

유리지방산을 많이 함유한 미강유와 글리세린의 에스테르화 반응에 관한 연구

문 성훈* · 이 준식
한국과학원 생물공학과
(1980년 6월 5일 수리)

Study on Reesterification of Rice Bran Oil Containing High Free Fatty Acids and Glycerol

Sung Hoon Moon* and Joon Shick Rhee

Department of Biological Science and Engineering

The Korea Advanced Institute of Science

(Received June 5, 1980)

Abstract

A series of tests were conducted on the reesterification of rice bran oil containing high free fatty acids (acid value=119.7) with theoretical equivalent of glycerol. Test results showed that reaction rate (in terms of decrease in acid value) was increased as the reaction temperature was increased regardless of the presence of the catalyst and reaction time (42.7, 21.5 and 10.0 at 170°C, 210°C and 250°C, respectively) and as the reaction time was increased regardless of the temperature and the presence of the catalyst (31.1 vs 18.3 for 3 hrs vs 6 hrs). The presence of the catalyst (0.2% tin chloride) also accelerated the rate regardless of the reaction temperature and time (36.9 vs 12.5).

Analysis by column chromatography showed that content of triglyceride in the oil was increased to 72.9% and 61.1% from 10.4% and content of free fatty acids in the oil was decreased to 1.4% and 6.1% from 60.2%, when the degummed oil was esterified at 250°C for 6 hrs in the presence of and in the absence of the catalyst, respectively.

The results estimated from the iodine values indicate that polymer formation was not significant, when the oil was esterified for 6 hrs at temperatures up to 210°C. However, it was somewhat significant for the oil esterified at 250°C for 6 hrs. The catalyst did not affect the polymer formation. Analysis by high performance liquid chromatography showed that oleic acid (42.5%), linoleic acid (29.0%) and palmitic acid (20.3%) were the major fatty acid components of the rice bran oil.

서 론

우리나라의 쌀 생산량은 1979년도에 5,564,800 톤이

있으며, 금년도 목표는 약 6,000,000톤⁽¹⁾으로 도정중
에 생산되는 부산물인 미강은 7~8%로써 이 미강 중에
약 18~21%의 유지분이 함유되어 있으므로 여기에서

*국립부산수산대학교 환경공학과

*Department of Environmental Science & Technology, National Fisheries University of Busan

얻을 수 있는 미강유는 최소 한도 년간 약 70,000~80,000%이나 된다. 현재 우리나라에서는 영세한 제유업자에 의해서 미강 총 생산량의 13% 정도만이 착유에 쓰이고 있고⁽²⁾ 그나마도 미강의 수집 문제 및 유통과정의 미비 등으로 변패된 높은 산 값의 원유밖에 얻을 수 없는 실정이다. 미강유 변패는 그 원인이 주로 미강 중의 효소(리파제)의 작용에 의한 가수 분해에 있으며, 특히 고온 다습한 여름에 심해서 용매에 의해서 추출된 원유의 산 값이 120이나 될 때가 있고 이와 같은 원유를 정상적인 방법으로는 정제할 수 없고 글리세린을 첨가하여 에스테르화 반응을 시켜서 정제를 하고 있으나 품질관리 및 공정상의 조건등이 확립되어 있지 못한 실정이다.

문헌조사에 의하면 특정한 종류의 유리 지방산과 글리세린의 에스테르화 반응에 관한 연구⁽³⁻⁵⁾에 비하여 2종류 이상의 혼합 유리 지방산과 글리세린의 에스테르화 반응에 관한 연구⁽⁶⁻⁸⁾는 비교적 되어있지 않다.

Feuge등⁽⁷⁾은 감압하에서 여러 종류의 금속 촉매를 써서 땅콩 기름으로부터 비누화제 의하여 얻은 혼합 유리 지방산과 글리세린의 에스테르화 반응을 시도하였으며 여러 종류의 촉매 중에서 $ZnCl_2$ 와 $SnCl_2$ 가 가장 효과적이었다고 보고 하였다. 국내에서는 신⁽⁹⁾ 과 박⁽¹⁰⁾이 높은 산 값을 가진 미강유에 글리세린을 첨가하여 에스테르화 반응을 시도한 것으로 보고되어 있다.

