

당지질계 미생물 계면활성제의 특성과 그의 응용

이 선 주 · 남 기 대

충북대학교 공과대학 공업화학과
(1993년 2월 28일 접수)

Characteristic and Application of the Glycolipid Biosurfactant

S. J. Lee and K. D. Nam

Dept. of Ind. Chemistry, Chungbuk Nat. University, Chengju 360-763 Korea
(Received February 28, 1993)

요 약 : 최근에 있어 미생물 계면활성제에 대한 관심이 높아 지고 있다. 미생물 계면활성제는 현재 쓰이고 있는 합성 계면활성제와는 전혀 다른 구조와 성향을 갖고 있어 여러가지 용도로 쓰일 수 있고, 미생물에 의해 생산되므로 독성이 적고 생분해성이 양호하여 잠재적인 공해를 줄일 수 있다. 본 논문에서는 미생물 계면활성제 중 당지질 계면활성제의 종류와 생산 그리고 응용성에 관하여 논하였다.

Abstract: Many different types of synthetic surfactant are being used, but it is important to develop for a broad range of purposes in a large variety of different application. Biosurfactant are important because they present a much broader range of surfactant types and properties than the available synthetic surfactant. Furthermore, they are easily biodegradable and low toxicity, which reduce the potential of pollution. This article discusses the structure and properties of the glycolipid biosurfactants, their production and isolation from fermentation broths, and their potential applications.

1. 서 론

요즈음 미생물공업에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있으며, 생체내 구성물질의 기능과 그의 응용개발에 특히 많은 관심이 모아지고 있다. 생물은 일반적으로 그의 구성 성분의 대부분이 물이며 그 수용액 내에서 한 계로서 생체내 물질이 일정한 질서와 기능을 발휘하며 질서정연한 체계를 이루고 있다. 이 수용액 내에서의 생체물질의 질서의 유지와 기능의 발휘에는 생물 물질간의 계면질서와 그의 계면간의 물질의 수송에 제어하는 계면기능에 의해 많은 것들이 지배되고 있다는 것은 주지의 사실이다. 여기에서 생체 계면활성물질 다시 말해서 미생물 인자의 역할이

주목되고 있다. 일반적으로 미생물 계면활성제는 그 친수기 종류에 따른 분류에 의하여 다음과 같이 크게 다섯 가지로 분류할 수 있다.

- (1) 당을 친수기로 한 당지질계
- (2) Oligo peptide를 친수기로 한 acyl peptide계
- (3) 인산기를 친수기로 한 인지질계
- (4) 카르복실기를 친수기로 한 지방산계
- (5) 당, 단백질 또는 지질이 결합한 미생물 고분자계 (biopolymer)

본 논문에서는 (1)의 당을 친수기로 한 당지질계 미생물 계면활성제에 관하여 개괄적으로 소개를 하고자 한다. 또한 미리 말한 바와 같이 생체내 미생물 계면활성제는 극히 복잡한 생체물질군 중에 미량으로

존재하고 있기 때문에 그의 대량 정제품의 조정이 곤란한 것이 많고, 계면활성물질로서 평가 연구된 사례는 그리 많지 않다. 또한 미생물의 균체외에서 비교적 다량으로 축적·생산되고 있다. 다시 말해서 미생물 계면활성제(microbiol surfactant)에 있어서도 그의 생리학적 기능에 연구의 비중을 두는 경향이 있다. 그리고 계면활성물질로서의 특성에 대한 평가 연구는 극히 적고 더욱이 그의 응용성에 이르기까지는 연구되지 못한 것이 대부분이다. 그렇지만 미생물 계면활성제는 합성 계면활성제에서는 찾아 볼 수 없는 구조상 특징이 있고, 동시에 새로운 계면활성 기능을 발휘할 가능성을 많이 갖고 있다. 그리고 미생물 계면활성제의 연구는 앞으로 합성 계면활성제의 개발에 새로운 방법을 제시하게 될 것으로 기대된다.

2. 당지질계 미생물 계면활성제

당지질은 유기용매에 용해하는 성질을 갖는 지질로서 인지질과 함께 복합지질을 형성하며 지질과 당을 서로 가교결합하여 연결된다[1]. 화학적 구성에 있어서는 「지방족 알코올 또는 고급지방산과 결합한 당지질에서 얻어진 복합지질[2]」로 정의된다. 이 당지질을 그의 구조와 분포에서 다음과 같이 4개의 그룹으로 분류된다[1, 3].

- (1) sphingoglycolipid—동물
- (2) phytoglycolipid—식물
- (3) glyceroglycolipid—식물, 미생물
- (4) 구성단위가 sphingosine, glycerine을 갖지 아니한 당지질—식물, 미생물

이 분류에 따라서 당지질계 미생물 계면활성제를 기술하겠다.

3. Sphingoglycolipid계 미생물 계면활성제

Sphingoglycolipid는 glycosylceramide라고 부르기도 하며 장쇄 아미노알코올로 된 sphingosine 및 그 유도체를 주요 공통성분으로 하고, 이 sphingosine의 아미노기에 지방산이 산아미드결합을 한 ceramide의 말단 제일급 알코올기와 당이 glycoside 결합을 이룬 당지질로 되어 있다. 그의 일반적 구조를 Fig. 1에 도시하였다. Sphingoglycolipid는 동물계 당지질을 대표하는 것으로 식물계나 미생물계에 특징적인 glycerol 당지질과 함께 당지질의 한 분야로 되어있

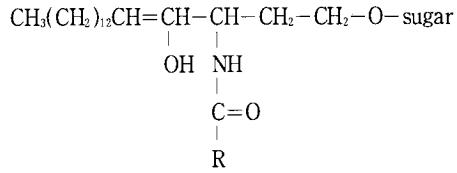


Fig. 1. sphingoglycolipid[1]

다. 포유동물의 조직에는 뇌신경조직에 특별히 많이 존재하고 다른 조직에도 상당량이 존재한다. 세포 지방내의 단백질에는 단백질과 결합하고 인지질 등과 함께 막 구조계의 형성에 관여하고 있으며 막 기능과의 관련이 주목되고 있다. 이 sphingoglycolipid는 현재 많은 종류로 분류되고 있으며 그중에 구조가 확인된 것만도 40여종이 넘는다. 또한 당의 종류와 수는 당과 당끼리 결합한 종류와 sphingosine이나 지방산의 탄소수가 다른 것들을 고려하면 천문학적인 숫자가 되고 있다[3].

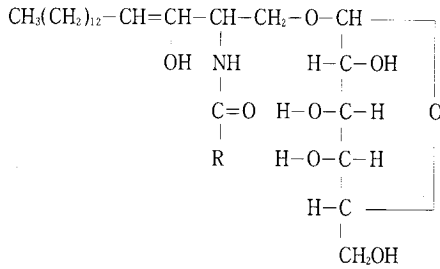
Sphingoglycolipid중에는 혈구의 모양을 갖는 물질, 호르몬의 항원 등 생물활성을 갖는 당지질도 알려져 있다. 또 어떤 종류의 지질성 대사이상질환(lipidoses) 예를 들면 goshe병(glycosylceramide의 이상축적증), shorushi병(sulfatide의 이상 축적증) 등과 같이 특이한 당지질이 특정기관에 다량 축적되어 대사이상질환을 야기시키는 것이 알려져 있기도 하며, 지질대사 연구의 중요한 관제가 되고 있다[4]. 다음에는 대표적인 sphingo 당지질을 기술한다.

3. 1. Ceramidemonohexoside(cerebroside)

이는 cerebroside란 이름으로 19세기 후반에 알려진 당지질이다. cerebroside는 뇌에 많이 있고, 백색분말 형태로 얻어진다. 에테르, 아세톤, 물에 녹지않고, 뜨거운 에탄올, 크로로포름, 피리딘에 녹는 당지질로 kersin, pherosin, nervon 및 oxynervon 등이 있다.(Fig. 2)

3. 2. Ceramide oligo hexoside

Rapport는 피부암에서의 그의 항 혈청과 결합한 물질 cytolipin H를 얻었지만 이것은 나중에 페나 혈구에 있는 ceramide dihexosid(Galβ→1 Glc β→1 Cer)로 되어 있는 것으로 판명되었다[5]. 이 계통의 당지질은 여러 동물의 페나 장 또는 간 혈청에서 얻어진다. 또한 Carter은 밀(소맥분)중에서 ceramide trihexoside의 존재를 발견하였다[6].



