

당유도체 감미료의 식품기능성에 관한 연구

이철호 · Moussa Souane · 이현덕 · 김선영

고려대학교 식품공학과
(1990년 8월 31일 접수)

Studies on the functional properties of sugar derivative sweeteners

Cheri-Ho Lee · Moussa Souane · Hyun-Duck Lee · Sun-Young Kim

Department of Food Technology, Korea University, Seoul, Korea

(Received August 31, 1990)

Abstract

The functional properties of novel sugar derivative sweeteners, fructo-oligosaccharide, maltitol, sorbitol and high maltose syrup(HMS) were examined for their humectant effect, lactic acid bacterial growth, *Streptococcus mutants* growth and relative sweetness compared to sucrose. Sorbitol exhibited remarkably high water activity reducing capacity, whereas fructo-oligosaccharide and maltitol showed the same level as sucrose. Maltitol showed distinct anti-bacterial(bacteriocidal) effect against *Stc. mutants* and most of lactic acid bacteria tested except for *L. plantarum*.

The molar basis relative sweetness of sugar derivatives in comparison with 1%(w/w) level of sucrose were 0.69 for Neosugar(fructo-oligosaccharide), 0.21 for sorbitol, 0.50 for maltitol and 0.27 for HMS.

I. 서 론

대체감미료로 사용되는 당유도체중에는 식품에 단 순히 단맛을 가미하는 기능 이외에 특수한 생리적 기능성을 가진 물질들이 있다. Fructo-oligo 당은 그 대표적인 예로서 sucrose에 fructose가 1-3분자 더 결합된 올리고당으로 아스파라거스, 우엉, 파, 부추, 돼지감자, 라이보리, 기장 등 고등식물에 미량존재하는 천연물이다. 1981년부터 일본에서 sucrose에 *Asp. niger*가 생산하는 과당전이 효소를 작용시켜 공업적으로 생산하기 시작하였으며 우리나라에서는 (주)선일포도당과 (주)제일제당에서 1987년부터 제조판매하고 있다.

Fructo-oligo 당은 설탕의 우수한 단맛과 조직감을 그대로 가지고 있으나 생체내 효소에 의하여 분해되지 않는 난소화성 당이므로 저칼로리 식품소재이며 다이어트 식품제조에 적합한 재료이다.¹⁾ 이들 소화되지 않은 올리고당은 그대로 대장에 도달하여 장내유용균 특히 *Bifidobacterium*의 증식을 촉진시킴으로서 대장균 등 장내유해균의 증식을 억제하여 변비나 장내부패를 막아주는 기능을 가지고 있다.²⁾ 또한 중성지방 등의 혈청지질을 개선하며⁴⁾ 난우충성으로 충치를 예방하는

효과도 있음이 보고되고 있으며^{5,6)} 당뇨병환자에 대한 식이로 적용한 사례도 보고되고 있다.^{7,8)}

Sorbitol은 1892년 J.B. Boussingault가 산딸기와 마가목의 열매로부터 처음 결정을 추출한 당알코올계 감미료로서, 1936년부터 Geigthon이 포도당의 전해반응에 의하여 sorbitol과 maltitol의 합성에 성공함으로써 공업적으로 제조되기 시작하였다.⁹⁾ 국내에서는 1974년 (주)럭키에서 생산을 시작하였고 1987년부터는 (주)선일포도당에서 생산공급 하고있다.

Sorbitol은 포도당을 고압접촉 환원시켜 얻어지는 6개의 수산기를 가진 다가알콜로서 무색, 무취, 침상의 결정으로 얻어지며 물에 녹기 쉽고 유기 용매에 녹기 어렵다. 아미노산과의 갈변현상을 일으키지 않으며 내산성과 내열성이 뛰어난 안정한 물질이다.¹⁰⁾ Sorbitol은 특히 미생물의 작용을 받기 어려운 항균력을 가지고 있으며, 사용기준에 제한이 없는 식품첨가물로 허가되어 있으므로 수분활성도를 낮추는 식품보존제의 기능을 가지고 있다.⁹⁾ 이외에도 습윤조정제, 캔디의 유연제¹¹⁾, 전분의 노화방지제 등으로 광범위하게 이용되고 있다.

