

◆ 總 說 ◆

醱酵法에 의한 酢酸으로부터의 글루타민산소오다 製造

河 德 模

1. 개 설

(1) 역 사

Glutamic acid(GA)는 1866년 독일의 H. Rittahausen¹⁾이 소맥단백에서 처음 추출 명명하였으며 1908년에 이르러 일본의 이케다(池田)²⁾는 다시마국물의 독특한 맛난 맛의 본체가 L-GA임을 발견하고 단백질을 분해하여 L-GA의 Na염(MSG)을 제조하는 특허를 취득³⁾하여 이 특허에 의해서 MSG의 공업적인 생산이 시작되었다.

그후 일본은 MSG 생산에 있어서 독점적 위치를 유지해 왔으며 2차 세계대전으로 말미암아 일본은 그 생산이 완전히 중단된 반면 미국은 전식 식품에 이 MSG를 사용하기 시작하면서부터 미국의 MSG 공업은 급속도로 발전하여 현재 일본에 다음가는 생산국이 되었다.

MSG 가격의 절하와 식품가공의 발전으로 수요의 급격한 증가를 가져왔고, 근래에는 년 60만톤 정도의 막대한 량의 MSG가 전세계에서 생산·소비되고 있다.

(2) 제조 기술의 발전

MSG 생산이 일본에서 시작된 후의 제조기술의 발전단계를 보면 발명 당시에는 다시마를 원료로 이용하였고 그 후 각국에서 식물단백을 원료로 한 분해법에 의해서 생산되어 왔다. 일본에서 최초로 원료로 이용한 소맥 gluten은 원료난으로 대두박으로 전환되었으며, 미국에서는 옥수수 단백질과 당밀(Beet molasses)을, 구라파에서는 당밀을 각각 원료로 이용하였고 생산량도 급격히 증가하게 되었다. 그러나 이러한 식물단백을 이용한 분해법은 원료의 획득 및 부산물 처리문제에 있어서 한계점

에 도달하여 1951년경부터 새로운 원료를 이용한 MSG 제조 방법이 활발히 연구된 결과, 1958년부터는 당질을 원료로 한 발효법에 의해서 MSG 생산이 본격화 되었고, 그 원료당질은 발효법에 의한 생산의 초기에는 전분가수분해액이었으나 그후 값이 싼 페당밀로 바뀌었다.

이상과 같이 MSG의 제조기술은 대량생산을 위한 새 원료의 이용기술의 변천이었으며, 페당밀을 원료로하여 발효법에 의해서 MSG의 생산이 계속 되면서 석유화학제품이며 생체내 대사 경로상에 위치하는 fumaric acid, γ -aminobutylic acid, acetic acid 등을 주원료로 하는 GA 발효 생산의 가능성이 연구·검토되었으며 일본에서는 초산이용의 발효기술로 개발되고 동시에 초산의 합성법이 대규대화되어 발효원료로 대량 공급이 가능해지므로 1969년부터 일본의 「味の素」에 의해서 발효법의 원료로서 초산을 이용하기 시작하였다.

(3) 국내현황

우리나라에 있어서 MSG 생산은 1957년 소맥 gluten을 원료로 한 분해법에 의해서 시작되었고, 1963년에 이르러 선진국의 예에서 보는 바와 같이 발효법에 의해서 MSG를 생산하는 방법으로 전환되었으며 발효원료로서 당밀을 사용하고 있다.

현재 우리나라의 연산공칭능력(年産共稱能力)은 22,000t 이상이며 생산량에 있어서 세계 제 1위를 차지하고 있는 일본의 연산공칭능력 115,000t(1968년 현재)에는 비할 수 없으나, 근년에는 MSG 소비량이 매년 약 30%씩 대폭 증가하여 작년도 생산실적은 18,598t으로써 발효법으로의 전환기인 1963년에 비해 실로 18배의 놀라운 생산량을 기록하게 되었다.