일반적으로 위의 여러 연구자들이 행한 에스테르화 반응을 보면 반응을 촉진하기 위해서 교반과 동시에 반응시 생성되는 수분을 효율적으로 제거하기 위해서 감압(1~50 mmHg)을 하거나 불활성 가스(탄산 가스 혹은 질소 가스)를 이용하였고 반응을 촉진하기 위해서 여러 금속 촉매를 이용하였으며 온도는 170~250°C에서 행하였다.

본 연구에서는 현재 국내 미강유 정제 공장에서 행하고 있는 산 값(혹은 유리 지방산)이 높은 미강에 글리세린을 첨가하여 에스테르화 반응을 시켰을때의 중성 지질의 변화 과정을 알아보고 금속 촉매의 이용 가능성과 여러 반응 온도 및 반응 시간에서 지질의 변화를 조사하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재 료

일양 산업의 미강 원유를 본 실험의 시료로 사용하였고 표준 지방산, triolein, 1,3-dipalmitin, monoolein, phosphatidyl ethanolamine, monogalactosyldipalmitin, 콜레스테롤, 올레산(oleic acid)등은 미국 Sigma사 제품이었고, acetonitrile과 tetrahydro-

furan (THF) 등은 크로마토그래피 분석용으로 독일의 Merck사 제품이었다. 또한 본 실험에 사용한 용매는 분석용으로 필요에 따라서 재 증류하여 사용하였다.

방 법

가. 유지의 물리적 및 화학적 특성

n-Hexane에 의하여 추출한 미강 원유와 이 미강 원유를 85% 인산에 의해서 탈검한 미강유의 비중(specific gravity), 굴절율(refractive index), 산 값(acid value), 유리 지방산(free fatty acids), 비누화 값(saponification value), 요드 값(iodine value), 수분(moisture), 비 비누화 값(unsaponifiables) 및 인(phosphorous)의 정량은 AOCS 공정법⁽¹¹⁾에 따라 하였다.

나. 지방산조성

Christie법⁽¹²⁾에 의해서 정제한 지방산을 고성능 액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography)에 의하여 분리 정량하였다. 즉, Fig. 1에서 표시한 방법으로 정제한 지방산 100 mg을 1 ml의 THF에 용해시킨 후 0.45μ Millipore filter를 통하여 여과한 후 고성능 액체 크로마토그래피의 관(column)에 주입하였다. 이때 사용한 고성능 액체 크로마토그래피는 Waters Associates Model ALC/GPC-244였고 분석조건은 Table 1과 같고⁽¹³⁾ 사용한 용매는 진공점프로 탈기(deaeration)하고 solvent clarification kit로 여과한 후 사용하였다. 정량은 각 지방산의 크로-

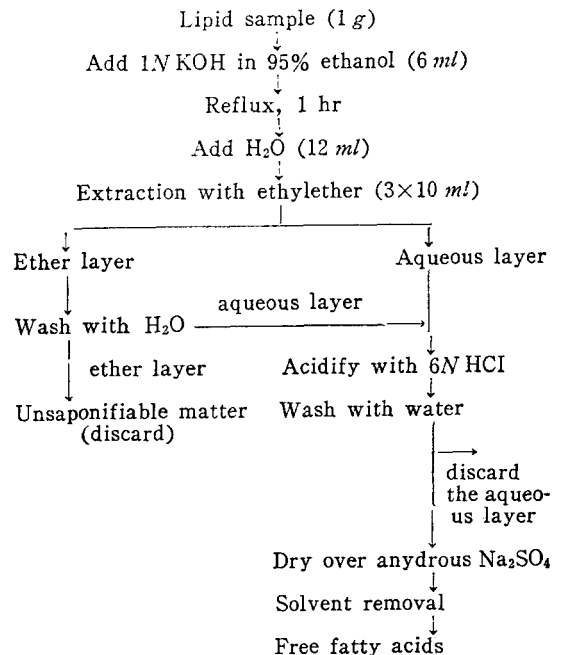


Fig. 1. 미강유로부터 지방산의 분리

Table 1. 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)에 의한 지방산의 분석 조건

Instrument	Waters Associates ALC/GPC-244
Column	Fatty Acid Analysis Column
Detector	R 401 Differential RI Detector
Injector	U 6 K
Pump	M 6000 A
Flow rate	1 ml/min
Attenuator	RI 8 X
Solvent	THF: Acetonitrile: Water (20 : 45 : 35)
Chart Speed	0.5 cm/min

마토그램(chromatogram)면적을 triangulation법에 의해서 계산하였으며 표준 지방산의 보정 계수를 구하여 각 지방산의 양을 보정하였다⁽¹⁴⁾.

