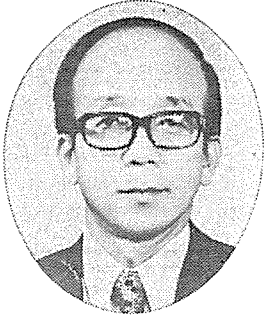


食品工業에 있어서의 石油化學製品



農學博士 劉 太 鍾
 高大 食品工學科 教授

原始的인 食生活에서는 天然食品만 가지고도 充分하였다. 人類가 人口增加와 科學技術의 發展으로 代用食을 찾게 되었고 最近에 와서는 石油化學製品이 食品工業에까지 利用하게 되었다.

食品工業에 利用되고 있는 石油化學製品은 直接的인 利用과 間接的인 利用으로 食品化되고 있다. 지난 9月 5日 韓國科學技術團體總聯合會에서 開催한 세미나에서 發表된 『食品工業에 있어서의 石油化學製品』은 가장 큰 關心을 모았기 에 여기에 그 全文을 紹介한다. — 편 집 부 —

醇法과 合成法의 比率은 1:4가량으로 되어 있다

世界的으로 合成法이 漸增하고 있는 理由는

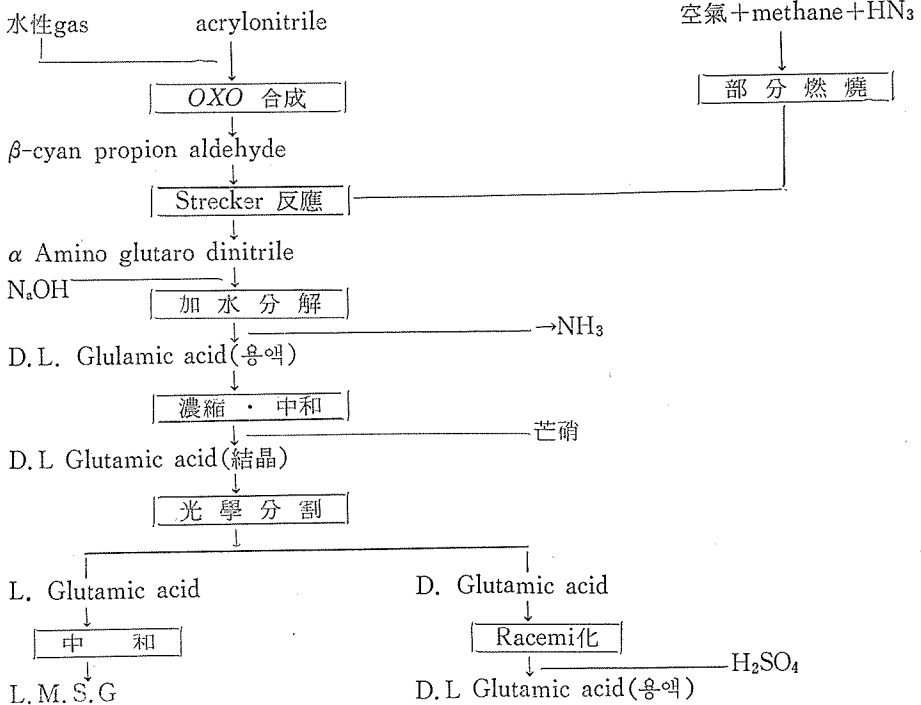
- ① 原料石油가 다른 原料에 比해 값이 싸고,
- ② 製品이 되기까지의 期間이 從來의 醇法에 比한 原料가 農産資源 경우 收穫에서 製品

A. 醱酵食品

a. Mono Sodium Glutamate

MSG의 發祥地인 日本에서 製造되고 있는 醱

石油에 依한 MSG製造經路



이 되기까지 1년 가까이 걸리는데 石油의 발효시간은 1日未滿이고

③ 石油化學의 巨大한 設備는 人件費를 大幅削減시킬 수 있다.

