枸櫞酸工業에 對하여

技術士 李 漢 昌
<農 業 都 門>

目 次

1. 總 說
2. 消費現況 A) 日本國 B)美國 C) 우리나라
3. 製造方法 A) 醱酵型式 ⓐ液體 ⓑ固體 (半固體)
B) 榮養素 및 醱酵條件 ⓐ榮養素 ⓑ醱酵條件
C) 原料 ⓐ澱粉質原料 ⓑ糖蜜 ⓒ糖蜜以의 糖質原料
4. 國內生產의與件 A) 技術問題. B) 企業性및展望
C) 企業의 効果
5. 用 途
6. 結 言
7. 文献및資料

1. 總 說

枸櫞酸醱酵는 近代에 이르러 外國에서 급격히 발달된 醱酵工業의 一種이며 從來에는 거의 全部를 柑橘果汁으로 부터 製造하고 있었다. 그러나 他分野의 醱酵工業의 發達과 더불어 이 分野에도 곰팡(Aspergillus Niger)를 利用하는 枸櫞酸製造가 急速的으로 進步하여 오늘날에 와서는 世界總生產量의 大部分을 醱酵法으로 生產하게 되었다 그 中에서도 美國이 가장 많은 生產量을 點하고 다음이 英國 白耳義 체코슬로바키아 等 諸國이라 볼수있고 우리나라에서는 全혀 生產이 없다.

우리나라에서도 많은 사람들이 枸櫞酸을 醱酵法에 依해서 生產하려고 硏究하고 또 어떤분은 工場까지 建設해서 生產을 試圖했으나 이러가지 理由때문에 아직도 實現을 보지 못하고 있는 實情이다.

枸櫞酸의 歷史를 간단히 더듬어 보면 다음과 같다

即 1784年에 Scheel이 레몬汁에서 처음으로 結晶狀으로 分離하는데 成功했으며 그後에 柑橘類 Pineapple, 배, 복숭아 無花果의 果汁中에도 存在함을 알게 되었다. 따라서 初期의 枸櫞酸製造는 이들天然原料인 柑橘類나 Pineapple을 利用하는 것이 고작이었으나 1893年에 이르러 Wehmer[1]가 처음으로 醱酵에 依한 製造法을 發表함에 이르러 비로서 醱酵枸櫞酸의 出現을 보게 되었다. 그러나 醱酵枸櫞酸의 生產 初期에는 그 技術이 大端히 서툴러서 아직도 大部分의 量이 天然枸櫞酸(當時에는 柑橘類等의 果汁에서 生產된 製品을 이렇게 불렀음)에 依해서 充當되었으며 1922年頃에는 全生產量의 90%가 天然枸櫞酸이었고 이는 主로 伊太利에서 生產하였으나 그 後에 점차로 美國에 主導權을 빼앗기어 오늘에 이르고 있다.

枸櫞酸의 用途에 關해서 後述하겠으나. 그 主된 用途라면 食品에 酸味料로서 利用하는 分野일것이다 食品에 對한 酸味料라면 鹽酸 硫酸 燐酸과 같은 無機酸도 있을수 있을것이며 호박酸 乳酸 사과酸 후마루酸等 有機酸도 있다. 이와 같이 各各 다른이름의 酸味料가 있음과 마찬가지로 이들이 가지는 酸味도 各各 다르므로 用途에 따라서 적당한 酸味料를 선택하게 되는것이다 몇가지 有機酸의 酸味를 區別해 보면

*dl*사과 酸……쓴 맛이도는 酸味
乳酸 후마루酸 酒石酸……떫은 맛이 도는 酸味
枸櫞酸 아스콜빈酸(비타민 C), 구루콘酸……

爽快한 酸味

琥珀酸 굴타민酸……감칠맛과 異臭가 따르는 酸味

위와 같이 枸櫞酸은 좋은 맛을 낼 뿐아니라 가격이 비교적 싸므로 食品의 酸味料로서 王座를 차지하고 있을 뿐 아니라 酢酸을 除外한 다른 酸味料(후마루酸 사과酸 酒石酸 乳酸 글코노델타라크톤等) 全部를 합쳐도 枸櫞酸一品目의 生産需要에 미치지 못하는 實情이다.

外國의 枸櫞酸 生産實績을 調査하여 알기쉽게 表로 만들어 보면 다음 第一表와 같다(但 1955年과 1967年度는 食品用으로 消費된數値임)

第一表 枸櫞酸年生産實績

年度 / 나라	1932年	2次大戰前	1955年	1967年
	M/T	M/T	M/T	M/T
美 國	2,500	6,000	15,000	23,000
佛蘭西	—	500	—	—
白耳義	—	1,200	4,000	—
日 本	—		400~500	7,000~8,000
체코슬로바키아	—	1,000	—	—
伊太利			2,000	—
西 獨	—	—	2,000	—
計	6,700	15,000	2,500	—

2. 枸櫞酸의 消費現況

枸櫞酸은 用途別로 分類해보면 食品用 醫藥用 其他工業用으로 大別되고 있으나 資料가 未備하여 그 詳細한 內容을 알기가 어려우므로 여기에서는 食品用 即 酸味料로서 消費되는 分野만을 살펴 보기로 한다.

