

## 초음파유화를 이용한 알킬폴리글루코시드의 화학적 합성

선우환·김해성

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부  
(2001년 4월 13일 접수 ; 2001년 5월 7일 채택)

### Chemical Synthesis of Alkyl Polyglucoside Using Ultrasonic Emulsification

Hwan Sunwoo · Hae-Sung Kim

*Division of Ceramic and Chemical Engineering,  
Myongji University, Yongin 449-728, Korea  
(Received April 13, 2001 ; Accepted May 7, 2001)*

**Abstract :** Alkyl polyglucosides were synthesized by solvent-free glycosidation using ultrasonic emulsification. We examined glycosidation conditions of fatty alcohol with glucose hydrate and anhydrous glucose in the presence of *p*-toluenesulfonic acid. Glucose was emulsified in a molar excess of fatty alcohol for 20 minutes with a ultra-sonicator at room temperature and converted in a stirred reactor to more than 95% polyglucoside within 2.5~3.5 hr under 20~30 mmHg at 110°C with a three-fold molar ratio of fatty alcohol to glucose in the presence of 1mol% *p*-toluenesulfonic acid. It was possible to obtain a polyglucoside mixture of HLB 13 consisting of 65% monoglucoside and 35% oligoglucoside with less than 1% of fatty alcohol.

**Keywords :** *alkyl polyglucoside, sonification, glycosidation.*

### 1. 서 론

당계열의 알킬배당체(alkyl glycoside) 계면활성제는 환경친화성과 생분해성이 우수할 뿐만 아니라 당분자의 수산기가 나타내는 친수성과 알킬기가 가지는 소수성을 조절하면 다양한 계면활성을 나타내므로 주방용 세제와 화장품 및 의약품의 유효제로 연구 개발되었다[1,2]. 알킬배당체 계면활성제는 친수성을 갖는 당분자가 포도당이고 지방알콜(fatty alcohol)의 탄소수가 8~16인 알킬글루코시드(alkyl glucoside)를 중심으로

연구되었으며, Fisher[3,4], Noller와 Rockwell[5] 등에 의하여 알킬모노글루코시드(alkyl monoglucoside)가 합성된 이래 Boettner[6]는 DMF(dimethyl formamide)를 사용하는 전이배당화법(transglycosidation solvent process)을 발표하였고 Lew[7,8]는 단쇄기알콜과 글리콜을 이용한 전이배당화법으로 발전시켰으며 Mansfield와 Rainey[9]의 현탁식 직접배당화법(direct glycosidation suspension process)이 특허출원된 이후 모노글루코시드(monoglucoside)와 올리고글루코시드(oligoglucoside)로 이루어진 알킬폴리

글루코시드(APG, alkyl polyglucoside)로 제품화되어 대규모로 생산되고 있다. Hughes와 Lew[10]는 알킬폴리글루코시드의 일반적인 물리적 성질, 세정력과 유화력, 생분해도와 생체안전성을 검토한 결과, 세제와 유화제로서 제품화하기에 적합한 표면장력, 기포력, HLB(hydrophilic-lipophilic balance) 등의 표면화학적 특성을 구비하였음을 밝혔고, 1980년대부터 선진국을 중심으로 제품화되어 주방용 세제, 의약품과 화장품의 유화제로 사용되고 있으며 환경오염과 인체안전성이 문제시되는 석유화학계열의 합성세제를 점차적으로 대체하고 있다.

알킬폴리글루코시드의 합성법은 전이배당화법(transglycosidation)과 직접배당화법(direct glycosidation)으로 대별되는데[11], 전자의 경우에는 포도당과 탄소수가 1~4인 지방알콜과 글리콜로부터 산촉매를 사용하여 단쇄기 알킬글루코시드라는 반응중간체를 얻고 탄소수가 8~16인 지방알콜로 전이배당화하여 알킬폴리글루코시드를 얻으며, 후자는 포도당과 탄소수 8~16범위의 지방알콜을 산촉매 하에서 직접 반응시키는 무용매공정(solvent free process)으로서 대부분의 상용공정은 무용매공정에 근거하고 있다. 무용매 직접배당화법에서는 포도당과 지방알콜 및 산촉매의 혼화도가 높고 반응수가 효과적으로 제거되어야 하며 포도당과 지방알콜의 몰비로 모노글루코시드와 올리고글루코시드의 조성비를 조절하여야 바람직한 HLB값을 얻을 수 있다.