- kerasin R; CH₃(-CH₂)₂₂-
- phrenosin R; CH₃(-CH₂)₂₁-CH(OH)-
- oxynerwon R; CH₃(-CH₂)₁₃-CH=CH-(CH₂)₇-
- nerwon R; CH₃(-CH₂)₁₃-CH=CH-(CH₂)₆-CH-(OH)-

Fig. 2. Structure of the cerebroside[3].

3. 3. Mucolipid

Mucolipid의 globoside형은 dialuric산을 함유하지 않는 중성당과 hexosamine을 갖는 sphingolipid를 가르키는 당지질(사람의 피부 혈구 globoside I : GalNAc-Gal-Gac-Cer, forsmahaptene : GalNAc-GalNAc-Gal-Gac-Cer)등이다. Mucolipid의 용해성은 ceramide hexoside와 비슷하지만 에테르에 용해하는 경향이 있고 이러한 경향은 인지질 등이 공존하는 곳에 현저하게 나타나고 있다. 또한 그 이외의 큰 특징으로는 친수기의 증가에 따라 물에 용해하여 투명한 수용액이 되고 고분자 화합물처럼 거동하는 점이다. 그래서 ganglioside는 한때 고분자 물질로 알려졌었다. 이것은 이 지질의 특이한 커다란 미셀구조의 형성에 의한 것이었지만 물리 화학적으로 이런 현상은 생물학적 문제와 얽혀서 흥미있는 문제를 제공하고 있다[7, 8].

Gammack[9, 10]과 Burton[11]은 mucolipid의 물리 화학적 연구에 의하여 예를 들면 뇌 ganglioside의 평균 임계미셀농도(cmc)는 1.0×10⁻³mol(0.015% 이하), 미셀량은 20만 이상인 것과 또한 이의 cmc는 요소(2mol)나 아세트론(6.7mol)에 의해서도 전혀 영향을 받지 않는 것으로 보고 되었으며, ganglioside 미셀의 안정성은 소수성 결합력만으로 설명이 되지 않고 있다. Sphingoglycolipid의 면역현상 실험, 예를 들면 혈청학적인 능력을 측정 할 때 당지질 이외의 콜레스테롤이나 레시틴등의 보조지질을 가하지 않고는 되지 않는 경우가 보고되고 있다. 이것은 당지질이 미셀구조의 형성에 관련이 있다고 생각된다 [12,13].

3. 4. Sulfatide

Sulfatide의 일종으로 황산기가 당의 알코올기와 에스테르 결합한 당지질이다. 옛부터 cerebroside sulfuric ester로 알려졌다. Sulfatide는 일반적으로 뇌나 콩팥에 있지만, 뇌 단백질, 척수에는 특히 많이 존재하고 있다(Fig. 3).

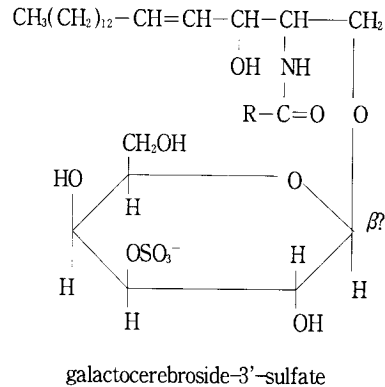


Fig 3. Cerebroside sulfuric ester[1].

4. Phytoglycolipid계 미생물 계면활성제

동물의 sphingolipid에 비하면 식물의 sphingolipid는 잘 알려져 있지않다. 식물의 sphingolipid의 일반적 특징은 sphingosine 보다도 phytosphingosine형의 염기를 함유하고 있다는 것이다. Phytosphingosine는 Carter[14] 등에 의하면 콩의 종자에서 분리시킨 당지질로 sphingomyelin, phosphoinositide, 당지질의 셋이 합쳐진 것과 같은 구조를 갖고 있는데, 복잡한 물질로 정제가 곤란하기 때문에 최종적인 구조는 정해지지 않고 있다[3]. 또한 이 당지질은 그 이후 소장이나 콩팥의 당지질 등에도 많이 함유하고 있는 것으로 판명되었다(Fig. 4).

5. Glycerol glycolipid계 미생물 계면활성제

Glycerol glycolipid는 glyceride를 골격으로 한 당지질로 mono galactosyl diglyceride, digalactosyl diglyceride 및 sulfo lipid 등이 주된 것이다. 이런형의 당지질은 고등동물에서 조류나 광합성 세균에 이르기 까지 광범위하게 분포되어 있고, 식물이나 미생

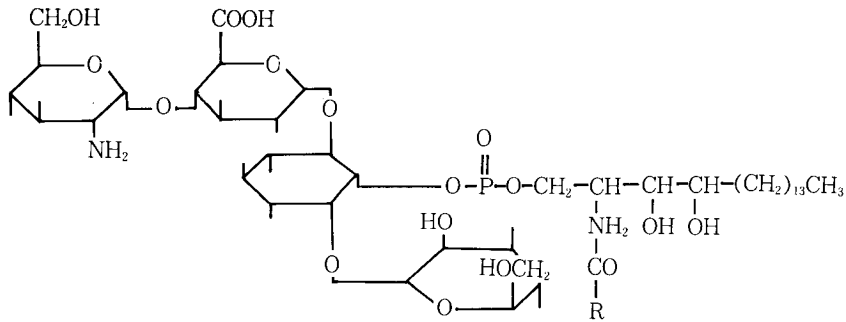


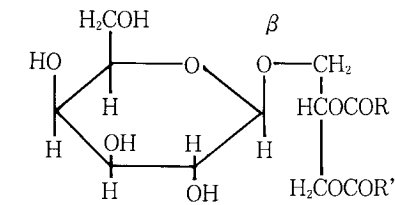
Fig. 4. Phytoglycolipid(CSE, brane, kidney)[1].

물의 당지질을 특이하게 갖고 있는 것이다[11,13].

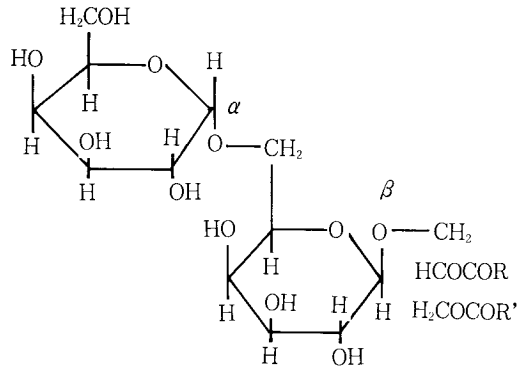
5. 1. Mono glycosyl diglyceride digalactosyl diglyceride

이런 형태의 glycerod당지질은 Carter[5] 등에 의하여 소맥분에서 처음 발견된 것으로 그 후 고등식물에서 녹조류까지 식물계에 광범위하게 분포되어 있는

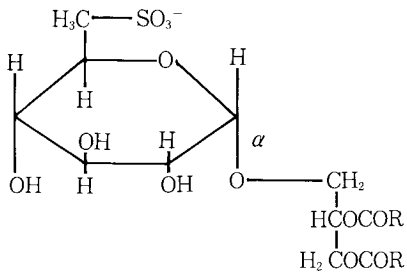
것이 판명되었다.(Fig. 5) 이들 glycerod당지질은 식물세포의 엽록체의 라멜라 막 구조에 집중되어 존재하고 있고, 특히 sulfolipid는 galactosyl diglyceride와 함께 그의 막의 주성분으로 되어 있고, 광합성 기능에 중요한 관련을 갖고 있는 것으로 보고 있다[3, 16].



monogalactolipid
[β-D-galactopyranosyl-(1→1')
-2', 3'-diacyl-D-glycerol]



digalactolipid
[α-D-galactopyranosyl-(1→6')-β-D-galactopyranosyl-
(1→1')-2', 3'-diacyl-D-glycerol]



sulfolipid
[6-sulfo-α-D-quinovopyranosyl-(1→1')-2', 3'-diacyl-D-glycerol]

Fig. 5. Glyceroglycolipid of the plant [11, 17, 18].

5. 2. Sulfolipid

Benson에 의하여 클로레라에서 발견한 수용성으로 계면활성이 강한 특이한 당지질이고 sulfatide와는 달라서 Sulfolipid는 sulfon산기가 6위치의 탄소에 직접 결합되어 sulfo 결합을 한 glycerol 당지질로 되어 있다. 이것은 5.1에서 설명한 바와 같이 염록체의 막구조에 집중적으로 존재하고 있다. 또한 sulfolipid의 지방산은 불포화도가 높은 지방산 조성으로 되어 있다 [3].

