J. of Korea Oil Chemists' Soc.,
Vol. 15. No. 4. Dec. 1998. 45~56

무용매, 무유화제 공정에 의한 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르의 합성

허 주 형　　김 종 태 *　　김 해 성

명지대학교 화학공학과
* 한국식품개발연구원 산업화연구부

Solvent-free, Soap-free Synthesis Process of Methyl Fructoside Oleic Acid Polyester

Joo-Hyung Heo, *Chong-Tai Kim, and Hae-Sung Kim+

Department of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yong in, Kyong gi 449-728, Korea
** Food Engineering & Marketing Div., Korea Food Research Institute, Songnam, Kyong gi 463-420, Korea*
+Department of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yong in, Kyong gi 449-728, Korea,
Tel: 0335-30-6387, Fax: 0335-37-1920, e-mail:seastar@wh.myongji.ac.kr

ABSTRACT

Methyl fructoside oleic acid polyester(MFPE), fructose-based sugar polyester, was synthesized by solvent-free, soap-free transesterification of methyl oleate with methyl fructoside(MF) as a sugar starting material in the presence of conventional potassium carbonate basic catalyst. Methyl fructoside was found to be an effective sugar starting material, because of its low softning point, high heat stability, high miscibility, and high reactivity than other sugars. Yield 98% of purified MFPE based on initial weight of MF was obtained at 1:5 of the molar ratio of methyl fructoside to methyl oleate, 2%(w/w) of potassium carbonate catalyst content, 20~200mmHg of reduced pressure and 180℃ of reaction temperature. MFPE structure was confirmed by infrared and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. Physical properties of methyl fructoside oleic acid polyester such as viscosity, HLB, solubility, color, refractive index, specific gravity, and density were similar to physical properties of sucrose polyesters(SPE) and vegetable oils. Then, it was elucidated that MFPE was sufficient to replace the SPE and conventional oils.

Ⅰ. 서 론

당 분자의 수산기가 지방산의 카르복시기와 아실화하여 에스테르 결합을 이룬 당 지방 산 에스테르(sugar fatty acid ester)는 구성성분의 종류와 특성 및 구조적인 결합방식에 따라서 다양한 기능성과 고단위의 생리활성을 나타내므로 기능성 식품소재를 필요로 하는 식품산업의 발전과 함께 중요한 연구대상이 되고 있다[1]. 당 지방산 에스테르는 당분자의 수산기가 나타내는 친수성과 지방산의 알킬기가 나타내는 소수성을 함께 공유한 비이온성의 양쪽성 식품소재로서 치환도에 따라서 다양하게 이용되는데, 저치환도의 경우에는 식품유화제(food emulsifier)와 과일도포제(fruit coating and freshness extension), 미생물 증식 억제제(antimicrobial agent) 등의 식품첨가제로 이용되며, 고치환도의 경우에는 식이지방의 과잉흡수를 조절하는 대체지방(fat substitutes)으로 이용할 수

있으므로 이를 이용한 새로운 생리 활성과 기능성을 부여하기 위한 연구가 계속해서 증가해 가고 있다[1, 2]. 특히, 고치환도의 당 폴리에스테르(sugar polyester)는 지방의 기본골격을 이루는 글리세롤을 당으로 대체하여 지방산과 재구성함으로서 평면상의 지방구조를 공간적으로 입체화 하여 체내의 지방가수분해 효소에 의하여 분해되지 못하도록 고안된 것으로 식이지방의 관능적 기호성을 최대한 유지하면서 열량을 내지 않아 체중조절, LDL-콜레스테롤(low density lipoprotein cholesterol)과 혈장 중성지질(plasma triglyceride)의 수치저하 등과 같은 작용을 나타내어 과잉 지방섭취와 관련된 질병예방과 치료가 가능한 건강지향성 식품 및 의료형 제재로서 그 용도와 응용성이 다양한 것으로 평가되고 있다[3, 4]. 당 폴리에스테르의 합성은 미국을 중심으로 개발되었는데, 초기에는 저치환도의 당 지방산 에스테르 생산공정과 마찬가지로 독성이 강한 DMF, DMSO, 디메틸아세트아미드 (dimethylacetamide) 등의 상용용매를 사용하였으나, Feuge[5]에 의한 무용매법이 개발되어 식품용도로 가능한 새로운 합성공정을 제시하게 되었으며, 이 후 Rizzi와 Taylor[6] 및 Volpenhein[7] 등에 의한 P&G 공정이 상용화되었고, 1990년대에 들어서 개발된 Akoh와 Swanson[8]의 무용매 SOAC공정(sucrose octaacetate process)이 가장 최근의 합성기술로 보고되어 있다. P&G공정은 자당을 출발물질로 하는 무용매법으로서 자당을 용융상태에서 반응시켜야 할 뿐만 아니라 고치환도를 얻기 위하여 140~180℃ 범위의 고온조업이 필요하고 반응물비가 높으며 지방산 메틸에스테르와의 혼화성이 유지되도록 지방산 금속염인의 금속비누(metal soap)를 상당량 첨가해야 하므로, 고온반응에 따르는 자당의 탄화 및 카라멜화를 피할 수 없고 최종 반응물에 불순물로 잔존하는 착색물질과 금속비누의 제거비용이 높으며, 거품의 과다생성으로 인한 조업안정성 등과 관련하여 앞으로 계속적인 공정개선을 필요로 하고 있다. 이에 반하여, 무용매 SOAC공정은 연화점이 낮은 자당 아세트산 폴리에스테르 등의 아세틸화 당(acetylated sugar)을 사용하여 금속비누없이 120℃부근에서 지방산과 혼화되도록 하였는데, 반응출발물질의 가격이 높고, 반응 후 이탈기(leaving group)(아세트산 메틸 에스테르(methyl acetate))를 제거하기 위한 액체질소트랩을 필요로 하며, 고치환도를 얻기 위하여 나트륨 금속촉매를 사용하므로 반응온도와 반응시간은 절감하였으나 상용화공정으로 산업화되기 위해서는 많은 검토가 필요할 것으로 판단된다. 이와같이 당 폴리에스테르 합성공정의 근본적인 문제점은 당의 용융성과 반응성 및 열 안정성의 한계에 기인한 것으로 당 폴리에스테르의 효과적인 생산공정이 이루어지기 위해서는 위와같은 물리적 특성이 우수한 당의 개발이 선행되어야 할 것으로 판단된다. 따라서, 본 연구에서는 용융성, 반응성 및 안정성이 우수하며 화학적인 당 폴리에스테 르 합성공정에 적합할 것으로 판단되는 메틸프룩토시드(methyl fructoside)를 반응출발물질로 이용하고자 하였다. 메틸프룩토시드는 과당의 아노머 탄소의 수산기에 메톡시기가 치환된 비환원성의 과당계열 배당체(glycoside)[9]로서 연화점이 낮아 낮은온도에서도 쉽게 용융될 수 있으며, 높은온도나 염기성분위기에서 탄화되거나 카라멜화 되지 않고, 재치환반응 (disproportionation)에 의한 당의 손실을 막을 수 있으며, 알킬기와 수산기를 함께 공유한 양쪽성 화합물로서 지방산 메틸에스테르와의 혼화성이 우수하여 지방산 알칼리염 등의 금속 비누를 첨가하지 않고도 균일하게 혼화될 것으로 판단된다. 특히, 반응성이 우수한 일급 알코올(primary alcohol)의 수산기가 총수산기에 대하여 50%이상 함유하고 있으므로 기존의 당류에 비하여 폴리에스테르 합성이 용이할 것으로 판단된다[10].

