼합용매<sup>(8-10)</sup>, 이온교환수지<sup>(11-13)</sup>, 연속 크로마토그래피를 이용하는 방법들이 알려져 왔는데 이중 크로마토그래피에 의한 방법은 과당 함유량 42% 정도의 corn syrup에서 과당 함유량 90%까지 분리가 되나 분리속도가 매우 낮아 좀 더 효율적인 공정의 개발이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 에탄올, 메타놀 등 알콜류의 혼합용매와 NaCl, CaCl<sub>2</sub> 등의 염을 이용하여 실험하였는데, 여기서는 지금까지의 유사한 연구<sup>(14-16)</sup>에서 결여되어 있는 사항들, 즉, 분리효과와 분리속도에 대한 실량적인 분석, 많은 변수들에 의한 분리효과에 대해 자세히 밝힘으로써 좀 더 효율적인 분리조건을 찾는 데 그 목적을 두었다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

포도당과 과당은 미국 Sigma Chemical Company 에서 구입하여 사용하였으며 그밖의 화학약품은 일본의 Wako Chemical 회사의 제품을 사용하였다.

### 분석방법

포도당과 과당의 혼합물 분석에는 Somogi-Nelson 방법을 변형하여 사용하였으며<sup>(17)</sup> 과당의 분석에는 Cystein-hydrochloride-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 방법<sup>(18)</sup>을 사용하였다.

### 실험방법

용량 50cc의 가지 세개달린 둥근 플라스크를 반응기로 사용하였으며 소형교반기를 반응기에 삽입하여 60~200rpm 범위로 고정시켜 작동시켰다.

#### 가. 용해도 측정실험

혼합용매(water-ethanol과 water-methanol)에서의 과당과 포도당의 용해도는 반응기에 전술한 용매를 넣은 후 포도당 또는 과당을 이 용매에 완전히는 녹지 않을 정도로 과량으로 넣어 평형상태에 도달하기에 충분한 시간(20~24) 동안 교반시켰다. 그런다음 이 용액으로부터 시료액을 채취하여 농도를 측정하였다.

#### 나. 분리실험 방법

포도당과 과당의 정해진 양을 플라스크에 넣고 증류수를 가하여 항온조의 온도를 60~80°C로 조정하여 2~3시간 교반하여 feed solution을 만들었다. 이 feed solution에 유기용매를 첨가하여 약 30분간 교반시키면서 혼합용액을 만들고 염이 첨가될 경우에는 이 혼합용액을 70~90°C 범위의 일정한 온도에서 3~4시간 교반하여 염을 완전히 녹인후 24시간 동안 가끔 흔들어 주면서 냉장실(2~3°C)에서 결정화시켰다. 맑은 상등액은 mass cylinder에 의해 부피를 측정하고 시료를 채취하

였으며 bottom solid는 증류수에 녹인 후 같은 방법으로 시료를 채취하여 정량하였다. 각 부분의 실험방법을 기술하면 아래와 같다.

#### 1) 결정화 시간이 미치는 영향

결정화 과정에서 정상상태에 도달하는데 필요한 시간을 알기 위하여 상등액을 2~14시간 간격으로 시료액을 2시간 간격으로 추출하였다.

#### 2) Water-Content의 영향

무게비로 50%, 30%, 20%, 16%, 10%, 5%의 물을 포함하는 feed 용액을 만든 후, 에탄올을 feed 용액에서의 물의 양에 대한 부피비가 9가 되도록 첨가하였다.

#### 3) 에탄올 농도의 영향

20% 물을 포함하는 feed 용액에 에탄올 양을 물의 양에 대한 부피가 4에서 19까지 되도록 변화시키면서 첨가하였다.

#### 4) 소금의 영향

3)의 경우에서와 같은 feed 용액에 2)에서와 같은 양의 에탄올 첨가한 후 물에 대한 소금의 양을 무게비로 1/16에서 1까지 변화시켜 첨가하였다.

