

대체감미료 에리스리톨의 이화학적인 성질에 관한 연구

변상희 · 이철호

고려대학교 생명공학원 및 식품가공핵심기술센터

Studies on Physicochemical Properties of Erythritol, Substitute Sugar

Sang-Hee Byun and Cherl-Ho Lee

Center for Advanced Food Science and Technology and
Graduate School of Biotechnology, Korea University

Abstract

The physicochemical properties of erythritol were examined by measuring water absorption, solubility, water activity, heat stability, and viscosity compared to those of sucrose, xylitol, sorbitol and fructo-oligosaccharide. Erythritol showed the lowest water absorption and the highest water activity reducing capacity. In the solubility test of sweeteners, the saturation concentration of erythritol at 20°C was 35.8%, which was the lowest solubility. Caramelization test and Maillard reaction test showed that erythritol was stabler than sucrose in heat treatment, while fructo-oligosaccharide showed the strongest reaction. The viscosity of erythritol was similar to that of other sweeteners at the same concentration (10%, 30% w/w). The viscosity of sweeteners increased exponentially with increasing concentration but decreased with increasing temperature following Arrhenius equation. The activation energy for flow of 30% erythritol solution was estimated to be 10.8 kcal/g·mol.

Key words: erythritol, water absorption, solubility, water activity, heat stability, viscosity

서 론

감미료는 본래 기능인 단맛을 내는 1차 기능과 영양원이 되는 2차 기능이 있으며 또한 최근에는 건강에 대한 관심이 증가되면서 중요시되고 있는 생리 조절 기능인 3차 기능이 있다^(1,2). 설탕 대체품으로서 감미료의 기능은 이러한 3가지 기능 외에도 설탕과 유사한 물성학적 성질을 가지고 있어야 한다⁽¹⁾. 따라서 설탕 대체 감미료 소재로서 새로운 감미료의 기능을 평가하기 위해서는 설탕과의 물성학적 유사성이 조사되어야 한다.

당알콜 감미료들의 물성학적 성질은 이 등^(3,5)의 연구가 국내에서 보고 되어 있다. 수분활성 저하 능력은 소르비톨이 우수한 반면, 프럭토올리고당과 말티톨은 설탕과 유사함을 밝혔고, ⁽³⁾ 열처리에 의한 갈색화 반응 시험과 마이알 반응 시험을 통해 당알콜 감미료들이 열안정성이 있음이 조사되었다⁽⁴⁾. 또한 당알콜 감미료

들의 유변학적 성질을 파악하기 위하여 감미료 수용액의 농도와 온도에 따른 점도의 변화를 측정하였으며, 직접 당알콜 감미료들을 케이크, 캔디, 양갱과 같은 식품에 첨가하여 만든 제품의 조직감을 조사한 결과 당알콜 감미료는 설탕보다는 식품의 견고성, 탄력성, 부착성을 저하시켰으며 갈색화 정도는 설탕보다 연하게 차색됨을 알 수 있었다^(3,5).

본 연구에서는 새로운 대체 감미료 소재로 개발된 에리스리톨^(6,8)의 물성학적 성질을 조사하였다. 에리스리톨의 흡습성, 용해성, 수분활성도, 열안정성 및 점성을 설탕, 자일리톨, 소르비톨, 프럭토올리고당과 비교 측정하였다.

재료 및 방법

실험 재료

(주)제일제당에서 생산한 순도 99.3%의 에리스리톨과 설탕, 프럭토올리고당(55% w/v)을 사용하였으며 Sigma Chemical Co.에서 구입한 자일리톨과 Hayashhi Pure Chemical Industries Ltd.에서 구입한 소르비톨을

각각 사용하였다.

상대습도에 따른 흡습성 측정

완전 밀폐 가능한 플라스틱 상자 안에 20°C에서 상대 습도가 75, 80, 90, 94% 및 100% 되도록 sodium chloride, ammonium sulfate, sodium benzoate, potassium nitrate로 만든 포화 염용액과 증류수를 각각 넣고 시료 2 g을 미리 무게를 측정해 둔 용기 안에 넣어서 완전히 밀봉한 후 4일이 경과한 후 시료들의 평형된 무게변화를 비교하였다⁽⁹⁾.

