

縮合磷酸塩의 正体와 特性

工業振興廳은 11月 30日 「食品添加物세미나」를 개최했다. 이 자리에서 7년동안 인산염개발에 주력, 제품생산에 성공한 金壹煥씨(서도화학대표, 한국식품과학회 평의원)가 축합인산염에 관한 발표를 하여 많은 호평을 받았는데 축합인산염의 정체와 특성을 수회에 걸쳐 연재한다.

金 壹 煥
(韓國食品科學會 評議員)

縮合(重合)磷酸鹽의 概念과 特性

축합인산염은 이제 식품업계의 거의 모든 분야에 걸쳐 많은 관심거리로 등장된지는 오래된 사실이다.

그러나 축합인산염을 식품에 이용하게 된 역사는 비교적 새롭다고 하겠다.

1833년 영국의 Graham이 인산에 대하여 연구를 진행하던 중 2종류의 Na 鹽 즉, Pyro 인산나트륨(Sodium Pyrophosphate)과 Meta 인산나트륨(Sodium Meta Phosphate)을 확인하였다고 한다.

그후 1945년 경 부터 영국, 프랑스, 독일, 미국 등에서는 이분야의 학자에 의하여 새로운 분야, 종류, 구조 등을 발견하고 확인된 이후 부터이고, 일본에서는 소화 32년 3월 축합인산염을 식품첨가물로 품목지정을 하였다고 한다.

우리 나라 에서도 현재 인산염이 식품첨가물로서의 이용효과가 인정되어 허가되어 있는 품목을 알아 보면 다음과 같다.

◎ Ortho 인산염계

1. 나트륨염(Na-Salt)

- 제 1 인산나트륨(결정, 무수)
- 제 2 인산나트륨(결정, 무수)
- 제 3 인산나트륨(결정, 무수)

2. 칼륨염(K-Salt)

- 제 1 인산칼륨
- 제 2 인산칼륨
- 제 3 인산칼륨

3. 암모늄염(NH₄-Salt)

- 제 1 인산암모늄
- 제 2 인산암모늄

◎ 축합(중합)인산염계

1. 나트륨염(Na-Salt)

- 피로인산나트륨(결정, 무수)
- 산성피로인산나트륨
- 포리인산나트륨
- 메타인산나트륨(일명 : 헥사메타, 울트라메타)

2. 칼륨염(K-Salt)

- 피로인산칼륨
- 포리인산칼륨
- 메타인산칼륨

이상에서 보는 바와 같이 축합인산염은 나트륨염(Sodium Salt)과 칼륨염(Potassium

Salt)의 2種類로서 領域區分이 나누어지고 이들은 pyro, poly, Meta,의 3區分이 되고 있다.

학술적인 의미로서의 Pyro, Poly Meta의 구분은 뒤에 설명하기로 하며 또 名命法에서 “축합” “중합” “Poly”라고 부르는 점도 뒤에서 설명하기로 한다.

일반적으로는 축합인산염의 본래의 特性作用으로서는 다음 4가지를 생각 할 수 있다. 이 작용의 적절한 응용방법이 축합인산염의 올바른 사용법이 되겠으며 기대 이상의 효과가 나타나는 것이다.

1) 金屬 Ion의 封鎖作用

封鎖, Masking, 키레이트(Chelate)등으로 말하는 작용으로서 학문적으로는 각각 다른 뜻을 지니고 있는지는 알 수 없으나 일반적으로는 모두 同意語로 해석해도 무난 하리라고 생각된다.

축합인산염의 Chelate 작용은 다른 有機酸 Chelate劑와는 그 양상이 약간 다른 점이있어 學術上 定量的이 못되는데 난점이 있으나 界面吸着作用이나 Threshold Effect(흡착작용 효과와 비슷한 뜻으로 해석된다)라고 말하는 作用등을 병행하는 일종의 독특한 Chelate 효과가 있어서 실용적으로 우수하다.

특히 食品들의 복잡한 환경속에 있는 금속 이온의 不活性化(封鎖)에는 현저한 효과를 나타내는 것이다.

