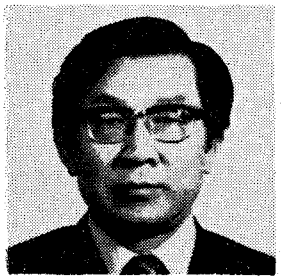
피트酸의 食品加工에의 利用



崔 春 彦
<韓國科學技術院 理博>

① 머리말

피트酸(Phytic Acid)*은 保社部가 告示한 "食品添加物의 規格 및 基準"에 240번 物質로 나와 있는 食品添加物인데 植物界에 널리 分布되고 있는 天然物質이다.

M. Durand의 말을 빌린다면 피트酸은 澱粉과 똑같이 植物界에 널리 分布되어 있는 物質이지만 植物體內에 유리狀態로 存在하는 것이 아니고 칼슘, 마그네슘, 때로는 칼륨과 같은 金屬과 混合結合한 상태로 存在하며 이 鹽을 피틴(Phytin)이라 한다. 피틴은 植物의 種子, 穀類에 많이 含有되어 있으며 植物體內에서 燐 및 金屬의 貯藏物質로서의 意義를 갖는 것으로 알려지고 있다. 피틴은 특히 쌀겨 중에 많이 들어 있는데 쌀겨 중에 있는 전체 燐의 80~90%, 칼슘·마그네슘의 全體量의 75~90%가 피틴으로서 結合되어 있음이 報告되고 있다.

表 1. 穀類·種子 중의 피틴含量

種 穀	피틴(%)	測定者
玄 米	1.03~1.17	Sarma
胚芽米	0.9~1.0	Sarma
小 麥	0.6~0.7	Courtois 등
大 麥	1.3~1.6	Courtois
옥수수	1.31~1.5	Courtois
피마자	1.98~2.5	Courtois
무種子	0.3~0.5	Courtois
落花生	3.2	Bolly 등
大 豆	3.6	Bolly
피마자	5.9	Bolly
亞麻種子	5.9~6.1	Bolly
小麥糠	2~5	Arbeng 등
米 糠	9.5~14.5	G. Kimura

피트酸은 그 化學構造에서 알 수 있듯이 이

* Phytic Acid의 우리말 表記는 大韓化學會가 정한 化合物命名法에 따르거나 또는 科學技術團體總聯合會가 펴낸 "科學技術用語集"에 따른다면 "피트酸"이 옳다. 上記保社部의 規格및 基準에는 "피친酸"으로 表記되어 있다.

노시톨을 핵으로 한 燐酸에스테르結合을 하고 있어 하나의 에너지源으로서의 구실을 한다고도 생각된다. 사실 種子가 發芽할 때의 피트酸의 消長을 보면 初期 成育時에 피트酸이 漸次로 消失되고 있는 바 이것은 피트酸이 成育時의 에너지代謝에 관련하기 때문이다.

② 피트酸의 構造와 性狀

피트酸은 오래 전부터 알려진 化合物이며 그 化學構造에 대해서는 여러사람의 硏究가 있으나 아직도 確定된 것은 없으며 通常은 Anderson이 提示한 構造式을 사용하고 있다(그림 1 參照).

피트酸은 淡黃色 또는 淡褐色의 실렵狀의 液體이며 長期間 放置하면 分子間重合을 일으켜 褐色化하지만 희석하면 解離하여 다시 原狀으로 돌아가고 活性炭처리를 하면 脫色이 된다.

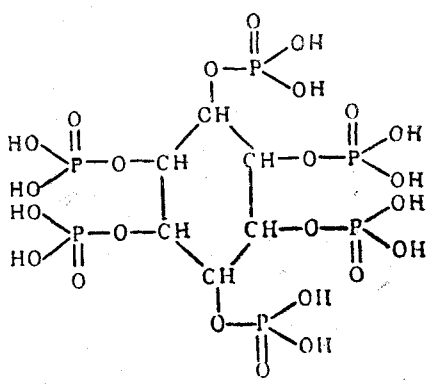


그림 1. 피트酸($C_6H_{18}O_{24}P_6$)의 化學構造式

溶解度를 보면 물, 에탄올, 아세톤과 같은 極性溶媒에는 잘 녹지만 無水에테르, 벤젠, 헥산, 클로로포름 등 無極性溶媒에는 거의 녹지 않는다.

