

인산염의 특성과 유제품에서의 이용

李 富 雄
 <全北大學校 農大 教授>

I. 序 論

인산은 모든 동물체 구성에 있어서 필수적 성분 요소이다. 이러한 단순한 사실로부터 이미 인산염 제조공업의 발전과 중요성을 충분히 강조할 수 있다. 인산염 고유의 본질적 성질은 각종 산업분야 및 농업, 식품분야에서 광범위한 이용성을 가지고 있다.

세계 전체 생산량의 83%가 비료용, 12%가 기계·섬유공업용, 4.5%가 飼料類이고 나머지 약 0.5%가 식품공업에 이용되고 식품공업용중 60%가 용융치즈(processed cheese) 제조에 사용된다.

식품용 인산염은 각종 식품을 더욱 이상적, 경제적, 합리적으로 생산함으로써 그 역할은 아주 중요할 뿐 아니라 앞으로 어떤 化合物도 價格, 機能, 有害性 면에서 代置가 가능할 것으로는 보이지 않는다.

실제로 유제품에 있어서 인산염이 없이는 용융치즈 및 煉乳 그리고 Pudding 등의 제조가 불가능할 뿐만 아니라 식품의 官能의 性質(organoleptic properties) 및 物性的 性質(rheological properties)의 改善, 食品價値增進, 工程短縮 등의 다양한 機能과 利用성을 가지고 있다.

II. 製 造

2-1. 인산(phosphoric acid)

천연광물로서의 인산(phosphoric acid)이나 縮合인산염(condensed phosphate, polyphosphate)이 存在하지 않으므로 천연광석인 fluorapatite(Ca₁₀(PO₄)₆F₂) 등으로부터 일차적으로 인산을 제조하고, 이 인산으로부터 縮合인산염을 제조한다. 우선 인산의 제조는 濕式과 乾式 두가지로 나눈다.

濕式法; 황산이 광석을 溶解시켜서 Ca를 CaSO₄ 형태로 沈澱시키는데 그 반응식은 다음과 같다.¹⁾

$$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$$
 弗酸(fluoric acid, HF)은 강한 毒性이 있으므로 환경오염을 피하기 위하여 안전하게 回收하여야 한다. 공정조건에 따라서 CaSO₄는 dihydrate(石膏), hemihydrate, 나 anhydrite로 얻어진다. 예를 들면 불란서의 Rhône-Poulenc 회사에서는 광석을 특수한 反應槽에서 황산을 작용시키고, 인산은 Ucego라는 여과장치에서 분리시킨다.¹⁾ 濕式法의 인산은 초기의 광석으로부터 溶解된 불순물, 금속 및 유기물들을 함유하여 不純할 뿐 아니라 有害하다. 이 不純物의 含量은 인산염 최종제품에

영향을 미치므로 縮合磷酸鹽 製造前에 다음과 같은 두가지 方法에 의하여 精製過程을 실시한다.

○ 部分中和 : 濾過에 의해서 제거될 수 있는 금속성 phosphate를 中和, 沈澱시킨다.

○ 溶媒抽出法 : 不純物이 액상정제물에 남아 있으므로 물에 난용성인 非極性 유기溶媒에 磷酸을 선택적으로 抽出시킨다.

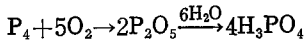
磷酸-溶媒 混合物을 적절한 처리를 한후 mono sodium phosphate의 형태로 再抽出하게 된다.

이 精製기술의 개발이용은 食品用 磷酸鹽 製造方法으로 점차적으로 代置되어 가고 있다. 왜냐 하면 제조원가가 현저히 감소되고 高純度 無害性磷酸鹽의 製造가 가능하기 때문이다.

乾式法 : 乾式法은 환원제로 탄소나 SiO_2 를 첨가한 전기회화로서 광석을 환원시켜 製造한다.

반응식은 다음과 같다.¹⁾

$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \rightarrow 3Ca \cdot SiO_3 + 2P + 5Co$ 사실상 이 반응은 apatite 중 存在하는 弗素를 완전히 제거한다. 기체상태로 얻어진 磷은 증류되어 無水磷酸 P_2O_5 으로 만들기 위하여 가열한 후 水化되어 磷酸을 生成한다.



