

저열량 감미료 Tagatose의 이화학적 특성

노희진 · 김상용 · 김석신* · 오덕근** · 한기영*** · 노봉수***
동양제과(주) 기술개발연구소, *가톨릭대학교 식품영양학과,
우석대학교 식품공학과, *서울여자대학교 식품·미생물공학과

Physicochemical Properties of a Low Calorie Sweetener, Tagatose

Hoe-Jin Roh, Sang-Yong Kim, Suk-Shin Kim*, Deok-Kun Oh**,
Kee-Young Han*** and Bong-Soo Noh***

R&D Center, Tong Yang Confectionery Co.

*Department of Food Nutrition, The Catholic University

**Department of Food Science and Technology, Woosuk University

***Department of Food and Microbial Technology, Seoul Women's University

Abstract

The physicochemical properties of tagatose, a low calorie sweetener, was investigated. Rheological property of tagatose solution was found to be Bingham fluid. As the concentration of tagatose increased from 10 to 50% at 25°C, the viscosity increased from 1.65 to 5.14 cp. When the temperature of 40% tagatose solution increased from 15 to 55°C, the viscosity decreased from 4.59 to 2.33 cp. The melting onset temperature and endothermic enthalpy of tagatose were 130.4°C and -202.3 J/g, respectively, which were obtained from the analysis of differential scanning calorimetry. Tagatose showed higher water absorption than sucrose under 85-100% of relative humidity. Tagatose was less soluble than sucrose at 20-70°C. Water activity of tagatose in 60% concentration was 0.892, which was lower than 0.957 of sucrose solution. Tagatose solution adjusted from pH 2 to pH 12 was stable after 3 days. Amount of tagatose was not changed after heat treatment at 154°C for 4 hours. But a browning reaction was found and absorbance of a tagatose solution increased with heat treatment.

Key words: tagatose, physicochemical properties, differential scanning calorimetry, viscosity

서 론

Galactose의 이성질체인 tagatose는 설탕과 가장 유사한 물리적, 화학적 성질을 가지고 있다. 설탕의 0.92배의 감미도를 지닌 육탄당 tagatose는 설탕과 달리 비열량 감미료이며 체내에 흡수시 거의 대사되지 않아 과량을 섭취해도 설사를 유발하지 않는 특징이 있다. 또한 열과 pH에 대한 안정성이 우수하여 식품첨가물로 사용이 가능하고 평형상대습도 조절능력이 뛰어난 것으로 알려져 있다⁽¹⁾. 일반적으로 tagatose는 요구르트, 분유, 또는 여러 가지 치즈에 소량 존재하는 것으로 알려져 있고 가열에 의해 잘 파괴되지는 않지만 설탕과 마찬가지로 브라운 반응을 일으킨다⁽²⁾.

쥐의 식이 실험에서 설탕 30% 투여시 실험 쥐의 중량이 20% 이상 증가한데 비하여 같은 양의 tagatose 투여시 오히려 중량이 15% 감소한다고 보고되었다⁽³⁾. 또한, 충치의 원인이 되지 않고, 포도당이나 설탕처럼 혈중 당농도를 증가시키지 않는 것으로 알려져 있다⁽³⁾. 다른 당이나 당알콜의 경우 sorbitol은 2.4 kcal/g, xylitol은 4 kcal/g, 설탕은 4 kcal/g의 대사 에너지를 지님에 비하여 D-tagatose는 이들 당보다 낮은 2 kcal/g의 대사 에너지를 가질 뿐만 아니라 다른 당이나 당알콜과는 달리 실제 이용할 수 있는 에너지가 0 kcal/g에 가깝다⁽³⁾. 그러므로 tagatose는 diet 감미료로서 사용이 가능하다.