용해도 시험

감미료들의 용해도를 20, 30, 50, 70°C에서 각각 측정하였다. 시험관 안에 증류수와 시료를 넣어 vortex로 혼합 시킨 후 실온에서 과포화 시켜 완전히 밀봉한 후 상기의 온도로 유지시킨 shaking water bath 안에 3시간 이상 방치시켰다. 밀봉한 시험관을 열어 bath 안에서 스포이드를 이용하여 용액을 취하여 미리 무게를 측정한 작은 용기 안에 넣은 후 50°C 열풍 건조기 안에서 무게가 변하지 않을 때까지 2일 이상 건조시켜 다음과 같은 공식에 의하여 포화농도를 계산하였다⁽⁹⁾.

$$\text{용해도}(\%) = \frac{\text{건조된 용질의 무게}(g)}{\text{용액의 무게}(g)} \times 100$$

수분 활성도 측정

감미료들의 보존성 향상 효과를 비교하기 위하여 용액의 농도를 5% (w/w)에서부터 실온(20°C)에서 포화 용액이 되는 농도까지 시료 용액을 조제하여 Rotronic-Hygroscop DT (Switzerland)를 사용하여 수분활성도를 측정하였다⁽³⁾.

열안정성 시험

열에 의한 갈색화 반응: 30% (w/w)의 시료 용액을 조제하여 플라스크에 넣고 냉각관을 연결한 후 oil bath상에서 80, 100, 120, 150°C에서 각각 60분 동안 가열하고 가열하지 않은 동일 농도 용액을 blank로 하여 분광광도계(Beckman Model DU-64)로 270nm에서 흡광도를 측정 비교하였다⁽⁴⁾.

pH에 따른 Maillard 반응 시험: 증류수에 HCl과 NaOH를 사용하여 pH 2, 3, 4, 7, 9, 11로 조정한 용액으로 1 M glycine 용액을 만든 후 이 용액에 20% (w/w)의 감미료 용액이 되도록 시료를 넣어 100°C에서 100분 동안 위와 같은 방법으로 가열한 후 동일 농도의 가열하지 않은 용액을 blank로 하여 분광광도계로

480 nm에서 흡광도를 측정 비교하였다⁽⁴⁾.

점도 측정

시료용액을 일정농도 10, 30, 50, 60% (w/w)로 제조하고 에리스리톨은 실온에서 녹는 농도 35%까지 제조하여 시료로 사용했다. Brookfield synchroelectric viscometer Model LVT (Brookfield Engineering Lab. Inc., USA)의 narrow gap type의 UL-adapter를 사용하였다. 모든 시료는 측정온도에서 30분 이상 열적평형을 이룬 후 측정하였으며 점도계 회전속도 12 rpm에서 농도에 따른 점도의 변화를 조사 비교하였다. 또한 30% 시료 용액의 온도를 20~60°C로 변화시키면서 회전 속도 30 rpm에서 점도의 변화를 조사하였다⁽⁵⁾.

결과 및 고찰

흡습성

Fig. 1은 상대습도 75~100% 범위에서 여러가지 감미료의 흡습성을 측정한 결과이다. 소르비톨이 가장 흡습성이 높았고 에리스리톨이 가장 낮은 흡습성을 나타내었다. 에리스리톨에 비해 많은 친수성기(-OH)를 가지고 있는 소르비톨과 자일리톨의 흡습성이 설탕보다 비교적 높았다.