#### 5) 염화칼슘의 영향

4)와 같은 방법으로 소금대신에 CaCl<sub>2</sub> 양을 1/16에서 2까지 변화시켜 첨가하였다.

#### 6) 알콜용매들의 영향

20%의 물을 포함하는 feed 용액에 2)에서와 같은 방법으로 에탄올 대신에 메탄올, iso-propanol, n-butanol을 첨가하여 이들 용매의 영향을 조사하였다.

#### 7) Feed 용액에서의 과당과 포도당비가 미치는 영향

포도당에 대한 과당의 무게비를 1/4에서 4까지 변화시켜 20% 물을 포함하는 feed 용액을 각각 만든 후 2)에서와 같은 양의 에탄올을 첨가하고 물에 대한 무게비가 1/8이 되도록 소금을 첨가하여 이의 영향을 조사하였다.

## 결과 및 고찰

### 분리공정의 분석

과당의 분리정도를 아래의 세가지 인자들을 사용하여 분석 검토하였다. 이 인자들은 평형자료(equilibrium data)가 주어지지 않은 two phase는 분리공정의 설계 인자로 사용되고 있다<sup>(20)</sup>. 즉 feed 용액의 용질의 무게함량을 각각 X<sub>0</sub>(과당), Y<sub>0</sub>(포도당)이라하고 분리후의 상등액에서의 무게함량을 X<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub>이라고 하고 bottom product의 무게비를 X<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>라고 하면 분리지수 K<sub>xv</sub>, 분리정도를 나타내는 E<sub>xv</sub>, 상등액에서 과당의 두 당에 대한 백분비를 F<sub>1</sub>라고 하면

$$K_{xy} = \frac{X_1/Y_1}{X_0/Y_0} \quad (1)$$

$$E_{xy} = |(RF)_1(RG)_2 - (RF)_2(RG)_1| \quad (2)$$

$$F_1 = 100 X_1 \quad (3)$$

여기서 RF, RG는 과당과 포도당의 상대적인 회수 정도를 나타낸다. 즉 50:50의 feed 용액을 사용하여 상등액에 100%의 과당이 회수되었다면  $(RF)_1 = 1.00$ ,  $(RG)_2 = 1.00$

$(RF)_2 = 0.00$ ,  $(RG)_1 = 0.00$ 으로  $E_{xy} = 1.00$ 이 될 것이고 전연 분리가 안되었다면  $(RF)_1 = (RF)_2 = 0.5$ ,  $(RG)_1 = (RG)_2 = 0.5$ 로  $E_{xy} = 0$ 가 될 것이다. 그리고  $K_{xy}$ 는 분리가 안되었을 경우 1.00이 되고 분리가 잘 되었을 경우는 무한대에 가까워질 것이다.

**과당과 포도당의 용해도**

표 1, 2에 과당과 포도당의 용해도가 에탄올, 메타놀 및 물의 세가지 순수용매와 에탄올 및 물의 혼합용매에 대하여 주어져 있다. 포도당의 물에 대한 용해도에 대한 Jackson과 Silsbee<sup>(19)</sup>의 결과에서처럼 포도당의 용해도는 용매에 관계없이 과당의 용해도보다 온도에 대한 의존도가 높았다. 이들 두 설탕의 용해도는 온도

**Table 1. Solubilities of fructose and glucose in pure solvents\***

Solvent	EtOH			MeOH			H <sub>2</sub> O		
	F	G	R <sub>fg</sub>	F	G	R <sub>fg</sub>	F	G	R <sub>fg</sub>
Sugar Temp. (°C)	(mg)	(mg)		(mg)	(mg)		(g)	(g)	
10	9.6	0.7	13.7	33.0	2.8	11.8	3.25	0.615	5.3
20	28.0	2.4	11.6	74.0	7.0	10.6	3.75	0.875	4.3
30	46.0	4.6	10.0	110.0	11.8	9.3	4.4	1.205	3.7
40	77.0	8.2	9.3	188.0	21.6	8.7	5.4	1.62	3.3

\* Solubilities are based on g or mg sugar/ml of solvents.