Tagatose는 galactose나 galactose의 당 알코올인 dulcitol을 원료로 하여 화학적 방법, 효소적 방법, 미생물을 이용한 발효 방법으로 생산할 수 있다⁽⁴⁾. 화학적 방법으로는 lactose를 가수분해하여 나온 galactose

Corresponding author: Bong-Soo, Noh, Department of food & Microbial Technology, Seoul Women's University, 126 Kongnung-dong, Nowon-gu, Seoul 139-774, Korea

를 calcium 등을 촉매로 하여 tagatose-calcium-hydroxide 복합체를 만들어 이성화시켜 tagatose를 생산하고⁽⁵⁾, 효소적 방법으로는 D-tagatose 3-epimerase를 이용하여 L-sorbose로부터 생산한 경우와⁽⁶⁾ arabinose-ketol-isomerase에 의해서 galactose로부터 생산한 경우⁽⁴⁾, 그리고 dulcitol dehydrogenase에 의해서 dulcitol로부터 생산한 보고가 있다⁽⁷⁾. 미생물 발효에 의한 tagatose의 생산은 dulcitol을 기질로 하여 생산한 경우^(7,11)와 galactose를 기질로 사용하여 생산한 경우⁽⁴⁾가 있으나 아직까지 그 수율과 생산성이 매우 낮게 나타나고 있다.

다른 저 칼로리 또는 무 칼로리 감미료와는 달리 tagatose는 요리 중 가열에 잘 견디고, 설탕과 같은 볼륨감, 텍스처, 맛을 부여한다. 여러 가지 면에서 설탕과 유사한 물리적 성질을 갖고 있지만 무 칼로리 감미료이므로 tagatose의 첨가에 의하여 제과, 제빵, 아이스크림 및 유제품 등의 다양한 식품을 저칼로리 식품으로 개발할 수 있다. Tagatose를 초콜렛 제품에 저열량 감미료로 첨가하여 설탕을 첨가한 초콜렛 제품과 비교한 결과 점성 특성과 열 특성에서 유사하다는 결과를 얻은 바 있다⁽¹²⁾. 그러므로, 본 연구에서는 tagatose를 식품에 적용하기 위해 이화학적 특성을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 tagatose는 MD사(Denmark)로부터 구입하여 사용하였고, 설탕은 삼양사의 제품을 사용하였다.

Differential scanning calorimetry (DSC)

Tagatose의 용융점은 DSC를 이용하여 측정하였고, 용융 개시 온도를 용융점으로 하였다. DSC는 thermal analyzer (DSC-200, Netzsch, Germany)를 사용하였다. 수은(용융점=-38.8°C, 엔탈피=-11.44 J/g)과 indium (용융점=156.6°C, 엔탈피=-28.59 J/g)을 이용하여 온도와 엔탈피를 보정하였다. 시료를 각각 8~10 mg 취하여 aluminum pan에 넣고 압축기로 밀봉하였다. 대조구로 사용한 pan은 빈 pan을 밀봉한 후 사용하였고 sucrose와 tagatose를 100°C에서 220°C까지 10°C/min의 속도로 가열하였다. 흡열 엔탈피(ΔH)는 열 곡선에 나타난 한 물부분의 면적으로부터 계산하였고 열 곡선이 급격히 감소하기 시작하는 온도를 용융 개시 온도(T_o , onset temperature), 그 값이 최저를 나타내는 온도를 정점 온도(T_p , peak temperature), 증가가 더 이상 일어나지 않는

온도를 종료 온도(T_c , conclusion temperature)로 하여 각각의 온도를 열 곡선으로부터 구하였다.

점도측정

Tagatose 용액의 점도는 Rotovisco RV20 (M5, Haake, Germany)을 이용하여 측정하였으며, sensor는 NV를 사용하였고 측정범위는 전단속도 10~2500 s^{-1} 범위로 하였다.

수분활성도 측정

Tagatose와 sucrose용액의 농도를 5% (w/v)에서부터 포화용액이 될 때까지 실온(20°C)에서 시료 용액을 조제하여 수분활성측정기(Novasina, Swiss)로 측정하였다.

