

목 차

- I. 서 론
- II. Biosurfactant(생계면활성제)의 정의 및 종류
- III. 2-branch alkyl-3-hydroxy fatty acid의 제조
 - 1. 미생물로부터 얻어지는 2-branch alkyl-3-hydroxy fatty acid
 - 2. 반합성에 의한 Corynomycolic acid의 제조
 - 3. 전합성에 의한 corynomycolic acid 합성에
- IV. 2-branch alkyl-3-hydroxy fatty acid의 물성
 - 1. 계면활성능력
 - 2. 농도에 따른 계면활성능의 변화
 - 3. Corynomycolic acid 의 침투작용
 - 4. Corynomycolic acid 의 분산작용 평가
 - 5. Corynomycolic acid의 화학구조가 계면활성에 미치는 영향
- V. 지질계 생계면활성제의 응용
 - 1. 화장품공업에 사용되는 생계면활성제
 - 2. 청정 환경 소재로서의 응용
- VI. 참고 문헌

1. 서 론

계면활성제는 20세기에 들어 대량생산이 시작되고 2차 세계대전 후부터 현재까지 생산 품목, 생산량뿐만 아니라 생산기술, 사용영역 등에서 비약적 발전을 거듭해 왔다.

최근 자료에 의하면 계면활성제의 용도는 섬유공업 27.3%, 고무, 플라스틱 공업 10.1%, 토목, 건축 8.5%, 식품 8.0%, 의약 화장품 6.5%, 금속, 광업 5.5%, 펄프, 제지 5.3%, 농림업 1.9%로서 계면활성제가 쓰이지 않는 분야가 거의 없다 해도 과언이 아니다.

이러한 계면활성제 개발에 있어서 전반적 기술개발 추세는 크게 세가지로 나눌 수 있다.

첫째, 기존 계면활성제를 사용한 새로운 계면활성제 system 을 개발하는 것으로서, 최적 조성에 의한 성능의 상호보완 및 synergy 효과를 추구하는 것이 하나의 방향이다. 최적의 조성물을 제조할 경우 계면활성제의 함량을 적게 쓰고도 높은 성능을 유지시킬 수 있어 최종적으로 환경에 대한 부하를 줄일 수 있기 때문이다. 둘째, 생태계를 고려한 고분해성 계면활성제 개발 및 적극적 분해기술 확립을 들 수 있다. 최근 연구에서 ozonolysis, hydrolysis, photolysis, thermolysis 등에 의해 쉽게 계면활성이 없는 화학종으로 분해되어 신속한 생분해가 일어날 수 있는 구조의 계면활성제를 design하고 합성하여 실제 활성 및 분해 거동 연구가 활발하다. 셋째, 새로운 생체유래 계면활성제 개발과 화학적 변형 생성물 고안이 또 다른 하나의 흐름이라고 볼 수 있으며 강조되는 것은 생체 시스템과의 친화성, safety 및 환경오염 방지라고 볼 수 있다. 이러한 연구는 합성 계면활성제에서의 부가가치의 저하, 여러 산업분야에서의 요구성능의 다양화와 고도화, 안전성, 환경 친화적 합성에 관한 요구에 따른 것으로 자연스럽게 biosurfactant 나 천연 유래의 계면활성제에 대한 관심을 고조시키는 결과를 낳게 되었다.

이러한 배경하에 최근 활발히 연구되고 있는 biosurfactant 는 문제점 해결의 한 방편으로서 중요성이 점차 증대되고 있다. 본 고에서는 biosurfactant 에 대해 간략히 살펴보고 화장품 산업에서의 활용현황과 biosurfactant 유사체의 화학적 합성방법에 대한 몇 가지 연구동향을 소개한다.

II. Biosurfactant(생계면활성제)의 정의 및 종류

생계면활성제란 “천연물을 기질로 하여 미생물이나 enzyme의 작용에 의하여 생성된 양친매성 화합물”로 정의 된다. 기존의 합성 계면활성제에 대비하여 안전성이 높고 생분해성이 우수한 것이 특징이며 1960년대 후반에 시작한 탄화수소를 발효원료로 한 “석유발효” 연구도중 미생물이 천연성인 석유화합물을 효과적으로 이용하기 위하여 즉, 세포 주변에 석유화합물을 분산시킬 목적으로 다량의 계면활성 물질을 생산한다는 사실이 밝혀지면서 본격적인 연구개발이 시작이 되었다. 그 이후 지금까지 약 30여종 이상의 다양한 구조의 생계면활성제가 보고되었으며 분자량도 저분자로부터 고분자에 이르기까지 다양하다. 그림 1에는 대표적 생계면활성제의 구조를 나타내었다. 그러나 현재까지는 미생물을 이용한 생계면활성제의 합성은 경제성적인 측면에서 현재의 합성 계면활성제에 비하여 크게 뒤져 상업적으로는 매우 제한적으로 응용 적용되고 있는 상황이다.