**Table 2. Solubilities of fructose and glucose in mixed solvents (100 ml)**

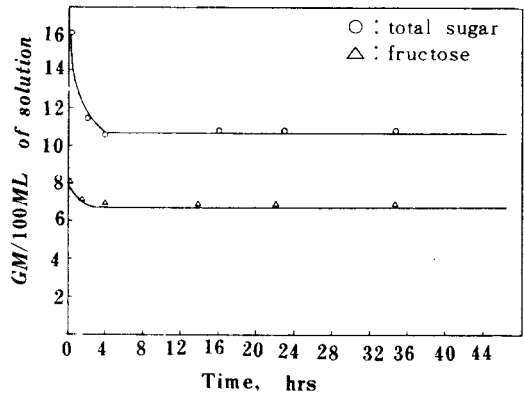
Temp.	Solutes (mg)	90%		80%	70%	H <sub>2</sub> O
		EtOH	MeOH	EtOH	EtOH	
20 °C	Fructose	20.5	26.0	51.0	84.6	375
	Glucose	1.8	3.1	5.3	9.2	88
	R <sub>fg</sub>	11.3	8.4	9.6	9.2	4.26
50 °C	Fructose	41.3	-	126	230	666
	Glucose	4.3	-	18	48	244
	R <sub>fg</sub>	9.5	-	7.0	4.8	2.72

가 높을수록 혼합용매의 경우 물의 함량이 많을수록 증가하지만 포도당용해도에 대한 과당용해도의 상대적비 ( $R_{fg}$ )는 이와 반대현상을 나타냈다. 메타놀보다 에탄올 경우에서  $R_{fg}$ 는 더 큰 값을 보여주고 있다. 따라서 두 설탕의 용해도 차를 이용하는 결정화 공정을 분리방법으로 선택하였고 결정화시키는 절차로써 메타놀보다 에탄올을 유기용매로 사용하고 되도록 낮은 온도를 결정화온도로 선택하는 것이 분리정도가 더 높을 것으로 기대되어 2~3°C에서 결정화를 실행하였다.

**분리에 미치는 여러인자들의 영향**

가. 시간에 대한 의존도

포도당과 과당의 결정화는 각각 약 15시간과 4시간만에 완결되었고 15시간보다 긴 결정화시간은 생성물의 상등액에서 포도당에 대한 과당의 비를 증가시키지 못했다. (Fig. 1.)



**Fig. 1. Time dependence of crystallization**

나. 용매의 영향

1) Feed 용액에서의 물의 무게%의 영향

그림 2(a)에서  $F_1$ 와  $K_{xy}$ 는 feed 용액이 물을 적게 포함할수록 큰 값을 나타내고 있으나  $E_{xy}$ 는 물의 무게%가 20일때 최대값을 나타내었다(그림2(b)) 이러한 현상은 상등액에서 과당의 회수율이 물의 양이 증가함에 따라 급격히 높아지나 분리정도가 나빠지므로 최대값이 존재하는 것을 알 수 있다(그림 3).

2) 에탄올 농도의 효과

$X_{xy}$ ,  $E_{xy}$  및  $F_1$ 는 모두 feed 용액에서의 물의 양에 대한 첨가되는 에탄올의 부피비가 90%일 때 1.92, 0.141, 65.8로 최대값을 나타내었다(그림4(a), 그림4(b)). 이러한 결과는 에탄올의 부피비가 증가함에 따라 용매의 양이 많아져서 용질의 용해량이 늘어나고 따라서 생성물의 상등액에 이들 용질이 많이 포함되게 되나 부피비가 9이상이면 포도당에 대한 과당의 상대적인 양이 갑자기 줄어들기 때문으로 해석되었다(그림 4(C)). 따라

