새로운 食品添加物 피친산

金 碩 根

緖 言

讀者 여러분은 1976. 2. 4日字(보건사회부령 제509회)로 食品衛生法施行規則中 化學的合成品으로 새로 指定된 指定番號 255號의 피친 酸에 대하여 의아하게 여겼을 것이며 또한 이듬해 77. 2. 14日字로 보건사회부고시 제 8 호로성상과 시험방법등을 規定한 食品添加物의 規格 및 基準에 上記 피친 酸에 대한 內容이 처음 規定되었지만. 그의 用途 및 用法等에 대하여는 過般의 文獻이나 外國의 法規에도 생소하여 모르고 있음이 分明할것같다 이 새로운 피친酸에 대하여 여러가지 資料를 蒐集하여 用法이나 用途等을 紹介하므로서 우리나라 食品工業 특히 통조림, 釀造業, 淸凉飮料製造業等의 技術發展에 一助가 되었으면 한다.

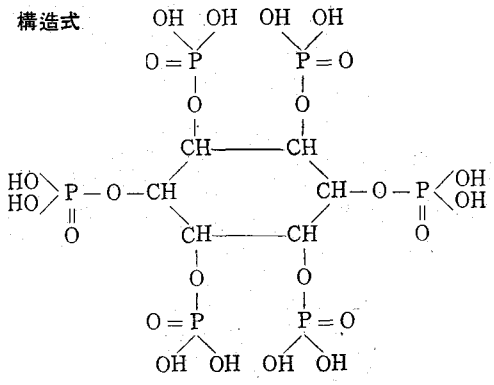
피친酸은 미오이노시톨(Mgoinositol)의 헥사燐酸에스텔을 말하며 흔히 植物界에 存在하고 있는 有機燐酸化合物이다. 遊離狀態로 存在하는일은 거의 없고 칼슘, 마그네슘 때로는 포타슘의 混合結合鹽(피친 Phytin)으로서 植物界에 널리 分布하고있다. 특히 植物種子類, 穀類, 胚芽類 겨(糠)類에 많이 含有되어있다.

近間 日本이나 우리나라에서는 쌀, 보리, 밀 옥수수와 같은 穀類에 널리 分布되어 있음에 着眼하여 특히 우리나라와 마찬가지로 亞細亞諸國의 特産資源이 쌀겨(米糠)에서 $C^9H_{18}O_{24}$의 分子式을 갖인 피친酸을 抽出하여 工業的生産에 成功하고 製品化되었읍니다.

그러므로 비슷한 用途와目的下에 使用되고있는 縮合燐酸鹽이나 EDTA.(Disodinm ethylenediamine tetra acetate), NTA (N-tetraacetate) 등과 같은 化學的合成品과는 달리 天然物이기 때문에 各種 食品製造 및 加工에 安心하고 使用할 수 있다는데 큰 長點을 갖고 있는 것이다. 우리들 周邊에서는 經濟成長에 발마추어 食生活이 多樣化해 졌으며 이에 따라 食品添加物의 使用種類도 점차 增加하고 있읍니다. 특히 요즘과같이 食品添加物에 의한 公害問題가 深刻

1. 피친酸의 分子構造式(分子量 : 660. 08)

化學名…Hexa Phosphorus Cyclo Hexan ester
分子式…$C_6H_{18}O_{24}P_6$
分子量…660. 08
構造式



(Anderson. 1912年提唱)

해지고보니 當局에서는 化學的合成品은 極力制限하고저 하고 있음은 周知의 事實이되고 있다. 그러므로 合成食品보다는 天然食品愛用의 붐이 일고있는 때이므로 有史以來 사람들이 常用攝取해온 穀物中에 存在하고 있는 피친酸이야말로 그의 無害無毒性이 數世紀에 걸쳐 이미 證明되고 있다고 하여도 過言은 아닐것이며 그런 意味에서 새로운 食品添加物로서의 피친 酸을 紹介하여 그의 効用까지도 같이 究明함은 우리나라 食品工業發達에 一助가 되리라 믿고 여러 學者들의 硏究結果를 土臺로 整理해 보겠다.

2. 性 狀

外觀上으로는 淡黃色 또는 淡褐色의 시럽狀의 液體이며 물이나 메타놀 에타놀 및 아세톤과 같은 極性이 있는 것에는 溶解되지만 無水에텔, 벤젠, 헥산, 크로로포름等의 無極性物質에는 거의 녹지않는다. 그리고 强酸性이기 때문에 酸과 作用하여 피친酸 水溶液의 濃度와 pH와의 關係는 다음과 같다.

