

國產 乾燥마가목 열매로 부터 Sorbic Acid의 分離에 관한 研究 (I)

李承務 · 金昌殷 · 趙英一 · 卓鉉基

연세대학교 화공과

(1971년 11월 4일 수리)

Isolation of Sorbic Acid from the Mountain Ash Berries (I)

by

S. M. Lee, C. E. Kim, Y. I. Joe and H. K. Tahk
Department of Chemical Engineering, Yonsei University

(Received November 4, 1971)

Abstract

This investigation was primarily carried out to establish the optimum conditions for the separation of sorbic acid, as an enzyme inhibitor, from dry mountain ash berries.

The berries were crushed to 35~40 mesh, and leached with water to produce a reddish juice, which was concentrated to syrup after evaporation. Parasorbic acid was separated from the syrup by steam distillation in the presence of acid.

In this study, the optimum experimental results for separation of parasorbic acid were obtained as follows: (1) the most applicable leaching time of the dry ash berries was about 6 hours at room temperature and less than 4 hours at 40°C, and (2) in steam distillation, after removal of malic acid, addition of 30 ml of sulfuric acid per 50 ml of syrup extracted from 100 g of the ash berries was very adequate.

The purity of sorbic acid obtained experimentally through the isomerization technique was qualitatively examined by spectrophotometric, paper chromatographic, and melting point measurements.

1. 緒 論

本 研究은 마가목(Mountain Ash Berry, *Sorbus aucuparia*)으로 부터 sorbic acid를 抽出, 分離하는 有效 方法을 고찰한 것이다. 현재 외국에서는 sorbic acid를 직접 合成⁽⁶⁾하여 多眠 促進劑나 enzyme inhibitor^(4,7)로 使用하고 있으나, 食用面에 있어서 그 害毒作用의 與否가 아직 究明되어 있지 않다. 本 研究에서는 그러한

害毒作用을 고려하여 國內 遊休資源인 마가목으로부터 sorbic acid를 分離 回收하는 方法에 관한 基本資料를 얻는데 그 目的이 있다.

마가목에 對한 연구는 오래 전부터 Döbner⁽²⁾, Kuhn 및 Jerchel⁽³⁾등에 의하여 행하여졌으며, 특히 Wehmer⁽⁷⁾의 보고에 의하면 마가목열매 100 g 중에 35~90 mg의 ascorbic acid가 존재한다고 한다. 또 Münzel⁽⁷⁾은 마가목 열매가 完全히 익으면서 sorbit($C_6H_{14}O_6$) 및 malic

acid와 같이 sorbital 및 sorbinoil(parasorbic acid)가 생겨 나오게 된다고發表한 바 있다. 실제로 마가목으로부터 직접 sorbic acid를 생산할 수는 없고 일단 water leaching 및 alkali 처리 후 수증기 증류에 의하여 parasorbic acid를 얻은 다음 isomerization을 거쳐 sorbic acid를 얻는다.

본 실험에 있어서는 침출시간, 溫度變化에 따르는 영향, 수증기 증류의 進行度등을 주로 연구하였으며, 生成된 sorbic acid는 融點測定, paper chromatography 및 IR spectrophotometer에 의하여 standard sorbic acid와 比較 確認하였다.

II. 實驗方法

원료는 우리나라 江原道 地方의 山中에 散在하여 있는 마가목열매를 採取 乾燥하여 저장하였던 것을 사용하였다. Ball mill을 사용하여 35~40 mesh로 분쇄한 試料를 상온 또는 40°C에서 물로 浸出하여 cake를 여과 분리시킨 후, 여액에 CaCO₃ 혹은 Ca(OH)₂를 가하여 pH를 5.7~5.9로 조정하였다. 濾液 중에 함유되어 있는 malic acid를 Ca鹽으로 침전시켜 제거한 후 상등액은 증발 농축시켜 syrup으로 만들었다. 生成된 syrup에 2N-H₂SO₄를 가하여 산성으로 만든 다음 수증기 증류를 거쳐 溜出物에 (NH₄)₂SO₄를 포화시킨 후, ethyl ether로 parasorbic acid를 抽出하였다.