Maltitol은 환원 맥아당물엿이라고 하며 glucose에 sorbitol이 결합되어 있는 이당류 당알코올로 공업적으

로는 1970년경부터 maltose를 원료로하여 수소에 의한 접착환원법으로 제조되고 있다. Maltitol은 sorbitol과 마찬가지로 환원성 말단인 카보닐기를 갖지 않기 때문에 Maillard 반응이 일어나지 않고 내열성도 뛰어나서 200℃ 이하에서 가열로 인한 분해로는 착색을 볼 수 없으며¹¹⁾ 비결정성이다.¹²⁾ 물에 녹기 쉽고 무색 투명한 중성물질로서 보습성, 보향성 등이 큰 물질이다. 특히 난발효성이어서 충치예방을 위한 감미료로서 그 용도가 중요하며 체내에서 소화 흡수되지 않는 저칼로리 물질이며 혈당치의 상승을 거의 볼 수 없는 기능성 감미료이다.¹²⁾

본 연구에서는 이들 기능성 대체감미료의 수분활성도 저하능력, 발효성, 난우충성 및 상대감미료를 설탕 및 물엿과 비교하였다.

V. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 당유도체들은 (주)선일포도당에서 제공받았다. Table 1은 HPLC로 분석한 당원액의 성분조성과 고형분 함량을 보여주고 있다.

2. 수분활성도 측정

당유도체 수용액의 농도를 원액에서부터 10% w/w 고형분 농도까지 희석하여 각용액의 수분활성도를 측정하였다. Rototronic-Hygroscop DT(Switzerland)를

사용하여 평형상대습도를 측정한 후 수분활성도를 구하였다.

3. 발효성시험

각 당류들의 Lactic bacteria에 의한 발효성을 시험하기 위하여 *Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus casei* ATCC 7469, *Streptococcus lactis* DRC3, *Streptococcus thermophilus*의 5가지 균주에 대한 배양시험을 실시하였다. 배지로는 glucose와 meat extract를 첨가하지 않은 MRS broth에 각 당류를 1%, 2%, 7% 첨가하여 최종 시험용 배지로 사용하였다. 일반 MRS 배지에서 배양시킨 균주배양액 0.1 ml를 autoclaving 시킨 최종 시험용 배지에 각각 접종시켰다. 30℃에서 24시간 배양시킨 후 pH변화를 측정하였다.

4. 난우충성 비교시험

충치를 일으키는 주요 세균으로 알려진 *Streptococcus mutans*의 생육정도와 당분해 정도를 조사하였다. 종균협회에서 분양받은 *Streptococcus mutans* KCTC 3065를 Brain-Heart Infusion Broth(BBL)에 3회 계대배양시킨 후 Dextrose 대신 5% 시료당을 첨가한 Trypticase Broth(BBC)에 다시 3회 계대배양하여 활성을 회복시켰다. 이 균주를 37℃에서 48시간 배양 후 pH의 변화를 측정하여 산생성 능력을 비교하였다. 수용성 다당류생성 능력을 보기위하여 48시간 배양액을 10,000

Table 1. Sugar compositions and average molecular weight of the sugar derivative sweeteners

	Fructo-oligosaccharide(Neosugar)	Maltitol	High Maltose Syrup	Sorbitol 70	Hydrol
Average Molecular Weight	410.71	391.10	387.04	231.02	206.20
Compositions of sugar	Fructose 4.7 Glucose 31.4 Sucrose 13.0	Sorbitol 1.4 Maltitol 72.7 Maltitritol 15.6	Glucose 1.4 Maltose 72.7 Maltotriose 15.6	Sorbitol 83.56 Maltitol 6.80 Maltitritol 5.45	Glucose 89.50 Maltose 6.80 Maltitriose 1.70
Derivatives	GF ₂ 23.7 GF ₃ 27.3	Maltitriol 5.6 DF ⁺ 4 4.7	DP ⁺ 4 7.0	DF ⁺ 4 4.20	DF ⁺ 4 2.00
Solid content of raw product	77.6%	73.6%	81.23%	71.71%	

*Molecular weight of pure sugar derivatives

Sorbitol : 182 Maltitol : 344 Maltitritol : 506 Maltitriol : 504

Maltitriose : 506 Maltose : 344 Sucrose : 342 Fructose : 180 Glucose : 180

*GF₂ : 504(Glucose-Fructose-Fructose)

*DP₁ : (Glucose-Fructose)

*DP⁺ : degree of polymerization

×g에서 20 min 간 원심분리하여 얻은 상등액에 3배량의 4°C ethanol을 첨가한 후 생성된 침전물을 다시 물로 용해시킨 후 ethanol로 재침전시켜 건조한 침전물의 양을 평량하였다.