5. 3. 미생물의 glycerol 당지질

Macfarlane[19]은 세균의 일종인 *Micrococcus lysodeikticus*에서 α -mannosyl diglyceride를 발견한 후 미생물의 glycerol 당지질의 연구는 지속적으로 이루어 졌으며, 여러 가지 glycerol 당지질이 미생물 특히 그람양성균에 널리 존재하고 있는 것이 알려졌으며, 많은 종류의 glycerol 당지질이 발견되고 있다. Glycerol 당지질은 미생물에 공통적으로 존재하고 있는 당지질로 알려졌다[20,21](Fig. 6).

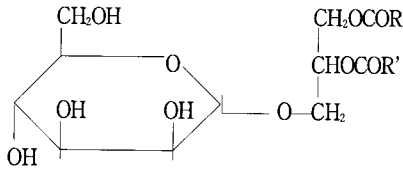


Fig. 6. Mannosyl diglyceride[3,19].

이것은 그람양성균에는 세포막 내에 또 그람음성균에서는 세포막이나 세포벽에 존재하고 있다. 이 당지질의 모형은 α -diglucosyl, β -diglucosyl, α -dimannocyl, β -digalactosyl 또는 α -galactosyl glucosyl diglyceride 등의 5개가 중요한 구조로 분류된다. 또한 미량성분으로는 mono-, tri-, tetra glycosyl diglyceride형이 존재하는 것으로 알려졌다. Glycerol 당지질의 계면화학적 성질은 조사되어 있지 않지만 Wilken[22]에 의하여 *Lactobacillus fermenti*에서 분리된 당지질에서 미셀형 성능이 있다는 것이 보고되어 있다.

6. 그 이외의 당지질계 미생물 계면활성제

당지질의 구성단위로는 sphingosine(sphingo당지질)이나 glycerine(glycerol 당지질)을 갖지 않는 당

지질이 식물이나 미생물에 널리 존재하고 있다는 것은 잘 알려져 있다. 여기에서 이것들을 총괄적으로 기술한다는 것은 곤란한 일이다.

식물계에서의 대표적인 당지질로 되어 있는 것은 사포닌계 당지질에 관한 것으로 Manabe[23]와 Ishiue[24]의 상세한 총설이 있기 때문에 이를 참고하고 여기에서는 미생물계 당지질 그 중에서도, 연구가 잘 되어 있는 항산성균의 당지질과 환경이 좋지 않은 곳에서 서식하고 있는 미생물의 당지질과 함께 요즘 석유 발효연구의 급속한 진전에 따라 탄화수소 소자화성 미생물이 생산하는 당지질이 있다.

6. 1. 항산성균의 당지질

항산성균인 *Mycobacterium*속의 당지질의 연구는 결핵균의 균체성분의 연구로 옛부터 끊임없이 연구되어 왔다[25, 26]. 결핵균의 독성의 실체로 생각되는 Cord인자, *Mycobacterium*속에서 특이성을 갖고 있는 *Mycoside* 및 *Mycobacterium*속이 특이하고 유일한 인지질로 되어 있는 phospho-inosito-glycolipid등의 특이한 구조를 갖는 당지질이 알려져 있다(Fig. 7).

Cord 인자는 trehalose의 6.6' 위치에 거대장쇄를 갖는 mycolic acid($R-CH(OH)-CH(C_{24}H_{49})-COOH$. 천연에서 발견된 가장 긴 장쇄지방산으로 되어 있다.)가 2mol 에스테르결합된 당지질이다. 이와 유사한 구조를 갖는 당지질이 *diphtheria* 균에서도 분리되었다[27]. Wax D는 클로로포름에서 추출되고 뜨거운 아세톤에 불용인 복잡한 고분자 당지질로 되어 있다. *Mycobacterium*속에서 함유된 당지질로 B.C.G의 세포벽에도 결합상태로 존재한다.

6. 2. 환경이 나쁜 조건하에 미생물의 당지질[3]

고농도의 염 및 고온환경에서 서식하는 미생물의 당지질은 상당히 복잡한 구조를 갖고 있다. 30% 이상의 식염농도에서 양호하게 성장하는 극도호염성균(*Halobacterium*)에서 안정한 D배위의 입체화학구조를 갖는 에테르 결합형태의 glycerol 당지질이 얻어졌다. 이균의 인지질도 에테르와 결합되어 있고, 나쁜 환경에 적응한 화학구조로 되어 있는 것으로 생각한다. 70~75°C 이상의 고온에서 자라나는 호열성 세균, *Thermus thermophilus*는 그의 균체지질의 70%를 차지하는 특이한 구조의 glycerol 당지질로 되어 있다. 다시 말해서 고온·산성 아래에서 자라나는 호열호산성 세균 *Bacillus acidocaldarius*는 지방산기에

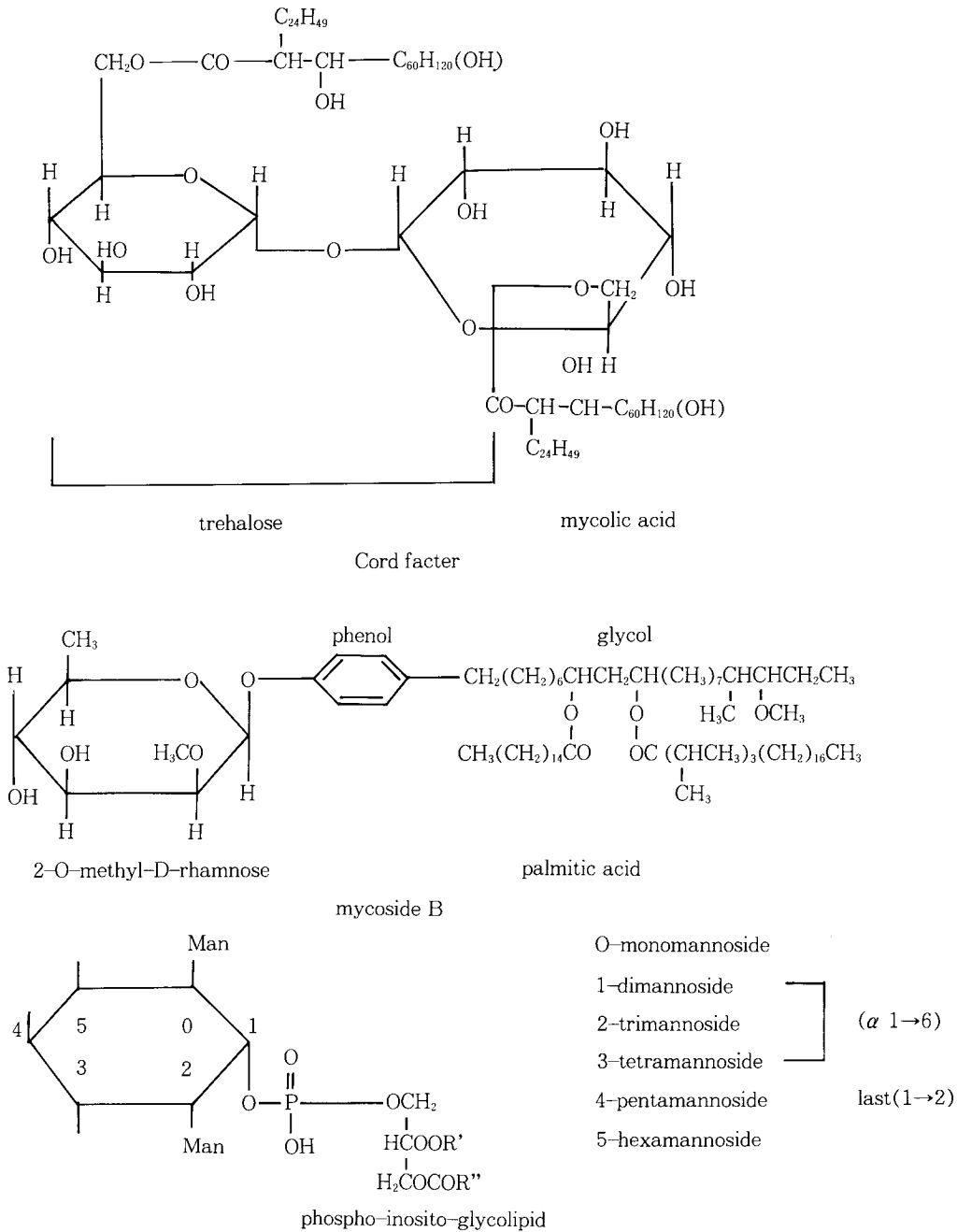
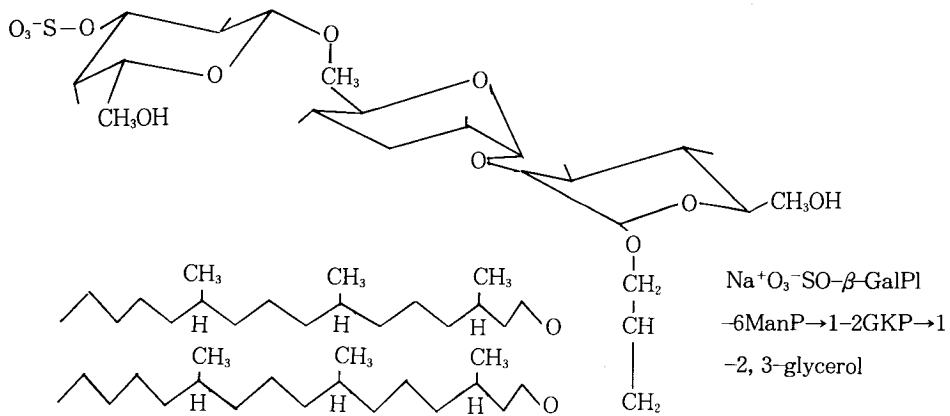
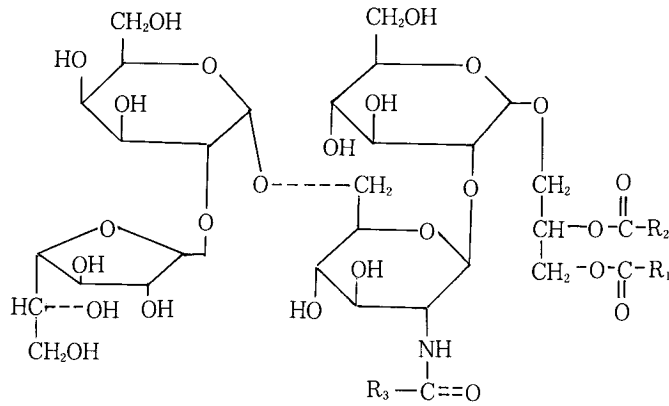