기존에 구조가 알려진 생계면활성제의 친수성 및 소수성기를 분류하면(표 1), 친수성 기로서는 당, 아미노산, 펩타이드, 염의 형태가 있으며, 소수성기로서는 fatty acid, 3-hydroxy fatty acid 혹은 2-alkyl-3-hydroxy fatty acid 등으로 분류가 될 수 있다. 이중 3-hydroxy fatty acid는 그 자체로도 매우 뛰어난 계면장력을 보이며, 아미노산(예, ornithine, lysin)이나 펩타이드와 결합하여 다양한 생계면활성제가 된다. 또한 2-alkyl-3-hydroxy fatty acid의 경우 그 자체로도 corynomycolic acid 혹은 mycolic acid로 알려진 생계면활성제로, 침투력이 우수한 생계면활성제로 인식되고 있으며, 여러가지 당(mannose, glucose, maltose, cellobiose, maltotriose, trehalose)과 결합하여 새로운 생계면활성제의 제조가 가능하다. 또한 구조가 비교적 간단하여 화학적 합성이 가능하고, 이후에 다른 친수성 성분과 효과적으로 반응을 수행할 경우 다양한 생계면활성제로서 전환이 가능하다는 점에 주목하고 corynomycolic acid & mycolic acid의 합성 방법 및 여러가지 물리적 성질에 대하여 중점적으로 논의 하고자 한다.

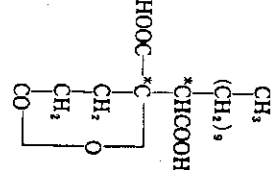
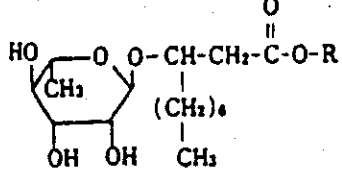
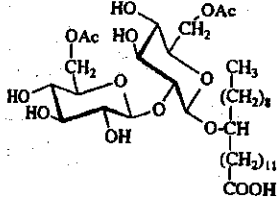
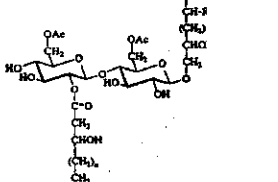
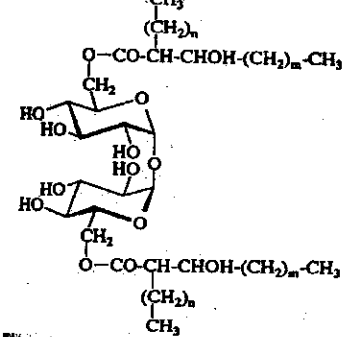
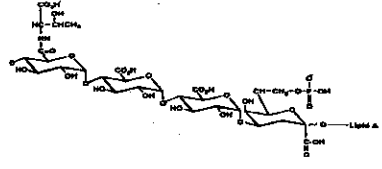
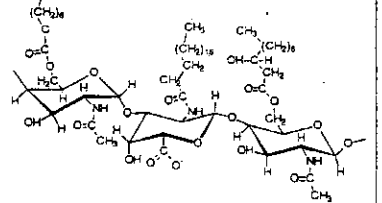
 <p style="text-align: center;">Spiculisporic acid</p>	 <p style="text-align: center;">Rhamnolipid</p>
$ \begin{array}{c} R_1-CH-CH-COOH \\ \quad \\ OH \quad R_2 \\ R_1 = C_{16} \sim C_{25} \\ R_2 = C_5 \sim C_{13} \end{array} $ <p style="text-align: center;">Corynomycolic acid</p>	 <p style="text-align: center;">Sophorose lipid</p>
 <p style="text-align: center;">Cellobiose lipid</p>	 <p style="text-align: center;">Trehalose ester</p>
$ \begin{array}{c} CH_3-(CH_2)_n-CO-O-CH_2-O-CO-(CH_2)_n-CH_3 \\ \\ HO-CH-CH-CH_2-O-CH_2-CHOH \\ \quad \quad \\ HO \quad HO \quad CH_2OH \\ n = 6 - 12 \end{array} $ <p style="text-align: center;">Diacyl mannosylerythritol lipid</p>	 <p style="text-align: center;">Lipopolysaccharide</p>
$ \begin{array}{c} C_{15}H_{33} \\ \\ *CH-COOH \\ \\ HO-C-COOH \\ \\ CH_2COOH \end{array} $ <p style="text-align: center;">Agaricic acid</p>	 <p style="text-align: center;">Emulsan</p>
$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH(CH_2)_9CHCH_2CO-L-Glu-L-Leu-D-Leu-L-Val-L-Asp-D-Leu-L-Leu \\ \\ CH_3 \end{array} $ <p style="text-align: center;">Surfactin</p>	