흡습성 측정

데시케이터(20°C)에서 상대습도가 85, 90, 94, 97, 100%가 되도록 potassium chloride, barium chloride, potassium nitrate, potassium sulfate로 만든 포화 염용액과 증류수를 각각 넣어 평형상태가 되게 한 후 시료를 미리 무게를 측정해 둔 용기에 넣어서 시료들의 평형된 무게변화로부터 흡습성을 측정하였다.

$$\text{흡습성(\%)} = \frac{\text{흡습후 시료의 무게(g)} - \text{흡습되기 전 시료의 무게(g)}}{\text{흡습되기 전 시료의 무게(g)}} \times 100$$

용해도 측정

실온에서 과포화된 용액을 밀봉하여 20, 30, 50, 70°C에서 유지시킨 후 일정한 부피의 용액을 취하여 용기안에 넣어 무게가 변하지 않을 때까지 건조시켜 다음과 같은 공식에 의하여 포화농도의 용해도를 계산하였다⁽¹⁴⁾.

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

pH 안정성 시험

pH에 대한 안정성을 조사하기 위해 HCl과 NaOH 용액으로 pH 2~12로 조절하여 10% (w/v) tagatose용액을 만들었다. 이 용액을 상온에서 방치하여 3일 후 HPLC (LC-10AD, Shimadzu, Japan)로 tagatose를 정량하여 확인하였다. 사용한 칼럼은 carbohydrate analysis (3.9×300 mm, Waters, USA)이며, 용매는 GC급 아세트나이트릴과 증류수를 80:20으로 혼합하여 사용하였고, 분석시 유속은 2 mL/min 이었다.

열 안정성 시험

열안정성은 20% (w/v) tagatose 용액 10 mL를 수기에 취해서 냉각관을 연결하여 oil bath에 넣고 124, 134, 144, 154°C에서 0.5, 1, 2, 4시간 열처리한 후 이 용액에 남아 있는 tagatose의 양을 HPLC로 측정하여 조사하였다. 열처리에 따른 갈변정도는 위에서 처리된 용액을 분광광도계(HP 8452 diode array spectrophotometer, Hewlett Packard, USA)로 scanning한 후 최대 흡광도를 보인 270 nm에서 흡광도를 측정하였다.

결과 및 고찰

Tagatose와 다른 감미료와의 일반특성 비교

Tagatose, 대표적 감미료인 설탕, 그리고 많이 사용하는 당알콜인 sorbitol과 erythritol의 특성을 비교하여 Table 1에 나타내었다⁽¹²⁾. Tagatose의 특성의 일부분은 실험에 의하여 확인하였고 나머지는 다른 논문을 인용하여 비교하였다. 다른 감미료의 특성은 Levin 등⁽¹²⁾의 결과를 인용하였다. Tagatose의 감미도는 설탕의 0.92배였으며 당알콜과 달리 섭취시 청량감은 없었다. 또한, tagatose는 설탕과 가장 유사하며 충치를 유발하지 않고 대사과정중 insulin을 필요로 하지 않는 당알콜이 지닌 장점을 특성으로 갖고 있을 뿐 아니라 특히, 다른 당이나 당알콜과는 달리 실제 이용할 수 있는 에너지가 0 kcal/g에 가까운 비 열량성인 우수한 특성을 지닌 감미료이었다⁽¹⁻³⁾.

Tagatose 용액의 점도 특성

Tagatose 용액을 농도별로 제조하여 25°C에서 점도를 측정하였다(Fig. 1). 용액의 농도가 증가할수록 점도가 증가하였으며, 점성특성은 Bingham 유체의 특성을 나타내었다.