이 工法에서의 磷酸은 純도가 아주 높아서 食品用(food grade)으로 사용할 수 있다.

2-2. 磷酸鹽(phosphates)

Orthophosphate

磷酸을 Na_2CO_3 , $NaOH$, KOH 나 $Al_2(OH)_3$ 등으로 中和시킨 후 Orthophosphates를 結晶化나 噴霧乾燥에 의해서 분말화된다. 이 두가지 製造工程은 두가지 점에서 달라진다.

○ 噴霧乾燥는 수율이 100%이다.

○ 結晶化로 얻어진 磷酸鹽은 噴霧乾燥에서와는 달리 固體磷酸鹽이 結晶化前에 용액의 mole조성과 또 結晶化前의 용해도를 항상 가진다.

○ 처리온도에 따라 無水나 水化 orthophosphate를 生産한다.

水化 orthophosphate는 一般的으로 비교적 낮은 $80^\circ C$ 이하의 온도에서 냉각에 의하여 製造되고 無水鹽은 一般的으로 $100^\circ C$ 이상의 온도에서 製造된다. 이러한 工程들은 濃縮機나 噴霧乾燥機에서 乾燥될 수 있거나, 中性 Orthophosphate의 경우에는 직접 화염에 의하여 乾燥할 수도 있다. 一般的으로 얻어진 製品의 품질은 phasprate의 비율에 의하여 달라지며 적용된 工程에 따라 다양해진다. 중요한 차이는 특히 최종 製品的의 溶液性(granulometry, densiy)이다. Na 과 Al 의 混合鹽은 水化된 Al , Na 과 磷酸의 混合物로부터 製造되는데 경우에 따라 조성은 아주 일정하여 $NaAl_3H_{14}(PO_4)_8$ 가 되나 시판제품은 대부분이 Na phosphate와 Al phosphate의 混合物이다. 대부분의 경우 이러한 磷酸鹽들은 噴霧乾燥나 皮膜乾燥에 의해서 만들어지므로 結晶化에 의한 工程에서와는 달리 최초 용액상태의 용해도, mole조성에 관계가 없다.¹⁾

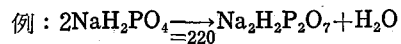
2-3. 縮合磷酸鹽(polyphosphate, condensed phosphate)

다음은 주요 Na 磷酸鹽의 工程을 그림 1에 나타내었다. 公程에 따라 다음과 같이 두가지 형태의 縮合磷酸鹽이 生産된다,

結晶形 : 조성이 아주 일정한 것으로 일반적으로 結晶化에 의하여 얻어진 것들로 $Na_4P_2O_7$, $Na_2H_2P_2O_7$, $Na_5P_3O_{10}$ 등이다.

硝子形 : 각종 縮合 磷酸鹽을 混合된 것으로 유리모양을 나타내고, 일반적으로 X-Ray를 廻折시키지 않는다.

結晶形의 磷酸鹽은 M_2O/P_2O_5 의 Orthophosphate를 融解온도 이하에서 熱縮合에 의하여 얻는다(M_2O/P_2O_5 비율에 따라 $560 \sim 630^\circ C$ 로 가열하나 pyro의 경우는 $985 \sim 1109^\circ C$ 이다.



후자의 경우 역시 熱縮合에 의하여 $1=M_2O/P_2O_5$ 의 Orthophosphate를 製造하나 融解온도 이상의 높은 온도 工程인 점이 다르다.¹⁾