용해도

Fig. 2는 온도 변화에 따른 감미료들의 포화 농도를 계산한 결과이다. 소르비톨이 가장 높은 용해도를 나타냈으며 에리스리톨이 가장 낮은 용해도를 나타내어

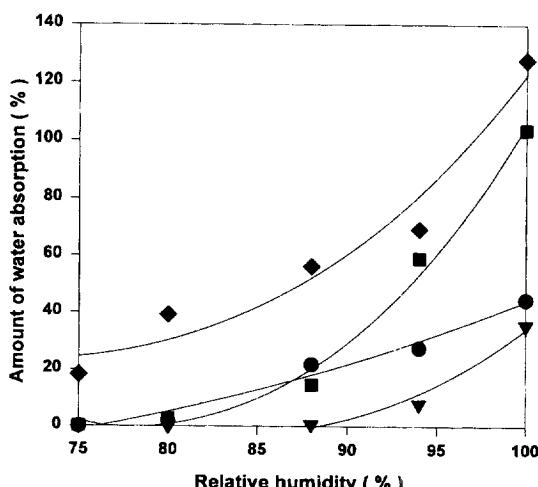


Fig. 1. Changes in the amount of water absorption of sweeteners at different relative humidities at 20°C. ●—●: sucrose, ▼—▼: erythritol, ■—■: xylitol, ◆—◆: sorbitol.

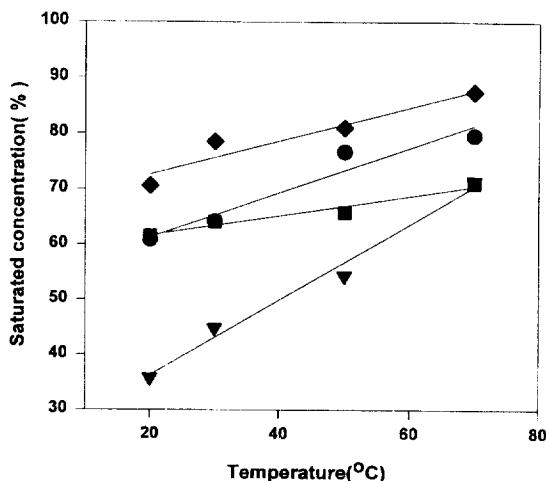


Fig. 2. Changes in saturated concentration of sweetener solutions at various temperatures. ●—●: sucrose, ▼—▼: erythritol, ■—■: xylitol, ◆—◆: sorbitol.

20°C에서 포화용액은 35.8% 용해도를 나타내었다. 또한 20°C에서 70°C까지의 온도 변화에 따른 용해도를 비교했을 때 설탕, 자일리톨, 소르비톨은 큰 차가 없는 반면 에리스리톨은 온도에 따라 큰 차가 있었다. 에리스리톨의 포화농도는 20°C에서 35.8%인 반면 설탕은 60.9%, 자일리톨은 61.6% 그리고 소르비톨은 70.6%로 에리스리톨이 비하여 높은 용해도를 나타냈다.

수분 활성도

감미료들의 수분활성도 저하 능력을 비교한 결과는

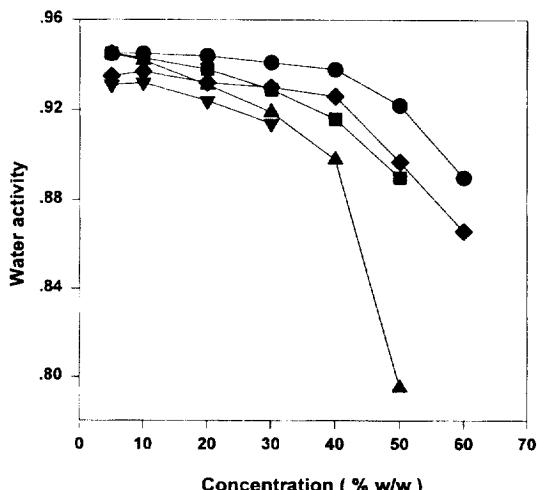


Fig. 3. Changes in water activities of sweetener solutions on different concentration at 20°C. ●—●: sucrose, ▼—▼: erythritol, ■—■: xylitol, ◆—◆: sorbitol, ▲—▲: fructo-oilgosaccharide.

