Bull. Mar. Environ. Res. Inst.
Cheju Nat. Univ., 25: 105-109, 2001

제주대 해양과환경연구논문집, 25: 105-109, 2001

에스테르화에 의한 유채유의 지방산 조성 예측

현 영 진 · 서 인 수*

제주대학교 청정화학공학과, *해양과환경연구소

The Prediction of Fatty Acid Compositions in Rapedseed Oil through Esterfication

Young-Jin Hyun and In-Soo Suh*

Department of Chemical Engineering & Clean Technology, Cheju National University, Jeju-Do, 690-756, Korea

Marine and Environmental Research Institute, Cheju National University, Jeju-Do, 690-756, Korea

This experiment was centered on the prediction of fatty acid compositions in rapedseed oil from Canada. The its conditions were molar ratio of methanol to oil(1/10), catalyst content 0.8%(w/w) potassium hydroxide, reaction temperature 45℃. The compositions in rapedseed oil depended on the country on which it grew, the cultivating region, the soil quality, the climate and the kinds of analyizing instrument.

The compositions in rapedseed oil from Canada through fatty acid methyl ester reaction were 63.1% oleic acid, 22.3% linoleic acid, 9.6% linolenic acid, 5.0% palmitic and stearic acid.

Key words : composition, rapedseed oil, fatty acid

서 론

지구온난화는 21세기 최대의 과제이다. 이로 말미암아 생태종의 고갈은 물론 지구촌 곳곳에서 수 · 한해가 속출하고 있다. 이의 구체적인 실천방안이 교토의정서에서 구체화 되었다. 그러나 선진국과 개발도상국들 간에 이해관계로 그 효용성이 미미하다. 그럼에도 선진국들은 지구온난화에 대비하여 풍력, 태양광 열, 파력, 조력, 바이오, 수소에너지를 개발하여 일부는 실용화 단계에 이르렀다.

오스트리아, 터어키 등은 식물로부터 청정연료인 바이오 디젤(Biodiesel)을 개발하여 이미 실용화 단계에 들어섰다(Sriavastav and Prasad, 2000). 콩, 쌀, 해바라기, 야자수, 목화, 옥수수, 올리브, 유채 등에 함유된 올레인 산과 같은 포화 및 리놀레인 산과 같은 불포화 지방산이 바이오 디젤의 주 원료이다.

지방산이 함유된 글리세라이드는 염기 · 산 촉매하에 알코올로 부터 유도된 메톡사이드 이온(CHO^-_3)에 반응하여 지방산 메틸에스테르(Fatty acid methyl ester)와 글리세롤로 전환된다(Ma and Hanna, 1999). 이 지방산 메틸 에스테르가 상품명으로 그린 에스테르(Green ester)라는 바이오디젤이다.

바이오디젤은 글리세린 보다 점도가 낮으면서 우수한 연소성능을 보인다. 아울러 광합성으로 이산화 탄소를 흡수한 탄수화물의 액체연료라서 이산화 탄소의 진 방출량은 제로이다. 황 · 질소산화물과 방향족 탄화수소가 함유되지 않아 매우 청정한 연료이다 (Noureddfini and Zhu, 1997). 발화점이 200℃라서 운송과 저장시 안전한 연료이며, 토양에 유출시도 생분해가 쉽게 일어나 지하수 보호에도 크게 기여한다.

이의 성능특성을 보면, 식물유에 수분과 유리 지방

산이 바이오 디젤의 성능을 좌우한다.

수분과 유리 지방산 함량이 높으면, 이들이 염기촉매(수산화 칼륨, 수산화 나트륨, 메톡사이드 아미드)의 알코올 접근을 막아 메톡사이드 이온 생성을 억제한다. 따라서 바이오디젤과 겔상의 금속비누가 생성되어 이의 성능이 크게 저하된다(Nimcevic and Gapes, 2000 : Cvengros and Cerny, 1999).

