

기능성 용매에 대한 영양성분들의 평형분배 특성

이형진 · 홍인권[†]

단국대학교 화학공학과
(2009년 4월 7일 접수, 2009년 4월 30일 채택)

Equilibrium Partitioning of Nutrient Components in Functional Solvents

Hyoung Jin Lee and In Kwon Hong[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Gyeonggi-do 448-701, Korea
(Received April 7, 2009; accepted April 30, 2009)

자연상태의 물질들은 많은 유용한 성분들을 포함하고 있다. 이 성분들 중에서, 천연 영양 성분들은 기능성 식품 또는 화장품, 의약품의 첨가제로써 활용 되고 있다. 이러한 영양성분들을 유용하게 활용하기 위해 각 성분들에 대한 최적의 용매 선택방법을 제시하였다. 각 성분에 대한 용해도 파라미터를 계산하였으며 총 용해도 파라미터는 분산성, 극성, 수소결합 효과로 구성되고 이들 기여도가 각각 계산되었다. 용질과 용매의 용해도 파라미터에 의해 $\chi(\chi_{12})$ 파라미터가 결정되었으며 χ 파라미터에 의해 아미노산 성분들에 대한 최적의 용매-용질쌍이 선정되었다.

Natural state materials contain a lot of available nutrient components. Among them, natural nutrient substances are utilized not only as the ingredient of functional foods but also as the excipients of functional cosmetics and pharmaceutic. Of these nutrient substances, solubility parameters of each components were calculated to choose the most suitable solvents for solutions. The solubility parameters for each components were composed of the dispersion contribution of the molecular attractive function, the polar contribution of the molecular attractive function and the contribution of the hydrogen bonding force. The chi parameters (χ_{12}) were calculated with the information of the solubility parameter for the solute and solvent and were used as the criteria for the optimal solute-solvent pair. The optimal solvents were suggested with the numerical values of chi parameters for some amino acids.

Keywords: solubility parameter, optimal solute-solvent pair, chi parameters (χ_{12}), nutrient component

1. 서 론

문화와 과학의 발달로 현대인들의 생활이 편리해지고, 발전된 의학 기술은 인간 수명연장에 많은 기여를 더하고 있는 상황이다[1]. 이에 병의 치료목적 의약품이나 특정성분의 결핍이 일어나기 쉬운 물질을 이용한 기능성 건강 보조 식품에 들어 있는 영양성분들에 대한 개발이 많은 연구자들에 의해 진행되고 있다. 이러한 연구는 천연 자원에서 추출하고자 하는 특정 물질에 관한 연구나 공정에서 좀 더 효율적으로 성분을 얻기 위한 방법에 관심이 집중되어 있다[2-4].

본 연구에서는 아미노산 종류에 대한 최적 용매 검색방법을 제시하고자 하였다. 아미노산은 20종의 주요 아미노산이 있다. 이러한 아미노산은 우리 몸에 꼭 필요한 성분임에도 체내에서 자체적으로 합성이 되지 않는 필수 아미노산과 합성이 되지만 부족한 경우 몸에 이상이 생기는 비 필수 아미노산으로 분류된다. 이러한 아미노산 중 valine, methionine, alanine 이렇게 3가지 성분에 대하여 용질과 용매의 분자 구조를 고려하는 그룹기여방법을 적용하는 용해도 파라미터계산방법을 이용해 최적용매검색 시스템을 제공한다[5,6].

혼합과정이나 용매-용질 간 용해과정의 Gibbs 자유에너지 변화는 분자의 배열효과와 용해과정의 엔탈피 효과로 구성되는데 용해도 파라미터는 분자들 간 에너지효과를 고려하여 용해특성에 대한 정성적 예측에 유용할 것이다.

2. 용매 검색방법

영양성분들에 대한 적절한 용매의 검색은 실험적인 방법에 의한 용매선택과 용질과 용매 각 성분에 대한 열역학적 특성의 정량적 측정을 위한 정성적 검색방법을 추천할 수 있다.

