

植物油 脫臭溜出物の 利用에 關한 研究

金 點 植

漢陽大學校 工科大學 高分子工學科

Studies on the Utilization of Deodorized Condensates from Vegetable Oils

Jum Sik Kim

*Department of Polymer Chemical Engineering, College of Engineering,
Han Yang University, Seoul, Korea*

要 約. 植物油 脫臭溜出物에 함유되어 있는 sterine 과 tocopherol 의 効率的인 分離精製方法을 檢
討하였다.

시료를 가열하여 水層과 油層으로 分離하고 油層을 取하여 메틸에스테르화한 후 脂肪酸을 溜去하였
다. 殘溜分을 비누화하여 불비누화분단을 抽出, 濃縮한 후 메틸알코올에 녹여, 냉각하브로서 sterine
을 분리하였다.

위의 母液을 메틸알코올에 녹인 후 -20°C 로 냉각하여 遊離脂肪酸을 제거하고 이온交換樹脂로 처
리하여 高濃度의 tocopherol 을 얻는 조건을 確立하였다.

Abstract. An investigation has been performed to find an effective separation method of steriols
and tocopherols from the deodorized condensates of vegetable oils.

Simple heating of the starting mixture isolated the oil layer from water, and the former was
collected. It was then methyl esterified followed by a distillation for the removal of fatty acid.

The ensuing step was to saponify the residue. The unsaponifiable matter was extracted by hot
methanol and concentrated. The sterol was crystallized by cooling such concentrated solution.

To obtain tocopherol, the mother liquor was first dissolved in methanol. Cooling this solution to
 -20°C trapped fatty acid which was filtered out.

The filtrate was then treated with ion exchange resin.

1. 序 論

植物油의 정제과정에서 副生되는 脫臭溜出物
에는 다량의 tocopherol 과 sterol 등이 함유되어
있어, 이들을 분리, 정제하브로서 有效하게 이용
할 수 있기 때문에 많은 연구가 이루어 지고

있다^{1~4}.

脫臭溜出物은 독특한 惡臭를 내는 褐갈색의
粘稠한 액체로서 植物油 정제공장에서는 공해문
제로 그 처리가 곤란하고, 또한 처리하지 않은
상태로서는 아무런 이용 가치가 없기때문에,
tocopherol 과 sterol 을 분리하여 제약원료로 사

용할 수 있도록 여러가지 처리방법이 연구되고 있다.

脫臭溜出物中の tocopherol 및 sterol 함량은 脫臭工程 및 油脂의 종류에 따라 차이가 많다. 大豆油 脫臭溜出物은 그 함량이 많을 뿐만 아니라 원료로서도 다량이므로 주원료로 하고 있다. sterol 은 脫臭溜出物로 부터 여러가지 용매를 사용하여 低溫에서 高融點의 결정을 석출시키기 때문에 비교적 간단히 분리할 수 있다. 脫臭溜出物로 부터 sterol 을 분리하는 방법에는 *n*-hexane, 메틸알코올등의 용매를 사용하여 석출, 분리시키는 下田⁵ 등의 특허가 있다.

Tocopherol 의 추출, 정제에 있어서는 sterol 및 지방산을 제거한 후 분자증류, 비누화, 흡착 크로마토그래피 및 이온교환수지처리등의 방법이 있으나, 이들 각각의 단독 방법만으로는 高濃度의 tocopherol 을 얻을 수 없으므로 이들 여러가지 방법을 적당히 組合하는 문제와 경제적인 정제방법이 문제되고 있다.

著者は 植物油의 脫臭工程에서 副生되는 溜出物을 원료로 사용하여 가열하므로써 물층과 기름층을 분리시켜, 기름층을 메틸에스테르화하고 지방산 메틸에스테르를 減壓下에 溜去시킨 후, 殘溜物을 비누화하여 불비누화물을 뜨거운 메틸알코올로 추출하였다. 이 불비누화물 용액을 냉각시키므로써 sterol 을 분리하여 정제하였다. 위의 母液을 -20°C 로 냉각하여 유리지방산을 제거한 후 이온교환수지처리를 하여 tocopherol 을 분리, 정제하였다. 이에 대한 결과를 발표한다.

2. 實 驗

2.1. 試料. 植物油 정제공장에서 시료로 채취한 脫臭溜出物의 sterine 및 tocopherol 함량은 Table 1 과 같았으며, 이 중 大豆油 脫臭溜出物 A 를 분실험의 시료로 사용하였다.