그러므로, 본 연구에서는 물리화학적 특성이 우수하여 당 폴리에스테르 합성에 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 판단되는 메틸프룩토시드를 반응출발 물질로 이용하여 당 폴리에스테르 합성공정의 문제점을 원천적으로 해결하고 경쟁력있는 고유기술화가 가능한 새로운 생산공정을 개발하는데 목적이 있으며, 나아가 지금까지 보고되어 있지 않은 과당계열의 새로운 기능성 당 폴리에스테르의 생산과 이에 근거하여 현재까지 이용이 제한되어 있는 과당의 새로운 활용방안을 제시하고자 하였다.

Ⅱ. 이론적 배경

당 폴리에스테르 합성반응은 전형적인 친핵성 이분자 치환반응(S_N2)에 의하여 진행되는데, 아실 수용체인 당은 메톡시드이(methoxide ion)이나 탄산이온(carbonate ion)을 갖는 염기성 촉매에 의하여 친핵제인 당 음이온을 생성한다.

$$CH_3O^- + S \rightleftarrows S^- + CH_3OH \quad (1)$$

$$CO_3^{2-} + S \rightleftarrows S^- + HCO_3^- \quad (2)$$

식 (1) 혹은 식 (2)에 의하여 생성된 당 음이온은 아실 공여체인 지방산 혹은 지방산 알킬 에스테르의 카르보닐기를 구성하는 산소원자를 친핵공격 하여 물분자나 알코올분자가 이탈되면서 당 모노에스테르를 생성한다.

$$S^- + ME \rightleftarrows SE_1 + CH_3O^- \quad (3)$$

$$CH_3O^- + SE_1 \rightleftarrows CH_3OH + SE_1^- \quad (4)$$

$$SE_1 + ME \rightarrow SE_2 + CH_3O^- \quad (5)$$

이와 같은 일련의 반응을 반복하여 당 폴리에스테르를 생성하며 이때, 당 음이온 (sucrate ion, S^-) 과 중간 생성물인 당 에스테르 음이온(SEn^-) 및 당과 당 에스테르(SEn , n〈8) 는 상호 교환반응을 수행하는것으로 보고되어 있다[11]. 상호 교환반응에 의하여 열 안정성이 낮은 모노에스테르는 재치환(disproportionation)에 의하여 다른 모노에스테르 음이온으로부터 친핵공격을 받아 디에스테르와 유리된 당을 생성하는 것으로 보고되어 있으며,

$$2SE_1 \rightarrow SE_2 + S \quad (6)$$

이와같은 재치환에 의해서 유리된 당은 높은 온도에서 쉽게 탄화되어 반응수율을 감소시키는 원인이 되는 것으로 알려져 있다[11]. 본 연구에서 합성한 메틸프룩토시드 폴리에스테르는 아실수용체인 메틸프룩토시드가 탄산칼륨촉매의 탄산이온에 의하여 식 (7)에 나타낸 바와 같이 메틸프룩토시드-칼륨복합체 를 형성한 다음,

$$MF\text{-}OH + K_2CO_3 \rightarrow MF\text{-}(OK)_2 + H_2O + CO_2 \quad (7)$$

친핵제인 메틸프룩토시드 음이온(methylfructo - silate ion)을 생성하고

$$MF^- + CH_3OOCR \rightarrow MFOOCR + CH_3O^- \quad (8)$$

아실 공여체인 올레산 메틸 에스테르의 카르보닐기를 구성하고 있는 산소 원자를 친핵공격 하여 모노에스테르를 생성하면서 메톡시 이온이 생성된다.

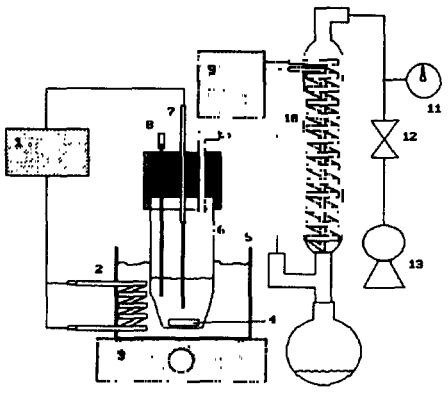
$$CH_3O^- + MF \rightleftarrows CH_3OH + MF^- \quad (9)$$

메톡시이온이 이웃한 메틸프룩토시드 혹은 같은 분자내의 수산기로부터 수소원자를 제거하여 메탄올 분자로 이탈되면서 새로운 친핵체를 형성하는데, 이와같은 일련의 반응을 반복하여 메틸프룩토시드 폴리에스테르를 생성한다.