上記한 두 경우에서 공히 Orthophosphate의 추가분리공정이 필수적인 것은 아니고 縮

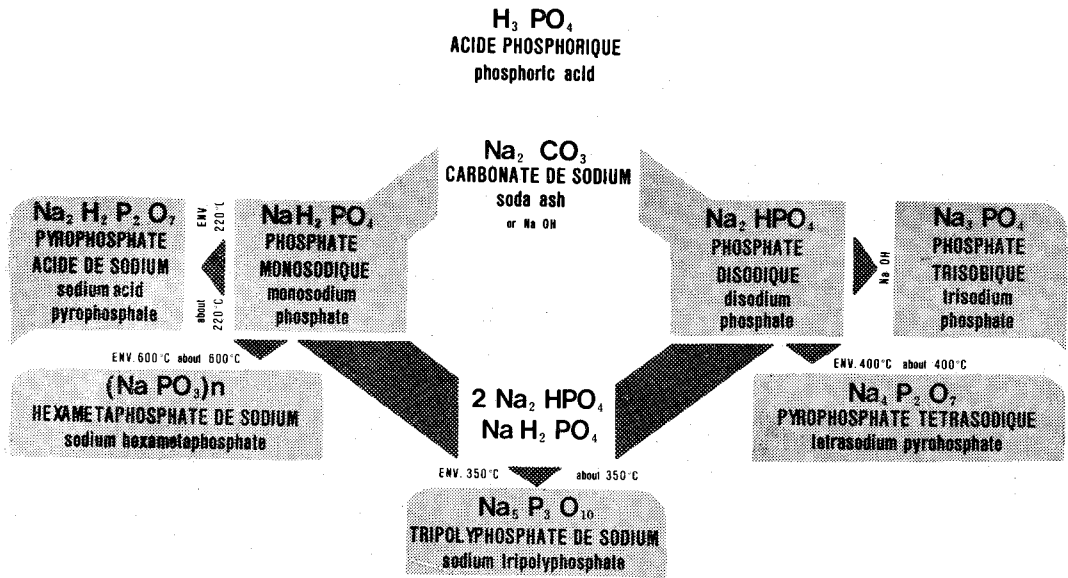


그림 1. Manufacture process of principal sodium phosphates.

합 인산염은 Orthophosphate 용액 으로부터 직접 제조할 수도 있다.

각종 음이온 인산염(酸性縮合磷酸의 용액이나 硝子形 縮合인산염의 融解된 상태)의 混合物 形成은 사실상 熱力學的 平衡(Van Wazer <1>의 Reorganization 理論)과 부합하고, 이러한 平衡들은 사슬의 절단에 해당하고, 또 각

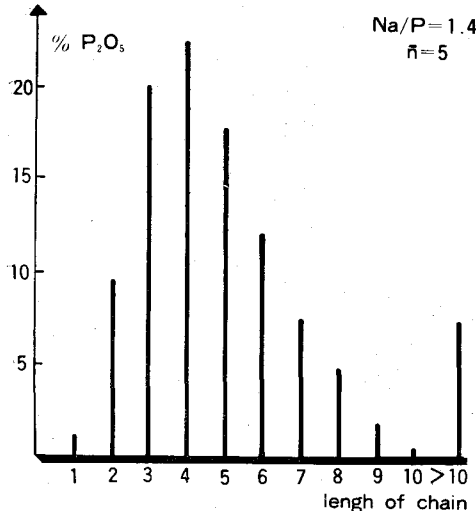


그림 2. Chromatogram of pentapolyphosphate

종 음이온들의 steric hinderance와 연결된 법칙에 따라 사슬이 再組合되는 것과 같다는 事實에 注目해야 한다.

주어진 M_2O/P_2O_5 (融解된 縮合 磷酸鹽)이나 H_2O/P_2O_5 (酸性 磷酸)의 비율에 대한 다양한 鎖長을 갖는 음이온의 分配率은 理論的으로 계산할 수 있다. 평균중합도 $\bar{n}=5$ 이고 Na/P가 1.4인 공업적으로 얻어진 한 縮合 磷酸鹽의 P_2O_5 分配率이 그림에 나타나 있다.