그림 1. 생계면활성제의 종류 및 구조

표 1. 여러가지 생계면활성제의 친수기와 소수기

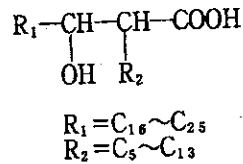
Organism	Composition	
	Lipophilic part	Hydrophilic part
<i>Mycobacterium fortuitum</i>	C20 or C22 fatty acids	9AA* (3L Val, 2L Thr, L Ala, L Pro, 2MeLeu)
<i>Mycobacterium Paratuberculosis</i>	C20 fatty acid	9AA (L Phe, D Phe, L Ala, L Lue, L Ile)
<i>Norcardia asteroides</i>	β -OH C20 fatty acid	7AA (2L Thr, L Val, L Pro, L Ala, D Ala, D-allolic)
<i>Corynebacterium lepus</i>	C13~C24(25%) fatty acids Corynomycolic acid(75%)	13 different AA
<i>Streptomyces canus</i> <i>S. violaceus</i>	C12-13 fatty acid	10 AA
<i>Serratia marescens</i>	2 β -OH C10 fatty acid	2L Ser
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	β -OH-C10 – L Leu – D Glu – D allo Thr D Val	
<i>Pseudomonas viscosa</i>	L Ile – D Ser – L Lue – D Ser – L lue	
<i>P. rubescens</i> <i>Thiobacillus thiooxidans</i> <i>Rhodopseudomonas spheroides</i> <i>Streptomyces sioyaensis</i>	β -OH fatty acids	Ornithine
<i>Agrobacterium tumefaciens</i>	β -OH fatty acids	Lysin
<i>Gluconobacter cerinus</i>	β -OH fatty acids	Taurin, Ornithine
<i>Candida petrophilum</i>	Peptide (Glu, Asp, Ala, Leu) + non-identified fatty acids	
<i>Acinetobacter calcoaeticus</i>	Protcin lipid	
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Carbohydrate-protein compex with a minor lipid part (M.W. 300kDa)	
<i>Corynebacterium Hydrocarboclastus</i>	Protein-lipid-carbohydrate complex	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Protein-like activator M.W. ca. 14,300 (147AA)	
<i>Candida lipolytica</i>	Carbohydrate-protein complex (ca. 27.6kDa)	

* AA : amino acid

III. 2-branch alkyl-3-hydroxy fatty acid의 제조

1. 미생물로부터 얻어지는 2-branch alkyl-3-hydroxy fatty acid

여러가지 미생물 균종에 따라 다양한 alkyl group을 가지는 2-branch alkyl-3-hydroxy fatty acid가 생산 되는 것으로 알려져 있다(표 2).



생산 균주의 속명에 의해 mycolic acid(탄소수 60이상), nocardomycolic acid (평균탄소수 52), corynomycolic acid (평균탄소수 32)로 불려진다.

표 2. 2-branch alkyl-3-hydroxy fatty acid 생산 균주와 총탄소수

종명	총탄소수	n (see 2.)	미콜산명
<i>Corynebacterium</i>	22-36	5-15	Corynomycolic acid
<i>Bacterionema</i>	30-36	11-15	-
<i>Brevibacterium</i>	30-48	7-15	-
<i>Rhodococcus</i>	34-64	9-15	-
<i>Nocardia</i>	44-60	7-15	Nocardomycolic acid
<i>Gordona</i>	56-74	13-19	-
<i>Mycobacterium</i>			
<i>M. smegmatis</i>	62	21	Mycolic acid
<i>M. kansasii</i>	80	21	
<i>M. tuberculosis</i>	86-90	21, 23	

상기와 같은 이유로 다른 생계면활성제와는 달리 2-branch alkyl-3-hydroxy fatty acid 는 다양한 HLB 값을 가지는 생계면활성제로서 여러가지 유화 및 계면활성제가 필요한 분야에 좀더 다양한 이용이 가능하다고 보여진다. 표 3에 여러가지 계면활성제의 HLB 값에 대하여 나타내었다.

표 3. 여러가지 생계면활성제의 HLB 값

Biosurfactant Class	HLB Values										Representative Producing Microbes**				
	-3	0	3	6	9	12	15	18	21	24		27	30	33	
Trehalose dimycolate & diacyl trehaloses															Arthrobacter, Corynebacterium, Mycobacterium, Norcadia
Diglycerides															Acinetobacter, Mycobacterium
Diglycosyl diglycerides															Lactobacillus
Mycolic & carboxylic Acids (ionized)															Acinetobacter, Micrococcus, Corynebacterium, Norcadia, Pseudomonas
Monoglycerides															Acinetobacter, Mycobacterium
Sophorose lipids															Torulopsis yeast
Rhamnolipids															Arthrobacter, Pseudomonas
Diacyl phosphatidic Acids															Corynebacterium,

* Numbers for each class indicate carbon chain length of the hydrophobic moiety.

** Typical producing organisms are shown.

Corynomycolic acid는 생합성을 통해 trehalose diester 형태로 *Mycobacterium*속균 등에 의해 생산되고 또한 탄화수소 발효과정에서 *Arthrobacter*, *Corynebacterium*, *Rhodococcus* 속균 등에 의해 free acid 형태로 생성된다. 이때 수율은 배양액 1L당 수g 내외로 매우 낮고, 여러가지 동족체 혼합물로 얻어지므로 원하는 성분만을 얻기 위해서는 복잡한 정제 과정을 거쳐야 한다.(표 4)

표 4. 여러가지 생계면활성제의 생산 수율

원료명	화합물	균주 origin	Microorganism	생산량(g/L)
당지질계	Trehalolipid	Bacteria	<i>Arthrobacter</i>	1.3
	Rhamnolipid	Bacteria	<i>Pseudomonas</i>	3.4 (A형) 10.2 (B형)
	Sopholipid	Yeast		120
	Mannosylethrolipid	Yeast		36
	올리고당지방에스터		<i>Candida sp</i>	22.5
지방산계	Corynomycolic acid	Bacteria	<i>Corynebacterium</i>	2~3
	Spiculisperic acid	Bacteria	<i>Penicillin</i>	110
리포아미노산	Surfactin		<i>Bacillus</i>	0.050

Corynomycolic acid의 경우 지방산의 branch chain에 keto, methoxy, methyl, cyclopropyl, cis 또는 trans의 이중결합을 가지고 있는 여러 유사체가 있다. 예로서 다음 그림 2은 Corynomycolic acid와 Corynomycolenic acid의 구조를 보여준다.