A) 日本

年間生産量은 7,000~8,000M/T 이며 이것을 다른 酸味料와 比較해 보면 다음 第二表와 같다.

第二表 日本의 酸味料生産量(1967)

酸味料	生産量 M/T
琥珀酸	1,200
酒石酸	1,500
乳酸(75%)	600
乳酸(50%)	1,200
사과酸	360
후마루酸	600
글코노델타라크톤	500
計	5,960

第二表에서 보는바와 같이 枸櫞酸의 量이 壓倒的으로 많음을 볼수있다.

또 日本의 各社別 枸櫞酸 生産量을 보면 第三表와 같으며 이들 各社는 枸櫞酸石灰를 原料로서 輸入하여 使用 하고 있다. 그런데 日本 政府에서는 國內産業保護를 위해서 30%의 保護關稅를 課하고 있다 한다.

第三表 日本國內枸櫞酸生産量

(1967年月間 推定)

三菱化學(株)	200 M/T
盤田化學(株)	180 M/T
昭和化工(株)	150 M/T
田邊製藥(株)	100 M/T
小松屋化學(株)	30 M/T
其 他	

다음에 推定的으로 主要食品別生産量 枸櫞酸添加率및 消費量을 보면 第四表와 같다.

第四表 日本의 各食品生産量및 枸櫞酸消費量(推定)

食 品	生産量	枸櫞酸添加率(%)	枸櫞酸消費量(M/T)
粉末주스*	50,000kl	3.4	1,700
라무네*	34,000kl	0.3	102
사이다*	206,000kl	0.2	412
乳酸菌飮料*	337,000kl	0.15	50
후루쓰시럽*	6,000kl	1.0	6
果實飮料*	290,400kl	0.5	1,425
쏘 스	128,612kl	1.0	128
果實통조림	200,000kl	0.1	200
코드와인	33,134,426	0.5	165

桃　　酒	4,500kl	0.3	15
잼	32,976㌧	0.12	46
드롭프스	12,000㌧	1.0	120
샤 배 트	100,000kl	0.15	150
후루쓰牛乳 *	130,000kl	0.1	130
콜라飮料 *	214,500kl	1.0	2,145
計			6,794

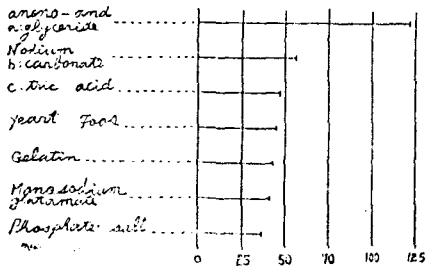
* 淸凉飮料에 屬하는것이 全體의 85%를 찾이함
(其他食品用 15%)

B) 美　國[3]

一般的으로 食品의 酸味料로서 널리 利用되고 있다 枸櫞酸은 물에 잘녹는 長點이 있고 長期間 使用되어온 實績이있다. 價格에 있어서도 파운드 當 29 Cent 程度로서 그리 비싼편이 아니다 美國에 있어서의 枸櫞酸은 主로 lemon lim Pineapple의 果汁에서 生產해 왔는데 1923年에는 Pfizer 社에서 醱酵法으로 蔗糖이나 葡萄糖으로부터 生產을 開始하여 오늘날에는 거의가 醱酵枸櫞酸에 依해서 代置되고 있다.

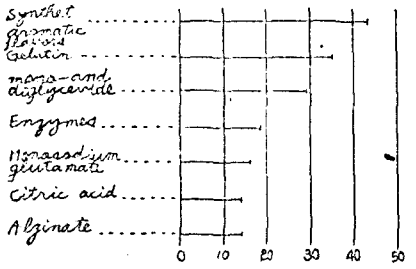
美國內에 있어서 食品用枸櫞酸을 製造하는 會社는 Pfizer. Miles Labonatories와 1965年부터 生產을 시작한 Stepan Chemical 社等이다. 1967年에 美國에서는 4,600萬 lbs가 消費되었으며 實際로 枸櫞酸은 거의 모든 食品用酸類의 判斷基準이 되고 있다해도 過言이 아니다. 그러나 다른 有機酸類도 언제까지나 枸櫞酸에 지고만 있을수는 없으므로 品質이나 價格面에서 枸櫞酸과 對抗하려는 경향도 없지는 않으나 아직까지는 難航을 면치 못할것이다.

第五表　美國製食品에 使用된添加의 販賣量(單位100萬 lbs) 1965年



4) Arthur D. Little Inc 推定

第六表　美國製食品에使用된添加物의販賣額
(單位100萬弗) 1965年



美國에 있어서 現在 全生產量은 資料未備로 알길이 없으나 1959年度에 生產과 消費에 있어서 예상된 數値는 約75,000M/T이며 그 內譯은 第七表와 같다.