배양액에 생성된 침착물의 양을 비교하기 위하여 시험관에는 1% 시료당을 포함한 Trypticase Soy Broth에 48시간 배양한 후 배양액을 버리고 증류수로 시험관을 부드럽게 헹구어 낸후 시험관 기벽에 붙은 물질을 0.5N-NaOH 용액 2 ml를 가하여 씻어낸 액의 turbidity를 540 nm에서 측정 비교하였다.^{13,14)}

5. 상대감미도의 측정

상대감미도를 측정하기에 앞서 감미료의 종류에 따른 인식강도를 측정하였다. 실험에 사용한 시료용기는 시중에서 판매되는 작은 비닐수주잔을 사용하였고 입안을 헹글수 있는 컵과 시험관 용액을 버릴 수 있는 용기를 준비하였으며, 시료의 양은 30 ml 내외로 조절하였고 실온에서 실시하였다. 시료의 제조는 각 감미료의 종류에 따라 Brix 농도를 3.4에서 10 Brix로 조절하여 stock solution을 제조하고 희석하여 각각 10개의 깃수로 조절한 후 고려대학교 대학원생으로서 관능검사에 대해 지식을 갖고 있는 7명을 선정하여 3반복 실험을 실시하였다.

여러 가지 감미료의 상대감미도 측정은 sucrose의 농도를 감미도에 따라 저농도(1%), 중간농도(5%), 고농도(10%)로 나눈 시료를 기준으로하여 농도의 차이에 따른 여러 감미료의 상대감미도의 변화를 측정하고자 하였다. 여러번의 예비 실험을 거쳐 선정된 대략적인 상대 감미도범위부근의 5수준의 농도를 가진 시료당 용액을 제조하여 총 15개의 시료를 8명의 panel로 하여금 2반복 실험을 실시하였다. HMS, Neosugar, Sorbitol, Maltitol은 Sucrose의 상대당도가 1%일때 각각 3.5~5.5, 1.5~3.5, 1.5~3.5, 1.5~3.5%의 범위로, 10%는 23.5~25.5, 17.5~19.5, 17.5~19.5, 16~18% 범위로 설정하여 기준 설탕용액의 감미도와의 차이여부를 표시하도록 하였다. 실험결과는 Roessler의 Expanded Statistical Table을 이용하여 분석하였다.¹⁵⁾

III. 결과 및 고찰

1. 수분활성도 변화

각 시료의 농도증가에 따른 수분활성도의 변화는 Fig. 1에 나타내었다. Sorbitol을 제외한 당류들은 약 40% 이상의 농도에서부터 수분활성도가 급격히 감소하기 시작하였으며, 그 pattern은 Sucrose와 비슷하였다. 반면 Sorbitol은 약 30%에서부터 수분활성도가 감소하기 시작하였고 감소폭 또한 다른 당류에 비해 상당히 크게

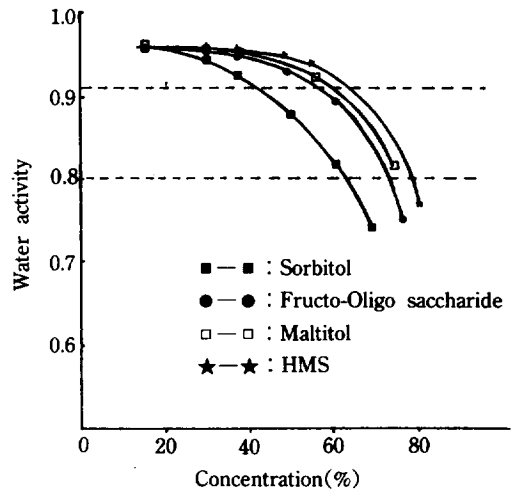


Fig. 1. Changes in the water activity by the increase of the concentration of sugar derivatives.