2. 연구 사례

전분가수분해액, 당밀 등의 당질을 기질로 하는

*東國大學校 工大 食品工學科 教授(農博)

GA 발효법에 의한 GA 생산이 산업화되는 동시에 각종 당질, 유기산, 알콜 등으로부터의 LGA 생성에 관하여 주로 일본에서 가장 많은 연구 검토가 있었으며, 특히 1959년경부터 탄소수 2개인 초산을 기질로 한 L-GA 생성에 관한 많은 연구가 이루어졌다. 이에 관한 주요 연구발표를 연차적으로 요약·기술하면 다음과 같다.

(1) 초산으로부터의 GA 생활성 경로

Shiio(椎尾)^{4),5),6)} 등은 *Brevibacterium flavum*의 생균체에 의한 초산의 산화적 대사 연구결과로 초산으로부터 GA가 생합성되는 경로를 그림과 같이 제안하였다.

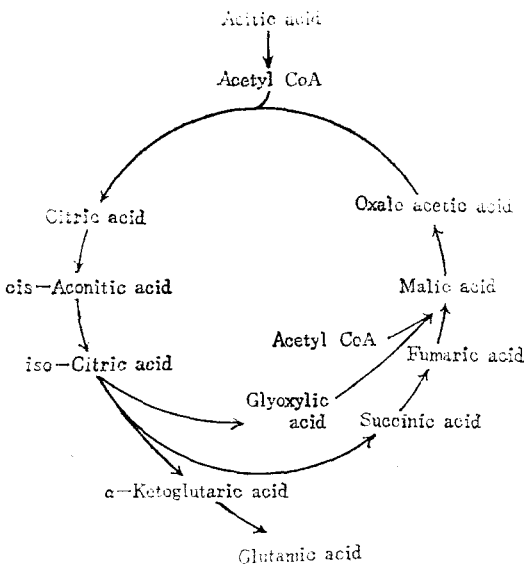


그림 1. 초산으로부터 glutamic acid의 생합성경로

(2) *Brevibacterium flavum* 을 이용한 발효

Tsunoda(角田)⁷⁾ 등은 GA의 생합성경로에 관한 연구를 기초로 하여 초산을 기질로 한 GA 발효기술을 최초로 개발하였으며 본 연구에 사용한 발효균인 *Brevibacterium flavum* No. 2247은 당질 발효의 우수균주이며 영양소, 배지중의 초산 농도, 통기효과 등에 관해서 상세히 실험한 결과 GA 생성에 대한 최적 biotin량은 증식시에 요구되는 2 μ g/l 보다 낮은 0.2~0.5 μ g/l 이고, 시발배지(始發培地)의 초산 농도는 약 6% 이하로 하고, 발효경과에 따라서 적당량씩 계속 첨가(feeding)하는 것이 효과적이었다. 또 GA 발효중 aspartic acid를 비롯하여 α -ketoglutaric acid, citric acid, succinic acid가 생성된다.

(3) *Micococcus glutamici* 를 이용한 발효

Kimura(木村)⁸⁾ 등은 *Micrococcus glutamici* No. 560을 이용하여 acetic acid, citric acid, fumaric acid, succinic acid 등을 탄소원으로 하여 GA 생산성을 조사하였고 본실험에서도 당질 발효시와 같이 증식과 GA 생성을 위한 최적 biotin량은 각각 다르고(증식시 2.5 μ g/l 이상, GA 생성시 1.0 μ g/l) acetic acid의 증식 저해작용을 피하기 위하여 발효중에 적절히 추가해서 첨가하고 있다.

(4) *Brevibacterium divaricatum* 을 이용한 발효

Urbahn⁹⁾ 등은 발효균으로서 *Brevibacterium divaricatum* NPRL B-2311을 이용하여 초산암모늄 10-14g/l와 초산나트륨 10-14g/l를 혼용하므로서 발효속도와 수율향상을 꾀하고 있다.