그러나 금속염의 생성을 억제하는 데는 산촉매(황산, 슬포민산, 염산)가 더 적절하다고 알려져 있다. 그래서 염기촉매 사용시 유리 지방산 함량이 0.5%이하이고, 산가가 1보다 작아야 촉매활성이 유지되어 바이오디젤 성능이 향상된다. 비이오디젤을 생산하는 반응은 식물유와 알코올의 접촉표면적에 좌우된다. 이를 증가시키는 유화제인 수분과 유리 지방산을 차폐시킴으로서 촉매와 알코올의 접촉을 증가시켜 촉매가 활성화 된다(Karaosamano and Cigizoglu, 1996 : Aksoy and Civelekoglu, 1990).

또한 지방산 메틸에스테르와 글리세롤의 경계면에서 이들을 상분리 시키기도 한다.

작물별 식물유 함량율을 보면, 대두 22%, 해바라기 25%, 평지 50%, 유채 47%, 팜 57%이다. 유채가 올레인 산을 많이 함유한 작물이다(이 등, 1991: 이 등, 1994). 이 함량에 따라 바이오 디젤 1 *l* 를 생상하는 데 소요되는 작물의 양이 결정된다. 오일 시드 양은 콩 8.7 kg, 카놀라 3.7 kg, 해바라기 3.0 kg, 유채 2.4 kg 순이다. 따라서 유채가 원료비의 절감을 가져와 바이오디젤의 경제성을 높이는 적절한 작물로 알려졌다.

Karaosmanoglu and Cigizoglu(1996)은 G-LC(FID Detector)를 이용하여 터키산 유채유(Rapeseed Oil)의 지방산 함량을 분석하였다. 그 함량을 불포화지방산인 올레산 56%, 불포화지방산인 리놀레산 23% · 리놀렌산 11%, 포화지방산인 팔민산 6% · 스테아린산 2% · 이루인산 2%으로 제시하였다. Srivastava and Prasad(2000)은 HPLC (UV Detector)를 이용하여 유채유가 올레산 64%, 리놀레산 22%, 리놀렌산 8%로 이루어졌다고 제시하였다(Sriavastav and Prasad, 2000). Ma and Hanna(1999)은 HPLC(UV Dector)를 이용하여 유채유의 조성을 64.4 % 올레산, 22.3% 리놀레산, 8.23% 리놀렌산으로 보고하였다. 재일재당 연구소가 카놀라 조성을 올레산 58%, 리놀레산 24%, 리놀렌산 10%, 팔민산 5%, 스테아린산 2%, 이루인산 1%로 보고하였다. 한국산 잡종 유채유는 올레산 61.3%, 리놀레산 22.5%, 리놀렌산 9.9%, 팔민산 4.2%, 스테아린산 1.3%, 에코세인산 0.9%로 이루어졌다. 따라서 유채유의 지방산 함량은 지역, 기후, 토질, 재배법에 따라 다양하다.

전국에서 유채의 생육조건으로 적절한 지역이 제주다. 이 곳의 유채재배 면적은 1977년도 14,512 ha에서 농산물 개방으로 2000년 1700 ha로 감소하였다. 현재 유채는 관광객의 관상용으로만 활용되는 실정이다. 농산물 개방으로 가격경쟁력이 다소 열악하지만, 지구온난화와 청정국제도시에 대비한다면 이를 청정연료로 개발해야 하는 당위성이 있다. 경지면적 1 ha 당 유채 59톤이 생산된다면 유채생산량은 42,500톤이다. 이로부터 생산되는 년간 바이오디젤량은 35,416 *l* 이다.

아울러 정부도 2005년까지 기후변화협약의 이행차원에서 에너지 소비량의 10%를 청정/대체에너지로 대체하는 방침이다.

이런 국내 · 외 사정을 고려한다면, 제주도는 풍력에너지 뿐만 아니라 1차산업 작물인 유채로부터 바이오디젤을 개발하는 자연적 여건을 갖추고 있다.

본 연구에서는 에너지과용에 따른 지역환경의 청정성을 보전하기 위해 지역 고유작물인 유채로부터 바이오디젤을 생산하는 공정을 설계하기 위해서 우선 유채유의 조성실험을 수행하게 되었다.

