

총설

당알코올류의 특성과 저충치성 감미제 솔비톨의 연구 및 생산동향

박 영 민

애경산업 중앙연구소

당알코올의 현황

인류의 생활에서 설탕이 없다는 것은 상상하기조차 싫은 일이다. 설탕은 기원전 3,000년경에 인도에서 사탕수수로부터 처음 추출 사용된 이후 유럽 및 아메리카로 전해지면서 남녀 노소 누구에게나 환영을 받아왔기 때문에 설탕의 유해론은 힘을 얻지 못하고 있다. 비만, 심혈관 질환 등의 각종 성인병 그리고 치아우식과의 상관성에도 불구하고 설탕은 여전히 우리의 생활, 문화, 경제, 산업 등 모든 영역에서 지대한 영향을 미치고 있다. 과학자들은 치아 우식증을 유발하는 설탕의 단점을 극복하기 위해 설탕 대체감미료를 찾기 위해 수십년 동안이나 연구 개발에 매달려 왔지만 소비자들을 사로잡을 만한 혁신적인 제품의 개발은 아직도 요원한 실정이다. 국내에서도 그 동안 소주에 첨가되어온 스테비오사이드의 유해파동을 겪으면서 새로운 감미제에 대한 관심이 높아져 각종 학술지, 잡지 또는 신문 등을 통해 이들을 소개하는 자료들이 나오고 있다. 설탕 대용 감미제 중 인구에 회자되는 것으로는 당알코올류인 자일리톨 및 솔비톨을 들 수 있는데 이들은 주로 설탕과 비슷하거나 낮은 감미도를 기본적으로 갖고 있으면서 동시에 α 의 효능으로 치아우식(충치) 및 비만예방 그리고 당뇨 환자용 감미소재로 이용될 수 있다는 것을 장점으로 내세우고 있다. 물론 새롭게 선보이고 있는 에리스리톨, 파라티노즈 등도 있지만 이미 알려져 있는 당알코올류의 범주에 속하는 것들이다(표 1). 일반적으로 polyol이라고 일컬어지고 있는 당알코올은 용어의 사용에 있어서 구분 없이 사용되고 있지만 당알코올이 일종의 polyol 이기 때문에 엄격히 말해서 동의어는 아니다. 유럽에서는 polyol이라 함은 주로 솔비톨(sorbitol), 만니톨(mannitol), 말티톨(maltitol), 자일리톨(xylitol), 락ти톨(lactitol) 및 이소말트(isomalt) 만을 지칭하는 의미로 정의되고 있다(Vincent, 1991). 따라서 본 논문에서는 당알코올류의 일반적 특성과 가장 저렴하며 물리화학적 특성이 뛰어나 일상생활에서 오랫동안 사용되어온 sorbitol에 대한 산업계 내부의 동향, 생물공학적 생산방법 및 새롭게 부각되는 용도 등에 대해 간략히 언급하고자 한다.

당알코올의 일반적 특성

당알콜류는 당류와 전분류를 환원시킨 것으로 친수성, 환원형의 aldehyde거나 ketone기가 alcohol기로 환원되어 모든 산소가 hydroxyl기 형태로 존재하여 carbonyl group(-CHO, >CO)이 없는 분자 구조를 갖고 있다. 즉, 고리구조가 선형구조로 바뀌게 되고 이에 따라 감미도, 감미질등 물리화학적인 성질뿐 아니라 생리학적 성질도 바뀌게 된다. 특히 물리화학적 측면에서의 특성은 화학적으로 높은 안정성과 친수성 및 낮은 결정성 등을 나타내며 생리학적으로는 체내에서 대사될 때 낮은 열량을 발생시킨다는 것이다. 당알코올 화학적 구조식 및 생산공정에 의한 분류로는 미생물발효에 의해 생산되는 -에리스리톨(erythritol), 단당류에 수소가 첨가된- 자일리톨, 솔비톨, 만니톨 등이 있고 이당류에 수소가 첨가된 말티톨, 이소말트(팔라티니트), 락티톨 등으로 구별된다. 또한 단순히 화학 합성법

표 1. 당과 당알코올 대응표

구 분	당 류	당알콜류	자연계 분포
단당	3탄당 -	glycerol	지질성분, 발효식품
	4탄당 Erythrose	erythritol	과일류, 발효식품
	5탄당 Xylose	xylitol	야채류
	Ribose	ribitol	
	Arabinose	arabitol	지의류
	Galactose	galactitol	홍조류
당	Glucose	sorbitol	장미과식물, 감귤류, 포도
6탄당	Sorbose	sorbitol	
		iditol	
	Lactose	sorbitol	
	Mannose	mannitol	해조류
올리당	Palatinose	palatinit	식품으로 사용중
	Maltose	maltitol	"
고당	Lactose	lactitol	"
3당류	Maltotriose	maltotritol	"
	Isomaltotriose	isomaltotritol	"
4당류	Maltotetraose	maltotetralol	"
	Isomaltotetraose	isomaltotetralol	"
그외 기타	당화도별 물엿	당화도별 환원물엿류	"