본 발표는 시발배지중의 초산염의 농도 및 종류가 GA 발효에 크게 영향을 미치게 된다는 것을 나타내고 있다.

(5) *Corynebacterium actoglutamicum* 을 이용한 발효

일본 「協和酸酵工業」의 프랑스특허¹⁰⁾에 의하면 초산을 기질로 한 GA 생산을 목적으로, GA 생성균을 검색하여 *Corynebacterium acetoglutamicum* ATCC 15806의 신 균주를 얻고, 본 균주를 이용하여, GA 생성량 5g/dl, 수율 45%의 결과를 얻었으며 이는 당질을 기질로 했을 때의 성적과 근사한 값이었다.

(6) *Corynebacterium acetophilum* 을 이용한 발효

Harada(原田)¹¹⁾ 등은 초산나트륨을 10% 함유하는 배지를 분리배지로 사용하여 초산 산성에 대한 내성이 강한 GA 생성균을 검색하여 *Corynebacterium acetophilum*을 우수균주로 선발하였고, penicilline 첨가가 L-GA 생성에 효과적이며, 본균주는 GA 2.71g./dl를 생성하였다.

(6) 초산-당 혼합계에 있어서의 L-GA 발효

岡部등¹²⁾과 有馬¹³⁾ 등은 초산-당 혼합계에 있어서의 L-GA 발효에 관한 일련의 연구를 하였고, 당질을 기질로 한 GA 생성균인 *Microbacterium ammoniophilum*을 이용한 발효에 있어서 초산 단

독으로서 GA 생성능이 좋지 못하나 초산과 Glucose의 혼합시에는 Glucose 단독 사용시보다 좋은 3.13g/dl, 수율 48.9%의 결과를 얻었다.

또 「味の素」의 프랑스 특허¹⁴⁾에 의하면 당질 2.5% 초산암모늄 1%, 초산나트륨 1%에 영양소와 무기질을 첨가한 발효배지에 각종 GA 생성균을 접종하고, 초산과 초산암모늄의 혼합액을 feeding 하여 40시간 발효시켰을 때 L-GA 6.3~7.3g/dl, 수율 46~53%의 좋은 성적을 얻고 있다.

(7) 함유화합물(含硫化物)의 L-GA 생성에 대한 효과

「味の素」의 프랑스 특허¹⁵⁾에 의하면 cystine, cysteine, methionine 등을 0.1~0.02% 첨가하면 초산으로부터의 L-GA 생성이 증가하며, 이들중 cystine이 가장 효과가 크고 단시간의 발효에 의하여 L-GA 7~8g/dl, 수율 약 50%의 효과를 얻었다고 한다.

(8) *Brevibacterium thiogenitalis* 를 이용한 발효

神崎 등¹⁶⁾은 *Brevibacterium thiogenitalis* 를 이용하여 14g/dl.의 초산으로부터 7g/dl.의 L-GA 를 얻고 있다.

(9) C₄의 dicarboxylic acid 가 L-GA 생성에 미치는 영향

일본 「味の素」의 일본 특허¹⁷⁾에 의하면 발효시 fumaric acid, succinic acid 등 C₄의 dicarboxylic acid 를 0.2% 첨가하면 발효속도가 빠르고 L-GA 의 수율이 향상된다고 한다.

(10) 기타

암모니아 사용량의 절감을 위한 feeding 방법에 관한 일본 「味の素」의 일본 특허¹⁸⁾ 등이 있다.

조사연구 사례에 대한 결론

초산을 기질로 한 GA 발효 생산은 초산 자체가 강한 생육 저해작용을 한다는 것과 초산은 당질과는 달리 산성임으로 중화가 문제시되며, 당질원료를 초산으로 대체하려면 발효시간, L-GA 의 축적량, 수율 등의 발효성적이 당질과 같은 정도 이상으로 되지 않으면 안된다.