실험적인 방법에는 여러 가지 기능성 용매에 영양성분을 직접 용해시켜 용매에 대한 정량, 정성적인 분석을 통하여 최적 용해 특성을 판단 할 수 있다. 하지만 이러한 방법은 정확하긴 하지만 용매의 종류가 다양하여 시간과 비용적인 측면을 고려해 볼 때 용매의 열역학적 특성을 미리 계산하여 최적용해 특성을 찾는 것은 매우 효율적일 수 있다. 이때 열역학적 계산 결과는 영양성분과 용매의 친화성을 예측하는 정성적 자료로 사용하여 영양성분에 대한 적절한 용매를 선택할 수 있다.

[†] 교신저자 (e-mail: khong@dankook.ac.kr)

2.1. 용해도 파라미터

용액계에서 이웃하는 분자 사이에 van der Waals, dipole moments, 이온 간의 정전기적 인력 등의 결합력이 복합적으로 작용하여 분자 간 응집이 일어나는데 이러한 응집력의 원인이 되는 에너지를 응집에너지(cohesive energy, E_{coh})로 정의한다. 이러한 응집에너지는 1몰 당 내부에너지의 변화로 나타내며 다음 식으로 표현가능하다.

$$E_{coh} = \Delta U = \Delta H_{vap} - p\Delta V \approx \Delta H_{vap} - RT \quad (1)$$

또한 응집에너지는 세기 변수화 되어 단위부피당 응집에너지로 응집에너지 밀도(cohesive energy density, CED)로 정의되고 다음 식으로 표현 된다[7].

$$CED = \frac{E_{coh}}{V} \quad [J/cm^3] \quad (2)$$

이러한 응집에너지 밀도는 Hildebrand에 의하여 용해능력을 수치적으로 표현 가능한 용해도 파라미터를 정의 하는데 사용된 바 있다. 용해도 파라미터는 용매 1 mL를 증발시키는데 필요한 에너지로서 특정 온도에서 밀도나 몰부피를 이용하여 계산 할 수 있다. Hildebrand의 용해도 파라미터는 다음과 같다[8].

$$\delta = [CED]^{1/2} = \left[\frac{\Delta H - RT}{V_m} \right]^{1/2} = \left[\frac{\Delta E}{V_m} \right]^{1/2} \quad (3)$$

용해도 파라미터는 용매를 선택하는데 중요한 의미를 갖는다. 용매와 용질이 비슷한 용해도 파라미터 값을 갖는 용매의 선정은 좀 더 용매가 용질을 더 잘 용해시킬 수 있는 열역학적 특성을 갖는 것을 의미한다.

하지만 Hildebrand의 용해도 파라미터는 분자와 분자사이의 분산효과(dispersion force)만을 고려해 주었다. 많은 경우 용매와 용질의 구성 분자사이에서 응집에너지는 분산효과 뿐만 아니라 수소결합효과(hydrogen bonding force), 극성효과(polar force)의 영향도 함께 받는 경우가 있다. 이런 경우 전체 응집에너지는 세 가지의 상호작용 인자들을 함께 고려하여 다음과 같이 표현 할 수 있다[9,10].

$$E_{coh} = E_d + E_p + E_h \quad (4)$$

여기서, E_d 는 분산효과기여(contribution of dispersion force), E_p 는 극성효과기여(contribution of polar force), E_h 는 수소결합 효과기여(contribution of hydrogen bonding force)항이다. 따라서 전체 용해도 파라미터(δ_t)는 분산효과, 수소결합효과, 극성효과의 상호작용을 고려한 3차원적인 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (5)$$

여기서, δ_d , δ_p , δ_h 는 각각 분산효과, 극성효과, 수소결합효과를 반영하는 용해도 파라미터를 나타낸다.

δ_d , δ_p , δ_h 는 Hoftzyer and van Krevelen (VKH)에 의해서 제안한 그룹기여도(group contribution)를 고려하여 정량적으로 그 값들을 계산할 수 있다. 그룹기여 방법은 분자 구조에서 나뉜 여러 가지 원자단이

Table 1. Solubility Parameter Component Group Contributions Method of Hoftzyer and van Krevelen[11].