MSG의 合成化學的手段에 의한 glutamic acid의 製法으로는 여러가지 提案이 있다. 出發原料로서 α -keto glutaric acid, furfural, cyclopentaliene 등을 사용하는 方法 등이 있으나 工業적으로 價値있는 方法으로는 Acryl酸 ester, Acrylonitrile, Acrolein에서 제조하는 것이다. Acryl酸 ester에서의 方法은 Du pont社의 方法이고, Acrylonitrile法은 日本味之素社의 方法이다. Acrolein의 方法은 shell法이다.

現在 MSG의 85%가량은 醱酵法으로 생산되나 主原料가 農産物이라는 弱點이 있다. 各 maker는 발효원료로서 무엇을 선택해야 할 것인가에 直面하고 있다. 合成醋酸 또는 n-paraffin을 原料로 하는 生産으로 移行하고 있는 現狀이어서 장래에는 工業製品을 主原料로 하는 발효법과 合成法의 두가지가 될 것이다. 石油合成 MSG는 毒性試驗없이 판매사용되고 있는 實情이다.

醱酵酸을 原料로 한 Glutamic acid의 醱酵生産이 研究되어 현재에는 工業生産이 되고 있다. 澱粉, 糖蜜에 이어 새로운 glutamic acid 발효原料로서 醋酸이 登場한 것이다. 醋酸은 石油化學의 발달로 ethylene에서 쉽게 제조되며, 醋酸 vinyl을 原料로한 polyvinylalcohol 제조工程에서 副成되기도 하여 廉價인 醋酸을 발효原料로 利用할 수가 있다. 이 方法의 企業化에 의해 비로서 石油의 炭素原子에 由來하는 醱酵食品이 市場에 出現하게 되었다. 이와 마찬가지로 Ethanol을 原料로한 glutamic acid의 醱酵生産이 報告되어 Ethylene glycol을 原料로하는 glutamic acid의 製조가 可能해 졌다.

b. 酵母菌體製造

石油, 天然gas, 石油二次製品 등을 原料로서 微生物菌體蛋白質을 제조해서 飼料로 하든가, 거기에서 良質의 蛋白質을 抽出해서 食糧으로 하려는 研究, 即 石油蛋白質, 天然gas蛋白質, methanol蛋白質, ethanol蛋白質 등을 生産하려는 研究은 世

界的으로 많이 不足하고 있는 蛋白質資源의 生産技術로서 世界各國에서 注目되고 있으며 우리나라에서도 KIST食糧資源研究室에서 研究되고 있다. 특히 British petroleum社는 프랑스에서 年産 16,000M/T의 工場을 操業中에 있으며 영국에도 n-paraffin을 原料로하는 年産 4,000M/T의 工場을 完成시킨바 있다.

c. 有機酸工業

Citric acid의 食品工業에서의 比重은 매우 크다. 이 Citric acid의 製造는 黑麴菌 Aspergillus niger에 의한 廢糖蜜을 原料로 하는 深部培養法이 여러가지 研究되고, 또 澱粉質原料로서 澱粉粕에서의 製造法이 研究되어 生産되고 있다. 그런데 최근에 새로운 原料인 n-paraffin에서 candida屬 酵母를 사용하는 生産技術이 開發되어 生産되고 있다. 그 精醇法으로 遊離구연산을 이온交換樹脂, 活性炭處理技術이 開發되고 있다.

따라서 앞으로는 炭化水素原料에서의 生産量이 증가할 것으로 보인다. Citric acid 외에도 gluconic acid, Itaconic acid, Propionic acid, α -keto glutaric 등에 대한 것도 研究되고 있다.

* 日本特許(1972), 特許公報 47-20395.

d. Amino酸工業

化學調味料인 MSG外에도 여러가지 Amino酸이 食品強化用, 醫藥用으로 製造되고 있다. 그러한 對象이 되고 있는 것으로는 Homoserine, threonine, phenylamine, tyrosine, methionine, tryptophon, Histidine, Seucine, Isoleucine等인데 이들은 여러가지 原料에서 꽤 높은 收率(8~80g/l)로 얻어지고 있어 今後의 發展이 期待되고 있다.