液性	濃度W/W%	0.001	0.01	0.1	1.0	50
	pH	4.5	3.6	2.7	2.0	0.3

가. 定安性에 있어서는 常溫에 放置하여도 거의 力價의 變化를 볼수없으며 常溫에 放置하여도 그 含量의 低下는 6個月에 約 1.0%程度에 不過하며 피친酸(50%)는 時間의 經過에 따라 茶褐色으로 着色變化되나 冷暗所에 保存하면 變色變化를 防止할 수 있고 變色變化하였어도 活性炭으로 쉽게 脫色이 可能할 뿐아니라 脫色하여도 含量이나 力價에는 何等의 變化가 없다.

나. 毒性에 있어서는 極히 低位에 屬하며 各種食品에 使用하여로 安全합니다. 즉

LD_{50} : 4192mg/kg(마우스經口)로 이를 他物質과 比較해보면 乳酸의 LD_{50} : 5,860mg/kg(랏데經口), 솔빈酸의 LD_{50} : 5860mg/kg(마우스經口)임을 볼때 安全性은 別問題가 않된다.

라. 蛋白質과의 結合

피친酸은 蛋白質과 結合하여 그의 溶解度를 減少시킨다. 다만 亞窒酸, 포름알데힌의 存在는 이 結合能力을 減退시키게된다.

다. 피친酸의 比重과 水溶液의 濃度와의 關係는 다음과 같다.

比重	濃度W/W%	10	20	30	40	50	60	70
	比重 d	1,055	1,132	1,195	1,282	1,369	1,486	1,586

라. 피친酸의 粘度와 濃度와의 關係는 다음과 같다.

粘度	濃度W/W%	0.1	1.0	5.0	10.0	20.0	50.0
	粘度	1,005	1,046	1,243	1,543	2,554	21,280

3. 피친酸의 分解

가. 加熱에 의한 分解

피친酸水溶液을 加熱하면 加水分解되어 이노시톨과 燐酸으로 分解되지만 100°C程度의 加熱로서는 거의 安定하다고 말할 수 있다.

110°C에 加熱하였을때 피친酸의 分解率(%)

濃度 \ 加熱時期	1時間後	2時間後	4時間後
0.1W/W%	2.8%	6.5%	13.6%
1.0W/W%	1.6%	6.8%	14.5%

나. 酵素에 의한 分解

PHYTASE의 種類

가장 適當한 pH 範圍	存 在
pH : 8.0 附近의것	태국쥐의 腸內
pH : 6.0~7.0〃	下等脊椎動物의 血液中
pH : 5.2~5.6〃	高等植物
pH : 4.0 〃	麴菌類等
pH : 2.0 〃	各種의 大腸菌

피친酸은 一般的인 燐酸에스텔加水分解酵素에 대하여는 抵抗性을 나타내지만 피친酸加水分解酵素인 Phytase에 의하여 이노시톨과 燐酸으로 分解되며 그 種類는 다음과같다.

4. 피친酸의 作用과 添加効果

가. 키레이트化作用(Chelating action)

一名金屬封鎖能力이라고할 키레이트作用物質은 美國 FDA에서도 EDTA. NTA 등 8가지가 許容되고있으나 이들 Chelating agent들보다 피친酸는 各種 金屬과 白色不溶性의 鹽(Chelate化合物)을 만드러 金屬이온의 活性을 抑制한다. 피친酸의 키레이트化力은 EDTA와 거의 같다고 보고있으나 EDTA보다 廣範圍한 pH領域에서 키레이트化力을 갖고있음은 注目할만하다. 물론 개개의 金屬이온의 種類에 따라 金屬의 封鎖作用力의 最適範圍는 다르지만 一般的으로는 酸性과 中性域에서 强力한 키레이트化合物을 만든다. 그러므로 피친酸은 各種食品의 變質, 退色, 酸化防止 비타민C의 安定化, 各種, 過酸化物의 安定化, 食醋, 드레싱의 變色이나 着色防止 等 여러가지 食品의 安定劑로서 有効하다.