Structural group	F_d ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2}/mol$)	F_p ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2}/mol$)	E_h (J/mol)
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
-CH- 	80	0	0
=CH-	200	0	0
=C <	70	0	0
	1430	110	0
	1270	110	0
-OH	210	500	20000
-COOH	530	420	10000
-NH ₂	280	0	8400
-NH-	160	210	3100
-S	440	0	0
ring	190	0	0
one plane of symmetry		0.5×	
two plane of symmetry		0.25×	
more plane of symmetry		0×	

전체 분자에 기여하는 정도를 정량화하여 계산하는 방법이다. 이때 각각 효과에 대한 용해도파라미터는 다음과 같은 식으로 표현된다[11,12].

$$\delta_d = \frac{\sum F_d}{V} \quad (6)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_p^2}}{V} \quad (7)$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_h}}{V} \quad (8)$$

Table 1은 각 용질에 적용하는 기능성 용매들에 대한 분자구조를 그룹기여도를 표현하기 위해 각성분의 분자구조를 분석하여 기여 값을 나타낸다.

여기서 F_d , F_p , E_h 는 각각 분자 응집에너지에 대한 몰 당 인력함수의 분산 기여 항(dispersion component of the molar attraction function), 몰 당 인력함수의 극성 기여 항(polar component of the molar attraction function), 몰 당 인력함수의 수소결합 기여 항(contribution of the hydrogen bonding forces)이고 V 는 몰부피이다. 각 성분의 기능기별 F_d , F_p , E_h 의 값을 고려해 총 용해도 파라미터를 계산할 수 있다.

2.2. Chi 파라미터

용매에 용질이 용해되는 과정은 Gibbs 자유에너지(ΔG_m)값의 변화량으로 설명이 가능하며 계의 Gibbs 자유에너지는 다음과 같이 엔탈피와 엔트로피 효과로 그 기여도를 나누어 분석할 수 있다.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (9)$$

Table 2. Solubility Parameters for Typical Amino Acids Calculated by VKH Method at 298.15 K

	Valine	Methionine	Alanine
structural formula			
molecular weight (g/mol)	117.14	149.20	89.09
density (g/cm ³)	1.063	1.206	1.161
molar volume (cm ³ /mol)	110.21	123.72	76.74
δ_d	16.15	18.27	16.68
δ_p	8.33	7.42	11.96
δ_h	16.61	15.68	19.90
δ_t	24.62	25.19	28.59

$$\delta_d [(J/cm^3)^{1/2}]$$

$$\Delta G_m = RT[(\phi_1/N_1)\ln\phi_1 + (\phi_2/N_2)\ln\phi_2 + \chi_{12}\phi_1\phi_2] \quad (10)$$

식 (10)의 앞 두 항은 혼합효과에 의한 엔트로피 변화를 나타내고 뒤 항은 혼합이나 용해 효과에 의한 혼합열 변화현상을 설명하는 항이다.

Hildebrand-Scatchard 관계식을 사용하면 2성분 간 용해과정의 혼합열을 다음형태의 식으로 정의 할 수 있다[13].

$$\Delta H_m = V \left[\left(\frac{\Delta E_1^v}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^v}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \phi_1\phi_2 \quad (11)$$

즉 식 (11)은 각 성분의 응집에너지를 이용하여 혼합열을 정의 하였다. 이렇게 제안된 식에 식 (3)의 용해도 파라미터를 적용하면 다음과 같다.

$$\Delta H_m = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1\phi_2 \quad (12)$$

또한 엔트로피 항은 다음과 같은 Flory-Huggins interaction parameter항으로 나타 낼 수 있다.

$$\Delta H_m = kTN_1\phi_2\chi_{12} \quad (13)$$

식 (12), (13)을 Flory-Huggins interaction parameter항으로 정리하면 다음과 같이 표현 된다[14,15].

