Food Engineering Progress.
Vol. 1, No. 3, pp. 179~183 (1997)

구강위생 증진제용 솔비톨 제조에 미치는 말티톨 및 올리고당의 영향

박영민 · 조인식 · 백인섭 · *정인식
애경산업 중앙연구소, * 경희대학교 유전공학과

Effect of Maltitol and Oligosaccharide on the Formulation of Sorbitol for Oral Care Products

Young-Min Park, In-Shik Cho, In-Sup Baik, and In-Sik Chung*
Aekyung Industrial Central Research Lab. 72-6 Youngjeon-Dong, Tong-Gu Taejon 300-200, Korea
**Department and Institute of Genetic Engineering, Kyung Hee Univ. Suwon, Korea*

Abstract

Liquid sorbitol produced by catalytic hydrogenation of D-glucose is not suitable for cosmetics and pseudo-phamaceuticals such as toothpaste and mouthwash due to its crystallizing property. In this study, the effect of maltitol, raffinose and oligosaccharide (a mixture of panose, isomaltose and glucose) on the capacity to prevent crystallization of sorbitol were investigated. Non-crystallizing sorbitol was obtained only when both maltitol (5.15%) and oligosaccharide (14.0%) were added to liquid sorbitol at degassing condition. The sorbitol formulated at this condition was found to be non-crystallized for 60 days at −15℃ and be compatible with other ingredients of oral hygiene products.

Keywords: Non-crystallizing sorbitol, maltitol, oligosaccharide, cosmetics and toothpaste

서 론

인간이 행복한 삶을 영위하는 데 있어서 여러 질환으로 부터 해방되는 것은 필수 요건 중의 하나일 것이다. 이런 질환으로부터 벗어나려면 무엇보다도 예방이 가장 바람직 하며 예방을 위해 여러 위생용품들을 일상생활에서 늘 가까이 하고 있으며, 좀 더 나은 효능을 가진 의약품 및 위생용품 개발에 온갖 노력을 경주하고 있다. 최근에 들어서 눈부신 경제 성장의 덕택으로 윤택한 식생활을 영위하고 있지만, 이에 동반한 각종질환들도 증가하고 있는 추세이다. 특히 치아우식 등의 구강질환은 섭취하는 음식물의 감미성분에 의한 영향을 크게 받으며 국민건강 측면에서 보호 중요성이 증대하고 있다. 구강 위생용품으로 사용되는 세치제는 1950년대에 비로소 국내에 소개되어 지금도 널리 이용되고 있는 생활필수품으로 인식되고 있다. 국내에서 세치제는 고유한 기능을 가진 각 성분들이 조화롭게 배합되어 임상학적으로 효능 · 효과를 평가받은 후 제품화되어 시판되는 의약부외품으로 분류되어 약사법 등에 의해 엄격히 관리되고 있다. 세치제의 성분들 중 제품내에 적절한 수분을 유지시켜 사용감을 증대시켜주는 성분을 습윤제라고 일컷는데 함량은 30~60% 정도 차지하는 주요성분으로 주로 글리세롤이나 솔비톨이 많이 이용되고 있다. 이중 솔비톨은 1872년에 프랑스 화학자 Boussingault에 의해 마가나무(rowan) 에서 처음 분리된 이래 배, 사과, 체리 등의 과일에 다량 존재하는 것으로 알려지고 있으며 6개의 하이드록실기(OH-)를 가지고 있는 6탄당알콜(hexitol)로서 D-sorbitol 또는 D-glucitol 이라고 불리며, 생산방법은 미생물의 산화환원효소(oxidoreductase)를 이용하여 과당으로 부터 생산하는 것과 중금속 촉매를 사용하여 포도당을 환원해 얻는 두가지로 구별된다. 솔비톨은 상쾌한 청량감과 함께 설탕의 60~70%의 감미를 가지고 있는 식품 첨가물로서 제과 · 식품 · 수산물 · 의약품공업 등에서 광범위하게 사용되고 있으며, 특히 비타민 C의 합성원료와 세치제, 화장품 등의 습윤조정제 및 유연조정제로서 사용되고 있다. 또한 보향성이 뛰어나며 최근에는 정장효능 등과 같은 인체에 대한 영향에 대해 재조명 연구가 일본 등에서 활발히 진행되고 있다(早川 幸男, 1996). 이

Corresponding author: Young-Min Park, Aekyung Industrial Central Research Lab. 72-6 Youngjeon-Dong, Tong-Gu Taejon 300-200, Korea

는 40여년 동안 식품 및 공업용으로 사용해 왔지만 상대적으로 학술적 연구 관심에서 벗어나 있었던 것으로 사료된다. 그리고 최근에는 이런 특성외에도 솔비톨의 저우식성과 같은 물리화학적인 특성들에 대한 장점이 많아 세치제(치약) 및 껌(chewing gum)용으로 사용량이 증가하고 있는 추세이다(길정환, 1997).