第七表　美國의枸櫞酸生產高의內譯[3]
(1959年度 豫想)

用　　途	比　率	數　　量
食品用飮料用	60%	22,500M/T
葯　　用	10	
Na鹽과그 Ester	10	
輸　　出	7	
工　業　用	5	
化　粧　用	2	
合　　計	100	75,000㌧ (225,000㌧*)

※ 1967年度 全生產量(筆者推定)

日本에 있어서의 食品用(淸凉飮料제외)은 全食品類의 15%에 해당하므로(第四表參照) 美國에있어서도 같은 比率로 假定하면 23,000÷15% ≒153,000M/T(全食品類(淸凉飮料包含)에消費된量)이 되며 또 第七表를 參考로 하여 全生產量을 推算해 보면 153,000÷60%≒255,000M/T이 된다 이 數値는 第一表의 日本에 食品分野의 消費趨勢를 參考로 해 보았을 때도 大體로 수긍할수 있는 數値가 아닌가 짐작된다.

C) 우리나라

우리나라에 있어서 枸櫞酸의 生產은 現在까지는 全無하다. 따라서 消費量의 全量을 日本等地에서 輸入하고 있으며 1965年以後의 輸入實績

을 보면 第八表와 같다.

第八表 枸櫞酸의輸入實績

年度	1965年	1966年	1967年	1968年4月末[6]
輸入量	95M/T	199M/T	341M/T	112M/T
金 額 (F.O.B)	$ 51,000	$ 126,000	$ 221,000	$ 79,000
單 價 (F.O.B)	$ 568	$ 633	$ 618	$ 705

第七表에서 볼수있는바와 같이 우리나라에 있어서 枸櫞酸의 消費도 年年增加하며 그程度가 顯著함을 볼수 있다.

그런데 위와같은 輸入量이 어떤分野에 어떠 한 傾向으로 消費되었는지 그 內容에 對해서는 資料가 없으므로 알길이 없으나 近來 겨증하고 있는 粉末주스나 淸凉飮料에서 支配的으로 消費되고 있는 것으로 믿어진다.

앞으로 國民所得의 向上과 食品工業의 發展으로 더욱 많은 枸櫞酸이 消費될 可能性이 엿보이는 것이다. 日本에서 1億의 人口가 7,000M/T을 消費한다면 2,700萬人口를 갖인 우리 나라에서는 2,100M/T이 消費된다는 比例値가 되는데, 實地에 있어서는 大略 그 六分一의 消費實績을 갖이는 것 뿐이므로 앞으로 우리나라에서도 이런 工業이 台頭된다면 그 將來는 樂觀的이라고 보아도 좋은것이다. 參考的으로 國內의 市場價를 調査해 본 結果를 第九表로서 表示한다.

第九表 枸櫞酸의 國內時勢[7]

區分 \ 年度	1966年	1967年	1968年
都 賣 價	330,000~340,000	340,000~350,000	340,000~350,000
小 賣 價	350,000~360,000	350,000~370,000	350,000~370,000

3. 製造方法(醱酵)

枸櫞酸醱酵에 炭素給源으로서 利用될수있는 有機化合物은 그 種類가 極히 많다. 有機化合物의 炭素數가 2, 3, 4, 5, 7, 12, 로 되어 있는것은 어느것이나 利用될수 있다. 그러나 實地에 있어서 工業的으로 利用할수 있는것은 技術的인問題와 打算을 考慮치 않을수 없으므로 蔗糖 葡萄糖 果糖等이 利用되고 있으며 醱酵의 型式이나 그 條件에있어서도 까다로운點이 많다. 以下 各項目別로 考察해 보기로 한다.

A) 醱酵型式

ⓐ 液體醱酵, 醱酵基質이 될수있는 原料와 菌의 發育과 醱酵促進에 關係되는 몇가지 物質을 적당濃度로 溶解한 溶液을 醱酵시키는 方法이다 枸櫞酸醱酵에 있어서 最近까지는 이 方法이 定石이되어온 方法이므로 西獨의 Benckiser社[9](日産 6~10M/T의 枸櫞酸칼슘을 生産)의 例를 들어 大略을 살펴 보기로 한다.