Current address : 여주대학 치위생학과, 0337-5383 전송; 0337-85-9110

으로 수소 첨가된 당류와 다당류의 혼합 등으로 분류하거나, 탄소수가 3~6개의 당알코올과 올리고당을 환원시켜 얻은 올리고당알코올 그리고 당화도가 다른 물엿을 환원시켜 얻은 환원물엿으로 구분하는 등 학자들의 기호도나 편의에 따라 대별되어지고 있다. Sorbitol, mannitol, xylitol, erythritol 등을 비롯한 상당수의 당알코올들은 주로 과일이나 나무 등과 같은 식물계와 해조류 등에서 발견되어 왔다. 산업적으로 생산하는 방법은 여러 당알코올 중에서 erythritol을 제외하고 말토스(maltose), 포도당(glucose), 과당(fructose) 등의 당질을 니켈 또는 루테늄 등과 같은 금속촉매를 사용하여 고온·고압 하에서 수소를 첨가하는 것이다. 그러나 솔비톨의 경우는 *Zymomonas mobilis*의 oxidoreductase를 이용한 생물전환 공정으로도 생산이 가능하다. 이들 당알코올들은 위 또는 소장에서 일부만이 흡수되기 때문에 실제 얻어지는 열량 에너지는 1.5~2.0 kcal/g로 보통 당질의 1/2 이하이다. 현재 식품 첨가물로 널리 쓰이고 있는 당알코올은 그 구조에 따라서 단당류 당알코올, 이당류 당알코올, 삼당류 당알코올, 사당류 당알코올, 그리고 수소화된 전분 분해물 등으로 구분되어 지고 있다(표 1). 단당류(monosaccharides) 당알코올 흡수는 종류에 따라 다르나 소장에서 설탕이나 포도당보다 서서히 흡수된다. Xylitol은 약 30%가 흡수되고 sorbitol은 약 20%가 흡수되며 mannitol은 이보다 흡수되는 양이 적다. 흡수된 xylitol, sorbitol 그리고 mannitol 등은 간으로 가서 glucose와 glycogen으로 전환되어 대사에 이용된다. 이당류(disaccharides) 당알코올류는 소장에서 흡수되지 않고 장내의 점막 세포에서 glycosidase에 의하여 가수분해된 후 단당류 형태로 서서히 흡수된다. 즉 lactitol은 galactose와 sorbitol로 분해되며, maltitol은 glucose와 sorbitol로, palatinit은 glucose와 sorbitol 또는 glucose와 mannitol로 가수분해되어 흡수되는데 새롭게 생성된 당중에서 glucose는 직접 섭취된 glucose와 같이 glucose pool에 합류되어 대사된다. 흡수되지 않은 당알코올들은 장관의 말초 부분에 모이고 다시 이들은 장내의 세균총에 의하여 분해되어 최종으로는 acetic acid, propionic acid, butylic acid 등의 산과 수소, 메탄가스, 탄산가스 등으로 분해되고 그 중에서 acetic acid, propionic acid, butylic acid 등 일부는 대사계에서 대사되고 나머지는 변으로 배설된다. 당알코올을 한꺼번에 다량 섭취하면 설사를 일으키기 쉬운데 이 현상은 식품성분이 서서히 흡수될 때 장관에서의 삼투압 영향으로 인한 설사(osmotic diarrhea)와 같은 것으로 병적인 현상은 아니다. 예를들면 우유를 마시면 lactose가 서서히 흡수되므로 개인에 따라 설사를 일으키는 현상과 같은 것이다.

당알콜류의 기능

우식 예방

우식은 주로 구강에 상주하고 있는 치아 부식성의 세균인 *mutans*균(*Streptococcus mutans*, *Streptococcus sobrinus*)에 의

하여 일어나는 감염증으로 여기에는 설탕(sucrose) 등과 같은 발효성의 당질이 밀접한 관계가 있다. 우식은 치아 부식 요인들이 종합적으로 작용해서 일어나는데 요인으로는 숙주(사람), 부식 원인세균, 설탕으로 대표되는 음식물 그리고 실저로 발효 등이 진행되는 시간 등이다. 부식 과정은 부식성 세균이 설탕으로부터 점착성의 glucan을 합성하여 치아에 강하게 부착하여 구강내 세균들과 엉켜 치석을 형성하고 아울러 발효성 당질이 이들 세균들에 의해 젓산, 초산, 프로피온산과 같은 유기산으로 분해되어 구강내 산도(pH)를 더욱 낮추게 된다. 이 때 생성된 각종 유기산으로 인해 낮아진 구강내의 산도(pH 5.5 이하)는 치아의 구성성분인 인산칼슘중 Ca^{2+} 을 녹아 내리게 하여 치아 표면에 미세한 흠집을 형성시키고 결국에는 우식까지 이르게 한다. 또한 불용성글루칸 합성은 부식 원인균에 있는 효소 GTase(GTase; glucosyltransferase)에 의해 설탕(sucrose)으로부터 이루어지며 세균들을 치아에 더욱 단단히 고정시켜 우식을 더욱 촉진시킨다. 따라서 sucrose는 다른 어떤 발효성 당질보다도 우식을 유발하기 쉬운 물질이다. 구강 내의 타액 및 무기질류는 어느 정도 치아 부식을 방지하나 sucrose 등에 의하여 생성되어 구강내 치아에 부착되어 있는 glucan 등은 타액의 치아 부식 억제작용을 방해한다. 당알코올류는 구강 내에서 우식의 원인균인 *mutans*균에 의하여 불용성글루칸으로는 전환되지 않으며 균의 성장에도 기여하지 않는다고 알려지고 있다(Triller, 1991). 5탄당의 당알코올(pentitols)은 구강 내에서 *mutans*균에 의하여 분해되지 않고 6탄당의 당알코올(hexitols)류인 sorbitol과 manitol은 *mutans*균의 성장 등에는 영향을 주나 불용성글루칸 합성에는 이용되지 않는다. 당알코올류는 완하작용이 있으며 혈당을 상승시키지 않기 때문에 당뇨병 환자용 감미성 식품에 이용되고 우식예방에도 이용된다. 특히 껌류에 sucrose 대신 사용되고 있으며 구미에서는 이들 sorbitol이 함유된 껌류의 점유율이 40~70% 이상을 차지하고 있다.

저에너지성

당알콜류는 난소화성으로 흡수가 서서히 일어나고 일부분만이 흡수되는데 chewing gum에서와 같이 적은 양을 섭취한 경우에는 보통 2.0~2.4 kcal/g의 열량을 낸다. 대량으로 섭취할 때는 흡수가 적어 열량의 양은 적어지고 대장에서 장내 세균에 의하여 분해되어 흡수되는 에너지는 극히 적다. Maltitol, paratinit 등은 소장에서 소화 흡수되기 어렵고(난소화성 당류) erythritol은 다른 당알콜류와는 달리 대부분 소장에서 흡수되나 거의 전부 뇨중으로 배설된다.

비만 예방

지방과 당질을 같이 섭취하면 혈중 인슐린의 분비가 자극되어 지방조직 중의 lipoprotein lipase 활성이 높아진다. 따라서 지방세포 중에 중성 지방 축적이 촉진되어 비만을 일으키는데

당알코올류는 지방과 같이 섭취하여도 인슐린을 자극하지 않으므로 체내 축적이 되지 않는다.

당뇨병 예방

당알코올은 인슐린 비자극형으로 섭취후 혈당(glucose)의 양을 변화시키지 않거나 극히 적은 상승을 초래하기 때문에 인슐린의 분비를 유발하지 않거나 극소량만 분비시킨다. 당뇨병식으로는 xylitol이 타 당알코올에 비하여 당도가 높고 인슐린 저항성이 크므로 효과가 가장 큰 것으로 알려지고 있다. Maltitol의 경우는 섭취 후 혈당의 상승이 약간 일어나므로 당뇨병식에는 주로 xylitol과 sorbitol이 많이 이용되고 있다.