알킬폴리글루코시드는 환경친화성과 생체안전성은 우수하면서 HLB, 기포력, 침투력 및 표면장력의 관점에서 석유화학계열의 합성세제와 대등한 계면화학적 특성을 구비하였으나[12-14] 합성세제에 비하여 원재료비, 지방알콜의 재순환 비용, 에너지 비용 및 탈색비용으로 인하여 단위생산비용이 높고, Henkel, ICI, Seppic 및 Kao 등이 세계적인 유화학산업체와 함께 유지원료를 독점하고 생산기술의 기술이전을 회피하고 있으므로 중소기업 중심의 국내 계면활성제 산업계로서는 선진국의 기술장벽을 극복하기 어려운 실정이다.

알킬폴리글루코시드의 생산공정은 친수성인 포도당을 소수성인 지방알콜에 분산시키고 산촉매 하에서 배당화하는 합성반응공정과 미반응 지방알콜의 회수공정 및 착색물질을 효과적으로 제거하는 탈색공정으로 구분되는데, 포도당과 지방알콜의 혼화도, 반응수의 제거속도, 생성물의 탄화도와 착색물질의 생성속도 등이 최소화되도록 바람직한 무용매 반응계를 구성하여야 한다. 본 연구에서는 초음파유화법으로 포도당을 지방알콜에 유화시킨 의사균일상 반응계(pseudohomogeneous system)를 구성하여 친수성인 포도당과 소수성인 지방알콜의 혼화도를 획기적으로 개선시킴으로서 배당화 반응 속도와 알킬폴리글루코시드 수율을 높이고 착색물질이 생성되는 부반응을 억제시킴은 물론, 대규모 생산공정에서 항상 문제시되는 품질안정성과 조업안정성을 확보하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

알킬폴리글루코시드를 합성하기 위한 배당화제로는 무수포도당(anhydrous glucose, powder, Sigma)과 합수포도당(glucose hydrate, powder, Sigma)을 사용하였고, 지방알콜은 도데실알콜(dodecyl alcohol, Sigma)과 데실알콜(decyl alcohol, Sigma)을 사용하였다. 배당화반응의 산촉매로는 PTSA(*p*-toluenesulfonic acid, TCI)를 사용하였고, 반응 후 마그네슘 에톡시드(magnesium ethoxide, Sigma)로 중화하였다. 분석용 용매로 사용된 클로로포름과 아세톤은 각각 HPLC급 특급시약을 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