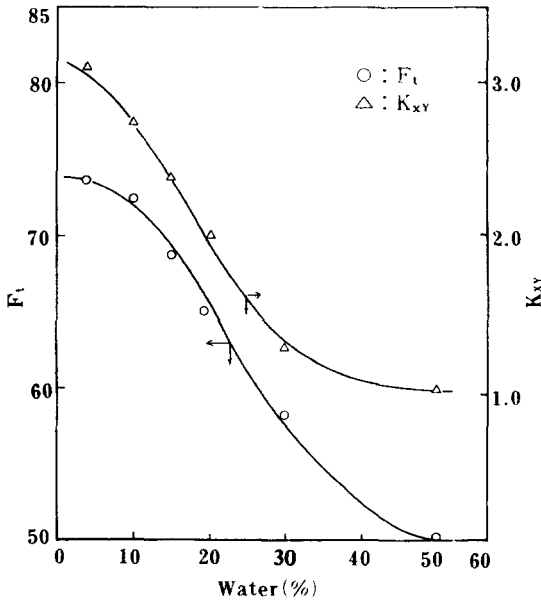


Fig. 2.(a). Ft and K<sub>xy</sub> vs. water %

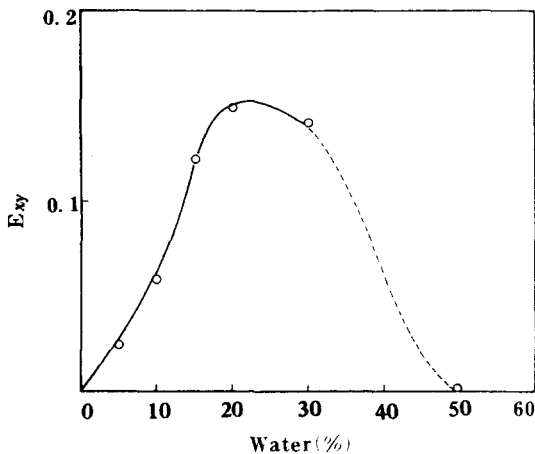


Fig. 2.(b). E<sub>xy</sub> vs. water %

서 90% 에탄올이 가장 좋은 용매로 판정되었다.

3) 여러 알콜용매의 영향

표 3에 제시된 바와 같이 n-butanol은 Ft와 K<sub>xy</sub>값에서 가장 큰 값을 나타내었고, 에탄올은 E<sub>xy</sub> 값에서 가장 큰 값을 나타내고 있다. 경제적인 면에서 고찰해볼 때 E<sub>xy</sub>가 Ft와 K<sub>xy</sub>보다 더 중요한 인자인데, n-butanol은 E<sub>xy</sub>가 너무 적은 값을 가지므로 에탄올이 4 용매중에서 가장 좋은 유기용매로 판정되었다.

다. 염의 영향

과당의 분리에 대한 염의 효과는 다음의 R<sub>sw</sub>를 사용하여 나타내었다.

$$R_{sw} = \frac{\text{Salt}(gm)}{\text{Water}(ml)}$$

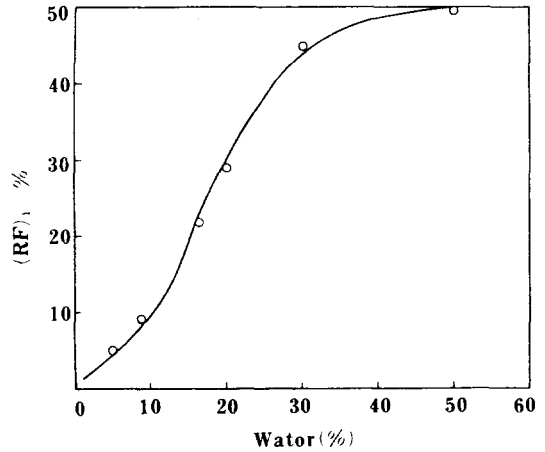


Fig. 3. Recovery fraction (RF) of fructose in supernatant vs. water % (= water (gm) / (water (gm) + solute (gm)) × 100)