Fig. 3과 같다. 분자량이 가장 작은 에리스리톨(MW 122)이 실온 20°C에서 측정 가능했던 30% 미만 농도에서 비교했을 때 가장 낮은 수분 활성도를 나타내었고, 설탕(MW 342)이 가장 높은 수분 활성도를 나타냈다. 에리스리톨은 다른 감미료에 비해 용해도가 낮으므로 수분활성도 저하 능력에 한계를 나타내었다. 프럭토올리고당의 수분활성도는 설탕, 자일리톨과 소르비톨보다는 현저히 낮았으며 동일 농도에서 에리스리톨의 수분활성도와 가장 비슷하였다. 반면 이 등⁽³⁾의 연구에서는 수분활성 저하 능력은 소르비톨이 우수한 반면, 프럭토올리고당과 말티톨은 설탕과 비슷하다고 밝혔다. 이와 같이 프럭토올리고당에 대한 결과의 차이는 액체 상태로 사용된 시료의 순도와 평균 분자량의 차이에 기인한다고 사료된다.

열안정성

열에 의한 갈색화 반응: 가열 온도에 대한 감미료들의 안정성을 비교하기 위하여 80~150°C 범위에서의 갈색화 정도를 측정한 결과는 Fig. 4와 같다. 프럭토올리고당이 가장 높은 흡광도를 나타냈고 설탕이 그 다음이며 에리스리톨, 소르비톨, 자일리톨은 낮은 흡광도를 나타냈는데, 대체로 당알콜 감미료들은 열에 매우 안정함을 알 수 있었다. 150°C까지 높은 온도로 가열하였을 때도 프럭토올리고당을 제외한 다른 감미료들은 육안으로 보이는 갈색화는 나타내지 않았다. 이 결과는 이 등⁽⁴⁾의 당알콜 감미료들은 설탕과 같은 당질체 감미료보다 열안정성이 있다는 보고와 같았다.

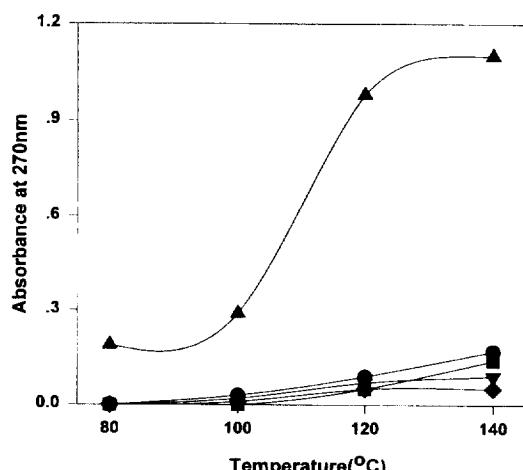


Fig. 4. Changes in the absorbance of sweetener at different temperatures (30% w/w sweetener). ●—●: sucrose, ▼—▼: erythritol, ■—■: xylitol, ◆—◆: sorbitol, ▲—▲: fructo-oilgosaccharide.

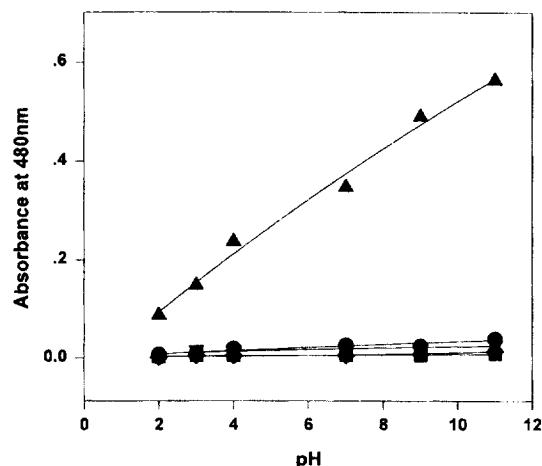


Fig. 5. Changes in the absorbance of sweetener-glycine mixtures heated to 100°C at different pH (20% w/w sweetener, 1M glycine). ●—●: sucrose, ▼—▼: erythritol, ■—■: xylitol, ◆◆: sorbitol, ▲—▲: fructo-oil-gosaccharide.