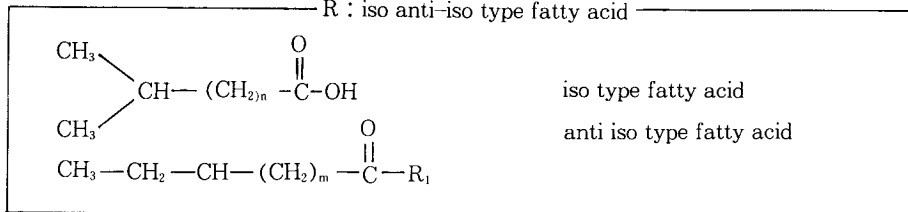
Fig. 7. Glycolipid of antiacidic mycobacterium[1,3].



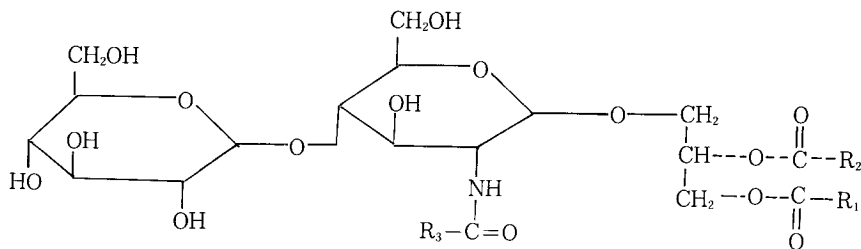
structure of the glycolipid prefer high temperature and high saline



R : iso anti-iso type fatty acid



prefer heat microorganism



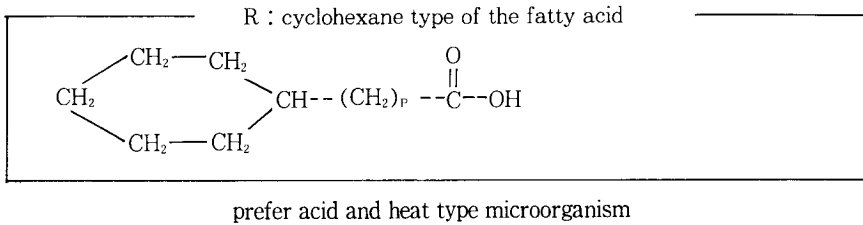


Fig. 8. Glycolipid of living the strict condition microorganism[3].

Table 1. Biosurfactant of the Extracellular Glycolipid

Glycolipid	Micrroorganism	Product(g/ℓ)	Carbon Source	Literature
rhamnolipid-I	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	3.4	n-paraffin	(30)
rhamnolipid-II	<i>P. aeruginosa</i>	5.1	n-paraffin	(30)
rhamnolipid-III	<i>Pseudomonas</i> sp.	3.4	n-paraffin	(31)
rhamnolipid-IV	<i>Pseudomonas</i> sp.	10.2	n-paraffin	(31)
trehaloselipid	<i>Arthrobacter paraffineus</i>	1.3	n-paraffin	(32)
sophorolipid	<i>Torulopsis bomicola</i>	120	glucose-wax	(33)
mannosylerythritol lipid	<i>Candidal</i> sp.	35.4	wax	(34)

cyclohexane을 갖는 glycerol 당지질을 함유하고 있다. 이와 같은 당지질로 나쁜 환경하에 미생물이 적응하기 위해서 필요한 구조로 되어 있다(Fig. 8).

6. 3. 탄화수소 자화성 미생물의 균체 외 당지질

대략 15년의 탄화수소발효(다시 말해서 석유발효)가 현저히 진전됨에 따라 탄화수소를 이용하는 미생물의 어떤 종의 균은 배양액중에 어떤 불용성 탄화수소를 균체내로 섭취하기 위해서 유화성 물질 즉 미생물 계면활성제를 균체 외부에서 분비생산하는 것으로 알려졌다. 이 미생물 계면활성제는 미생물에 의하여 각각 다른 구조를 갖고 있다. 그것은 구조별로 분류하면 당지질계, acyl peptide계, 인지질계, 지방산소의 고분자계 등 5개의 그룹으로 나누어진다. 이 미생물이 생산하는 미생물 계면활성제는 인지질을 제외하고는 어느 것이나 합성계면활성제에서는 찾아볼 수 없는 구조상 특징을 갖고 있다. 또한 그의 생산량도 지금까지 생체내 미생물 계면활성제에 비하여 다량으로 축적 생산된다. 오늘날 발효기술을 살펴보면 그 공업화의 단계에서 생산 가능성이 없어지기 때문에 이 미생물이 생산하는 미생물 계면활성제를 이용한 용도 개발이 진행되고 있다[28, 29]. 현재 이 미생물 계면활성제를 이용하여 응용개발되고 있는 것은 공업

용 계면활성제는 물론 이거니와 석유오염을 제거하기 위한 무공해 유화 분산제, 콜타르에서의 석유분의 회수제, 고갈유전의 3차회수제등이 검토되고 있다[28, 29].

Table 1에 현재 알려져 있는 당지질계 미생물 계면활성제를 정리하였다. 당지질 형태에 있어서는 그 당의 잔류기의 분류로 rhamnose[30,31], trehalose형[22], sophorose형[33], 또는 mannosyl erythritol형[34] 4개의 그룹으로 당지질이 분류되고 있다. 여기에서는 이의 당 잔류기의 형태로 각각의 당지질에 관하여 설명하겠다(Table 1).

6. 3. 1. Rhamnolipid

현재 알려진 rhamnolipid계 당지질은 Fig. 9에 기재한 바와 같이 4종류로 되어 있다. rhamnolipid-II는 Jarvis[35]가 1949년 *Pseudomonas aeruginosa*로 생산하는 당지질로서 최초로 보고되고 그 항균 활성보다는 항생물질로서 기대되어 연구가 진행되었다[46].

한편 Hisatsuka[37]는 탄화수소를 이용하는 *Pseudomonas aeruginosa*의 탄화수소발효를 연구하여, 배양액중에서 생산 축적된 당지질이 본 균주의 탄화수소발효를 현저하게 증식 촉진하는 효과를 가져왔다.

