

# 구연산의 용도와 시장현황

오 재 섭  
〈(株)味元 구연산 사업부장〉

## 1. 서 론

구연산(2-hydroxy-1, 2, 3 propane tricarboxylic acid)은 동식물체의 에너지대사(krebs cycle)를 주도하는 주요 물질로서 상쾌한 신맛을 지닌 무색투명한 사방형 결정이며 산미제, 완충제, chelating제, pH조절제로 사용되며 sodium, potassium 등의 염 및 triethyl, acetyl, triethyl 등의 에스테르 형태로도 널리 사용되고 있다.

구연산 시장규모는 50~60억원 정도 밖에 되지 않으나 식음료, 의약, 화학, 건축, 금속공업에 공히 사용되는 필요불가결한 물질로 특히 식음료 부문에서는 절대적으로 필요한 첨가제이기 때문에 그 중요도를 감안하여 구연산에 대하여 전반적인 사항을 기술해 보았다.

## 2. 구연산의 중요한 특성

구연산은 물분자의 함유여부에 따라 함수구연산(monohydrus citric acid  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )과 무수구연산(anhydrous citric acid  $C_6H_8O_7$ )으로 구분된다. 무수구연산은 고온의 농축용액에서 결정화하고 함수구연산은 저온에서 결정화한다. 보통의 습도를 가진 공기에서는 안정하나 건조한 공기에서는 수분을 잃으며 습도

가 높은 곳에서는 흡습을 하여 고결되기 쉽다.

구연산은 tribasic acid로서 polybasic acid의 특징을 나타내어 alkalimetal, alkaline earth metal을 포함하는 염을 형성하고 여러 종류의 에스테르, 아마이드, acylchloride 등을 형성하기도 한다. 구연산은 알맞은 pH에서 그것의 hydroxyl이나 carboxylic acid그룹이 multidentate ligand로 작용을 하여 금속이온과 착염을 형성하는데 이런 chelating 작용은 오늘날 많은 산업공정의 기본이 된다. 즉 metal-ion catalysis의 조절이나 제거, metal oxidation potentials의 저하,  $Fe^{3+}$  같은 부식물질의 제거, 이온교환수지의 재생, 불용성착염의 침전에 의한 여러가지 금속의 회수 등에 이용된다. 식품첨가물로는 특유의 상쾌한 신맛 및 pH조절기능 때문에 널리 사용되고 있으며 FDA에서 GRAS로 규정한대로 안전성에 대하여도 문제가 거의 없다.

구연산은 토양, 자연수 등에서 발견되는 여러 종류의 미생물에 의하여 쉽게 분해된다. 구연산과 구연산소다, 구연산칼슘 등은 2시간에 99% 정도가 분해되며 aluminum citrate, ferric citrate, cadmium citrate, copper citrate들도 8~24시간내에 90% 이상이 분해되므로 환경면에서도 안전한 물질이다.

구연산은 동식물계에 모두 존재하여 자연계에서 쉽게 얻을 수 있는데 특히 레몬(4.0~

8.0%), 포도(1.2~2.1%), 꿀(0.6~1.0%) 등 감귤류에서 많이 얻을 수 있다.

구연산은 입자의 크기에 따라 <표 1>과 같이 구별된다.

<표 1> 구연산의 입자크기에 따른 구별  
가) Anhydrous

granular	max 2% on 16mesh(1.19mm) max 10% through 50mesh (0.30mm)
fine granular	max 3% on 30mesh(0.59mm) max 5% through 100mesh (0.15mm)
powder	max 2% on 60mesh(0.25mm) min 50% through 200msh (0.07mm)

나) Hydrous acid

granular	max 10% on 16mesh max 10% through 50mesh
fine granular	max 3% on 30mesh max 10% through 100mesh
fine granular xx	max 120% on 60mesh max 20% through 100mesh

물론 입자에 따라 용도가 크게 차이가 나는 것은 아니지만 대개 음료용에는 20~30mesh 이상의 큰입자, Candy나 껌 등에는 그 이하의 입자가 요구되며, 분말로 사용되는 수도 있다. 구연산은 앞서 언급한 바와 같이 krebs cycle의 중간물질로서 이것을 이유로 건강식품 등에 간혹 이용하는 경우도 있으나 많은 경우는 아니며, 거담 등의 약리작용을 이용하여 제약에 쓰이기도 한다.