특히 Ethylene glycol에서 Succinoglucan의 生産*과 Alcohol에서 O-Alkylhomoserine의 生成** Ethanol amine에서 Glycine의 生成***이 보고되고 있다.

* :T. Harada and T. Yoshimura, Biochim Biophys Acta, 83, 374(1964).

** :T. Harada and Y. Murooka, Agr Biol. Chem., 31, 1035(1967)

***: 原田篤也, 室岡義勝, 醸工誌, 44, 192(1966).

Lysine: State Scientific-Research and Design Institute for the petroleum and petroleum and petrochemical Industry, USSR Pat, 183, 581(1966).

Valine: Kyowa Fermentation Industry Co. Ltd., Fonch pat. 1, 489, 909(1967)

threonine: Kyowa Fovmntntation Industry Co, Ltd, Fonch pot. 1, 489, 910(1967)

Phenylalanine: Mobil oil corp., Brit, 1, 071, 935(1967)

e. 核酸工業

核酸(RNA) 관계의 발효生産物로서 현재 5'-Inosinic acid(5'-IMP), 5'-Guanylic acid(5'-GMP)가 60年代에 出現하여 새로운 調味料로서 開發生産되고 있다. 核酸關連物質은 地球上의 모든 生物의 生命現象과 直結되는 물질이다.

5'-IMP, 5'-GMP는 다량어의 맛과 비슷한 味物解인데 酵母에서 抽出된 RNA을 Penicillium citrinum의 培養에서 얻어지는 核酸分野解酵素에 의해 分解해서 얻은 方法, 또는 RNA를 化學적으로 分解하고 分解物에서 化學적으로 合成하는 方法, Nucleoside를 발효법으로 얻고 그 Nucleoside에서 化學合成으로 Nucleotide를 받는 方法, Nucleofide(5'-IMP)를 直接발효법으로 生産(5g/1)하는 方法등이 開發되어 生産되고 있다 n-pbrbffin을 原料로 해서 生産하고 RNA를 多量菌體內에 蓄積하는 細菌이 알려지고 있다*.

또 炭化水素에서 Inosinic acid의 生産이 보고되고 있다**. 또 各種 purine nucleotide生産에 대한 特許***가 公告되고 있다.

*: V. A. Guseinov and V. I. Runov. Mikro biologiya, 37, 269 (1968)

** : T. Iguchi and I. Take da, Agr. Biol Chem., 30, 709(1966)

T. Iguchi and I. Take da, Agr. Biol Chem., 31, 885(1967)

*** : 大澤岳義, 日本特公 昭 43-3834.

f. Vitamin類의 生産

炭化水素 原料로 하는 Vitamin類의 生産에 대해서는 B₂*, B₆** , B₁₂***, Biotin****, Carotenoid*****의 生産이 報告되고 있다.

* : 佐藤忠男, ビタミン, 34, 542(1966)

** : 田中渥夫, ビタミン, 34, 128(1966)

” , 醸工誌, 45, 611(1967)

*** : 藤井克彦, ビタミン, 32, 149(1964).

” , 醸工誌, 44, 185(1966).

**** : T. Tsubio et al, Agr. chem., 30, 1238 (1966).

***** : o Institute of Biochemistry and physiology of Microorganisms, Academy of Sciences, USSR and All union Scientific Research Institute of Antibiotics, Ministry of public Health, USSR, USSR, Pat, 179, 427(1966) Institute of chemical machine Building, USSR Pat. 178, 449(1966) A. Janaka et al. J. Forment Technol., 46, 468(1968)

g. 油脂生産

油脂의 生産에 있어서는 오래전부터 Taggart, Haas等에 의해 研究되었으나 그 後에도 研究가 續行되었다. C₁₆以上の Alkane에 Nocardia를 生育시킨 경우 95%의 收率로 菌體와 脂質의 蓄積이 인정되었으며 脂質中の 60%가 glyceride이며 나머지는 Wax이었다*.

Pseudomonas, Candida에 대해서도 그와 비슷한 研究가 있다**.