이 효과는 高分子型의 것 일수록 현저하고 지속성이 크다.

2) PH 완충작용

PH 완충작용은 축합인산염 뿐만 아니라 모든 인산염이 가지는 특성이자.

식품의 보존성이나 변색, 변질의 방지 등에 관계하는 중요한 因子(factor)로서 Ultra(울트라)인산염과 같은 低 PH것이 우수하고 또 Alkali性 인산염이나 다른 有機酸鹽과의 作用에 의하여 적당한 PH에 조정할 수 있는 잇점이 있다.

3) 高分子의 作用

解膠, 分散등의 界面活性作用이 있으며 高分子型의 것 일수록 그 작용이 크고 또 ①항에서 말한 Threshold effect도 나타나서 특유한 작용을 나타낸다.

또 Mefa인산염에는 단백질 응고작용이 있어서 난백(卵白)응고의 현상은 식품첨가물 규격시험의 1항목에 올려져 있다.

4) 다른 食品添加物과의 併用에 의한 相互補助的 혹은 相乘的作用

축합인산염의 가장흥미있고 우수한 점의 하나가 다른 식품첨가물과의 병용에 의한 特有의 효과를 나타내는 점이다.

현재 여러 첨가물과 혼합되어 상품으로 시판되고 있는 것도 있다.

주의하여야 할 것은 축합인산염이 가지는 성질, 作用을 충분히 이해하고 난 후 그것을 잘 활용할 때 바라던 효과를 얻을 수 있으나 맹목적인 사용은 효과적으로나 경제적으로도 손실이다.

이상의 작용을 주축으로 하여 축합인산염의 성질, 형태, 등을 종합해보면 다음과 같다.

다음 도표 축합인산염의 모든 것을 파악할 수는 없지만 요약한 대강의 경향은 이해할 수 있을 것이다.

구 분	축 합 형 태		산성, 알카리성 1% PH	PH 완중작용	금속이온 불용성 작용	高分子 作用	상호보조 및 상승작용
	형 태	인산 Ion결합數					
Pyro(알카리) Pyro(산성)	쇄 상	2個	알카리성≒10.5	强	小	小	小
	쇄 상	2個	산성≒4.5	强	小	小	小
Poly	쇄 상	3個이상	알카리≒9.5	强	中	中	小
Meta	장 쇄 상	헥사메타형 약 10개	중성≒6.7	弱	大	中	中
	綱目구조, 관상, 쇄상	Ultra형으로 복합	산성≒1.8-2.5	最强	極大	大	大

이들 축합인산염의 성질, 작용등을 충분히 납득한 후에 식품의 종류나 그 사용 목적에 응하여 적당히 선택 이용 하는 방법이 합당하겠

다.
때로는 단독으로 혹은 2종류 이상의 것을 혼합하여 사용한다.

대개 시판되고 있는 축합인산염은 Pyro Poly, Meta의 3 종류를 혼합하거나 거기에 정인산염(Ortho phosphate)을 가한 것이 많다.

그 혼합비율은 가장 합리적으로 연구 분석한 결과에 따라 했겠으나 이는 축합인산염 내지는 Ortho인산염의 正體를 완전히 파악하고 혼합된 것이라야 한다.

현재 선진국에서 축합인산염이 이용되고 있는 대상 식품의 종류를 보면 Pyro, Poly 염을 주제로 한 畜肉, 魚肉햄, 쏘세지, 練製食品 등을 필두로 하여 醱酵食品(슌, 간장, 된장, 고추장, 식초, 김치등) 農水産加工食品, 農水産 통조림, 버터, 치즈제품, Fillet제품, 乳製品, 清涼음료제품, 제과, 제빵類, 麵類, 香料에서 꿀, 水果類 등에 이르기까지 모든 종류의 분야에 걸쳐 있고 그 사용목적으로 하는 것도 食品에 따라 다르고 색깔, 맛, 냄새에 대한 변화, 변질의 방지 목적이든가 상승효과나 保水, 分散效果를 목적으로 하기도 하고 生産, 開發기술자의 목적에 따라 만족한 효과 또한 크다 고한다.