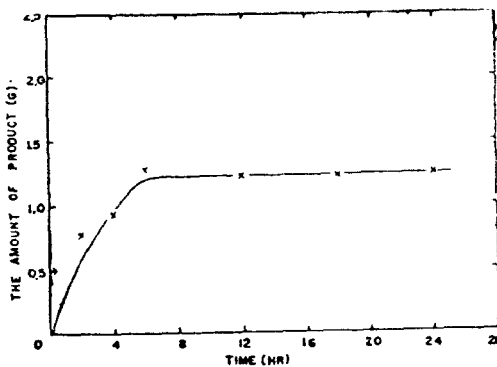


Fig. 1. Effect of Leaching Time on the Parasorbic Acid Production from Water Leaching at Room Temperature

이상과 같은 方法으로 분리한 parasorbic acid 5 g을 C-H₂SO₄ 30 ml에 용해하여 산성으로 만든 후 ethyl alcohol 20 ml를 가하여 油浴上에서 160~180°C로 가열함으로써 에스테르화를 촉진시켰다. 약 3시간 반응시킨

후 BaCl₂를 가하여 殘餘의 H₂SO₄를 BaSO₄로 침전제거하고 계속 80°C로 가열하여 alcohol을 증발시킨 다음 脫水工程을 거쳐 crude ester를 회수하였다.

다음에 5N-NaOH 10 ml과 H₂O 15 ml를 水浴상에서 가열하면서 crude ester 3 g을 첨가하여 3시간 동안 검화시켰다. 이때 증발되어 부족한 수분은 계속 보충하여 주었고 反應이 끝난 다음엔 NaCl로 鹽析 후 放置하였다. 이 침전물(Na·염)은 가열하면서 물에 용해시킨 후 H₂SO₄로 中和시키고 alcohol로 分別結晶化하였다. 生成된 sorbic acid는 IR spectrophotometer, paper chromatography 및 物性測定으로 비교 실험하였다.

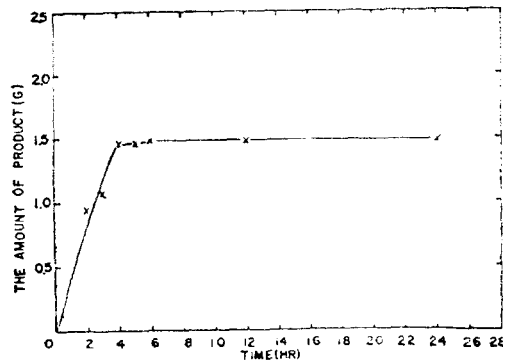


Fig. 2. The Effect of Leaching Time on the Parasorbic Acid Production from Water Leaching at 40°C

III. 實驗結果 및 考察

마가목 열매로부터 parasorbic acid를 抽出分離시킴에 있어서 먼저 400 ml의 물을 용매로하여 35~40 mesh의 試料 100 g當 浸出되어 나오는 parasorbic acid의 量을 Fig. 1 및 Fig. 2에 표시하였다. 상온에서 浸出하는 경우엔 6시간 가량으로써 최대의 회수량을 얻었으나, 浸出溫度를 40°C로 높여 할 때에는 최대의 회수량을 얻는데 소요되는 시간을 4시간 정도로 단축시킬 수 있음을 알 수 있다. 원래 마가목열매 中에는 마가목이 완전히 익은 直後 채취한 그대로를 시료로 사용하므로 浸出時間을 단축시킬 수 있으나 본 실험에서는 工業的인 견지에서 열매를 채취, 건조, 저장한 후 시료로 사용한 가담으로 浸出時間이 오래 걸린 것으로 생각된다.

물로 浸出した 濾液을 증발 농축하여 syrup으로 만든 후 그 中에 함유되어 있는 malic acid를 alkali로 中和沈澱시켜 제거하여야 하는데 Fig. 3은 alkali 처리량에

따른 生成된 product의 量의 變化를 나타낸 것이다. Fig. 3에 의하면 100 g 마가목으로부터 얻어진 syrup에 대하여 32 ml의 alkali로 처리함으로써 最大量의 parasorbic acid product를 얻을 수 있었다. 그런데 여기서 사용한 alkali 종류에 대해서는 malic acid를 중화 침전시킬 수 있는 alkali를 사용하여야 한다.