배당화제 0.8g에 대하여 지방알콜의 몰비가 1:2~1:4 되도록 초음파분산기(sonicator,

Branson)로 20분간 유화시켜서 의사균일상 반응물(pseudohomogeneous feed)을 얻고 100~120°C, 20~30mmHg에서 온도조절기와 진공설비가 구비된 Fig. 1의 교반반응기로 알킬폴리글루코시드를 합성하였다. 배당화제를 기준으로 0.5~2.0mol%의 산촉매 PTSA를 첨가하면 배당화반응이 시작되는데 생성된 반응수는 진공펌프와 냉각응축기로 제거하였고 30분마다 마그네슘에톡시드로 반응을 정지시킨 후에 시료를 채취하였다. 배당화반응의 전화율과 수율은 미반응포도당과 폴리글루코오스(polyglucose), 알킬모노글루코시드와 알킬올리고글루코시드를 중량법으로 평량하여 측정하였다. 시료 중 미반응 포도당과 폴리글루코오스의 중량을 측정하기 위해서는 클로로포름으로 미반응 지방알콜과 알킬폴리글루코시드를 추출하고 나일론막(nylon membrane, 0.5 $\mu$ m, Sigma)으로 여과한 후에 미반응 포도당과 폴리글루코오스로 이루어진 고형분의 총중량을 측정하였다. 고형분 중 포도당 함량은 고형분을 물에 용해시킨 후에 DNS법(dinitrosalicylic acid 1%, phenol 0.2%, NaOH 1%, Rochell salt 20% 및 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.05%의 수용액, UV 640nm)으로 정량하였다[15]. 올리고글루코시드는 클로로포름 추출액으로부터 클로로포름을 휘발시키고 아세톤으로 다시 미반응 지방알콜과 모노글루코시드를 추출하여 나일론막(0.5 $\mu$ m)으로 여과하고 진공건조한 올리고글루코시드의 중량을 측정하고 HPLC법으로 조성을 분석하였다[16]. 아세톤 추출액 중의 모노글루코시드는 먼저 아세톤을 증발시키고 160°C, 20mmHg에서 도데실알콜을 진공증류한 다음에 중량법과 HPLC법으로 정량하였다. 시료 중 착색물질의 함량은 아세톤 추출액의 흡광도를 470nm에서 UV 분광도계로 측정하였다.

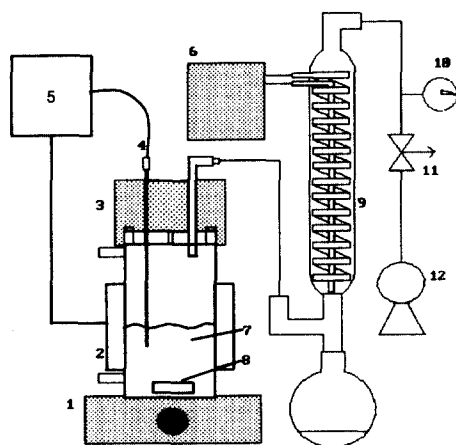
### 3. 결과 및 고찰

알킬폴리글루코시드의 합성반응은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 포도당이 산촉매에 의

하여 활성화되면 포도당의 아노머탄소(anomeric carbon)에 결합된 수산기의 산소-수소 결합력이 약화되고 지방알콜의 알킬기가 글리코시드 결합을 이루면서 물분자가 이탈되는데, 무용매 반응에서는 친수성인 포도당과 소수성인 지방알콜이 상호상용성(mutual solubilization)이 없으므로 포도당이 분산된 지방알콜의 계면에서 알킬폴리글루코시드가 생성된다. 따라서, 배당화 속도와 수율을 높이기 위해서는 반응수를 신속하게 제거하고 지방알콜과 포도당의 분산도를 높게 유지하여야 한다. 전이배당화법(transglucosidation)에서는 탄소수 1~4인 지방알콜에 포도당을 가용화시켜서 단쇄기 알킬글루코시드를 얻은 후에 탄소수 8~16인 지방알콜로 전이배당화하는데, 단쇄기 알콜이 재순환되어야 하고 다단계 반응방식으로 단위생산비용이 증가하므로 대규모의 생산공정은 모두 무용매 직접배당화법(solvent-free direct glucosidation)을 채택하였다. 무용매 직접배당화 합성반응에서 가장 중요한 핵심기술은 지방알콜과 포도당의 계면반응기술과 반응조건의 최적화라고 판단되며, 초음파 유화를 이용한 직접배당화법으로 알킬폴리글루코시드의 합성공정을 제시하고 배당화제와 지방알콜의 몰비, 촉매 첨가량, 반응온도와 반응시간이 배당화속도와 수율, APG의 조성 및 착색도 등에 미치는 영향을 비교 검토한 연구결과는 다음과 같다.

