

總 說

酵素에 의한 油脂의 加水分解反應

韓 甲 鉉

株式會社 無錫花油脂

The Hydrolysis of Oils and Fats by Lipase

Han, Gap-Hyeon

Mukunghwa Fats and Oils Co., Ltd.

(Received Aug. 26, 1985)

I. 序 論

各種 油脂工業, 界面活性劑工業等に 必要不可缺한 化學反應中的 하나가 油脂의 加水分解反應이다. 油脂의 加水分解反應에는 여러가지가 있다<sup>1,2)</sup>. 即

- (1) Twitchell process
- (2) low-pressure splitting with catalyst
- (3) medium-pressure autoclave splitting with catalyst
- (4) continuous uncatalyzed high-pressure counter-current splitting
- (5) enzymate fat splitting

現在 國內에서 널리 利用되고 있는 反應은 주로 (3) medium-pressure autoclave splitting with catalyst 이고 (4) 번째의 反應도 一部 利用되고 있다. (5) 번째의 酵素에 의한 油脂의 加水分解反應에 對해서는 아직 實施하지 않고 있는 實情이나 一部에서는 油脂를 메틸에스테르化시켜 分解하는 反應도 利用되고 있다<sup>3)</sup>.

II. 一般的인 油脂의 加水分解反應

1. Twitchell Process

E. Twitchell가 考案한 有機藥品에 의한 分解法이다. 即 그 藥品은 벤젠 또는 나프타렌系술포化物, 石油系술포化物이나 알킬알릴술포酸等이다.

Twitchell process의 操作은 먼저 原油를 稀釋한

黃酸으로 洗淨하고 20~30% 重量의 물과 0.75~1.25%의 上記 藥品을 混合한다. 여기에 直接蒸氣를 36~48時間 보낸다. 直接 空氣가 닿지 않도록 하나 分解脂肪酸이 暗色으로 變化는 것이 最大의 缺點이다.

2. Pressure splitting with catalyst

分解操作은 autoclave에 原料油脂를 넣고 觸媒를 ZnO, MgO, CaO, LiOH, NaOH, KOH 등에서 하나를 選擇하여 물과 같이 넣는다. 물은 油脂에 對해서 30~60% 重量을 使用해서 autoclave를 密閉하고 蒸氣에 依하여 昇溫昇壓한다. autoclave壓은 8~12 kg/cm<sup>2</sup> G로 하여 分解 所要時間은 5~8時間이다. 以後 脂肪酸은 黃酸處理한 다음 觸媒와 比누分을 分離하고 溫水로 水洗한다.

以上과 같은 twitchell法이나 autoclave法은 加水分解反應中에도 脂肪酸과 글리세린間의 平衡은 維持되어 있다. 그러니까 分解率을 높이기 爲해서는 甘水를 反應系外에 誘導하고 다시 새롭게 反應시킬 必要가 있다. 그러함에도 불구하고 分解率은 96%程度이다. 그리고 글리세린濃度도 12%程度가 限界이다. 이러한 缺點을 考慮해서 考案한 것이 油脂의 continuous uncatalyzed high-pressure counter-current splitting이다.

3. Continuous uncatalyzed high-pressure counter-current splitting

濃黃酸으로 原料油脂를 處理하여 蛋白質, 澱質等을 除去해야 한다(Fig. 1). 60~70°C의 原料油脂貯藏

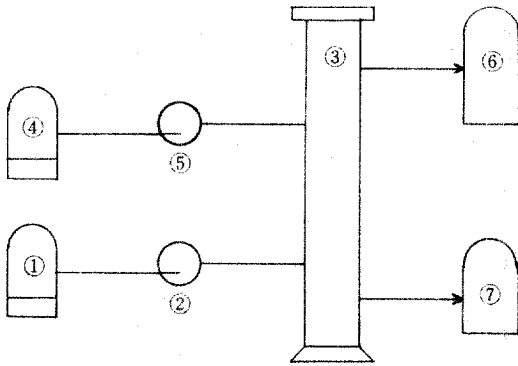


Fig. 1. 連續高壓分解法

- ① 原料油脂貯藏탱크      ⑤ 高壓 plunger pump
- ② 高壓 plunger pump      ⑥ 脂肪酸貯藏탱크
- ③ 分解탑                      ⑦ 分解甘水貯藏탱크
- ④ 물貯藏탱크