당알코올의 열량기준

당류는 전통적으로 noncaloric high intensive sweetener와 caloric bulk sweetener로 대별하여 왔다. 최근까지는 sorbitol, xylitol, isomalt, lactitol 및 maltitol 등 당알코올을 포함한 모든 caloric bulk sweetener에 대해 4 kcal/g이라는 기준을 적용하여 왔는데, 25년전 쥐의 소장에서 말티톨의 흡수율이 낮다는 사실을 발견한 일본의 한 연구원에 의해서 의문이 제기되어진 이후로 다양한 동물실험과 일상실험을 통하여 당알코올은 인체에 완전히 흡수되지 않으며 흡수되지 않은 부분은 장내세균총에 의해 발효되어 그 산물이 체내로 흡수되거나 배설되는 것으로 알려졌다. 이와 같은 기전에 따라 열량기준을 정하기 위한 다양한 검토와 조사가 전세계적으로 행해져 유럽, 일본 및 미국 등에서 각각의 열량기준이 정해져 있다. 따라서 각 국가마다 기준이 다르기 때문에 혼동되는 면도 있는 것이 사실이다.

당알콜류의 종류

탄당알코올

글리세롤(Glycerol) 탄소수 3개의 글리세롤(Fig. 1)은 지질의 성분으로 자연계에 널리 분포하며, 발효식품 중에도 비교적 다량 함유되어 있다. 무색이며 감미가 있는 접성의 액체로 흡습성이 우수하기 때문에 예로부터 습윤제로 꼭넓게 사용되어 왔다. 주로 산업용으로 많이 이용되어 왔기 때문에 식품소재로의 적용은 다소 소홀히 취급되어져 왔다. 소장에서 잘 흡수되어 대사경로에 쉽게 들어간다.

에리스리톨(Erythritol) 탄소수 4개의 당알코올(Fig. 1)로 자연계에는 버섯류, 과일류와 발효 식품(포도주, 청주, 간장 등)에 포함되어 있다. 산업적인 규모는 주로 glucose를 기질로 사용하여 효모(*Aureobasidum* sp.) 발효법으로 생산한다(Takafumi, 1997). 감미도 75~80%이며 흡습이 일어나지 않는 결정으로 용해시 흡열반응으로 신선감을 주며 식품에서의 미각의 개선 효과를 주며 알코올의 수화 작용을 돋고 자극성을 완화 시켜 부드러운 맛을 낸다. 난소화성 당알코올과 달리 소장에

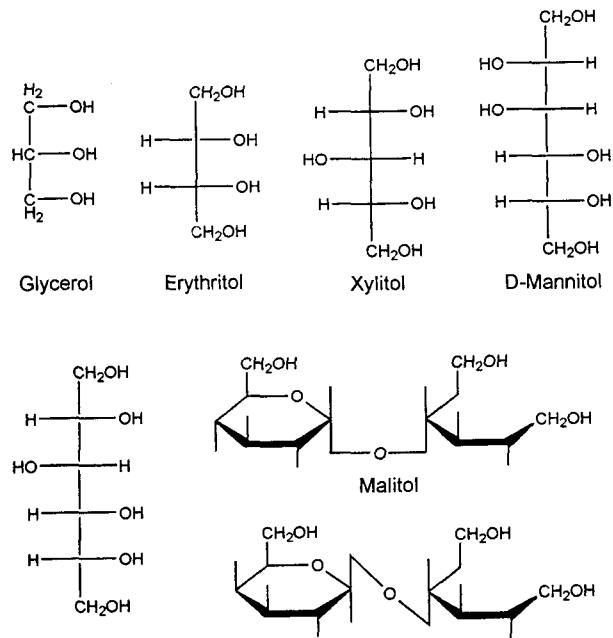


Fig. 1. The schematic representation of sugar alcohols.

서 대부분 흡수되나 24시간 이내에 90%가 요중으로 배설되고 약 6~10%는 장내 세균에 의하여 분해되어 CO₂로 배설되고 변으로는 1% 이하가 배설된다. 장내에서 세균에 의하여 발효되어 대사에 이용되는 에너지는 0.2~0.3 kcal/g정도로 매우 적다. 예를 들면 알코올류인 glycerol은 흡수 대사되어 60%가 탄산가스로 분해되어 배출되며 오줌으로는 2% 정도가 배설된다. 우식균 및 기타 구강내 세균에 의해 분해되지 않으며 불용성 글루칸 합성시 기질로도 이용되지 않아 우식을 예방한다. 다른 당알콜류와 달리 소장에서 대부분 흡수되고 90% 이상이 오줌으로 배설되기 때문에 설사 등의 부작용이 없으며 용해시 흡열성이 높아 청량감을 준다. 열에 안정하여 내열성이 높고 아미노산이나 단백질과 반응하여 일어나는 갈변화현상이 일어나지 않는다. 상대 습도 90%에서도 흡습이 일어나지 않아 식품에 이용성이 아주 높다.

- 특성

- ① 설탕의 75에서 80% 정도의 당도를 지닌 미세한 결정
 - ② 열에 대해 안정(200°C에서 1시간 동안에는 분해가 일어나지 않음)
 - ③ sucrose보다 결정형성능이 크고 낮은 흡습성
 - ④ 아주 낮은 에너지 값을 가짐(1.67 KJ/g 이하)
 - ⑤ 비우식성(*Streptococcus mutans*에 의해 대사되지 않음)
 - ⑥ 스테비오사이드 혹은 아스파탐의 효능 증진 효과
- 자일리톨(Xylitol)** 식물중의 Xylan-hemicellulose를 효소 분해하여 만든 xylose에 수소첨가 반응 얻는 5탄당 당알코올(pentitol, 구조식 Fig. 1)로 자연계에는 과일과 야채류에 존재

한다. 장내에서 비피더스균의 증식을 도와 정장작용이 있으며, 우식 원인균인 mutans균에 흡수되어 세포자체의 에너지를 소모시켜 정상적인 대사활동을 방해하므로 일종의 항균제로 알려지고 있다(Nebrun, 1989; Wursch, 1991). 특히 불소와 함께 처방할 경우 항우식능 부분에 시너지 효과(synergy effect)가 있는 것으로 알려지고 있으며 다만 단점으로 지적되고 있는 것은 단맛의 강도는 sucrose와 같을 지라도 끝맛이 약간 다른 것으로 지적되고 있다.