산업적으로 이용되는 액상과 분말상의 솔비톨의 생산공정을 간략히 설명하면 솔비톨의 주원료인 전분은 옥수수 및 타피오카 등의 곡류에서 얻어지며 이 전분을 물에 용해시킨후 액화 · 당화 공정을 거쳐 50% 포도당을 만든 다음 여기에 니켈 또는 루테늄 촉매를 이용하여 수소화 반응을 진행시켜 솔비톨을 생산한다. 그후 여과 · 정제 · 농축공정을 통해 70% 액상 솔비톨로 만든다. 또한 솔비톨은 사용목적에 따라 결정성, 비결정성 등으로 나누어 지는데, 세치제의 경우에는 비결정성을 이용하고 있다. 그 이유는 세치제에는 상당한 정도의 물이 첨가되어 있어서, 혹한기에 동결되어 제품의 상분리와 이로 인한 품질저하의 우려가 있으며, 특히 최근에 개발되어 시판되고 있는 액상 세치제의 경우는 제품의 점도가 낮기 때문에 동결현상이 더욱 억제되어야 할 요인으로 판단된다. 그러나 습윤제로 사용되는 솔비톨 자체도 액상으로 제조되어 실제 솔비톨외에도 물이 30%를 차지하고 있는데, 냉동 조건의 상안정성 시험에서 동결(결정생성)현상이 나타난다. 이는 주로 솔비톨 내에 존재하는 물에 기인된 것으로서 부차적으로 제품의 상분리, 제품의 파손 및 사용감 저하 등의 문제점을 야기하기 때문에 비결정성 솔비톨의 사용이 요구된다. 솔비톨의 여러 특성성 중 비결정성을 얻기위한 후가공 공정은 솔비톨 생산업체들의 know-how로 인식되어 널리 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 자연계에서 항동결인자로 알려진 글리세롤, 트리할로스(trehalose), 만니톨(mannitol), 라피노스(raffinose), 말티톨, 올리고당과 같은 단 · 다당류 가운데 솔비톨과의 화합성, 가격 그리고 구입 용이성 등을 고려하여 라피노스, 말티톨 및 올리고당을 검토하고 이를 비결정성 솔비톨을 제조하는데 이용하고자 하였다.

실험재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 솔비톨은 산업적으로 이용되는 중국산, 삼양제넥스사, 로켓트사(미국) 제품들과 시약 솔비톨로 일연화학(일본)와 Sigma(미국) 등의 것을 사용하였다. 또한 항동결인자로 raffinose (Sigma), maltitol (Sigma), 그리고 올리고당인 썬올리고 500(삼양제넥스사 1992), IMO(두산식품) 제품 등을 사용하였다.

실험방법

결정 형성실험을 위해 시료는(polystyrene, 녹는점 95°C) 재질 및 PET(polyethylene terephthalate, 녹는점 250°C) 재질로 된 투명한 시험용 용기에 넣어 각각 사용하였으며, -15°C 냉동고에서 보관하면서 육안으로 판정하였다. 항결정인자로 이용되는 올리고당 및 맡티톨을 첨가한 후 glass rod 로 충분히 저어 혼화 시킨 다음, 이 때 발생한 기포를 자연적으로 제거하기 위해 30분간 방치후 본 실험에 사용하였다. 결정 형성의 정도는 전체 용량 대비 %로 나타내었다.

분석방법

Maltitol과 D-sorbitol 은 HPLC(Model Waters R401, Beckman USA)로 분석하였으며, 이때 컬럼은 μ-Superogel(Beckman, USA)를 사용하였으며, 컬럼온도는 85°C로 유지하여 주었다(Kim *et al.*, 1994; Park *et al.*, 1994; 전억한 등, 1992). Solvent의 유속은 0.4 ml/min 로 유지하였다. 또한 올리고당을 분석하기 위해서 칼럼을 HPX-42A (Bio-Rad, USA)와 Polyamine-II (YMC, Japan)를 사용하였으며 이때 오븐 온도는 85°C와 25°C로 하여 각각 분석을 하였다.

