

달맞이꽃으로부터 γ -linolenic Acid를 분리하는 데에 Oleic Acid가 미치는 영향

최원우, 김희도, 이성권, 최청송
서강대학교 화학공학과

The Effect of Oleic Acid on the Separation of γ -linolenic Acid
from Seed Oil of *Oenothera Lamarkiana*

Won-woo Choi, Hee-do Kim, Seong-kweon Lee, Cheong-song Choi
Dept. of Chemical Engineering, Sogang University

서론

지방산은 요소포접화합물내에서 두개의 분자 형태(dimer)를 형성하기 때문에 같은 탄소길이를 갖는 n-Alkane의 요소포접화합물보다는 높은 상전이 온도를 갖는다. 따라서 지방산의 요소포접화합물의 상전이는 시차 열분석기(DTA), X-선 회절분석기(XRD)에 의해 수행되어져 왔고 지방산 요소포접화합물이나 n-Alkane의 요소포접화합물의 결정구조는 상전이 온도이상에서는 육각형격자구조($a=b=8.23 \text{ \AA}$, $c=11.02 \text{ \AA}$)이고 상전이 온도이하에서는 orthorhombic 구조($a=8.26 \text{ \AA}$, $b=13.87 \text{ \AA}$, $c=10.99 \text{ \AA}$)로 매우 비슷하며 이들 상전이시 구조의 전이에 의한 부피 변화가 수반된다 알려져 있다.¹⁾

본 연구에서는 기존의 stearic acid, palmitic acid등 이중결합이 존재하지 않는 포화지방산²⁾에 대한 연구차원에서 벗어나 이중결합이 존재하는 oleic acid에 대한 상전이에 관심을 두고 연구를 수행하였다. 이러한 oleic acid 요소포접화합물은 이중결합이 존재하지 않는 포화지방산보다는 요소 격자 channel안에서의 비회전성(non-rotativeness) 또는 고형성(rigidness)³⁾으로 인한 보다 높은 온도에서의 상전이를 DSC에 의해 확인할 수 있었으며 이 상전이 온도는 293K 부근에서 이루어짐을 알 수 있었고 X선 회절분석결과 그 구조는 orthorhombic 구조를 갖으며 부피의 증가가 동반됨을 확인하였다.

따라서 본 연구에서는 요소-메탄올 용액의 냉각을 이용한 지방산 분리시 293K 부근에서 oleic acid 요소포접화합물의 상전이에 의한 부피증가 때문에 미시적인 균열이 형성된다. 이로 인하여 생성된 새로운 표면의 표면에너지는 매우 높기 때문에 표면의 에너지 분포가 heterogeneous하여 비이상적인 표면 반응이 일어나게 되어 요소포접화합물의 성장과정에서 뚜렷한 형태(morphology) 변화가 나타난다. 이와 같은 상전이 현상은 요소포접화합물을 형성과정에서 반응의 선택성 제어를 불가능하게 하므로, 분리·정제과정에서는 절대적으로 피해야하는 단계이다.

본연구에서는 GLA(γ -linolenic Acid)를 함유한 달맞이꽃 종자유(oenothera lamarkiana seed oil)를 대상으로 요소포접화합물 형성과정에서 oleic Acid의 거동을 정량적으로 해석하고, GLA 분리·정제에 대한 새로운 분리방법을 제안하였다.

실험방법

본 연구에서는 oleic acid와 oleic acid를 포함한 달걀이유를 선정하여 각각 MeOH-urea(4:1)용액에 첨가하여 60°C에서 10°C 그리고 20°C 에서 -10°C까지 냉각 속도 0.05°C/min으로 냉각하여 각각의 요소포접화합물 결정을 얻었다. 이러한 결정의 상전이 온도를 확인하기 위해 DSC로부터 -30°C에서 150°C까지 5°C/min의 승온속도로 분석하였고 이들의 구조를 분석하기 위해 XRD를 사용하였다. 또한 요소포접화합물 결정들의 상전이 전과 상전이 후의 형태를 확인하기 위해 SEM 으로부터 그 형상을 확인할 수 있었다.

결과 및 토론

앞의 실험방법에 의해 제조된 oleic acid 요소포접화합물의 열분석과 X선회절분석기에 의한 분석결과는 (Fig. 1)과 같다.