다. 지방질의 분별 및 조성

미강 원유를 modified Folch법⁽¹²⁾에 의해서 정제한 후 염산 처리를 한 florisil 관 크로마토그래피 방법^(14, 15)에 의하여 지방질을 분리 확인하였다. 즉, 650°C에서 활성화된 60~100 mesh florisil 50 g을 Fig. 2의 방법에 따라서 150 ml의 농염산으로 산 처리를 한후에 산 처리된 florisil 11 g을 20 mm I.D. × 25 cm 관에 충전시키고 클로로포름으로 관을 채운 후 modified Folch법에 의해서 정제된 유지 시료를 관 상부로부터 조심스럽

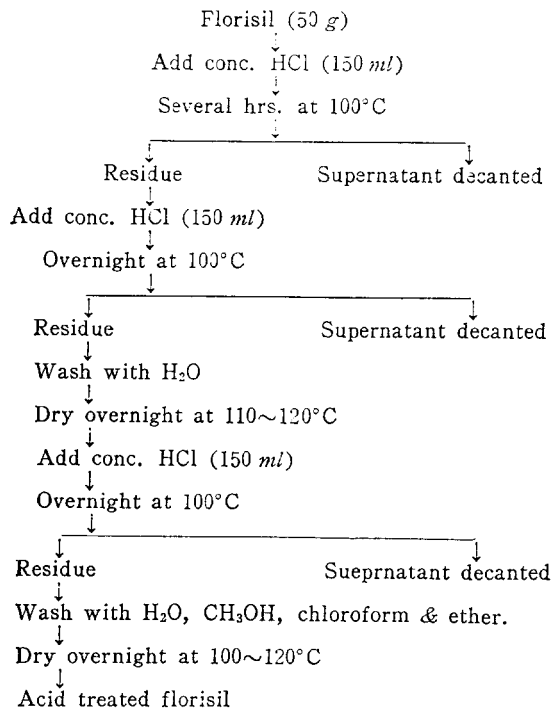


Fig. 2. Florisil의 산 처리 과정

게 부은 후 클로로포름, 아세톤, 메탄올의 순으로 각각 400 ml씩을 사용하여 용리(elution)하였다. 이때 관의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 재킷관(jacketed column)을 이용하였다. 용매의 유량은 매분당 3 ml로 조절하였고 12 ml씩을 분획 분취기(fraction collector)에 의하여 시험관에 모아서 용매를 제거한 후 각 획분의 지방질을 Amenta법⁽¹⁶⁾에 의하여 정량하였다. 이와 같이 지방질을 중성 지질, 당 지질 및 인 지질 등 3 종류의 지질로 분리 확인한 후 같은 종류의 지질을 각각 세 개의 비이커에 모아서 농축시킨 후 알미늄 정량 접시에 옮겨서 용매를 완전히 제거한 후 각 지질의 무게를 구하였다. Amenta법에 의하여 정량할 때 소비한 각 시험관으로부터의 시료량(0.2 ml)을 각 지질의 무게에 대하여 보정하였다. 중성 지질, 당 지질 및 인 지질의 표준 지방질로는 올레산, monogalactosyl-dipalmitin 및 phosphatidyl ethanolamine을 각각 사용하여