피트酸水溶液은 다른 有機酸과 비하여 酸度가 높지만 酸味는 부드러운 편이다. 그 pH는 피트酸의 濃度에 따라 변하지만(表2 參照) pH의 緩衝力이 강하다. 이와 같은 緩衝作用은 微酸性附近에서 특히 강하고 安定되어 있다.

熱에 대한 安定性은 높은 편이다. 100°C에서 10時間 加熱하여도 20%정도 밖에는 分解되지 않는다. 熱分解로 生成되는 物質은 이노시톨과 燐酸으로 人體에 有害하지 않다(表3 參照).

水溶液의 濃度와 比重, 濃度와 粘度와의 관계는 表 4와 같으며 濃度가 커질 수록 粘度도 急增 된다.

피트酸이 갖는 性質 중에서 가장 주목해야 할 것은 化學的으로 活性이 있는 金屬이온을 不活性化시키는 소위 키레이트作用을 갖는 점이다. 즉 피트酸은 여러가지 金屬과 白色不溶性의 鹽(키레이트化合物)을 만들어 金屬이온의 活性을 억제하는데 그 金屬封鎖能力은 우리가 흔히 알고 있는 EDTA보다도 强力하다. 金屬封鎖能力은 金屬을 捕捉 結合하는 量과 生成된 키레이트化合物의 安定度에 의해서 決定되는데 피트酸은 키레이트化合物의 安定度에 있어서 EDTA와 거의 비슷하고(表5 參照) 金屬에 대한 捕捉力은 매우 크다. 예컨대 피트酸 1g은 400mg 이상의 鐵이온과 結合한다. 또 피트酸의 키레이트化合物은 그 安定度가 pH의 移動에 의해서 크게 변하지 않는 것도 特色의 하나이다.

피트酸은 蛋白質과 結合하여 그 溶解度를 減少시키는 性質이 있다. 일반적으로 燐酸化合物은 蛋白質과 結合하는 경향이 있는데 피트酸은 pH 2.0~4.5에서 蛋白質과 强하게 結

表 2. 피트酸水溶液의 濃度와 pH

濃度	%	50	13.2	6.6	3.3	1.33	0.66	0.07	0.007
	몰/l	1/1.32	1/5	1/10	1/20	1/50	1/100	1/1000	$1/10^4$
	g/l	500	132	66	33	13.3	6.6	0.66	0.07
pH		0.30	0.40	0.90	1.30	1.45	1.70	2.68	3.61

表 3. 피트酸水溶液의 熱分解率(%)

温度 °C		100~110				120			
濃度 %	時間	1	2	4	10	1	2	4	10
0.1		2.8	6.5	13.6	—	—	—	—	—
1		1.6	6.8	14.5	—	—	—	—	—
11		3.0	5.5	11.2	20.0	20.9	23.7	52.3	91.1
22		2.1	4.7	8.5	20.5	19.6	29.1	47.7	80.9
44		2.7	5.0	11.0	25.2	17.9	26.8	44.7	77.4

表 4. 피트酸의 濃度와 比重 및 粘度와의 關係

濃度	%	9.78	19.93	30.02	39.99	49.96	60.04
比重	d_4^{25}	1.0553	1.1319	1.1948	1.2824	1.3691	1.4862
濃度	%	0.1	1.0	5.5	10.0	20.0	50.0
粘度	cp	1.005	1.046	1.234	1.543	2.554	21.280

表 5. 피트酸의 키레이트宋定度 定數(log K)

pH	金屬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		10.57	10.87	10.91	17.63	15.27	14.92	15.05
7		11.24	10.57	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
8		10.40	10.78	〃	〃	〃	〃	〃
9		10.43	8.56	〃	〃	〃	〃	〃
10		10.43	7.43	〃	〃	〃	〃	〃
7(EDTA)		8.69	10.59	—	25.1	16.31	18.62	16.50

(註) 測定方法은 pH法, 但 Mg^{++}, Ca^{++}의 pH 6까지에 대해서는 이온交換法으로 測定.

合하는 性質이 있다.

피트酸은 일반적인 燐酸에스테르加水分解酵素에 대해서는 抵抗性이 있지만 피트酸加水分解酵素 피타아제(Phytase)에 의해서는 쉽게 加水分解되어 이노시톨과 燐酸으로 된다. 이 피타아제는 植物界에 매우 不規則的으로 존재하며 쌀, 小麥, 裸麥 등에는 있으나 조, 귀리, 옥수수 등에는 없다. 또 麴菌, 糸狀菌등에는

pH4.0附近에서 活性이 强한 피타아제가 存在한다.

