

대두유 및 미강유의 찌꺼기유로부터 토코페롤의 농축을 위한 메타세시스 반응효과

†안 호 근 · 문 일 식
순천대학교 공과대학 화학공학과

The Effects of Metathesis for Concentrating the Tocopherols from Soybean and Rice-bran Scum Oils

Ho-Geun Ahn[†] and Il-Shik Moon

Department of Chemical Engineering, College of Engineering., Suncheon National University,
Suncheon 540-742, Korea

ABSTRACT

The effects of metathesis for concentrating the tocopherols from soybean and rice-bran scum oils were studied by using the batch reactor under helium atmosphere. The contents of tocopherols in the scum oils decreased conspicuously when heated under air atmosphere or when kept in hexane solution above 5 days even at room temperature. The sterols in the scum oils were removed by the mixed solvent method. Metathesis of the sterol-removed scum oils in hexane was performed over $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts, and the concentrate was obtained by distillation in vacuum at 190°C . The effect of metathesis was evaluated as relative ratio of α -tocopherol in the concentrate to that in scum oil. The maximum ratio for both scum oils was obtained on 12.8% (w/w) $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst which formed effectively the active sites for metathesis by the reaction between the added tetramethyltin and Re_2O_7 on the surface of the catalyst. The optimum amount of the catalyst was 0.5g per 10g scum oil, and the optimum reaction temperature was 25°C for both scum oils. The metathesis was more effective in rice-bran scum oil than in soybean scum oil. These facts indicated that the tocopherols in the scum oils can be highly concentrated by applying metathesis.

서 론

일반적으로 대두유의 탈취 증류분에는 스테롤, 토코페롤, 유리지방산 등이 함유되어 있으며, 그 조성은 대두의 종류, 수확시기, 산지 그리고 그 탈취방법에 따라 약간의 차이를 나타내는 것으로 알려져 있

는데, 그들은 일부 보조사료로 이용되거나 폐기되어 공해원이 되기도 한다(1,2). 또, 미강유 찌꺼기유의 경우에도 처리방법에 따라 약간의 차이는 있지만, 대두유의 탈취 증류분 정도의 스테롤과 상당량의 토코페롤을 포함하고 있는 것으로 알려져 있다.

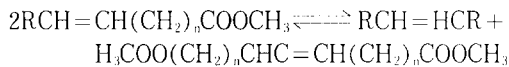
여러 함유성분 중에서도 식물성 스테롤은 유화제나 의약품 원료 등으로 이용되고 있으며, 식물성 토코페롤은 천연 항산화제로써 유지 및 라면 등의 식

† Corresponding Author

품 제조에 다량으로 사용되고 있다. 그 중에 비타민 E인 α -토코페롤은 의약품으로 주로 이용되고 있다. 그래서 대두유와 같은 식물유의 찌꺼기로부터 스테롤을 분리함과 동시에, 고순도의 토코페롤을 농축하고자 하는 연구가 진행되고 있으나, 미강유의 경우에는 거의 보고되어 있지 않다.

현재까지의 여러 찌꺼기유로부터 스테롤을 제거하는 방법으로는 유기용매법(3) 또는 혼합용매법(1)이 사용되고 있다. 그리고 토코페롤의 분리, 농축에 관한 방법은 에스테르화반응법(1,4), 비누화반응법(5), 초임계 CO₂에 의한 향류추출법(2), 선택적 아실화-탈아실화법(6), 액-액추출법(7) 등이 알려져 있으나, 가장 일반적인 방법은 탈취 증류분 중의 포화 및 불포화지방산을 에스테르화시킨 후, 진공증류 또는 분자증류장치를 이용하여 토코페롤을 농축하는 방법이다. 그러나 에스테르화반응은 가역반응으로 평형문제 때문에 완전히 지방산에스테르로의 전환이 불가능하므로 얻을 수 있는 순도에 한계가 있다.

한편, 메타세시스(metathesis)는 2분자의 올레핀을 알킬리덴기(alkylidene)의 교환에 의해 서로 다른 올레핀으로 전화시키는 유기합성반응에 매우 유효한 반응으로 알려져 있는데(8-11), 최근에는 불포화 에스테르와 같은 관능기를 포함한 화합물에 대하여도 다음의 반응식과 같이 효과적인 메타세시스 촉매가 개발되어 높은 선택율과 전환율을 나타낸다고 보고되었다(12).