2.2. 全 Tocopherol 의 定量. Tocopherol 의 정량방법으로서 Emmerie-Engel 法⁶ 이 일반적인 방법으로 알려져 있으나, 비타민 A, carotenoid, 과산화물등의 방해물 받으므로 이러한 要因들을 제거하기 위한 前處理方法에 관하여 많은 改良

法이 발표되었다⁷.

著者は 용매로서 에틸알코올을 사용하는 Rao 의 改良法⁸ 을 기초로 하여 방치시간등의 여러가지 조건을 검토하여 다음과 같이 실험하였다.

주 50 ml 플라스크에 시료 4~6 g 을 넣고 4~5 mmHg 의 減壓下에 210°C 의 기름증탕에서 15 분동안 가열한 후 상온으로 냉각시킴으로서, 시료중의 과산화물을 열분해시켜 이것을 tocopherol 정량용 시료로 사용하였다.

이 시료 0.10~0.15 g 을 정확히 달아 10 ml 메스플라스크에 넣어 *n*-hexane 1 ml 로 녹인 후 염화제 2 철용액 (0.1% 무수 에틸알코올 용액) 1 ml 를 넣고 30 초이내에 α, α' -dipyridyl 용액

Table 1. Contents of Sterol and tocopherol in the deodorized condensates

Sample		Sterol (%)	Tocopherol (%)
Rice bran oil deodorized condensates	A	2.5	3.5
	B	3.0	4.7
	C	2.2	3.2
Soybean oil deodorized condensates	A	8.0	10.5
	B	10.0	8.3
Rapeseed oil deodorized condensates	A	8.7	7.8
	B	9.2	6.2

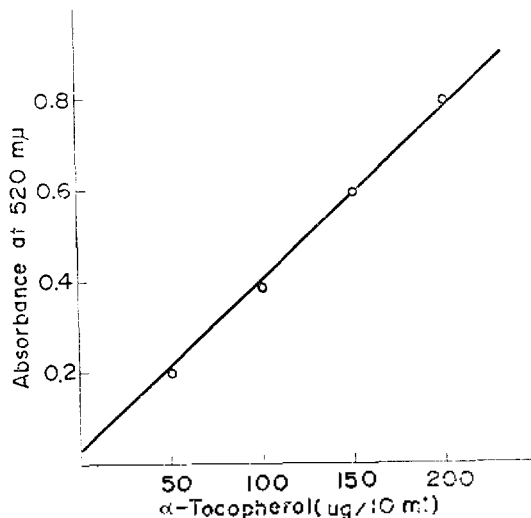


Fig. 1. Calibration curve of α -tocopherol (Shimadzu Spectronic 20)

(0.25% 무수 에틸알코올 용액) 1 ml 를 넣어 잘 섞고 30 초 후 정제한 무수 에틸알코올로 標線까지 채웠다. 최초로 염화제 2 질 용액을 넣었을 때부터 2.5 분 후에 520 m μ 에서 比色分析하였다.

같은 방법으로 바탕실험을 병행하여 이것으로 比色計의 눈금 補正을 하였다.

α -Tocopherol 표준물로 작성한 檢量曲線 (Fig. 1)에 의하여 全 tocopherol 함량을 계산하였다.

2.3. Sterol 의 定量. 시료 약 1 mg 을 95% 에틸알코올 10 ml 에 녹인 후 1% digitonin-95% 에틸알코올용액 1 방울과 혼합하여 생성된 sterol-digitonide 를 분리하였다. 이 sterol-digitonide 의 무게에 환산계수 0.239 를 곱하여 sterol

의 함량으로 하였다.

2.4. 脫臭溜出物의 메틸에스테르화. 시료 약 1 kg 을 四口 플라스크(부피 : 약 2 l)에 넣고 3% 염산-메틸알코올 용액 600 ml 를 넣은 후 60°C 로 가열, 저으면서 3 시간동안 반응시켜 에스테르화시키고 뜨거운 물로 씻어서 염산 및 메틸알코올을 제거한 후 2 mmHg 의 減壓下에 140~210°C 의 溜出物을 溜去시켰다. 殘溜物을 뜨거운 메틸알코올에 녹인 후 水冷시켜 sterol 의 결정을 분리하였다. 母液에 대하여 위의 조작을 반복하여 석출된 결정은 sterol 部에 합하고 母液은 메틸알코올을 溜去시킨 후 粗 tocopherol 의 정제용으로 사용하였다.