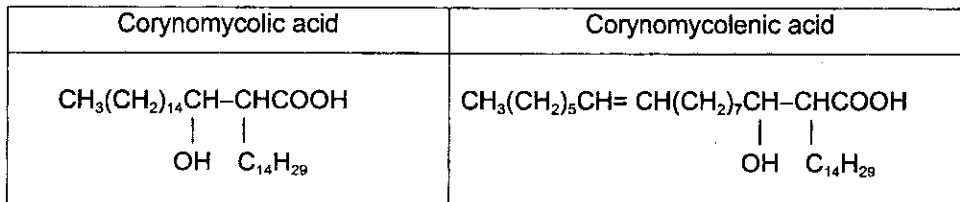
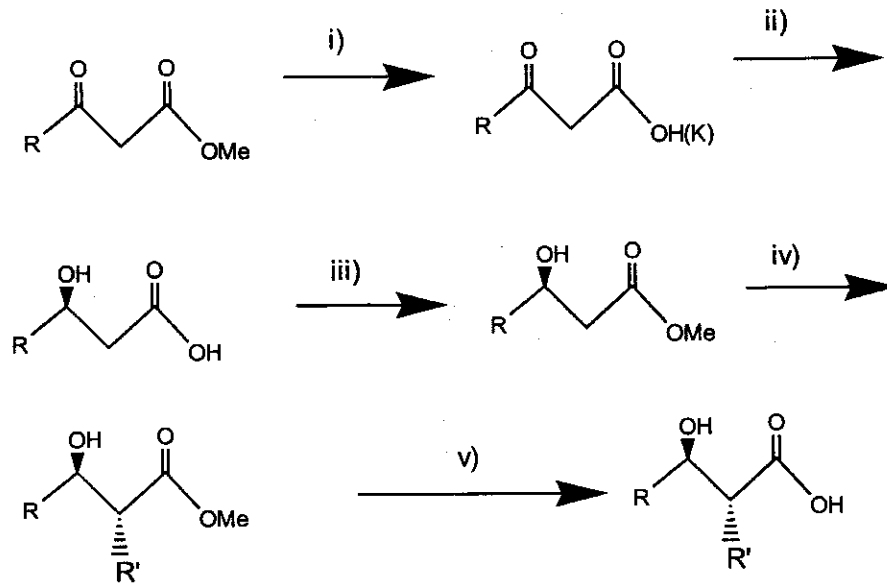


그림 2. Corynomycolic acid와 Corynomycolenic acid의 구조

세포내에서 미콜산은 arabinogalactan-peptidoglycan matrix에 결합하여 세포벽 복합체의 구성성분이 되며, 또한 위의 균주에서 세포외분비 당지질의 합성에 지질부분이 된다. 세포벽의 미콜산에테르는 mycobacterium의 항상성 유지에 중요한 역할을 담당하고 있는 것으로 생각된다.

2. 반합성에 의한 Corynomycolic acid의 제조

M. Utaka등은 β -oxo ester로부터 4단계에 걸쳐 전체수율 15% 내외로 광학활성을 갖는 총탄소수 32개의 (+)-(2*R*,3*R*)-2-tetradecyl-3-hydroxyoctadecanoic acid 합성한 예를 발표한 바 있다.(scheme 1)



* R : n-C₁₅H₃₁-, R' : n-C₁₄H₂₉

Scheme 1. 반합성에 의한 corynomycolic acid의 합성

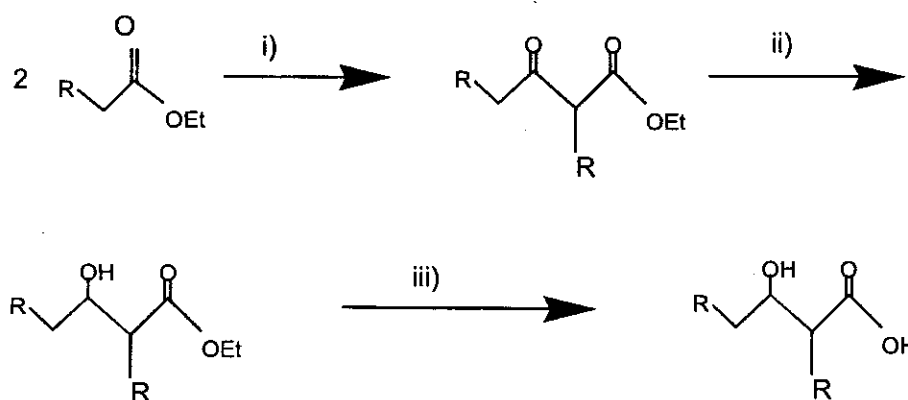
이반응은 Baker's yeast suspension에서 발효반응에 의하여 stereoselective reduction을 수행하고 적절한 유기 반응에 의하여 광학적으로 순수한 corynomycolic acid를 합성하고 있다. 전체적으로 이 방법은 수율이 생합성보다 향상되었으나 발효반응과 여러가지 화학적 합성반응을 거쳐 합성되므로 각단계별로 수율이 감소하여 총15% 정도로 그다지 만족스럽지 못하며, 반응에 사용된 시약이 비교적 高價이기 때문에 저비용의 생계면활성제를 제조하는 방법으로서는 활용이 곤란하다고 볼 수 있다. 그러나 광학적으로 순수한 corynomycolic acid를 얻음으로서 여러가지 미생물이 생산하는 생계면활성제와 동일한 생계면활성제를 제조하는 방법이다. 표 5에 각 단계별 반응시약 및 조건을 요약하였다.