그래서 스테롤을 제거한 여액은 대부분 불포화지방산으로 이루어져 있기 때문에, 적용예가 없는 메타세시스 반응을 응용하면 저비점의 불포화화합물이 효과적으로 생성되어, 진공증류시 쉽게 제거될 것으로 기대할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 먼저 대두유 및 미강유의 찌꺼기유내에 존재하는 스테롤을 일반적인 혼합용매법에 따라 제거한 다음, 불포화 유리지방산 등을 제거하기 위하여 주로 레늄촉매에 의한 메타세시스반응을 적용하고, 그에 따른 토코페롤의 농축효과를 검토하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

대두유와 미강유의 찌꺼기유는 각각 (주)동방유량

과 (주)신양유지로부터 제공받았다. 스테롤은 통상의 혼합용매에 의해 제거하였고, 용매를 증발시킨 후 메타세시스를 위한 반응액으로 하였다.

촉매의 담체로 사용한 알루미늄(γ -Al₂O₃), 실리카 알루미늄[SiO₂-Al₂O₃, 28% (w/w) Al₂O₃] 및 실리카(SiO₂)는 각각 일본촉매화학로부터 제공받은 JRC-ALO-4(60/80, 175m²/g), JRC-SAL-2(60/80, 560m²/g) 및 JRC-SIO-5(60/80, 192m²/g)이었다.

메타세시스반응에 사용한 담지 천이금속 촉매들은 통상의 함침법에 의해 각각 제조하였다. 사용한 철산화물(Re₂O₇), 텅스텐산암모늄[5(NH₄)₂O·12WO₃·5H₂O] 및 공촉매로서의 테트라메틸주석[Sn(CH₃)₄]은 EP급으로 Kanto화학에서 구입하였다. 먼저 철산화물 또는 텅스텐산암모늄 수용액에 소정량의 담체를 함침시켜 증발·건조한 다음, 공기중의 120℃에서 24시간 동안 건조하고, 510℃의 공기분위기에서 3시간 동안 소성함으로써 얻었다.

공촉매로서의 테트라메틸주석은 사염화탄소에 소정의 농도가 되도록 제조하여 보관하였고, gas-tight syringe를 이용하여 소정량을 촉매상에 주입하였다.

메타세시스반응

스테롤을 제거한 여액의 메타세시스반응에는 파이렉스제의 회분식 액상반응기를 사용하였다. 모든 실험에서 토코페롤의 분해나 산화 등을 방지하기 위하여 반응기내를 헬륨분위기로 하였다. 촉매는 510℃의 헬륨분위기에서 1시간 전처리하였고, 실온으로 냉각시켜 테트라메틸주석과 반응액(50% 헥산용액)을 주입하였다. 테트라메틸주석과 반응액의 주입시는 약 300ml/min의 헬륨을 보내어 촉매에 공기가 접촉되지 않도록 하였다. 반응후 액중의 생성물은 50, 120 및 190℃에서 각각 3시간 동안 진공증류(<0.1torr)시킴으로써 제거하였다.

분석방법

대두유 및 미강유의 찌꺼기유 중의 유리지방산의 조성은 HP-20M(25mx0.3 μ) 컬럼을 이용한 Gas Chromatograph(HP5890 Series II, U. S. A.)로 분석하였으며, 토코페롤류의 분석에는 Shim-pack CLC-ODS 컬럼(이동상: methanol)이 부착된 HPLC(LC-6AD, Shimadzu Co., Japan)를 사용하였다.

결과 및 고찰

대두유 및 미강유의 찌꺼기유의 조성

사용한 대두유 및 미강유의 찌꺼기유중의 스테롤

Table 1. Composition of fatty acids in the deodorized distillate of soybean and rice-bran scum oils.