2.5. 脫臭溜出物의 비누화 및 溶媒分別. Fig.

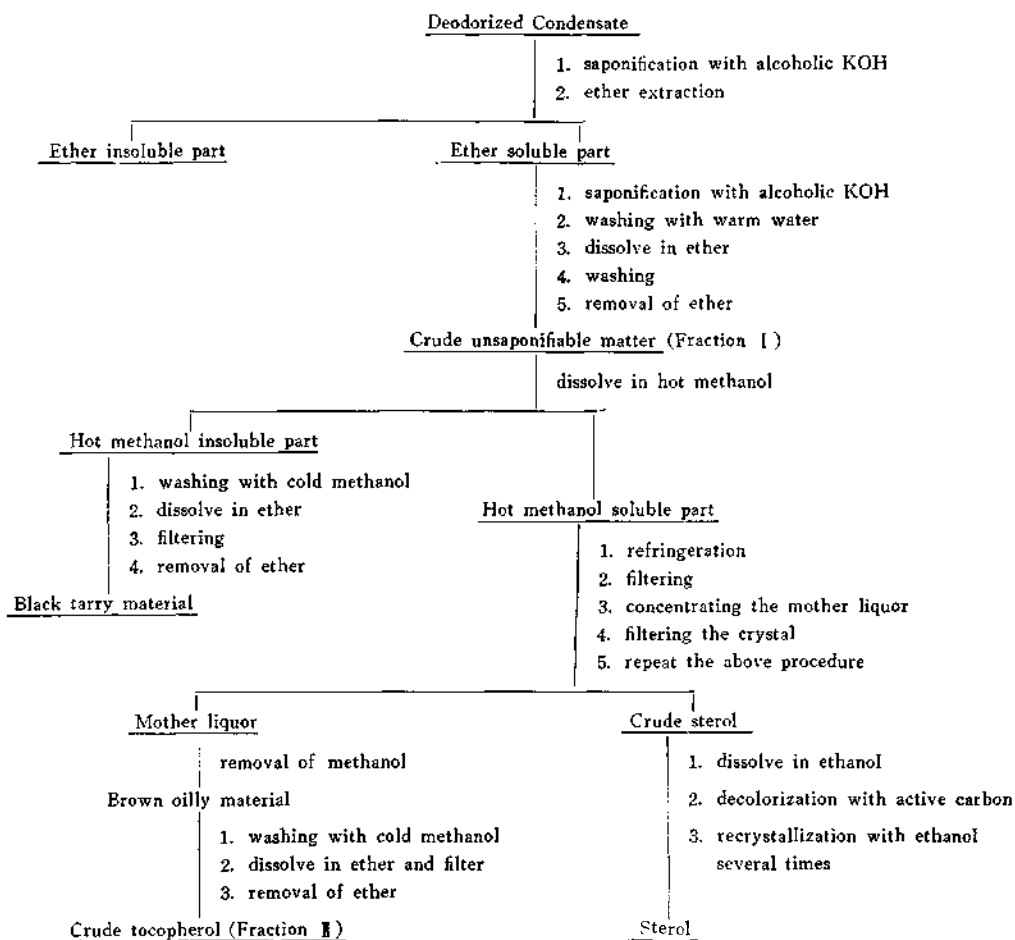


Fig. 2. Separation procedure of tocopherol and sterol from deodorized condensates

2와 같이 조작하여 sterol 및 tocopherol을 얻었다.

2.6. 이온交換樹脂 處理 시료 약 5g을 약 2배의 에틸알코올·벤젠 혼합용매(8:2)에 녹였다. 별도로 Amberlite IRA-401 (OH型, 40~60 mesh) 50ml를 약 2N-NaOH와 2N-HCl로 충분히 活性化시킨 후 1.5×50cm의 유리관에 充填시켰다.

이 유리관에 위의 시료 용액을 1분에 2ml의流速으로 통과시켜 tocopherol을 吸着시킨 후 非吸着分은 위의 혼합용매로 씻어 내리고, 4% 아세트산-에틸알코올 혼합용매 100ml를 1분에 1ml의流速으로 통과시켜 tocopherol을 溶出시켰다. 溶出液을 溫水로 씻은 후 용매를 溜去하여 tocopherol을 얻었다.

3. 實驗結果

3.1. 메틸에스테르화에 의한 Tocopherol의 精製. 실험방법 2.5에 의하여 시료를 처리하여 얻은 tocopherol 정제실험결과는 Table 2와 같다.

