

채종유 수소첨가반응에 미치는 촉매의 영향

차익수 · 박기문*

오뚜기 중앙연구소, *성균관대학교 낙농학과

Effect of Catalyst on the Hydrogenation of Rapeseed Oil

Ik-Soo Cha and Ki-Moon Park*

Ottogi Research Center

*Department of Dairy Science and Technology, Sungkyunkwan University

Abstract

During the hydrogenation of rapeseed oil, reaction kinetics and physicochemical characteristics with catalysts (UP9900, DM3, Nysosel 222) were determined. Hydrogenation reaction rates for the UP 9900, Nysel DM3 and Nysosel 222 were $1.6 \pm 0.1 (\times 10^{-2})$, $1.2 \pm 0.1 (\times 10^{-2})$, $1.2 \pm 0.1 (\times 10^{-2})$, respectively. The selectivities for the linoleic acid and oleic acid were determined to be 0.9~1.5 and 39~44 at 20 min. From these results, the use of catalysts was shown to be non-selective. Trans isomer content in Nysosel 222 was 32% when the reduction rate of iodine value was 38%, that in Nysel DM3 was 28% at the reduction rate of 45%. UP9900 showed no influence on the trans isomer content. Below the melting point of 35°C, oleic acid and trans isomer acid were increased. On the other side, over the melting point of 35°C, oleic acid was decreased and trans isomer acid was constant. And this tendency was also appeared at the reduction rate of iodine value of 38%.

Key words: hydrogenation, selectivity, reaction kinetics, catalyst, rapeseed oil

서 론

식물성 유지의 수소첨가반응은 식용유지, 마아가린 제조산업에서 물성조절을 위한 주요 공정이다. 촉매 하에서 액상유에 수소를 첨가하여 불포화 지방산을 포화지방산 혹은 불포화 이성질체산으로 전환하는 수소첨가반응은 산화안정성을 향상시키고 유지의 특성을 유지시키면서 유용한 고체, 반고체를 형성한다⁽¹⁻⁶⁾. 산업계에서 주로 사용하는 촉매는 실리카겔을 담체로 이용하는 니켈촉매가 주를 이루고 있으며⁽⁷⁾, 기·액·고체의 3상이 존재하는 슬러리반응인 수소첨가반응은 기체상의 수소가 유지에 용해되어 촉매표면에 도달하기까지의 물질전달과정에 영향을 주는 수소압, 반응 온도, 촉매에서의 흡착, 반응, 탈착에 영향을 지배하는 촉매 특성 및 첨가량등 많은 인자에 의해 선택·비선택적으로 진행된다.

수소첨가반응의 반응공학적인 해석은 Eldib 등⁽⁷⁾이 시간에 따른 요오드가의 감소율(-d(IV)/dt)로 반응효율

및 지방산의 반응경로를 제시하였다. 이 개념은 수소첨가반응시 반응공학적인 해석 가능성을 시사하였고 많은 연구자들은 반응압(수소압), 반응온도에 따른 물질전달이 반응 선택에 미치는 효과, 고도 불포화지방산이 연속적으로 수소와 반응하여 생성되는 저급 불포화지방산의 선택도, 이성질체산의 생성율에 미치는 영향⁽⁸⁻¹⁴⁾ 등에 관하여 발표하였다. 그러나 국내의 연구실정은 재생촉매로 수소첨가반응시 지방산의 변화⁽¹⁵⁾ 및 반응조건에 따른 지방산 변화와 이성질체산 변화에 관한 고찰^(16,17)이 주를 이루고 있으나 수소첨가반응의 여러 지방산들의 선택도 반응공학적인 해석은 미비한 실정이다.

식용유지공업에 있어서 유지 물성개질에 활용되는 산업적 촉매는 여러 제품이 있으나 실제 촉매의 선정 기준은 제조사의 정보 또는 실험실 단계의 수소첨가반응 후 나타나는 지방산의 전이결과, 요오드가의 변화등을 활용하고 있다. 그러나 이러한 방법은 촉매별 정량적인 평가가 불가능하고 수소첨가반응중 물성의 변화를 예측하기 어렵다.