결과 및 고찰

솔비톨의 결정 형성

A회사, B회사 그리고 C회사 각각의 솔비톨을 앞에 기술한 실험방법에 따라 PS (polystyrene) 용기에 약 30 g씩 첨가하여 -15°C에서 상안정성 시험을 수행하였다. Fig. 1에서 나타난 것처럼, A회사 솔비톨은 5시간이 경과한 후부터 결정이 형성되기 시작하여 7일째는 완전히 결정이 형성 되었다. B회사 솔비톨은 12일째 부터 결정이 형성되기 시작하였다. 그러나 구강 위생용품에 사용중인 C회사의 솔비톨은 12일이 지나도록 결정이 전혀 생성되지 않았다.

또한, 4°C에서 실험을 수행한 시료에서는 B회사 솔비톨, C회사 솔비톨에는 전혀 변화가 없었다. 반면에, A회사 솔비톨에서만 결정은 형성되지 않았지만 3일 후 딱딱하게 굳어 버렸다(data not shown). 그리고 HPLC로 분석해본 결과, HPLC 칼럼의 특성상 올리고당과 단당류인 솔비톨이 정량적으로 동시에 분석하는 것은 어려웠다. 그러나, 솔비톨 peak 앞에 나타나는 mannitol, 말티톨 및 올리고당 등의 peak가 각각 다르

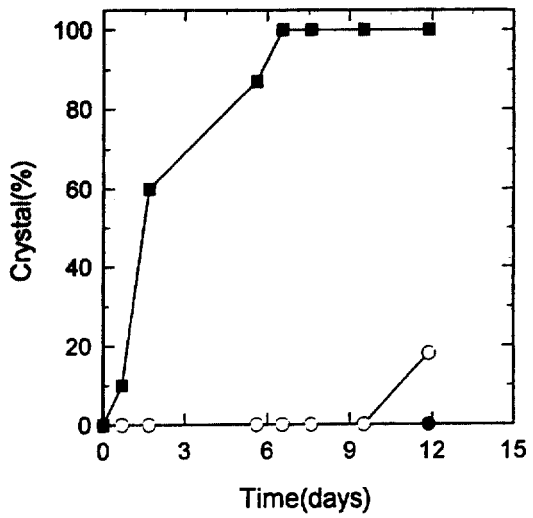

Fig. 1. Formation of crystal in sorbitol solution at -15 °C. (●—●: A company sorbitol, ○: B company sorbitol, ■—■: C company sorbitol).

게 나타나, 이 당들이 결정형성을 저해하는 효과가 있을 것으로 사료되었다.

Raffinose 및 말티톨의 항결정 효과

국내에서는 당(sugar)을 그 구성당의 숫자에 따라 구분하여 판매하지 않고 있다(예: 6탄당이 2분자, 3분자, 4분자, 5분자 등으로 각각 구성된 것). 따라서 시판되고 있는 시약중 6탄당이 3개로 구성되어 있는 raffinose (Sigma)를 구입하여 A회사 솔비톨에 각기 다른 농도로 첨가하였고 말티톨은 시험구, 대조구 모두 1.8 % 정도로 각각 첨가하였다. Table 1에서 알 수 있듯이 raffinose의 함량에 따라 결정이 형성되는 속도가 다소 다르게 나타났는데 이는 앞선 실험의 결과에서 유추한 내용과 잘 부합되었다. 그러나 raffinose가 6.33% 첨가된 시험구에서도 8일후에는 서서히 결정이 형성되기 시작하여, 말티톨과 raffinose만으로는 상안정성 문제를 해결하는 데에는 여전히 문제점이 남는 것으로 판단되었다.

Table 1. Effect of raffinose and maltitol on sorbitol crystal formation

	Raffinose (%)	Maltitol (%)	Crystallizing time (Day)
A	6.33	1.58	8
B	5.00	1.68	5
C	3.43	1.71	3
D	1.82	1.83	3
E(control)	-	-	-

올리고당의 상안정화 효과

C회사 솔비톨은 상안정성실험에서 대조군으로 사용되고 있는데 이는 앞서 기술한 바와 같이 말티톨을 비롯한 올리고당이 적절히 솔비톨에 배합된 결과라고 판단된다. D회사에서 제품으로 시판되고 있는 올리고당들을 구입하여 일본산 솔비톨(시약급)에 농도를 0%에서 17.25% 까지 서로 달리하여 항결정인자의 최적농도를 찾고자 하였다, 이 올리고당의 당조성은 Table 2에 나타내었다. 실험결과, 올리고당을 첨가하지 않은 시험구(crystallizing sorbitol)의 경우 2일째부터 결정이 석출되기 시작하였다. 이는 A회사 솔비톨보다 결정화되는 시간이 더 소요된 것인데 이는 솔비톨과 시험용기가 PS 재질에서 열차단 효과가 좋은

Table 2. Composition of oligosaccharide

Ingredient	Content (%)[a]
sorbitol	N.D
maltitol	N.D
fructose	N.D
glucose	25
maltose	15
isomaltose	20
maltotriose	1
panose	33
BG4[b]	6
others	N.D

[a]: dry base.
[b]: branched glucose.
N.D: not detected.