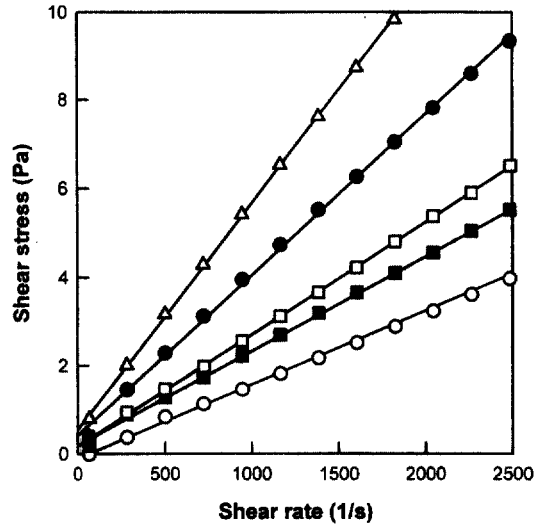


Fig. 1. Effect of concentration on the viscosity of tagatose at 25°C. ○—○: 10% tagatose solution, ■—■: 20% tagatose solution, □—□: 30% tagatose solution, ●—●: 40% tagatose solution, △—△: 50% tagatose solution.

을 나타내었다. 10% 용액의 점도는 1.65 cp, 20% 용액은 2.14 cp, 30% 용액은 2.55 cp, 40% 용액은 3.61 cp, 50% 용액은 5.14 cp를 나타내 비교적 저 점도를 보여주었다. 점도를 비교하기 위해 50% sucrose 용액을 만들어 위와 동일한 조건에서 점도를 측정해 본 결과, 6.63 cp로 50% tagatose 용액보다 약간 높게 나타났다. Bingham 유체의 특성을 나타내는 또 다른 요소인 yield stress는 0.2~0.5 Pa로 농도에 따른 상관관계는 보여주지 않았다.

40% tagatose 용액을 만들어 온도별로 10~2500 s⁻¹의 전단속도 조건에서 점도를 측정하였다. 일반적인

Table 1. Comparative evaluation of carbohydrate sweeteners

Characteristics	D-tagatose	Sucrose ¹⁾	Sorbitol ¹⁾	Erythritol ¹⁾
Sweetness	0.92	1.0	0.5~0.6	0.5~0.75
Taste	Clean /no aftertaste	Clean /no aftertaste	Clean /no aftertaste	Clean /no aftertaste
Cooling effect	No	No	Yes	Yes
Gross energy	4 kcal/g ¹⁾	4 kcal/g	4 kcal/g	4 kcal/g
Metabolizable energy	2 kcal/g ¹⁾	4 kcal/g	2.4 kcal/g	4 kcal/g
Available energy	0 kcal/g ¹⁾	4 kcal/g	4 kcal/g	0.4 kcal/g
Dental aspect	Noncariogenic ²⁾	Cariogenic	Noncariogenic	Noncariogenic
Insulin demand	None ²⁾	High	None	None
Physical form	Crystals	Crystals	Crystals	Crystals
Melting point	134°C	185°C	110°C	121°C
Laxative effect	Low	None	High	Medium

¹⁾reference 12.

²⁾reference 15.

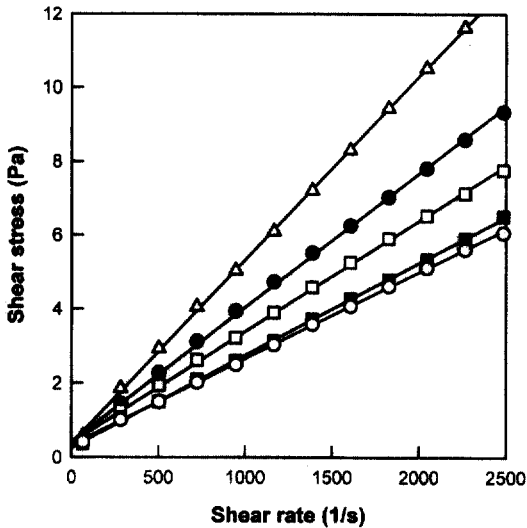


Fig. 2. Effect of temperature on the viscosity of tagatose with 40% solution. ○—○: 55°C, ■—■: 45°C, □—□: 35°C, ●—●: 25°C, △—△: 15°C.