Ⅲ. 실험방법

3-1. 최적 반응조건선정

메탄올사제 4mL에 메틸프룩토시드 0.71g과 탄산칼륨 촉매사제를 첨가하고 Fig. 1의 반응기에서 60℃로 10분간 교반시켜 메틸프룩토실레이트(methyl fructosilate) 친핵 체를 형성시킨 다음, 올레산 메틸 에스테르와 균질의 혼합물이 되도록 교반하면서 반응 온도 90~180℃, 진공도 20~760mmHg 범위에서 메틸프룩토시드 폴리에스테르를 합성하였다. 매시간마다 일정량의 시료를 취하여 THF(tetrahy-drofuran)로 희석한 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 미 반응 지방산과 생



1. Temperature Controller 2. Heating element
3. Magnetic stirrer 4. Magnetic bar
5. Oil bath 6. Reactor
7. Thermocouple 8. Sampling port
9. Cooling bath 10. Dimnorth condenser
11. Vacuum gauge 12. Needle valve
13. Vacuum pump

Fig. 1. Experimental reactor set-up for solvent-free, soap-free transesterification of oleic acid methyl ester and methyl fructoside.

성물을 분석하였으며, 이로부터 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르를 합성하기 위한 촉매함량, 몰비, 아실 수용체 및 공여체의 영향 그리고 반응온도 등의 최적 반응조건을 검토하였다. 최적 촉매함량은 위와 동일한 반응조건에서 탄산칼륨 촉매의 양을 올레산 메틸 에스테르에 대하여 1~4%(w/w)로 변화시키면서 결정하였고, 최적 몰비는 메틸프룩토시드와 올레 산 메틸 에스테르의 몰비를 1:3~1:7로 변화시키면서 결정하였으며, 최적 반응온도는 120~180℃로 반응온도를 변화시키면서 검토하였다. 아실수용체의 영향은 알킬기 탄소수가 1~4인 메틸프룩토시드, 에틸프룩토시드, 프로필 프룩토시드 그리고 부틸프룩토시드를 각각 위와 동일한 방법에 의해서 알킬프룩토시레이트 친핵체를 형성시킨 다음, 몰비가 1:5가 되도록 올레산 메틸 에스테르를 가하고 반응온도 180 ℃, 진공도 20~760mmHg에서 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르를 합성하기 위한 최적 아실수용체를 선정하였다. 아실공여체의 영향은 올레산 알킬 에스테르의 탄소수가 1~4인 올레산 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 에스테르를 메틸프룩토시드에 대하여 1:5의 몰비로 각각 가하고 위와 동일한 방법으로 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르를 합성하기위한 최적 아실 공여체를 선정하였다. 본 연구에서 사용된 메틸프룩토시드는 허[12, 13]의 방법에 의하여 대량생산 및 분리 · 정제하였고, 나머지 3종의 알킬프룩토시드는 Straathof 등[14] 및 Selisko 등[15]의 방법에 따라 효소적으로 제조하여 관크로마토그래피로 분리한 후, HPLC로 순수한 단일성분을 확인하여 사용하였다.

3-2. 화학적 구조확인

메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르의 구조는 적외선 분광기와 수소 핵자기 공명 분광기를 이용하여 확인하였다. 적외선 분광 스펙트럼은 Akoh와 Swanson방법에 의하여 순수하게 분리, 정제된 생성물을 NaCl판에 1-2방울 적하시킨 후 Perkin Elmer사 16F-PC FT-IR spectometer를 이용하여 분석하였고, 수소 핵 자기 공명 스펙트럼은 내부표준물질로 1%의 tetramethylsilane(TMS)을 첨가한 deuterated chloroform($CDCl_3$)에 순수한 생성물을 용해하여 Varian사 Gemini 300(70.5MHz) spectrometer를 이용하여 분석하였다.

3-3. 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르의 물성

메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르의 굴절률(RI index)은 굴절률 검출기(Basch and Lomb)를 이용하여 측정하였고, 밀도, 비중 및 점도는 오스트발드 점도계 혹은 회전 점도계 (rotator viscosity meter, Haake)와 비중병을 이용하여 상온에서 측정하였다. 용해도는 Akoh와 Swanson의 방법[16]에 따라서 물, 에탄올, 대두유, 글리세린, 클로로포름 및 헥산 등 각각의 용매에 농도가 1%(w/w)가 되도록 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르를 첨가하여 교반하면서 25℃와 75℃에서 용매의 상변화를 관찰하면서 측정하였다. 녹는점은 Differential Scanning Calorimeter DSC-7 (Perkin-Elmer사)을 이용하여 분석하였다. 상온에서 시료 39.5mg을 정확히 칭량하여 샘플팬에 옮기고 프레스로 밀봉한 후, 온도를 분당 10℃씩 80℃까지 승온하고 10분간 유지하여 시료의 불균일한 결정을

완전히 용융시킨 다음, 분당 10℃씩 액체질소로 -80℃까지 온도를 낮추어 결정을 형성시킨다. 20분동안 -80℃에서 정치한 다음 분당 5℃로 온도를 승온하면서 녹는점을 측정하였다. 메틸프룩토시드 폴리에스테르의 치환도는 AOCS방법[17]에 따라서 아세틸화가와 수산기가를 측정하여 이론적으로 구한 치환도와 수산기의 상관관계도로부터 결정하였다.

Ⅳ. 결과 및 고찰

4-1. 최적 촉매함량

당 폴리에스테르 합성에 사용되는 촉매는 주로 강한 친핵제를 형성할 수 있는 염기성 촉매들이 사용되는데, 알칼리 금속, 알칼리 금속 합금, 알칼리 금속 알콕시드 혹은 탄산칼륨 촉매가 이용되며 공업적인 관점에서 탄산칼륨이 우수한 것으로 보고되어 있다[18]. 이와같은 염기성 촉매들은 당과 올레산 메틸 에스테르를 트랜스에스테르화시켜 당지방산 에스테르를 생성할 뿐만 아니라, 촉매가 친핵제를 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 미치는 것으로 평가된다[19]. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서는 가능한한 적은 양의 촉매를 사용하면서 최대의 수율과 생산성을 얻기위한 최적 촉매 함량이 선정되어야 한다. 대부분의 당들은 지방산 및 촉매와 균일하게 혼화되기 어렵고, 반응성이 미약하기 때문에 많은 양의 금속비누와 함께 여러단계로 나누어 촉매를 재첨가 하거나 공업적으로 신중한 취급이 요구되는 금속촉매가 이용되고 있다. 이에 반하여, 본 연구에서 사용한 메틸프룩토시드는 연화점이 낮아서 용융성이 좋고, 반응성이 우수하여 적은 양의 촉매를 one-stage로 반응초기에만 투여하여도 최대 98%이상의 높은 수율을 얻을 수 있었다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 지방산에 대하여 2%만 첨가하여도 충분히 반응을 수행할 수 있었다. 따라서, 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르를 합성하기 위한 최적 촉매함량은 2%(w/w)로 결정하였다.