라. 중성 지질의 분별 및 조성

위의 방법에 의하여 분리 확인된 중성 지질의 성분을 florisil 관 크로마토그래피법^(12,15)에 의하여 분리 확인하고 이와 같이 분리된 각성분을 Amenta법에 의하여 정량하였다. 즉, 650°C에서 활성화된 60~100 mesh florisil 100 g에 물 7 ml를 가해서 혼합시킨 후 7~8시간 수화(hydration)가 평형에 달하도록 방치한 후 수화된 florisil 12g을 12 mm I.D. × 40 cm 관에 충전시킨 후 중성 지질을 용리하였다. 이때 사용한 용매의 종류와 양은 Table 2와 같다. 용매의 유량은 매분당 1.5 ml로 조절하였고 6 ml씩을 분획 분취기에 의하여 시험관에 모았다. 각 중성 지질의 정량은 Amenta법에 의해서 정량하였는 바, 파라핀, cholesteryl oleate, triolein, 콜레스테롤, dipalmitin, monoolein 및 올레산을 각각 탄화수소, 스테롤 에스테르(sterol ester) 및 왁스 에스테르(wax ester), 트리-글리세리드(triglycerides), 스테롤(sterol), 디-글리세리드(diglyce-

Table 2. Florisil 관 크로마토그래피에 사용한 용매의 용출 순서 및 양

Eluting solvent	Volume(ml)
Hexane	120
5% Ether in hexane	100
15% Ether in hexane	150
25% Ether in hexane	120
50% Ether in hexane	120
2% Methanol in ether	150
4% Acetic acid in ether	150
Total	910

ride), 모노-글리세리드(monoglyceride) 및 유리지방산의 표준물질로 사용하였다.

다. 에스테르화 반응

원유중의 지방산과 글리세린의 에스테르화 반응은 다음과 같이 하였다. 즉, 85% 인산(900 ppm)을 가하여 탈검한 원유 200 ml를 500 ml 반응 플라스크에 넣은 후 Table 3에서 보는 바와 같은 조건에 따라서 반응을 시켰다. 이때 사용한 글리세린의 양은 Table 4에서 보는 바와 같이 계산에 의하여 얻은 유리 지방산의 당량인 22.791×10^{-2} mole (200 ml 원유당 5.6 ml) 이었고 반응 시 생성되는 수분을 제거하기 위하여 자석젓개(magnetic stirrer)에 의한 교반과 진공 펌프를 이용하였으며 글리세린 및 지방산을 환류하고 수분만을 제거하기 위하여 부분 냉각 장치를 사용하였고 제거된 수분은 드라이 아이스 트랩(day ice trap)에 의하여 제거하였다. 온도는 chromel-alumel형 열전자쌍(thermocouple)과 온도 조절기에 의하여 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 이내로 조절할 수 있었다.

Table 3. 에스테르화 반응의 조건

Reactant	Rice bran oil+glycerol (theoretical equivalent)
Catalyst	Control (no catalyst) and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 0.2% of the reactant
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	170, 210, 250
Time(hrs)	3, 6
H ₂ O removal	10 mmHg of vacuum and agitation by magnetic stirrer

Table 4. 에스테르화 반응에 필요한 글리세린 당량의 계산*

Molecular species	Wt % of molecular species	Wt of each component	No. of moles (10^{-2} mole)	Fatty** acid equivalent (10^{-2} mole)
Free fatty acid	60.2	102.4	37.101	37.101
Mono-glyceride	14.3	24.3	6.941	13.882
Di-glyceride	1.5	2.6	0.428	0.428
Tri-glyceride	10.4	17.0	2.032	0
Others	13.6	23.1	—	0

* Calculated on the basis of 200 ml rice bran oil and average molecular weight 276.2 of fatty acid.

** Moles of fatty acid to react with specified amount of compound.

결과 및 고찰

미강 원유와 탈검된 미강유의 물리적 및 화학적특성은 Table 5에서 보는 바와 같으며 이 표에서 보는 바와 같이 미강 원유 및 탈검된 미강유의 산 값은 각각 118.2와 119.7이며 유리 지방산은 각각 59.4와 60.2%로 알칼리 탈산(caustic refining)을 할 수 없는 기름임을 알 수 있다. 현재 일본 등에서는 산가가 20~30인 원유만을 탈산하고 있는 실정이다.