실험방법

1. 에스테르 반응

바이오디젤의 성능을 평가하기 위해 유채유의 조성을 추정해야 한다. 그래서 캐나다산 유채유 1 ㎖를 채취하여 조성추정 회분실험을 수행하였다. 유채유의 지방산 메틸에스테르 평형전환을 결정하기 위해 메탄올 몰/유채유 몰, 0.8%(w/w) 수산화칼륨 촉매농도와 45℃ 반응온도 하에서 조업시간을 10 · 20 · 30 · 40분으로 변화시키면서 유채유 1 ㎖를 10 ㎖ 바이얼에 채

취하여 진동 배양기에서 회분실험을 수행하였다.

유채유에 함유된 수분과 유리지방산을 제거하기 위해 유채유를 40 mmHg로 진공처리 하였다. 99.995% 순도를 갖는 메탄올(HPLC grade, Fisher)과 85% 순도를 갖는 수산화 칼륨을 사용하였다. 무수 초산을 사용하여 반응을 조업시간에 따라 중단시켰다.

2. 추출방법

조업시간별로 무수초산을 반응계에 첨가시켜 반응을 중지시킨 후 미반응 메탄올을 증발기로 증발시켰다. 미반응 메탄올이 휘발된 생성물에 노말-헥산 20 ml를 가하여 지방산 메틸에스테르를 추출하고 원심분리하여 글리세롤을 제거하였다. 상등액 0.5 ml를 취하고, 노말-헥산을 증발시켰다. 무수 메탄올 5 ml를 가해 10배로 희석한 후 0 ℃이하에서 저온 원심분리시켜 모노- 디-에스테르를 제거하였다.

이의 상등액 1 ml를 채취하여 HPLC(오름테크 Vintage 2000)로 지방산 에스테르의 성분과 양을 분석하였다. 혼합용매는 아세톤 (48 ml)/아세트 니트릴 (48 ml)/물(4 ml)을 사용하였고, ODS칼럼과 유량 1 ml/min · 파장 205 nm의 UV 검출기를 사용하였다.

3. 검량선 작성

10 mM 메틸리놀리네이트(MeLn) Stock solution으로부터 희석된 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.45, 0.625 mM 표준용액과 10 mM 메틸리놀레이트(MeL)으로부터 희석된 위와 동일 농도의 표준용액, 1 mM 메틸올레이트(MeO) Stock Solution으로부터 희석된 0.1, 0.5, 1.5, 2.5, 5 mM의 표준용액을 사용하여 피크면적과 농도관계식을 구하였다.

$$[\ MeLn\ ] = 1.043 \times 10^{-4}\ Area + 0.02989 \quad - (1)$$

MeLn의 체류시간은 ~4.6분, 면적범위는 200~57.000 (mV^{*} min) 이다.

$$[\ MeL\ ] = 2.195 \times 10^{-4}\ Area + 0.01375 \quad - (2)$$

MeL의 체류시간은 ~6.0분, 면적범위는 160 ~ 28.000 (mV^{*} min) 이다.

$$[\ MeO\ ] = 1.615 \times 10^{-3}\ Area + 0.01375 \quad - (3)$$

MeO의 체류시간은 ~7.1분, 면적범위는 500 ~ 35.000(mV^{*} min) 이다.

계산 및 고찰

1. 반응 물성치 계산

유채유의 밀도는 0.909 mg/ml, 유채유의 분자량(글리세라이드 기준)은 858 g/mol, 메틸 알코올의 밀도는 0.792 mg/ml, 무수초산의 밀도는 1.049 mg/ml 사용하였다. 유채유(1 ml)와 메탄올의 몰비가 1/10일 때

메탄올의 체적 = 1 × 0.893/858 × 10/1 × 32.04/0.99995 / 0.792 = 0.421(ml) = 421($\mu\ell$)

1.48 M KOH Stock solution은 슬퍼민 산으로 적정하여 제조하였다.

1.48 M KOH = 2 g KOH (85%) × 0.85%/ 20 ml MeOH
= 1.514 M KOH
= 83 mg KOH/1 ml MeOH ≒ 1.48 M KOH(through Titration)

KOH%(w/w)는 유채유 중 지방산의 질량을 기준하여 계산하였다.