4-2. 최적 몰비

현재 공업적으로 생산되고 있는 자당 폴리에스테르(SPE)는 자당을 당원으로 사용하는데, 에스테르화 할 수 있는 수산기를 8개를 갖고 있으므로 적어도 4개이상이 지방산과 아실 화되어야 하며,

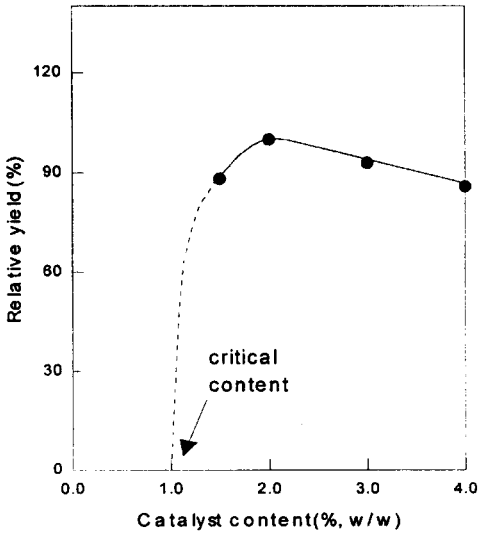


Fig. 2. Effect of catalyst contents on yield of methyl fructoside oleic acid polyester in solvent-free, soap-free transesterification of oleic acid methyl ester and methyl fructoside. Reaction conditions: see the materials and methods.

최대 8개의 수산기가 모두 치환되어야만 온전한 폴리에스테르로 평가할 수 있다. 효율적인 당 에스테르 생산공정이 되기 위해서는 자당과 지방산의 몰비가 이론적인 몰비에 근사한 1:8 부근이 되어야 이상적인데, 자당은 반응성이 낮아 이론적 몰비의 두배에 달하는 1:16의 몰비를 필요로 하고 있다. 이에 따라 과량의 지방산이 소비되며, 반응후 남아있는 지방산은 회수하기 위한 별도의 회

수공정을 필요로 하는데, 생성물로부터 지방산을 회수하기가 용이하지 못하여 분자증류와 같은 고에너지, 고비용의 분리정제공정을 필요로 하고 있다. 따라서, 경제성 있는 당 지방산 폴리에스테르 합성공정을 제시하기 위해서는 당과 지방산의 몰비가 이론적인 몰비에 근사하여 당과 지방산을 효율적으로 사용할 수 있어야 하므로, 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르를 합성하기 위한 최적몰비를 검토하였다. 그 결과, Fig. 3에 나타낸 바와 같이 몰비가 1:5에서 최적임을 알 수 있었으며, 이론적인 몰비인 1:4에 근사하여 공급된 지방산의 80%이상이 소비되므로 지방산을 효율적으로 이용할 수 있었다. 또한 메틸프룩토시드는 실험결과, 염기성 분위기와 높은 반응온도에서도 분해하거나 탄화되지 않으므로 이론적인 몰비인 1:4에서 당의 손실없이 조업이 가능하기 때문에 그림에 나타난 바와 같이 90%에 가까운 수율을 얻을 수 있어서 지방산의 경제성을 검토 할 경우 몰비 1:4

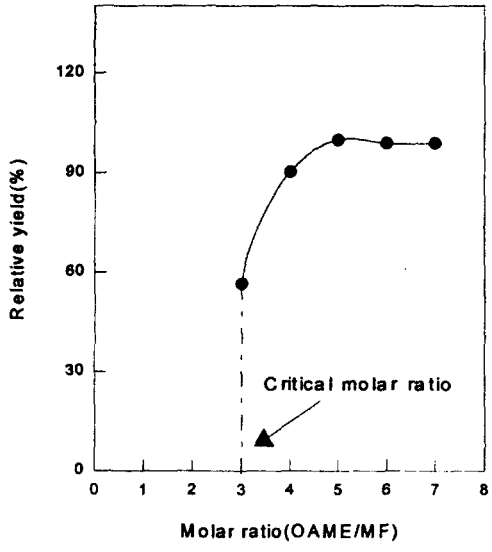


Fig. 3. Effect of molar ratio on yield of methyl fructoside oleic acid poly ester by solvent-free, soap-free transesterification of oleic acid methyl ester and methyl fructoside. Reaction conditions : see the materials and methods.

~1:5의 범위에서 조업하여도 무리가 없을 것으로 판단된다. 이와같이 몰비가 우수하게 나타난 것은 메틸프룩토시드의 연화점이 낮아 용융성이 좋고 지방산 및 촉매와의 혼화성이 우수하며 메틸프룩토시드의 반응성이 높아 당과 지방산의 손실없이 적은 양의 몰비로도 쉽게 폴리에스테르를 생산할 수 있었기 때문으로 판단된다.

4-3. 아실 수용체 및 공여체의 영향

당 폴리에스테르를 합성하기 위한 아실 공여체와 아실 수용체는 수율 및 생산성에 영 향을 주는데, 아실 수용체인 당은 당 폴리에스테르 합성공정의 기준이 되며 아실 공여체인 지방산은 당 폴리에스테르의 물리적 성질을 좌우한다. 당 폴리에스테르는 대체지방의 관점 에서 연구되고 있으므로 구성 지방산 역시 그 목적에 부합되도록 선정되어야 하며, 대개의 경우 상온에서 오일상으로 존재하는 불포화지방산이 대체지방의 용도에 적합한 것으로 보고 되어 있으며, 이에 따라 경제성과 공업적인 관점에서 상업화가 용이하며 불포화지방산을 충분히 함유하고 있는 식물유를 주로 사용하고 있다. 따라서, 본 연구에서는 대부분의 식물유에 다량 함유되어 있고 당 폴리에스테르의 양호 한 물성을 부여할 수 있는 불포화 오메가-9 지방산인 올레산을 아실 공여체로 선택하였다. 올레산은 대부분의 불포화 지방산과 마찬가지로 당 폴리에스테르 합성공정에서 필요로 하는 높은 반응온도에서 쉽게 분해하므로 이를 안정화하여 사용할 수 있도록 올레산을 알킬화한 올레산 알킬 에스테르를 이용하였다. 올레산 알킬 에스테르는 아실화하면서 반응으로부터 유리되는 알킬기의 종류에 따라 수율에 영향을 보일것으로 판단되어, 알킬기의 탄소수를 1~4로 조절한 올레산 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 에스테르를 사용하여 그 영향을 검토하였다. 그 결과, Fig. 4에 나타낸 바와같이 알킬기 탄소수를 1~4로 증가시킴에 따라서 수율이 감소하는 것을 볼 수 있으므로 메틸프룩토시드 폴리에스테르를 합성하기 위한 아실 공여체로는 올레산 메틸 에스테르가 효과적임을 알 수 있었다. 알킬기의 수가 증가함에 따라서 수율이 감소하는 것은 올레산 알킬의 아실화로부터 유리되는 이탈기