피트酸은 우리가 常食하고 있는 植物種子 중에 金屬鹽의 形態(피틴)로 多量 含有되고 있지만 사람의 消化器官 중에는 이 피틴을 加水分解하는 有効한 酵素가 存在하지 않으므로 食物 중의 피틴은 그대로 消化器官을 통과하여 排泄되어 버린다. 또 피틴과 共存하는 微量의 遊離 피트酸이 吸收되어 우리의 血液 중에 들어간다 해도 血液 중에는 이노시톨燐酸에스테르分解酵素가 存在하기 때문에 이노시톨과 燐酸으로 分解되며 有害作用은 없는 것으로 알려져 있다.

또 피트酸의 急性毒性은 매우 낮다. 動物試驗에서 50% 피트酸水溶液을 經口投與했을 경우의 毒性(LD_{50})은 4192mg/kg으로서 現在 食品添加物로 使用되고 있고 無害物質로 알려지고 있는 乳酸(3730mg/kg), 食鹽(5890mg/kg)의 中間値를 나타내고 있다.

③ 피트酸의 製法

피트酸의 製造方法에는 여러가지 特許가 있는데 일반적인 방법은 다음과 같다.

穀類나 쌀겨 등에 含有된 피틴을 묽은 無機·有機酸水溶液으로 抽出한 후 有機溶媒添加法, 水溶性重金屬鹽의 添加方法, 水溶性알칼리土類金屬鹽 및 알칼리添加方法 등에 의해 分別沈澱시킨다. 沈澱物을 다시 無機 또는 有機酸水溶液과 함께 加熱하고 여과한 다음 減壓濃縮을 하여 IR—110 등의 陽이온交換樹脂를 通過시켜 陽이온을 除去하고 蒸發농축한다(그림 2). 보통은 피트酸의 50~70%水溶液을 얻게 된다.

④ 食品工業에의 利用과 效果

(1) 스트루바이트의 生成防止

참치, 게, 새우등 통조림에서 肉質중에 유

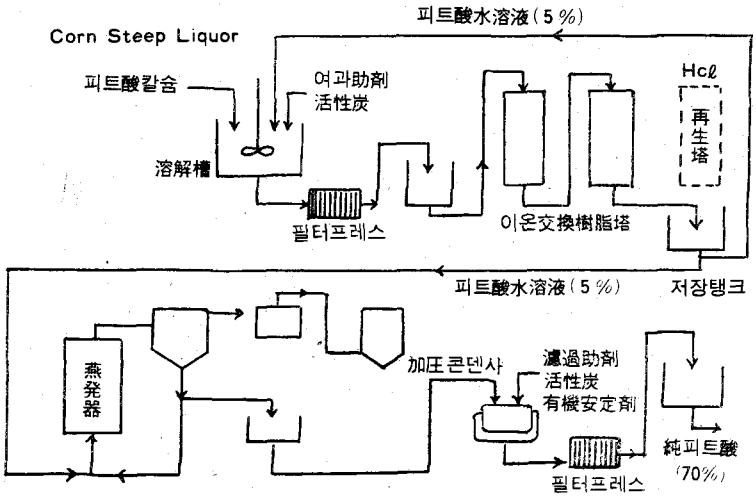


그림 2. 피트酸의 製造工程

리모양의 結晶이 생겨 外觀을 매우 나쁘게 만들어 그 商品價値를 떨어뜨리게 되는데 이 結晶을 스트루바이트(Struvite)라고 하며 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$의 化學式을 갖는 物質로 밝혀지고 있다. 스트루바이트에는 이 燐酸암모늄 마그네슘 이외에도 燐酸水素칼슘, 피로燐酸칼슘, 炭酸칼슘, 燐酸水素마그네슘 등이 混在하는 경우도 報告되고 있으며 알칼리土類金屬이 그 중요構成元素로 되어 있다. 스트루바이트의 生成防止에는 0.7% 구연酸, 0.5%의 重合燐酸鹽, 피로燐酸소오다의 添加가 有效하다고 하나 이들은 통조림肉質의 변화를 가져온다. 약 1年間의 長期試驗結果 피트酸의 0.05~0.13%(0.1~0.25g/참치 2號缶) 添加로서 통조림 內容物 品質이나 容器에 아무런 영향을 주지 않고 스트루바이트의 析出이 完全 防止됨을 알 수 있다.