표 5. 반합성에 의한 **Corynomycolic acid**의 제조단계별 조건 및 수율

Reaction type	Method / condition	Yield
i) hydrolysis	● aq. KOH, EtOH에 methyl 3-oxo ester 를 용해시킨 후 실온에서 overnight	i) ↓
ii) stereoselective reduction	● i)의 반응후 EtOH을 제거한후 물을 가하고 Baker's yeast suspension에서 발효반응(28~29℃, 48hrs).	iii) 40%
iii) esterification	● CH ₂ N ₂ 사용(mp 55.6~56℃)	
iv) stereoselective α-alkylation	● LiN(<i>i</i> -Pr) ₂ , n-C ₁₄ H ₂₉ I, PO(NMe ₂) ₃ 사용(mp 59.2~62.5℃)	50%
v) hydrolysis	● aq.KOH, EtOH 40℃에서 20hrs 반응(mp 77.8~79.2℃)	85%

3. 전합성에 의한 corynomycolic acid 합성에

Y. Ishigami 등은 지방산에스테르를 Claisen 축합반응시켜 2-alkyl-3-oxo ester를 얻고 환원제를 사용 3-oxo group을 3-hydroxy group으로 바꾼뒤 염기 조건하에서 가수분해와 산처리를 하여 총탄소수 16과 24인 2-alkyl-3-hydroxy fatty acid를 전체 수율 40% 내외로 합성하였다고 발표하고 있다. T. Fujii 등은 앞서의 방법을 약간 변형시켜 거의 유사한 수율로 총탄소수가 12, 16, 20, 24, 28 인 2-alkyl-3-hydroxy fatty acid 및 그것의 염을 합성하였다. (Scheme 2). 표 6에 각 단계별 반응조건 및 수율을 요약하였다.



Scheme 2. 전합성에 의한 corynomycolic acid의 제조

표 6. 전합성에 의한 **Corynomycolic acid**의 제조단계별 조건 및 수율

Reaction type	Method / condition	Yield
i) Claisen Condensation	<ul style="list-style-type: none"> ● oil dispersion 상태인 60% NaH(0.2mol)과 ethylhexanoate (0.4mol)에 EtOH을 서서히 가한다. ● 90℃, 80mmHg로 감압하여 발생하는 수소기체를 제거 하면서 5-6시간 동안 반응 ● 감압증류 정제 	80%
ii) selective Reduction	<ul style="list-style-type: none"> ● 1.3당량의 NaBH₄와 용매로 EtOH 사용 ● 20분간 ice bath에서 NaBH₄를 가하고 2시간동안 실온에서 반응 	60%
iii) Hydrolysis	<ul style="list-style-type: none"> ● 2당량의 KOH와 EtOH 사용 2시간동안 reflux 	99%

반응의 1단계인 Claisen condensation 반응에 사용된 sodium hydride(NaH)는 수분과 격렬히 반응하며, 화재의 위험성 때문에 통상 oil dispersion 상태로 시판되고 있어 반응중 또는 반응후 오일을 제거해야 한다. 또한 축합반응의 출발물질과 생성물질이 모두 에스테르이기 때문에 분리, 정제하기 곤란하고 환원반응시 의 hydride는 carbonyl carbon의 양쪽에서 거의 같은 확률로 공격이 가능하므로 광학활성이 아닌 racemate 형태가 생성된다. 또한 총 탄소수가 24인, 2-decyl-3-hydroxytetradecanoic acid 의 경우 총수율이 11% 이며, 총 탄소수가 28인 2-dodecyl-3-hydroxy hexadecanoic acid 인 경우에는 16%의 낮은 수율을 보이고 있다.

IV. 2-branch alkyl-3-hydroxy fatty acid의 물성

1. 계면활성능력

표 7에 여러가지 생계면활성제와 합성된 corynomycolic acid의 계면활성 능력을 비교하였다.

표 7 cmc, γ_{cmc} , interfacial tension at decane/water interface (30°C)
^a20°C, ^b25°C.

	cmc (M)	γ_{cmc} (dyne/cm)	Interfacial tension (dyne/cm)
Synthetic corynomycolate			
Na 2-butyl-3-hydroxyoctanoate(C12)	1.6×10^{-2}	43.2	29.4
Na 2-hexyl-3-hydroxydecanoate(C16)	7.0×10^{-3}	31.2	11.4
Na 2-octyl-3-hydroxydodecanoate(C20)	8.0×10^{-4}	25.0	1.5
Spiculisporic acid-Na	1.2×10^{-2}	33.9	4.5
Agaricic acid-Na	4.0×10^{-4}	52.2	19.4
Microbial corynomycolate	$ca 5.6 \times 10^{-4}^a$	40.0	10.0
Na laurate(C12)	$2.6 \times 10^{-2}^b$	-	-
Na stearate(C18)	-	68.0 ^a	34.0 ^a
Na 2-hydroxystearate	-	47.0 ^a	10.0 ^a