따라서 본 연구는 이러한 문제점을 해결하고자 수소첨가반응시 총괄적 지표가 되는 요오드가 감소률을

Corresponding author: Ik-Soo Cha, Ottogi Research Center, 166-4 Pyeonchon-dong, Dongan-gu, Anyang, Kyeonggi-do 430-070, Korea

정량화하여 반응속도론적 해석방법을 제시하였고 수소첨가 반응유의 물성에 지표가 되는 지방산 조성변화를 예측하기 위해 각 지방산의 반응속도상수로 구하였고 이들 상수를 활용하여 각 지방산의 선택도를 정량화하여 평가하였다.

이 론

수소첨가반응은 기체상의 수소가 액체상의 유지내로 용해, 확산에 의한 물질전달, 액상의 유지에 용해된 수소가 촉매표면으로의 확산, 흡착, 촉매표면에서의 유지와의 반응에 의해 일어난다. 이 반응메카니즘은 Eldib 등⁷⁾에 의해 모델화되었으며, Puri⁸⁾에 의해 기·액체, 액·고체에 대한 물질전달, 촉매에서의 반응식을 반응의 평형상태에서 산출된 일반식으로 표현되었다. 만일, 기·액체, 액·고체에 대한 물질전달에 영향을 주는 반응기 형태, 반응조건(교반속도, 촉매첨가량, 반응압력, 반응온도 등)이 일정하고 기·액체, 액·고체에 대한 물질전달의 저항이 촉매위에서 반응 저항에 비해 상대적으로 무시할 수 있다면 Eldib 등⁷⁾에 의해 가정된 1차반응으로 반응물(유지)을 표현하여 다음식으로 표현된다.

$$R = k S_p C C^* \tag{1}$$

- R: 반응율(reaction rate)
- k: 반응속도상수(kinetic rate constant)
- S_p: 촉매 활성표면(partial active surface)
- C: 반응물 농도(reactant concentration)
- C*: 유지내의 수소 포화 농도(saturation concentration of hydrogen in oil)

k, S_p, C*는 촉매와 반응조건에 의해 영향을 받으므로 k, S_p, C*항을 K로 나타내면 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$R = KC \tag{2}$$

한편, 유지의 수소첨가반응은 수소가 불포화지방산을 포화시키는 것으로 시간에 따른 요오드가 감소율로 나타낼 수 있다. Eldib 등⁷⁾은 반응물인 불포화 지방산들(C)의 이중결합 감소율을 요오드가로 나타내어 반응효율을 계산하였다.

$$R = \frac{d(IV)}{dt} = -K(IV) \tag{3}$$

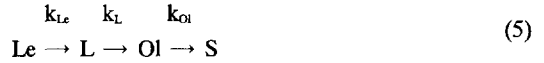
(3)식을 변수분리후, 수소첨가반응시간으로 적분하면 수소첨가 반응시간에 대한 요오드가를 이론적으로

구할 수 있다.

$$IV = IV_0 e^{-Kt} \tag{4}$$

여기에서 IV₀, IV는 유지의 초기 요오드값과 반응시간 t에서의 요오드값을 나타낸다.

고도불포화지방산 반응에 관한 모델은 연속적으로 포화지방으로 수소첨가되는 경로를 Butterfield 등⁹⁾이 제시하였으며 다음과 같다.



여기에서 k_{Le}, k_L, k_{Ol}은 리놀레닌산(linolenic acid), 리놀레인산(linoleic acid), 올레인산(oleic acid)의 반응속도상수를 의미한다.

이 모델은 연속적이며 비가역적으로 1차반응이다. 이것을 각 지방산에 대한 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\frac{dC_{Le}}{dt} = -k_{Le} C_{Le} \tag{6}$$

$$\frac{dC_L}{dt} = -k_L C_L + k_{Le} C_{Le} \tag{7}$$

$$\frac{dC_{Ol}}{dt} = -k_{Ol} C_{Ol} + k_L C_L \tag{8}$$

(6), (7), (8)식을 변수분리후, 반응시간에 대하여 적분하면 다음과 같다.