菌은 Aspergillus niger 이며 種田으로서는 糖蜜塞天培養의 胞子를 利用한다. 原料는 甜菜糖蜜을 利用하고 各 lot 마다 Fe, P, N을 分析하여 實驗室的 醱酵試驗에 依해서 燐酸添加所要量과 黃血鹽添加量을 決定한다 代込을 함에 있어서는 糖蜜은 糖酸30%되게 희석하고 H_2SO_4로써 中性으로 PH를 調整後 黃血鹽과 燐酸으로 處理하여 100°C로 殺菌 그後 다시 糖酸 15%되게 非水로 희석하여 醱酵tray에 分注한다 醱酵室은 20室이 있고 一室에는 80枚의 알루미늄tray(크기 2×2.5m 깊이 15cm)가 있고 各 tray에는 液層이 8cm 되게 分注한다. 菌胞子의 接種은 空氣에 날려서 室內로 보내고 培養은 9~11日 溫度 30°C 保持 30°C 培養中의 給氣는 2吋 두께의 綿濾機를 거쳐 물의 샤와와 Heater를 通過하여 30°C 4%溫度를 갖게한다. 送風量은 1l 培地에 1l/4.3 min 되도록한다. 醱酵室은 1% NaOH 液, 水, Hormalin 液의 順으로 洗滌殺菌하고 最後에 SO_2를 空氣와 같이 送入하여 滅菌한다.

醱酵終了醪의 곰팡菌體는 손으로 걸어서 除去壓搾하고 醪는 濾過後 生石灰를 加하여 pH8.5로 하고 加熱하여 枸櫞酸石灰를 析出(Ca-Citrate는熱水에 不溶)시켜 濾過한다. Yield는 糖에 對해서 70%程度이다.

이 方法의 缺點은 殺菌이 不完全하다는 點이다 即 蒸煮後의 蜜糖液을 非水로 稀釋하는點 給氣가 完全無菌이라 볼수 없는點과 係員이 操作中에 醱酵室에 出入하는 따위이다.

日本의 昭和農產化工株式會社甫田工場[10] 에서는 위와 같은 缺點을 補完하기 위해서 完全密閉

式의 醱酵槽(容量 800石)를 만들어서 그內部에 12枚의 알루미늄 tray(外徑 5.3m 높이 0.21m 中央은 徑 1.2m의 空所로 되고 攪拌裝置가 되어 있다)를 裝着시킨것으로서 完全히 無菌條件을 지킬수가있게 되어 있다.

以上과 같은 tray 式培養에 있어서는 液의表面에 生育되는 菌蓋는 다치지 않도록 하고 攪拌을 하는 경우에 있어서도 下部의 液만을 가볍게 저어주는 것 뿐이다. 10餘日의 醱酵期間에 生成된 菌蓋는 相當히 두꺼워지고 따라서 糖이 菌體培殖에 消費되는것이 많을 것이므로 增殖과 醱酵를 完了(이 두 stage가 뚜렷이 區分되는 것은 아니지만)한 菌蓋를 利用하여 다시 새로 供給된 其質(糖) 液을 醱酵시킬수 있다면 여러가지 利點이 있을 수 있다고 짐작된다.

이와같은 研究의 始初는 Currie [11]에서 부터 시작되며 Bernhauer [12]의 研究를 볼수있고 中野[13]는 3回까지 液交換을 하여 第2次(交換第1回)가 最高成績을 내고 第3次, 第4次는 점차로 成績이 不良해지므로 2回는 液交換이 可能하다고 했는데 그後에 尾崎等[14]은 第2次以後는 N 量을 減하고 pH를 低下시키는것이 좋으며 4~5回의 液交換이 可能하다고 하였다.

以上에서 說明한 tray 式 表面培養에 있어서는 많은 tray가 必要하는等 其外에 여러가지 缺點이 있으므로 단번에 多量의 液을 取扱할수있는 液內(浸)培養法에 依한 生產技術이 當然히 要求될것이다.

液內培養에 依한 枸櫞酸醱酵는 Wehmer[15]의 研究로 부터 發端했으나 그後에 別다른 進展이 없었다가 第2次大戰末頃에서 부터 다시 進展을 보이기 시작하여 Karow[16] Shu[17]等에 依해서 確立되고 1951年에는 世界最初의 工場이 Miles Laboratories에 依해서 操業을 開始하고 pfizer 社도 tray 式 表面培養을 점차로 液內培養으로 轉換할려는 努力이 계속中인 것으로 보인다.

ⓑ 固體培養(半固體培養法)

이 方式은 液層이 極히 엷은 경우의 表面培養(tray式)이라고 생각할수도 있을것이다.

Cahn[18]은 이 方法을 最初로 試圖한 사람이기 때문에 이方式을 Cahn式培養法 이라고 부르기도 한다. 그 方法은 甜菜 pulp를 蒸煮하여 殺菌과 同時에 pulp 의 細胞組織을 破壞한것에 糖液을 吸收시켜 바닥이 耐酸性 網으로되어있는 tray 에 約 5cm 의 두께로 놓고 胞子를 接種混和하여 25~35C°로醱酵 시킨다. 培養時間 38~60時間에 對糖最高 55%의 yield 를 얻었다.

照井[19][20]는 마찬가지 方法으로 麩式堆積培養을했다 왕겨나 톱밥을 擔體로 하여 고구마 가루나 精製糖蜜을 原料로 하여 40%의 yield 를 얻었으며 野口[21]는 澱粉粕, 糖蜜等을 原料로 하여 60~80時間 培養해서 65%의 yield 를 얻었다고 한다.