理論的으로 計算해보면 피친酸1g는 約 500 mg의 鐵이온(55.85)를 Chelate할수 있으나 피친酸의 構造, 金屬의 結合狀態 및 平衡關係等 未解決의 問題等이 있으므로 現在 實驗的結果로 피친酸 1g가 400mg以上의 鐵이온을不活性化할 수 있음이 確認되었다. 그리고 피친酸과 金屬키레이트 化合物과의 安定度定數를 구했든바 다음과 같다.

피친酸 金屬 Chelate化合物의 安定度定數(Log.K)

pH \ 이온	Mg^{++}	Ca^{++}	Cu^{++}	Fe^{+++}	Co^{++}	Ni^{++}	Zn^{++}
1	8.47	8.63	9.21	16.45	1.33	2.59	15.50
2	10.28	8.23	9.83	16.30	2.66	2.98	15.48
3	9.56	9.73	10.41	16.84	2.12	2.08	15.50
4	10.65	10.02	10.43	17.21	7.17	3.89	15.85
5	10.77	10.05	10.85	17.35	15.54	13.49	14.96
6	10.75	10.87	10.91	17.63	15.27	14.92	15.05
EDTA (pH7)	8.69	10.59	18.79	25.1	16.21	18.56	16.50
重合燐酸	3.32	3.48				3.22	

나. 除金屬作用

피친酸의 알카리 및 알카리土類 金屬鹽을브랜디, 포도酒, 위스키, 淸酒, 食醋等에서 칼슘, 鐵, 銅, 其他 重金屬의 除去劑로서 널리 實用化되고 있다. 이는 木村等의 實驗結果 優秀한 成績을 얻고있다.

다. 防食作用

金屬이온의 親和性이 크므로 金屬表面에 吸着 皮膜을 形成하므로서 金屬表面의 防食作用을 한다.

라. 微生物의 發育促進作用

피친酸은 12個의 反應基가 있어 Ca-phytate, Na-phytate等을 만들수가 있다. 微生物에는 이들 phytate가 有効하게 作用하며 칼슘, 마그네슘, 포타슘, 소듐 및 암모니아 等의 鹽類를 培地에 添加하므로서 微生物의 發育을 促

進시키며 그의 活性을 높이게된다.

마. pH調節과 緩衝作用

食品의 pH를 酸性으로 調節하며 pH3~6에서 緩衝作用이 强하므로 防腐劑의 作用을 有効하게 發揮시키며 貯藏性을 높혀주는데 有効하게 作用한다.

바. 물處理劑로서의 効果

食品工業에 있어서는 그 製品의 品質管理上 使用水質의 영향이 大端히 큼은 다 아는바이지만 특히 金屬이온存在下에서는 釀造工業은 勿論 食品全般에 걸쳐 品質에 영향을 주게된다. 피친酸을 使用하면 用水속에 含有된 鐵이온, 칼슘이온等을 封鎖하면 製品의 酸化防止, 褐變 및 褪色防止等 食品의 品質安定化를 기할 수 있다. 우물물等 鐵含有量이 많은 물은 揚水한 다음 暴氣法(Airation) 등으로 空氣酸化를 받아 酸化鐵을 折出하여 赤色으로 變하게 되는데 이런 물에 피친酸을 添加하면 그와 같은 現象은 充分히 防止할수가 있다.

5. 食品工業에의 利用効果

가. 스트라바이트(Struvite)의 防止

海産物통조림(삼치, 조개, 새우, 게등)에 硝子樣結晶 스트라바이트($Mg.NH_4.PO_4.6H_2O$)가 生成되고 때때로 크레임(Cram)의 對象이 되고 있으나 다음 표에서 볼수있드시 피친酸을 添加하므로서 効果的이다. 이는 스트라바이트의 折出原因이되는 海水라든가 海産物肉中의 마그네슘이온을 피친酸이 有効하게 封鎖하므로서 遊離된 燐酸이나 암모니아가 生成되어도 스트라바이트가 硝子樣의 結晶이 되지않는다.