0.8%(w/w) KOH 체적 = (1 ml × 0.893 g/ml × 0.008 g KOH/ 1 g oil)/ [1.48M KOH × 56.11 mg KOH)/1 ml Stock solution /(1M KOH)]
= 0.1426 ml Stock solution
≒ 143 $\mu\ell$ Stock solution

0.8%(w/w) KOH사용시 가해줄 메탄올 체적(= 421 - 143) 은 278 $\mu\ell$이다.

유화제 농도는 유채유 4400 ℓ에 유화제 1100 ℓ를 혼합시켜 만든 20%(v/v)유화제 Stock solution으로 부터 조절하였다.

2%(v/v) 유화제는 유채유와 유화제 5 mL속에 유화제 100 $\mu\ell$를 차지해야 하는 바, 20%(v/v) 유화제 Stock solution 500 $\mu\ell$를 유채유 4500 $\mu\ell$에 첨가하여 제조하였다. KOH 1.2%(w/w)와 유채유(1몰, 1 ml)

/메탄올(10몰, 421 $\mu\ell$) 일 때 무수 초산(중화제)의 최대 양

= 1 ml × 0.893 mg fatty acid/m ℓ × 0.012 mg KOH/mg fatty acid × 1 m mol KOH/56.11 mg KOH × 1 mmol HAc/1 mmol KOH × 60.05 mg HAc/1 mmol HAc /(1049 mg HAc/m ℓ)

= 0.0109 m ℓ = 10.9 $\mu\ell$ ≒ 11 $\mu\ell$

회석배율을 고려하여 생성물인 메틸 올레이트(분자량 296), 메틸 리놀레이트(분자량 294), 메틸 리놀리네이트(분자량 292)의 몰수를 계산하였고, 이를 다시 글리세라이드에 각각 결합되는 1/3몰의 올레 · 리놀레 · 리놀렌산으로 환산하여 유채유의 조성을 계산하였다.

2. 고찰

유채유/메탄올의 몰비 1 mol(1 ml)/10 mol(421 $\mu\ell$), 촉매 함량 0.8%(w/w)KOH, 반응온도 45℃로 일정하게 하고, 반응시간에 따른 총괄 전화율 변화를 고찰하였다. 반응식은 Fig. 1과 같다. 25분이후 부터는 분석을 통한 지방산 메틸에스터 면적이 Fig. 2와 같이 거의 일정하였다. 따라서 이 조건의 데이터를 평형 데이터로 간주하여 유채유의 지방산조성을 계산하였다.

위 지방산 메틸에스테르의 면적을 농도로 환산하고, 이를 글리세라이드에 결합된 지방산의 몰수와 무게로 계산하여 지방산의 조성을 제시하였다. 그 조성은 올레산 63.1%, 리놀레산 22.3%, 리놀렌산 9.6%, 팔민산과 스테아린산 5%로 측정되었다. 이는 Sriavastav, A. and Prasad, R.(2000)가 HPLC(UV Detector)로 분석한 인도산 유채유와 Ma and Hanna(1999)가

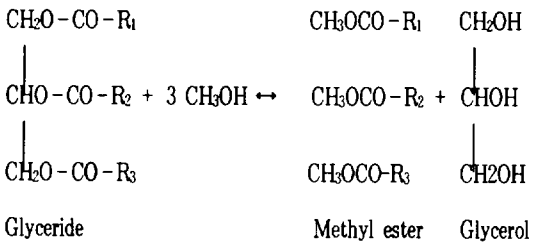

Fig. 1. Reation of glyceride with methanol.