(2) 貝類통조림의 黑變防止

바지락, 굴등 貝類의 보일드통조림에서 黑變은 자주 發生하고 있다. 이것은 통조림의 殺菌加熱 중의 貝類蛋白質의 構成아미노酸이 熱分解되어 생긴 黃化水素, 耐熱性細菌의 汚染과 번식으로 아미노酸이 分解되어 생긴 黃化水素 등이 貝類 血液인 헤모시아닌의 分解로 생긴 銅, 工場廢水에 의한 養殖場汚染으로 貝類肉 중에 含有된 金屬, 또는 露出된 缶材金屬 등과 反應해서 黃化金屬이 生成되는 것이 그 主原因이다. 이 黑變을 防止하는 데에는 여러가지 方法이 報告도고 있으나 金屬이온을 봉쇄하면 되기 때문에 EDTA의 0.1%添加가 效果가 있으나 통조림 內容物을 赤褐色으로 變色시키는 경우가 있으며 피트酸 0.3~0.5%를 添加하는 쪽이 훨씬 安定된 效果를 얻을 수 있게 한다. 근래 內陸에 있는 통조림工場에서는 貝類養殖地 隣近에서 剝身을 하여 剝身原料를 工場까지 가지고 오는데 이 剝身原料 輸送時에 피트酸을 0.3%內外 添加하여 운반하면 加工後의 통조림貝肉의 色澤을 좋게 할 수 있고, 통조림 후의 黑變豫防에도 有效하다.

(3) 통조림缶의 內面 腐蝕防止

水產物 뿐만 아니라 農產物인 果實, 채소통조림에 있어서 白缶(內面塗裝을 하지 않은 空缶)을 사용했을 경우 흔히 內面腐蝕이 일어난다. 그 原因은 여러가지지만 이의 防止를 위해서는 피트酸을 통조림液汁에 대해서 200ppm 이상 添加하는 것이 效果的이다. 또한 이 경우에 피트酸의 添加는 水素가스의 發生을 抑制하는 效果도 있다. 이는 피트酸 또는 피트酸의 알카리, 알카리土類金屬鹽이 缶材金屬과 複雜한 化合物을 形成하여 防蝕被膜劑가 되기 때문이다.

(4) 酒類·식초의 重金屬除去

피트酸의 알카리 및 알카리土類金屬鹽은 일찌기 歐美에서 브랜디, 포도酒, 식초, 체리酒 등에 溶存되어 있는 칼슘, 鐵, 銅, 其他 重金屬을 除去하는 除金屬劑로서 實用되고 있으며 이에 대한 硏究報告가 많다. 한 예로서 피트酸소오다를 사용하면 銅含量이 높고 pH가 낮으며 알콜濃度가 낮은 브랜디 중의 銅을 完全히 沈澱으로 除去가 가능하다고 하며 브랜디 중에 칼슘이온이 溶存되어 있을 때에는 피트銅칼슘·銅 混合鹽의 沈澱이 形成되어 그 除去가 용이하다고 한다. 피트酸칼슘은 pH 3이상, 알콜濃度가 높으며 銅含量 5~6mg/l의 브랜디에 사용할 때 피트酸칼슘·銅 混合鹽의

形成으로 銅의 除去가 效果的이라고 한다.

포도酒의 除鐵에 있어서는 피트銅칼슘이 效果的이다. 그런데 過剩使用의 경우 피트酸鐵의 形成으로 混濁을 일으키고 過少使用의 경우에는 鐵의 除去가 不充分하다는 報告도 있다. 한편 피트酸의 칼슘·마그네슘·나트륨鹽($C_6H_6O_{24}P_6CaMg_4Na_2$ 또는 $C_6H_6O_{24}P_6Ca_2Mg_3Na_2 \cdot 5H_2O$)이 브랜디, 포도酒, 식초, 위스키, 淸酒 등에서, 칼슘, 마그네슘, 鐵, 銅 등 重金屬의 除去劑로서 우수하다는 實驗結果가 報告되고 있다.