Alkali로 처리하여 malic acid를 鹽으로 침전 제거한 후 H₂SO₄를 加하여 산성 下에서 수증기 증류시킬 때 H₂SO₄첨가량에 대한 溜出된 parasorbic acid의 量은 Fig. 4에 표시된 바와 같이 변화하였다. 즉 마가목 100 g 당 H₂SO₄ 30 ml을 가할 때까지는 생성유출물의

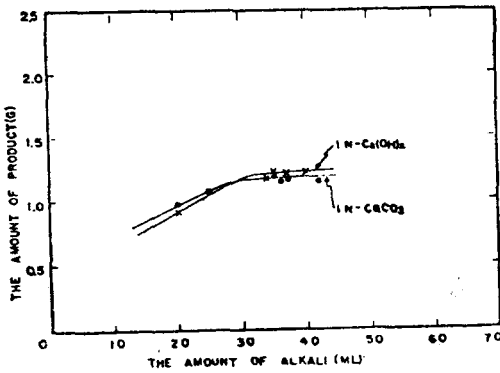


Fig. 3. The Effect of Alkali on Parasorbic Acid Production in the Neutralization or Removal of Malic Acid

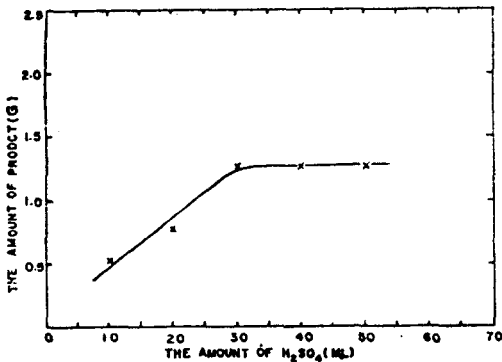


Fig. 4. The Effect of Addition of H₂SO₄ on Recovery for Steam Distillation

量이 증가하나 그 이상 첨가하여 pH를 조정하여도 溜出物의 量은 一定하였다. 따라서 100 g의 마가목으로부터 생성된 syrup에 30 ml의 H₂SO₄를 첨가하여 산성으로 한 다음 常壓에서 回分式으로 水蒸氣증류시켜 溜出物中の parasorbic acid의 농도를 조사하여보면 Fig. 5와 같다. 이에 의하면 증류 초기에는 parasorbic acid의 농도가 비교적 높게 溜出되어 나오나 시간이 경과되면서 그 농도는 감소케 되고 溜出量이 400 ml에 달했을 때에는 parasorbic acid의 最大 抽出量에 대하여 약 70%가 회수되었다.

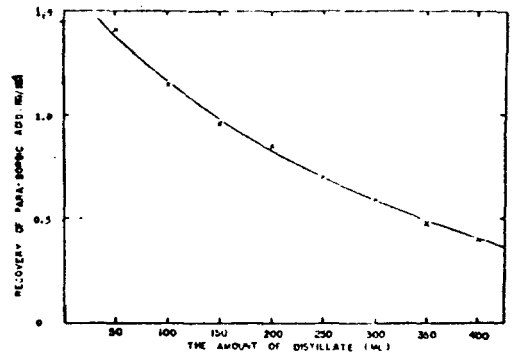


Fig. 5. Recovery of Parasorbic Acid due to Atmospheric Steam Distillation After Addition of 30 ml of H₂SO₄ (Rate of Distillation : 2ml/min)

수증기증류에 의하여 얻은 溜出物은 (NH₄)₂SO₄로 포화시키고 ethyl ether로 抽出하여 parasorbic acid를 회수한 後 isomerization시켜 sorbic acid를 얻는다. 이때의 isomerization은 다음과 같이 진행된다.