먼저 (1-a)는 oleic acid 요소포접화합물을 40°C에서 제조한 것으로 열분석에 의한 상전이를 확인할 수 없었고 XRD 또한 육각형격자구조를 갖음을 알 수 있다. 그러나 이렇게 제조된 요소포접화합물을 4°C에서 보관하였을 때 40시간 후 (1-b), 200시간 후(1-c)에는 287~293K 범위에서 열분석에 의한 상전이를 확인할 수 있었다. 또 XRD로부터의 구조분석은 시간이 경과함에 따라 orthorhombic 구조를 갖음을 알 수 있었다. 이들에 대한 결정학적 data는 다음과 같다.(Table 1)

이와같이 oleic acid 요소포접화합물은 상전이 온도이상에서는 요소격자의 channel 안에서 회전의 자유성을 갖게 되지만 낮은 온도로 내려갈수록 oleic acid가 회전의 자유성이 감소되고 고체 성질을 갖게 된다. 이들 구조를 확인하기 위해 DSC에 의한 열용량 측정으로 이를 증명할 수 있었고(Fig. 2) 이때의 구조는 요소포접화합물의 부피가 팽창되는 orthorhombic 구조로 전이가 된다. 따라서 이와같이 요소포접화합물의 냉각과정 동안의 형상은 다음과 같다.(Fig. 3,4) 이 그림으로부터 60°C에서 20°C로 냉각하는 과정의 요소포접화합물은 20°C에 도달되면 불균일한 미세결정상이 존재하는 형태이지만 20°C에서 -10°C까지의 과정은 용액 자체 내에 oleic acid 요소포접화합물 분자군이 orthorhombic 구조를 형성하여 매우 결정성이 좋은 형상을 갖고 있다는 것을 XRD에 의하여 판명되어 있다. 이 같은 결과는 연속냉각과정에서 oleic acid 요소포접화합물의 상전이 온도가 약 293K에서 일어남을 뜻한다. 그러나 본 연구에서는 oleic acid를 포함한 혼합물을 선정하여 urea adductive crystallization에 의하여 원하는 성분을 분리하는데 있어서 oleic acid가 요소와 함께 요소포접화합물을 형성하게 되어 낮은 온도로 냉각이 되면 orthorhombic 구조로 상전이 하여 부피팽창으로 인한 요소포접화합물의 균열형성이 일어나게 된다. 이때 많은 활성점이 생겨 GLA도 함께 요소포접화합물을 형성하게 되므로 GLA의 분리효율이 상당히 저하하게 된다. 따라서 본 연구에서는 지방산 혼합물로부터 고도 불포화지방산분리·정제를 위해 고체요소를 이용한 새로운 분리·정제법을 바탕으로 원하는 성분을 농축시킬 수 있었다.

먼저 oleic acid를 포함한 혼합물을 요소-메탄올 계에 첨가하여 냉각시키게 되면 20°C 근방에서 oleic acid의 분자군적 거동에 의해 포접화합물은 육각형 격자구조와 orthorhombic 구조가 공존하는 매우 불균일한 상태가 형성되고 이로인한 원하는 성분의 손실을 수반하게 된다. 이때의 XRD에 의한 구조는 $a=8.23 \text{ \AA}$,

$b=11.02 \text{ \AA}$, $c=10.04 \text{ \AA}$ 으로 부피의 팽창을 알 수 있게 된다. 따라서 냉각과정은 oleic acid 요소포접화합물의 상전이 온도이상에서 조업을 수행하여야 하며 간존하는 oleic acid는 고체요소와 직접반응시켜 요소포접화합물을 형성시켜야만 원하는 성분을 매우 고농도로 농축할 수 있다. 이러한 사실은 고체요소와 직접반응시켜 제조한 oleic acid 요소포접화합물은 용액에서 제조된 것보다 orthorhombic 구조로 상전이 되는 온도이하에서도 육각형 격자구조를 갖음을 XRD에 의해 알 수 있었고, 이때의 구조는 $a=8.41 \text{ \AA}$, $b=8.40 \text{ \AA}$, $c=11.28 \text{ \AA}$ 이다. 이와같이 고체요소에 의해 제조된 oleic acid 요소포접화합물은 용액에서 제조된 요소포접화합물보다 부피가 크며 결합길어도 약간 긴 불안정한 상태임을 알 수 있다. 따라서 고체요소에 의해 제조된 요소포접화합물은 그 결합길이가 길기 때문에 oleic acid의 회전 자유성(freedom of rotation)을 용액에서 제조된 요소포접화합물보다는 더욱더 보장하기 때문에 orthorhombic 구조로의 상전이가 진행되지 않는 것으로 판단된다. 그러므로 결정화 과정에서 상전이에 의한 문제가 야기되지 않은 pathway를 찾아내는 것이 제일 중요한 해결방안이다. 따라서 본 연구에서는 달맞이유의 fatty acid들을 hexane에 용해시킨 후 활성화시킨 고체요소와 직접 요소포접화합물을 형성시켜(Run conditions ; room temp. constant time 1 hr) 90% 이상의 GLA를 얻을 수 있는 매우 간편한 방법을 제시하였다.