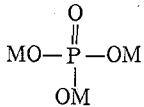
III. 構造 및 組成과 命名法

잘 알려진 여러 인산염들의 一般名으로 통용되는 인산염들도 경우에 따라 矛盾이 있기 때문에 더욱 적합하고 합리적인 命名法이 提示되어야 할 것이다. 몇몇 경우에는 採擇된 命名이 최초로 그 인산염을 製造한 研究者가 報告했던대로 지금까지 通用되어 사실상 그 化合物의 確認이나 特徵, 定性을 위한 아무런 증거가 없는 경우도 있다. 이러한 問題들은 적절한 方法으로 再定立되어야 할 것이다. 어

면 命名상의 혼돈은 化合物의 商品名이 一般의 通用되는 경우도 있다. 磷酸鹽 命名에 대하여 一般의 通用되고 있는 4個群으로, ortho, poly, meta, ultra 등으로도 區分된다.

3-1. Orthophosphate

다음의 그림에서 보는 바와 같이 Ortho는 陰이온 構造에 의해서 區別된다. Ortho의 基本要素는 PO_4 이다.



M: 양이온 금속

식품공업에서 가장 중요한 것이 Orthophosphate이다. 아직까지 Orthophosphate의 分類에는 混沌이 없지만 商品名이 종종 특별한 化合物에 적용되어 矛盾을 가져온다. 예를 들면 mono sodium phosphate는 이름에서 보는 바와 같이 분자 내에 한개의 sodium을 가지고, disodium은 2개, trisodium은 3개의 sodium을 한 분자 내에 가진다.

그러나 이러한 경우들의 數接頭辭 위치에도 불구하고 이것은 陽이온 存在數를 설명하지 않고 陰이온 荷電數를 설명한다. 그러므로 mono는 적당한 數의 1價 phosphate 陰이온 (H_2PO_4)과 결합한 陽이온이다. 마찬가지로 di (Na, Ca, Al 등) phosphate는 이러한 陽이온이 2價의 陰이온 phosphate (HPO_4)⁻와의 結合이다.

표 1은 mono, di, tri가 陽이온 phosphate의 構造式 비교로 더욱 명백해진다.³⁾

Na의 數가 증가할 수록 1% 溶液의 pH가 증가한다. 더욱 정확한 方法으로는 學術論文에 종종 적용되는 것으로 수소이온과 陽이온 數 모두를 표시하는 것이다. 예를 들면 이 命

名法 體系에서 NaH_2PO_4 가 monosodium dihydrogen orthophosphate이고 $CaHPO_4$ 는 monocalcium hydrogen orthophosphate이다.

3번째 方法으로 Food Chemistry Codex (FCC) (National Academy Sciences, 1961)에서 通用되는 方法으로 orthophosphate의 陽이온과 陰이온은 命名하나 수소이온은 무시하고, 그대신 化合物의 鹽基度를 표시한다.⁴⁾ 그러나 FCC도 兩立하는 命名法이어서 그중의 하나가 商品名이다.

4번째 方法은 食品學者들에게 관심있는 것으로 아마도 Codex Alimentaire를 이용하는 것이다. 이것은 WHO의 食品 添加物專門委員會 (Expert Committee on Food Additives, WHO, 1968)의 報告書에 따른 것이다.⁵⁾

다음 표 2는 잘 알려진 phosphates 命名에 대한 각 方法의 비교이다.

각 方法마다 약간의 長點은 있으나 세가지 方法을 綜合적으로 考慮하지 않으면 混沌이 있게 마련이다.

다음은 Orthophosphate중 아주 一般的인 두 化合物의 命名이 정확하지 않은 것을 명백히 할 필요가 있다. 즉 Trisodium phosphate (Na_3PO_4)는 無水鹽과 3水化合物로 存在한다. 단지 monohydrate만이 商業적으로 流通되고 진짜 水化合物이다.

아주 一般的인 水化合物로는 12水化合物이 TSP (Trisodium phosphate)라는 이름으로 通用되고 있으나 이것은 실제로 진짜 Trisodium phosphate가 아닌 것이다. 이 化合物의 化學式은 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 로 쓰여지고 실제로는 5 ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$)·NaOH로 存在한다. 그러나 12水化合物은 一般的으로 trisodium phosphate로 認識되고 있다.