연구사례에서 기술한 바와 같이 당질 발효성과 거의 비등하거나, 보다 나은 결과가 발표되고 있으므로 충분히 실용성이 있다고 생각된다.

3. 생산기술의 검토

(1) 공정단위별 주요 기술사항 및 그 기술수준

(가) 외국의 경우

Penicilline 공업의 발전 이후 tank 발효법에 관한 기초적인 기술은 확립되었다고 보여진다.

또 현재의 당밀을 주원료로 한 발효액보다 초산으로 그 원료를 대체하였을 때의 발효액은 원료성분의 차이로 정제는 더욱 용이할 것이며 GA 회수 공정에서의 손실이 감소될 것은 쉽사리 추측할 수 있다.

(나) 국내의 경우

우리나라에 있어서는 발효법에 의한 L-GA 발효 생산이 1963년에 시작되었고, 각종 항생물질도 발효법에 의해서 생산되고 있으므로 발효기술 자체는 상당히 높은 수준을 유지하고 있다고 생각된다

(2) 기존 공정방법

(가) 기술적인 평가

현재 우리나라에서 L-GA 는 당밀을 주원료로 발효법에 의해서 생산하고 있으며, 제품의 대당수율은 50~55%로 추측되므로, 당질을 원료로한 현재 방법에 있어서의 L-GA 발효 생산 기술은 높은 수준의 것으로 평가되고 있다.

(나) 경제적인 평가

정확한 제조원가는 각 회사의 비밀사항이므로 알 수 없으나 각국의 시판 가격을 비교해 보면 kg 당 한국이 450원, 일본이 420Y, 미국이 2.53\$ 로 국산 MSG의 가격은 비교적 낮은 것임을 알 수 있다.

(3) 주요 관련 기술

본 발효방법이 개발되어 실제의 생산에 응용한 때에 있어서 당질 원료를 사용하는 현재의 발효법이 기술적으로 확립되어 있으므로 발효 관련 기술에는 문제시 될 점이 거의 없는 것으로 생각된다.

4. 원료에 대한 검토

(1) 원료의 국내 수급현황

본 연구방법에 의해서 L-GA 를 생산하는데 원료가 될 초산은 현재까지는 주류 및 주정을 원료로 한 양조식초가 생산되었을 뿐이며 기타의 공업용은 전량 수입에 의존해 왔고, GA 생산 원료용

으로 수입된 초산은 없다.

(2) 원료의 수급전망

초산은 석유화학 공업의 발전으로 생산가격이 현저하게 하락되고 있고 일본의 경우 현재 실수요 가격은 t 당 30,000¥ 이하로 추정되고 있으며 우리나라에서의 초산시세는 t 당 120,000원 이상이나 정부시책으로 추진중인 석유화학공업의 발전과 수입가격의 하락 등으로 머지않아 염가의 초산을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

5. 산업계 현황

(1) 기업체의 수, 규모, 기술 및 생산실태

우리나라에 있어서의 MSG의 생산량의 추이는 표 1과 같다.

표 1. 국내 회사별 제품 생산량의 추이 (단위 : ¥)

년도	회 사 별						합계
	미풍	미원	신한	제일물산	한양	기타	
1962	122	185	182	7	86	178	760
1963	154	371	216	3	92	206	1,042
1964	206	485	345	52	162	149	1,399
1965	532	775	543	213	372	58	2,493
1966	763	1,700	702	347	267	—	3,839
1967	1,012	2,812	827	382	157	—	5,190
1968	2,000	4,188	885	600	349	—	8,022
1969	2,269	6,266	941	746	760	—	10,982
1970	2,522	8,805	927	171	696	—	13,116
1971	4,834	12,259	1,132	—	—	—	18,598

생산량의 급격한 증가에 따라 우리나라의 MSG 생산공장은 대규모화 되었으며 1972년 현재 가동 중인 MSG 생산 업체로서는 미풍, 미원 두 회사뿐이며 기타의 소규모 공장은 생산원가에 있어서 경쟁할 수 없게 되어 폐쇄상태에 있다.