한편 지금까지의 축합인산염이 거의 모든

Alkali 측에 편재하여 그 때문에 사용방법에 상당한 제약을 받고 있었으나, Ultra Type의 출현은 식품에 있어서는 중요한 Acid 域에서의 응용을 용이하고 편리하게 하여 점차 새로운 방면에 이용되게 된 것은 기쁜 일이다.

종래 축합인산염에서 보지 못하던 그 효과를 가일층 증가한 응용의 예를 보면

- 1) 保存料(예를들면 솔빈산과의 併用에 의한 保存效果)
- 2) 항산화제—BHA, BHT, 와의 병용, L-아스콜빈산과의 병용에 의한 항산화 작용의 증강.
- 3) 알미늄염(명반, 염화알루미늄)과의 작용에 의한 상승효과 작용.
- 4) 과산화수소(H₂O₂)의 안정 작용 倍增.
- 5) 종래의 Alkali측 축합인산염이나 다른 有機酸鹽과의 併用에 의한 일의의 PH조정.
- 6) 効果가 크기 때문에 사용량이 소량이라도 소기의 효과를 본다는 점 등이다.

縮合(重合)磷酸鹽의 正體

1) 重合인가? 縮合인가?

축합인산염은 때에 따라서 重合인산염 또는 폴리인산염(Poly)이라 부르기도 한다.

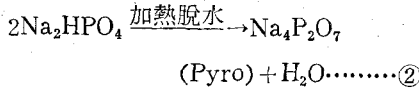
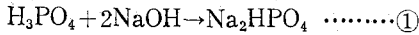
그러나 학술적으로는 “축합”이 타당하다고 한다.

축합인산염 제조시 대부분의 것은 正磷酸

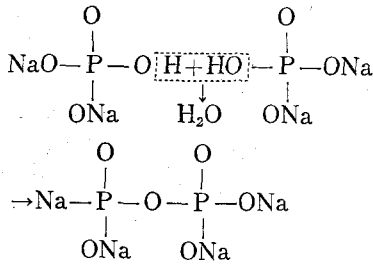
(H_3PO_4 , Mw98)과 Alkali 염(NaOH, KOH, Na_2CO_3 etc) 등으로부터 Phosphate를 만들고 이를 加熱脫水하여 제조한다.

※ 例를들면,

피로인산나트륨($Na_4P_2O_7$)



② 式은 다음式에서 처럼 2分子의 Na_2HPO_4 으로 부터 1分子의 물이 떨어져 Sodium Pyrophosphate가 生成된다.



Sodium Pyrophosphate)

◎ 축합인산염의 형식상 분류 (인산염의 M_2O/P_2O_5 Mol比率에 의한 분류)

$Na_2O/P_2O_5=R$	명 칭	일 반 식	구 조
R=3	Ortho 인산염	M_3PO_4	
$2 > R > 1$	포리인산염	$M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ $n=2, 3, 4 \dots$	쇄 상
R=1	메타인산염	$(MPO_3)_n$ $n=3, 4, 5 \dots$	장쇄상 또는 환상
$1 > R > 0$	울트라인산염	$xM_2O \cdot yP_2O_5$ ($0 < x/y < 1$)	쇄상, 환상의 상호 결합체
R=2	피로인산염	$M_n + 2P_nO_{3n+1}$	쇄 상
R=0	5산화인	$(P_2O_5)_n$	

이상과 같은 분류로 보면 $Na_2O : P_2O_5 = 1:1$, 즉 H_3PO_4 와 NaOH를 同 Mol(例로, 98g과 40g)의 혼합액(NaH_2PO_4 용액이라고 생각된다)을 가열, 分子脫水하면 전부 Meta인산 Na 이 되고 $Na_2O : P_2O_5 = 1$ 과 2사이, 즉 인산 1Mol(98g)에 대하여 NaOH 1Mol(40g)에서 2Mol(80g)까지 임의로 혼합한 수용액을 가열하고 다시 高溫에서 分子脫水하면 Poly인산나트륨이 제조된다.