- 특성

- ① 열과 산에 안정하다.
- ② 우식균에 의해 분해되지 않아 우식의 방지 효과가 크다.
- ③ 용해시에 흡열성이 높아 청량감을 주며 감미는 sucrose 와 거의 같으며 미각이 좋다.
- ④ sucrose의 70% 정도인 2.8 kcal/g의 열량을 낸다.

솔비톨(Sorbitol) Glucose에 수소를 첨가하여 만든 당알코올(Fig. 1 참조)로 가장 역사가 깊으며, 많이 사용되는 당알코올이다. 자연계에는 해조류, 과일중 사과, 배, 체리 등에 많이 함유되어 있다. 체내에서 흡수가 완만하여 혈당치의 상승이 보이지 않으며 대사에 인슐린이 필요치 않으며 장내에서는 세균에 의한 비타민 B1의 합성을 돋는다.

- 특성

- ① 난 발효성 : sucrose와 물엿 등에 비하여 발효가 늦어 구강 내에서 우식균에 의한 유기산의 생성이 없어 우식 예방 효과가 있다.
- ② 열, 산, 알칼리에 안정하다.
- ③ 용해시에 흡열반응을 하므로 구내에 청량감을 주고 보향성이 있다.
- ④ 단맛은 sucrose의 약 70%이다.
- ⑤ 전분의 노화현상을 방지한다.

만니톨(Mannitol) Sorbitol의 이성체(Fig. 1)로 감미도 40-50%이다. 자연계에는 과일, 해조류 등에 함유되어 있으며 (Kobayashi, 1996) 산업적으로는 fructose에 수소를 첨가 시켜 생산하고 있다.

- 특성

- ① 우식을 예방하며 감미도는 sucrose의 40% 정도이다.
- ② 흡습성이 적어 흡습에 의한 덩어리 생성이 잘 되지 않으므로 식품의 가공 특히 무설탕껌 등에 이용한다.
- ③ 저혈압 치료제의 중간물질로 사용된다.
- ④ 의약품 제제의 감미코팅제로 사용된다.

올리고당알코올

락ти톨(Lactitol) Lactitol(Fig. 1)은 유당에 수소를 첨가하여 환원시킨 환원유당으로 감미도는 sucrose 대비 30-40% 정도인 당알코올성 감미료이다.

- 특성

- ① 구강 내에서 산의 생성이 적고(pH 6-7), 우식균에 의해 분해가 없어 불용성 글루칸이 형성되지 않아 치아 부식 예방효과가 있다.
- ② 내열성이 있어 가열에 의하여 분해되지 않고 착색이 되지 않는다.
- ③ 산, 알칼리에 안정하다.
- ④ Maillard 반응에 의한 갈변이 일어나지 않는다
- ⑤ 난소화성의 저 에너지 물질이다.
- ⑥ 하제로 쓰인다

말티톨(Maltitol) 물엿에 수소를 첨가하여 만든 환원 맥아당 물엿(Fig. 1 참조)이다. 난소화성 당류로 소장에 도달하기 전에는 소화 및 흡수가 어려우므로 당류에 비하여 저에너지성 물질이다. 1.8 kcal/g의 적은 열량을 낸다. 감미도는 sucrose의 80%로 자극성이 없고 내열성이 좋아 150°C에서도 변색하지 않으며 흡습성이 비교적 적다

- 생리 작용

- ① 저에너지성
- ② 인슐린 분비 절약

Maltitol을 섭취하면 인슐린이 분비되지 않고 절약되며 혈당의 급격한 상승을 초래하지 않기 때문에 당뇨환자용 감미제로 이용되고 있다.

③ 혈당 상승 억제

난소화성 당질로 sucrose와 같이 혈당치를 올리지 않는다.

- ④ 체지방 축적의 원인이 되지 않는다.
- 인슐린 분비를 막기 때문에 당질의 분해 및 과잉에 의한 체지방의 축적이 적어 비만을 예방한다.

⑤ 치아 부식을 막는다.

구강내 세균의 먹이가 되지 않으므로 젖산을 생성하지 않고 불용성의 글루칸의 생성이 되지 않으므로 우식을 방지한다.

파라티닛트(Palatinit) 파라티노스에 수소 첨가한 환원형의 파라티노스(Fig. 2)로 감미도는 45%이다. 열·산·알칼리에 안정하고 흡습성이 낮다. 난소화성의 당류로 소장에 도달할

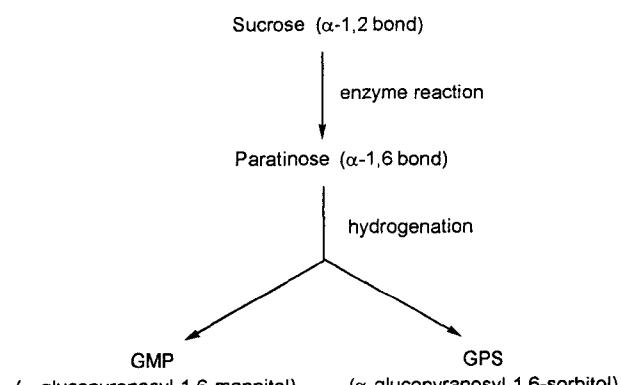


Fig. 2. The schematic representation of paratinit synthetic process.

때까지 소화 및 흡수가 어려우므로 저 에너지 물질이며 1.5 kcal/g의 열량을 낸다.