$$\chi_{12} = \frac{v(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (14)$$

여기서 v 는 용매의 몰부피, δ_1 은 용매의 용해도 파라미터이고 δ_2 는 용질의 용해도 파라미터이다. 이 Flory-Huggins interaction parameter는 chi파라미터(χ_{12})로도 설명이 되며, 값은 용매와 용질간의 상호

Table 3. Solubility Parameter for Selected Solvents[8]

Solvents	NO.	V	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t
Benzene	1	89.4	18.4	0.0	2.0	18.5
Hexane	2	131.6	14.9	0.0	0.0	14.9
Acetone	3	74.0	15.5	10.4	7.0	19.9
1,4-Dioxane	4	85.7	19.0	1.8	7.4	20.5
Chloroform	5	80.7	17.8	3.1	5.7	18.9
Chlorobenzene	6	102.1	19.0	4.3	2.0	19.6
Methanol	7	40.7	15.1	12.3	22.3	29.6
Ethanol	8	58.5	15.8	8.8	19.4	26.5
1-Propanol	9	75.2	16.0	6.8	17.4	24.6
Water	10	18.0	15.5	16.0	42.3	47.8

작용을 측정 한 값을 나타내며 위의 식을 사용하여 예측이 가능하다. 또한 계산된 파라미터 값이 적을수록 즉, $\chi_{12} < 0.5$ 범위에서 용매에 대한 용질의 정성적 용해 선택성이 건전하다는 것을 예측해준다[16,17].

3. 결 과

Table 2는 아미노산 중 valine, methionine, alanine 3가지 성분들에 대한 분자 구조를 Hoftyzer and van Krevelen (VKH)에 의해서 제안된 그룹기여방법에 적용하여 용해도 파라미터를 계산하였다[18].

또한 valine, methionine, alanine의 영양성분과 용매와 비슷한 용해도 파라미터 값을 갖는 용매를 선정하여 다음 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 선택된 benzene, hexane, acetone, 1,4-dioxane, chloroform, chlorobenzene, methanol, ethanol, 1-propanol, water 등의 용매는 비교적 자주 사용되는 용매로써 이들 용매에 대한 용해도 파라미터 값을 제시하였다.

Table 3에서 선택된 10가지의 용매 중 분산효과는 1,4-dioxane, chlorobenzene, benzene, chloroform 순으로 크게 나타났다.

대부분 용매에 대하여 용해도 파라미터 값 중 분산기여 값이 15.5 ~ 19.0 (J/cm^3)^{1/2}으로 대부분 용매가 분산효과를 갖고 있으며 그 차이가 크지 않음을 알 수 있다. 극성효과에 대해서는 그 값이 작게는 0, 큰 값은 16.0 (J/cm^3)^{1/2}을 나타내고 있다. 극성효과가 큰 용매로는 water, methanol, acetone, ethanol, 1-propanol 순이었다. 한편 benzene, hexane은 극성효과가 전혀 없는 것으로 나타나 총 용해도 파라미터가 분산효과와 수소결합 효과만으로 구성됨을 알 수 있다. 또 하나의 용해도 파라미터기여항인 수소결합효과는 값이 가장 큰 water의 경우 42.3 (J/cm^3)^{1/2}이고 methanol, ethanol, 1-propanol 순으로 큰 값을 나타냈으며 hexane의 경우 수소결합효과 기여가 전혀 없는 것으로 나타났다.

이들 3가지 기여도를 고려하여 총 용해도 파라미터를 표현하기에는 3차원 좌표가 적절하다.

Figures 1~3은 아미노산 종류들 중 valine, methionine, alanine의 영양성분에 대한 용해도 파라미터와 선택된 용매들에 대한 용해도 파라미터들을 극성효과, 수소결합효과, 분산효과를 Table 3에서 부여한 용매 번호별로 3차원 좌표에 도시하였다. 각 좌표에서 용매와 용질 간 용해도 파라미터에 대한 값을 직접 비교하고, 용매나 용질 각 성분에 대하여 총 용해도 파라미터를 구성하는 효과, 즉 극성효과, 수소결합효과, 분산 효과 중 그 기여하는 비중이 어느 효과인지를 쉽게 나타내고 있다.