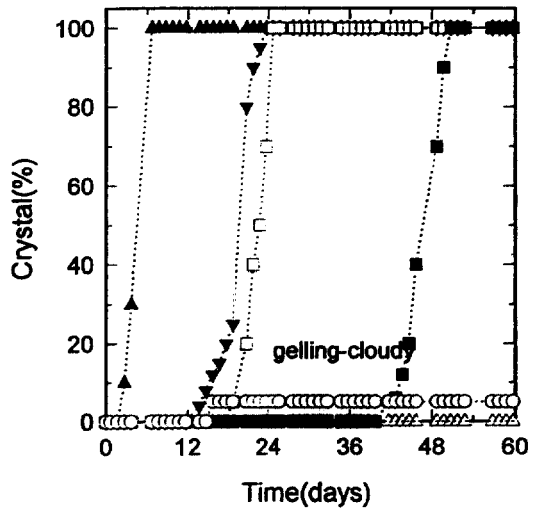

Fig. 2. Effect of oligosaccharide concentration on sorbitol crystal formation. (△: positive control, ▲: crystallizing sorbitol, ▽: 3.81%, ○: 4.17%, ▼: 5.39%, ■: 10.38%, □:; 17.25%).

PET 재질로 바뀐 것에 기인하는 것으로 사료되며, 전체적인 실험에는 영향을 끼치지 못했다. 또한 올리고당의 농도가 3.81%인 경우는 실험후 3일째부터 결정화가 시작되었으나, 4.17% 이상의 농도에서는 10일까지는 결정을 형성하지 않았다. 그러나 10일 이후에 올리고糖이 4.17% 첨가된 시험구에서는 4℃에서 gelling 현상이, 5.39% 시험구와 17.25% 시험구 및 10.38% 시험구에서 12일, 18일, 42일 만에 각각 결정이 형성되어 올리고당 한성분만으로는 솔비톨의 결정형성을 완전히 해결 할 수는 없었다(Fig. 2). 그러나, 올리고당이 10.38% 첨가된 시험구는 다른 시험구보다 훨씬 오랜 기간 동안 결정이 석출되지 않아서 올리고당이 항결정성 인자로 기여함을 알 수 있었다.

비결정성 솔비톨 제조

앞선 실험결과를 바탕으로 결정성 솔비톨 45.5%, 올리고당 14% 및 말티톨 5.15%를 첨가하여 충분히 섞어 비결정성 솔비톨을 제조한 후 다른 대조군과 함께 결정 형성실험을 반복하며 수행하였다. 대조군이 완전하게 결정으로 형성되었을때 50℃에서 완전히 녹인후 다시 -15℃에 넣어 결정 형성정도를 시험했다. 이런 과정을 3회 반복하여 하더라도, -15℃에서 최장 60일 동안 상이 안정한 비결정성 솔비톨을 얻을 수 있었다(Fig. 3). 즉, 액상솔비톨에 함유되어 있는 물분자

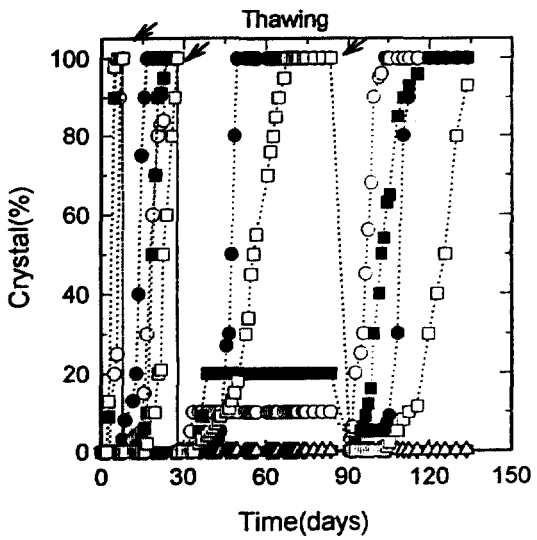

Fig. 3. Effects of maltitol and oligosaccharide on sorbitol crystal formation at -15℃. (●: A (sorbitol), ○: B (5.15% maltitol), ■: C (14.0% oligosaccharide), □: D (20.0% oligosaccharide), △: E (positive control), ▼: P (formulated non-crystallizing sorbitol)).