탱크 ①에서부터 高壓 plunger pump ②에 의해서 分解塔 ③의 밑部分으로 一定量을 連續 投入하면 細粒化되어 加熱된다. 約 270°C의 高壓蒸氣를 捲어줌으로서 反應溫度까지 昇溫시켜 준다. 卽 塔꼭대기까지 到達하게 되면 分解反應이 完結되어 脂肪酸으로 되어 系外 ⑥으로 나오게 된다. 塔內壓力은 50 kg/cm<sup>2</sup>G 이고 溫度는 260°C를 維持한다.

한편 反應水는 물貯藏탱크 ④에서 高壓 plunger pump ⑤에 의해 昇壓시켜 塔꼭대기에 보내어 細粒化시켜 脂肪酸中에 내려쫄는다. 내려가면서 油脂分解時 生成된 글리세린을 溶解하면서 塔의 밑部分으로 到達하게 되며 이것이 甘水層을 形成하면서 系外 ⑦에 나오게 된다. 이것은 約 20m의 높이가 되는 分解塔이며 98% 以上の 分解率을 達成한다.

### III. 酵素에 의한 一般油脂의 加水分解反應

에너지費用의 50분지 1, 設備費用의 20분지 1, 作業費用의 5분지 1, 作業場面積의 節減等으로 生産費가 大幅節減되는 酵素에 의한 油脂의 加水分解反應이 切實히 要求된다.

工業적으로 油脂를 加水分解할 때는 普通 260°C, 50氣壓의 反應條件이 必要하며 그 外에 에너지가 多量消費되며 또한 高溫高壓에 견디는 反應裝置를 設置해야 된다. 그리고 強烈한 反應條件으로 일어나는 副產物로 因하여 脂肪酸과 글리세린의 收率이 低下되는 弱點이 있다. 그래서 油脂의 分解酵素인 lipase를 利用하는 實驗이 試圖되어 있는 것이다. 酵素에 의한 油脂의 加水分解反應에 對한 많은 文獻이 이미 報告되어 있다.<sup>4)</sup>

油脂는 油(oils), 脂(fats), 蠟(waxes)으로 나눌 수 있는데 常溫에서 液體인 경우에는 酵素分解反應을 이 르키는데 容易하나 固體인 경우에는 液體狀態로 만들기 위해서 溫度를 上昇시켜야 하는 條件이 불기 때문에 不利하다. 또한 融點 以上으로 溫度를 維持하면 거기에 견디는 酵素 lipase가 要求되며 加水分解되었을 때 酸性에 견디는 것이어야 된다.<sup>5)</sup>

日本 名糖産業社의 實驗結果를 보면 表 1과 같다.<sup>6)</sup> 예를 들어서 牛脂 100g을 물 500g와 같이 反應機에 넣고 42°C以下가 되지 않도록 攪拌하면서 500mg의 酵素 lipase를 넣고 反應시키고 分解率이 40%程度 進行되었을 때(約 2時間後) 물의 溫度를 30°C以下로 하여 굳어지게 한다. 그냥 放置해 두면 48時間後면 分解가 完結되어 95%의 分解率에 到達한다.

Table 1. 各種 油脂의 分解

油脂類	亞麻仁油		大豆油		팥유	피마자油	牛脂	豚脂
	分解溫度(°C)	30	30	30				
分解時間(hr)	分解率	육소價	分解率	육소價	分解率	分解率	分解率	分解率
0	-	188	-	136	-	-	-	-
6	94.11	-	92.1	-	94.6	63.0	83.1	82.5
24	95.0	196	94.5	141	96.7	75.2	94.4	93.3
48	94.9	197	94.7	141	96.8	72.2	95.9	94.5

\* 물 : 기름(油脂) / 1 : 1. 기름 1g에 對해서 200單位의 lipase를 添加, 分解率은 %임.