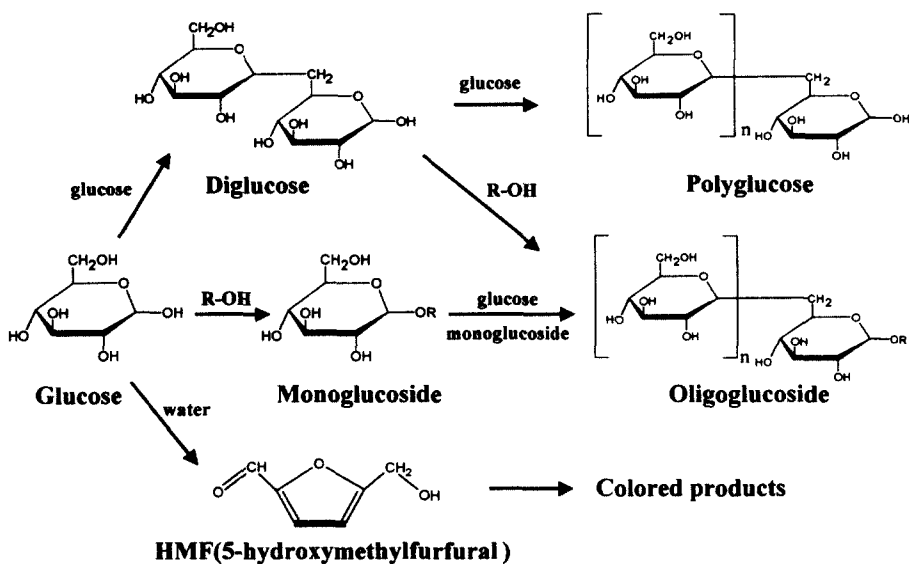
#### 3.1. 몰비의 영향

알킬폴리글루코시드의 수율과 조성에 미치는 가장 중요한 조업인자는 배당화제와 지방알콜의 몰비이며 가능한 한 재순환되는 지방알콜이 최소화되어야 한다. 알킬폴리글루코시드 합성반응에서 배당화제에 대한 지방알콜의 몰비가 증가하면 알킬폴리글루코시드 중 모노글루코시드의 수율뿐만 아니라 지방알콜의 재순환비도 증가하며 포도당간의 축합반응보다는 포도당과 지방알콜의 배당화 반응이 촉진된다. 포도당과 지방알콜의 몰비는 Fig. 2에 나타낸 반응경로에 의하



- |                           |                       |
|---------------------------|-----------------------|
| 1. Magnetic Stirrer       | 7. Microreactor       |
| 2. Heating band           | 8. Magnetic Bar       |
| 3. Vacuum -tight head     | 9. Dimnorth Condenser |
| 4. Thermocouple           | 10. Vacuum Gauge      |
| 5. Temperature controller | 11. Needle Valve      |
| 6. Cooling Bath           | 12. Vacuum Pump       |

Fig. 1. Experimental reactor setup for alkyl polyglucoside synthesis.



Where R = Alkyl Group of Fatty Alcohol

Fig. 2. Reaction pathways of alkyl polyglucoside synthesis.

여 알킬글루코시드의 수율과 조성 및 부반응에 서로 상반된 영향을 미치므로 생성물인 알킬폴리글루코시드 수율을 높게 유지하면서 모노글루코시드와 올리고글루코시드의 조성비를 조절하여야 적절한 HLB을 얻을 수 있다[17]. 촉매량 1mol%, 반응온도 110°C에서 지방알콜의 몰비가 알킬폴리글루코시드의 합성반응에 미치는 영향을 종합적으로 검토한 결과 배당화반응의 수율이 95% 이상이 되고 수용상에서의 세정력이 최적이라고 판단되는 HLB값이 13이 되도록 최적몰비를 결정하였다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 배당화제와 도데실알콜의 몰비가 1:2, 1:3 및 1:4로 변화함에 따라 함수포도당으로부터 합성한 도데실폴리글루코시드 수율은 74, 97, 95%로 나타났고, 무수포도당으로부터 합성한 도데실폴리글루코시드 수율은 88.4, 95, 94.9%이다. Table 1에 의하면 몰비가 1:3일 때 수율이 95% 이상이 되고 모노글루코시드의 함량이 65%에서 HLB값이 12~13이 되므로 지방알콜의 몰비는 1:3이 적절하다고 판단된다.