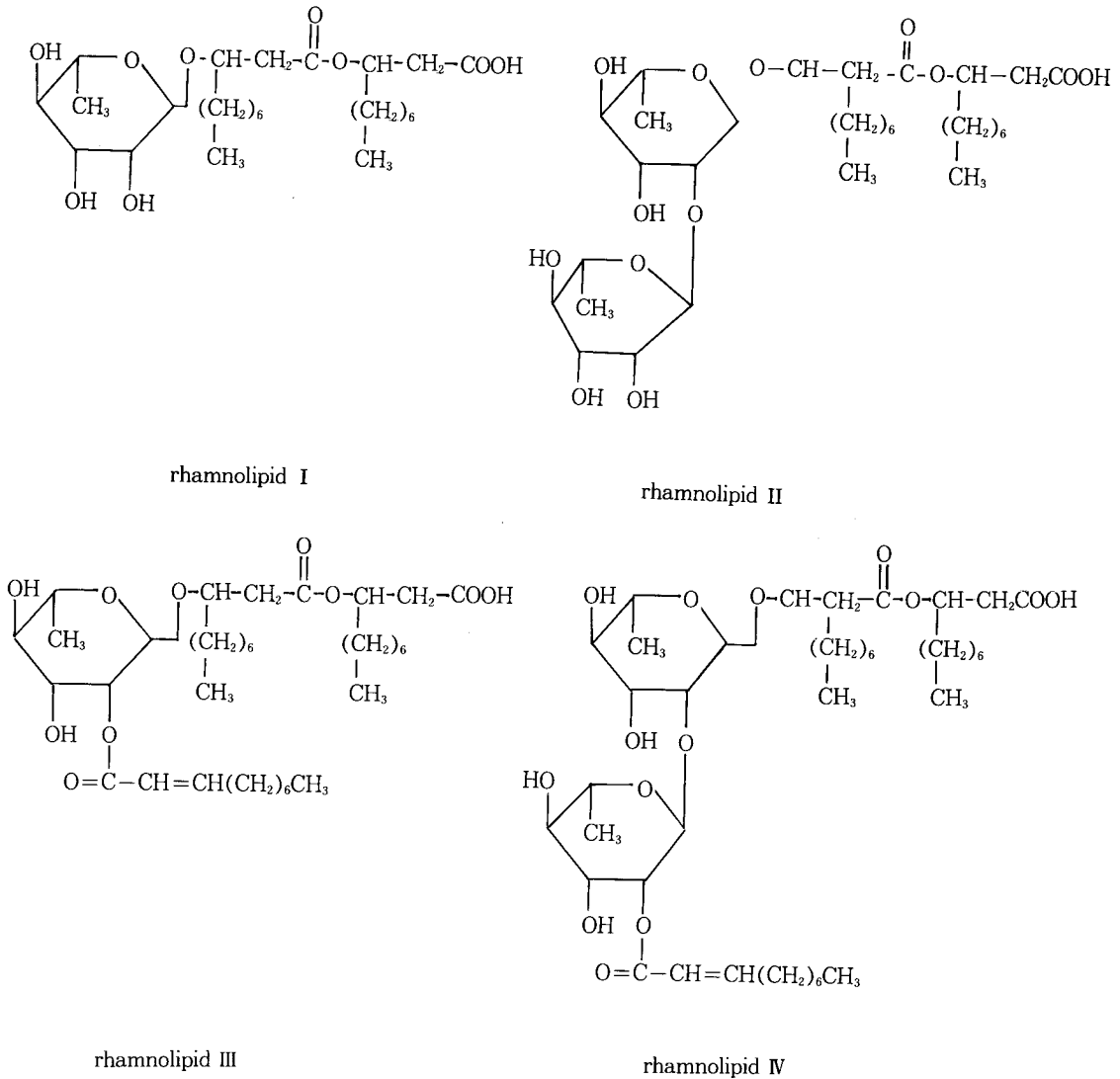


Fig. 9. Glycolipid of the rhamnolipid[30,31,35,37].

이 당지질의 구조 해석의 결과 우선 Jarvis가 발견한 rhamnolipid-II인 것이 판명되었고, 이 rhamnolipid-II에 의해 균체에 탄화수소를 섭취하므로 이 촉진작용에 대한 연구가 진행되며, *P. aeruginosa*의 주변의 균주에 관하여 상세한 연구가 진행되었다. Itob[30]는 rhamnolipid-I과 II를 같이 생산하는 균주를 발견하고, Yamaguchi[31]는 rhamnolipid-III와 IV를 같이 생산하는 균주를 발견하게 되었다. 어느 것이나 탄화수소의 발효에 따라 균체의 증식을 현저하게 촉

진하는 작용이 있고, *P. aeruginosa*의 탄화수소 자화에 반드시 이용되는 물질이라는 것을 확인하였[37, 28].(Fig. 9)

이 당지질의 작용은 물에 불용인 탄화수소를 균이 접촉하여 섭취하기 쉽게 한 것으로 유화 분산되어야 하며, 그와 같은 작용을 갖는 합성계면활성제는 Tween 80이나 polyoxyethylene nonyl phenol ether 등이 대체 할 수 있다(Fig. 10. 11).

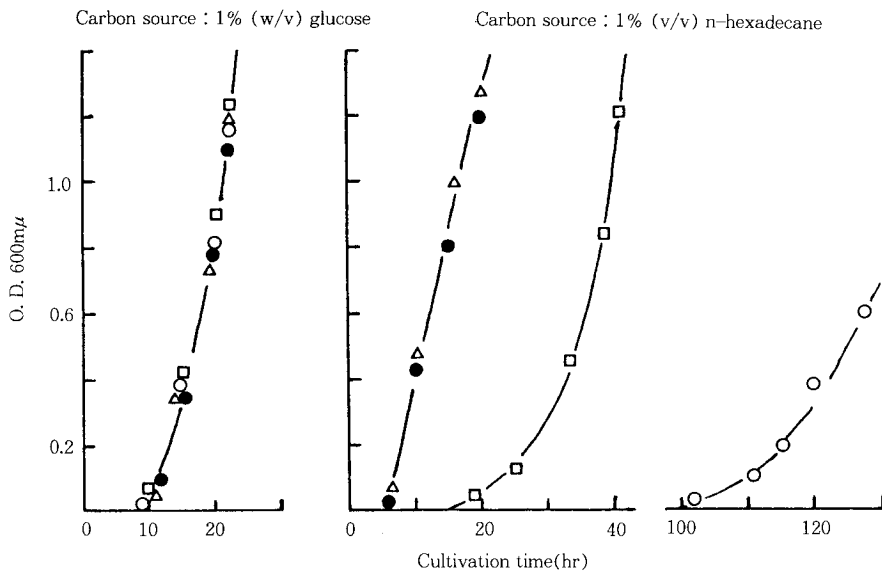


Fig. 10. Effect of growth stimulant and surfactant on the growth of *P. aeruginosa* S₇B₁.

○—○ : No addition ●—● : RL-(0.025%)
 △—△ : Noigen EA 141(0.025%) □—□ : Tween 20(0.025%)

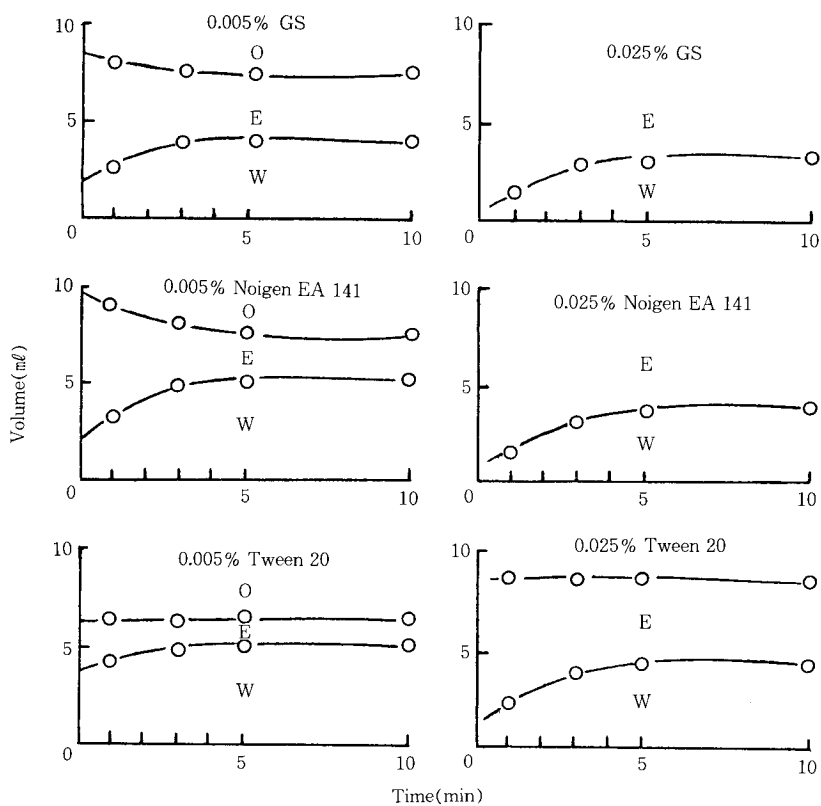


Fig. 11. Comparison of emulsion power of the rhamnolipid-II-(RL-II) and synthetic surfactants[37].