로 온도가 증가하면 점도는 떨어지는데 Fig. 2에서 보는바와 같이 tagatose 용액 경우에도 온도가 증가함에 따라 점도가 감소하였다. 온도별 점도를 살펴보면 15°C에서 4.95 cp, 25°C에서 3.61 cp, 35°C에서 2.99 cp, 45°C에서 2.57 cp, 55°C에서는 2.33 cp를 나타내었다.

Tagatose와 sucrose의 열 특성

Tagatose와 sucrose의 열 특성을 비교하기 위해 DSC를 행하였다(Fig. 3). 그림에 나타난 것같이 tagatose의 열 곡선은 설탕보다 낮은 온도에서 감소하였고 감소 정도도 완만하였다. Tagatose의 열 곡선이 완만히 감소한 것은 식품용 tagatose를 사용하였기 때문이었다. 실제 시약용 tagatose의 경우는 함몰되는 면적은 비슷하였으나 감소 정도는 급하게 나타났고 용융개시 온도와 종료 온도간의 차이도 작게 나타났었다(data not shown). Tagatose의 용융개시 온도는 130.4°C, 흡열 엔탈피는 -202.3 J/g이었고, sucrose의 용융개시 온도는 187.1°C, 흡열 엔탈피는 -133.2 J/g이었다(Table 2). 일반적으로 sucrose의 용융점은 185~187°C, tagatose의 용융점은 134~135°C로 알려져 있다. 본 실험 결과와 차이가 나는 것은 사용한 pan의 재질, 실험조건, 기기적 특성, 시료의 상태 등에 기인한 것 같다.

수분활성도

Tagatose와 sucrose의 수분활성도를 비교한 결과는 Fig. 4와 같다. Sucrose의 수분활성도는 30% 이하의

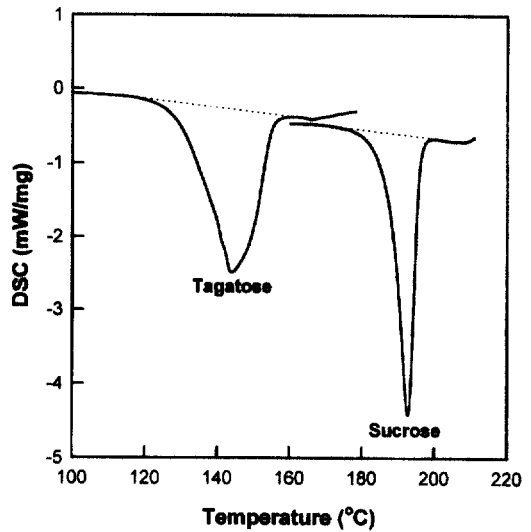


Fig. 3. DSC thermograms of tagatose and sucrose.

Table 2. DSC characteristics of tagatose and sucrose

	T _o (°C) ¹⁾	T _p (°C) ²⁾	T _c (°C) ³⁾	ΔH (J/g) ⁴⁾
Tagatose	130.4	144.0	155.6	-202.3
Sucrose	187.1	192.8	195.8	-133.2

¹⁾T_o: onset temperature.

²⁾T_p: peak temperature.

³⁾T_c: conclusion temperature.

⁴⁾ΔH: enthalpy.

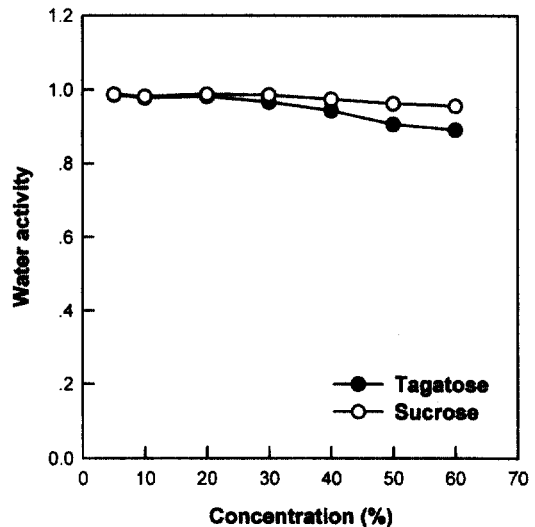


Fig. 4. Changes in water activities of tagatose and sucrose solutions on different concentration at 20°C.