이와 같은 반응을 無機化學에서 “축합”으로 배웠다. 하여간 축합인산염의 名命은 중합인산염, 폴리인산염 등으로 부르고 있으나 학술적으로는 “축합”이라고 부르는 것이 옳다고 한다.

2) Poly 인가? Meta 인가?

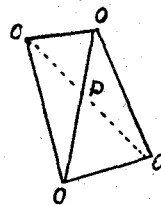
이에 대한 분류는 전문가들도 의견이 달라 형식상으로 분류되고 있을 뿐이라 한다.

○ 형식상의 分類

축합인산염의 분류에는 여러가지가 있지만 分子内部의 構造와는 관계치 않고 형식상 $M_2O : P_2O_5$ ($M : P$, $M=1$ 價 金屬)의 비율로 결정하는 방법이다.

$M=Na$ 으로서 다음과 같다.

3) 環狀인산염과 鎖狀인산염



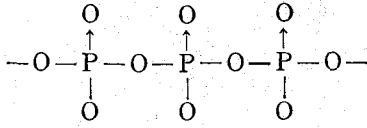
PO_4 는 구조식에서 보는 바와 같이 P를 중심으로 한 정사면체 구조를 하고 있다.

이것이 하나 또는 두개의 산소를 共有하여 연

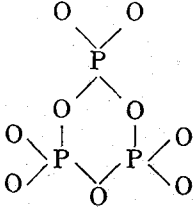
po_4 -3의 구조

결사키면 혼합 인산염의 골격이 된다(구조식 참고)

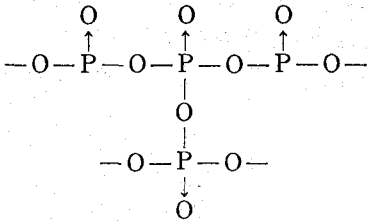
참고



쇄상인산염 ex, Pyro, Poly Type



환상인산염 ex, Meta, Hexameta Type,



분지(分枝)상인산염

지금 陽 Ion이 전부 Na으로 대체하면 쇠상에서는 $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, 환상에서는 $(\text{NaPO}_3)_n$, $(\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{3n})$ 로되는 일반식으로 나타낼수가 있다.

前者의 경우 다량으로 제조되고 있는 것으로 $n=2$ 의 Pyro, $n=3$ 의 Tripoly가 있다.

또 환상인산염으로는 $n=3$ 의 Trimeta, $n=4$ 의 tetrameta($\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$)등을 결정체로서 만들 수 있다.

환상인산염 $(\text{NaPO}_3)_n$ 을 Meta, 쇠상인산염 $(\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1})$ 을 Poly인산염이라고 생각하는 측도 있다.

4) 結晶인산염과 無定形인산염

X線 회절도로 날카로운 회절선이 나오는 것은 原子配列의 규칙성을 나타내고 있고 이

는 결정체이며 전체를 통해서 회절선이 나오지 않는 것을 무정형물질(Glass狀물질)이라고 말하고 있다.

$\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 比가 대체로 0부터 1.5부근(울트라, 메타, 포리의 일부)의 H_2O 와 H_3PO_4 의 혼합물을 高温에서 한번 용해하여 이를 금속판상에 흘려 급냉시키면 Glass狀의 무정형 인산염이 얻어진다.

이 경우 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5=1$ 의 것은 헥사메타로서 식품첨가물에는 많이 애용하는 것이다. 이들의 상세한 구조는 다음에 풀이할 것이며 이에 대해 結晶性 축합인산염의 예로서는 트리메타인산나트륨(NaPO_3)₃, 테트라메타인산나트륨(NaPO_3)₄과 같은 環狀의鹽, Pyro 및 Poly와 같은 鎖狀염이 있으며 食品添加物에 중요한 메타인칼륨(KPO_3)_n로 나타내는 n값이 10³과 10⁴의 극히 큰 것도 볼 수가 있지만 이는 환상이라기 보다는 차라리 長鎖狀의 結晶性(섬유상)인산염이다.

