

이온성 액체를 이용한 생물분자의 추출

이 우 윤 · 이 용 화 · 이 준 · 홍 연 기*

한국교통대학교 화공생물공학과

Extraction of Biomolecules by Ionic Liquids

Woo Yun Lee · Yong Hwa Lee · Jun Lee · Yeon Ki Hong*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation,
50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(Received 2014. 11.04 / Accepted 2014. 11. 24)

Abstract : As an effective separation method for biomolecules, aqueous two-phase systems based on ionic liquids were suggested. Hydrophobic ionic liquids are more expensive and viscous in spite of their usage in the ionic liquid/water biphasic extraction compared with hydrophilic ionic liquids. In case of aqueous two-phase systems using hydrophilic ionic liquids, they can be diluted in aqueous phase. Experimental results show that aqueous two phase systems can be formed by adding appropriate amount of ionic liquids to aqueous salts solutions. The viscosity of ionic liquid aqueous phase is proportional to the cation chain length in ionic liquids. It is founded that the ionic liquid based aqueous two phase systems are effective for the separation of biomolecules such as acrylic acid.

Key words : Ionic liquid, Aqueous two phase, Extraction, Biomolecules, Inorganic salts

1. 서 론

일반적으로 이온성 액체(Ionic liquids, ILs)란 이온으로 구성된 액체이며 보통은 용융염이나 용해된 옥사이드의 형태를 가진다. 최근에는 화학공정을 위한 용매로서 용융염의 물성이 수상용매 또는 유기용매와는 상이한 특성을 가진다는 것이 알려지면서 주목받기 시작했다. 그러나 용융염은 여전히 고온에서 응용된다는 한계가 있다.

1990년대 들어서 100°C이하의 녹는점을 갖는 용융염들이 알려지면서 화학반응을 위한 새로운 매체로서 용융염이 관심을 끌게 되었는데 이를 특별히 상온 이온성 액체(Room Temperature Ionic Liquids, RTILs)라고 한다.¹⁾

일반적인 유기 용매와 비교했을 때 추출공정에 이온성 액체를 사용함으로써 얻을 수 있는 장점은 다양

하다. 이온성 액체는 증기압이 거의 없으며 물에 비해 높은 밀도를 갖는다. 또한 이온성 액체는 다양한 범위의 극성을 가지는 물질과 혼화성이 있으며 각종 유기 및 무기 물질을 동시에 용해시킬 수 있다는 장점을 갖고 있다. 그럼에도 불구하고 이온성 액체가 갖는 가장 큰 장점은 분리 대상 물질의 선택성을 높일 수 있도록 이온성 액체를 구성하는 양이온과 음이온을 적절히 조합한 용매 설계에 따른 합성이 가능하다는 점이다.

그러나 추출공정에 있어 소수성 이온성 액체는 이온성 액체/물로 구성된 이성분계를 형성시키는데 사용될 수 있지만 친수성 이온성 액체에 비해 가격이 비싸고 그 수가 제한적이다. 또한 단순히 이온성 액체/물 이성분계를 사용하여 생물분자를 추출할 경우 변성이 있을 뿐 아니라 이온성 액체가 가지는 높은 점성이 공정상의 제약이 될 수 있다.²⁾

2003년 Rogers와 그의 동료들이 최초로 친수성 이온성 액체에 의한 수상이성분계(Aqueous Two-Phase

*Corresponding author, E-mail: hongyk@ut.ac.kr

Systems, ATPS) 형성이 가능함을 보고하였다.³⁾ 수상 이성분계는 두 종류의 고분자 물질 또는 고분자와 염을 조합시켜 형성된 두 개의 혼합되지 않는 수용상으로 구성되어 있다. 두 수용상 간의 낮은 계면장력으로 인해 수상이성분계는 pH조절이나 유기용매 사용에 따른 오염 없이 생물 분자들을 분리시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 수상이성분계 형성을 통해 이온성 액체를 이용하여 추출 공정을 실시할 경우 소수성 이온성 액체/물로 구성되는 이성분계가 갖는 이온성 액체의 높은 점도를 극복할 수 있다.