$$C_{Le} = C_{Le_0} e^{-k_{Le} t} \tag{9}$$

$$C_L = C_{L_0} \left(\frac{k_{Le}}{k_L - k_{Le}} \right) (e^{-k_{Le} t} - e^{-k_L t}) + C_{L_0} e^{-k_L t} \tag{10}$$

$$C_{Ol} = C_{Ol_0} \left(\frac{k_L}{k_{Ol} - k_L} \right) \left(\frac{k_L}{k_{Ol} - k_{Le}} \right) (e^{-k_{Le} t} - e^{-k_{Ol} t}) - C_{Le_0} \left(\frac{k_{Le}}{k_L - k_{Le}} \right) \left(\frac{k_L}{k_{Ol} - k_L} \right) (e^{-k_{Le} t} - e^{-k_{Ol} t}) + C_{L_0} \left(\frac{k_L}{k_{Ol} - k_L} \right) (e^{-k_{Le} t} - e^{-k_{Ol} t}) + C_{Ol_0} e^{-k_{Ol} t} \tag{11}$$

C_{Le}, C_L과 C_{Ol}은 반응시간 t에서의 Le, L, Ol의 농도, C_{Le0}, C_{L0}과 C_{Ol0}는 반응 초기의 농도, k_{Le}, k_L, k_{Ol}은 반응속도상수를 나타낸다.

각 반응속도상수는 (9), (10), (11)의 수식을 컴퓨터 프로그램화하여 구할 수 있다.

지방산의 선택도는 기·액체, 액·고체에 대한 물질전달의 저항이 촉매위에서 반응 저항에 비해 상대적으로 무시할 수 있다면 반응저항으로 다음과 같이 나타낼 수 있으며 이 식을 활용하여 지방산의 선택도를 구할 수 있다⁷⁾.

$$S_L = \frac{k_L}{k_{L_e}} \quad (12)$$

$$S_{O_1} = \frac{k_{O_1}}{k_L} \quad (13)$$

S_L 은 리놀레인산, S_{O_1} 은 올레인산의 선택도를 나타낸다.

재료 및 방법

오뚜기 식품(주)의 유지제품에 사용되는 정제 채종유(요오드가: 118, 산가: 0.08)를 사용하였으며, 사용 촉매는 Nysel DM3, Nysosel 222 (24.8%, 22.0% Ni; Harshaw Chemical Co., Cleveland), UP 9900 (22.0% Ni, Unichema Chemie GmbH, Emmerich, Germany) 3종을 사용하였다.

수소 첨가유 제조

반응온도 180°C, 수소압력 2.0±0.2 bar(절대압), 교반속도 800 rpm, 촉매는 0.2%를 첨가하여 물질전달 저항을 무시할 수 있는 조건하에서 TEV-V형(Taiatsu Glass Industry Co., Japan) 수소첨가장치를 사용하여 전보⁽¹⁷⁾와 같은 과정으로 반응을 진행하였으며 시료는 시간별(10분 간격)로 샘플링하여 촉매를 여과한 후, 분석시까지 5°C이하에서 보관하였다.

지방산 분석

전처리 조건과 GLC 분석조건은 전보⁽¹⁷⁾와 같다.

이성질체산 분석

AOAC법⁽¹⁸⁾에 따라 시료 약 0.2 g을 10 mL 메스플라스크에 carbon disulfide로 용해한 후 NaCl cell (cell path 0.2 mm)을 사용하여 9.09~11.11 μm에서 trans bond의 흡광도를 측정하였다.

이화학적 특성

요오드가는 AOCS법⁽¹⁹⁾, 융점은 capillary tube법⁽²⁰⁾으로 측정하였다.

수소첨가반응 효율

수소첨가반응 효율은 $-d(IV)/dt = K(IV)$ 식을 반응시간으로 적분하여 반응속도상수(K)로 평가하였다.

지방산 선택도

고도불포화지방산이 연속적으로 포화지방산으로 수소첨가되는 모델로 제시한 수식에 의해 반응상수를 (9), (10), (11)의 수식을 컴퓨터 프로그램화하여 구하였고, 이 반응상수를 활용하여 (12), (13)식에 의해 지방산의 선택도를 구하였다.