현재 가동 중인 미풍, 미원 두 회사의 연간 공칭 능력은 각각 7,200t 과 15,000t 으로 계 22,200t 에 달하며 전량이 당밀을 원료로 한 발효법에 의해서 생산되고 있다.

(2) 제품의 수급전망

우리나라의 MSG는 년 30%정도의 수요 증가를 나타내고 있으며 앞으로도 수요는 계속 증가할 것으로 보이고, 우리나라도 석유화학공업시대의 도

래와 더불어 염가의 초산이 생산된다면 당밀로부터 초산으로의 원료 전환은 필연적인 것으로 생각된다.

6. 경제성 검토

우리나라의 MSG 공업은 비약적인 발전을 해왔으나 아직까지 가격면에 있어서는 일본과 국제시장에서 경쟁할 수 있을 만큼 생산원가가 낮지는 못하고 있다.

MSG 생산에 있어서 세계 제일을 차지하고 있는 일본은 연간 약 20,000t 을 수출하고 있으며, 1970년 부터 일본 MSG 공업의 top maker 인 「味の素」는 원료를 전분으로부터 초산으로 전환하였다. 이와 같은 일본의 예에서 알 수 있는 바에 같이 더욱 값이 싼 초산의 수입내지 생산으로 원가절감이 가능할 것이며 이는 국제시장에서의 경쟁력도 강화될 것이다.

현재 원료로서 사용되고 있는 당밀도 수입품이고 초산 또는 초산의 원료가 될 석유도 수입품이나 당밀과 같은 천연생산물은 그 품질에 있어서 차이가 있으며 가격도 상승하는 기세이고, 당질에 비해 공정상의 이점도 많으므로 원료로서의 초산 이용은 유리할 것이며 MSG 원료 도입을 위한 의화도 절약될 뿐 아니라, 석유화학공업 제품인 초산의 적극적인 이용은 우리나라 석유화학공업의 발전에 기여하게 될 것이다.

참 고 자 료

- 1) Ritthausen H. : J. Park. Chem., 99, 654(1866)
- 2) 池田菊苗 : 東京化學會誌, 30 820(1908)
- 3) 池田菊苗 : 日本特許 14, 805(1908)
- 4) Shiio, I. Mitsugi K. and Tsunoda T. J. Biochem., 46, 1665(1959)
- 5) 椎尾勇, 大塚愼一郎, 角田俊直 : 日本酵素化學シンポジウム, 14 351 (1960)
- 6) 椎尾勇, 大塚愼一郎, 角田俊直 : 日本酵素化學シンポジウム, 15 125 (1961)
- 7) 椎尾勇, 光本浩司, 大塚愼一郎, 角田俊直 : 日本特公昭 39—17348 (1964)
Tsunoda, T. Siciio I. and Mitsugi K. : J. Gen. Appl. Microbiol., 7, 18 (1961)
- 8) Kimura K. : J. Gen. Apple. Microbiol., 10, 23 (1964)

- 9) Commercial Solvent: U. S. Pat. 3, 227, 625 (1966)
- 10) 協和醸酵工業(株) : French Pat. 1, 424, 809 (1066)
- 11) Harada, J. Seto K. and Murooka Y. : J. Ferment. Technol., **46**, 169 (1968)
- 12) 岡部節三, 波川満, 大澤岳義 : 日農化誌, **42**, 563. (1968)
- 13) *ibid.*, **43** 758 (1969)
- 14) 味の素(株) : French Pat. 1, 546, 260 (1968)
- 15) 味の素(株) : French Pat. 1, 555, 238 (1969)
- 16) 神崎俊彦, 隅野靖弘, 岡崎尚良, 福田秀雄, 昭和44年度 日本農藝化學會關西支部 講演會
- 17) 味の素(株) : 日本特公 昭 45-945
- 18) 味の素(株) : 日本特公 昭 45-26, 710