본 연구에서는 다양한 이온성 액체/염계를 이용한 수상이성분계를 상평형 특성을 고찰하였다. 또한 수용상에 용해되어 있는 생물분자로서 카르복실산인 아크릴산에 대한 수상이성분계 추출성능을 연구하였다.

2. 이온성 액체 기반 ATPS의 상평형

2.1 이온성 액체의 점도와 밀도

Fig. 1에서는 이미다졸계 이온성 액체인 1-butyl-3-methyl imidazolium bromide [BMIm][Br] 수용액 조성별로 온도에 따른 밀도 변화를 나타내었다. 또한 Fig. 2에서는 20 % (w/w)로 물에 용해된 이미다졸계 이온성 액체에 대해 양이온 사슬길이별로 온도에 따른 밀도 변화를 나타냈다. 이온성 액체의 대부분은 물보다 밀도가 높으나 수용액으로 존재할 경우 물의 밀도와 거의 유사하게 된다. 또한 일반적으로 이온성 액체의 밀도는 양이온 알킬 사슬의 사슬길이가 증가함에 따라

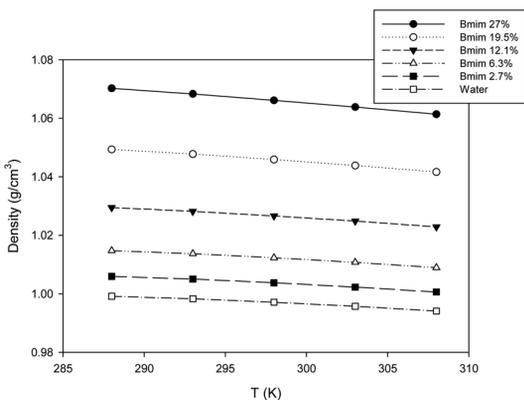


Fig. 1 Effect of temperature on density of 1-butyl-3-methyl imidazolium [BMIm] bromide aqueous solution with its composition.

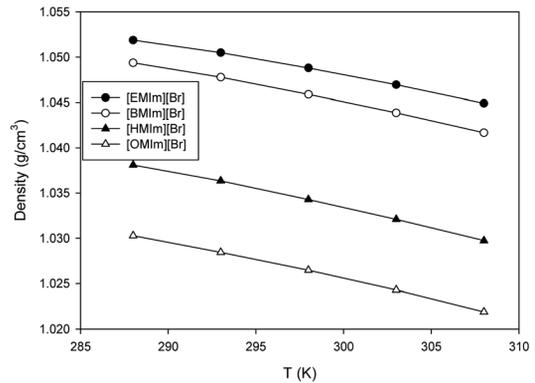


Fig. 2 Effect of temperature on density of imidazolium bromide aqueous solution with its cation chain length

감소하는 경향을 가지는데 본 연구에 사용된 이미다졸계에 대해서도 동일한 경향이 나타남을 알 수 있다.

대부분의 이온성 액체는 점성이 강한 액체이며 종래의 유기용매에 비해서도 점성이 매우 높은 것으로 알려져 있다. 이는 실제 추출 공정에 있어서도 물질 전달 측면에서 부정적인 영향을 미치며 이송 및 교반에 따른 에너지 요구량을 높이게 된다. 그러나 소수성 이온성 액체에 비해 친수성 이온성 액체의 경우 수상이성분계 형성을 통해 이와 같은 고점성에 따른 문제점을 해결할 수 있다. 양이온을 구성하는 알킬 사슬 길이가 점도와 정확히 비례하는 관계가 일반적으로 성립하지는 않는다. 그러나 본 연구에서 사용된 브로마이드 음이온을 가진 이미다졸계 이온성 액체의 점도는 양이온을 구성하는 알킬 사슬길이가 비례하는 관계를 갖고 있음을 알 수 있다.

2.3 무기염의 영향

무기염은 수상이성분계를 구성하는 주요 성분이다. 수상이성분계 형성과 관련한 무기염을 구성하는 이온은 크게 kosmotropic과 chaotropic으로 분류될 수

Table 1 Experimental viscosity (cP) as a function of temperature and cation chain length for the IL-rich phase.