결과 및 고찰

지방산의 전이

수소첨가반응이 진행됨에 따라 물성이 변화하고 세부적으로 지방산들의 조성이 변화하며 불포화지방산의 기하이성질체인 트랜스이성질체가 생성된다. 본 시험은 물질전달 저항을 무시할 수 있는 조건으로 반응을 진행하였으며 3종의 촉매(Nysel DM3, UP9900, Nysosel 222)로 동일한 반응조건하에서 채종유를 수소첨가반응시켜 주요 지방산의 전이 및 반응결과를 Fig. 1에 나타내었다. 리놀레인산의 경우 거의 대등한 변화를 나타내어 촉매에 따른 차이점은 발견할 수 없었으며 반응시간 20분 이후 함량이 3%이하로 반응에 대한

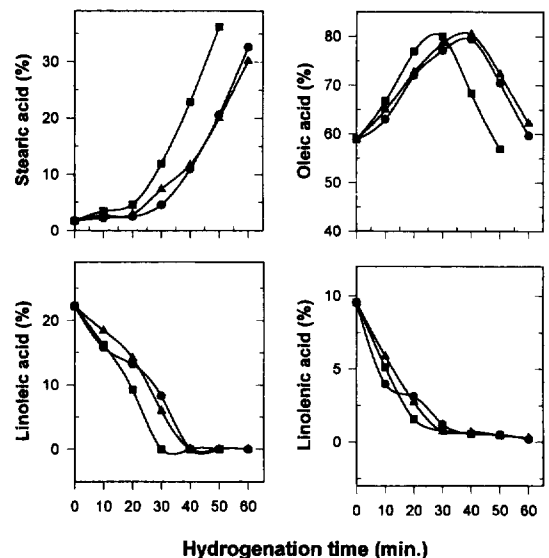


Fig. 1. Changes of the major fatty acid composition during the hydrogenation of rapessed oil with commerical catalyst. ■—■: UP 9900, ▲—▲: Nysosel 222, ●—●: Nysel DM3.

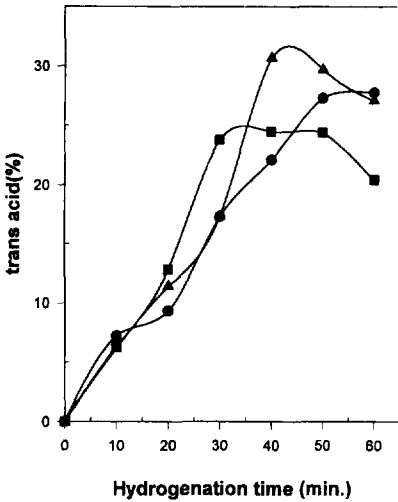


Fig. 2. Changes of the trans acid composition during the hydrogenation of rapessed oil with commerical catalyst. ■—■: UP 9900, ▲—▲: Nysosel 222, ●—●: Nysel DM3.

영향성을 상실하고 30분이 경과한 후 1%이하로 감소되었다. 리놀레인산의 경우에는 UP9900를 사용하였을 때 30분이후에 1%이하로 감소되었으나 Nysel DM3, Nysosel을 사용한 경우에는 40분에 1%이하로 감소되었다. 이런 경향은 UP9900를 사용한 경우의 올레인산이 30분에서 최고함량을 나타내고, Nysel DM3, Nysosel 222를 사용한 경우는 40분에서 각각 최고함량을 형성하고 감소하는 경향과 일치하고 스테아린산의 경우도 동일한 경향을 나타내었다. Fig. 2에 나타난 트랜스 이성질체산 함량의 변화는 Nysel DM3를 사용한 경우에 반응시간 50분까지 거의 일정한 비율로 증가하다가 증가폭이 감소하였으며, UP 9900의 경우 30분에서 최고치를 생성한 후 감소하는 경향을, Nysosel 222는 반응시간 40분에서 3중이 촉매중 함량 최고치를 형성한 후 상대적으로 빠른 감소를 나타내었다.