합성된 corynomycolic acid의 탄소수가 증가함에 따라서 cmc, γ_{cmc} , interfacial tension(at decane/water interface)의 값이 감소하는 경향을 보여주고 있으며, 비슷한 탄소수의 지방산에 비하여 매우 높은 계면활성 능력을 보임을 알 수 있다. 또한 영형태의 다른 생계면활성제와 비교할 경우에도 총탄소수가 16,20인 경우에는 계면장력이나, 표면장력에서도 낮은 값을 보여 뛰어난 계면활성능력을 보유하고 있음을 알 수 있다. 또한 합성된 corynomycolic acid와 미생물에 의해 제조된 생계면활성제의 계면활성 능력을 비교하여 볼 때 합성 corynomycolic acid의 탄소수가 20일 경우에는 미생물로부터 얻은 corynomycolate와 비교하여도 유사한 계면활성 능력을 보이고 있음을 알 수 있다.

2. 농도에 따른 계면활성능의 변화

2-butyl-3-hydroxyoctanoic acid는 총탄소수 12이며, 2-hexyl-3-hydroxydecanoic acid는 총탄소수 16인 biomimetic corynomycolic acid이다. 총탄소수가 증가, 농도가 높아질수록 계면장력은 감소한다(그림 3). 총탄소수 20인 경우는 10^{-3} M 정도에서 1~2 dyne/cm이 매우 낮은 값을 보인다.

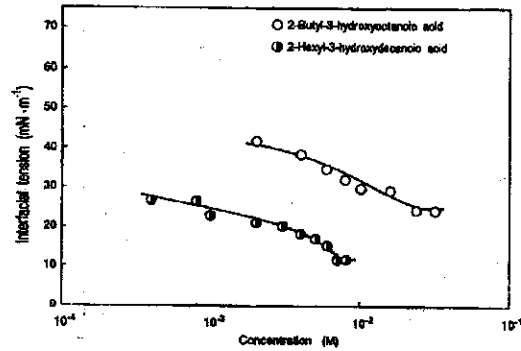


그림 3. 합성 corynomycolic acid의 농도에 따른 계면장력의 변화

표면장력의 값도 역시 농도가 증가하면 감소하며, 탄소수가 증가할수록 표면장력이 감소한다.(그림 4)

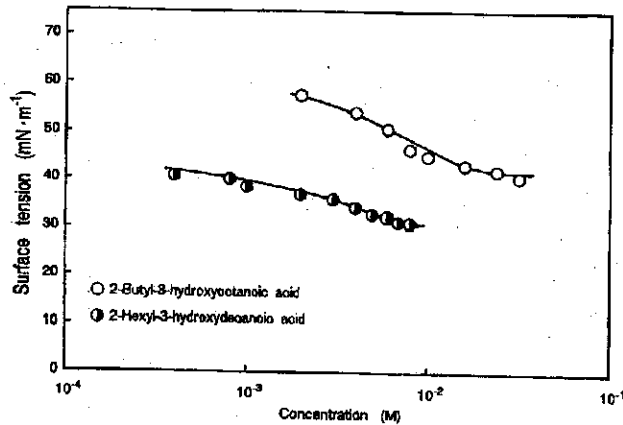


그림 4 합성된 Corynomycolic acid의 농도에 따른 표면장력(30°C)

3. Corynomycolic acid 의 침투작용

침투작용 평가는 목면포 및 felt포(10x10mm, 상대습도 60%에 보관된 것)를 평가대상 물질의 수용액상에 띄워 놓고 천조각이 젖어 액면을 이탈하기까지의 소요시간으로 평가한다. 2개의 alkyl chain을 갖는 강력한 침투제인 AOT[sodium 1,2-bis(2-ethylhexyl oxycarbonyl)-1-ethanesulfonate]에 비해 침투 작용은 떨어지는 것으로 알려져 있다.

(표 8)

표 8 침투작용 평가 결과

침투제	농도 (%)	침강시간(초)	
		Cotton	Felt
Sodium 2-butyl-3-hydroxyoctanoate	0.1	>500	>500
Sodium 2-butyl-3-hydroxyoctanoate	0.5	>500	0.8
Sodium 2-butyl-3-hydroxyoctanoate	1.0	0.1	0.1
AOT	0.1	1.2	0.8

4. Corynomycolic acid 의 분산작용 평가

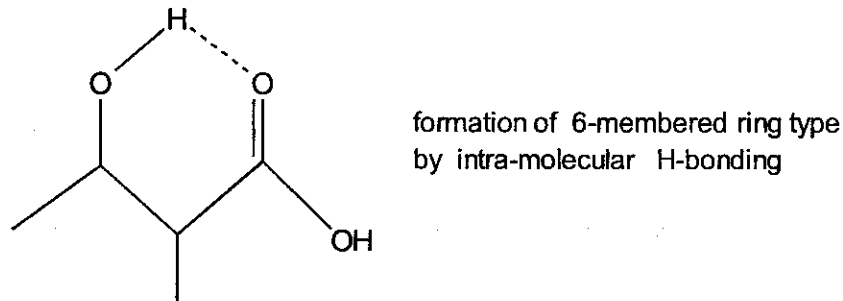
난용성 고체 미립자인 α -Copper phthalocyanin blue 에 대한 분산작용을 탁도측정으로 평가한 결과 0.5% 이상의 농도에서는 우수한 분산능력이 있음을 보여주고 있다.(표 9)