<표 1> DERIVATION OF TRADE-NAMES FOR ORTHOPHOSPHATES

Name	Anion	Cation→	Na ⁺	pH at 1%	Ca ²⁺	Al ³⁺
Mono	(H_2PO_4) ⁻		NaH_2PO_4	4.5	$Ca(H_2PO_4)_2$	$Al(H_2PO_4)_3$
Di	(HPO_4) ²⁻		Na_2HPO_4	9.0	$CaHPO_4$	$Al_2(HPO_4)_3$
Tri	(PO_4) ³⁻		Na_3PO_4	11.5	$Ca_3(PO_4)_2$	$AlPO_4$

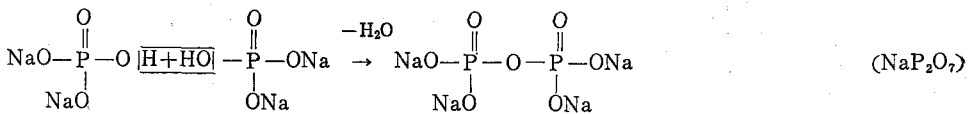
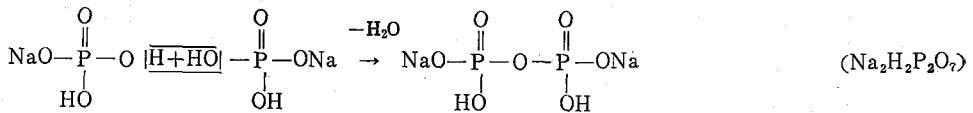
< Ⅲ 2 > COMPARISON OF PHOSPHATE NOMENCLATURES

NaH ₂ PO ₄ Monosodium phosphate Monosodium dihydrogen orthophosphate Sodium phosphate, monobasic Monosodium monophosphate	Industry Scientific FCC Codex Alimentarius
CaHPO ₄ Dicalcium phosphate Monocalcium hydrogen orthophosphate Calcium phosphate, dibasic Monocalcium monophosphate	Industry Scientific FCC Codex Alimentarius
Na ₂ HPO ₄ Disodium phosphate Disodium hydrogen orthophosphate Sodium phosphate, dibasic Disodium monophosphate	Industry Scientific FCC Codex Alimentarius
Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇ Sodium acid pyrophosphate Disodium dihydrogen phosphate Sodium acid pyrophosphate Disodium diphosphate	Industry Scientific FCC Codex Alimentarius
Na ₅ P ₃ O ₁₀ Sodium tripolyphosphate Pentasodium triphosphate Sodium tripolyphosphate Pentasodium triphosphate	Industry Scientific FCC Codex Alimentarius
Glass Sodium hexametaphosphate Glassy sodium polyphosphate XNa ₂ O : yP ₂ O ₅ ¹ Sodium metaphosphate Sodium polyphosphate	Industry Scientific FCC Codex Alimentarius

3-2. 縮合磷酸鹽 (polyphosphates, condensed phosphates)

poly phosphates라는 이름은 鎖狀構造로 산소결합에 의하여 결합된 둘이나 그 이상의 P

(磷) 원자를 가지는 化合物群을 말한다. 어떤 것들은 硝子形으로 存在하는 반면 다른 어떤 것들은 結晶形으로 存在한다. 結晶形은 一般的으로 하나의 P—O—P 結合을 가지는 pyrophosphate이다. 그 形成過程은 다음과 같다.



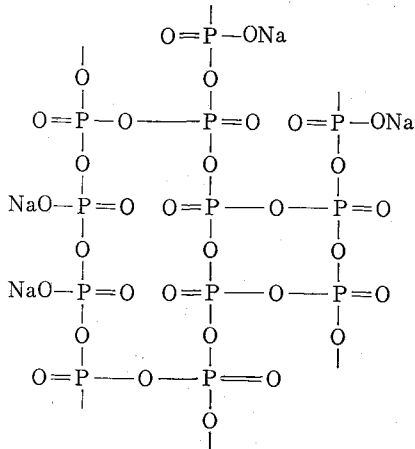
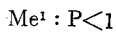
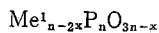
3-3. Metaphosphate