Name	Number of carbon	Number of double bond	Concentration/%	
			soybean	rice-bran
	≤14	0	0.5	0.5
Palmitic acid	16	0	12.6	14.5
Palmitoleic acid	16	1	0.2	0.2
Stearic acid	18	0	3.2	1.8
oleic acid	18	1	22.1	38.9
Linoleic acid	18	2	50.0	41.2
Linolenic acid	18	3	6.1	1.5
	≥20	≥1	5.4	1.6
Saturated acids			16.2	16.7
Unsaturated acids			83.8	83.3

은 각각 8~10wt%와 5~7wt%이었고, 토코페롤의 조성으로는 대두유의 찌꺼기유는 δ-토코페롤이 4.4%, γ-토코페롤이 6.7%, α-토코페롤이 0.6%이고, 미강유의 찌꺼기유는 δ-토코페롤이 0.11%, γ-토코페롤이 1.29%, α-토코페롤이 0.31%이었다. 또 유리지방산의 조성은 Table 1과 같았다. 두 찌꺼기유에 대한 불포화지방산과 포화지방산의 함유량은 유사하였는데, 미강유의 찌꺼기유 중의 올레인산은 대두유의 경우에 비해 훨씬 많은 양이 존재하고, 보다 고급지방산의 양이 소량 존재함을 알 수 있었다. 따라서 대두유의 찌꺼기유보다는 미강유의 경우가 유리지방산의 제거가 용이하고, 효과적으로 토코페롤의 농축이 가능할 것으로 생각되었다.

토코페롤의 안정성

Yoshida 등(13)은 microwave oven내 식용유중의 토코페롤의 안정성에 미치는 지방산, 데칸 및 도데칸의 첨가영향에 관한 연구에서, 약 20분의 가열로 약 20%의 토코페롤이 소실됨을 보고하였다. 이는 스테롤 제거 또는 반응시에 용매로 널리 이용되고 있는 헥산중에서도 토코페롤은 분해나 산화가 일어날 수 있음을 시사하고 있다.

Fig. 1에는 대두유 찌꺼기유의 50% 헥산용액을 제조하여 실온에 보관하였을 때의 경과시간에 따른 α-, δ- 및 γ-토코페롤의 변화를 나타내었는데, 상대적으로 비는 제조한 50% 헥산용액중의 각 토코페롤의 초기양을 기준으로 한 것이다. 시간이 경과함에 따라 각각의 토코페롤은 감소하였고, 가장 안정한 α-

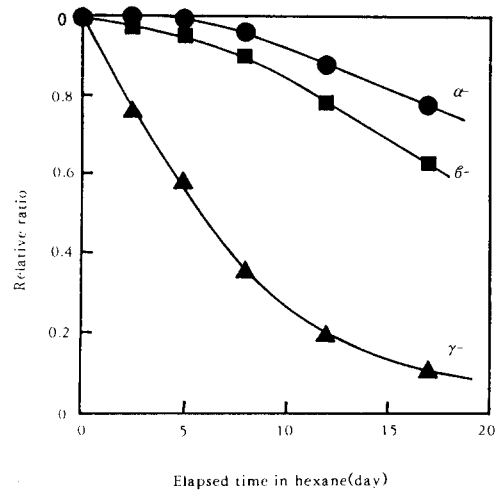


Fig. 1. Effect of elapsed time on stabilization of tocopherols in hexane.

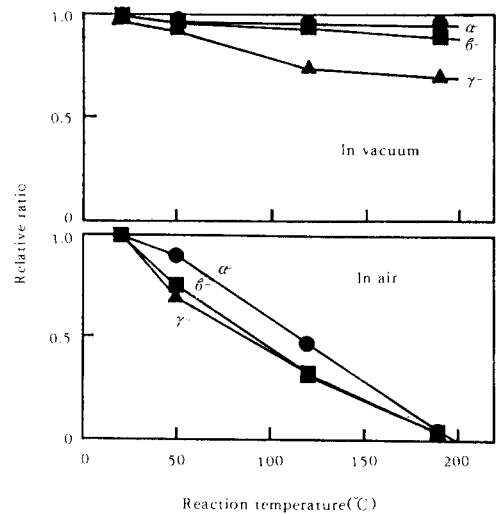


Fig. 2. Effect of treatment temperature on stabilization of tocopherols in vacuum and air atmosphere.

토코페롤의 경우에도 약 5일이 경과하면 감소하기 시작함을 알 수 있었다. 안정성의 순서는 α-, δ-, γ-토코페롤의 순이었다.