Table에서 알 수 있는 바와 같이 에스테르화를 반복하므로써 tocopherol 함량은 증가함을 알 수 있으나 回數가 많아 점에 따라 tocopherol의 함량증가는 점차 鈍化되는 경향을 나타냈으며, 이 결과로 보아 脫臭溜出物중에 함유된 脂肪 및 脂肪酸을 에스테르화시켜 溜去시키는 방법만으로는 tocopherol과 共存하는 炭化水素, sterol 및 carotenoid 등이 제거되지 않을 뿐만 아니라 tocopherol의 파괴가 일어날 가능성으로 보아 메틸에스테르화 방법만으로는 高濃度の tocopherol

을 얻을 수 없음을 알 수 있었다.

3.2. 비누화 및 溶媒分別에 의한 Tocopherol의 精製. 실험방법 2.5과 같이 비누화 및 용매分別에 의하여 粗 tocopherol (fraction II) 및 sterol을 얻었다. sterol은 융점 126~130°C의 흰색 결정이었으며, 비누화와 용매分別을 2회 반복한 후 즉 Fig. 2의 fraction I의 tocopherol 함량은 17.3%였고, 이것을 다시 Fig. 2에 따라 용매分別하여 粗 sterine을 분리하고 母液을 정제하여 얻은 Fig. 2의 fraction II의 tocopherol 함량은 α -tocopherol로서 29.2%였다. 3.1의 결과와 마찬가지로 본 실험결과에 있어서도 單一方法의 반복만으로는 tocopherol의 정제효과는 不良함을 알 수 있었다. 따라서 炭化水素 및 carotenoid 등의 불비누화물을 제거하기 위하여 다음과 같은 alumina column에 의한 溶出 크로마토그래피에 의하여 정제하였다.

粗 tocopherol(fraction II) 7g을 석유에테르·에테르 혼합용매(7:3) 100ml에 녹여서 basic alumina column(Merk製, Chromato用, 1.3×100cm)을 통과시킨 후 석유에테르·에테르 혼합용매(1:1) 200ml와 석유에테르·에테르·메틸알코올 혼합용매(50:50:1) 400ml로 차례로 전개하여 tocopherol을 溶出시켰다. 溶出液을 약 100, 200, 200, 200ml의 4개의 fraction으로 分取하고 나중 2개의 fraction을 합하여 이것으로부터 粗 tocopherol III을 얻었다. 이 粗 tocopherol III은 黃色粘性固體로서 α -tocopherol로 계산하여 48.2%의 tocopherol 함량을 나타냈으며 carotenoid의 Carr-Price 반응은 陰性이었고, sterine의 Liebermann-Buchard 반응은 弱陽性이었다.

粗 tocopherol III 및 표준 α -tocopherol의 UV spectrum은 Fig. 3와 같다.

3.3. 이온交換樹脂處理에 의한 Tocopherol의 정제. 脫臭溜出物중에 함유된 tocopherol 이외의 물질을 제거하기 위하여 脂肪 및 脂肪酸을 메틸에스테르화하여 減壓溜去시키는 방법과 또한 비누화와 용매에 의한 分別로 제거하는 방법만으로는 高濃度の tocopherol을 얻기 어렵다는 것을 前述의 實驗結果에서 알았으므로 이온交換樹

Table 2. Variation of tocopherol contents according to the repetition of methyl esterification treatment

No. of Repetation	Tocopherol contents (%)
1	16.5
2	25.3
3	30.8
4	33.2

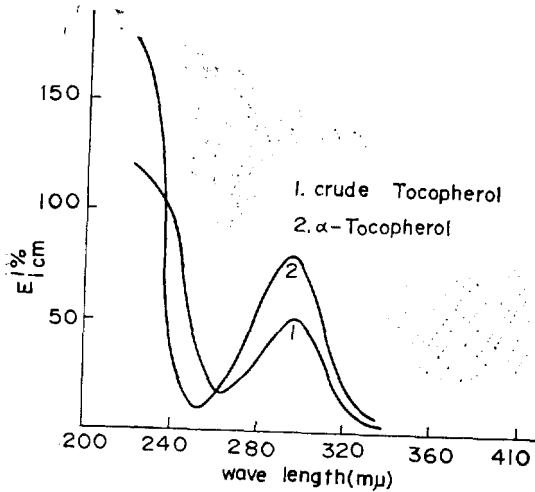


Fig. 3. UV spectrum of crude tocopherol and standard tocopherol (in ethanol, Perkin Elmer model 202)