Table 2. Pseudomonas Lipase에 의한 水分과 油脂分解率

水分含量(%)	9.3	17.6	24.3	29.9	34.4	51.5	61.2	76.0	83.7
分解率(%)	58.7	77.3	85.6	88.5	90.2	94.3	96.3	93.7	91.6

一般的으로 油脂를 分解할 때 反應系에 많은 물이 必要하는데 이때 生成한 글리세린을 濃縮하는데 여기에는 熱에너지가 많이 消費된다. 이것을 節減하여 省力化하기 爲해서도 酵素에 의한 油脂分解技術을 導入할 必要가 있는 것으로 보고 試驗에 옮기고 있다.

小杉等<sup>7,8)</sup>의 *pseudomonas fluorescens*에 屬하는 lipase에 의한 實驗結果는 表2와 같다. 即 50~60°C에서 72時間 程度 牛脂와 *pseudomonas fluorescens*에 屬하는 酵素를 混合하여 攪拌해 주면 90%以上 높은 分解率을 나타내고 反應系의 水分含有量은 30% 내지 70%가 適當한 것을 發見할 수 있었다. 또한 最近에는 固定시킨 lipase를 利用하는 研究도 活發하다<sup>9)</sup>.

酵素의 使用方法으로서 batch式이 있다. 即 酵素와 基質을 混合하여 必要한 pH, 溫度等을 調節하고 一定期間 反應시켜 反應을 完了시킨다. 反應後 酵素는 回收하는 경우도 있고 精製工程에서 除去하는 경우도 있는데 製品에 混入시켜 두는 경우도 있다. 또 하나의 方法은 固定化酵素의 使用法이다. 오랜동안 研究開發한 結果 酵素를 不可溶의 形態로 만들어 酵素再利用을 可能케 하는 方法인데 現在 工業적으로 利用되게 되었다<sup>10,11)</sup>. 固定化酵素는 batch式 工程에도 利用되지만 普通 固定床칼럼으로 實施하는 連續工程에 많이 利用된다.

#### IV. Lipase의 特異性

Lipase의 起源과 特異性에 對해서 町田가 報告하고 있고<sup>12)</sup> *G. Candidum*는 lipase가 모노글리세리드의 蓄積을 적게 한다고 하여 *R. Delemer*는 lipase가 多量의 모노글리세리드를 蓄積해서 낮은 分解率만 나타낸다고 했다.

Lipase는 트리글리세리드를 글리세린과 脂肪酸으로 分解하는 酵素이지만 그 性能에 따라 特異性을 나타낸다. 트리글리세리드는 2개의 第1級 알코올의 에스테르를 가지고 있는데 이들의 에스테르에 對한 分解作用은 lipase의 種類에 따라 다르다는 것을 알고 있다. 또한 Savary等<sup>13)</sup>과 Mattson等<sup>14~16)</sup>은 1位 및 3位와 2位에 飽和 및 不飽和脂肪酸을 가지는 트리글리세리드를 合成해서 lipase의 特異性을 研究했다. 即 1位와 3位에 位置하고 있는 脂肪酸은 잘 分解되지만 2位에 있는 脂肪酸은 分解가 되지 않는 特異性을 가지고 있다는 것을 알아내었다.

한편 Berner等<sup>17)</sup>은 1, 3位를 優先적으로 分解하는 것과 1, 2, 3位를 無差別하게 分解하는 lipase가 있다는 것을 發表하였다.