### 3. 구연산의 제조

구연산은 1200년경에 Vincentius Bellovacensis가 레몬과 라임즙에서 최초로 발견한 후 1784년 Scheele에 의하여 레몬즙에서 결정체로 분리되었고 1838년 Liebig가 hydroxy tri-basic acid인 것을 밝혀내고 Grimoux와 Adam이 1880년 클리세롤에서 합성하였다. 그 후

Wehmer는 1893년에 Fungi가 sugar solution에서 citric acid를 생산하는 것을 발견하였으며, 현재는 대부분이 이러한 발효법으로 구연산을 생산하고 있다.

#### (가) 발 효

surface process와 submerged process 두 가지 방법에 의하여 생산되며 주로 *A. niger*에 의하지만 *Candida* 속을 이용하는 수도 있다.

#### (1) Surface process

공업적 규모의 구연산의 미생물에 의한 생산은 1923년 Pfizer社에 의하여 시작되었으며, 당용액의 표면에서 *Aspergillus niger*에 의하여 발효하는 것으로 *A. niger*의 포자를 얇은 알루미늄이나 스텐 pan에 담은 당용액(질소, 인산, 마그네슘, 기타 미량요소 포함)에 접종하는 것이다. 용액표면에서 곰팡이가 자라면서 균체를 형성하고 공기가 표면을 지나면서 산소를 공급하며, evaporative cooling으로 온도를 조정한다.

sugar source로는 가격이 저렴한 당밀이 주로 사용되나 그것은 설탕정제의 부산물로써 성질이 매우 다양하므로 모든 type의 당밀이 구연산 생산에 적합한 것은 아니다. beet molasses가 cane 보다는 유리하나 beet molasses도 생산성을 높이기 위해서는 이온교환이나 화학적침전 또는 금속이온의 chelation 등 전처리를 하여야 한다.

#### (2) Submerged process

*A. niger*는 배지속으로 분산되어 성장한다. 발효조는 보통 수백톤의 살균탱크로 되어 있으며, 진탕장치와 살균공기투입장치를 갖추고 있다. 인산의 제한이 중요한 역할을 하며, 균사의 형태가 또한 큰 영향을 미치는데 ferrocyanide의 양이 최적의 균사형성을 돕는다. 발효조의 산과 당의 농도를 주기적으로 조정하여 진행상태를 조절해야 하며 surface process와 마찬가지로 당밀을 전처리하여야 한다. submerged process의 원료는 surface process 보다는 선택의 여지가 많으나 마찬가지로 제한을 받는다.

당밀외에 순수설탕이나 양이온을 제거한 inver molasses, amylase와 amyloglucosidase로 처리한 전분, 옥수수로부터의 포도당용액을 이용할 수도 있다.

(내 회 수

발효용액에서 rotary filtration이나 centrifugation을 이용하여 미생물을 분리하고 불용성칼슘염으로 구연산이온을 침전시켜 회수한다. 칼슘염침전에 의한 구연산의 회수는 반응식은 간단한 것이지만 매우 복잡한 공정이다.

첫번째는 oxalic acid를 제거하고 두번째는 구연산을 침전시키는데 pH를 중성으로 하기 위하여 석회 slurry를 첨가시켜 구연산을 형성시킨다. 반응을 충분히 시킨 후 불순물을 제거하고 생성된 구연산칼슘에 황산을 첨가하여 구연산칼슘을 황산칼슘과 구연산으로 전환시킨다.

그후 황산칼슘을 여과하여 구연산용액을 분리하고 분리된 구연산용액은 일련의 결정화단계를 수행하여 잔존되어 있는 미량의 불순물을 물리적으로 분리한다. 이 반응은 증발, 결정, 원심분리로 이루어지며 형성된 결정은 모액으로부터 분리되고 다음 결정단계로 들어간다. 이 결정단계에서 제품규격에 맞도록 불순물제거 및 탈색과정이 병행된다. 마지막으로 건조되고 입도에 따라 구별이 된다.

제품의 보관시는 결정수를 잃거나 흡습되지 않도록 주의하여야 하며 특히 입도가 작은 제품일 수록 굳지 않도록 보관조건에 유의하여야 한다.

남은 용액과 균체는 사료나 비료 등으로 사용하기도 한다. 그외에 화학적 합성법이 많이 있으나 거의 이용되지는 못하고 있다.

4. 구연산의 용도

구연산은 주로 식품의 산미제로 사용되며 음료에 70~80% 이상이 사용된다. 이것은 구연산 특유의 상쾌한 신맛과 높은 용해도 및 인체에 대한 안전성에 기인하는 것이다.