표 9 분산작용 평가 결과

분산제	농도(%)	분산력(탁도측정)
Sodium 2-butyl-3-hydroxyoctanoate	0.1	51
	0.5	80
Sodium 2-hexyl-3-hydroxydecanoate	0.1	27
	0.5	75
Rhamnolipid A	0.1	44
Rhamnolipid B		75
Sodium trehalose lipid		37
AOT		46
POE(9) nonyl phenyl ether		71

5. Corynomycolic acid의 화학구조가 계면활성에 미치는 영향

일반 지방산인 경우는 C18 이상에서는 계면활성제로써의 기능이 불량하다. 반면 *C. lepus*로부터의 Corynomycolic acid는 총탄소수가 거의 25이상이고 main chain은 C20 이상이다. 그러나 단순한 fatty acid보다 훨씬 효과적인 계면활성제로 작용하는 이유는 hydroxy group의 영향 때문이며 특히 그 위치가 중요하다고 알려져 있다. 가장 효과적인 hydroxy 기의 위치는 β position 이다. Corynomycolic acid의 β -hydroxy는 COOH와 6-membered H-bonding ring 형태의 안정한 구조를 형성하며(Scheme 3) 이러한 상호작용은 생계면활성제로써의 유효성과 pH 비의존성에 영향을 준다. 다른 가능성으로 hydroxy와 인접한 다른 분자의 COOH와의 H-bonding도 가능하다.



Scheme 3. Schematic presentation of intra-hydrogen bonding of corynomycolic acid

상기와 같은 구조 때문에 corynomycolic acid는 수용액 표면에서 특이한 배향을 갖는 것으로 이해되고 있다. 각각의 분자가 물에서 2개의 hydrophilic group을 갖고 두개의 lipophilic chain은 위의 oil 또는 air에 배향하며 이러한 형태는 우수한 계면활성을 갖는 phospholipid나 α -sulfo-branched fatty acid와 동일한 것으로 생각되어 진다. Carboxy와 hydroxy group을 분자내에 모두 가지고 있기 때문에 corynomycolic acid는 지방산과 고급 alcohol의 단순 혼합 system 보다 훨씬 우수한 성능을 발휘한다. Branch alkyl group을 갖지 않는 3-hydroxy fatty acid는 탄소수가 증가할수록 표(계)면장력이 감소하고 3-hydroxy fatty acid의 계면활성제로써의 성능은 C-chain 구조와 갯수에 의존하는 경향을 보인다

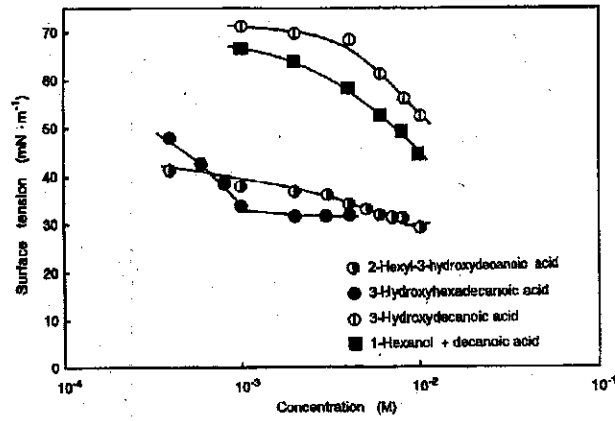


그림 5. 여러가지 지방산의 농도에 따른 계면장력의 변화

V. 지질계 생계면활성제의 응용

앞에서도 언급한 바와 같이 생계면활성제의 개발은 안전성이 높고, 생분해도가 높으며 기능이 뛰어난 기본 소재의 개발이라고 볼 수 있으며, 이것이 응용되는 산업 분야에서 중요한 부분을 차지한다고 볼 수 있다. 생계면활성제가 가지는 생리활성 기능을 이용하여 생리활성 의약품소재로서 이용이 가능할 것으로 보이며, 최근에 기능성 화장품의 시장의 확대와 더불어 생리활성 향장소재로서 응용이 가능하다. 여러가지 생계면활성제가 응용되는 분야를 아래 표 10.에 요약하였다.

표 10. 생계면활성제의 응용분야

응용분야	기능	생계면활성제
Fine chemicals	Emulsifying, spreading agents Wetting, penetrating agents Special pigments Antistatic agents Polymer materials	Trehalose lipid Corynomycolic acid Spiculisporic acid
Pharmaceuticals	Immune activation Thrombus solubilization Gall stone solubilization Antibiotics Drug carrier	Code factor Surfactin Bile acids Sophorolipids Rhamnolipids
Agriculture	Pestisides	Lecithin
Biochemicals	Protein solubilizers Liposome materials	Sucrose lipids Phospholipids
Cosmetics	Skin moisturizers Skin care Sweat control	Sophorolipids Emulsan Agaricic acids
Food additives	Foaming agents Emulsifying agents Stabilizers (bakery)	Saponin Lecithin Mannosylerythritol lipids

1. 화장품공업에 사용되는 생계면활성제

초기 화장품공업에 사용되었던 계면활성제는 soap과 glycerol monostearate가 있다. 이들은 지금도 여전히 많이 사용되고 있으나 그 외에 많은 계면활성제가 개발되어 적용되고 있고 그 중에는 생계면활성제도 포함된다. 표11 에는 일본에서 개발되었다고 발표된 바 있는 생계면활성제를 정리하였다. 이 생계면활성제는 최근 요구되고 있는 낮은 자극성과 자극완화, 피부친화성을 갖추고 있으며 재활용 가능한 원료로부터 얻을 수 있는 장점이 있는 반면 제조가격이 비싼 단점이 있다.