O : Oil phase E : Emulsified phase W : Water phase

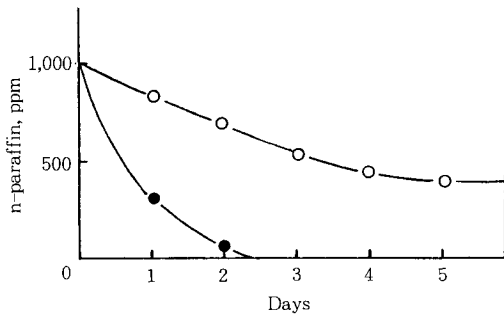


Fig. 12. Degradation of n-paraffin by activated sludge[31].
 - ○ - : Standard activated sludge
 - ● - : Sugar lipid-added activated sludge

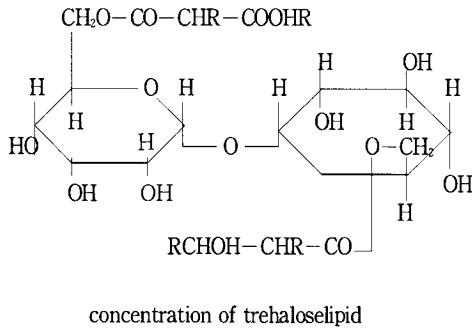


Fig. 13. Trehaloselipid[39,40]

또한 활성슬러지에 rhamnolipid-III와 IV 혼합물을 첨가하고 n-paraffin의 분해속도를 조사하였을 때 이 당지질은 현저하게 분해 촉진작용을 증가 시켰다. 즉 활성슬러지 중의 탄화수소 자화성 미생물이 n-paraffin을 섭취하므로 활성을 촉진하는 작용을 하게 되며 그의 실용효과가 있다는 것을 Fig. 12에 나타내었다. 오늘날 이 당지질의 계면활성제로서의 특징이 상세히 연구 진행되었지만, 새로운 기능을 갖는 계면활성제로서의 이용가치가 보다 연구되어야 할 것으로 본다.

6. 3. 2. Trehaloselipid

Trehaloselipid는 탄화수소에서 당의 생산을 연구하는 과정에서 Suzuki[39]에 의하여 *Arthrobacter paraffineus*의 발효액에서 발견된 당지질이다(Fig. 13). 이 당지질은 rhamnolipid와는 달리 많은 세균속에서 발견되었다. *Corynebacterium Micrococcus*,

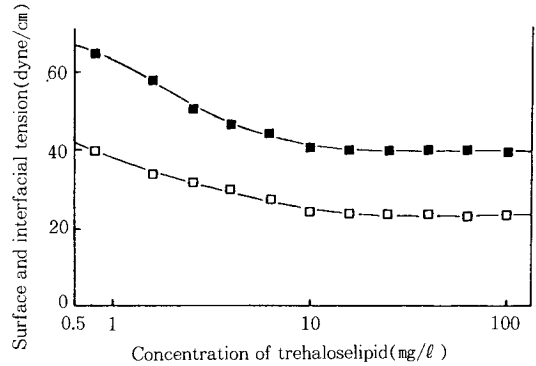


Fig. 14. Surface tension and interfacial tension of the trehaloselipid and n-paraffin[40].
 - ■ - : Surface tension
 - □ - : Interfacial tension

Mycobacterium, Nocardia[39]나 *Rhodococcus*[40]에 널리 분포되어 있다. 이 당지질도 rhamnolipid와 같이 이 당지질을 생산하여 탄화수소 자화성 미생물의 증식을 촉진하는 작용을 갖고 있다[39,40]. 또한 Wagner[41]는 trehaloselipid의 계면활성을 조사하고 계면활성제로서의 효력이 있다는 것을 알았고, 그의 응용개발을 추진중이다(Fig. 14).

6. 3. 3. tsophorolipid

Sophorolipid는 Tulloch와 Spencer[42]에 의하여 꽃의 밀납에서 분리시킨 효모 *torulopsis magnoliae* (후에 *T. bombicola*를 다시 분리시킴[43])의 glucose 발효액에서 발견된 당지질이다. 그의 화학구조는 glucose 2분자가 2-β-glucoside 결합을 한 sophorose에 ω- 또는 ω-1-hydroxy fatty acid가 β-glycosyl ether 결합을 한 ω- 또는 ω-1-L-[-2'-O-β-D-glucopyranosyl-β-D-glucopyranosyl]oxy] fatty acid를 기본 골격으로 하고, 그 당 잔류기의 6', 6'' 위치의 수산기의 양쪽 또는 한쪽 방향에 아세틸기가 에스테르결합한 유도체 또는 지방산의 카르복시기가 당의 잔여기의 4'' 위치의 수산기와 락톤결합을 한 유도체 등의 혼합물로 되어 있다[44](Fig. 15).

또한 Spencer[49]는 *Candida bogor iensis*의 발효액에서 유사한 sophorolipid(13-[(2'-O-β-D-glucopyranosyl-β-D-glucopyranosyl)oxy]docosanoic acid 6', 6''-diacetate)를 얻었다. 어느 것이고 sophorolipid로 당기와 지방산의 결합은 화학적으로 안정한 glucosylether 결합이었다. 이것이 나중에 이

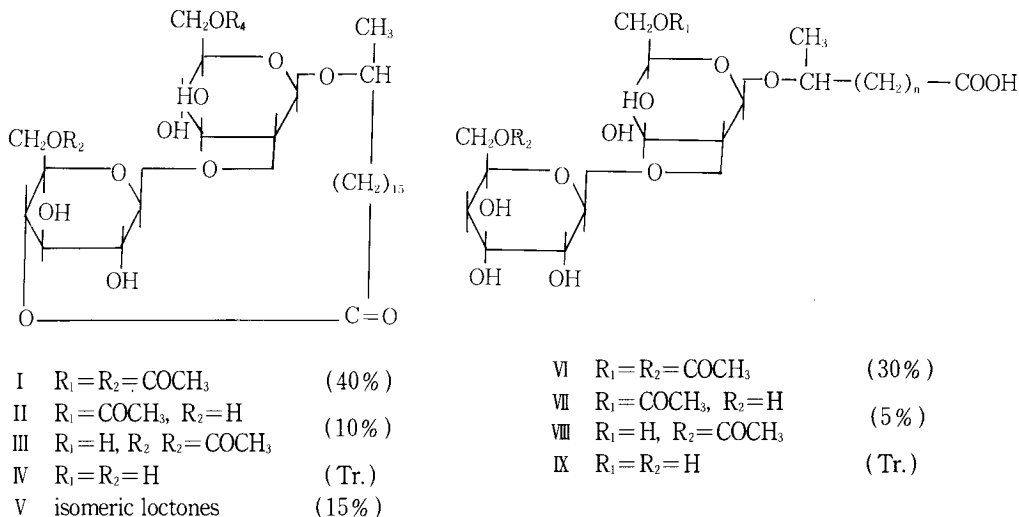


Fig. 15. Sophorolipid (from culture broth)[11-16].

당지질의 화학적 조성에 중요한 인자가 된다.

한편 탄화수소산화성 미생물계면활성제의 연구 등에서 n-hexadecane을 유일한 탄소원으로 자연계에서 분리시킨 효소가 탄수화물 발효에서 적당한 당지질을 균체외에서 축적 생산되는 것을 발견하였다. 이 당지질은 구조해석의 결과 Tulloch[42]가 얻어낸 sophorolipid와 일치하였다[45, 46]. 그의 생산량은 생각보다 월등한 결과를 가져왔다. 또한 생산 효모의 확인 결과 역시 *Torulopsis bombicola*(KSM-36)인 것을 알았다. 이 효모에서의 당지질의 생산 조건을 여러 가지로 검토한 결과 sophorolipid를 120~150g/l를 생산하는데 성공하였다. 생산량으로 보아서 공업화 가능성이 있는 수준까지 도달하였다[45].