수소첨가 반응속도

Fig. 1에 나타난 불포화지방산 감소는 수식⁽⁴⁾로 계산하여 촉매별 반응시간에 따른 반응속도 변화를 Fig. 3에 나타내었고 각 지방산에 대한 반응속도상수와 선택도는 Table 1에 나타내었다. UP9900은 반응 속도상수가 평균 $1.6 \pm 0.1 (\times 10^2)$ 으로 정량화할 수 있었으며 3종의 촉매중 불포화지방산들의 이중결합 감소 반응속도가 가장 빨랐다. 그러나 Nysel DM3, Nysosel 222의 경우는 거의 대등한 결과를 나타내었다. 이 결

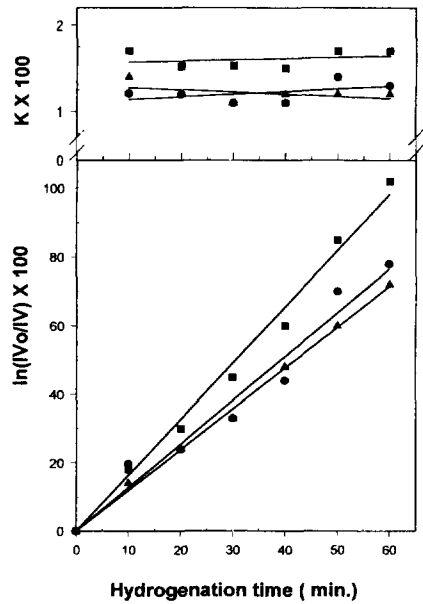


Fig. 3. Changes of reaction constant and reaction rate during hydrogenation. ■—■: UP 9900, ▲—▲: Nysosel 222, ●—●: Nysel DM3.

과는 Fig. 1에 나타난 촉매별 지방산들의 반응속도 차이와 동일한 결과를 나타내고 있다.

불포화 지방산의 반응 경로는 모델⁽⁶⁾에 의한 수식 (9), (10), (11)을 프로그래밍하여 반응속도상수를 구하였고, 수식 (12), (13)에 의해 지방산의 선택도를 구하였다.

Table 1은 각 지방산의 반응속도 상수와 선택도를 나타내었다. 반응시간 20분후에는 리놀레인산의 함량이 1이하이므로 반응초기의 리놀레인산, 올레인산 선택도를 계산하였다. S_L 은 0.9~1.6으로 촉매의 종류에 상관없이 비선택적이었다. S_{OI} 은 반응시간 10분에서는 Nysel DM3가 상대적으로 우세하였으나 20분후 증가폭이 감소되는 것을 알 수 있었으며, 비선택 반응조건

Table 1. Reaction kinetic constant of fatty acids and fatty acid selectivity during hydrogenation with commerical catalyst

Catalst Reaction time (min)	Nysel DM3		UP 9900		Nysosel 222	
	10	20	10	20	10	20
Parameter						
k1	0.088	0.037	0.062	0.090	0.048	0.063
k2	0.063	0.039	0.054	0.068	0.036	0.041
k3	0.003	0.001	0.004	0.002	0.002	0.001
SOI	27.67	39.00	13.50	44.00	18.00	41.00
SL	1.09	0.95	1.52	1.02	1.26	1.54

인 본 시험에서는 올레인산 선택성이 선택적 반응조건인 80이상에 미치지 못하는 것으로, 본 시험에서 사용한 3종의 촉매는 특정 지방산 선택성이 없는 것으로 평가되었다.

지방산에 의한 물성변화

촉매별 수소첨가반응중에 물성의 변화를 Fig. 4, Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4는 동일한 요오드가 감소율(%)에 대한 각 촉매를 사용한 수소첨가반응시 융점의 변화를 나타낸 것으로 요오드가 감소율(%)이 38%까지는 촉매별 차이점이 거의 발견되지 않았으나 40%이상에서는 UP9900, Nysosel 222의 경우, 유사한 경향을 나타내고 있으며, Nysel DM3는 상대적으로 증가율이 적었다. Fig. 3에서 유사한 반응효율을 나타낸 Nysel DM3, Nysosel 222가 Fig. 4에서 다른 경향을 나타낸 것은 Nysosel 222의 경우, Fig. 2에서와 같이 상대적으로 다량의 이성질체산을 형성하여 이것이 융점에 영향을 미친 것으로 판단되었다.