이때 생성된 中間體 ester은 흑갈색으로 강한 刺戟性의 냄새를 갖는 油狀 物質이며, 最終生成物 sorbic acid는 白色의 粉狀結晶으로서 회수되었다. 용해도는 20°C에서 0.15%, 용점은 132~133°C였다. 이 sorbic acid를 재결정시켜 Nujol base에서 Shimatsu製 IR spectrophotometer (IR G-2)로 비교하였던 바 그 결과는 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타난 바와 같다. 다른 한편 acetone과 ethyl alcohol을 용매로 사용하여 paper chromatography로 생성물을 재확인 하였는데 그 결과는 Fig. 8과 같다.

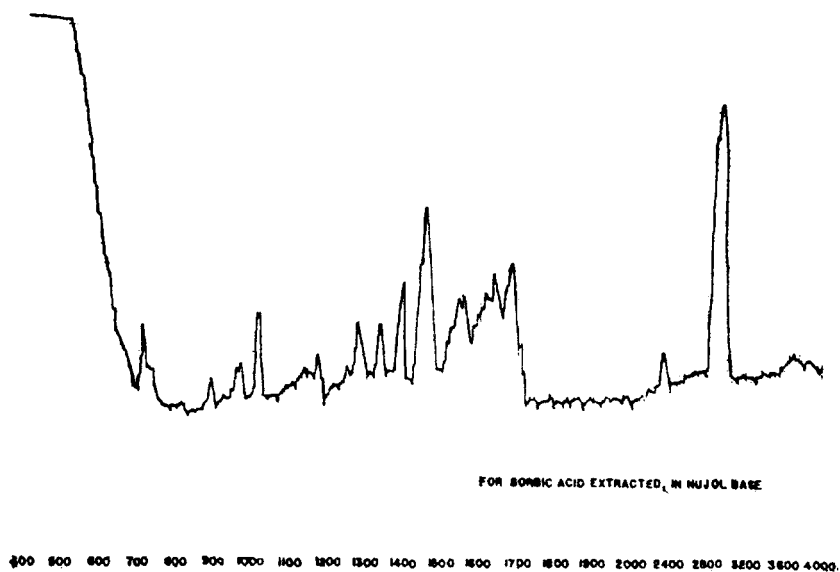


Fig. 6. IR Spectrophotometric Chart of Sorbic Acid Product

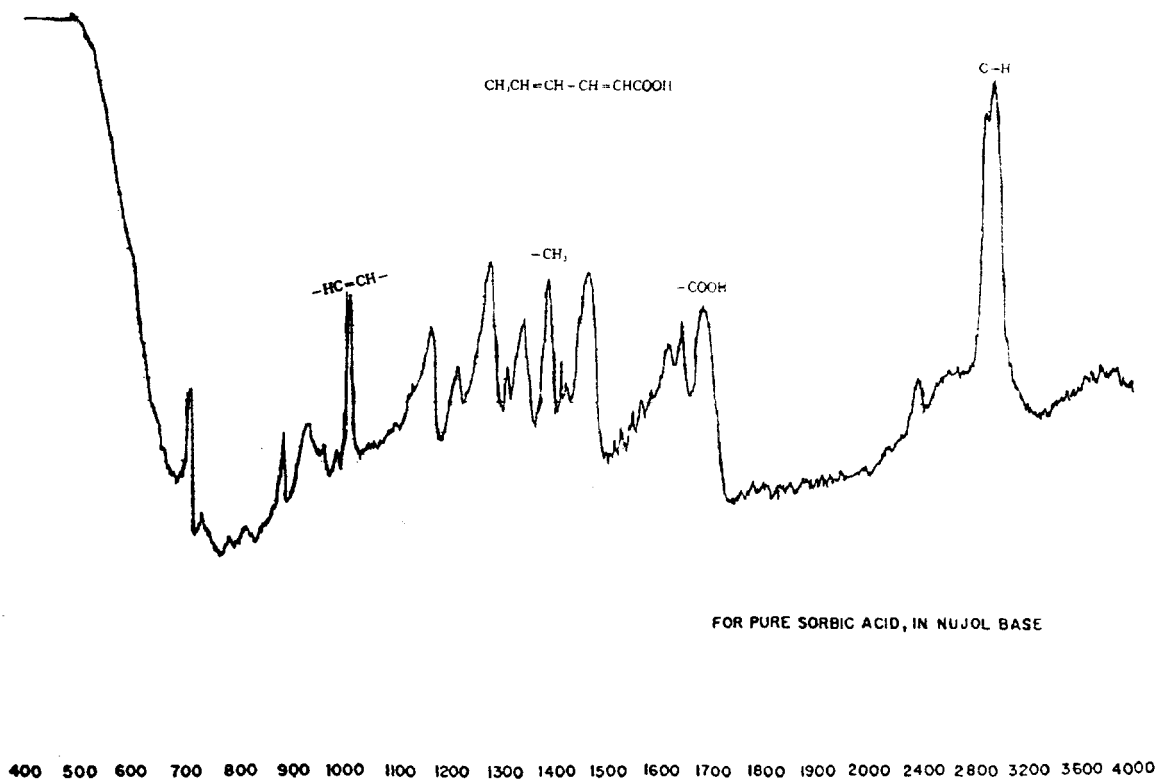


Fig. 7. IR Spectrophotometric Chart of Standard Sorbic Acid

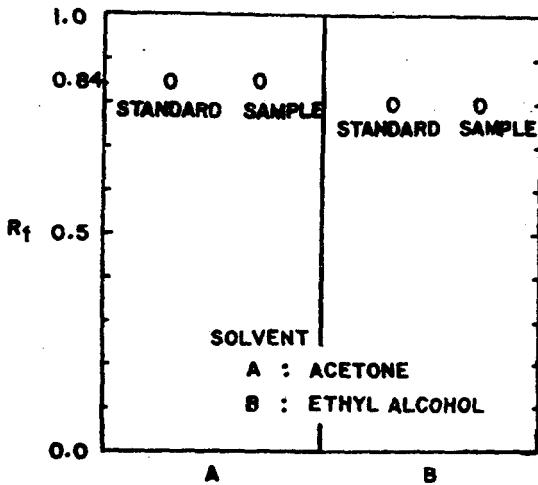


Fig. 8. Paper Chromatographic Examination of Sorbic Acid

IV. 要 約

한국산 마가목의 건조된 열매를 사용하여 parasorbic acid를 침출 및 분리하는 과정에서 최고의 수율을 위한 최적조건은 다음과 같이 규명되었다.

1) 건조된 마가목 열매로 부터 물로 juice를 침출하여 내는데 있어서 常溫에서는 6시간, 40°C의 온도에서는 4시간 이내로 처리함이 가장 좋았다.

2) Juice 중에 함유되어 있는 malic acid를 침전으로