또한 位置特異性的 研究에 이어 基質特異性에 對한 研究도 實施된 바 있다. 即 lipase의 基質은 트리글리세리드가 가장 一般的이지만 그 脂肪酸의 構造에 있어서 炭素數가 短鎖여서 長鎖間的 特異性이나 글리세린 外的 알코올에 對한 特異성이 報告되어 있다. Mattson等<sup>18)</sup>도 脂肪酸의 기리에 따른 分解率을 調査했고 Mani等<sup>19)</sup>은 에틸렌글리코올에 對해 報告한 바 있다. 酵素는 觸媒活性을 갖는 蛋白質이다. 有機合成에 多樣하게 利用될 것으로 期待되며 酵素는 觸媒로써 3가지 特性을 갖고 있다<sup>20)</sup>. 即

- (1) 反應速度를 加速시킨다.
- (2) 높은 選擇性이 있다.
- (3) 觸媒活性이 調整된다.

蛋白質 加水分解酵素인 proteases, 녹말, 加水分解酵素인 amylases, 油脂加水分解酵素인 lipase가 三大加水分解酵素이다. 이 중에서 lipase를 그 機能別로 分類하면

- ① 에스테르의 分解
- ② 에스테르의 生成
- ③ 에스테르의 交換等이 된다<sup>21)</sup>.

Lipase를 利用하는 最大分野는 油脂의 加水分解에 依해서 脂肪酸과 글리세린을 製造하는 데에 있으나 그 利用範圍는 限定되어 있다. 왜냐하면 反應系가 항상 乳화·分散系를 해야하는 어려움이 뒤따르고 있기 때문이다.

#### V. 結 論

酵素에 의한 油脂의 加水分解反應은 그 性能에 맞추어 有效하게 應用되도록 研究되어야 할 것으로 생각되며 産業적으로 絶對 適用이 되도록 研究되어야 할 것으로 생각된다. 에너지節減問題, 品質問題 그리고 人力問題等 有利한 點이 많으나 아직 未確認部分이 많이 있으므로 繼續 研究檢討되어야 할 것으로 思料된다.

끝으로 本稿가 油脂에 對한 酵素의 利用에 조금이라도 關心을 얻는데 도움이 된다면 다행으로 생각한다.

#### 文 獻

1. Swern, D., Bailey's Industrial Oil and fat products, 4th ed., 2vol., 99(1982).
2. 油脂化學製品便覽, p. 297, 東京, 日刊 工業新聞社(1963).

3. 油脂化學製品便覽, p. 799, 東京, 日刊工業新聞社 (1963).
4. 辻阪好夫, 岩井美枝子, 油化學, 31, 772(1982).
5. 坂口博修, 有機合成化學, 872(1983).
6. 油脂, 28(11), 34(1981).
7. 小杉等, 日本公開特許, 昭 57-63092.
8. 小杉等, 日本公開特許, 昭 57-58805
9. 小杉等, 日本特許公告, 昭 54-3946.
10. 千畑一郎編, 固定化酵素, 講談社(1977).
11. 福井三郎, 千畑一郎, 鈴木周一編, 酵素工學, 東京化學同人(1981).
12. 町田晴夫, 油化學, 33, 691(1984).
13. Savary, P., Desnuelle, P., Biochim. Biophys Acta, 21, 349(1956).
14. Mattson, F.H., Beck, L.W., J. Biol. Chem., 214, 115(1955).
15. Mattson, F.H., Beck, L.W., J. Biol. Chem., 219, 735(1956).
16. Mattson, F.H., Volpenheim, R.A., J. Lipid Res., 9, 79(1968).
17. Berner, D.L., Hammond, E.G., Lipids, 5, 558(1970).
18. Mattson, F.H., Volpenhain, R.A., J. Lipid Res., 10, 271(1969).
19. Mani, V.V.S., Lakshminarayana, G., Biochim. Biophys. Acta, 202, 547(1970).
20. 김 판수, 송 양현等, 化學과 工業의 進歩, 25(2), 147(1985).
21. 石田紀朗, 油化學, 34, 241(1985).