Concentration (wt%)	Temperature (K)				
	288	293	298	303	308
[EMIm][Br] 24.2%	1.80	1.88	1.75	1.69	1.67
[BMIm][Br] 25.0%	2.02	1.80	1.88	1.77	1.73
[HMIm][Br] 25.0%	2.28	1.98	1.74	1.85	1.71
[OMIm][Br] 25.0%	2.96	2.62	2.33	2.09	1.90

있다. kosmotropic 이온의 예로서는 HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} 와 PO_4^{3-} 등이 있으며 이들은 수용액으로 존재할 경우 이들 음이온과 물분자와의 인력이 물분자간의 인력보다 강하기 때문에 수상이성분계 형성이 가능하게 한다. 한편, chaotropic 이온은 Cl^- , NH_4^+ , K^+ 와 H_2PO_4^- 등이 있으며 이들은 물과의 인력을 약화시켜 이온성 액체와의 수상이성분계 형성을 저해하게 된다. [C4min]Cl에 의한 수상이성분계 형성의 경우 칼륨을 양이온으로 하여 다양한 음이온을 적용했을 때 상분리 형성 능력은 $\text{K}_3\text{PO}_4 > \text{K}_2\text{HPO}_4 \approx \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{KOH}$ 의 순서로 나타났는데 이는 음이온의 수화에 따른 깃스 에너지의 변화와 동일한 것으로 해석되는 것으로 보고된 바 있다.³⁾

2.4 이온성 액체의 영향

이온성 액체를 구성하는 양이온 및 음이온의 분자 구조가 다양하게 조합될 수 있으므로 이온성 액체는 서로 다른 chaotropic 효과를 가질 수 있다.

Fig. 3에서는 동일한 음이온과 양이온 내 동일한 탄소수를 가지는 서로 다른 양이온으로 구성된 이온성 액체를 이용한 수상이성분계에서의 상분리 거동을 나타내고 있다. 그 결과 상분리능은 피롤리딘계>모폴린계>이미다졸계 이온성 액체의 순으로 나타났다. 동일계 이온성 액체에서 양이온 사슬길이를 변화시킬 경우 양이온 사슬길이가 길어질수록 적은양의 이온성 액체로 수상이성분계 형성이 가능하다고 알려져 있다. 그러나 탄소수 6까지는 이러한 경향을 따르나 이를 넘어설 경우 반대의 경향이 나타난다는 보고도 있다.⁴⁾

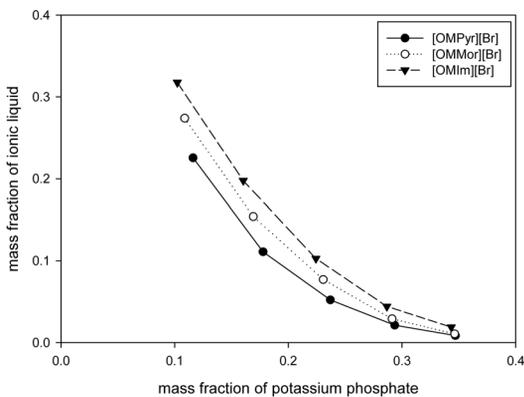


Fig. 3 Binodal curves in aqueous phases with various ionic liquids/ K_2HPO_4

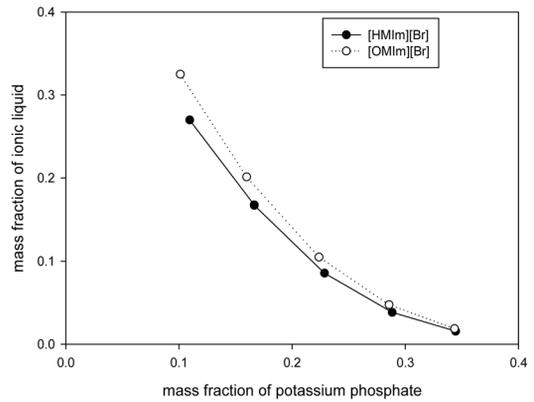


Fig. 4 Binodal curves in aqueous phases with imidazolium ionic liquids/ K_2HPO_4 .