試料통조림의 Struvite의 析出狀態

藥品 \ 添加濃度	項目	Struvite 折出部位 肉表面	肉中	罐壁	折出罐數	非折出罐數	全試料罐數
枸綠酸 (A)	0.10	6	1	0	7	8	15
	0.25	5	0	1	6	9	15
	0.50	5	0	0	5	10	15
酒石酸 (B)	0.10	5	1	0	6	9	15
	0.25	6	0	0	6	9	15
	0.50	5	0	0	5	10	15
피친酸 (C)	0.10	1	0	0	1	14	15
	0.25	0	0	0	0	15	15
	0.50	0	1	0	1	14	15
燐酸鹽製劑	0.10	5	1	0	6	9	15
	0.25	4	2	0	6	9	15
	0.50	4	0	0	4	11	15
燐酸鹽製劑 B(E)	0.10	4	0	2	6	9	15
	0.25	4	1	0	5	10	15
	0.50	4	0	0	4	11	15
無添加 (F)	0.10	9	0	0	9	6	15
	0.25	7	0	0	7	8	15
	0.50	7	0	0	7	8	15

나. 果汁 또는 飮料水의 褪色防止効果

食用色素의 褪色은 空氣로 인한 酸化熱, 빛(光)其他 金屬이온에 依하여 생기며 使用하는 물속에 金屬이온이 存在할 때에 褪色이된다. 果汁이나 飮料水에 피친 酸을 一定量 添加하므로해서 褪色을 적절히 防止할 수 있다. 병에 넣은 포도쥬스는 비타민 C를 添加할때 현저히 褐色을 防止하게된다. 이의 原因은 主로 쥬스에 含有되어있는 구리 (Cu^{++})에 由來한다. 포도쥬스의 食用色素로서는 黃色 4號, 赤色 2號, 靑色 1號등의 混合色素를 使用하고있으나 變色되는 順序는 赤色→綠色→靑黃 褐色으로되며 이 포도쥬스에 있어서는 原料果汁은 3%使用한 것이라면 原液中의 Cu^{++}는 8.6ppm, 비타민 C의 添加量은 0.025%, 原料用水의 硬度는 58.4ppm, 鐵(Fe)는 0.25ppm이다.

이 포도쥬스에 있어서의 피친酸의 効果를나타낸다면 아래표와 같이 添加하므로해서 相當한 効果가 있음이 認證되었다.

다. 통조림類의 黑變防止

海産物 특히 조개類의 加熱 통조림에서는黑變 현상을 보게되는데 이는 加熱殺菌中에 생긴 硫化水素(H_2S)나 耐熱性細菌에 의한 황화

포도쥬ㅡ스에 添加한 피친酸의 効果

피친酸添加量(%) \ 放置日數	褪色의 評價										
	1	2	3	4	6	8	10	13	15	20	30
無 添 加	—	—	—	±	+						
0.05	—	—	—	—	—	—～+	±	±	±	±	±～+
0.1	—	—	—	—	—	—	—	—～±	—～±	±	±
0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(注) —變褪色없음 變化不明 +褪色輕微
±褪色(商品價値없음) 非赤味거의없음.

수소가 肉中의 鐵이나 銅 그리고 통조림表面에서 溶出된 鐵이나 銅들과 結合하여 生成케 한 황화물에 인한 것으로 보고있다. 이를 防止하기 위하여 피친酸의 0.1～0.5%를 添加하면 有效하다고 본다.

라. 油脂類의 酸化防止

油脂類는 一般的으로 金屬이온의 存在로 그의 酸化가 促進되지만 이런경우에 피친酸을添加하므로 해서 어느 程度 油脂類의 酸化防止가 可能한것이다. 그러나 피친酸은 油脂類에 溶解되지 않기 때문에 充分히 攪拌하여야 한다.

아래표는 各種 植物性油脂에 피친 酸을添加하므로서 各 植物油에 대한 金屬의 障害를 除去시켜 주므로 油脂의 酸化를 防止케 된다.

大豆油의 酸化에 依한 피친酸의 効果

添 加 量	Fe 添加量 (ppm)	Cu添加量 (ppm)	POV
. . .	—	—	64
피친酸 0.1%	—	—	7
〃 0.01	—	—	13
〃 0.001	—	—	58
枸緣酸 0.01	—	—	47
無 添 加	—	—	40
피친酸 0.1	—	0.1	6
〃 0.01	—	0.1	3
〃 0.001	—	0.01	3
無 添 加	—	—	81
피친酸 0.001	0.1	0.03	61
〃 0.05	0.1	0.03	26
〃 0.025	0.1	0.03	10

各種 食用植物油의 酸化에 對한 피친酸의 効果

植物油 種類	添 加 量	P O V
옥수수油	無添加	25
〃	0.01%피친酸	3.5
綿實油	無添加	40
〃	0.01%피친酸	14
落花生油	無添加	270
〃	0.01%피친酸	6.8
사후라油	無添加	150
〃	0.01%피친酸	51

마. 漂白後의 還元防止効果

食品을 漂白한 다음 比較的 빨리 원상태로 還元되는 食品의 漂白工程에서 漂白劑와 同時에 피친 酸을 添加하든가 漂白한 다음에 피친酸 0.1～0.3% 溶液에 2～3分間 浸漬시키면漂白한 다음의 還元作用을 防止할 수 있다.