이상의 분류법이 어느 것도 완전한 것이 되지 못하다고 한다.

특히 우리들이 메타인산염 이라고 말하는 것이 그의 구조는 쇠상으로 존재하고 환상의 것이 혼합되어 있기도 하다.

따라서 학술적으로는 안이하게 메타다, 포리다할 수 없고 축합인산염의 이름으로 통하는 편이 무난하지 않을까 생각된다는 설이 지배적이다.

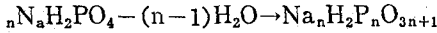
5) 헥사메타(Hexameta)는 과연 메타인(Meta)인가?

결론적으로 다르다(相異)는 주장이 우세하다.

인산과 NaOH의 같은 Mol혼합체(NaH_2PO_4 에 상당)를 700°C 이상으로 가열하여 용해시

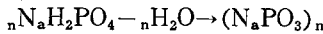
키고 이를 급냉하면 glass 狀의 無定形 縮合磷酸鹽이 얻어진다. 이것이 이른바 “Hexameta” 이다.

물론 $(\text{NaPO}_3)_n$ 로 나타내는 것과 같은 것은 아니다. NaH_2PO_4 를 가열 탈수하면 다음 식으로 즉 n이 여러가지의 것이 생성한다.



일반적으로 탈수온도가 높게 될수록 n의 값은 커지지만 또 그 중에는 $(\text{NaPO}_3)_3$ 에 해당하는 환상구조도 존재한다.

이를 700°C 이상으로 융해하면 완전하게 H_2O 가 떨어져 나가는 것으로 생각한다. 완전하게 물이 떨어져 나가면 형식상은 메타염이다.

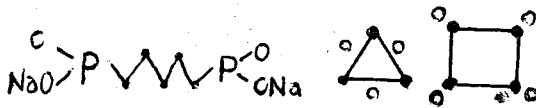


실제로 반응과정 중에는 고온활성의 물 분자가 존재하기 때문에 완전하게 제거하는 것은 불가능하다. 생성물의 주성분은 다음 그림에 나타내는 것과 같은 쇠상인산염으로 말단에 OH基가 존재하는 것과 ONa로 된 것이 혼재하며 그 외에 환상인산염 및 分枝狀인산염

(그림) 헥사인산염의 성분

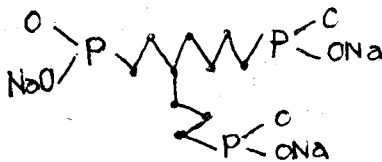


장쇄상 인산염



단쇄상 인산염

환상인산염



분지상 인산염

●은 PO_3
○은 Na

이 공존한다.

따라서 이른바 Hexameta는 $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, $\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ 등의 固溶體 glass 狀 물질로 생각된다.

이들의 n의 값은 일정하지 않고 여러가지 값의 분포가 있다. 이들의 평균 값이 외관의 鎖長이다.

다음에 이 무정형 인산염중에는 위에서 말한 바와 같이 分枝構造의 것 (Fig. 2)이 존재한다.

특히 n가 50 이상의 것에 존재한다. 이분지 구조는 물에 용해하면 극히 불안정하고 용액하게 가수분해되어 쇠상구조로 된다. 따라서 물에 녹히 방지하면 용액의 점도가 저하한다.

이상을 정리하면 헥사메타염은

① $\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ 로 나타내는 쇠상분자이다. n의 값은 생성조건에 따라 다를 수가 있으나 고온에서 장시간 가열하면 크게 된다.

② $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ 의 환상분자(n=3, 4, ……20)가 약간 혼입되어 있다. 그 중에 n=3, 4가 대부분이다.

③ 分枝狀구조가 n이 큰 것에 혼입되어 있다.

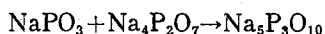
따라서 헥사메타라 해도 메타라고 단정해서 말할 수는 없다.

6) 폴리인산염 (Poly phosphates) 이란?