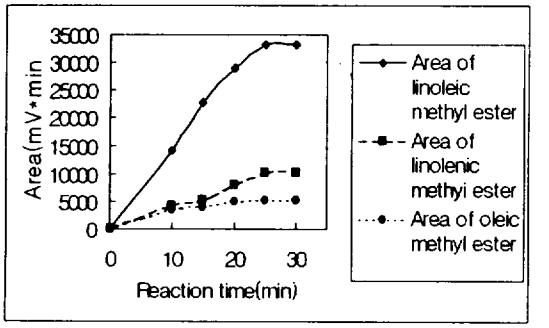

Fig. 2. Dependence of methyl ester area on time.

HPLC(UV Detector)로 분석한 미국산 유채유의 조성에 근접하였다. 그리고 한국산 잡종 유채유의 조성과 거의 일치하였다.

그러나 G-LC(FID Detector)로 분석한 터키산 유채유의 조성과는 다소 차이를 보였다. 특히 제일제당 연구소가 제시한 카놀라의 조성과도 다소 차이를 보였다.

이로부터 유채유의 조성은 동일 품종이라도 기후, 토양과 분석법에 따라 다소 다름을 알 수 있었다.

결 론

0.8%(w/w)KOH 촉매와 반응온도 45℃일 때, 캐나다 산 유채유 1 ml와 메탄올 421 ml의 에스테르 반응을 통해 유채유의 지방산 조성을 예측하는 실험을 수행하였다. 시간에 따른 각 지방산 에스테르의 피크면적이 일정한 반응시간 25분이 평형시간으로 나타났다.

그 조성은 올레산 63.1%, 리놀레산 22.3%, 리놀렌산 9.6%, 팔민산과 스테아린산 5%로 나타났다. 이는 Sriavastav and Prasad(2000)가 제시한 인도산 유채유 조성(올레산 64%, 리놀레산 22%, 리놀렌산 8%, 9% 팔민 · 스테아린산)과 Ma, F. and M. A. Hanna.(1999)가 제시한 미국산 유채유 조성(올레산 64.4%, 리놀레산 22.3%, 리놀렌산 8.2%, 팔민산 1%)에 근접하였고, Karaosmanoglu and Cigizoglu(1996)가 제시한 터키산 유채유 조성(올레산 56%, 리놀레산 23%, 리놀렌산 11%, 팔민산 6%, 스테아린산 2%, 이루인산 2%)과는 다소 상이하였다.

따라서 유채유 조성은 기후, 토양 및 분석법에 따라 다소 상이하였다.

참고 문헌

이정일 · 박내경 · 방진기. 1991. 유채 품종의 기름함량과 지방산 조성. 품질연구, 3: 62-78.

이정일 · 정동희 · 유수노. 1994. 유채 지방산조성 개량육종에 관한 연구. 한국작물과학회, 39(2): 165-170.

Aksoy, H. A. and H. Civelekoglu. 1990. Utiluzation Prospects of Turkish Raisin Seed Oil as an Alternative Engin Fuel. FIFI, 60: 601-604

Cvengros, J. and J. Cerny. 1999. Rapedseed Oil Methyl Esters with Low Phosphorus Content. Fett/Lipid, 101(6): 261-265.

Karaosmanoglu, F. and K.B. Cigizoglu. 1996. Biodiesel from Rapeseed Oil of Turkish Origin as an Alternative Fuel. Appl. Biochemistry and Biotechnology, 61: 251-265.

Ma, F. and M. A. Hanna. 1999. Biodiesel production : a review. Bioresource Technology, 70: 1-15

Nimcevic, D. and J. R. Gapes. 2000. Preparation of Rapedseed Oil Esters of Lower Aliphatic Alcohols. J. of Am. Oil Che. Soc., 77(3): 275-280

Noureddfini, H. and D. Zhu. 1997. Kinetics of Transesterfication of Soybean Oi. J. of Am. Oil Che. Soc., 74(11): 1457-1463.

Sriavastav, A. and R. Prasad. 2000. Triglyceride-based diesel fuels. Renewal and Sustainable Energy Reviews, 4: 111-133.