미강유의 지방산 조성을 고성능 액체 크로마토그래피에 의하여 정량한 결과는 Fig. 3 및 Table 6과 같으며 미강유 중의 지방산의 구성을 보면 주 지방산은 올레산(42.5%), 리놀산(29%), 팔미트산(20.3%)으로 전 지방산의 91.8%였으며 나머지 6개의 지방산이 8.2% 임

Table 5. 미강 원유 및 탈검된 미강유의 물리적 및 화학적 특징

	Crude	Degummed
Specific gravity	0.9714	0.9171
Refractive index	1.4645	1.4713
Acid value	118.2	119.7
FFA(% as oleic)	59.4	60.2
Saponification value	190.6	189.4
Iodine value	102.5	102.7
Moisture	0.8	0.8
Unsaponifiables	6.2	6.2
Inorganic phosphate	0.0024	0

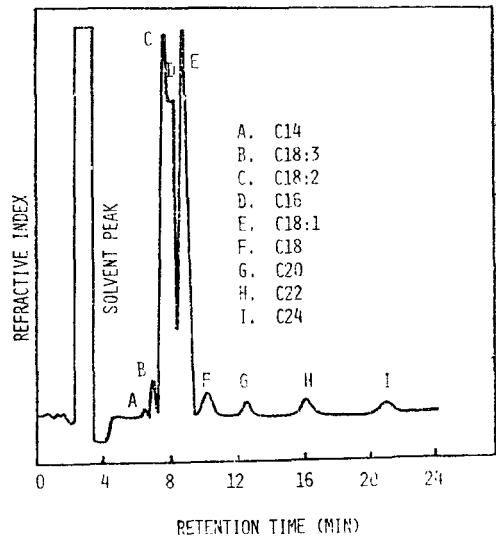


Fig. 3. 미강유 조성 지방산의 HPLC 크로마토그램

Table 6. 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)에 의한 지방산 조성

Fatty acid	Peak area	Correction	Weight %
C14:0	0.1	0.02	0.4
C16:0	5.7	1.05	20.3
C18:0	0.4	0.06	1.2
C18:1	9.9	2.20	42.5
C18:2	9.0	1.50	29.0
C18:3	0.5	0.08	1.5
C20:0	0.2	0.04	0.8
C22:0	0.4	0.16	3.0
C24:0	0.2	0.17	1.3

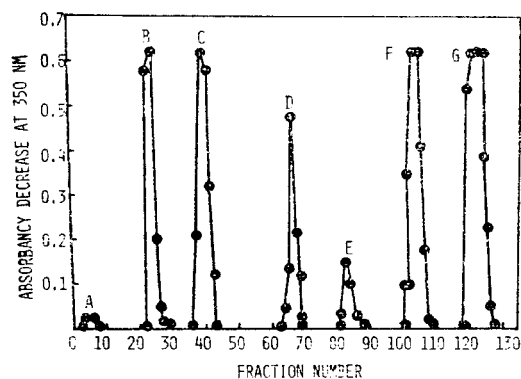


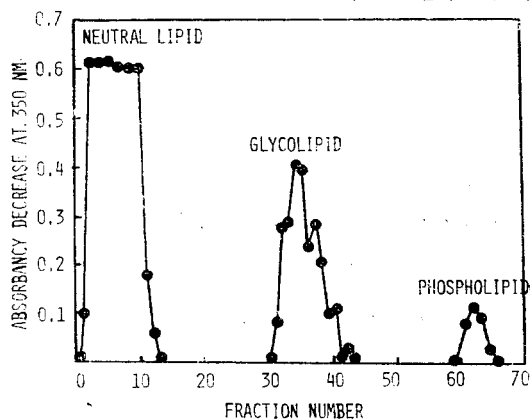
Fig. 4. 미강유 지방질의 분리

을 알 수 있다.

Modified Folch법⁽¹²⁾에 의하여 정제한 미강 원유의 지방질을 산 처리한 florisil 판 크로마토그래피에 의하여 분리한 결과는 Fig. 4와 같으며 92.9%의 중성 지질, 6.9%의 당 지질 및 0.2%의 인 지질로 구성되었고, 이들 세 종류의 지질중 중성 지질을 다시 florisil 판 크로마토그래피에 의해서 분리, 정량한 결과는 각각 Fig. 5 및 Table 7의 첫항(reactant)과 같았다. 이표에 의하면 유리 지방산이 60.2%로 주 성분이었고 모노-글리세리드, 디-글리세리드 및 트리-글리세리드는 각각 14.3, 1.5 및 10.4%로써 유리 지방산 및 지방산의 글리세리드는 미강유 중성 지질의 86.4%였고 그 나머지는 비글리세리드(nonglycerides)물질로써 왁스, 스테롤 및 이들의 에스테르임을 알 수 있다. 따라서 유리 지방산, 모노-글리세리드 및 디-글리세리드를 에스테르화 반응에 의해서 트리-글리세리드로 전환시켜야만 식용유로 이용할 수 있으며 본 보문의 재료 및 방법에 기술한 방법에 의해서 이 에스테르화 반응을 시켰다. 반응을 시킨후 반응 온도, 반응 시간 및 촉매가 에스