pH에 따른 Maillard 반응: 강산성(pH 2)에서 부터 강알칼리(pH 11)까지 pH를 조정한 용액에서 각 감미료와 아미노산을 반응시켜 Maillard 반응 정도를 비교한 결과는 Fig. 5와 같다. 프럭토올리고당이 가장 높은 흡광도를 나타냈고 에리스리톨을 비롯한 다른 감미료들은 낮은 흡광도를 나타냈다. 프럭토올리고당은 pH 증가에 따라 거의 직선적으로 Maillard 반응에 대한 흡광도 증가를 나타냈다. 프럭토올리고당을 제외한 다른 감미료들은 pH에 대해서도 안정하며 아미노산과도 잘 반응하지 않음을 알 수 있었다. 이 등⁽⁴⁾의 연구보다 본 실험에서는 더 많은 아미노산을 첨가시켰고 강알칼리 범위까지 시험하였지만 같은 결과를 나타내었다. 당알콜감미료나 설탕은 Maillard 반응을 일으키는 알데히드기나 케톤기가 구조적으로 없기 때문에 갈색화 반응이 거의 일어나지 않는 것으로 확인되었다⁽¹⁰⁾.

점성

이 등⁽⁵⁾은 설탕과 당알콜감미료의 수용액은 뉴우튼 점성 모델임을 밝혔고 같은 농도에서 분자량이 클수록 점도가 커짐을 보고하였다. 본 실험의 결과에서도 에리스리톨을 제외한 다른 감미료들은 농도 증가에 따라 점도가 지수적으로 증가하였고 30% 당용액에서의 점도는 설탕은 2.3 cp, 에리스리톨은 2.2 cp, 자일리톨은 2.0 cp 그리고 소르비톨은 2.1 cp로 큰 차이가 없었으나 50% 이상의 감미료 용액에서의 점도는 분자

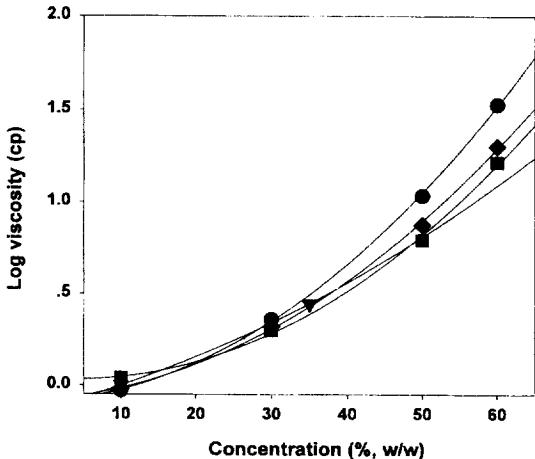


Fig. 6. Changes in the viscosity of various sweetener at different concentrations (Rotational speed, 12 rpm, Temperature 20°C). ●—●: sucrose, ▼—▼: erythritol, ■—■: xylitol, ◆◆: sorbitol, ▲—▲: fructo-oil-gosaccharide.

량 크기 순서(설탕>소르비톨>자일리톨)에 따라 점도가 높아짐을 알 수 있었다(Fig. 6). 온도를 20°C에서부터 60°C까지 증가시킴에 따라 30% 당용액의 점도는 감소되었으며 다음과 같이 Arrhenius equation으로 표현할 수 있었다(Table 1).

$$\text{Arrhenius equation: } \eta = A \times \text{Exp} (E_a/RT)$$

η: 점도(cP)

E_a: 유동활성화 에너지

(kcal/g mol)

R: 기체 상수

T: 절대온도

A: 상수

그러나 시료들 사이의 점도 감소 차이는 뚜렷하게 나

Table 1. Constants of Arrhenius equation expressing the changes of the viscosity of sweetener solutions (30% w/w) by increasing temperature at 30 rpm