*: G. W. Fuhs, Arch. Mikrobiol., 39, 374 (1961)

R. L. Raymond and J. B. Davis, Appl, Microbiol., 8, 329(1960)

J. B. Davis, ibid, 12, 210(1964)

** : M. T. Heydeman, Biochim Biophys. Acta, 42, 557(1960)

C. Ratledge, Biotechnol, Biolng., 10, 511 (1968)

h. 結 言

一般的으로 炭化水素발효는 糖質발효에 비교해서 基質의 難容性, 酸素의 多量要求 등으로 生育速度, 발효속도가 더딘 欠点を 지니고 있다 反面, 單位基質內에 저장되어 있는 Energy가 높고 生産物中の 酸素原子는 外部에서 由來하기 때문에 生産物의 重量收率은 糖質의 경우보다 훨씬 높아진다. 위에 든 欠點은 醱酵工學의 檢討로 充分히 克服될 수 있는 可能性을 가지고 있으며, 앞으로 새로운 食品資源의 生産이 開發될 것이 期待된다.

B. 食品工業에 間接적으로 쓰이는 石油化學製品

a. 溶 劑

油脂抽出用 溶劑로서 石油 ether, Benzene, n-Hexane 등이 널리 알려져 있다. 이中 Hexane 은 食品添加物로서 許容되고 있으며 다음과 같은 使用基準을 갖는다.

Hexane 및 이를 含有하는 製劑의 사용기준 : Hexane 및 이를 含有하는 製劑는, 食用油脂를 製조할 때의 油脂를 抽出하는 目的外에 使用하여서는 아니된다. 또한 사용한 Hexane 및 이를 含有하는 製劑는 最終食品 完成前에 이를 除去하여야 한다.

保存劑, 殺菌劑, 着色劑, 着香劑, 酸化防止劑 등의 溶劑로 Propylene glycol이 溶劑로 쓰이며 食品工業에서 冷凍으로도 많이 쓰인다.

b. 着香劑

天然香의 價格關係로 漸次 合成香料의 使用比率이 높아가고 있다. 食品製造에 잘 使用되는 代表的인 것은 다음과 같다.

① Vanillin

Vanilla bean中에 約 2%들어 있는 Aldehyde類인데 pulp廢液 Lignin, Safrol, Guaicol 등에서도 合成된다.

② Ethyl Vanillin

合成品으로 Vanillin보다 3배 강한 香을 갖

는다.

③ Coumarin

合成品은 Salicylic aldehyde나 Cresol에서 合成된다.

④ Heliotropin

有用한 保留劑, 變調劑, 調和劑이며 Safrol 등에서 合成된다.

⑤ Benz aldehyde

Bitter almond의 主成分이다. Toluol에서 合成된다.

⑥ Diacetyl

天然醱酵製品中에 存在하는데 Methyl ethyl ketone과 亞塞酸 Amyl에서 合成된다.

⑦ ethyl butyrate

強 果實香이 있다. pine apple oil이라는 別名이 있다.

ethyl alcohol과 butyric acid를 H_2SO_4 처리 해서 合成한다.

⑧ Methyl salicylate

Winter green oil이라고도 한다. Salicylic acid와 methyl alcohol에 H_2SO_4 를 加해서 加熱하여 合成한다. Chewing gum. Candy香에 많이 쓰인다.

⑨ Methyl cinnamate

桂皮酸과 methyl alcohol에서 合成된다.

⑩ Methyl anthranilate

grape flavor로 흔히 쓰인다. anthranilic acid와 methyl alcohol를 H_2SO_4 로 反應시켜 合成한다.

⑪ Furfuryl mercaptan

coffee captan이라고도 한다. Furfuryl alcohol이나 furfural에서 合成된다.

⑫ Allyl isothiocyanate

Halogen化 Aryl로 로단칼리 등에서 合成된다.

⑬ dimethyl sulfide

黃化加里에 Halogen化 methyl, methyl黃化加里를 사용해서 合成한다.