Table 2. Changes in the pH of MRS broth added with 1% of sugar samples during the incubation with different lactic acid forming bacteria

	HMS	Fructo-oligo saccharide	Malt-itol	Hydrol
<i>Leuconostoc mesenteroides</i>	-1.40*	-1.35	-0.20	-1.35
<i>Lectobacillus plantarum</i>	-1.70	-1.50	-1.05	-1.40
<i>Lectobacillus casei</i> , ATCC7469	-1.10	-1.30	-0.50	-1.75
<i>Streptococcus Lactis</i> , DRC3	-1.90	-1.85	-0.10	-1.75
<i>Streptococcus thermophilus</i>	-1.95	-1.90	-0.10	-1.70

*The pH difference between initial and after 24 hr fermentation

나타났다. 따라서 Sorbitol이 다른 당류에 비해 수분활성 저하효과 즉, 미생물의 생육저지 효과가 가장 큼을 시사하고 있다. 유해세균을 포함하는 대부분의 세균에 대한 생육억제수준인 Aw 0.92 부근에 도달하는 농도는 Sorbitol의 경우 42%, Neosugar의 경우 56%, Maltitol 60%, HMS 64% 수준이었다. 곰팡이가 생육할 수 있는 최저수분 활성도인 0.8 이하로 수분활성도가 낮아지는 각 시료들의 농도를 비교해 보면 Sorbitol, Fructo-oligosaccharide, Maltitol, High Maltose Syrup(HMS)의 순으로 각각 61%, 71%, 76%, 77%로 나타났다.

2. 발효성

각 당류들의 세균에 대한 발효성을 조사하기 위하여 1% 당용액에 여러 가지 유산균을 접종시키고 24시간 배양시킨 후 그 증식에 의한 산발효 정도를 나타내는 지표로서 pH 변화를 측정한 결과는 Table 2에 나타내었다. HMS, Fructo-oligosaccharide 및 Hydrol은 유산균의 증식에 의한 pH의 감소가 크게 나타나 24시간 발효 후 배지의 pH 수준이 1.1-2.0 정도 낮아 졌으며 사용한 당의 농도 1-7% 사이에서 큰 차를 나타내지 않았다.

반면 Maltitol은 24시간 배양중 pH의 감소가 현저히 적게 나타났다. *Lactobacillus plantarum*을 제외한 모든 유산균이 Maltitol에서는 잘 생육되지 않는 것으로 나타나 pH 감소가 0.1-0.5 이상을 넘지 않았다. Table 1에 제시한 각 당 시료의 조성을 보면 Maltitol syrup에는 미생물의 에너지원으로 직접적으로 사용될 수 있는 포도당이나 이당류가 포함되어 있지 않다. Maltitol syrup에 포도당이나 이당류가 포함되어 있지 않으므로 *Lactobacillus plantarum*과 같은 특수한 세균을 제외하고는 발효되거나 분해되지 않을 것으로 추정된다. 이러한 결과로 볼 때 Neosugar, HMS, Hydrol은 유산균 음료의 당 배지로 사용이 가능할 것으로 기대된다. 한편 Maltitol은 유산균을 비롯한 여러 가지 충치에 관여하는 세균의 증식을 막을 수 있는 대체당류의 특징을 기대할 수 있다.

Table 3. Acid production by *Streptococcus mutans* in Trypticase soy broth substituted with 5% sugar derivatives for dextrose (pH changes)

Sugars	Initial pH	pH after 46 hrs Incubation	pH decrease
	Sucrose	7.30	4.10
Glucose	6.65	4.30	2.35
Sorbitol	7.35	5.15	2.20
Maltitol	7.25	4.95	2.30

Table 4. Water soluble polysaccharides formed by *Streptococcus mutans* in Trypticase soy broth substituted with 5% sugar derivatives for dextrose

	Polysaccharide (g/ml)		Polysaccharide formed (g/ml) (%)	
	0 hrs	48 hrs		
Sucrose	0.0021	0.0042	0.0021	0.21
Glucose	0.0025	0.0026	0.0001	0.01
Sorbitol	0.0022	0.0027	0.0005	0.05
Maltitol	0.0023	0.0027	0.0004	0.04

3. 우충성

충치를 예방하는 효과를 가진 대체감미료를 발견하기

Table 5. Influence of sugar on the adherence of *S. mutans* on the smooth surface (test in 10 ml Trypticase soy broth with 1% sugar derivative added)

	OD of adherent cell suspension from 10 ml	Adherence* (%)
Sucrose	0.430	100
Glucose	0.043	10
Sorbitol	0.080	18
Maltitol	0.010	2