표 11. 일본에서 개발된 생계면활성제들

	Product	Organization	Productivity	remarks
Glycolipid	Sophorolipid	Kao	120g/L	Humectant (SOFINA)
	Mannosyl erythritol lipid	Tsukuba Univ.	35.4g/L (as lipid) 25.4g/L (as n-alkane)	
	Rhamnolipid	Tokyo Univ.	2.5g/L	
	Trehalose	Kyowa Hakko	1.3g/L	Difficult to modify because of ester bond
Lipo-amino acid	Cerilin	Shizouka Univ.		
	Emulsifying Factor	Asahi Kasei		Suitable for emulsifying hydrocarbon
Fatty acid	Spiculisporic	Tsukuba Univ.	110g/L	Low foaming activity antiestrostatic agent
Sugar ester		Kyowa Hakko	1.5g/30g cell	Bioconversion from fructose and lauric acid
Sugar ester		Kitasato Univ.		Bioconversion using lipase recovery 88%
N-Acyl amino acid		Ajinomoto	1.7mg/0.47g cell	Bioconversion from glutamic acid and fatty acid
Phosphatidyl glycerol		Yakult		From soybean lecithin using phospholipase D
Lysolecithin		Kyowa Hakko		
Oligosaccharide fatty acid ester		Nihon Surfactant	22.5g/L	

화장품 분야의 경우 기존 합성유화제가 대부분 사용되었으나, 앞에서 언급한 2-alkyl-3-hydroxy fatty acid의 경우 액정구조 형성이 용이하여 화장품에서 고기능을 가지는 소재로서 이용가능성이 높다. 유화물에서의 오일상의 표면에서 유화제나 유화보조제에 의한 액정구조는 유화물의 상안정성을 증대시키고, 고체 표면에서의 흡착력을 증대시키는 경향이 있어 유효성분의 효율적인 피부표면에서의 흡착 및 잔류가 가능하다. 때에 따라서는 연속상내에 라멜라 액정구조를 형성하여 점도를 향상시키고 thixotropy 성을 보이는 경우도 있어서 화장품과 같은 유화물에 많은 적용이 예상된다.

2. 청정 환경 소재로서의 응용

2-alkyl-3-hydroxy fatty acid가 경제적으로 제조될 경우 그 자체로도 corynomycolic acid 혹은 mycolic acid로 알려진 생계면활성제로, 유출유처리제등에 이용이 가능하며, 여러가지 당(mannose, glucose, maltose, cellobiose, trehalose)과 반응시켜 mannose-6-corneomycolate, glucose-6-corneomycolate, maltose-6-corneomycolate, cellobiose-6-corneomycolate, trehalose-6-corneomycolate의 제조가 가능하다. 생계면활성제가 가지는 높은 생분해도, 안전성의 특성을 이용하여 2차 오염이 없는 해양환경 보전기술로서 이용이 가능하며, 실제 Exxon 사의 Valdez호에 의한 유류 오염시 처리에 생계면활성제의 일종인 Rhamnolipid를 사용하였다고 발표되고 있다. 또한 2차 오염이 적은 특징을 이용하여 토양오염 정화 및 석유의 2차회수에 이용이 될 수 있다. 특히 trehalose corneomycolate의 경우 석유의 2차 회수에 이미 사용된 예가 있는 물질이다. 뿐만 아니라 유성성분으로 오염된 토양을 복원하는데 여러가지 생계면활성제를 사용할 경우 효과가 우수한 것으로 보고되고 있어서 향후 환경보전 관리 기술의 소재로서도 이용가능성이 높다고 보여진다. 결과적으로 여러 산업 분야에서 환경적인 측면에서의 경쟁력 강화 측면뿐만이 아니라 오염 환경의 복원과정에도 사용될 수 있는 핵심소재로서 가격 및 품질 경쟁력이 있는 생계면활성제의 제조 기술이야말로 무엇보다도 중요한 부분 중에 하나라고 볼 수 있으며, 향후에 많은 기술 발전이 있기를 기대한다.

VI. 참고 문헌

1. D. Cooper, et al., *Appl. Environ. Microbiol.*, **37**, 4 ('79)
2. D. Cooper, et al., *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **58**, 77 ('81)
3. M. Utaka, et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1368 ('87)
4. Y. Ishigami, et al., *J. Oil Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1001 ('89)
5. T. Fujii, et al., *J. Oil Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 419 ('95)
6. Y. Ishigami et al, *J. Oil Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 322 ('94)
7. N. Kosaric ed., "Biosurfactants", Marcel Dekker Inc. ('93)
8. Y. Kimura, *Fragrance Journal*, No. 3, 22 ('92)