⑭ Aldehyde(C_{14} , C_{16} , C_{16})

이러한 着香劑中 食品添加物로 許容되고 있는

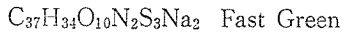
品目들은 모두 그 使用基準에서 着香의 目的以外에 使用해서는 안된다고 規定되어 있다.

Ether, Phenol ether, Ketone, indole, lactone 類 등이 着香料로 廣範圍하게 쓰이고 있다.

c. 着色劑

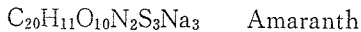
食品着色劑는 주로 Tar系色素가 많이 쓰여오다 毒性관계로 많이 使用禁止되었으며 現在 許容되고 있는 主要한 것들은 다음과 같다.

① 食用色素綠色第3號(Food Green No. 3)

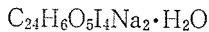


麵類, 芥子類, 茶類, 단무지, 생과일주우스, 木류, 젓갈류, 천연식품, 벌꿀, 장류, 식초, 소오스, 케찹, 잼, 고추가루, 후추가루, 카페, 식육製品, 魚肉, 練製品, 食用油, 버터 및 마아가린에 使用하여서는 안되게 規制되어 있다.

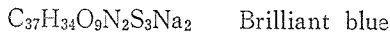
② 食用色素 赤色第2號(Food Red. No. 2)



③ 食用色素 赤色第3號(Food Red No. 3)



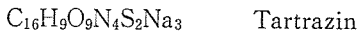
④ 食用色素 青色第1號(Food Blue No. 1)



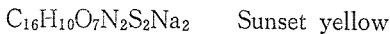
⑤ 食用色素 青色第2號(Food Blue No. 2)



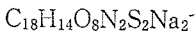
⑥ 食用色素 黃色第4號(Food yellow No. 4)



⑦ 食用色素 黃色第5號(Food yellow No. 5)



⑧ 食用色素 赤色第40號(Food Red No. 40)



①~⑦번까지의 色素는 모두 Al-lake가 모두 食用色素로 許容되고 있다.

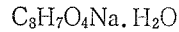
d. 合成保存料

① Dehydroacetic acid



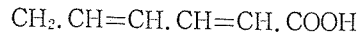
Dehydroacetic acid 및 이를 含有하는 製劑는 치즈, 버터 및 마아가린외의 食品에 使用해서는 안되며, 이의 使用量은 Dehydroacetic acid로서 치즈, 버터 및 마아가린의 1kg에 대하여 0.5g이하 이어야 한다.

② Sodium Dehydroacetate



使用對象 食品은 Dehydroacetic acid와 같다. 使用量은 Dehydroacetic acid로서 치즈, 버터 및 마아가린의 1kg에 대하여 0.5g以下 이어야 한다.

③ Sorbic acid



Sorbic acid의 使用量은 食肉製品, 鯨肉製品, 魚肉練製品, 성게젓 및 피이넷버터 加工品에 있어서는 그 1kg에 대하여 2g以下, 된장, 고추장, 춘장, 魚介練製品, 팔양금類 및 채소나 果菜의 된장절임, 식초 절임 및 소금절임에 있어서는 그 1kg에 대하여 1g以下, 잼 및 케찹에 있어서는 그 1kg에 대하여 0.5g以下, 亂酸菌飲料에 있어서는 그 1kg에 대하여 0.05g以下이어야 한다.

④ Potassium sorbate

對象 食品과 使用量은 Sorbic acid와 같다.

⑤ Butyl p-hydroxybenzoate

p-hydroxybenzoate로서 간장에 있어서는 그 1l에 대하여 0.25g以下 食醋에 있어서는 그 1l에 대하여 0.1g以下, 清涼飲料水에 있어서는 그 1kg에 대하여 0.1g以下, 과일소오스에 있어서는 그 1kg에 대하여 0.2g이하, 果實 및 果菜類에 있어서는 그 1kg에 대하여 0.012g以下이어야 하며 清酒, 合成清酒, 果實酒, 藥酒 및 濁酒에 있어서는 Butyl p-hydroxybenzoate로서 그 1l에 대하여 0.05g以下이어야 한다.