Sweeteners	Constants		Correlation coefficient (R^2)
	A	E_a	
Sucrose	0.0289	11.17	0.99
Erythritol	0.0281	10.83	0.99
Xylitol	0.0209	11.56	0.98
Sorbitol	0.0043	16.00	0.86

$$\text{Arrhenius equation: } \eta = A \times \text{Exp} (E_a/RT)$$

η: viscosity (cP)

E_a: activation energy (kcal/g · mol)

R: gas constant

T: absolute temperature

A: constant

타나지 않았으며 특히 에리스리톨과 자일리톨의 온도에 따른 점도의 변화가 매우 유사하였고 유동활성화에너지는 각각 $10.82 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol}$, $11.56 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol}$ 로 나타났다. 그러나 설탕이나 소르비톨의 경우에는 이등⁽⁵⁾의 연구보다 더 낮은 농도의 시료를 사용하였음에도 불구하고 더 작은 유동활성화에너지를 나타내었다.

요 약

에리스리톨을 설탕 대체 감미료 소재로 사용하기 위한 기초 자료를 얻기 위하여 흡습성, 용해도, 수분활성도, 열안정성, 점성과 같은 물성학적 특성을 설탕, 자일리톨, 소르비톨, 프릭토올리고당과 비교 측정하였다. 모든 감미료 중에서 에리스리톨은 가장 낮은 흡습성과 가장 큰 수분활성 저하능력을 나타내었고 20°C 에서 35.8% 용해되어 다른 감미료보다 용해도가 낮았다. 프릭토올리고당이 다른 감미료들에 비해 현저히 열안정성이 낮았던 반면 에리스리톨의 열안정성은 오히려 설탕보다 컸다. 10%, 30% 에리스리톨 용액의 점성은 동일 농도의 다른 감미료 용액의 점성과 비슷하였으나 고농도 50% 이상의 감미료 용액에서의 점도는 분자량이 증가할수록 점도가 증가하였다. 온도 증가에 따른 감미료들의 점성은 감소되었으며 Arrhenius equation으로 표현될 수 있었다. 30% 에리스리톨 용액과 30% 설탕 용액의 유동활성화에너지는 각각 $10.8 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol}$ 과 $11.2 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol}$ 이었다.

감사의 글

이 연구는 과학재단 특정연구개발과제 “미생물 별호에 의한 에리스리톨 생산 및 식품산업에의 응용을 위한 특성 연구”로서 제일제당(주)의 연구비 지원으로 수행된 것으로 감사드립니다(CAFST Research Paper No. 97016).

문 헌

1. Bornet R.J.: Undigestible sugars in food products, *Am. J. Clin. Nutr.*, **59**, 763 (1994)
2. 하성운 : 감미료의 최근 연구동향과 안정성, *한국 위생학회지*, **9**(2), 29 (1994)
3. 이철호, 한복진, 김나영, 임재각, 김봉찬 : 당유도체 감미료의 갈색화 반응에 관한 연구, *한국식품과학회지*, **23**(1), 52 (1991)
4. 이철호, 박춘상, 한복진, 김봉찬, 장지향 : 대체감미료 당유도체의 유변성에 관한 연구, *한국식품과학회지*, **22**(7), 852 (1990)
5. 이철호, Moussa Souane, 이현덕, 김선영 : 당유도체 감미료의 식품기능성에 관한 연구, *한국식문화학회지*, **5**(4), 431 (1990)
6. Oda T.: Erythritol 生産技術, *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **63**: (6), 1130 (1989)
7. 仁研和學, 에리스리톨의 식품으로 이용(그 효과 및 문제점)
8. Oda T., Sasaki T.: Biotechnology 產物. *New Food Industry*, **35**(4), 38 (1993)
9. 유주현외 : 식품공학실습서, 탐구당, p.388 (1990)
10. 김동훈 : 식품화학, 탐구당, p.404 (1994)

(1997년 6월 25일 접수)