참고 문헌

1. Chatani, Y., Anraku, H. & Taki, Y., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 48, 219 (1978)
2. Casal, H. L. & Cumeron, D. G., J. Chem. Phys. 81, 4322 (1984)
3. Casal, H. L., J. of American Chemical Society 89, 4799 (1985)

Table 1. Crystallography data of oleic acid adducts

condition		lattice parameter			crystal system
		a	b	c	
60°C → 40°C cooling	5°C, 0min	8.35	8.34	11.14	hexagonal
	5°C, 40hr	8.33	11.15	10.35	orthorhombic
	5°C, 200hr	8.26	13.77	10.075	orthorhombic
60°C → 20°C cooling	5°C, 0min	8.32	11.34	10.02	orthorhombic
20°C → -10°C cooling	5°C, 0min	8.476	13.23	10.086	orthorhombic

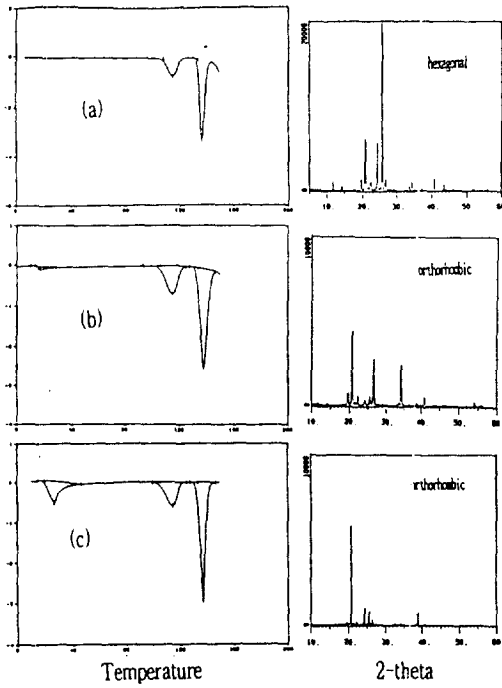


Fig. 1 Thermal analysis and XRD patterns of oleic acid adducts by cooling crystallization. (60°C → 40°C)
 (a) 5°C, no aging
 (b) 5°C, 40hr aging
 (c) 5°C, 200hr aging

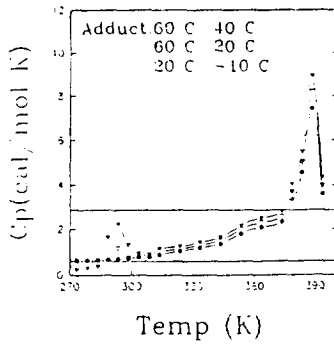


Fig. 2 Thermodynamics properties of oleic acid adducts

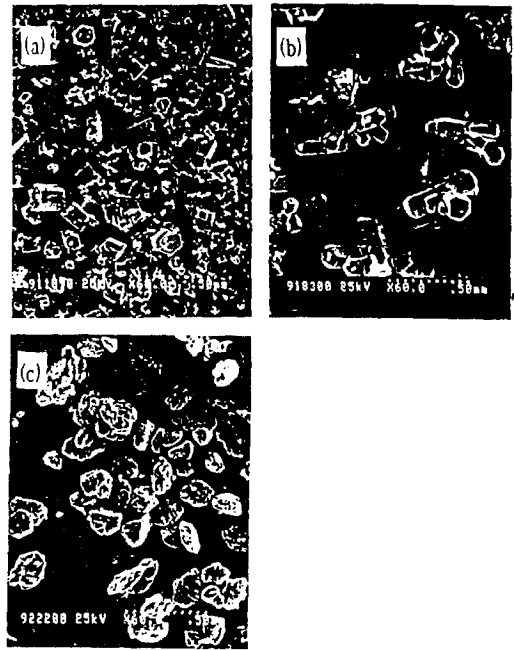


Fig. 3 SEM photograph of oleic acid adducts by cooling crystallization. (60°C → 20°C)
 (a) 50°C
 (b) 30°C
 (c) 20°C



Fig. 4 SEM photograph of oleic acid adducts by cooling crystallization. (20°C → -10°C)
 (a) 10°C
 (b) -10°C