Fig. 4에서는 이미다졸계 이온성 액체에 대해 탄소수 6인 양이온과 탄소수 8인 양이온에 대해 상분리 거동을 비교하였다. 결론적으로 양이온 내 탄소수가 6을 넘어갈 경우 일반적으로 예측되는 이온성 액체의 거동과는 달라짐을 알 수 있으며 이를 규명하기 위한 연구가 필요하다.

3. 이온성 액체기반 수상이성분계 추출

Table 2에서는 이미다졸계 이온성 액체를 이용한 아크릴산 추출 효율을 보여주고 있다. 추출효율은 이온성 액체의 사슬 길이가 짧을수록 증가하고 있음을 알 수 있다. 이온성 액체에서 양이온 알킬기의 사슬길이 증가에 따라 분자 내 자유 부피(free volume)가 증가하는 반면 계에서의 표면장력은 감소하므로 아크릴산이 용해될 수 있는 cavity 형성에 따른 에너지가 감소하게 된다. 그러나 알킬 사슬길이가 증가함에 따라 쿨롱 인력이나 극성 인력은 감소하므로 이는 이온성 액체 분자간의 분산력을 증가시키는 결과를 가져오게 된다. 이와 같은 상반된 효과로 인해 이온성 액체 양이

Table 2 Extraction efficiency of acrylic acid using imidazolium ionic liquids/ K_2HPO_4

	K_2HPO_4 (wt%)			
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
[EMIm][Br]	-	79	86	51
[BMIm][Br]	-	71	50	46
[HMIm][Br]	-	47	52	
[OMIm][Br]	88	86	75	

온의알킬 사슬 길이와 아크릴산 추출능 사이의 정확한 상관관계를 얻기는 어렵다.⁵⁾

4. 결론

카르복실산을 포함한 다양한 생물 분자의 분리 및 농축을 위한 친환경 저에너지 공정으로서 수상이성분계의 적용가능성을 살펴보았다. 특히 이온성 액체를 수상이성분계에 도입할 경우 기존 고분자/고분자, 고분자/염계에서 문제가 되는 고분자 물질의 회수 문제를 해결할 수 있다. 또한 이온성 액체를 추출용매로 적용에 있어 이온성 액체가 가지는 고점성의 문제는 친수성 이온성 액체가 수용상에 용해된 형태로 사용되는 수상이성분계의 특성으로 인해 해결될 수 있었다. 이온성 액체가 가지는 여러 가지 장점에도 불구하고 이온성 액체가 여전히 고가라는 점은 해결해야 하는 과제로 제시될 수 있으며 보다 저렴한 비용으로 이를 생산하는 연구가 필요하다고 하겠다.

Acknowledgement

이 논문은 2014년도 한국교통대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 수행한 연구임

References

- 1) K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenhaler, "Room Temperature Ionic Liquids and Their Mixture-A Review", *Fluid Phase Equilib.* 219, p. 93, 2004
- 2) Z. Li, Y. Pei, H. Wang, J. Fan, J. Wang, "Ionic Liquid-Based Aqueous Two-Phase Systems and Their Applications in Green Separation Processes", *Trends in Anal. Chem.*, 29, p. 1336, 2010
- 3) Y. Pei, J. Wang, K. Wu, X. Xuan, X. Lu, "Ionic Liquid-Based Aqueous Two-Phase Extraction of Selected Proteins", *Sep. Purif. Technol.* 64, p. 288, 2009
- 4) A. F. M. Claudio, M. G. Freire, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, J. A. P. Coutinho, "Extraction of Vanillin Using Ionic Liquid-Based Aqueous Two-Phase Systems", *Sep. Purif. Technol.* 75, p. 39, 2010
- 5) W.H. Lee, W. Y. Lee, K.-S. Kim, Y. K. Hong, "Extraction Equilibrium of Acrylic Acid by Aqueous Two-Phase Systems Using Hydrophilic Ionic Liquids", *Korean Chem. Eng. Res.* 52, p. 627, 2014