농도에서는 비슷하다가 그 후에 떨어지기 시작했고 tagatose는 20%의 농도 이후부터 낮아졌다. 수분활성도는 60% 농도에서 tagatose는 0.892, sucrose는 0.957

로 tagatose가 더 낮은 수분활성도를 보여주었다.

흡습성 및 용해도

상대습도 85~100%의 범위에서의 흡습성 측정의 결과는 Fig. 5와 같다. 85%에서의 tagatose의 흡습성은 4.29로 sucrose의 0.16보다 높았다. 85% 이상의 상대습도조건에서도 tagatose가 sucrose보다 높았다. 20°C에서 70°C까지의 온도 변화에 따른 용해도에 대한 결과는 Fig. 6에 나타났는데 tagatose가 sucrose보다 낮았다.

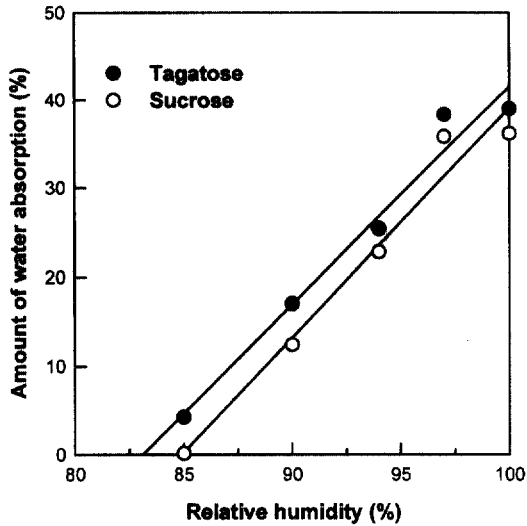


Fig. 5. Changes in the amount of water absorption of tagatose and sucrose at different relative humidities at 20°C.

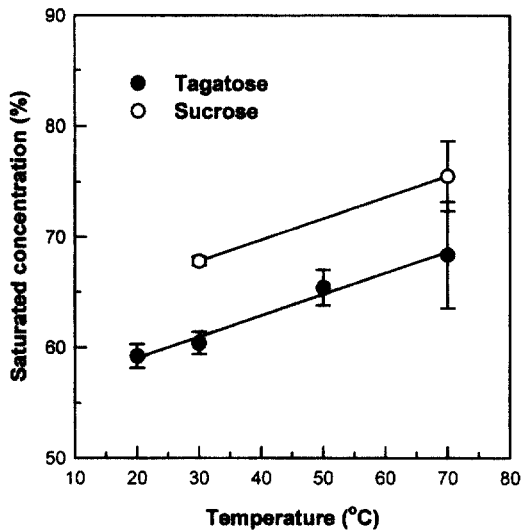


Fig. 6. Changes in saturated concentration tagatose and sucrose solutions at various temperatures.

pH 및 열안정성

pH에 대한 안정성을 조사하기 위한 결과는 Fig. 7과 같다. pH 2에서 pH 12까지 조정한 10% (w/v) tagatose 용액을 3일 후 관찰하였는데 관찰 전 pH 범위에 대하여 안정하였다. Fig. 8에서 보는 바와 마찬가지로 20% (w/v) tagatose 용액을 154°C에서 4시간 열처리하였을 때 거의 변성이 되지 않았다. 124~144°C에서도 거의 변성이 되지 않았다(data not shown). 그러나 높은 온도에서 열처리를 한 경우 육안으로 갈변화를 볼 수 있었다.