Table 3. Tocopherol Contents by Ion Exchange Resin Treatment

Experiment No.	Tocopherol Contents (%)
1	14.2
2	48.8
3	50.2
4	70.3
5	84.7
6	91.7

脂로 시료를 처리하였다. 즉 시료를 메틸알코올, 에틸알코올등의 極性溶媒에 녹여서 이것을 鹽基性 陰이온交換樹脂로 처리하면 sterol 色素등은 吸着되지 않고 tocopherol 만이 吸着된다. 이 吸着된 tocopherol 은 酸性의 極性有機溶媒로 처리하면 溶出되므로 이것을 濃縮하므로써 高濃度의 tocopherol 을 얻을 수 있다.

시료를 이온交換樹脂로 처리하기 전에 여러가지 前處理에 의하여 非 tocopherol 成分을 제거하므로써 高濃度의 tocopherol 을 얻을 수 있는데 그 결과는 Table 3과 같다.

실험 1은 시료를 60°C로 가열하여 물층과 기름층으로 분리시킨 후 기름층을 分取하여 실험 방법 2.6에 따라 이온交換樹脂로 처리한 결과로

서, 시료중에 함유된 脂肪酸에 의하여 이온交換이 먼저 일어나므로 高濃度의 tocopherol 은 얻을 수 없었다.

실험 2는 시료를 2.4에 의하여 脂肪酸 및 油脂分을 메틸에스테르화하여 溜去시킨 후 이온交換樹脂로 처리한 결과이다.

실험 3은 실험방법 2.5에 의한 fraction I을, 실험 4는 fraction II를 이온交換樹脂로 처리한 결과이다.

실험 5는 alumina로 처리한 tocopherol III을 이온交換樹脂로 처리한 결과로서 高濃度의 tocopherol 을 얻을 수 있었다.

실험 6은 실험 4의 결과물질을 2.4로 다시 처리한 후 이온交換樹脂로 처리한 결과로서 91.7%의 高濃度 tocopherol 을 얻을 수 있었다.

3.4. Sterol의 分離. 실험방법 2.5에서 얻은 粗 sterol 을 에틸알코올로 3回 再結晶하여 純색결정을 얻었다.

4. 結 論

大豆油 脫臭溜出物로부터 sterol 및 tocopherol 을 單離함에 있어서, 溜出物을 메틸에스테르화, 비누화, 吸着 크로마토그래피, 이온交換樹脂處理 등의 單獨方法으로 정제하였을 경우에는 좋은 결과를 얻을 수 없었고, 이 방법들을 적당히 組合하므로써 좋은 結果를 얻을 수 있었다.

즉 脫臭溜出物을 메틸에스테르화하여 減壓溜去하므로써 濃縮 불비누화물을 얻고, 이를 다시 비누화 및 용매분별하여 불비누화물중에서도 sterol 과 tocopherol 을 분리한 후, tocopherol 區分은 다시 용매분별법으로 tocopherol 을 정제한 후 이를 鹽基性 陰이온交換樹脂로 처리하므로써 高濃度의 tocopherol 을 얻을 수 있었으며, 순도 높은 tocopherol 을 얻기 위해서는 이와 같은 조작을 반복하였을 때 약 92%의 tocopherol 을 얻을 수 있었다.

sterol 은 불비누화물을 뜨거운 메틸알코올로 추출한 후 氷冷하여 結晶을 분리하고 이를 에틸알코올로 再結晶하므로써 쉽게 얻을 수 있었다.

引用 文 献

1. R. H. Klingermann and R. W. West, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **42**, 176A(1965)
2. R. J. Fiala, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **36**, 375 (1959)
3. 竹内, 立川, 油化学, **16**, 185(1967)
4. 佐藤 et. al., “ビタミン学” p. 212, 金原出版, 1951.
5. 下田, 佐山, 日特許公報, 40—17599
6. Vitamin E Panel, Analytical Method Committee, *Analyst*, **84**, 356(1959)
7. 勝井五一郎, ビタミン, **29**, 211(1964)
8. M. K. Rao, *J. Sci. Food Agric.*, **16**, 121(1965).

正 誤 表

頁	區分	誤	正
126	이름	蓮 孫 秀	孫 蓮 秀
128	이름	蓮 孫 秀	孫 蓮 秀
130	이름	蓮 孫 秀	孫 蓮 秀
131	Fig. 3		