(5) 醱酵 助成

乳酸菌培養에 있어서 피트酸 또는 피틴을 培地에 0.01~0.1% 添加하면 乳酸菌의 發育이 促進되고 酸生成量이 높아진다고 한다. 또 아세톤·부탄올·醱酵細菌으로 醱酵法리보프라빈(비타민 B_2)를 生産할 경우에 피틴은 페프톤과 함께 不可缺의 有效成分이라고 報告되고 있다. 淸酒 양조時에 피틴을 仕入水에 添加하면 醱酵가 助成 促進되며 風味가 좋아진다. 淸酒酵母 培養試驗에서 피틴을 0.14% 添加하면 酵母가 增殖되고 에탄올分이 많아지며 風味가 改善된다는 報告도 있다. 우리나라 濁酒 양조에 있어서도 1단仕入 또는 2단仕入時의 汲水에 0.02~0.05%되게 피틴을 添加하여 醱酵시키면 酒精分의 增加와 風味改善이 가능하다고 한다. 이는 피틴이 pH 3~4에서 피트酸으로 分解된 다음 麴菌 중의 피타아제에 의해서 이노시톨과 燐酸으로 分解되어 이중 이노시톨이 酵母發育을 促進시키기 때문이라 생각된다. 또 日本特許에 보면 醱酵法에 의한 글루탐酸製造와 이노신酸製造에 있어서 培地에 피트酸 또는 피틴을 添加하면 無添加時보다 글루탐酸은 最高 50%, 이노신酸은 最高 65%의 收率增加가 일어난다고 한다.

(6) 油脂의 酸化防止

油脂類는 金屬이온의 存在에 의해서 酸化가 促進된다. 이 경우 피트酸을 添加하면 金屬이온의 作用이 封鎖되므로 酸化가 抑制된다(表6參照). 다만 添加된 피트酸이 油脂에 녹지 않으므로 充分히 저어 주어야 한다.

(7) 果汁類의 褪色防止와 食用色素의 安定

天然 또는 人工色素에 있어서 褪色의 原因은 空氣酸化, 熱, 光線, 金屬이온에 있는 것이 일반적이다. 피트酸은 이미 말한 바와 같이 酸化防止, 金屬이온의 封鎖作用이 있기 때문에 피트酸의 添加로서 果實의 天然色素의 褪色뿐만 아니라 食用色素褪色도 防止할 수 있다. 포도쥬우스, 딸기쥬우스, 딸기잼 등의

表 6. 植物油 酸化防止를 위한 피트酸 效果

食用油	피트酸添加(%)	POV*	食用油	피트酸添加(%)	POV*
大豆油	0	64	綿實油	0	40
大豆油	0.1	7	綿實油	0.01	14
大豆油	0.01	13	落花生油	0	270
大豆油	0.001	58	落花生油	0.01	6.8
옥수수油	0	26	해바라기油	0	150
옥수수油	0.01	3.5	해바라기油	0.01	51

(註) *POV는 過酸化物價(peroxide value)인데 100°C, 8시간 放置後 測定

褐色防止를 위해 0.2%의 피트酸添加가 效果的이라는 報告가 있다. 또 天然着色料인 리보프라빈略酸에스테르 0.1mg/ml 水溶液에 피트酸 50% 水溶液을 7% 添加하여 直射日光下에 4일간 두면 피트酸을 添加하지 않은 것은 完全褐色해 버린데 반해 50%의 着色料殘存效果가 생기기 때문에 着色食品의 褐色防止에 利用하는 日本特許가 있다.

(8) 豆類加工에의 利用

되장, 두부등 大豆食品의 加工工程에는 반드시 콩의 水浸과 煮熟의 工程이 있다. 콩을 水浸할때 물에 대해서 0.05%의 피트酸을 添加하면 浸漬水가 酸性이 되어 氣温이 높은 夏節에도 부패하지 않는다. 이렇게 水浸한 콩을 煮熟하면 삶은 콩의 硬度가 一定해지는 特色이 있다. 콩組織이 부서지는 加重으로서 硬度를 表示할때 피트酸處理를 하지 않고 삶은 콩은 200~1000g의 넓은 硬度分布를 보이지만 피트酸處理를 하고 삶은 콩의 硬度는 600~800g 사이로 硬度分布가 수렴되고 있다. 그리고 色調가 無處理에 比하여 매우 淡白하고 良好하다. 이는 삶은 콩의 2次加工工程에 여러가지 利點을 주는 것이다.

된장仕入時에 피트酸을 仕入原料當 0.02~0.05% 添加하면 醱酵가 促進되어 熟成期間이 短縮될 뿐만 아니라 變色防止의 效果가 있고 香味가 向上된다고 한다. 된장熟成이 다 끝나 製品으로 만들때에 된장重量에 대해서 0.01%의 피트酸을 添加하면 色調改善效果가 뚜렷하다.