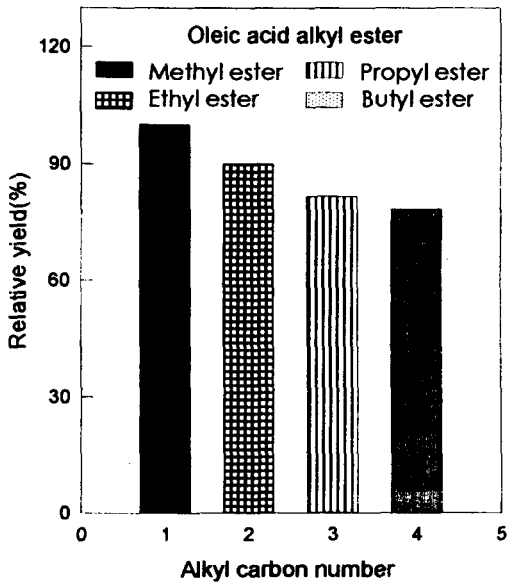


Fig. 4. Effect of alkyl carbon number of oleic acid alkyl ester on relative yield of methyl fructoside oleic acid polyester. Reaction conditions: see the materials and methods.

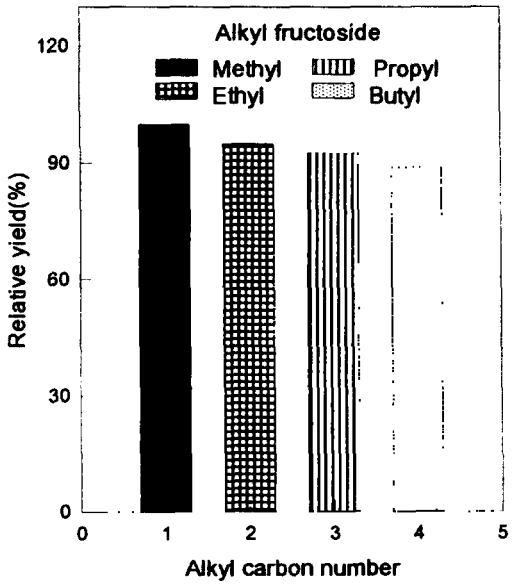


Fig. 5. Effect of alkyl carbon number of alkyl fructoside on relative yield of alkyl fructoside oleic acid polyester. Reaction conditons: see the materials and methods.

가 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올로, 유리 알코올의 탄소수가 증가할수록 반응계로부터 쉽게 제거되지 못하기 때문으로 보인다. 아실 수용체의 경우에는 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 알킬프룩토시드의 알킬기 탄소수가 증가함에 따라서 반응 수율이 감소하여 메틸프룩토시드가 최적임을 알 수 있었다. 알킬프룩토시드의 알킬기는 매우 안정한 구조를 이루고 있으므로 당 폴리에스테르의 아실화반응에 참여하지는 않기 때문에 아실 공여체의 경우처럼 유리기의 영향은 없으나, 탄소수가 증가함 에 따라서 당의 연화온도가 상승하여 지방산과 효과적으로 혼화되지 못한 것으로 사려되며 Haraguchi 등[20]과 부합됨을 알 수 있었다.

4-4. 최적 반응온도

현재 상용화되어 있는 당 폴리에스테르의 합성공정은 용매공정을 근간으로하여 연구개발되었고 무용매 공정으로 발전되었는데, 용매공정은 식품 안전성의 관점에서 문제가 되는 독성용매를 사용하거나 용매의 재순환량이 상당하여 비경제적이었으며 반응시간이 길고 수 율이 낮았다. 반면에, 무용매 공정은 용매를 사용하지 않으므로 식품의 안전성을 향상시킬 수 있었으나, 자당을 용융상태로 반응시키기 위해 140~180℃ 범위의 고온조업이 필요하고 지방산 메틸 에스테르와의 혼화성이 유지되도록 지방산 금속염으로 이루어진 상당량의 금속 비누를 첨가해야 하므로 고온반응에 따르는 자당의 탄화 혹은 카라멜화를 피할 수 없고 최종 반응물에 불순물로 잔존하는 착색물질과 금속비누의 제거 비용의 비중이 크며 금속비누에 의한 거품의 과다생성으로 조업의 어려움이 지적되고 있다. Akoh와 Swanson[8]은 이와같은 문제점을 해결하기 위하여 아세틸화한 자당을 사용하였으나, SOAC의 에스테르화 반응성이 낮아 폴리에스테르를 합성하기 위해서는 강한 반응성을 갖는 나트륨 금속 촉매를 사용하여야만 하였다. 당 폴리에스테르는 치환도가 증가할수록 분자가 경직되어져서 반응에 필요한 결합-해리에너지가 점차적