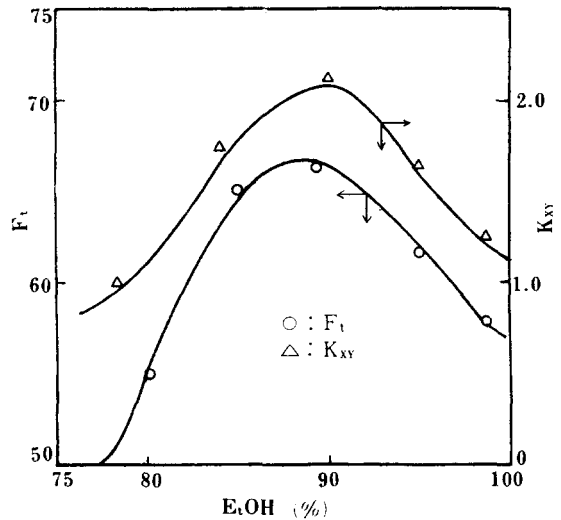


Fig. 4 (a). Ft and K<sub>xy</sub> vs. EtOH% : FtOH% =  $\frac{\text{EtOH}(ml)}{\text{EtOH}(ml) + \text{water}(ml)} \times 100$

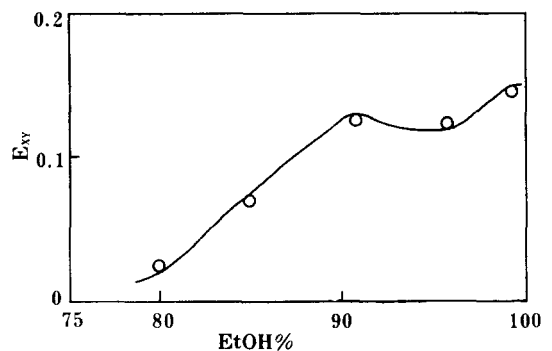


Fig. 4 (b). E<sub>xy</sub> vs. EtOH%

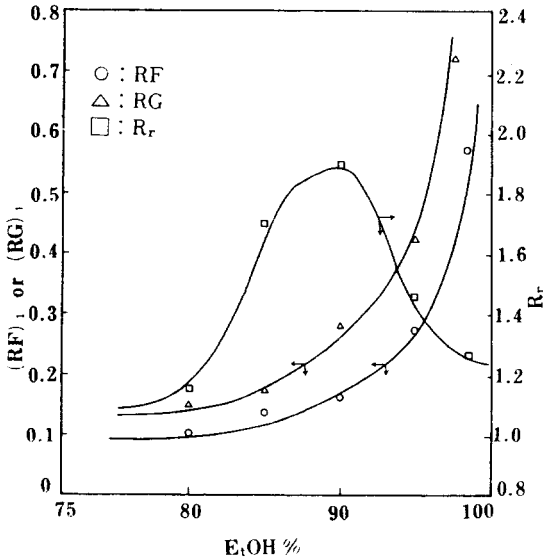


Fig. 4(c). Recovery fraction of fructose(RF) and glucose(RG) in supernatant vs.  $E_tOH\%$

$$R_r = \frac{(RF)_1}{(RG)_1}$$

Table 3. Effect of various alcohols

Solvent	$F_t$	$E_{xy}$	$K_{xy}$
MeOH	*	*	*
EtOH	65.8	0.141	1.92
Isopropanol	55.0	0.015	1.22
n-Butanol	71.9	0.017	2.56

\* No crystallization

1)  $CaCl_2$ 의 영향

$CaCl_2$ 는 과당의 분리에 거의 영향을 주지 않았다(그림 5(a) 그림5(b) 그림5(c)). 그러나 에탄올을 가한 후 온도를 낮추었을 때(43°C) 뿌영계 흐린 용액이  $CaCl_2$ 의 농도가  $R_{sw}=2$ 가 되었을 때 갑자기 맑은 용액으로 변하여 2~3°C에서도 결정입자가 생기지 않았다. 따라서  $CaCl_2$ 는 이 농도 근처에서 과당과 포도당의 용해도에 Salting-in 효과를 준다고 평가할 수 있다.