솔비톨의 생산 및 연구동향

솔비톨의 역사

솔비톨(sorbitol)은 지금으로부터 약 125년 전인 1872년에 프랑스 화학자 Jean-Baptiste Boussingault에 의해 마가나무(rowan)에서 처음으로 추출, 결정화하여 학명인 *Sorbus Aucuparia*가 sorbitol의 어원이 되었다(Roquette, 1996). 그후 50년 동안, sorbitol은 단순한 식물성분으로서만 알려져 활용에 대해서 별 움직임이 없었다. 1930년대에 접어들어 아메리카의 Atlas Power Co.(현재의 Atlas chemical) 연구소에서 재발견되었고, 1936년 Greighton 박사팀에 의해 전기 화학적 방법으로 glucose를 전해 환원시켜 sorbitol 및 mannitol로 합성하였다. 이 방법이 공업적 생산으로의 시작이었고 이때까지만 하더라도 sorbitol은 고가의 물질로 취급되어 왔다. Atlas가 전해환원법으로 생산을 시작한 이유는 mannitol을 주목적으로 한 것이었지만, 후에는 부산물인 sorbitol이 대량생산 가능한 것으로 밝혀져 sorbitol에 대한 용도 개발에 주력하였다. 1947년에 이르러서는 Atlas사의 전해환원법이 고압접촉 환원법으로 대체되었고, 생산성면에서도 증대되어 가격 인하가 이루어졌다. 1956년도에는 Merck사가 batch 방식을 채용해서 비타민 C의 원료로 솔비톨 생산에 참여했다. 그 뒤에 Pfizer사와 Hoffmann La Roche사 등이 자가소비용 비타민 C 원료로 sorbitol 생산을 개시했고 1964년에는 Baird사도 참여하였다. 또한 이 당시에는 고온, 고압 하에서 접촉환원법에 사용되는 촉매에 대한 연구 개발이 주류를 이루었으며, magnesium salt, iron, nickel 및 Raney nikel 등의 촉매를 사용한 제조 공정이 개발되었고, 대부분은 nikel과 Raney nikel촉매 법을 사용하였다(Fig. 3).

일본에서는 1933년부터 1948년까지 sorbitol의 실험적 연구가 수행되었고 1940년경부터 공업화되기 시작하였다. 제 2차 세계대전 중에 glycerol 대용으로서 sorbitol의 생산이 중시되었다. 하지만 그때까지만 하더라도 원료 물질인 glucose의 품

질이 좋지 못해서 양질의 sorbitol을 얻을 수 없었다. 1949년에는 제조사의 숫자가 11개로 늘어났다. 현재 일본에서의 주요 솔비톨 제조사는 일연화학, 동화화성공업, 무전약품공업 등이 있다. 국내에서는 1970년대 초반에 LG화학(력키화학)이, 삼양제넥스(구 선일포도당)는 1988년 울산공장을 정상 가동하면서 본격적으로 생산을 시작하였다. 특히 삼양제넥스의 경우 한국화학연구소 등에서 개발된 기술을 적용함으로써 성과 있는 산·연협동의 결과물로 여겨진다. 1996년도에는 백광산업이 제품 생산공정중에 생성되는 폐 수소가스(H₂)를 활용하여 sorbitol을 생산하기 시작하였는데, 특이점은 sorbitol 제품 중의 오염 및 제품색도변화 등 품질에 비교적 적은 영향을 주며 반응효율이 좋다고 알려진 ruthenium 촉매방식을 채택하여(백광산업, 1997) 국내에서도 본격적인 대량 및 경쟁 생산시대로 접어들게 하였다.

솔비톨의 성상

Sorbitol은 분자량이 182.18이며 6개의 하이드록실기(OH-)를 가지고 있는 6탄 당알코올(hexitol)로서 D-sorbitol, L-sorbitol 또는 D-glucitol이라고 불리며, 생산방법은 *Zymomonas* 속 미생물의 세포막에 위치하고 있는 산화환원효소(oxidoreductase)를 이용하여(Barrow et al. 1984; Viikari, 1984; Doelle and Greenfield, 1985; Zachariou and Scope, 1986; Loos et al. 1991; Jung et al. 1996; 장 등, 1996) 상온에서 fructose로부터 생산하는 것과 160°C 60 Kgf/cm²의 압력 하에서 니켈이나 루테늄과 같은 금속 촉매를 사용하여 glucose를 환원해 얻는 두 가지로 구별된다. 루테늄을 사용하는 공법이 최근에 개발된 방식으로 니켈 촉매 공법보다는 저온·저압에서 수행하는 장점이 있는 것으로 알려지고 있다. 산업적으로 이용되는 액상과 분말상의 sorbitol 생산공정을 간략히 설명하면 sorbitol의 주원료인 전분은 옥수수 및 타피오카 등의 곡류에서 얻어지며 이 전분을 물에 용해시킨 후 액화·당화 공정을 거쳐 50% glucose를 만든 다음 여기에 니켈 또는 루테늄 촉매를 이용하여 수소화 반응을 진행시켜 sorbitol을 생산한다. 그후 여과·정제·농축공정을 통해 분말 sorbitol 또는 70% 액상 sorbitol로 만든다. 분말 sorbitol은 α, β, γ-type으로 대별되는데 물리적 성상 등은 γ-type이 가장 안정한 것으로 판명나 있지만 국내에서 생산되는 분말 sorbitol은 아직 기술적 수준에서 미흡한 것으로 알려져 있어 이에 대한 생산기술의 향상이 시급히 요구되며 관련 학계에서도 연구를 서둘러야 할 분야로 사료된다. 반면 국내 생산량의 주종을 차지하는 액상 sorbitol의 경우는 결정성과 비결성으로 대별되는데 국내에서는 4계절이 뚜렷하여 추운 겨울철에는 동결되는 현상이 일어나 제품의 이송에 문제를 일으키기도 한다. 특히, sorbitol 수요가 많은 것 중의 하나인 치약의 경우에는 제품의 안정성을 위해 품질이 비결정성인 것을 요구하고 있다. 따라서 각 치약 제조사에서는 원료

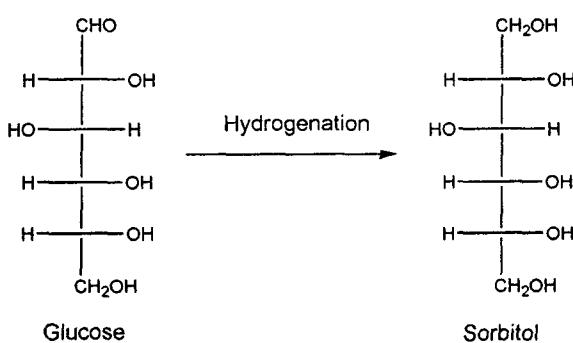


Fig. 3. The schematic diagram of sorbitol production.

구매시 비결정성 sorbitol을 까다롭게 점검하고 있다. 그러나, 특수용도용으로는 오히려 결정성 sorbitol을 선호하고 있는 곳도 있어서 각 제조사들은 수요처의 니즈(needs)를 만족시키기 위해 제품의 물성을 조절할 수 있는 기술의 확보가 제품의 판매를 신장시키는데 필요한 것으로 보인다.