나토(Natto, 納豆) 製造에 있어서 피트酸을 添加하여 그 品質과 保存性을 向上시키는 日本特許도 있다.

한편 두부製造에 있어서 原料大豆 1kg에 대하여 1.8~2.6g의 피트酸을 添加하면 여러가지 좋은 結果를 얻게 되는 實驗이 있다. 피트酸添加는 콩을 磨碎할 때에도 할 수 있고 두부로 응고시키기 전의 豆乳에 하여도 좋다. 피트酸添加두부는 12°C의 물속에 保存하였을 때 普通두부에 비해서 24時間이상 부패가 지연되었다. 동시에 피트酸의 蛋白質凝固作用으로 두부凝固劑의 使用量을 10~20% 節約할 수 있었고 成形後 두부가 부서지는 率이 減少되었다. 製品의 收得量은 9%가 增加되었고 色調와 Texture가 改善되었다. 또 다른 實驗에 의하면 豆乳에 80~100ppm의 피트酸을 添加하여 약 50時間의 商品壽命을 延長시킬 수 있다고 한다.

콩나물栽培에 피트酸을 添加하여 生育이 促進되고 色澤이 向上된다는 硏究와 콩나물을 水洗 商品化할 때 피트酸으로 處理해서 新鮮度를 維持延長시키는 特許도 있다.

(9) 麵類에의 利用

삶은 국수, 라면 등의 製造에 피트酸을 利用하면 收率, 保存性이 向上되고 品質및 表面狀態가 改善된다는 報告가 있다. 小麥글루텐이 主成分인 麵類의 質은 pH에 따라서 영향을 받는다. 麵을 삶는 물에 피트酸을 添加해서 pH를 5.0~5.5로 調整하면 글루텐의 伸展性이 停止되고 溶解가 안되며 麵의 保水性이 向上된다. 또 피트酸을 添加, pH를 4~5로 한 물로 小麥粉을 반죽하여 製麵해서 라면을 製造하면 表面色澤의 改善 뿐만 아니라 기름의 酸化防止로서 保存性이 높아진다.

(10) 기 타

위에 들은 것 외에도 피트酸의 利用과 效果

에 대한 硏究가 많다. 피트酸소오다가 硬水의 軟化劑로서 有效하며, 생선묵에 피트酸을 使用하여 變色防止와 保存期間 延長이 가능하다. 또 단무지를 비롯한 채소저림類에 피트酸을 0.001~0.1% 添加하면 熟成期間이 短縮되고 風味가 向上되며 變色·褪色이 防止된다고 한다.

밤의 떫은 內皮를 벗기는데 피트酸處理를 하면 剝皮가 容易하게 되고 剝皮後의 밤의 色調가 淡黃色으로 유지되며 變色이 防止된다는 特許가 있다. 脫脂乳, 粉乳를 물에 녹인 후 피트酸의 알칼리金屬鹽을 添加하여 凝固시키면 乳酸, 렌네트로 凝固시킨 것보다 대단히 매끄러운 組織과 彈力性을 갖는 겔食品이 된다는 特許도 있다. 生鮮의 비린내, 羊고기의 異臭, 脫脂大豆의 異臭 등을 除去하는데 피트酸處理가 有效하다는 實驗結果들도 있다.

⑤ 맺는 말

天然物質에서 抽出되는 피트酸은 食品工業에서 여러가지로 利用範圍가 넓은 添加劑이다. 아직 이 物質이 關與해서 생기는 效果에 대해서 그 原因이나 機構에 대한 究明이 充分치 못한 점이 아쉽기는 하지만 이것은 앞으로 食品化學徒에 의해 밝혀지게 될 것이다. 한편 근래에 피트酸을 醫藥品으로 應用하는 데 대해서도 使用例가 나오고 있으니 藥理作用의 究明 같은 것도 必要할 것이다.

지금까지 피트酸에 대해서 日本에서는 三井東壓化學株式會社가 硏究開發이나 技術蓄積이 많으며 國內에서는 小規模로 製品生產은 되고 있지만 그 利用技術開發 및 實用化는 活潑치 못한 것이 실정이다. ■

가족계획 메시지

부모들의 한결같은 소망.

그것은 자녀들을 정성스럽게 보살피고 훌륭하게 키우는 일입니다. 자녀들이 밝고 건강하게 자라기 위해서는 쾌적한 환경과 부모의 따사한 애정이 무엇보다 중요합니다.

가족계획 실천으로 자녀의 미래를 밝혀 줍시다.