그러나 발효에서 얻어진 sophorolipid는 Fig. 15에 도시한 바와 같이 여러 개의 유도체의 혼합물로 되어 있고, 발효에서 그의 품질을 일정하게 유지 생산하기에는 어려운 점이 있다. 그러므로 공업용 계면활성제로서 응용 개발하는 것은 무리가 생긴다. 그러면서도 sophorolipid의 합성계면활성제에서 찾아볼 수 없는 특이한 구조나 sophorose기의 강한 흡수성에 의존하는 특이한 물리학적 성질은 버리기 어려운 점이 있다. 여기에서 sophorolipid의 화학적으로 안정한 glucosyl ether 결합을 갖는 기본 골격 구조가 중요한 중간체로 부상하게 되었다. 즉 sophorolipid가 어떠한 에스테르 결합유도체라 하더라도 산이나 알칼리에서

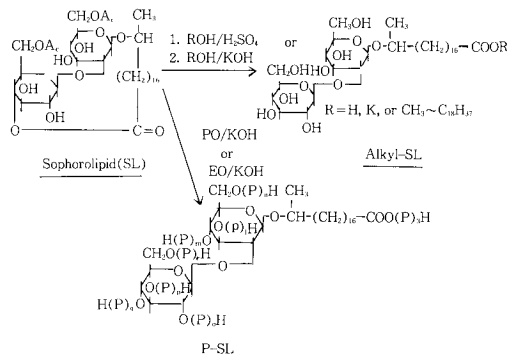


Fig. 16. Synthetic methods of sophorolipid derivatives[15].

간단하게 기본 골격 구조로 변환할 수 있을 것이다. 또한 이 기본 골격 구조의 sophorolipid는 반응 관능기로 유리 카르복실기와 당의 수산기를 갖고 있어 각각에 관여하는 알킬테스테르 유도체 및 에테르유도체를 보통 유기화학 합성기술로 조제할 수 있다. 이와 같은 방법으로 여러 종류의 sophorolipid를 합성하고 (Fig. 16) 광범위한 계면활성능을 갖고 있는 일련의 계면활성제를 개발하게 되었다. Table 2.에 장쇄 알킬화 sophorolipid(Alkyl-SL)의 계면활성제를 나타내었다. Alkyl-SL은 HLB로서는 20이상에서 8전후까지의 것으로 되어 있다. 광범위한 계면활성 영역을

Table 2. Surface Activity of Akyl Sophorolipid(Alkyl-SL)[47]

Alkylate Sophorolipid	Surface Activity (dyne/cm)	cmc(Wt%)
Acid-SL	34.8	3.2×10^{-2}
Methyl-SL	38.0	4.5×10^{-3}
Methyl-SL hydrogenated	49.9	4.4×10^{-3}
Ethyl-SL	40.0	2.9×10^{-3}
Ethyl-SL hydrogenated	43.5	2.9×10^{-3}
Ethyl-SL(α -glucoside)	42.0	2.9×10^{-3}
Propyl-SL	39.5	1.4×10^{-3}
Butyl-SL	37.5	7.6×10^{-4}
Amyl-SL	36.5	4.6×10^{-4}
Hexyl-SL	36.5	3.2×10^{-4}
Octyl-SL	35.8	2.8×10^{-4}
Decyl-SL	38.5	5.3×10^{-4}
Myristyl-SL	48.8	6.9×10^{-4}

sophorolipid로 커버 할 수 있다. 또한 당의 잔여기의 수산기를 ethylene oxide나 propylene oxide로 ether 화 하여 임의로 계면활성을 조절하는 것도 가능하게 되었다. 이와 같은 일이 가능하게 된것은 오직 sophorolipid의 당 잔여기와 지방산기가 안정한 glyosyl ether결합으로 이루어졌기 때문이다(Fig. 16) (Table 2).

Rhamnoipid, trehaloselipid 또는 후에 기술하는 mannosyl erythritol lipid와 같은 지방산기가 당기와 의 에스테르결합에 이루어진 당지질은 분리하기 어려운 점이 많다.

그리고 효모에서 생산되는 sophorolipid의 배양에 있어서 생리학적 의의가 있지만 역시 이것은 탄화수소 자화성 미생물에 의해서 생산되는 미생물 계면활성제와 마찬가지로 효모균체에 탄화수소의 섭취를 촉진시키는 작용을 갖는 물질로 되어 있다. Sophorolipid나 그의 유도체는 Alkyl-SL(특히 저급 Alkyl-SL)은 현저하게 균체증식 작용을 나타낸다 [47,48](Table 3).

Table 3. Yeast Use Hydrocarbon with Growth Stimulate Effect by Sophorlipid[47,48]

Yeast-tested(Yeast)	Growth(drying weight g/ℓ)		
	no addition	0.04% sophorolipid	0.02% methylsophorolipid
<i>T. bombicola</i> KSM-36	0.05	1.96	5.05(5)
<i>T. bombicola</i> ATCC 22214	0.04	1.98	4.60(5)
<i>T. bombicola</i> PRL 332-7	0.92	9.70	4.96(5)
<i>T. bombicola</i> NRRL Y-5391	0.92	4.89	5.31(5)
<i>T. apicola</i> PRL 123-64	0.34	1.94	2.74(5)
<i>T. apicola</i> IFO 1039	0.30	3.26	0.30(5)
<i>Torulopsis gropengiesseri</i> IFO 0659	0.11	6.22	3.54(5)
<i>T. gropengiesiseri</i> NRRL 1445N	0.06	2.62	3.37(5)
<i>T. gropengiesiseri</i> CBS 156	1.11	5.93	2.67(5)
<i>Torulopsis magnoliae</i> IFO 1230	0.98	ND	2.25(3)
<i>T. magnoliae</i> IFO 0661	2.16	2.82	3.11(5)
<i>T. magnoliae</i> ATCC 12573	3.96	ND	4.51(2)
<i>Torulopsis candida</i> AHU 4121	1.91	ND	5.32(4)
<i>Candida lipolytica</i> IAM 4964	7.94	1.03	0.32(2)
<i>Candida lipolytica</i> IAM 4185	9.93	0.02	0.18(2)
<i>Candida parasilsois</i> IFO 1022	6.04	0.89	ND(2)
<i>Pichia farinosa</i> IFO 1163	4.49	10.32	3.17(2)
<i>Pichia polymorpha</i> IFO 1166	3.60	0.53	2.54(2)
<i>Pichia guilliermondii</i> CBS 2030	4.57	0.01	1.30(2)
<i>Pichia stipitis</i> CBS 5773	3.56	0.01	1.30(2)
<i>Pichia media</i> CBS 5521	1.93	0.04	0.14(5)
<i>Debaromyces vanriji</i> IFO 0934	8.44	0.81	0.96(3)
<i>Saccharomyces lopylytica</i> CBS 6124	5.78	ND	3.52(2)
<i>Endomyces oventensis</i> CBS 192-55	2.93	0.67	0.87(6)
<i>Lodderomyces elongisporus</i> CBS 2605	2.39	0.65	1.79(6)

6. 3. 4. Mannosyl erythritol lipid

Nakahara는 당질 탄소원에서 itaconic acid를 생산하는 *Candida* sp. S-10을 탄화수소 탄소원에서 itaconic acid를 생산시킬 계획이고, 이 균주의 탄화수소 자화성을 증식시켜 돌연변이 균주 B-7을 조성시킨다.

탄화수소자화성이 왕성하게 된 B-7은 탄화수소 발효에서는 itaconic acid는 생산되지 않지만 적당량의 당지질 3.5g/ℓ을 생산하게 되었다. 이 당지질이 Mannosylethritol lipid이다(Fig. 17).

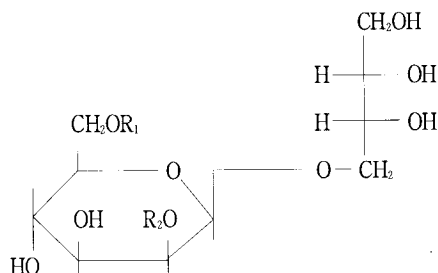


Fig. 17. Mannosyl erythritol lipid[50].