앞에서 말한 바와 같이 $\text{Na}/\text{P}=1\sim 2$ 의 것을 형식상 폴리인산염이라 하고 $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ 로 나타내는 것이며 쇠상구조를 나타내는 것으로 되어 있다.

$\text{Na}/\text{P}=1\sim 2$ 사이의 평형상태로 부터 생각하면 이 사이의 화합물은 $\text{Na}/\text{P}=5/3=1.7$ 의 트

리폴리인산나트륨 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}/\text{P}=2/1$ 의 피로인산나트륨 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 만 존재하지 않는다. 트리폴리인산나트륨은 메타인산나트륨과 피로인산나트륨의 혼합물이다.



그러므로 이론적으로는 다음 표와 같이 $\text{Na}/\text{P}=1\sim 1.7$ 사이는 $(\text{NaPO}_3)_n$ 과 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $1.7\sim 2.0$ 사이는 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 과 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 과의 혼합물이다.

NaPO_3	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
+	+
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

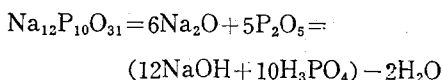
$$\frac{\text{Na}}{\text{P}} = V, \quad \text{NaPO}_3 =$$

1, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} = 1.7$
 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 2$

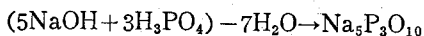
(Nap/의 比構造)

그러므로 NaOH 와 H_3PO_4 를 임의의 비율(1~2 몰비)로 혼합한 것을 가열하여 분자탈수시켜도 n값이 일정치 않은 임의의 폴리인산염이 생성하는 것은 전연 생각될 수 없다.

과거 초기 축합인산염이 연구될 때에는, 예를 들어 데카폴리(Decapolyphosphates) $\text{Na}_{12}\text{P}_{10}\text{O}_{31}$ 과 같은 순수한 물질이 존재하는 것으로

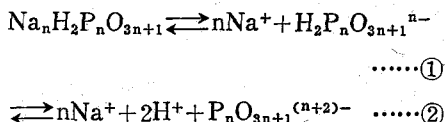


라고 생각하고 12몰의 NaOH 와 10몰의 H_3PO_4 의 혼합물($\text{Na}:\text{P}=12:10=1.2$)로 부터 탈수하면 좋다고 생각하였으나 이것은 오직 이론적 내지, 실험실적 고찰에 불과하고 현재는 $n=3$ 의 Tripoly인산나트륨만이 공업화되어 있다.



7) 왜 Hexameta의 水溶液 pH는 7보다 작을까?

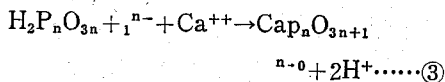
Hexameta의 1% 수용액의 pH는 6.4정도로 약산성이다. 이는 대체로 누구나 의문은 가지는 것으로 Hexameta가 $(\text{NaPO}_3)_n$ 과 $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ 로 되는 구조를 가지고 있는 고로 가수분해 결과 알카리성이라고 생각하지만 다음식과 같이 말단의 OH基가 電離하여 수소이온(H^+)을 약간 방출하기 때문이다.



왜상 POLY인산염의 中央部 PONa는 強電解質的 性質이 있고 용이하게 電離하지만 末端의 POH는 弱酸性의 性質이 있고 完全하게 電離하는 것은 아니다.

따라서 이 末端이 Ion결합의 軸점이 된다. 예컨대 Tripoly인산나트륨과 칼슘 Ion(Ca^{++})과의 반응은 먼저 말단으로부터 결합하기 시작한다.

그러므로 위의 ②式의 진리는 극히 약하고 PH도 추정된 바와 같이 떨어지지 않는다. Hexameta의 수용액에 예를 들어 CaCl_2 용액을 加하면 다시 PH가 저하하는 것은 다음과 같이 완전하게 수소이온이 방출되고 Ca^{++} 은 崩쇄되기 때문이다.



위式에서 보아도 Hexameta인산염은 $(\text{NaPO}_3)_n$ 만이 單一品으로 構成되지 않았음을 안다.

不正食品 高 발하여 이웃사랑 나라사랑