수소첨가반응중에 올레인산과 이성질체산은 반응조건 및 촉매의 특성에 따라 생성 및 감소되는 경향의 차이를 나타낸다. Fig. 5는 동일한 반응조건하에서 각 촉매 사용시 융점변화에 따른 올레인산과 이성질체산의 변화, 요오드가 감소율에 따른 올레인산과 이성질체산의 변화, 스테아린산 증가에 따른 올레인산과 이성질체산의 변화를 나타내었다.

융점상승에 대한 영향은 올레인산과 이성질체산의 변화가 융점이 34°C 전후로 상이한 결과를 나타내었

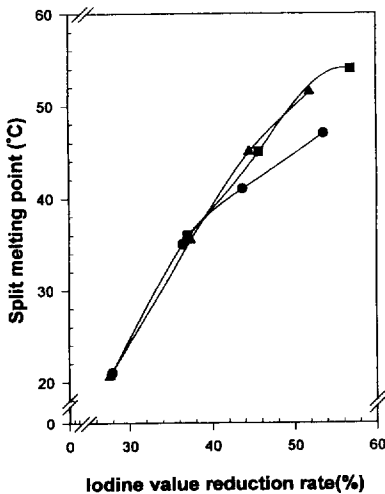


Fig. 4. Effect of iodine value reduction rate on split melting point. ■—■: UP 9900, ▲—▲: Nysosel 222, ●—●: Nysel DM3.

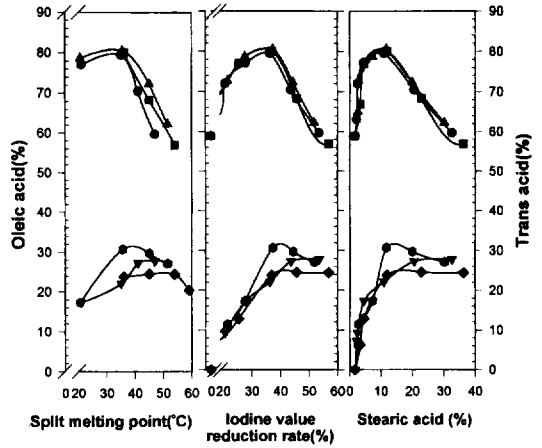


Fig. 5. Effects of oleic and trans acids on split melting point, iodine value reduction rate, stearic acid content. ■—■: Oleic acid content with UP 9900, ●—●: Oleic acid content with Nysel DM3, ▲—▲: Oleic acid content with Nysosel 222, ◆—◆: Trans acid content with UP 9900, ▼—▼: Trans acid content with Nysel DM3, ●—●: Trans acid content with Nysosel 222.

다. 34°C이전에는 올레인산 변화가 미세하였으나 이성질체산은 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 34°C이후에는 이성질체산은 유사한 값을 유지하였고 올레인산의 경우만 급격한 감소를 나타냈으며 이것은 이성질체산이 34°C이후에는 융점에 상대적으로 영향을 주지 못하는 것을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

요오드가 감소율에 따른 이성질체산과 올레인산의 변화를 확인한 결과, 요오드가 감소율 38%전후로 앞의 경향과 같은 결과를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

수소화반응중에 올레인산과 이성질체산은 스테아린산으로 전이된다. 스테아린산 증가에 따른 올레인산과 이성질체산의 변화는 스테아린산이 14%증가 이전에는 올레인산과 이성질체산이 같이 증가하였으나 15%이후에는 이성질체산은 유사한 값을 유지하였고 올레인산의 경우만 급격한 감소를 나타내었다.