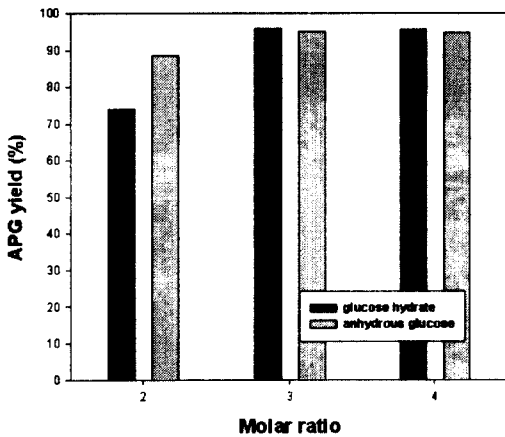


Fig. 3. Effect of molar ratio of dodecyl alcohol to glucose on APG yield.

3.2. 촉매량의 영향

알킬폴리글루코시드의 합성반응에서 촉매량이 증가하면 배당화제의 활성화가 촉진됨으로 반응속도와 알킬폴리글루코시드 수율

이 증가할 뿐만 아니라, Fig. 2의 반응경로에 의하면 모노글루코시드와 함께 디글루코시드로부터도 알킬올리고글루코시드가 합성됨으로 촉매량은 알킬폴리글루코시드의 조성비에도 직접적인 영향을 미친다. 배당화제와 도데실알콜의 몰비 1:3, 반응온도 110°C에서 산촉매로 PTSA를 0.5~2.0mol% (PTSA/포도당)를 첨가하면서 도데실폴리글루코시드의 수율과 조성비에 미치는 영향을 검토하였다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 촉매량이 0.5, 1.0, 1.5, 2.0mol%로 변화함에 따라 함수포도당을 이용한 도데실폴리글루코시드 수율은 72.5, 97, 93, 91%로, 무수포도당을 이용한 도데실폴리글루코시드 수율은 73, 95, 93, 92%이다. 1.0mol% 이상에서 수율이 감소하는 것은 활성화 포도당 농도의 증가로 포도당간의 축합반응에 의한 폴리글루코오스의 생성반응이 촉진되기 때문이라고 판단된다. Fig. 5은 촉매량이 도데실폴리글루코시드의 조성비에 미치는 영향을 도시한 것으로 0.5mol%이하에서는 활성화 착화합물의 농도가 낮으므로 포도당으로부터 모노글루코시드는 합성되지만 모노글루코시드가 올리고글루코시드로 전환되지는 않으며, 1.0mol% 이상에서는 모노글루코시드와 올리고글루코시드의 조성비에 미치는 영향은 경미하였다. 도데실폴리글루코시드의 수율과 조성비에 미치는 영향을 검토한 결과 PTSA의 첨가량은 포도당의 1.0mol%임을 알 수 있었다.

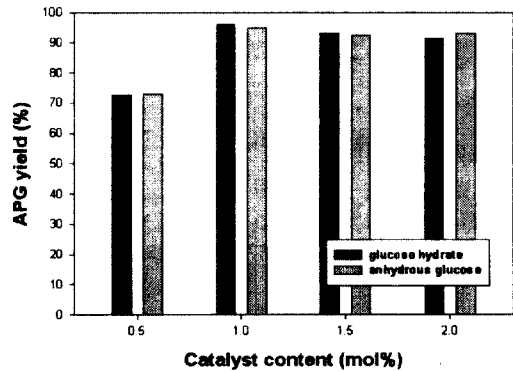


Fig. 4. Effect of catalyst content on APG yield from dodecyl alcohol.