2) NaCl의 영향

NaCl은  $R_{sw}>0.25$ 의 농도 범위에서는 별로 큰 영향을 주지 않지만  $R_{sw}<0.25$  경우에는 상당한 영향을 미칠 수 있었다(그림 5(a) 그림 5(b)그림 5(c))  $R_{sw}=0.125$ 일 때  $F_t$ ,  $K_{xy}$ ,  $E_{xy}$ 는 각각 75.4, 3.07, 0.186의 최대값을 나타내었으며 이러한 결과는 이 농도에서 (RF)<sub>1</sub>과 (RG)<sub>1</sub>이 각각 최대값과 최소값을 갖는 현상에서 그 원인을 찾을 수 있다. (Fig. 6). 따라서 NaCl

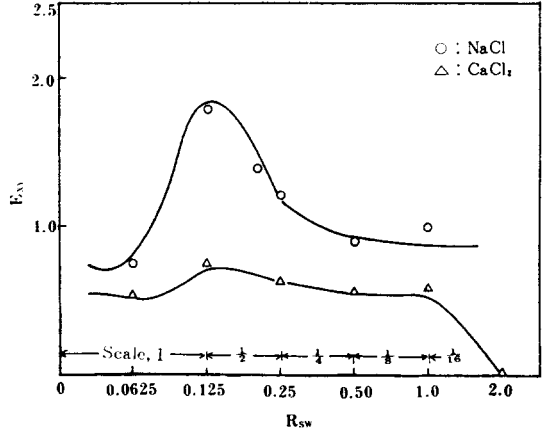


Fig. 5(a).  $F_t$  vs.  $R_{sw}$

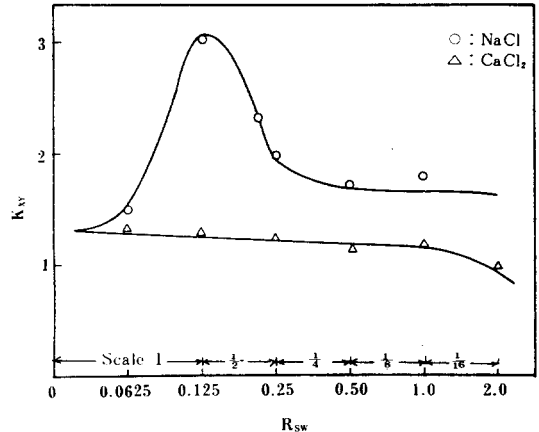


Fig. 5(b).  $K_{xy}$  vs.  $R_{sw}$

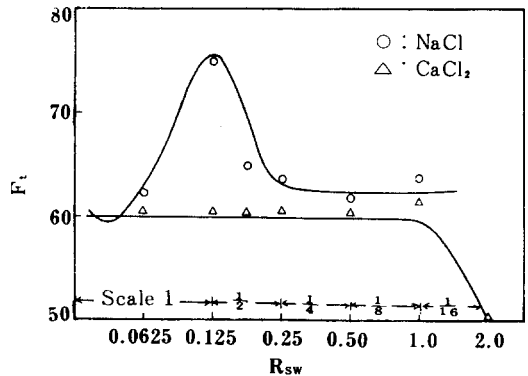


Fig. 5(c).  $E_{xy}$  vs.  $R_{sw}$

은  $R_{sw}=0.125$  농도에서 과당의 용해도에 대해서 salting-in 효과를 포도당의 용해도에 대해서는 salting-out 효과를 나타내는 것으로 생각되며 과당과 포도당의 분리에 좋은 염으로 평가된다.