터화 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각 시료의 산 값을 측정하였으며 그 결과는 Table 8에서 보는 바와 같다. 즉, 온도를 170°C에서 210°C와 250°C로 올렸을 때 촉매의 유무 및 시간에 관계없이 평균 산 값은 각각 42.7, 21.5 및 10.0으로 반응이 촉진되었고 0.2% tin chloride(SnCl₂·2H₂O)를 촉매로 이용하였을 때 온도와 시간에 관계없이 반응이 현저히 촉진되었다. 이때의 평균 산 값은 12.5로서 같은 반응 온도와 시간 하에 촉매를 쓰지 않았을 때의 평균 산 값보다 훨씬 적었다. 또한 반응 시간을 3시간에서 6시간으로 증가시켰을 때에도 촉매의 유무 및 반응 온도에 관계없이 평균 산 값은 각각 31.1 및 18.3으로 반응이 촉진되었음을 알 수 있었다.

이 에스테르화 반응을 좀더 구체적으로 알아보기 위



- A : Hydrocarbon
- B : Sterol ester
- C : Triglyceride
- D : Sterol
- E : Diglyceride
- F : Monoglyceride
- G : Free fatty acid

Fig. 5. 미강유 중성 지질의 분리

Table 7. 에스테르화 반응전, 후의 미강유 중성지질의 변화

Molecular species	Weight %		
	Reactant	Product 1	Product 2
Hydrocarbon	1.1	0.9	1.0
Sterol ester & wax ester	7.6	7.3	7.4
Sterol	4.9	4.9	4.8
Subtotal	13.6	13.1	13.2
Triglyceride	10.4	61.1	72.9
Diglyceride	1.5	15.4	11.4
Monoglyceride	14.3	4.3	1.1
Free fatty acid	60.2	6.1	1.4
Subtotal	86.4	86.9	86.8

하여 반응 생성 물질의 조성을 분석하였으며 이때 반응 생성 물질의 시료로는 (1) 250°C에서 6시간 동안 촉매를 사용하지 않고 반응시켜서 얻은 시료(산 값=12.1) (product 1)와 (2) 250°C에서 6시간 동안 촉매를 사용하여 반응시켜서 얻은 시료(산 값=2.7) (product 2) 등 2개의 시료만을 분석하였으며, 그 결과는 각각 Table 7의 둘째 항 및 셋째 항에서 보는 바와 같다. 이 표에서 보는 바와 같이, 반응 전 미강유(reactant)와 반응 후의 생성 물질인 product 1과 2를 비교 해 보면 탄화수소, 스테롤, 왁스 및 이들의 에스테르화 물질등 비클리세리드는 별 변화가 없는데 비하여 유리 지방산 및 클리세리드의 변화는 현저하였다. 즉, 반응 전의 미강유의 유리 지방산, 모노-클리세리드, 디-클리세리드 및 트리-클리세리드가 각각 6J.2, 14.3, 15 및 10.4%이었는데 비하여 촉매를 사용하지 않고 에스테르화 반응을 시킨 product 1의 경우에는 각각 6.1, 4.3, 15.4 및 61.1%이었으며 촉매를 사용하여 에스테르화 반응을 시킨 product 2의 경우에는 각각 1.4, 1.1, 11.4 및 72.9%이었다. 촉매를 사용하였을 때가 촉매를 사용하지 않았을 때보다 트리-클리세리드가 11.8%나 더 증가한 반면 유리 지방산, 모노-클리세리드 및 디-클리세리드는 각각 4.7, 3.2 및 4.0% 밖에 감소하지 않았음을 알 수 있다.