으로 높아지므로 반응온도는 적어도 180℃부근에 도달하여야 완전한 폴리에스테르를 합성할 수 있는 것으로 생각되며, SOAC공정에서 낮은 용융온도를 갖는 SOAC를 이용하면서도 반응성이 강한 나트륨 금속촉매를 사용한 근본적인 이유가 폴리에스테르 합성반응이 단지 당의 용융도를 낮추므로서 문제 해결을 이룰 수 없었기 때문으로 평가된다. Rizzi와 Taylor[6]의 경우, 반응온도를 145℃부근에서 폴리에스테르를 합성하였지만, 두 단계 반응과 과량의 몰비 및 촉매를 재첨가하고 반응시간을 10시간 이상 지속시켜야 했기 때문에 완전한 폴리에스테르(자당의 경우 옥타에스테르)만 얻을 수 없는 것으로 평가된다. Mattson과 Volpenhein의 연구 결과[21]에 따르면 아실 수용체가 자당인 경우 치환도는 적어도 6이상부터 체내의 지방 가수분해 효소에 의하여 분해가 일어나지 않는 것으로 보고되어 있으므로 당분자의 총 수산기수 중에서 적어도 75%이상이 지방산과 반응하여야 온전한 대체지방으로 이용될 수 있음을 시사하고 있다. 따라서, 완전한 당 폴리에스테르를 합성하기 위해서는 당이 탄화되지 않으면서 반응온도를 가능한 한 높게 유지하는것이 바람직한 것으로 평가된다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 탄산칼륨촉매를 사용하여 메틸프룩토시드로부터 당 폴리에 스테르를 합성하기 위한 최적 반응온도는 반응시간이 5시간 이내에 95 %이상, 최고 98%의 수율을 얻을 수 있는 180℃가 합당한 것으로 나타났다. 반응온도 180℃에서 메틸프룩토시드 는 자당과 달리 탄화되지 않고 반응을 완결할 수 있으므로 P&G공정에서의 금속비누의 첨 가 및 탄화와 분리정제의 문제를 해결할 수 있었고, SOAC공정에서의 불안정한 금속촉매에 의한 공정 안전성의 문제도 제기되지 않을 뿐만 아니라, 치환도도 메틸프룩토시가 갖고 있는 수산기 4개 모두 치환되었으므로, Table 1에서 비교한 바와 같이, 기존의 연구결과보다 우수함을 알 수 있었다.

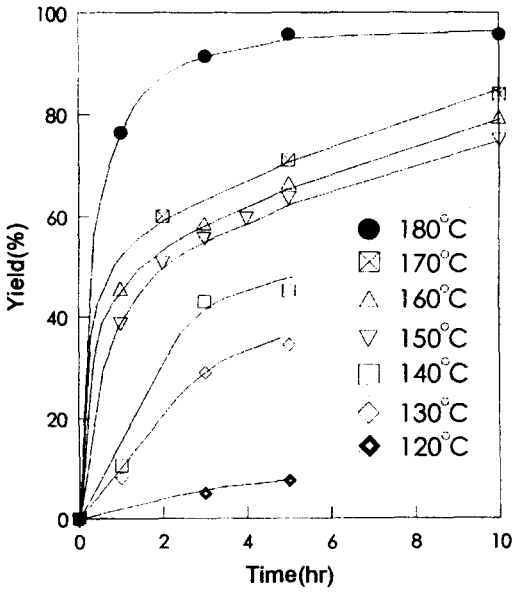


Fig. 6. Solvent-free, soap-free transesterification kinetics of methyl fructoside oleic acid polyester at different temperatures. The reaction conditions are 1:5 of molarratio (MF:OAME), 2%(w/w) of catalyst(K_2CO_3) content, and 20-200mmHg of vacuum. MF:methyl fructoside, OAME: oleic acid methyl ester.

4-5. 화학적 구조확인

메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르의 구조는 적외선 분광기와 수소 핵자기 공명 분광기를 이용하여 확인하였다. 적외선 스펙트럼 결과, $3482cm^{-1}$(C=O overtone streching vibrations), $3016cm^{-1}$(C-H streching in aromatics), 300~$2859cm^{-1}$(C-H strech in CH_3 and/or CH_2), $1746cm^{-1}$(ester C=O), $1661cm^{-1}$(C=O streching), $1462\ cm^{-1}$(C=C streching), $1378cm^{-1}$(C-H band streching in CH_3), 1252~$1067cm^{-1}$(C-O streching of ester), 그리고 $724cm^{-1}$($(CH_2)_4$ + in oleic)에 나타난 각각의 흡수대로부터 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르가 생성되었음을 알 수 있었다. 또한, 수소 핵자기 공명 스펙트럼의 결과, 0.88~0.91ppm에서 올레산말단의 메틸 (-C-CH_3)기의 프로톤 시그널, 1.27~1.30ppm에서 올레산의 메틸렌(-CH_2-)기의 프로톤 시그널, 2.00~2.02ppm에서 올레산의 이중결합 위치와 결합한 메틸렌(=C-CH_2-)기의 프로톤 시 그널, 2.31~2.35ppm에서 올레산사슬의 베타위치의 메틸렌기의 프로톤 시그널, 5.34ppm에서 올레산의 이중결합 메틴기

Table 1. Comparison of optimized reaction conditions for sugar fatty acid polyester production.

	MF[a]-based process (present process)	P & G process	Akoh & Swanson process
Reaction sequence	One stage	Two stage	One stage
Mole ratio(Sugar : FAME[b])	1:5	1:16	1:10
Acyl acceptor(Sugar)	Methyl fructoside	Sucrose	Sucrose octaacetate, Methyl glucoside tetraacetate
Reaction time(hr)	3~5	10	2~3
Temperature(℃)	180	150~180	105~120
Catalyst	2% K_2CO_3	1~5%, NaH	1~2% Na metal
Solubilizer	None	Potassium soap	None
Vacuum	20~200mmHg	0.5~15mmHg	0~5mmHg(liquid N_2)
Yield(%)	96~98	90	96.1~99.5
Leaving group	Methanol	Methanol	methyl acetate

a: Methyl fructoside, b: fatty acid methyl ester.

(-HC=CH-)의 프로톤 시그널, 3.36ppm에서 메틸 프룩토시드의 메 톡시(-OCH_3)기의 프로톤 시그널, 3.66ppm에서 메틸프룩토시드의 1번과 6번탄소에 결합되어 있는 메틸렌기(-C-CH_2-O-)의 프로톤 시그널, 그리고 4.15~4.29ppm에서 메틸프룩토시드의 3, 4, 5번 탄소에 결합되어 있는 수소원자의 프로톤 시그널이 나타나 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르가 합성되었음을 알 수 있었다.