3) Feed 용액에서 과당과 포도당의 조성비가 미치는 영향

Feed 용액에서 과당과 포도당의 조성비가 분리에 미

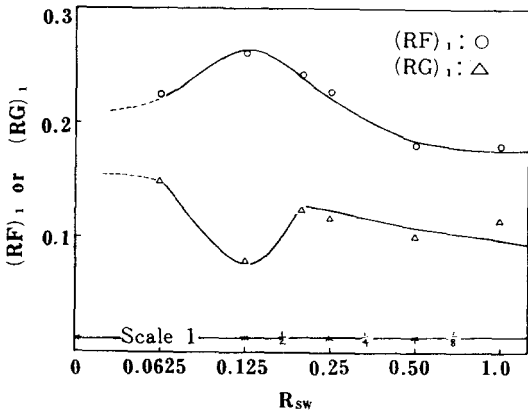


Fig. 6. Recovery fraction of fructose and glucose in supernatant

치는 영향을 알아보기 위하여 아래와 같은 변수  $(FG)_r$  을 정의한다.

$$(FG)_r = \frac{\text{fructose (gm) in feed solution}}{\text{glucose (gm) in feed solution}}$$

$F_t$ 는  $(FG)_r=1$ 이 될 때까지  $(FG)_r$ 이 증가함에 따라 75.6까지 증가하였으나 1보다 큰  $(FG)_r$  값에서는  $F_t$ 는  $(FG)_r$  값에 관계없이 일정한 값을 나타내었다(그림 7(a)). 따라서 top product인 상등액은 과당과 포도당이  $F_t=75.6$ 의 조성비를 이룰 때 평형상태를 이룬다고 생각되어지며 75.6보다 큰  $F_t$ 의 값은 본 실험방법으로 얻을 수 없다고 판정되었다. 한편  $E_{xy}$ 와  $K_{xy}$  값은  $(FG)_r=1$ 일 때 최대값 0.186과 3.07을 가지므로 feed 용액이 과당과 포도당을 동등하게 포함할 때 가장 좋은 분리정도를 나타낸다는 것을 알았다(7(a), 7(b)).

표 2에서 보는바와 같이 20°C에서  $R_{sw}$ 는 80% 이상의 에탄올 용액에서는 9보다 큰 값을 가지므로  $F_t$ 는 90보다 큰 값을 가질 것이 기대되었으나 앞의 결과에서

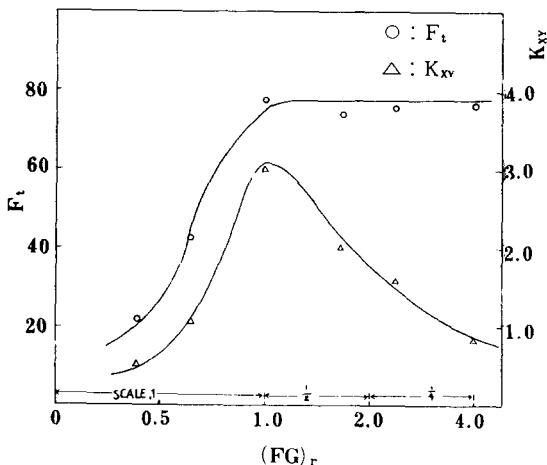


Fig. 7(a).  $F_t$  and  $K_{xy}$  vs.  $(FG)_r$

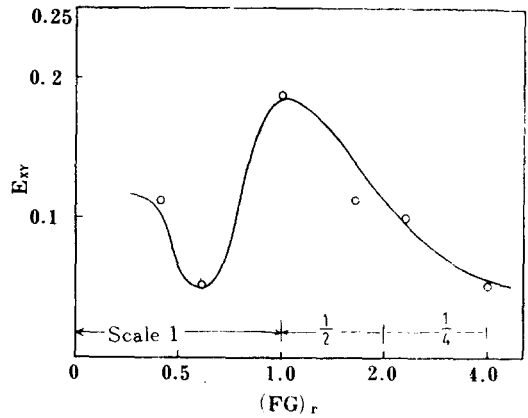


Fig. 7(b).  $E_{xy}$  vs.  $(FG)_r$

알 수 있었듯이 이 인자는 최대값으로서 75.6을 나타내었다. 따라서 과당과 포도당이 함께 섞여 용해될 때 서로 다른 당에 대해서 염과 같은 작용을 함으로써 salting-in이나 salting-out 현상과 유사한 효과를 일으키는 것으로 생각된다.