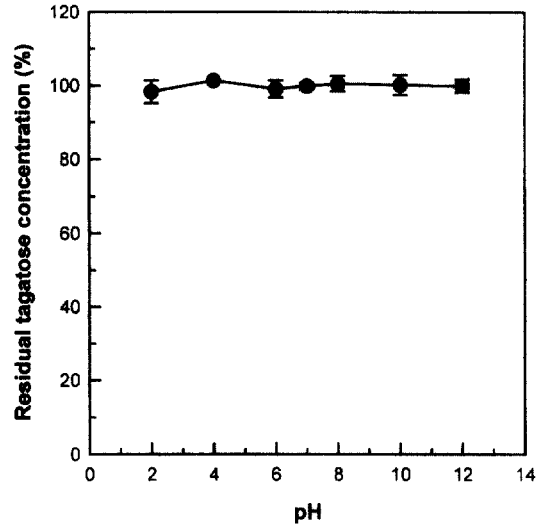


Fig. 7. Changes in residual concentration of tagatose at different pH.

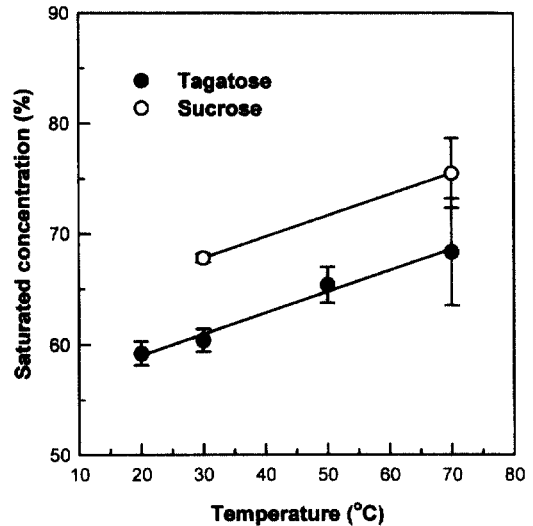


Fig. 8. Changes in residual concentration of tagatose heated to 154°C.

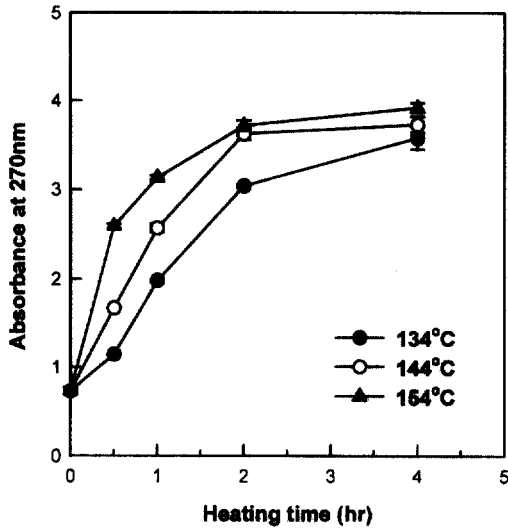


Fig. 9. Changes in the absorbance of tagatose solution after different heat treatments.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 열처리 시간에 따라 흡광도 값이 증가하여 열에 의한 갈변화가 이루어졌음을 알 수 있다. 초기 흡광도는 0.73으로 1시간 동안 134, 144, 154°C로 열처리하였을 때의 흡광도는 각각 1.98, 2.57, 3.14이었다.