4-6. 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르의 물성

당 지방산 폴리에스테르는 대체 지방의 용도로 개발되어 그 물성이 식이 지방과 유사 하면서 체내에서 흡수되지 않도록 조절되어야 하는데, 보편적으로 색도, 조성, 밀도, 비중, 점도, 굴절률 및 치환도 등을 대표적 식이지방인 식물유 및 샐러드유의 물성을 기준으로하 여 비교하고 있다[1]. Table 2에 본 연구에서 합성한 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르의 물성을 여러 종류의 당 폴리에스테르 및 식물유와 비교하였는데, 굴절률, 비중, 밀도 및 색 도 등이 다른 당 폴리에스테르의 경우와 비교하여 매우 양호함을 알 수 있었고, 특히 점도 의 경우에는 대부분의 당 지방산 폴리에스테르가 높게 나타나는 경향이 있으나, 메틸프룩토 시드 지방산 폴리에스테르는 식물유와 유사하게 나타나 물성이 양호함을 알 수 있었다. 당 폴리에스테르는 HLB값이 2~6사이로 조절되어야 w/o형의 유화를 촉진시키기에 적 절하며 대체지방 이외에도 버터, 마아가린, 카라멜, 쵸콜렛, 사탕 및 튀김유의 유화제로 사용 이 가능한 것으로 보고되어 있다[1]. 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르는 HLB가 3.1로 나 타나 w/o형 유화제의 용도에도 양호한 것을 알 수 있었고, Table 3의 용해도 결과에서도 현재 상업적으로 시판되고 있는 자당 올레산 폴리에스테르와 유사함을 알 수 있어서, 대체 지방 및 w/o형의 유화제로서 자당 올레산 폴리에스테르를 대체할 수 있을 것으로 평가된다. 또한, DSC를 이용하여 당 지방산 폴리에스테르의 용융온도를 검토한 결과, Fig. 7에 나타낸 바와 같이 용융온도가 -48.8℃로 나타나 대두유로부터 얻은 자당 지방산 폴리에스테르의 융점 -53℃와 유사함을 알 수 있었다. 따라서, 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르는 그 물성이 대체적으로 식물유 및 현재 시판되고 있는 자당 지방산 폴리에스테르(SPE)와 유사하거나 우수함을 알 수 있으므로, 자 당 지방산 폴리에스테르를 대체하기에 충분한 물성을 갖고 있는 것으로 평가된다.

Table 2. Comparison of physical properties of methyl fructoside polyoleate to other sugar fatty acid polyesters[1].

	Refractive index (at 40℃)	Specific gravity (at 20℃/20℃)	Density g/cm³ (at 20℃/20℃)	Viscosity cP (at 20℃)	Color	HLB	Theoretical molecular weight g/mol
Methyl fructoside poyoleate	1.4680	0.9408	0.9338	134	Golden yellow	3.1	1252.14
Methyl glucoside polyoleate	1.4668	0.9155	0.9139	135	Pale yellow	3.4	1252.14
Methyl galactoside polyester of peanut oil	1.4672	0.9245	0.9139	138	Pale yellow	3.4	N.D.
Octyl glucoside polyester of peanut oil	1.4670	0.9011	0.8995	140	Pale yellow	3.2	N.D.
Sorbitol hexaoleate	1.4669	0.9186	0.9169	195	Pale yellow	2.0	1769.0
Sucrose octaoleate	1.4688	0.9136	0.9152	235	Golden yellow	3.5	2458.0
Trehalose octaoleate	1.4671	0.9389	0.9373	240	Golden yellow	3.5	2458.0
Stachyose polyoleate	1.4673	0.9468	0.9451	240	Golden yellow	5.0	4369.2
Raffinose polyoleate	1.4669	0.9048	0.9032	320	Golden yellow	6.0	3413.2
Soybean SPE	1.4688	0.9338	0.9321	241	Pale yellow	3.0	2310.1
Soybean RPE	1.4772	0.9367	0.9351	340	Golden yellow	4.5	3210.1
Peanut oil	1.4670	0.9159	0.9142	140	Pale yellow	-	-
Corn oil	1.4671	0.9184	0.9167	-	Golden yellow	-	-
Safflower oil	1.4674	0.9228	0.9212	142	Pale yellow	-	-

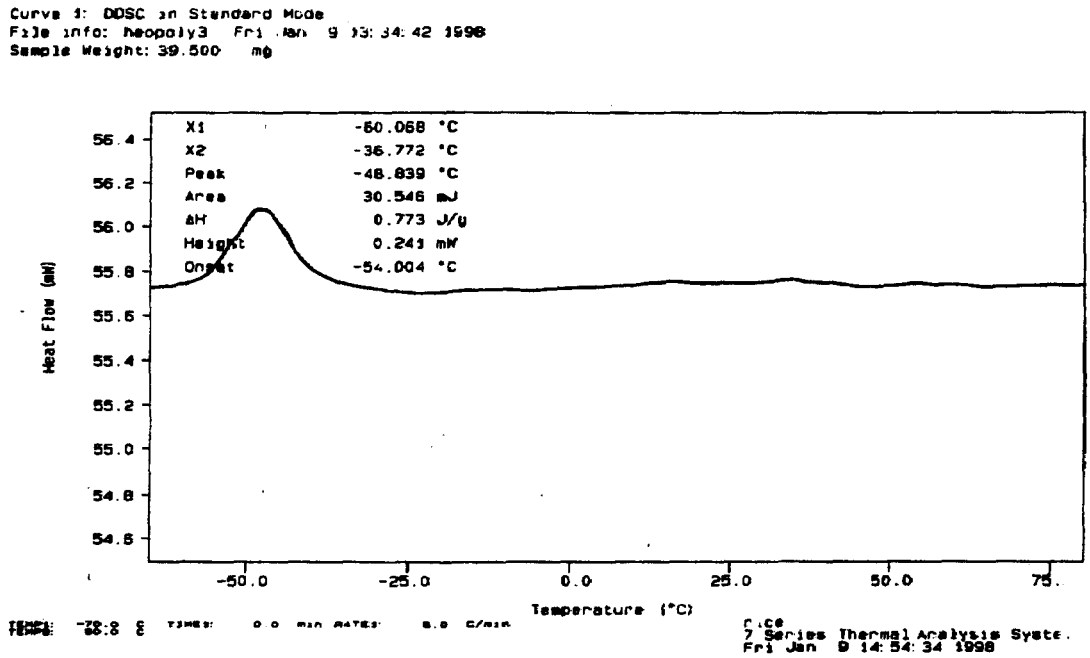
Table 3. Comparison of solubility property of methyl fructoside polyoleate to other sugar fatty acid polyesters[1].