Table 1. Effect of Mole Ratio of Fatty Alcohol to Glucose on Yield and HLB of APG

| Fatty alcohol                   | Mole ratio | Yield<br>anhydrous/hydrate | Monoglucoside<br>content(%)<br>anhydrous/hydrate | DP*  | HLB  |
|---------------------------------|------------|----------------------------|--------------------------------------------------|------|------|
| dodecyl alcohol                 | 1 : 2      | 88.4/74                    | 58/62                                            | 2.00 | 13.6 |
|                                 | 1 : 3      | 95/97                      | 62/65                                            | 1.67 | 12.8 |
|                                 | 1 : 4      | 94.9/95                    | 75/76                                            | 1.50 | 12.3 |
| decyl/dodecyl<br>alcohol(45:55) | 1 : 3      | 95/97                      | 64/66                                            | 1.67 | 12.7 |

\*DP : degree of polymerzation

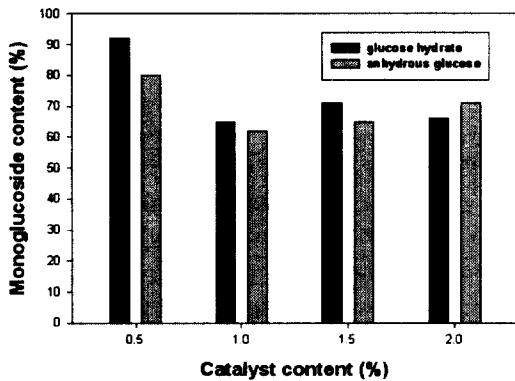


Fig. 5. Effect of catalyst content on monoglucoside content.

### 3.3. 반응온도의 영향

알킬폴리글루코시드의 색상은 최종제품의 품질과 제품가격결정에 결정적인 영향을 미치며 알킬폴리글루코시드의 합성반응온도는 탄화도에 가장 중요한 변수로 작용한다. 알킬폴리글루코시드의 합성반응은 친핵성 치환반응에 의하여 포도당의 아노머 탄소에 결합되어 있는 수소가 이탈되면서 장쇄기 도데속시기로 치환되는데 반응속도론적 관점에서 반응온도가 증가할수록 유리할 것으로 예상되나, 생성되는 수분(반응수)이 효과적으로 제거되지 못하면 Fig. 2에 나타난 반응경로에 따라서 포도당으로부터 착색물질

(HMF, 5-hydroxymethylfurfural)이 생성되는데 HMF의 생성반응은 반응온도에 매우 민감하여 반응온도가 증가함에 따라서 카라멜화반응이 촉진됨으로 제품 착색도에 결정적인 영향을 미친다.

몰비 1:3, 촉매량 1.0mol%에서 100, 110, 120℃로 반응시킨 후 시료를 클로로포름에 용해시킴 다음에 470nm에서 흡광도를 측정하고 무색도(extinction coefficient)[18]로 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 HMF는 반응온도 110℃에서 생성되기 시작하며, 120℃에서는 착색도가 급격히 증가하므로 최적반응온도는 HMF의 생성과 알킬폴리글루코시드 수율을 고려하여 110℃라고 판단된다.

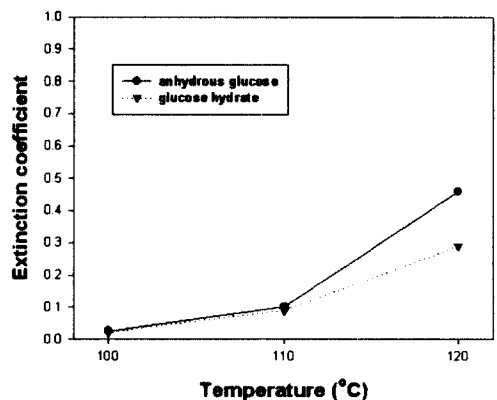


Fig. 6. Effect of reaction temperature on relative darkness of APG solution.

3.4. 반응시간의 영향

알킬폴리글루코시드의 반응시간은 반응온도와 촉매량 및 물비, 수분의 제거속도, 지방알콜과 당분자의 분산도에 의하여 결정된다. 또한, 반응시간은 지방알콜 조성에도 관계되는데 일반적으로 도데실알콜과 데실/도데실알콜(45/55)이 적절한 HLB값과 반응성을 나타내므로 지방알콜의 물비 1:3, 촉매량 1.0mol%, 반응온도 110℃, 진공도 20~30mmHg 하에서 30분 간격으로 시료를 채취하여 반응시간과 수율의 상관성을 규명하였다.