소위 Metaphosphate라고 불리는 많은 것들이 실제로 Polyphosphate이지만 化學的性質이 판이하게 다른 두종류가 있다. 이 두化合物 모두가 結晶形이다. Sodium trimetaphosphate는 構造적으로 6個의 環을 가지고 있는 진짜 metaphosphate로 시판되고 있다. 또 다른 하나는 tetrametaphosphate로 8個의 環을 가지고 있는 것으로 시판되고 있지 않다. 이 鹽들의 M_2O/P_2O_5 의 비율은 1이다.

3-4. Ultraphosphate

燐酸鹽의 마지막 群으로 M_2O/P_2O_5 가 1이하이다. 構造적으로 側鎖와 環狀構造가 일어난 燐化合物로 상업적으로 거의 쓰지 않는다.

Ultraphosphate(network structure)



3-5. Polyphosphate 組成

一般的으로 위에서 본 바와 같이 Polyphosphate의 1價 陽이온鹽의 構造는 잘 알려져 있으나 2價 陽이온이나 특히 3價 陽이온의 Polyphosphate의 構造는 잘 알려져 있지 않다.

一般的으로 다음과 같이 燐酸鹽의 mole비율 $R = \frac{\sum \text{양이온의 酸化物(결합수 포함)}}{P_2O_5}$ 에 의하여 燐酸鹽들을 特徵지을 수 있다. 1價 陽이온의 경우 $R = \frac{M_2O+H_2O}{P_2O_5}$ 이고 2價 陽이온의

경우는 $R = \frac{MO+H_2O}{P_2O_5}$ 이다.

각 燐酸鹽들의 R은 다음과 같다.

$R=3$ Orthophosphate

$2 < R < 3$ Pyro와 Ottho의 混合物

$1 < R \leq 2$ Polyphosphate

$R < 1$ Ultraphosphate

$R=0$ 無水燐酸

1價 陽이온에 의한 燐酸鹽과 2價 陽이온에 의한 燐酸鹽의 化學式에 대한 一般式은 다음과 같다.

$R=3$ 과 $2 \geq R1 \rightarrow Mn + 2 - xHxPnO_{3n+1}$ (1價 양이온)

$R=1 \rightarrow (MPO_3)_n$

$\frac{Mn+2-X}{2} H \times PnO_{3n+1}$ (2價 양이온)

$[M(PO_3)_2]_n$

그리고 R과 n은 $R = \frac{n+2}{n}$ 의 관계가 있다.

그러나 3價 陽이온의 경우에는 이것이 적용되지 않는다. 왜냐하면 R이 사슬의 길이의 성질을 나타내지 않기 때문이다.¹²⁾

加水分解, 多價電解質, 酸度 및 錯鹽 등의 성질을 豫測하는 燐酸鹽의 特徵을 알기 위하여서는 構造의 모양과 점은 그들의 전체 산도를 결정하는 결합수의 함량은 아주 중요하다.

Polyphosphate의 製法은 M_2O/P_2O_4 의 燃縮 合으로 重合度가 다양한 Polyphosphate를 얻는 方法과 重合度가 일정한 Polyphosphoric Acid의 중화에 의하여 Polyphosphate를 製造할 수 있다. 그러나 사실상 Polyphosphoric Acid의 중화는 다음의 두가지 이유때문에 이용이 어려운 것으로 알려져 있다.

① 燐酸의 縮合時 重合度가 다양한 Polyphosphoric Acid混合物을 生成한다. 그러므로 酸性 Pyrophosphate를 結晶化 方法에 의하여 순수한 酸으로 분리할 수 있는 능력이 없으면 TPP, 中성 Pyro와 같은 燐酸鹽을 높은 純度로 얻는 것은 불가능하다.

② Polyphosphoric Acid의 中화는 一般的으로 加水分解가 隨伴되어 中화중 重合度가 감소하고 더우기 이 燐酸鹽의 結晶化나 溶液의 乾燥가 아주 어렵다. <다음호에 계속>