또한 특히 原料의 漂白에는 "구리야라이트"와 併用하면 漂白効果가 현저히 向上된다고 한다.

一般的으로 알려진 各種食品에 대한 피친酸의 用途를 要約하면 아래표와 같다.

以上 記述한바와 같이 피친酸은 食品添加物로서 各種 食品과 用途에 効果的으로 使用되지만 이들 用途以外에도 日本에서는 된장製造에 있어 漂白劑로 쓰이는 次亞黃酸나트륨과피친 酸을 併用하였을 때는 漂白効果가 크게 向上되고 콩은 柔軟해지며 밝고 예쁜 色調로 져진다는 것을 알았고 또한 된장製造時 피친酸의 使用量은 酸性重合燐酸鹽의 約 1/10程度로

피친酸의 用途

用途	使用量	主要效果
水産物통조림	0.05~0.1%	스트라바이트의防止
	0.1~0.5	變色防止(조개類의 黑變防止등)
果實통조림	0.05~0.1	變色 또 褪色防止, 비타민 C의 安定化
야채통조림	0.05~0.1	變色防止
一般통조림	1.0~5.0	통냄새 除去, 통의 腐蝕化防止
淸酒	0.001	醱酵助成, 물과알콜中의 除鐵, 除銅
포도酒		除鐵, 除銅
브란듸		〃
食用油	0.01~0.1	酸化防止, 風味向上
(大豆油, 綿實油) 마아가린, 쇼트닝	〃	酸化防止
마요네즈	〃	變色防止
植物油	〃	褪色防止, 香味保持(레몬油등)
쥬스	0.01~0.05	褪色防止, 비타민 C 및 펙친의 安定化
乳酸菌飮料	0.001~0.1	乳酸菌의 生長促進
煉製品	0.05~0.1	變色防止, 結着力增大, 防腐作用
(생선묵, 햄, 쏘세지)		脫血作用
漬物 및 사라다	0.05~0.1	褐變防止
간장, 된장	〃	〃
麵類 (국수, 라면)	〃	收量增大, 防腐作用, 酸化防止
밤(栗)	〃	變色防止

서 足하므로 經費面에서 節約이될뿐아니라. 可溶性蛋白質이나 糖類등의 營養分의 消失이 없으며 醱酵에도 좋은 영향을 미치며 製品의 收率도 向上되는 利點을 갖고있을뿐아니라 廢水排出로 인한 河川汚染등의 念慮가없어 公害防止에도 一助가 됨을 添言해둔다. 또한 製品化된 된장에 피친酸을 添加했을 경우 된장의 老化와 變色등의 品質低下를 防止함에 크게效果的이었음이 알려졌다.

結 言

結言紙面關係로 여러 硏究와 實驗結果를 소상히 적지못함을 사과드리며 이외에도 피친酸이 갖고있는 特性을 잘 살리어 利用方法을 探究한다면 더욱 뛰어난 用法이나 效果를 찾게될것이며 現在 食品工業界가 當面한 問題點이 피친酸의 적절한 利用으로서 解決되어갈 것이라는 點을 믿어 疑心치 않는 바이다.

投稿를 歡迎합니다

食品工業誌는 보다 새롭고 생생한 業界 소식을 보다 正確하고 보다 迅速하게 伝達키 위해 会員社의 적극적인 参与와 投稿를 바랍니다.

□ 다 음 □

□ 原稿종류
① 会員社의 各種 行事 소식
② 会員 (会員社 代表)의 動靜
③ 企業経営 成功事例
④ 海外視察記(紀行文)
⑤ 国際会議 参加記
□ 原稿길이
① 行事소식 및 会員動靜 : 200 字 原稿紙 2張 이내
② 成功事例·紀行文 등은 200 字 原稿紙 18張 이내
□ 原稿마감 : 수시 接受
□ 接 受 処 : 食品工業誌 編輯室