B) 榮養素 및 醱酵條件

ⓐ 榮養素

枸櫞酸醱酵에 있어서 가장 重要한 物質은 炭素인데 이것은 炭水化物로서 供給이 되어지고 同時에 炭水化物의 構成成分인 水素와 酸素도 菌에 必要한 榮養素로서 供給이 되어진다 그러나 그 外도에 N. P. K. Mg 硫酸鹽等도 菌의 榮養素로서 必要하다. 그런데 各榮養素는 菌體의 生育適量이 되도록 주면 炭水化物만 많이 消費할 뿐 아니라 枸櫞酸의 生產은 오히려 減少하기때문에 榮養素의 量은 약간 不足한듯하게 주어야 한다 그 大略의 範圍를 살펴보면 NH_4NO_3나 其他 N 源은 2~3g/ℓ이며 이때 菌體의 增殖은10~20g/ℓ 程度된다 P源으로서 $KHPO_4$를주는 경우가 많으면 1~3g/ℓ 적을때는 0.3g/ℓ $MgSO_4 7H_2O$는 0.1~0.5g/ℓ 金屬鹽으로서 鐵 亞鉛 Mn等을 添加해주는경우도 있다.

N源으로 서는 NH_4NO_3 NaNO, 와 같은 無機物과 콩삶은물이나 大豆分解液 尿素等 有機N源도 좋은 結果를 보이고 있으나 現在 實地工業에서는 主로 無機 N化合物을 利用하는것 같다.

燐과 加里는 보통 KH_2PO_4 및 K_2HPO_4의 形態로 주어지나 Na_2HPO_4 $Ca(H_2PO_4)_2$ $2H_2O$ H_3PO_4 kcl K_2CO_3 K_2SO_4도 利用할수있다.

菌土는 보통 Mg $SO_4 \cdot 7H_2O$서 주어지나 $Mgcl_2$ $Mg(No_3)_2$ 燐酸마크네슘의 形態도 좋은 영양소 이다. 參考的으로 Currie [10] 의 培地를 살펴보면 Sucrose125~150g NH_4NO_3 2~2.5g KH_2PO_4 0.75

~1.0g $MgSo_4$ $7H_2O$ 0.2~0.25g PH3.4~3.5($\frac{N}{5}$ Hcl利用)를 1,000cc이다.

微量의 金屬鹽의 添加는 必要은 하지않으나 그 添加로서 生産을 促進하였다는 例는 많다. 이中에서 항상 問題가 되는것은 Fe이다 Fe에 對해서는 枸櫞酸의 生産을 阻害한다는 說과 菌의 生育은 促進하였으나 酸의 生産은 阻害하였다는 說이 있으며 이 問題는 使用한 菌株의 差異에서 오는 結果가 아닌가 짐작이 된다. 그러나 工業的으로는 除鐵이 오히려 問題가 되며 깨끗한 結晶製分을 얻기 위해서는 除鐵이 무엇보다 重要한 操作이다 Zn은 中澤[22]에 依하면 $ZnSO_4$로서 0.01~0.03%에서 有効하였다 했는데 其他의 研究에서는 大體로 極微量이 좋다는 傾向이다. 其他의 物質로서 Mn Al Ca Mo Cr 等은 微量에서는 좋은結果를 보이나 量이 많어지면 害롭다고 한다.

ⓑ 醱酵條件

PH의 영향 : 菌株의 種類에 따라서 當然히 差異가 있을수 있으나 一般的으로 검은곰팡에 있어서는 PH가 낮을 때는 枸櫞酸을 生成하고 中性이나 alkali性에서는 glaconic acid oxalic acid를 많이 生産한다 低 PH에서 枸櫞酸을 生産할수있는 特性은 汚染을 막을수 있다는 좋은 點이 있다. 그러나 낮은 PH에서 枸櫞酸外에 oxalic acid나 gluconic acid를 相當히 生産하는 菌株도 있는데 이런 菌株는 工業에 있어서는 利用할수 없는것이다.

Currie[10]에 의하면 醱酵에적당한 PH는 PH3.4~3.5 라 했는데 尾崎等[23]에 依하면 PH調節用酸으로서 Hcl을 利用할경우는 PH3.4~3.9 H_2SO_4는 PH3.6 蓚酸은 PH3.2~3.8 枸櫞酸은 PH3.4~4.4가 좋다고 하면서 PH와 더불어 調節用으로 쓰이는 酸의 酸根의 影響도 考慮해야 한다고 主張하고 있다.