## 요 약

과당과 포도당의 혼합물로부터 과당의 분리에 관한 염과 용매의 영향을 이들 두 당의 용해도 차를 이용한 결정화 방법에 의해서 조사하였다. 결정화 방법은 이들 두 당의 혼합용액에 알콜과  $CaCl_2$ ,  $NaCl$ 을 첨가하여 실행하였다. 에틸알콜이 메틸알콜, iso-프로판올 및 n-부탄올보다 분리에 더 좋은 용매라는 것을 알았으며, 알콜용액에  $NaCl$ 을 첨가하면  $CaCl_2$ 를 첨가하는 경우와 소금을 첨가하지 않은 경우보다 더 낮은 결과를 가져온다는 것을 알았다. 이 경우에 있어서 분리하려는 feed 용액에서의 과당과 포도당의 비율이 1:1 이었는데 feed 용액에서의 두 당의 조성비를 변화시킨 결과 더 좋지 않은 분리 결과를 가져왔다.

결론적으로 과당의 가장 좋은 분리는 20% 물과 40% 과당, 40% 포도당으로 이루어진 feed 용액에  $NaCl$ 과 에틸알콜을 첨가함으로써 결정화시키려는 용액에서의 각 성분이 에틸알콜 36ml, 물 4ml, 과당 8gm, 포도당 8gm,  $NaCl$  0.25gm과 같은 조성을 이룰 때 얻어졌다.

## 문 헌

1. 이창용 : 한국 식품과학회지, 12, 328 (1980)
2. 최성관 : 식품 과학, 14, 35 (1981)
3. Verstraeten, L. M. J.: *Advances in Carbohydrate Chemistry* (Hudson, C. S. and Cantor, S. M. eds).

- Academic Press, N. Y., Vol. 5, p. 229 (1950)
4. Tatuki, R. and Kubo, T. : German Patent 2007 , 227 (1970)
  5. Hara, K. : Japan Patent 7227, 942 (1972)
  6. Ozaki, Y. and Hagiwara, H. : Japan Patent 7377 , 039 (1973)
  7. Tatuki, R. : U. S. Patent 3671, 316 (1972)
  8. Hara, K., Samato, M., Sawai, M. and Nakamara, S. : German Patent 2031, 252 (1971)
  9. Hara, K., Samato, M., Sawai, M. and Nakamara, S. : Japan Patent 7435, 418 (1974)
  10. Nitsch, E. : US Patent 3812,010 (1974)
  11. Yoritomi, K., Yoshida, T. and Kikuchi, K. : Japan Patent 7368, 752 (1973)
  12. Takasaki, Y. and Shiraki, K. : Japan Patent 7391, 232 (1973)
  13. Takasaki, Y. : Japan Patent 7396, 736 (1973)
  14. Takasaki, Y. : Japan Patent 7407, 442 (1974)
  15. Melaja, A. : German Patent 2037,656 (1971)
  16. Ghim, Y. S. and Chang, H. N. : *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 369 (1982)
  17. 장진호 : 한국과학원 화공과 석사논문 (1978)
  18. Messineo, L. and Musana, E. : *Int. J. Biochem.*, **3**, 691, (1972)
  19. Jackson, R. F. and Silsbee, C. G. : in *Scientific Papers of the Bureau of Standards*, Vol. 17, paper No. 437, 715 (1922)
  20. King, C. J. : *Separation Processes*, McGraw-Hill (1971)