한편, Ushikusa 등(14)은 6종류의 토코페롤에 대한 열안정성을 조사한 결과, 공기분위기 중에서는 산화 이량화 및 중합을 동반하는 열분해가 일어난다고 보고하였다. Fig. 2에는 대두유의 찌꺼기유 중의 토코페롤들의 열안정성을 알아 보기 위하여 찌꺼기

유를 공기중 또는 진공중의 여러 온도에서 각각 1 시간 동안 가열하여 얻은 결과를 나타내었다. 공기중에서의 처리온도 증가에 따라 토코페롤류 모두는 쉽게 소실되었으나, 진공중에서는 거의 안정함을 알 수 있었다. 특히 진공중에서 α -는 200°C까지 거의 변화가 없어 안정한 형태임을 알 수 있었다. 그리고 열안정성과 용매중의 안정성은 γ -, δ -, α -토코페롤의 순으로 증가함을 보여 α -토코페롤이 가장 안정함을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터, 토코페롤의 용매중 또는 고온에서의 산화 또는 열분해를 방지하기 위하여, 스테롤제거를 위한 용해, 여과 및 반응후의 증발과정은 가능한 한 단시간에 완료하거나 보관시에는 저온(5~10°C)으로 유지하여야 하며, 메타세시스반응 및 증류는 진공 또는 He분위기하에서 수행하여야 함을 알았다.

반응온도의 영향

메타세시스반응은 알킬리덴기의 전환반응인데, 본 실험에서는 불포화지방산을 증류되기 쉬운 탄소수가 적은 화합물로 전환시키기 위하여, 관능기를 가진 불포화지방산에스테르의 메타세시스에 높은 활성을 보이는 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 적용하였다. 먼저, 반응시간에 따른 α -토코페롤의 농축효과를 조사하였는데, 그 효과는 반응액중의 토코페롤 양에 대한 상대적 비로 평가하였다. 반응시간이 약 3시간 경과하면 거의 일정한 값을 보였다. 또 예비적 흡착실험에서 담체인 Al_2O_3 는 토코페롤을 소량 흡착하는 것으로 나타나 Al_2O_3 에 대하여도 반응성을 조사하였다.

Fig. 3은 Al_2O_3 와 12.8% (w/w) $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매상에서 반응온도에 따른 상대적 비를 조사한 결과이다. 이때 테트라메틸주석은 Sn/Re비가 0.1되게 주입하였다. 스테롤을 제거한 찌꺼기유는 헥산(10 ml)에 10 g을 용해시켜 사용하였고, 반응시간은 3시간이었다. Al_2O_3 의 경우(또는 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)는 상대적 비가 무시될 정도이었으나, 촉매를 사용하면 담체인 Al_2O_3 에 비해 크게 증가함을 보였는데, 이는 Re촉매상에서의 메타세시스반응에 의해 불포화유리 지방산이 증류되기 쉬운 화합물로 전환되었음을 알 수 있었다. 실온의 경우가 가장 높은 값을 보였는데, 고온에서는 미량의 산소에 의한 분해때문에 감소한 것으로 생각된다. 따라서 대두유의 찌꺼기유중의 토코페롤은 메타세시스반응에 의해 농축될 수 있음을 알았다.

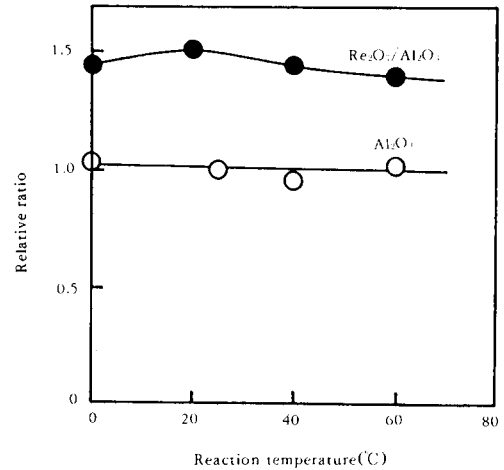


Fig. 3. Effect of reaction temperature on relative ratio of α -tocopherol over Al_2O_3 and 12.8wt% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