*Adherence of the broth with sucrose as 100

Table 6. Number of answers for recognizing difference in sweetness with 1% sucrose solution

Sugar derivatives	Concentration of sugar derivatives (%)	Number of answer for recognizing difference
Sorbitol	1.5	14**
	2.0	12*
	2.5	6
	3.0	10
	3.5	14**
HMS	3.5	14**
	4.0	7
	4.5	5
	5.0	13*
	5.5	14**
Fructo-oligo-accharide (Neosugar)	1.5	12*
	2.0	9
	2.5	8
	3.0	12*
	3.5	13*
Maltitol	1.5	12*
	2.0	5
	2.5	14**
	3.0	14**
	3.5	16***

Out of 16 answers

* significance at p<0.05

** significance at p<0.01

*** significance at p<0.001

Table 7. Relative sweetness of sugar derivatives in comparison with different concentrations of sucrose(w/w% basis and mole basis)

Sugar derivatives	Sucrose concentration		
	1%	5%	10%
w/w % basis			
Fructo-oligo	0.44	0.48	0.53
Sorbitol	0.36	0.57	0.56
Maltitol	0.40	0.54	0.61
HMS	0.24	0.35	0.43
Mole basis			
Fructo-oligo	0.60	0.57	0.63
Sorbitol	0.21	0.33	0.31
Maltitol	0.50	0.63	0.69
HMS	0.27	0.41	0.48

*molar concentration was calculated from the average molecular weights of sugar derivatives shown in Table 1

위한 표준연구 방법으로 *Streptococcus mutans*의 생육에 따른 산생성 정도를 조사한 결과는 Table 3과 같다. *S. mutans* 생육 48시간 후 설탕과 포도당기질에서는 pH가 4.1 및 4.3으로 감소하였으나 Sorbitol과 Maltitol은 pH 5.15 및 4.95에 머물러 있었다.

*S. mutans*에 의하여 생성된 다당류의 양을 추정하여 본 결과 Table 4에서 보는 바와 같이 Sucrose에 비하여 포도당, Sorbitol 및 Maltitol 기질에서 그 생성량이 훨씬 적었다. 배양액 중에서 기벽에 묻은 물질의 양은 Sucrose를 100으로할 때 포도당 10, Sorbitol 18, Maltitol 2로써 Maltitol이 뚜렷하게 난 우충성을 나타내었다. (Table 5)

4. 상대감미도

설탕용액 각각 1%, 5%, 10%에 대하여 여러 차례의 예비실험에서 구한 해당 당농도 범위를 2점 대비시험으로 물었을 때 차이를 느끼는 수가 유의 수준을 넘지 않는 농도를 측정하고 이로부터 상대농도(=기준 Sucrose 용액의 농도/시험 당용액의 해당농도)를 구하였다. 표 6은 1% 설탕용액을 기준으로한 당유도체들의 상대감미도를 조사하기 위하여 8명의 관능검사 요원을 2회 반복시험으로 측정한 결과를 보여주고 있다. Table 7은 이와 같이 구한 여러 당도수준에서 당유도체들의 상대농도이다. 시험된 당유도체들의 상대농도는 설탕을 1로 놓았을 때 Neosugar는 0.44~0.53, Sorbitol은 0.36~0.56, Maltitol은 0.40~0.61, HMS는 0.24~0.43으로 당도가 증가함에 따라 다소 증가하는

경향을 나타내었다. 이러한 결과는 Van Tornout¹⁶⁾ 등과 Stone 등¹⁷⁾의 결과와 반대되는 경향을 보여주고 있다.

한편, 물농도 기준으로 계산하였을 때에는 Sorbitol의 상대감미도가 크게 낮아졌으며 Neosugar와 Sorbitol은 농도증가에 따라 상대감미도가 크게 달라지지 않았다. HMS가 다른 당유도체에 비하여 유의적으로 낮은 상대감미도를 나타내었는데 이것은 문헌에 보고된 결과와 일치하는 것이다.¹⁸⁾