유지중의 중합물(polymers)은 요드 값^(17,18), 요소 첨가 생성물(urea adduction)⁽¹⁸⁾, 점도⁽¹⁹⁾, 승화도(sublimation)⁽²⁰⁾등의 측정 및 크로마토그래피⁽²¹⁻²³⁾등으로 정량할 수 있으며, Walkling^(17,23) 등은 중합물 정량에 있어서 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography)에 의한 결과와 요드 값의 감소에 의한 결과가 상관 관계에 있음을 보여 주었다. 따라서 본 실험에서는 에스테르화 반응 시 중합물 생성 여부를 알아보기 위하여 170°C, 210°C 및 250°C에서 6시간 동안 에스테르화 반응을 시켜서 얻은 시료의 요드 값을 측정하였으며 그 결과는 Table 9와 같다. 이 표에 의하면 촉매를 사용하였을 때와 사용하지 않았을 때의 시료의 요드 값의 변화는 별로 없는 것으로 나타났다.

Table 8. 에스테르화 반응후의 미강유의 산 값

Catalyst	Temp. (°C)	Acid value	
		3 hr	6 hr
Control	170	71.6	49.6
Control	210	45.6	24.1
Control	250	18.7	12.1
SnCl ₂ ·2H ₂ O	170	33.5	16.1
SnCl ₂ ·2H ₂ O	210	10.7	5.4
SnCl ₂ ·2H ₂ O	250	6.4	2.7

Table 9. 에스테르화 반응후의 미강유의 요드 값

Catalyst	Temp(°C)	Iodine value
Control	170	102.3
Control	210	102.2
Control	250	99.8
SnCl ₂ ·2H ₂ O	170	102.5
SnCl ₂ ·2H ₂ O	210	102.3
SnCl ₂ ·2H ₂ O	250	100.4

며 이 결과는 Feuge등⁽²⁾의 결과와 일치한다. 한편, 온도에 의한 요드 값의 변화를 보면 170°C에서 210°C로 증가시켰을 때는 거의 변화가 없었으나 210°C에서 250°C로 증가시켰을 때는 요드 값이 2.1~2.5 정도 감소한 것으로 보아 약간의 중합이 일어났음을 알 수 있다. 현재 시중에서 판매되는 미강유를 튀김용으로 이용 시 종종 일어나는 심한 거품 문제는 품질 관리의 미흡으로 중합물이 많이 생성된 경우와 모노-클리세리드와 디-클리세리드의 함량이 예외적으로 많은 기름일 경우 일어나는 것 같다.

이상에서 본 바와 같이 촉매를 사용하였을 때가 촉매를 사용하지 않았을 때 보다 트리-클리세리드가 11.8%나 증가하고 이에 따라서 유리 지방산, 모노-클리세리드, 디-글세리드가 감소하였으나 양질의 미강유를 유리 지방산 함량이 높은 미강 원유로부터 만들기는 거의 불가능한 것처럼 보인다. 예를 들면, 미강 원유를 250°C에서 6시간 동안 에스테르화 반응 시 촉매를 사용한 경우에도 반응 후 검은 색이 생성되었고 산성백토로 탈색 과정을 거쳐도 색을 제거할 수 없었으며 다량의 모노-클리세리드 및 디-클리세리드 등 유화제의 존재로 알칼리 탈산(caustic refining)시 비누분의 제거가 극히 어려웠고 비록 이런 과정 및 낱날 과정을 거쳐서 비 클리세리드 물질인 탄화수소, 스테롤, 왁스 및 이들의 에스테르등을 제거 하더라도 촉매를 사용한 경우, 트리-클리세리드는 정제 미강유의 8%정도 밖에 되지 않으므로 양질의 선택 기름이나 조리용 기름으로 쓰기에는 어려울 것으로 생각된다.