그외에 구연산의 높은 chelating 성질 등을 이용하여 화학, 금속, 건축 등에 사용되며 또한 근래에는 구연산을 건강식품 등으로 사용하는 경향도 있고 인체에 무해한 점을 살려 가정용 세제나 대용식초로 사용하기도 한다.

표 2·3에서 구연산의 용도를 간략히 요약하였다.

〈표 2〉 구연산의 용도

분	야	용	도
식	음 료	탄산음료의 신맛과 과일향제공, pH조절	
	젤·젤리	신맛제공, pH조절로 gel형성 증진	
		신맛제공, 향첨가의 보조물	
	냉동식품	착염형성 기능에 의한 특성억제 및 효소비활성화, 안전성증진, 향과 색상변화 방지	
품	기타제품	유지의 항산화제, 소시지의 항산화제, 향응고제, 통조림의 pH조절, 샐러드, 빙과의 향보조제, 젤라틴디저트의 향, pH조절, 포도주의 산미조절	
	의 약 품	소포제, 완충제, 활성성분의 안전성유지, 보존성상승, 쓴맛억제, 향응고제, 수렴제	
화 장 품	화 장 품	헤어린스, 샴푸 등의 pH조절, 항산화작용, 치아세척제	
	금 속	금속표면의 산화물제거, 보일러 세척, 원자로·발전기의 세척, 금속표면의 변색방지, 도금의 품질향상, 안전성향상	
건 축	건 축	시멘트의 응고완화제, refractory 시멘트의 결합제	
	접 착 제	최적pH조절, 금속연결의 ester형성	
세 제	세 제	생태계에서의 분해용이, 가정용 세제의 인산대체, drain cleaner, bubble baths, fabric softener	
	농 업	미량요소 결핍치료에 사용되는 양분용액중 미량요소 착염화, 인	

	산흡수 최대화
공해방지	배기가스의 아황산중 유황성분을 회수
기 타	섬유의 내구성 증진, 사진현상시 pH조절, 담배제조, 특수제지제조

〈표 3〉 구연산에스테르 및 염의 용도

구 분	용 도
구연산에스테르	polymer compositions, protective coatings adhesives의 가소제(식품과 접촉하는 제품에 적합—간접적 식품첨가물), 향제조, 윤활제, vinyl polymer의 열안정제 등
구연산염 : ○Sodium citrate	산미완화제, lemon-lime 탄산음료의 향완화, 잼, 젤리, 캔디 등의 pH조절, 강화제, 혈액의 항응고제, 이온교환수지 재생, 세제, 혈액의 alkalizer
○Potassium citrate	토마토의 안정제, low methoxyl pectin의 gel형성증진, 강화제, 혈액의 alkalizer
○Zinc citrate	치아의 플라그 농도감소
○Dibasic ammonium citrate	스텐레스의 녹제거, 알루미늄 표면세척, 이온교환수의 재생
○Ferric ammonium citrate	청사진제조

## 5. 시장현황

구연산의 수요는 세계적으로는 약 42만톤 정도이고 일본은 15,000%, 한국은 4,000% 정도가 된다. 시장의 구성은 음식료부문이 70~80%, 공업용이 20~30%의 비율로 되어 있으며 세계의 연평균 증가율은 4~5% 정도이다. 우리나라의 시장은 3~4,000% 정도로 선진국에 비하여 작은 규모이나 음식료품 부문의

비율이 선진국보다 높기 때문에 기타 부문의 사용이 늘어난다면 세계 평균증가율보다 높은 비율로 증가할 수 있는 시장이다.

앞서 언급한 바와 같이 구연산은 매우 용도가 다양하고 독성이 거의 없는 물질이기 때문에 세제, 금속공업 등에도 공해의 염려가 없이 사용할 수가 있고 식품포장용기의 첨가제로도 안전하게 사용할 수가 있으나 우리나라에서는 아직 이 분야에 사용이 미진하고 청량음료에만 주로 사용하고 있다.

일본만 하더라도 세제나 건강식품 등에 사용이 계속 증가하고 있어 우리나라의 3배 가량이 소비되고 있고 다른 분야에도 용도가 계속 개발되고 있다. 이것은 바로 안전한 식품첨가물을 많이 사용하고 있다는 것이기 때문에 약간의 부러운 느낌이 든다.