솔비톨의 용도와 효능

Sorbitol은 상쾌한 청량감과 함께 설탕의 60~70%의 감미를 가지고 있는 국제적인 식품 첨가물로서 제과·식품·수산물·의약품공업 등에서 광범위하게 사용되고 있으며, 특히 비타민 C의 합성원료(Reichstein and Grussner, 1934; Park *et al.*, 1994)와 세치제, 화장품 등의 습윤조정제 및 유연조정제로서 사용되고 있다(표 2). 특히 최근에는 안전성 때문에 비타민 C 합성 공정 중 화학공정을 미생물을 이용한 생물학적 공정으로 치환시키고자 하는 연구를 다양하게 진행해오고 있다(전 등, 1992; Kim *et al.* 1994; 장 등, 1994; 윤 등, 1997). 제과나 식품 등에 적용할 경우 열에 대한 안정성이 높아 200°C까지 이르러 sucrose에서 볼 수 있는 갈변현상(Millard reaction)이 일어나지 않는다. 단백질 변성에 대한 방지효능이 뛰어나 빵의 재료로 사용되는 팥의 부패를 막아 오랫동안 보존이 가능하게 할뿐만 아니라 광택이 나게 하는 등의 이점도 보유하고 있다. 또한 수산물 가공시에는 바다에서 생선을 잡아서 냉동시킬 때 뿐만 아니라 냉동시에 생선의 신선도를 향상시킬 수 있기 때문이다. 이는 수분활성도와 관계가 있는데, polyol 중에서 수분활성도 저하효과는 sorbitol>erythritol>glycerol>mannitol 순으로

sorbitol의 수분활성도 저하효과는 다른 polyol보다 뛰어나다. 이처럼 sorbitol이 식품, 수산업 등에 널리 사용될 수 있는 가장 큰 요인중의 하나가 타 당알코올보다 가격이 월등히 저렴하다는 것이다. 최근에는 정장효능 등과 같은 인체에 대한 영향에 대해 재조명 연구가 일본 등에서 활발히 진행되고 있다(鹽津晋, 1996). 이는 40여년 동안 식품 및 공업용으로 제한적으로 사용해 왔지만 비교적 저가의 물질이여서 상대적으로 학술적 연구 관심에서 벗어나 있었던 것으로 사료된다. 그리고 최근에는 이런 특성 외에도 sorbitol의 저우식성과 같은 물리화학적인 특성들에 대한 장점이 많아 세치제(치약) 및 껌 용으로 사용량이 증가되고 있는 추세이다(길정환, 1997). 미국에서는 허용량 규제를 필요로 하지 않는 일반적으로 안전하다고 인정되는 물질(GRAS 물질)로 수재 되어 있어서 비타민과 미네랄을 포함하는 영양강화제로 분류되고 있다. 또한 식품첨가물에 관한 WHO 및 FAO가 규정한 성인의 1일 섭취허용량을 보면 sorbitol의 경우는 제한 없음으로 분류되어 있어 상당히 안전한 물질로 인정되고 있다.

내국을 비롯한 외국의 대부분 sorbitol 제조사들은 원료물질로 옥수수 전분(corn starch)을 이용하고 있어서 곡물 작황에 따라 어느 정도 원료에 대한 압박을 받을 것으로 예상된다. 다만 인도네시아의 Sorini Corp.는 자국의 풍부한 특산물인 타피오카에서 원료를 얻기 때문에 예외인 것으로 보인다(Sorini Corp., 1995). 따라서 sorbitol을 구입하여 사용하는 기업들은 원료에 따라 제품구입선을 다변화하는 전략으로 구사하는 것이 원료작황에 따른 수급문제를 미연에 방지할 수 있는 대안

표 2. 솔비톨의 공업적 용도와 처방

용 도	목 적	솔비톨(%)	사용방법
Flexible Glue	유연제	2-3	전내용물 혼합시 첨가
Tape Adhesives	섬유보강, 유연제	2.5	전내용물 혼합시 첨가
방화피복	가소제	5-10	aldehyde-amine수지에 첨가
셀로판	습윤조정제	6-10	
파혁	습윤조정제	3-8	
인쇄용롤타	내열성, 유연성	0.5-1.5	연화제로써 glycerin과 병용
섬유가공	계면활성제, 습윤조정		Sorbitan fatty acid estera로서 섬유조제와 병용
제지	유연성, 강연성	1-2	
폭약(dynamite)	안정제, 폭발성 향상		ethylene glycol 혹은 glycerin과 함께 초화 하여 제조
화장크림	유화제, 피부영양	3-18	70-75°C에서 혼합하여 첨가
화장수	유화제, 피부영양	3-5	전내용물 혼합시 첨가
샴푸	완충제		솔비톨 봉산 ester
치약	습윤조정, 청량감	10-60	전내용물 혼합시 첨가
담배	습윤조정	0.1-2	제1차공정 혹은 제2차공정에 첨가
종합비타민제	비타민C의 안정화, 비타민B ₁ , 미네랄 흡수촉진	5-20	전내용물 혼합시 첨가
종합아미노산제	아미노산의 안정	0.5-20	전내용물 혼합시 첨가
설파제	위장장해방지	30-40	전내용물 혼합시 첨가
당뇨환자용-감미료	혈당증가방지		음식에 설탕대신 첨가

표 3. 식품 공업용 솔비톨

분 야	용 도	효 과
다이어트 식품 장류	무설탕껌, 초코렛, 캔디, 챔 아이스크림, 스폰지케익, 당뇨환자용 대용식, 성인병 예방식품	저칼로리당류, 체지방예방, 치아 우식예방, 무설탕표기 가능
	고추장, 된장, 간장, 식초 인스턴트 양념류	맛의 개선, 보습효과, 맛의 변화 및 변색방지, 갈변화방지
김치류	배추김치, 깍두기, 열무 등	저작감 개선, 산도(pH)강하속도 감소하여 보존성증대, 비타민C 안정화
수산물 가공식품 제과	어묵, 어육 소세지, 햄, 각종 냉동연육, 콜임류, 볶음류, 젓갈식품	제품보존기간 연장, 신선도유지, 광택효과, 단백질변성방지
	초코렛, 캔디, 캐라멜 젤리, 쌀 과자, 비스킷, 스폰지케익, 아이스크림 등	청량감, 우식예방, 광택효과, 보항성, 보습효과, 저장기간 개선
음료, 주류 기타식품	파일주스, 유산균 음료, 유음료, 드링크제, 합성주류 등	맛의 개선, 노화방지, 품질보존, 청량감
	소스, 마요네즈, 토마토케첩, 파일통조림 등	안정제, 맛의 유지 및 보존효과, 보습효과 보향제, 광택효과