液層의 깊이 : 枸櫞酸醱酵에 있어서 炭水化物을 枸櫞酸으로 變化시키는것은 菌體細胞內의 內酸素에 依해서 이루어지는 것이다 따라서 液과 菌蓋가 接하고 있는 極히 적은部位에서만 醱酵가 이루어 지는것이므로 液量에 比해서 可及的 表面積을 크게 할수록 即 可及的 液層이 얇을수록 醱酵速度가 빨라진다는 理論이 된다. 그러나 實地 工業에서는 1個 tray當의 液量이 너무 적으면 여러가지 모다른 不便이 있을것이므로 可能한 範圍를 決定해야 할것이다. 中野等[12]은 20~21mm 尾崎等[21]은 10~20mm로 하여 最高成績을 얻었다고 한다. 그러나 菌蓋下部의 液을 가볍게 攪拌하여 주면 醱酵生成物은 빨리 擴散하고 榮養分은 菌蓋에 잘 接觸하여 그 結果 相當히 깊은 液層에서도 生酸은 顯著하게 向上된다고 하였다 尾崎等[9]은 이 方法에 依해서 液層을 110mm까지 깊게 할수 있었다.

通氣의 影響 : 菌은 그生活에 있어서 酸素를 必要로 한다 尾崎[9]에 依하면 菌蓋表面通氣는 그리 有利할것도 不利할것도 없다고 했는데 一般的인 見解로는 通氣를 될히 抑制하면 生酸에 지장이 있다고 보고 있다. 그리고 液內培養에 있어서는 勿論多量의 通氣가 必要할것이[17] 常識的으로도 짐작이되는 바이지만 實地로 Shu掘井[22] 等이 상세하게 研究하고 있다.

溫度 : 菌의 種類, 또는 培養條件에 따라서 溫度는 多小 差異가 있으나 보통 26~35°C의 範圍에 있는것 같다. Doelger[25] 等은 26~28°C가 最適이라 했고 30°C 以上 이 되면 蓚酸의 生成이 併行한다고 하였다 中澤等[22]은 培養의 初期를 30°C로 하고 菌蓋完成法에는 15°C로 하는 것이 有利 하다고 한다.

C) 原 料

ⓐ 澱粉質原料

各種의 澱粉類 切干고구마 고구마澱粉粕을 들수있다 이런 原料는 酸糖化하여 醱酵基質로서 쓰이게 되는데 各原料에 따라서 最適糖化率이 있으며 例로서 糖製된 澱粉類는 糖化率90% 程度가 가장좋다. 切干이나 澱粉粕等 糖質原料는 그 糖化率이 30~80%의 範圍에 있다.

照井[26]는 고구마 가루와 고구마澱粉粕을 利用해서 淺式의 堆積培養을하여 yield를 40~50%까지 올렸다고 한다.

ⓑ 糖 蜜

外國에서는 工業用으로 널리 利用하여 가장 重

要한 原料로 손꼽히고 있다. 糖蜜에는 甜菜糖蜜 甘蔗糖蜜 甘蔗轉化糖蜜等이 있는데 現在 널리 利用되고 있는것은 甜菜糖蜜이 主로 利用되고 있는 實情이다.

糖蜜은 原料그대로 使用하면 醱酵가 困難한데 그 理由는 燐含量과 金屬ion이 많기때문이다. 그런데 甜菜糖蜜에 있어서는 이 難點을 어느程度 技術的으로 解決하여 實用하고 있다. 燐은 KH_2PO_4로서 0.3g/ℓ되게 하는것이 가장 좋고 含有金屬은 黃血鹽으로 除去되는데 近來에는 ion 交換樹脂를 利用하는 方法도 應用되고 있다.

C) 糖蜜以外의 糖質原料

蔗糖이나 葡萄糖이 枸櫞酸製造原料로서 많이 利用되어 왔으며 이들原料에서는 그 糖製示에 따른 不純物의 含有量이 主要한 支配力을 나타내는 것으로 보아진다 中野[12]의 研究를 보면 不純物로서 SO_4根이 영향하며 이것을 除去하면 收率이 向上된다고 한다. 坂口[27]는 工業用葡萄糖을 使用한 結果는 좋지 않았다고 하며 其他의 研究에서도 葡萄糖을 糖製하므로서 비로서 成績이 向上 되었다고 한다.

5. 國內生產의 與件

오늘 現在까지 國內에서는 全혀 枸櫞酸의 生產을 보지 못하고 있다. 醱酵工業을 곰팡醱酵工業 酵母醱酵工業 細菌醱酵工業으로 나누어 본다면 技術的으로 가장 容易하다고 볼수 있는 곰팡醱酵工業에 屬하는 枸櫞酸工業이 가장 뒤떨어져 있고 가장 다루기 까다로운 細菌을 利用하는 glntamic acid의 醱酵技術은 國際水準에 到達되어 있는 理由는 무엇인가를 以下의 몇가지 點에 對해서 考察하여 보기로 한다.

A) 技術問題

모든 產業은 그 存廢가 技術의 水準과 直結된다고 보아도 틀림은 없을것이다. 製品의 收率은 原價를 左右하고 그 品質은 顧客의 購買意慾에 영향을 미칠것이기 때문이다.