요 약

유리 지방산을 많이 함유한 미강유(산 값=119.7)와 당량의 클리세린의 에스테르화 반응에 관한 실험을 시도하였는 바, 실험 결과를 보면 (1) 반응온도를 170°C에서 210°C와 250°C로 올렸을 때 촉매의 유무 및 반응시간에 관계 없이 평균 산 값은 각각 42.7, 21.5 및 10.0으로 반응이 촉진되었고, (2) 촉매를 사용하였을

때 온도와 시간에 관계없이 반응이 현저히 촉진되었다 이 때의 평균 산 값은 12.5로써 촉매를 사용하지 않을 때의 평균 산 값 36.9보다 훨씬 적었으며, (3) 반응 시간을 3시간에서 6시간으로 증가 시켰을 때 촉매의 유무 및 반응 속도에 관계없이 평균 산 값은 각각 31.1과 18.3으로 반응이 촉진되었다.

관 크로마토그래피에 의한 트리-글리세리드 및 유리 지방산의 분석 결과를 보면 탈검한 미강유를 250°C에서 6시간동안 촉매를 사용하거나 사용하지 않고 에스테르화 반응을 시켰을 때 트리-글리세리드의 경우, 반응 전 미강유의 10.4%로부터 각각 72.9%와 61.1%로 증가하였고 유리 지방산의 경우, 반응전 미강유의 60.2%로 부터 각각 1.4%와 6.1%로 감소하였다.

요드값에 의해서 간접적으로 중합물을 측정 한 결과를 보면 촉매에 의한 중합은 일어나지 않았으며 온도를 170°C에서 210°C로 올렸을 때에도 중합은 일어나지 않았으나, 250°C에서 6시간동안 반응을 시켰을 때에는 어느 정도 중합물이 생성됨을 알 수 있었다. 또한, 고성능 액체 크로마토그래피에 의한 분석에 의하면 미강유의 지방산은 주로 올레산(42.5%), 리놀산(29.0%) 및 팔미트산(20.3%)이었다.

謝 意

본 실험에서 사용한 시료를 공급해주신 일양 산업사의 박만규 사장과 고성능 액체 크로마토그래피를 대여 해주신 Ginsco에 감사드립니다.

文 獻

1. 1979년 식량 작품, 농수산부 1980. 5.
2. 이춘녕, 김성곤 : 한국 식품 연구 문헌 총람 (2) (1969~1976), p.14 (1977)
3. Swern, D. : *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 3rd ed., New York, Wiley (1964)
4. Formo, M. W. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 548 (1954)
5. Kirk-Othmer : *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 8, p.776 (1963)
6. Clarkson, C. E. and Malkin, T. : *J. Chem. Soc.*, 666 (1934)

7. Feuge, R. O., Kramer, E. A. and Bailey, A. E. : *Oil and Soap*, **22**, 202 (1945)
8. Markley, K. S. : *Fatty Acids*, 2nd ed., part 2, p.785, New York, Wiley (1961)
9. 신재두 : 과학 기술처 연구 보고서, 3 (1968)
10. 박정환 : 한국 특허 1261 (1958)
11. AOCS Official and Tentative Methods, vol. 1 and 2, 3rd and revised edition (1977)
12. Christie, W. W. : *Lipid Analysis*, Oxford, Pergamon Press (1973)
13. Addendum to Fatty Acid Analysis Columns, Ad. No. 27387, Waters Associates (1977)
14. Carroll, K. K. and Serdarevich, B. : *Lipid Chromatographic Analysis*, vol. 2, ed. by Marinetti, London, Edward Arnold Ltd. (1973)
15. Carroll, K. K. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 413 (1963)
16. Amenta, J. S. : *J. Lipid Res.*, **5**, 270 (1964)
17. Waltking, A. E., Seery, W. E. and Bleffert, G. W. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **52**, 96 (1975)
18. Saharradudhe, M. R. and Balheras, V. R. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 711 (1963)
19. Rock, S. P. and Roth, H. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 531 (1964)
20. Huang, A. and Firestone, D. : *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, **52**, 958 (1969)
21. Frankel, E. N., Evans, C. D., Meser, H. A., McConnell, D. G. and Cowan, J. C. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 130 (1961)
- 22) Farren, W. P. and Seery, W. E. : *Anal. Chem.* **45**, 2278 (1973)
23. Inoue, H., Konishi, K. and Taniguchi, N. : *J. Chromatog.*, **47**, 348 (1970)
24. Zielinski, W. L. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **41**, 249 (1964)
- 25) Scholfield, C. R. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **52**, 36 (1975)
26. Waltking, A. E. and Zmachinski, H. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 530 (1970)