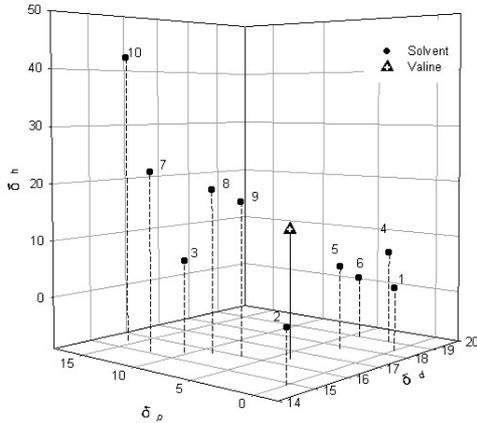


Figure 1. Solubility parameters of valine and solvents displayed in 3-dimension graph.

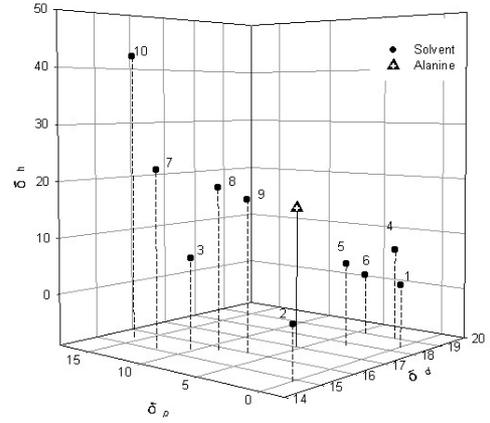


Figure 3. Solubility parameters of alanine and solvents displayed in 3-dimensional graph.

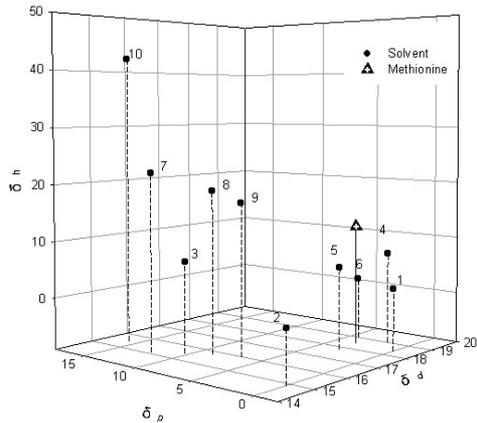


Figure 2. Solubility parameters of methionine and solvents displayed in 3-dimensional graph.

Valine, methionine, alanine의 용해도 파라미터는 수소결합효과와 분산효과가 전체 용해도 파라미터를 차지하는 비중이 높게 나타났다.

또한 그래프에 나타난 용매를 보면 benzene, chlorobenzene, hexane, chloroform, acetone, 1,4-dioxane의 경우 수소결합효과와 극성 효과에 비해 분산효과가 전체 용해도 파라미터의 비중이 높다는 것을 볼 수 있다.

반면에 water, methanol, ethanol, 1-propanol 용매의 경우는 수소결합 효과가 분산효과와 극성 효과에 비하여 용해도 파라미터를 구성하는 비중이 높은 것을 확인 할 수 있다.

Table 3의 선택된 용매와 Table 2의 영양 성분 사이의 chi 파라미터를 계산하여 값을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 선택된 각 용매와 영양성분들 사이의 chi 파라미터 값들이 $\chi_{12} < 0.5$ 의 조건을 만족하는 용질-용매 쌍을 회색으로 표시하였다.

Valine, methionine, alanine은 모두 소수성을 띄고 있는 영양성분으로, 선택된 용매와 계산된 chi 파라미터 값을 보면 메탄올, 에탄올이나 1-프로판올과 같은 유기용매에 용해될 수 있는 것으로 예측이 되었다.