요 약

채종유 수소첨가반응을 속도론적으로 평가하였고 고도불포화 지방산의 연쇄반응에 대한 각 지방산의 선택도를 구하여 촉매의 특성을 평가하였다. 반응효율은 UP 9900의 촉매를 사용하였을 때 반응속도상수 값이 $1.6 \pm 0.1 (\times 10^2)$ 으로 우수하였으며, Nysel DM3, Nysosel 222는 평균 1.2×10^2 으로 거의 대등하였다. 리놀레인산 선택도(S_L)는 0.9~1.5, 올레인산 선택도

(S_{01})는 반응시간 20분에서 41.5 ± 2.5 의 값으로 본 시험에 사용된 촉매 종류는 비선택적으로 평가되었다. 수소첨가유의 물성변화 해석은 융점, 각 지방산 및 요오드가 상관관계로 평가하였다. 융점에 영향을 미치는 이성질체산 생성은 요오드값 감소율에 따라 Nysosel 222는 38%에서, Nysel DM3는 45%이상에서 가장 높게 나타났으며 UP 9900은 거의 일정한 비율을 나타내었다. 융점이 34°C전에는 지방산중 올레인산과 이성질체산이 같이 증가하였으나 35°C이후부터 이성질체산의 경우 거의 일정하였고 올레인산의 감소가 급격하였다. 요오드가 감소율에 따른 올레인산과 이성질체산은 38%전후로 앞의 경향성과 같이 나타났다. 스테아린산은 14%이전에 올레인산과 이성질체산이 같이 증가하는 경향성에서 15%이후부터 이성질체산은 거의 대등한 값을 유지하였고 올레인산의 경우만 급격한 감소를 나타내었다.

문 헌

1. Coenen, J.W.E.: Hydrogenation of edible oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 382 (1976)
2. Allen, R.R., Fermo, M.W., Krishnamurthy, R.G., McDermott, G.M., Norris, F.A., and Sonntag, N.O.V.: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 2, 4th ed. John Wiley and Sons., p.62 (1982)
3. Allen, R.R.: World conference on soya processing and utilization, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 166 (1981)
4. Coenen, J.W.E.: Catalytic hydrogenation of fatty oils. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 43 (1986)
5. Patterson, H.B.W.: *Hydrogenation of Fats and Oils*, Applied Science Publisher, London, p.126 (1990)
6. 蔡洙奎: 食品化學, 曉日文化社, p.105 (1991)
7. Albright, L.F.: Application of partial hydrogenation theory to design of commercial reactor for hydrogenating tri-glyceride oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 255 (1973)
8. [Eldib, I.A. and Ablight, L.F. *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 825 (1957)]
9. Puri, P.S.: Hydrogenation of Oils and Fats, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 850A (1980)
10. Butterfield, R.O. and Dutton, H.J.: Digital Computer program for calculating selectivities of hydrogenation catalysts, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 549 (1967)
11. Allen, R.R.: Principles and catalysts for hydrogenation of Fats and Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 792 (1978)
12. Scholfield, C.R., Butterfield, R.O. and Dutton, H.J.: Calculation of catalyst selectivity in vegetable oil hydrogenation, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 664 (1979)
13. Bern, L.: A computational method of estimating parameters in rate equations of fat hydrogenation, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 245 (1977)
14. Koman, V. and Sahajova, J.H.: Computation of nickel catalyst activity in the hydrogenation of triacylglycerol oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 102 (1981)
15. Koritala, S., Moulton, K.J. and Frankel, E.N.: Continuous slurry hydrogenation of soybean oil with nickel catalysts, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**(9), 1470 (1984)
16. 김태진, 차익수, 이회철, 안화승: 폐촉매로부터의 니켈 추출 및 이를 이용한 경화용 수소화 촉매의 제조, 한국공업화학회지, **5**(6), 925 (1994)
17. 김현위, 김중수, 심중환, 박성준, 안태희, 박기문: 선택적 수소첨가 면실유의 이화학적 특성변화 및 트란스산 생성 한국식품과학회지, **22**(6), 681 (1990)
18. 김현위, 차익수, 김진호, 김현석, 박기문, 손세형: 수소 첨가에 따른 옥수수유의 트리글리세리드 분자종 및 이화학적 특성의 변화, 한국식품과학회지, **25**(6), 637 (1993)
19. A.O.C.S.: *Official and Tentative Methods of AOCS*, 3rd ed., AOCS, Champaign, Method Cd 14-61(1973)
20. A.O.C.S.: *Official and Tentative Methods of AOCS*, 3rd ed., AOCS, Champaign, Method Te 2a-64(1973)
21. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 15th ed., Vol.2, A.O.A.C., Washington, D.C., p.954(1990)

(1996년 12월 30일 접수)