함수포도당과 무수포도당에 의한 도데실알콜 및 데실/도데실알콜(45/55)의 배당화 반응성과 알킬폴리글루코시드 수율은 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 유사한 경향을 나타내고 있으며 95%이상 이 되는 반응완결시간은 각각 2.5시간, 3.5시간이었다. 초음파를 이용한 유화효과는 무수포도당보다는 함수포도당에서 보다 더 효과적이므로 반응시간이 단축되었으며, 미량의 수분함유는 초음파 유화효과를 증진시킴으로 반응활성이 증가한 것으로 판단된다.

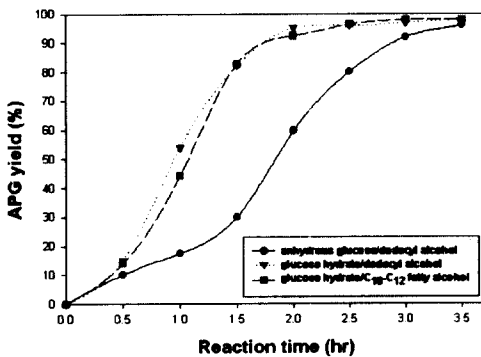


Fig. 7. Effect of glycosyl agent on transient glycosidation.

3.5. 유화효과

반응매질을 전혀 사용하지 않는 무용매 직접배당화법은 친수성인 포도당을 높은 온도에서 용융시켜 결정수를 제거한 후 유동상태가 유지되는 온도에서 산촉매와 함께 장쇄기 지방알콜이 혼화되도록 고속교반하면서 알킬폴리글루코시드를 합성하는 방법으로 전이배당화법에 비하여 생산성이 높고 비교적 지방알콜의 물비를 높게 유지해야 한다. 환원당인 포도당은 반응온도에 매우 민감하여 산촉매 하에서 HMF 혹은 카라멜화되어 최종생성물의 수율과 품질을 저하시키는 원인이 되며, 미반응된 지방알콜을 회수하기 위하여 분자증류법을 사용하므로 에너지비용이 크고 단위생산비 중 탈색비용의 비중이 높다는 문제점이 지적되고 있다.

본 연구에서 개발한 알킬폴리글루코시드 합성반응공정에서는 20분 이내의 초음파유화법으로 지방알콜에 포도당을 수미크론 수준으로 분산시켜 의사균일상 반응계를 구성하였고 포도당과 지방알콜의 혼화도를 높임으로서 배당화제와 지방알콜의 물비를 낮게 유지하여도 수율이 높을 뿐만 아니라 지방알콜을 효과적으로 사용할 수 있으며, 산촉매 하에서 쉽게 탄화되거나 카라멜화되지 않아 탈색비용이 획기적으로 절감된다.

대표적 현탁식 Henkel 합성공정과 초음파를 이용한 유화 합성공정을 비교하면 Table 2와 같다. 초음파 유화공정은 유화효과에 의하여 포도당과 지방알콜의 혼화성이 매우 높고 수분을 함유한 함수포도당을 사용할 수 있으므로 원료비 절감효과를 얻을 수 있고 반응온도가 낮고 반응시간이 짧으며 색깔물질의 생성량이 현저히 낮으므로 Henkel의 합성공정에서처럼 표백을 위한 과량의 탈색제와 탈색시간이 소요되지 않는다. 따라서, 단위생산비와 탈색비용을 획기적으로 낮출 수 있고 반응이 상대적으로 안전하고 균질한 최종 제품을 얻을 수 있다.