枸櫞酸製造에 關한 國內 技術에 있어서는 많은 人士들이 內的으로 相當히 研究하고 있는 것은 事實이다 그러나 實施된 事例가 없고 또 筆者의 좁은 範圍內에서 調査한바로는 研究報文으로서 發表된것도 찾아 볼수없으니 그 水準을 짐작하기가 매우 어려운 狀態이다. 그러나 어떤機關이 能動的으로 頭腦를 動員한다면 現在에 있어서는 先進國의 水準까지는 따르지못한다 하여도 어느 時期 以後에는 우리도 充分히 水準에 到達할수 있는 能力은 가진 우수한 國民임은 틀림이없다.

近間에 많은 外資가 流入되는 틈을 타서 하치않는 技術까지도 導入되어 그 代價로서 莫大한 外資가 流出되는 일이 非一 非再하여 寒心하게 여기는 경우가 많다.

本主題의 技術問題에있어서도 工場의 試運轉期間을 短縮하기 위하여 不得已 外國技術을 導入 해야될 경우도 있을것이다 그러나 그러한 경우에 있어서도 部分別로 重點的인 것을 導入 하고 나머지는 國內技術者에게 責任을 줌으로써 外貨의 節約과 國內技術者의 士氣昂揚을 期해야 할것이다. 한편 國家機關에서도 이 分野에 좀더 關心을 기울여 주기를 바란다.

B) 企業性및 展望

이 問題에 있어 서도 역시 많은 人士들이 꾸준히 關心을 갖는 問題이다. 그리고 現在까지는 아직도 生產을 開始했다는 소식을 듣지못한다 即 企業性이 없다는 判斷에 依한 것이라고 볼수있겠다.

그 理由를 한마디로 要約하면 資金의 投下額에 比하여 豫想되는 資上額이 적기 때문이다 枸櫞酸工場의 모든 容器는 耐酸性인 高價의 Stainless steel을 利用해야 되는等 다른 醱酵工業에 比하여 比較的 工場設費가 많이 들것으로 豫想된다.

그러나 現在의 時點에서 볼때에는 위와같은 惡條件은 過去의 것으로 돌려도 좋을 것이다. 第七表에서 보는바와 같이 우리나라의 枸櫞酸消費는 1965~1967年의 3年內에 約3倍로 增加하였다. 한편 日本의 경우를 보면(第一表) 1955~1967年의 12年間에 約16倍로 增加하였다. 그런데 一表에 나온 數値는 食品工業에 利用된 것만을 나타낸 것이므로 其他의 用途를 合해서 約 20倍(12年間

에)로 본다면 우리나라의 消費趨勢의 約2倍를 나타내고 있다.

따라서 우리나라에 있어서도 枸櫞酸의 工業化의 問題는 目前에 닥친 課題이며 相當히 希望的인 企業이 될수 있을것으로 믿어진다.

C) 企業의 効果

枸櫞酸을 全量 輸入 代替하여 國內 生産한다면 最少22萬弗(第七表參照)以上의 外貨를 節約하여 必要한 建設部門에 돌릴수 있을것이며, 國內에서 豊富히 生産되는 고구마를 原料로 利用한다면 적어도 3.000 M/T以上을 消費하여 農民의 所得을 增大시키고 雇傭効果等 其他 많은 効果를 가져올것이다.

以上 論述함에 있어 原價의 問題는 全혀 言及한바 없으나 한가지 添言해둘 것은 貿易自由化氣運의 現實下에서 外來品과의 市場 경쟁은 必是 있을 것이므로 價格 面에서 安逸하게 경쟁할수 있는 條件이 前提가 되어야 할것이며, 또 이것은 그리 어렵지 않을것으로 믿고 있다.

5. 用 途

枸櫞酸은 보통 一分子의 結晶體를 가지고 있으며 $C_3H_4(OH)(COOH)_3\ H_2O$의 化學式을 갖인다 無色 無臭 稜柱狀의 結晶이며 加熱하면 結晶體를 잃고 無體物이 된다. 맛은 強酸性이지만 不快하지않다. 물에는 잘 녹고 冷水에 660倍 熱水에 500倍로 녹는다. 枸櫞酸의 用途는 食品用 醫藥用 其他工業用으로 區別해 볼 수 있다.

枸櫞酸의 最大의 用途는 역시 食品工業方面으로서 淸凉飮料, 果實飮料 드롭프스 칸디等이며 其他食品에서도 酸味料로서 널리 利用되고 있다

醫藥用으로는 單獨 또는 鹽類 即 枸櫞酸鐵 酸櫞酸Quinine 枸櫞酸ammonium 枸櫞酸limonade 로서 利用된다.

그리고 最近 顯著하게 增加되고 있는 分野는 可塑劑의 製造이다. 即 acetyl triethyl citrate, triethyl citrate, acetyl citrate, tributyl citrate, acetyl tri-2- ethyl hexthyl citrate가 있으며 이들中의 몇가지는 벌써부터 大量生産이 되고 있다 이들의 特性은 毒性이 없으므로 食品包裝에 適合하고 其他 lacquer用 또는 Pipe 類製造用으로도 適合하다.