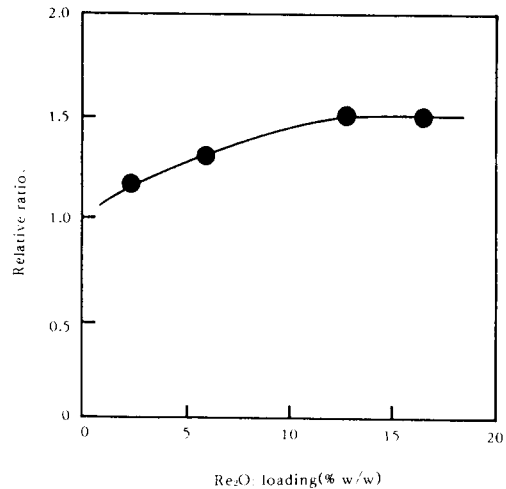


Fig. 4. Effect of Re_2O_7 loading on relative ratio for α -tocopherol at 25°C.

레늄담지울의 영향

Re담지율이 다른 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매들에 있어서 α -토코페롤의 상대적 비에 미치는 담지율의 영향을 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. 테트라메틸주석은 Sn/Re비가 0.1되게 첨가하였고, 반응온도는 25°C이었다. 담지율이 증가함에 따라 토코페롤의 상대적 비는 증가하였는데, 12.8wt% 이상에서는 거의 일정함을 보였다. 이는 Al_2O_3 상에서의 Re_2O_7 의 구조와 관계하는 것으로 생각된다. 즉 저담지율에서는

Table 2. The relative ratios for various metathesis catalysts.

Catalysts	Loading/%(w/w)	Atomic ratio	Relative ratio
Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃	2.3	1/199	1.21
	16.5	4/96	1.50
WO ₃ /Al ₂ O ₃	4.6	1.3/98.7	1.23
Re ₂ O ₇ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	16.5	-	1.56
[Al ₂ O ₃ :28%(w/w)]			
Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃	14.4	4/96	1.15

[ReO₄]⁻ 형태이고 고담지울에서는 [Re₂O₇] 형태로 존재하는데, [Re₂O₇]과 테트라메틸주석과의 반응에 의해 생성된 활성종 [Re=CH₂]이 메타세시스에 유효한 것으로 알려져 있어(8,9), 담지울이 증가함에 따라 상대적 비가 증가하는 것으로 생각된다.

한편, 메타세시스촉매로는 Re, W 및 Mo계가 가장 잘 알려져 있어, Sn/Me(Me = Re or W) 비를 0.1 되게 하여 4.6% (w/w) WO₃/Al₂O₃ 촉매와 비교하였다. 또, Re 촉매계에 대하여 담체를 달리한 촉매들에 대하여도 상대적 비를 조사하여 25°C에서 Table 2에 나타내었다. 4.6% (w/w) WO₃/Al₂O₃ 촉매의 상대적 비는 2.3% (w/w) Re₂O₇/Al₂O₃ 촉매와 유사한 값을 보여 Re₂O₇/Al₂O₃ 촉매가 훨씬 우수함을 알 수 있었다. 그리고 Al₂O₃ 담체와는 달리 부반응을 일으키는 것으로 알려진 SiO₂-Al₂O₃의 경우가 약간 높은 값을 보였고, SiO₂ 경우는 아주 낮은 값을 나타내었다.

촉매량의 영향

Fig. 5는 대두유와 미강유의 찌꺼기유에 있어서, 반응액에 대한 촉매(12.8wt% Re₂O₇/Al₂O₃)량이 α-토코페롤의 상대적 비에 미치는 영향을 조사한 결과를 나타낸 것이다. 테트라메틸주석은 Sn/Re=0.1 되게 하였고, 반응시간은 4시간이었다. 대두유와 미강유의 찌꺼기유의 경우 모두 유사하게, 촉매량이 증가함에 따라 상대적 비가 증가하다가 최대값을 보인 후 감소하였다. 두 찌꺼기유 모두 원액 10g에 대하여 0.5g의 경우가 최대이었는데, 미강유의 찌꺼기유에 대한 상대적 비가 대두유의 경우에 비해 약 2배 정도 높은 값을 나타내 미강유의 찌꺼기유중의 불포화 유리지방산의 제거에 보다 효과적임을 알 수 있었다. 그리고 촉매량의 증가에 따라 상대적 비가 감소하는 원인으로는 촉매상으로의 토코페롤의 흡착 또는 분해가 생각될 수 있었다.