으로 판단된다. 분말 sorbitol 보다는 다소 저가로 공급되는 액상sorbitol은 치약공업에 있어서는 비결정성 grade가 요구되고 있기 때문에 국내 각 제조사에는 독특한 비법으로 70% 이상 sorbitol이 함유된 액상sorbitol을 영하 10°C 이하에서도 결정이 석출되지 않는 제품을 생산하여 판매하고 있다. 당알코올의 국내시장 현황은 sorbitol이 35,000톤 수준으로 최대시장을 형성하고 있고 나머지는 maltitol과 xylitol이 500-1,000톤 규모로 현재는 시장규모가 미미하지만 최근 비우식성 소재로 xylitol이 널리 이용되면서 당알코올의 급격한 성장세를 보이고 있다. 당알코올에 있어서 sorbitol이 가장 소비자들에게 널리

알려져 왔기 때문에, 국내에서는 sorbitol 자체에 대한 연구나 용도개발에 등한시 해온 것이 사실이다. 일본에서는 40년전부터 식품소재(표 3)로 사용해온 sorbitol을 현재에 이르러 자연계 분포, 생리적 기능 등에 대한 연구를 활발하게 진행시키고 있음을 타산지석으로 삼아야겠다. Sorbitol에 대한 연구가 진행될수록 식품산업, 일반공업(표 4) 및 제약산업(표 5)으로의 적용범위는 더욱 넓어져 sorbitol을 비롯한 당알코올산업은 더욱 번창할 것으로 기대된다. Sorbitol 용도별 수요현황(표 6)을

표 6. 93년, 95년, 96년, 97년도의 솔비톨 제형 및 용도별 수요현황

1993년 (단위 : M/T, %)			
구 분	용 도	수 량	구성비
분말	프리믹스용	5,000	52.1
	수산업용	3,500	36.5
	제과용	800	8.3
	의약용	300	3.1
	소 계	9,600	100.0
액상	치약용	10,000	47.6
	기 타	11,000	52.4
	소 계	21,000	100.0
합 계			100.0

1995년 (단위 : M/T, %)			
구 분	용 도	수 량	구성비
분말	프리믹스용	6,000	45.8
	무설탕껌용	3,000	22.9
	수산업용	3,000	22.9
	제과용	800	6.1
	의약용	300	2.3
소 계			100.0
액상	치약용	11,000	50.0
	기 타	11,000	50.0
	소 계	22,000	100.0
합 계			100.0

표 4. 일반 공업용 솔비톨

분 야	용 도	효 과
화장품	피부보호용 연고, 크림, 화장수, Make-Up, Shampoo	피부보호, 유연, 영양, 보습효과, 유화제, 완충제
기호, 담배, 치약		습윤제, 보습제, 보향제,
위생품		유연제, 결정석출방지,
기타	Sorbitan ester제조, 전해콘 텐사, 세로판, 피혁, 잉크 부동액, 인쇄용롤라, 현상 액, 수용성유지	계면활성제 원료, 붕산의 척화, 혈당상승 억제, 비타민 B군 합성촉진

표 5. 제약 산업용 솔비톨

분 야	용 도	효 과
감미제	당뇨환자용 감미제, 솔비톨 주사액	체내 혈당상승 억제, 비타민 B군 합성촉진
부형제	연고기제, 젤라틴 캡슐, 보호용 크림 등	
안정화제	비타민 C 및 종합 아미노산 제제	아미노산 류의 안정화
기타	조혈제, 이뇨제, 내복용 드링크제	정장효과, 미네랄 흡수 촉진

표 6. 계속

		(단위 : M/T, %)	
구 분	용 도	수 량	구성비
분말	프리미스용	4,000	32
	무설탕껌용	3,000	24
	수산업용	3,000	24
	제과제빵용	1,500	12
	의약용	1,000	8
	소 계	12,500	100
액상	치약용	10,000	40.0
	수산물가공용	6,000	24
	의약용	2,500	10
	제과, 제빵용	2,000	8.0
	계면활성제용	1,000	4.0
	PPG용	1,000	4.0
	식품첨가물, 기타	2,500	10.0
	소 계	25,000	100.0
	합 계	37,500	100

		(단위 : M/T, %)	
구 분	용 도	수 량	구성비
분말	프리미스용	5,000	34.5
	무설탕껌용	4,000	27.6
	수산업용	5,000	34.5
	의약용	500	3.4
	소 계	14,500	100
	치약용	12,000	42.6
액상	수산물가공용	6,000	21.3
	의약용	2,500	8.9
	제과, 제빵용	2,000	7.1
	계면활성제용	3,000	10.6
	PPG용*	미 집계	-
	기타	2,700	9.6
	소 계	28,200	100.0
	합 계	427,100	100

*PPG용으로 사용되던 sucrose 대체로 사용량이 대폭 증가됨.

보면 sorbitol 판매량의 신장은 새로운 용도의 개발에 의해 좌우되며 따라서 각 업체들은 새로운 용도의 개발에 지대한 노력과 연구 투자를 다하고 있는 것으로 보인다. 국내에서도 최근 백광산업이 sorbitol 생산에 참가하여 각 업체들(표 7)간의

표 7. 국내 솔비톨 제조사 및 취급업체

회사명	연락처	생산시설 및 판매사 소재지	생산규모(MT/년)	비 고
LG화학	0555-31-4114	울산시 울주군 온양면 망향리 388번지	21,000	제조사
삼양제넥스	0522-61-2511	울산시 남구 매암동 360-25번지	20,000	제조사
백광산업	0654-467-0248	전북 군산시 소룡동 31번지	20,000	제조사
롱프랑코리아	3472-5114	서울시 서초구 서초동 1321-1번지		판매(로켓트)
금영상사	745-1931	서울시 종로구 명륜동 1가 10-1번지		판매(동화화성)
고국통상	730-9135	서울시 종로구 수송동 80-6번지		판매(Sorini)
태평양	0345-491-9691	경기도 안산시 신길동 1058번지		판매(로켓트)
SBI 코리아	561-7341	서울시 강남구 역삼동 733-22번지		판매(세레스타)

표 8. 1997년 국내 솔비톨 판매현황(수량 M/T)

구 분	액 상	분 말	비 고
백광산업	5,000	-	
삼양제넥스	7,500	1,000	수출량 7,500
LG화학	12,000	11,000	
수입	4,000	4,300	
합 계	28,500	16,300	

치열하고 시장점유율 확장에 불을 당겼지만 제품의 질과 용도 개발에도 선의의 경쟁이 시작될 것으로 보인다.