其他 工業用으로서 Ba-citrate 로서 塗料方面에 쓰이고 Ni塗金에도 쓰이며 電池製造 纖維工業寫眞工業에도 用途가넓다. 皮革工業에서는 脫石灰劑로도 쓰이며 枸櫞酸의 aster는 工藥品製造의 溶劑또는 軟化劑로서 利用되기도 한다.

앞으로 枸櫞酸의 用途는 硏究如何에 따라서는 더욱 擴大된 可能性이 있는것으로 믿어진다.

6. 結 言

以上 頭序없이 記述하여 보았다.

이 企業이 이룩된경우 그 効果가 비록 數字上으로는 大端한것이 되지 못한다 하드라도 關聯된 産業 即 枸櫞酸外의 有機酸工業等이 間接的으로 자극 되어 좋은 効果를 낼수도 있을것이며 나아가서는 海外에 輸出하여 外貨를 획득할 수 있는 길이 반드시 멀다고만 볼수도 없을것이다.

한편 國家機關에서도 未開拓地에 놓여있는이 分野에 積極的으로 硏究費를 投入하여 남에게依存(技術導入)하는 나성을 버리고 우리 科學者들에게 士氣를 불어넣어 준다면 이 工業에도 希望에찬 來日이 있을것을 거듭확신 한다.

이 方面에 關心을 갖이는 분들에게 이 拙稿가 多少라도 參考가 되어진다면 큰 영광으로 여기는 바이다.

7. 文 献

1) C. Wehmer: Compt. rend., 117, 332(1893)
2) 郡司篤孝 : 食品工業 11, No.5 57(1968)
3) Chem Eng. News. Oct., 17(1966)
4) Arthur D. Little Inc
5) 財務部 : 貿易統計年報(1967)
6) 韓國貿易協會資料
7) 市中化工藥品商에서 調査
8) 大谷 : 醱酵工業 p.492 朝井 : 微生物工業 p.371 食品工業 11, No.5, p.57~67
9) Britrsh Intell. Obj Sub-Committee : Final Rept. No. 489 No. 1176 and No. 220
10) 尼崎等 : 農化會講演(195年 1月)
11) J.N. Currie : J.Biol. chem., 31, 15(1917)
12) K. Bernhauer : Bio. Z., 172, 296(1926)

13) 中野等：農化, 16, 561(1940)
14) 尾崎等：日農化會東京支部講演會(1950年 6月)
15) C Wehmer : Chem Ztg., 36, 1106(1912)
16) E.O.Kanow & A.W. Waksman: Ind Eng. chem., 39, 821(1917)
17) P Shu I M.J. Johnson: Ibid, 40, 1202(1948)
18) F. J. Cahn: Ind. Eng. ch., 27. 201(1935)
19) 田井等：第3回大阪醸造學會講演(1951年10月)
20) 田井等：日本農化學大會講演(1952年 4月)
21) 野口：特公, 昭29—4196(1954)
22) 中澤等：農化13, 52(1937)
23) 尾崎等：醱酵協, 13, 282(1955)
24) 掘井：醱酵協, 7, 83(1949)
25) D· Perlman, W.W. Dorrel & M.J. Johnson: Arch Bioch 11, 131(1946)
26) 照井：甘藷工業, p. 158(1950)
27) 坂國等：農化, 8, 489, (1932)
28) Chem. & Eng. News 37(No.49), pec.7 p.36

＜筆者：삼표醬油釀造場研究部長 · 友石大講師＞

技術相談室 案內

韓國技術士會는

農業, 水産, 林業, 電氣, 機械, 化工, 繊維, 金屬, 鑛業, 船舶, 航空, 建設, 應用理學의 13部門 186名의 技術士로 構成, 技術士法에 依據하여 設立된 政府의 認可團體입니다.

技術士란？

國家考試에 合格하여 認定을 받은 科學技術界의 專門的인 知識과 應用能力을 가진 醫師이며 農業技術에서부터 工場管理에 이르는 相談·指導 等에 役割을 합니다.

本誌는 讀者 諸位와 좀 더 가까운 벗이 되고자 하여 여러분의「技術相談室」을 마련하였읍니다. 讀者께서 平素에 技術的인 點에서 簡單히 問議하실 것이 있으시면, 本 相談室을 利用하여 주시기 바랍니다.

到着된 相談文은 內容에 따라 專門分野의 技術士에게 依賴하여 誠意있는 答을 드리겠읍니다.

◇相談要領◇

問 議 書：200字 原稿紙 3枚 程度

相談方法：問議書의 解答은 本人에게 郵送通知하고, 本誌에 揭載可能한 것은 次刊號에 揭載함.

相 談 料：無料

보내실곳：서울特別市 中區 明洞 2街 5—5

韓國技術士會 編輯部

電話 (22) 5866