이상의 결과에서 스테롤을 제거한 여액에 최적조

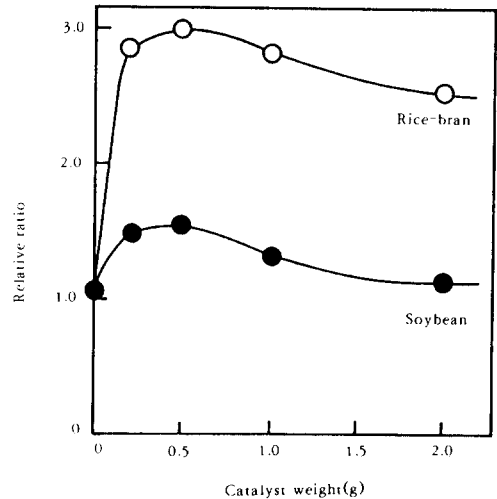


Fig. 5. Effect of catalyst weight on relative ratio of α-tocopherol for metathesis in soybean and rice-bran scum oils.

건에서의 메타세시스반응을 적용한 후, 고온(약 190°C) 및 고진공하에서도 증류가 가능한 분자증류 장치 등을 사용하면 고순도의 토코페롤이 얻어질 것으로 생각된다.

요 약

대두유 및 미강유의 찌꺼기유에 존재하는 고부가가치의 토코페롤을 농축하기 위하여, 찌꺼기유중의 불포화 유리지방산의 제거에 메타세시스반응을 적용하고 그에 따른 농축효과에 관하여 연구하였다. 함유된 스테롤은 혼합용매법에 의해 제거하였고, 메타세시스반응은 헬륨분위기의 회분식반응기를 사용하였다. 대두유 및 미강유의 찌꺼기유에 함유되어 있는 토코페롤은 핵산용매중에서 또는 공기존재하에서 가열하면 쉽게 소실되었다. 스테롤을 제거한 여액의 메타세시스반응에 있어서, 사용한 Re₂O₇/Al₂O₃ 촉매는 12.8% (w/w)의 담지울이 가장 좋았는데, 이는 고담지울에서의 [Re₂O₇]과 테트라메틸주석이 반응하여 메타세시스에 유효한 활성종을 생성하기 때문으로 생각되었다. 촉매량은 원액 10g당 0.5g의 경우가 최적이었으며, 반응온도는 25°C가 가장 좋았다. 이 사실들로부터 찌꺼기유중의 토코페롤을 새로운 메타세시스반응에 의해 고농도로 농축할 수 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1993년도 산·학·연 공동기술개발 콘소시엄의 지원으로 수행되었으며 전남도청, 상공자원부 및 (주)신광무역에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 한특고 KR 92-5695
2. G. Brunner, Th. Malchow, K. Sturken, and Th. Gottschau(1991), *J. Supercritical Fluids*, **4**, 72~80.
3. 일본특개소 40-1759, 미국특허 제2,375,078호.
4. 일본특개소 53-106710, 미국특허 제2, 317, 353호, 미국특허 제2, 349, 275호.
5. S. D. Motta and J. M. D. A. Araujo(1991), *Arquivos de Biologia e Tecnologia(Curitiba)*, **34**, 217~226.
6. C. H. Foster and E. B. Cross(1984), *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1461~1462.
7. 미국특허 제3, 153, 054호.
8. 안호근(1992), 박사학위논문, 동경공업대학.
9. 中村隆一(1981), *PETROTECH*, **4**, 623.
10. K. J. Ivin(1987), "Olefin Metathesis", Academic Press, London.
11. Y. Imamoglu, Z. -K. Birgul and A. J. Amass (1989), "Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts", Klumer Academic Publishers, Dordrecht.
12. Xu Xiaoding, J. I. Benecke, C. Boelhouwer and J. C. Mol(1986), *Appl. Catal.*, **28**, 271.
13. H. Yoshida, M. Tatsumi and G. Kajimoto (1992), *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **69**, 119.
14. T. Ushikusa, T. Maruyama and I. Niiya (1991), *J. of the Japan Oil Chemists' Soc.*, **40**, 1073~1079.