문헌에서도 valine의 경우 에탄올에 녹는다는 사실을 확인할 수 있었다. 하지만 아미노산의 경우 기본적으로 가지는 아미노기의 친화력이 강하기 때문에 겔사슬인 R의 영향을 상대적으로 덜 받게 된다. 따라서 아미노산의 물에 대한 친화력이 어느 정도 가지고 있기 때문에

Table 4. Chi Interaction Parameter Calculated with Solubility Parameter at 298.15 K

Solvents	Valine	Methionine	Alanine
Benzene	1.35	1.61	3.66
Hexane	5.01	5.61	9.94
Acetone	0.65	0.82	2.23
1,4-Dioxane	0.59	0.77	2.28
Chloroform	1.05	1.27	3.03
Chlorobenzene	1.04	1.29	3.34
Methanol	0.41	0.32	0.02
Ethanol	0.09	0.04	0.10
1-Propanol	0.00	0.01	0.48
Water	3.90	3.71	2.68

물에 대한 용해능을 가진다. 하지만 연구결과 물에 대한 용매 선택이 이루어 지지 않았다. 따라서 이 연구에 의한 방법은 1차적인 용매의 선택을 정성적으로 판별하는 기준을 제시하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서 제시한 방법에 의해 계산한 결과 valine, methionine, alanine은 methanol, ethanol 그리고 1-propanol과 같은 용매에 용해될 수 있는 것으로 예측 되었다. 하지만 이들 지표는 영양성분이 선택된 용매에 용해될 수 있는 정성적 특성만을 나타낸다. 정량적인 값이 얼마나 되는지는 실험을 통하여 확인해야 한다. 또한 이 연구에서 제시한 방법을 다른 영양 성분들에 대해 확대 적용 한다면 영양 성분의 활용을 위한 용매의 선택성 검색을 좀 더 쉽게 할 수 있다.

감 사

본 연구는 2008학년도 단국대학교 연구비 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Korea national statistical office, 2002 Annual report on the cause of death statistics (Based on vital registration), 34 (2003).
2. M. S. Ko, *Korean J. Food Preserv.*, **15**, 125 (2008).
3. S. E. Lee, J. S. Sung, I. B. Jang, G. S. Kim, T. J. Ahn, H. S. Han, J. E. Kim, Y. O. Kim, C. B. Park, S. W. Cha, Y. S. Ahn, H. K. Park, J. K. Bang, and N. S. Seong, *Korean J. Medicinal Corp Sci.*, **16**, 356 (2008).
4. D. Voet, J. G. Voet, and C. W. Pratt, *Fundamentals of Biochemistry*, 2nd ed, 76, John Wiley & Sons Inc, N.Y. (2006).
5. Wolff, *Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, 5th ed, John Wiley & sons, N. Y., 996 (1995).
6. O. J. Kang, *Korean J. Food Cookery Sci.*, **23**, 150 (2007).
7. C. M. Hansen, *Hansen solubility parameter: A user hand book*, CRC Press, Boca Raton (1999).
8. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, 3rd ed. 313, Prentice-Hall PTR, N. J. (1999).
9. K. Adamska, A. Voelkel, and K. Héberger, *J. Chromatogr. A*, **1171**, 90 (2007).
10. K. Adamska and A. Voelkel, *J. Chromatogr. A*, **1132**, 260 (2006).
11. D. W. van Krevelen, *Properties of polymer*, 3rd ed, 55, Elsevier, N.Y. (1990).
12. A. Guner, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1587 (2004).
13. C. Özdemir and A. Güner, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3068 (2007).
14. O. H. Ryu, H. S. Lee, C. H. Lee, Y. Y. Kim, and A. S. Kang, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 203 (1996).
15. J. R. Fried, *Polymer Science and Technology*, 2nd ed, Prentice Hall PTR (2003).
16. S. I. Sandler, *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics*, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc. (2006).
17. G. Ovejero, P. Pérez, M. D. Romero, I. Guzmán, and E. Díez, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1444 (2007).
18. <http://www.chemspider.com>.