요 약

새로운 저열량 감미료인 tagatose를 식품에 적용하기 위해 여러 가지 이화학적 특성을 조사하였다. Tagatose 용액은 Bingham 유체의 점성 특성을 보여주었고 용액의 농도가 25°C에서 10%에서 50%로 증가할수록 점도가 1.65 cp에서 5.14 cp로 증가하여 비교적 저 점도를 보여주었다. 또한, 온도가 15°C에서 55°C로 증가함에 따라 점도가 4.59 cp에서 2.33 cp로 감소함을 보여주었다. Differential scanning calorimetry에 의하여 용융 특성을 조사한 결과 tagatose의 용융 개시 온도는 130.4°C, 흡열 엔탈피는 -202.3 J/g이었다. 수분활성도는 60% 농도에서 tagatose는 0.892, sucrose는 0.957로 tagatose가 더 낮은 수분활성도를 보여주었다. 흡습성은 상대습도 85%에서 100%까지 tagatose가 sucrose보다 높았다. 20°C에서 70°C까지의 온도 변화에 따른 용해도를 보았을 때는 tagatose가 sucrose보다 낮았다. pH 2에서 pH 12까지 조정된 용액을 3일 후 관찰하였는데 pH에 대하여 안정하였다. 또한 154°C까지 4시간 열처리하였을 때 거의 변성이 되지 않았다. 그러나 높은 온도에서 열처리를 한 경우 육안으로 보이는 갈변

화에 의하여 흡광도가 증가하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 논문은 보건복지부의 보건의료기술연구과제비 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

문 헌

- Zehner L.R.: D-Tagatose as a low-calorie carbohydrate sweetener and bulking agent. *U.S. Patent* 4,786,722 (1988)
- Mazur, A.W.: Functional sugar substitutes with reduced calories. *Eur. Patent* 0341062A2 (1989)
- Livesey, G. and Brown, J.C.: D-Tagatose is a bulk sweetener with zero energy determined in rats. *J. Nutr.*, **126**, 1601-1609 (1996)
- Cheetham, P.S.J. and Wootton, A.N.: Bioconversion of D-galactose into D-tagatose. *Enzyme Microb. Technol.*, **15**, 105-108 (1993)
- Beadle, J.R., Saunders, J.P. and Wajda, T.J.J.: Process for manufacturing tagatose. *U.S. Patent* 5,002,612 (1991)
- Itoh, H., Sato, T., Takeuchi, T., Khan, A.R. and Izumori, K.: Preparation of D-sorbitose from D-tagatose by immobilized D-tagatose 3-epimerase. *J. Ferment. Bioeng.* **79**, 184-185 (1995)
- Izumori, K. and Tsuzaki, K.: Production of D-tagatose from D-galactitol by *Mycobacterium smegmatis*. *J. Ferment. Technol.*, **66**, 225-227 (1988)
- Itoh, H., Okaya, H., Khan, A.R., Tajima, S. Hayakawa, S. and Izumori, K. Purification and characterization of D-tagatose 3-epimerase from *Pseudomonas* sp. ST-24. *Biosci. Biotech. Biochem.* **58**, 2168-2171 (1994)
- Muniruzzaman, S., Tokunaga H. and Izumori, K.: Isolation of *Enterobacter agglomerans* strain 221e from soil, a patent D-tagatose producer from galactitol. *J. Ferment. Bioeng.*, **78**, 145-148 (1994)
- Izumori, K., Miyoshi, T., Tokuda S. and Yamabe, K.: Production of D-tagatose from dulcitol by *Arthrobacter globiformis*. *Appl. Environ. Microbiol.*, **46**, 1055-1057 (1984)
- Shimonishi, T., Okumura Y. and Izumori K.: Production of L-tagatose from galactitol by *Klebsiella pneumoniae* strain 40b. *J. Ferment. Bioeng.*, **79**, 620-622 (1995)
- Levin, G.V., Zehner, L.R., Saunders, J.P. and Beadle, J.R.: Sugar substitutes: their energy values, bulk characteristics, and potential health benefits. *Am. J. Clin. Nutr.*, **65**, 1161S-1168S (1995)
- Roh, H.J., Kim, S.Y., Noh, B.S., Kim, S.Y. and Oh, D. K. : Application of a low calorie sweetener, tagatose, to chocolate product (in Korean). *Kor. J. Food Sci. Technol.*, **30**, 237-240 (1998)
- You, J.H.: *Experiment in Food Science and Engineering.*, Tamgdang, Seoul, p.388 (1990)
- Biospherics: Tagatose overview. <<http://www.biospherics.com/biotech/>> (1998)