Sovent	Temperature (℃)	Sugar fatty acid polyester					
		Methyl fructoside polyoleate	Sucrose polyoleate	Sucrose polyoleate of soybean oil	Sorbitol polyoleate	Raffinose polyoleate of soybean oil	Trehalose octaoleate
Water	25	I	I	I	I	I	I
	75	I	I	I	I	I	I
Ethanol	25	I	I	I	I	I	I
	75	PS	PS	PS	PS	PS	PS
Soybean oil	25	S	S	S	S	S	S
	75	S	S	S	S	S	S
Glycerin	25	PS	PS	PS	PS	PS	PS
	75	S	S	S	S	S	S
Chloroform	25	S	S	S	S	S	S
	75	S	S	S	S	S	S
Hexane	25	S	S	S	S	S	S
	75	S	S	S	S	S	S

I : Insoluble, PS: partialy soluble, S: soluble.

J. of Korea Oil Chemists' Soc.,
Vol. 15. No. 4, Dec, 1998. 1~10

Fig. 7. DSC thermogram of methyl fructoside oleic acid polyester.



V. 결 론

과당 배당체인 메틸프룩토시드로부터 현재까지 보고되어 있지 않은 과당계열 당 지방산 에스테르인 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르를 합성하였다. 메틸프룩토시드는 용융 온도가 낮으면서 지방산과의 혼화성이 우수하여 금속비누 없이도 균일하게 혼화되었으며, 열 안정성이 높으면서 반응성이 우수하여 공업적으로 쉽게 이용할 수 있는 탄산칼륨 촉매로도 탄화되지 않고 효과적으로 폴리에스테르를 합성할 수 있었다. 이에 따라, 공업적 실용화가 가능하도록 조업변수의 영향과 최적 반응조건을 체계적으로 연구하였으며, 대체지방으로서의 기능성을 평가하기 위하여 굴절률, 비중, 밀도, 점도, HLB, 녹는점, 색도 및 용해도 등의 물성을 검토하였다. 메틸프룩토시드 올레산 폴리에스테르를 합성하기 위한 메틸프룩토시드와 올레산 메틸 에스테르의 최적몰비는 1:5, 촉매인 탄산칼륨의 최적함량은 올레산 메틸 에스테르에 대하여 2%(w/w), 최적 반응온도와 진공도는 각각 180℃와 20~200mmHg이었으며, 반응시간 5시간 만에 메틸프룩토시드를 기준으로 96%이상, 최고 98%의 수율을 얻었다. 그리고, 대체지방으로 이용하기 위한 기타 물성을 검토한 결과 식물유 및 현재 시판되고 있는 자당 지방산 폴 리에스테르와 유사하거나 비교적 우수함을 알 수 있어서, 이를 대체하기에 충분한 물성을 갖고 있는 것으로 평가되었다. 따라서, 메틸프룩토시드는 당을 기본으로하는 기능성 식품소재 개발에 효과적으로 이용될 수 있음을 알 수 있었고, 이를 이용한 당 폴리에스테르 합성 공정의 공업적 실용화가 가능함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 보건복지부의 보건의료기술연구비로 이루어졌으며 연구비를 지원해 주신 관계 기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Akoh, C. C., *"Carbohydrate Polyesters as Fat Substitutes"*, Marcel Dekker, Inc., New York. (1994).
2. Akoh, C. C., *Food Sci. and Nutr.*, **35**, 405 (1995).
3. Mellies, M. J., Vitale, C., Jandacek, R. J., Lamkin, G. E., and Glueck, C. J., Am. *J. Clin. Nutr.*, **41**, 1 (1985).
4. Fallat, F. W., Glueck, C. J., Lutmer, R., and Mattson, F. *H., Am. J. Clin. Nutr.* **29**, 1204 (1976).
5. Feuge, R. O. and Zeringue Jr., H. J., Weiss, T. J., and Brown, M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 56 (1970).
6. Rizzi, G. P. and Taylor, H. M., *U.S. Patent* 3,963,699 (1976).
7. Volpenhein, R. A., U.S. Patent 4,518,772 (1985).
8. Akoh, C. C. and Swanson, B. G., *J. Food Sci.*, **52**, 1570 (1987).
9. 허주형, 김해성, *한국생물공학회지*, **8**, 313 (1993).
10. Heo, J.-H. *"Enzymatic and Chemical Synthesis of Fructose-based Sugar Fatty Acid Ester Using Methyl Fructoside"*, Dissertation of Ph. D. Myong Ji University, Yongin (1997).
11. Rizzi, G. P. and Taylor, H. M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 398 (1978).
12. 허주형, 김해성, *한국생물공학회지*, **10**, 159 (1995).
13. 허주형, 유인상, 김해성, 한국생물공학회지, 11, 529 (1996).
14. Straathof, A. J. J., Vrijenhoef, J. P., Sprangers, E. P. A. T., Bekkum, H. V., and Kieboom, A. P. G. *J. Carbohydr. Chem.*, **7**, 223 (1988).
15. Selisko, B.,Ulbrich, R. and Schellenberger, A., *Biotechnol. and Bioeng.*, **35**, 1006 (1990).
16. Akoh, C. C. and Nwosu, C. V., J. Am. Oil Chem. Soc., 69, 14 (1992).
17. American Oil Chemists' Society : *"Official Methods and Recommanded Pratices of the American Oil Chemists' Society"*, (Firestone, D. ed.), Method Cd 13~16, Campaign (1987).
18. Volpenhein, R. A., *U.S. Patent* 4,517,360 (1985).
19. Yamamoto, T., and Kinami, K., *U.S. Patent* 4,611,055 (1986).
20. Haraguchi, Y., Yagi, A., Koda, A., Inagaki, N., Noda, K., and Nishioka, I., *J. Med. Chem.*, **25**, 1495(1982).
21. Mattson, F. H. and Volpenhein, R. A., *J. Nutr.*, **102**, 1177 (1972).