Table 2. Comparison of Optimum Conditions of Emulsification and Suspension Process

| Process conditions             | Emulsification process                         |                      | Suspension process                                        |
|--------------------------------|------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------|
|                                | anhydrous glucose                              | glucose hydrate      | Henkel process[19,20]                                     |
| molar ratio(glucose/fatty alc) | 1:3                                            | 1:3                  | 1:6                                                       |
| catalyst                       | PTSA                                           | PTSA                 | PTSA, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      |
| catalyst content(mol%)         | 1.0                                            | 1.0                  | 0.5~2.0                                                   |
| temperature(°C)                | 110                                            | 110                  | 110~120                                                   |
| reaction time(hr)              | 3.5                                            | 2.5                  | 4~5                                                       |
| monoglucoside content(%)       | 62                                             | 65                   | 67                                                        |
| extinction coefficient         | ~0.10                                          | ~0.10                | 0.5~0.6 (PTSA)<br>10~20 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) |
| residual glucose content(%)    | free 2.7 <sup>a</sup><br>poly 2.3 <sup>b</sup> | free 0.4<br>poly 2.6 | 5                                                         |
| yield(%)                       | 95                                             | 97                   | 95                                                        |

<sup>a</sup>free 2.7 : glucose 2.7% only

<sup>b</sup>poly 2.3 : polyglucose 2.3%

#### 4. 결론

초음파를 이용한 유화공정에서 산촉매인 PTSA를 사용하여 포도당으로 지방알콜을 배당화하여 알킬폴리글루코시드를 합성한 결과, 몰비 1:3, 촉매함량 1.0mol%, 반응온도 110°C, 절대압력 20~30mmHg에서 함수포도당에 의한 배당화시간은 2.5시간, 무수포도당에 의한 배당화시간은 3.5시간이며 알킬폴리글루코시드 수율은 각각 97%와 95%에 도달하였고 착색도는 0.1이하로 나타났다. 제조된 알킬폴리글루코시드의 조성은 미반응 도데실알콜 함량 1%이하, 알킬올리고글루코시드 함량 35%, 알킬모노글루코시드의 함량 65%이며 HLB값은 약 13이었다.

#### 참고문헌

1. D. Balzer and H. Luders, "Nonionic

Surfactants Alkyl Ployglucosides", p. 19, Marcel Dekker, New York (2000).

- Hewin International Inc., The Role of Surfactants and Their Market in Household Detergents and Personal Care Products in North America, Western Europe and Japan, Confidential Report, D-65, Amsterdam (1997).
- E. Fisher and L. Beensch, *Ber.*, **26**, 2400 (1894).
- E. Fisher, *Ber.*, **28**, 1145 (1895).
- C. R. Noller and W. C. Rockwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2076 (1938).
- F. E. Boettner, U. S. Patent 3,219,656 (1963).
- B. W. Lew, U. S. Patent 3,598,865 (1971).
- B. W. Lew, U. S. Patent 3,772,269



- (1973).
9. R. C. Mansfield and J. L. Rainey, U. S. Patent 3,547,828 (1970).
  10. F. A. Hughes and B. W. Lew, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 162 (1970).
  11. J. Falbe, "Surfactants in Consumer Products", p. 104, Springer-Verlag, Heidelberg, (1986).
  12. D. Balzer, *Tenside Surf. Det.*, **28**(6), 419 (1991).
  13. A. M. Vanderheijden, F. Vanrantwijk, and H. Vanbekkum, *J. Carbohydrate Chemistry*, **18**(2), 131 (1999).
  14. A. Degoede, M. Vandeurzen, I. Vanderleij, A. M. Vanderheijden, J. Bass, F. Vanrantwijk, and H. Vanbekkum, *J. Carbohydrate Chemistry*, **15**(3), 33 (1996).
  15. M. Dubois, K. A. Gilles, and J. K. Hamilton, *Analytical Chem.*, **28**, 350 (1956).
  16. F. E. Park, H. S. Kim, J. K. Jung, S. J. Haam, and W. S. Kim. *Biotech Letters*, **22**, 951 (2000).
  17. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **5**, 294 (1954).
  18. P. M. McCurry, W. Kozak, and C. E. Pickens, U. S. Patent 5,003,057 (1991).
  19. P. M. McCurry and C. E. Pickens, U. S. Patent 4,950,743 (1990).
  20. K. Hill, W. Wust, J. Wollmann, M. Biermann, H. Rossmailer, R. Eskuchen, A. Bruns, and G. Wollmann, Ger. Patent DE 3,833,780 (1990).