이 당지질은 Haskins[51]가 소맥의 흑혜병균 *Ustilago nuda*에서 얻어진 당지질과 동일한 것으로 생산량이나 탄화수소발효성이 좋지 않다. 본 당지질은 다른 미생물 계면활성제와 똑같이 생산균 또는 이와 친한 S-10균주의 탄화수소 자화성을 현저하게 증강시키는 작용을 갖고 있다[52]. 이 당지질은 큰 변형을 갖는 구조를 갖고 있기 때문에 앞으로 그 특성을 연구하므로써 응용개발이 기대된다.

7. 결 론

당지질은 생물계에서 널리 분포되어 있는 물질이지만 그의 존재량은 미량이고, 또한 분리정제가 곤란한 것으로 되어 있다. 생체내 당지질은 주로 막 구조로 존재하고 생체내에서 중요한 막 기능을 수행하고 있는 것으로 본다. 이것은 물리화학적 견지에서 보면 커다란 변형을 나타내는 많은 성질이 당지질에 있다는 것을 가르키는 것이지만, 미량으로 분리정제가 곤란하여 주로 생물학적 기능이나 활성에서 그의 연구의 비중이 큰 경향이고, 물리학적 연구는 시작 단계에 이른다. 요즘 미생물이 생산하는 당지질이 많이

알려져 있고, 미생물에 의한 당지질의 이용 가능성이 확대되고 있지만 이것은 넓은 분야에 있는 생물계의 당지질의 일부분에 지나지 않는다. 당지질계 미생물 계면활성제의 개발을 고려한 것은 매우 비약적인 계획지만 생물계의 당지질을 연구하는데 중요한 역할을 하게된다. 요즘 대량 조절용 고속 액체크로마토그래피가 현저하게 개발되는 등 생체내 물질을 대량으로 신속하고 정밀하게 분리정제할 수 있는 분리수단의 개발이 요구되고 있다. 이와 같은 기기분석수단을 연구 개발하게 된다면 당지질의 물리화학적 기능에 대한 해명이 가능하게 되고, 당지질이 계면활성제로서의 응용개발이 기대되고 있다.

참 고 문 헌

1. 永井克孝, 「多糖生化學(化學編)I」(江上不二夫監修) p.519, 共立出版, 昭和 44年
2. J. H. Law. *Ann. Rev. Biochem.*, **29**, 131 (1960)
3. 山川民夫, 「糖脂質物語」, 廣濟社, 昭和 56年
4. 牧田章, 「先天性脂質代謝異常」, *最新醫學*, **22**, 1701 (1968)
5. M. M. Rapport, L. Graf, V. D. Skipski and N. F. Alonzo, *Cancer*, **12**, 438 (1959)
6. H. E. Carter, K. Ohno, S. Nojima, C. C. Tipton and N. Z. Stancer, *J. Lipid. Res.*, **2**, 215 (1961)
7. 永井克孝, 「生體高分子」, 脂質, p.40, 朝倉書店 (1965)
8. 野島壓七, 永井克孝, 「脂質」, 朝倉書店 (1968)
9. D. B. Gammack, *B. J.*, **88**, 373(1963)
10. D. B. Gammack, *B. B. A.*, **84**, 576(1964)
11. R. E. Howard and R. M. Burton, *B. B. A.*, **84**, 435(1964)
12. A. Makita, C.Suzuki and Z. Yoshizawa, *J. Biochem.*, **60**, 502 (1966)
13. M. M. Rapport, *J. Lipid Res.*, **2**, 25 (1961)
14. H. E. Carter, W. D. Celmer, D. G. Galanos, R. H. Gigg, W. E. U. Lands, J. H. Law, K. L. Mueller, T. Nakayama, H. H. Tomizawa and E. J. Weber, *J. A. O. C. S.*, **35**, 335 (1958)
15. H. E. Carter, R. H. McCluer and E. D. Slifer, *J. A. O. C. S.*, **78**, 3735 (1956)
16. A. A. Benson, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **15**, 1 (1964)

17. H. E. Carter, R. A. Hendry and N. Z. Stancev, *J. Lipid. Res.*, **2**, 223 (1961)
18. A. A. Benson, H. Daniel and R. Wiser, *Proc. Natl. Acad. Sci., U. S.*, **45**, 1582 (1959)
19. M. Macfalane, *B. J.*, **79**, 4 (1961), **80**. p. 45 (1961)
20. N. Shaw, *Bacteriol. Rev.*, **34**, 365 (1970)
21. N. Shaw, *Adv. Appl. Microbiol.*, **17**, 63 (1974)
22. A. J. Wicken and K. W. Knox, *J. Gen. Microbiol.*, **60**, 293 (1970)
23. 眞鍋敬, 燠山曲生, 油化學, **26**, 578 (1977)
24. 石上裕, 山崎信助, 油化學, **31**, 809 (1982)
25. E. Lederer, *Angew. Chem.*, **76**, 241 (1964)
26. E. Lederer, *Chem. Phys. Lipid.*, **1**, 294 (1967)
27. T. Ionedá, M. Lenz and J. Pudles, *B. B. R. C.*, **13**, 110 (1963)
28. D. F. Gerson and J. E. Zajic, *Process Biochem.*, **6**, 20 (1979)
29. D. G. Cooper and J. E. Zajic, *Appl. Microbiol.*, **26**, 229 (1980)
30. S. Itoh, H. Honda, F. Tomita and T. Suzuki, *J. Antibiotics*, **23**, 855 (1971)
31. 山口宗男, 佐藤昭雄, 太宰宙朗, 高原義昌, 工業技術院微生物工業技術研究報告書, **51**, 51-60 (1978)
32. T. Suzuki, K. Tanaka and S. Kinoshita, *Agr. Biol. Chem.*, **33**, 190 (1969)
33. 井上惠熊, 伊藤進, 木村義晴, 第5回酵母合同會 (1982)
34. H. Kawasaki, T. Nakahara, H. Oogaki and T. Tabuchi, *J. Ferment. Technol.*, **61**, 143 (1983)
35. F. G. Jarvis and M. J. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 4124 (1949)
36. S. Murao, Chii-Dong Yang, M. Arai and S. Omata, *Bull. Univ. Osaka Pref.*, Ser B. 22. 29. (1970)
37. K. Hisatsuka, T. Nakahara, N. Sano and K. Yamada, *Agr. Biol. Chem.*, **35**, 686 (1971)
38. S. Itoh and T. Suzuki, *Agr. Biol. Chem.*, **30**, 2233 (1972)
39. T. Suzuki, K. Tanaka, I. Matsubara and S. Kinoshida, *Agr. Biol. Chem.*, **33**, 1619 (1969)
40. P. Rapp, H. Bock, V. Wray and F. Wagner, *J. Gen. Microbiol.*, **115**, 491 (1979)
41. F. Wagner, P. Rapp, W. Lindorfer, W. Schulz and W. Gebetsberger, *German Pat.*, DE-2646505, DE-2646506, DE-2646507
42. P. A. Gorin, J. F. T. Spencer and A. P. Tulloch, *Can. J. Chem.*, **39**, 846 (1961)
43. J. E. T. Spencer, P. A. J. Gorin and A. P. Tulloch, Antonie van Leeuwenhoek, *J. Microbiol. Serol.*, **36**, 129 (1970)
44. A. P. Tulloch, A. Hill and J. F. T. Spencor, *Can. J. Chem.*, **46**, 3337 (1968)
45. 井上惠熊, 木村義晴, 中井良三, 傑田文三, 昭和55年 日本農藝化學會講演要旨3K-7
46. S. Ito, M. Kinta, and S. Inoue, *Agr. Biol. Chem.*, **44**, 2221 (1980)
47. S. Inoue and S. Ito, *Biotechnol. Lett.*, **4**, 3 (1982)
48. S. Ito and S. Inoue, *Appl. Environ. Microbiol.*, **43**, 1278 (1982)
49. A. P. Tulloch, J. F. T. Spencer and M. H. Deinema, *Can. J. Chem.*, **46**, 345 (1968)
50. H. Kawasaki, T. Nakahara, M. Oogaki and T. Tabuchi, *J. Ferment. Technol.*, **61**, 143 (1983)
51. R. H. Haskins, J. A. Thorn and B. Boothroyd, *Can. J. Microbiol.*, **1**, 749 (1955)
52. T. Nakahara, H. Kawasaki, T. Sugisawa, Y. Takamori and T. Tabuchi, *J. Ferment. Technol.*, **61**, 19 (1983)