요 약

새로운 기능성 식품소재로 그 용도가 확대되고 있는 당유도체 감미료 Fructo-oligo 당, Maltitol, Sorbitol 및 High maltose syrup의 수분 활성도 저하능력, 유산균 발효능력, 난우충성 및 상대감미도에 대하여 조사하였다. 수분활성도 저하능력은 Sorbitol이 다른 당보다 우수하였으며 Fructo-oligo 당, Maltitol은 설탕과 유사하였다. 여러 가지 유산균에 대한 발효능력은 glucose (Hydro), Fructo-oligo 당, HMS 모두 우수하였으나 Maltitol은 *Lactobacillus plantarum*을 제외한 다른 유산균들의 생육을 억제하였다. *Streptococcus mutans*를 이용한 우충성 시험에서 Maltitol은 다른당에 비하여 뚜렷한 난우충성을 나타내었다. 당유도체들의 상대감미도는 당도수준이 높을수록 증가하는 경향을 나타내었으며 1% 설탕용액의 당도수준에서 mole 농도기준 상대감미도는 Neosugar 0.60, Sorbitol 0.21, Maltitol 0.50, HMS 0.27로 평가되었다.

감사의 글

본 연구는 선일포도당(주) 기술연구소의 연구비 지원으로 수행되었으며 이 자리를 빌어 감사의 뜻을 표하는 바이다.

참고문헌

1. Oku T., Tokunaga T., and Hosoya N., 1984, None digestability of a new sweetener, "Neo-sugar", in the rat, *J. Nutr.*, **114**, 1574-1581.
2. 新元久, 1985, 비피더스균을 증식시키는 감미료, 식의 과학(일본), **85**, 62-66.
3. 日高秀昌, 柴田利章, 足立堯, 齊藤安弘, 1986, 장내 flora의 식물인자, Fructo-oligo 당이 장내 flora에 미치는 영향, 일본 理研腸内 Flora Symposium, **4**, 39.
4. 秦薛哉, 原勉, 反川孝光, 山本實, 光瀬信義, 長島勉, 鳥兵慶嗣, 中鳥久美子, 渡邊昭, 山下光夫 1983, Fructo-oligo 당의 高脂血症에 대한 효과, 老年醫學(일본), **21** (1) 156.

5. 松田和雄, 1984, 오리고당과 다당의 생화학적 연구, 일본 농예화학회지, 25(10), 549, 599.
6. Ikeda T., Okuda Y., Yamashida K., 1983, International Association for Dental Research Abstract, Sydney, Australia
7. Yamashida, K., K. and Itakura, M., 1984, Effect of fructo-oligosaccharides on blood glucose and serum lipids in diabetic subjects, Nutr. Research, 4, 961.
8. Kawai, K., Okuda, Y. and Yamashida, K., 1985, Endocrinology, Japan, 32, 933.
9. 선일포도당(주), 1987, 솔비톨의 특성과 용도.
10. 이철호, 한복진, 김나영, 임재각, 김봉찬, 1991, 당유도체 감미료의 갈색화 반응에 관한 연구. 한국식품과학회지, 23(1), 인쇄중
11. 이철호, 박춘상, 한복진, 김봉찬, 장지향, 1990, 당유도체 감미료의 유변성에 관한 연구, 한국식품과학회지, 22(7), 인쇄중.
12. Towa Chemical Industry Co. Ltd., 1987, Property of Crystalline maltitol, Technical Information 870609.
13. Birkhed, O., Rosell, K.G. and Gvanath, K., 1979, Structure of Extracellular water-soluble polysaccharides synthesized from sucrose by oral strains of *Streptococcus mutans*, *Streptococcus salivarius*, *Streptococcus sanguis* and *Actinomyces viscosus*, Archs Oral Biol, 24, 53.
14. Hamada, S. and Slade, H.D., 1980, Mechanism of adherence of *Streptococcus mutans* to smooth surface in vitro, Bacterial adherence, Ed. by E.H. Beachey, Chapman and Hall, London.
15. Roessler, E.B., Pangborn, R.H., Sidal, L. and Stone, H. 1978, Expanded Statistical table for estimating significance in Paired-preference, Paired-difference, duo-trio and triangle test, J. Food Sci., 44(4) : 940.
16. Van Tornout P., Pelgroms J., and Van Der Meeren J., 1985, Sweetness Evaluation of Mixture of Fructose with saccharin, aspartame or acesulfamek. J. Food Sci., 50 : 469.
17. Stone H., and Oliver M., 1969, Measurement of the relative sweetness of selected sweeteners and sweetener mixtures, J. Food Sci., 34 : 215.
18. 小田恒郎, 1985, 製菓事典, 朝倉書店, 東京, pp.86-87.