향후 동향

향후의 sorbitol 시장은 청량음료산업이 또 다시 호황국면으로 진입하고 있는 주변상황을 볼 때 큰 폭으로 신장이 예상되며 다른 당알코올들과의 혼합이용도 크게 늘어날 것으로 전망된다. 또한 아스파탐과 같은 비당질계 감미제와의 복합사용 움직임도 이와 무관하지 않는 것으로 보인다. 국내 산업과 연계해 볼 때 sorbitol의 새로운 용도는 특히 저작감 개선, 보존 기간의 연장, 비타민C 안정화 기능을 고려해 볼 때 김치산업에 우선적인 적용이 요망된다. 환원기를 갖고 있지 않기 때문에 제품의 사용중에 갈변화현상이 발생하지 않아, 간장 등의 조미식품의 환원당 대체효과가 기대된다. 사료산업에서는 비타민 B군 결핍 사료에 sorbitol을 첨가했을 경우 마우스의 생존율이 회복된 결과등을 종합해 볼 때 적용 가능성이 높은 것으로 사료된다. 또한 당알코올의 일종인 glycerol이 추출용매 또는 비타민 C 안정제로서 정유(essential oil) 생산공정에서 이용되고 있는 점을 볼 때 sorbitol도 약용식물 추출물 가공산업에 적용할 수 있을 것으로 판단된다. Sorbitol의 특성중 침투 이행성 및 가격적 측면에서 우수하기 때문에 적용 가능성이 더욱 높은 것으로 사료된다. 이외에도 sorbitol은 향후 성장가능성이 큰 사업분야인 효소제제 및 생물농약 등의 안정성을 향상시키는데도 이용될 수 있어, 식품산업에서 면가공용 유화제 및 분산제 용도 등으로 인해 향후 sorbitol의 이용도는 다양해지고 확대되어질 것으로 전망된다.

참고문헌

1. Barrow, K. D., J. G. Collins, D. A. Leigh, P. L. Rogers, and R. G. Warr. 1984. Sorbitol production by *Zymomonas mobilis*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **20**: 225-232.
2. Doelle, H. W. and P. F. Greenfield. 1985. Fermentation pattern of *Zymomonas mobilis* at high sucrose concentrations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **22**: 411.
3. Jang, K. H., S. J. Jung, H. S. Chang and U. H. Chun. 1996. Improvement of the process for sorbitol production with *Zymomonas mobilis* immobilized in K-carageenan. *Process Biochemistry* **31**: 485-492.
4. Kim, W. K., U. K. Chun, Y. M. Park, C. H. Kim, E. S. Choi, and S. K. Rhee. 1994. L-sorbose production of glucose and fructose using *Zymomonas mobilis* and *Gluconobacter suboxydans* in a two-stage Fed-batch reactor. *Process Biochemistry* **29**: 277-283.
5. Loos, H., M. Voiler, B. Rehr, Y. D. Stierhof, H. Sahm and G. A. Sprenger. 1991. Localization of the glucose-fructose oxidoreductase in wild type and overproducing strains of *Zymomonas mobilis*. *FEMS Microbiol. Lett.*, **84**: 211-216.
6. Newbrun, E. 1989. *Cariology*, pp. 148-150. 3rd Edition; Quintessence publishing Co. Inc., USA.
7. Park, Y. M., E. S. Choi, and S. K. Rhee. 1994. Effect of toluene-permeabilization on oxidation of D-sorbitol to L-sorbose by *Gluconobacter suboxydans* cells immobilized in calcium alginate. *Biotech. Lett.* **16**(4): 345-348.
8. Reichstein, T. and A. Grussner. 1934. A good synthesis of L-ascorbic acid (vitamin C). *Helv. Chim. Acta*, **17**: 311-328.
9. Roquette, 1996. Sorbitol brochure.
10. Sorini Corp. 1995. catalog.
11. Triller, M. 1991. Sugars sweeteners and dental caries prevention In Sugaress- The way forward, pp. 70-84. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., UK.
12. Takafumi, K. 1997. Enzymatic and fermentative production of new sugary materials. pp. 3-10. 한국농화학회 및 한국식 품과학회 합동학술발표 논문초록집.
13. Viikari, L. 1984. Formation of levan and sorbitol from sucrose by *Zymomonas mobilis*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **19**: 252-255.
14. Vincent, P.-M. 1991. Sugars sweeteners and EC regulations In Sugaress-The way forward, pp. 100-124. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., UK.
15. Wursch, P. 1991. Metabolism and Tolerance of sugarless sweeteners In Sugaress-The way forward, pp. 32-51. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., UK.
16. Zachariou, M. and R. K. Scope. 1986. Glucose-Fructose Oxidoreductase, a new enzyme isolated from *Zymomonas mobilis* that is responsible for sorbitol production. *J. Bacteriol.*, **167**: 863-869.
17. 권혁건, 육 철. 1994. 이소말토올리고당의 물리화학적 특성 및 식품에서의 이용. 생물산업 **7**(2): 26-30.
18. 길정환. 1997. 솔비톨 및 자일리톨 배합껌 저작이 구강환경에 미치는 영향에 관한 실험적 연구. 박사학위논문, 경희대학교, 대한민국.
19. 백광산업, 1997. 제품캐럴로그
20. 小林 久子. 1996. マンニトール In 糖アルコールの 新知識. pp. 102-125. 食品化學新聞社, 日本.
21. 鹽津 晋. 1996. ソルビトール In 糖アルコールの 新知識. pp. 126-145. 食品化學新聞社, 日本.
22. 전여한, 김원국, 조동욱, 김인철, 이상기. 1992. *Zymomonas mobilis*와 *Gluconobacter suboxydans*를 이용한 돼지감자로부터 D-sorbitol 및 L-sorbose 생성에 관한 연구. 한국생물공학회지 **8**(1): 10-16.
23. 식품저널. 1997. 기능성 감미료의 시장동향 및 기능성 감미료의 종류와 특성. pp. 18-26, 9월호.
24. 윤종원, 서승현, 전영중. 1997. 생물공학적 방법에 의한 당알코올의 생산기술의 개발, 생물산업 **10**(1): 37-43.
25. 장기호, 김영목, 장현수, 전여한. 1996. *Zymomonas mobilis*에 의한 Packed Bed Reactor를 이용한 연속적인 sorbitol의 형성. 한국생물공학회지 **11**(1): 58-64.