⑥ Ethyl p-hydroxybenzoate

⑦ Propyl p-hydroxybenzoate

⑧ Isobutyl p-hydroxybenzoate

⑨ Isopropyl p-hydroxybenzoate

⑩ Sodium propionate

使用量은 propionic acid로서 빵 및 生菓子에 있어 그 1kg에 대하여 2.5g以下이어야 한다.

⑪ Calcium propionate

使用食品과 使用量은 Sodium propionate와 같다.

e. 合成接着劑

propylene glycol Alginate

使用量은 propylene glycol alginate로서 食品의 1%以下이어야 한다.

f. 酸化防止劑

① Dibutyl hydroxy toluene(DHT)

DHT의 使用量은 DHT로서 油脂, 버터, 魚貝乾製品 및 魚貝鹽藏品에 있어서는 그 1kg에 대하여 0.2g以下, 魚貝冷凍品 및 고래冷凍品에 있어서는 그 浸漬液 1kg에 대하여 1g以下, 껌에 있어서는 그 1kg에 대하여 0.75g以下이어야 한다

② Butyl hydroxy anisol(BHT)

使用量은 BHT로서 油脂, 버터, 魚貝乾製品 및 魚貝鹽藏品에 있어서는 그 1kg에 대하여 0.2g以下, 魚貝冷凍品 및 고래冷凍品에 있어서는 그 浸漬液 1kg에 대하여 1g以下이어야 한다.

③ Propyl gallate

使用量은 propyl gallate로서 油脂 및 버터의 1kg에 대하여 0.1g以下이어야 한다.

④ Erythorbic acid

Erythorbic acid는 酸化防止의 目的以外에는 使用해서는 안된다.

g. 可塑劑

Chewing gum에는 基礎劑, 可塑劑, 甘味劑, 着香料 등이 添加된다. 基礎劑는 粘性, 彈性, 風味의 維持등을 目的으로 添加하는 것이며 可塑劑는 基礎劑의 性質을 개선하는 것이다. 基礎劑로서는 Estergum, Polyvinyl acetate, 可塑劑는 dibutyl phthalate, butyl phthalyl butyl glycolate acetyl methyl linolate 등이 사용된다

h. 被膜劑

果實 및 채소를 채취하여 長時間동안 鮮度를

維持하기 위하여 그 表面에 被膜을 만들어 呼吸作用을 적당히 制限하고 水分의 蒸發을 防止하며 表皮의 위축을 防止할 目的으로 사용하는 것이다. Morpholine fatty acid salts, Oxyethylene higher aliphatic alcohol, sodium oleate, polyvinyl acetate 등이 사용된다.

i. 乳化劑

① Glycerine fatty acid ester

Margarine에는 Monoglyceride 0.2~0.5%, milk caramel에는 使用하는 油脂의 5~10%의 monoglyceride를 아이스크림에는 原料의 0.3%를 添加한다.

② Sorbitan fatty acid ester

빵, 케이크類의 Shortening劑, 아이스크림의 乳化, margarine의 飛酸防止, mayonnaise의 乳化, 비타민 A.D強化時에 乳化劑로 사용된다.

③ Propylene glycol fatty acid ester

glycerine fatty acid ester와 使用法이 같다.

j. 其 他

食品製造工場에 있어서 加水分解, 中和 等 廣範圍하게 使用되는 添加物이 있다. 石油化學製品과 連關된 것을 보면 다음과 같다. 醋酸소오나, Calcium lactate, Ion 交換樹脂등 製粉한 直後의 小麥粉은 carotenoid 系色素, 蛋白質分解酵素 등을 含有하고 있어 即時 2次加工을 하면 色, 냄새, 맛 등이 좋지 못하다. 따라서 小麥粉改良劑가 使用되는데 Benzyl peroxide $[(C_7H_5CO)_2O_2]$ 가 가장 많이 사용된다. 0.3g 以下/1kg 小麥粉, 壓麥.

이 책은 “과학기술처”와 “재단법인 산학 협동재단”의 재정 지원으로 이루어졌습니다.