우리나라에서도 향후 세제 등의 공업용 뿐만 아니라 식품분야에서도 기존의 청량음료, 과즙, 젤리, 잼, 드롭스, 캔디 등 외에도 건강식품 등에 그 이용이 증가되어야 하고 구연산의 다양한 염 및 에스테르 형태로의 사용도 계속 개발 증가되어야 할 것이다.

구연산은 음료의 영향을 받아 여름철 몇 개월간 50% 이상이 판매되는 계절상품이다. 따라서 여름철 음료성수기에 수입품이 다량 반입되고는 하는데 국내에 반입되는 수입품은 대개 동남아쪽의 제품으로 중공, 대만, 인도네시아산이 주종을 이루는데 이 제품들은 품질이 조악하여 식품첨가물로는 적합하지 못한 제품인데도 국내제품보다는 싼 가격이기 때문에 성수기에 미처 물량구입을 못하거나 품질보다는 가격만을 생각할 때는 이 제품을 사용하게 된다.

물론 수입품들도 식품첨가물 규격에는 맞는 것이겠지만 구연산을 식품첨가물로 사용할 때는 통상의 식품첨가물 규격 외에 사용용도에 따라 색상이라든가 입자의 크기 등을 고려해서 사용해야 하는데도 주로 가격익점만을 생각하여 사용하는 경향이 있다.

국내제품도 원가만을 고려한다면 충분히 싼 가격으로 생산할 수도 있지만 동남아제품의에

구미제품과도 경쟁을 해야 하고 또 십수년간 생산을 해온 자부심 때문에 품질우선으로 생산을 하고 있으며 소비자의 요구에 부합되도록 제품의 다양화, 납기준수 등의 서비스를 성심껏 수행하고 있다. 그러나 단지 가격 때문에 국산품이 외면을 당한다면 품질개선 등의 의미가 없어지고 만다.

다른 산업도 마찬가지겠지만 특히 식품산업에서는 국내의 기술은 전혀 뒤지지 않지만 원료의 품질이 선진국보다 뒤떨어져서 국산제품이 불리하다고 본다. 그러므로 원료의 외국의존도가 매우 크다고 보며, 각종 첨가제를 외제로 사용하는 경우가 많은데 반대로 구연산의 경우는 국산품의 품질이 월등한데도 수입품을 쓰는 것은 가격이 저렴한 이유도 있겠으나 선입관 때문에 수입품을 사용하는 습관이 몸에 배었다고도 할 수 있는 것이다.

국내의 유명업체는 통상의 식품첨가물 규격 외에도 수입품, 국산품을 가리지 않고 엄격한 자체규격을 별도로 선정하여 엄격한 원료검사를 통한 품질관리를 함으로써 제품의 품질을 높이고 있지만 어떤 업체에서는 원가만을 생각하여 계속 저렴한 원료만을 찾고 있는데 이런 상반된 태도는 바로 그 기업의 발전과 직결된다고 생각한다.

원가절감도 좋지만 얼마 안되는 금액 때문에 품질이 뒷전으로 밀려난다면 큰 우를 범하는 것으로 본다. 그러나 만약 엄격한 검사로

품질관리를 확실히 한다면 식품제조업체와 원료납품업체 상호간에 큰 발전을 가져올 수 있다. 실제로 아주 까다로운 품질검사 때문에 오히려 구연산의 색상이나 입도, 생산공정 등이 근래에 매우 개선되고 있다. 따라서 엄격한 품질관리를 통하여 우수한 제품을 적극 사용해 준다면 식품업체 전체의 공동발전을 가져와 국산제품이 원료와 제품 모두 선진국을 능가할 수가 있을 것이다.

## 6. 결 론

이상 구연산에 대하여 기술한 것을 요약하면 첫째, 구연산은 특유의 신맛과 chelating, pH조절 등의 특이한 작용이 있어 용도가 매우 다양하여 식품뿐 아니라 그 외의 모든 산업에 이용되고 있으며 둘째, 구연산은 독성이 없는 안전한 물질로 국민보건이나 공해방지 측면에서도 안전하게 사용될 수 있다. 셋째, 구연산은 식품의 특성에 따라 다양한 규격을 적용해야하므로 구연산 사용업체에서는 구연산에 대하여 다양한 규격을 제시하고 품질관리를 해야 하며 또한 구연산 제조업체에서는 수요처의 요구에 따라 제품의 다양화, 품질개선등을 부단히 실시하여 상호간의 발전은 물론 국내 식품산업의 진정한 발전의 계기가 되어 할 것이다. ■

보다 빠른 기상 보다 높은 이상 보다 힘찬 전진