제거하는데 있어서 malic acid를 침전시킬 수 있는 alkali이면 그 종류에는 영향 없이 같은 효과를 얻을 수 있다.

3) Juice를 농축하여 syrup으로 만든 후 수증기증류시켜 parasorbic acid를 분리할 때 건조마가목 100g 당의 syrup 50 ml에 대하여 H₂SO₄ 30 ml 정도 가한 酸性에서 분리효과가 좋았다.

常溫 수증기증류에서는 대체적으로 70% 정도의 수율을 얻을 수 있었다.

대체적으로 위와 같은 조건으로 얻은 parasorbic acid를 isomerization시켜 分別結晶시키면 생성된 sorbic acid는 순수하다는 것이 확인되었다.

문 헌

- 1) Ahrens, F.: *Pharmazeut.*, **23**, 17345 (1947).
- 2) Doebner, O.: *Chem. Ber.*, **27**, 344 (1894).
- 3) Eskola, S. and Ivaska, S.: Investigation on Juices of Mountain Ash Berries, *Suomen Kemistilehti*, **26** (1946).
- 4) Handschack, W.: *Flora. Bd.*, **153**, 514 (1963).
- 5) Kuhn, R. and Jerchel, D.: *Chem. Ber.*, **76**, 413 (1943).
- 6) Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2/e, Interscience Publishers, XVIII, 589(1969)
- 7) Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4/e, John Wiley & Sons Inc., XIII, 242 (1949).