Fig. 4. Photograph of non-crystallizing and crystallizing sorbitol. (A: crystallizing sorbitol (CS), B: CS+maltitol (5.15%), C: CS+oligosaccharide (14.0%), D: CS+oligosaccharide (20.0%), E: positive control, P: formulated non-crystallizing liquid sorbitol).

들이 냉각되어짐에 따라 빙핵(ice nuclei)으로 형성되는 기전이 말티톨과 올리고당에 의해 억제되는 것으로 사료된다. 아울러 이러한 사실들은 말티톨과 올리고당이 자연계에서 항결정인자로 알려진 abscisic acid 및 trehalose 등과 같은 유사한 구조를 갖고 있다는 점에서도 어느 정도의 근거를 갖고 있는 것으로 생각된다(Rex *et al.*, 1986). 또한 당알콜과 올리고당이 전분의 수소결합(H bond) 형성을 억제하여 노화를 방지하는 역할을 한다는 문헌적 근거로 볼때 시사하는 바가 큰것으로 보인다(권혁건 등, 1994). 비결정성 솔비톨을 얻기 위해서 말티톨의 함량이 5.15% 필요한 것으로 나타나 올리고당만으로는 액상 솔비톨 내에 존재하는 물의 6각 형성능을 효과적으로 억제하기에는 불충분한 것으로 생각되며, 생명체에서 항동결인자로 이용되고 있는 말티톨은 액상 솔비톨의 항동결인자로 충분히 작용함을 알 수 있었다. 이 실험으로 얻어진 비결정성 솔비톨은 -15℃ 냉동고에서 60일이나 경과하더라도 결정이 전혀 형성되지 않았다(Fig. 4). 따라서 비결정성 솔비톨을 생산할 경우 제품의 균일성을 위해서, 기존의 비결정 솔비톨 생산방법인 전분의 당화공정에서 덱스트로즈 당량가(dextrose equivalence)를 적당히 조정한 다음 수소화 반응을 진행시키기 보다는 순수 솔비톨을 생산한 후 올리고당과 말티톨을 첨가하여 충분히 섞고 수분을 적절히 조정할 때 더욱 균일한 물성을 가진 비결정성 솔비톨을 생산할 수 있는 것으로 판단된다.

비결정성 솔비톨의 산업적 생산

본 연구 결과를 산업적으로 적용하기 위해 국내 솔비톨 제조업체인 백광산업 주식회사에서 시험생산을 하였다. 옥수수 전분으로부터 일반적 제조공정에 의

Fig. 5. Photograph of industrial facilities for the production of non-crystallizing sorbitol. A: Reactor, B: Raw material reservior, C: Product reservior

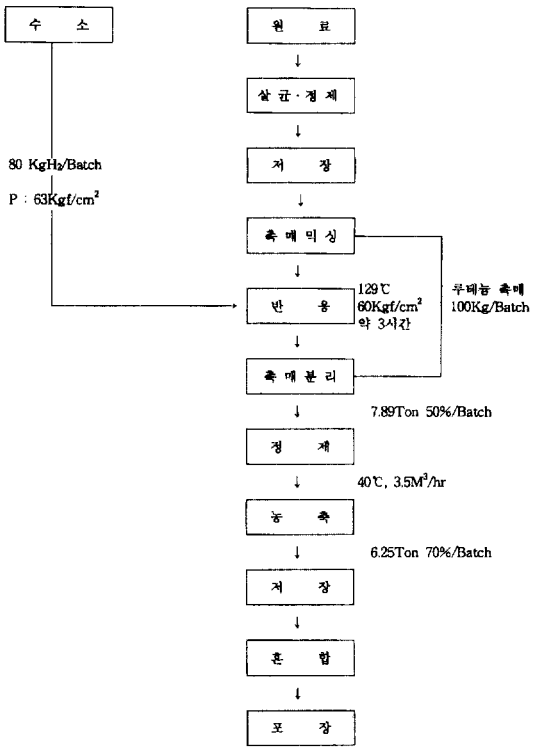

Fig. 6. Industrial process flowchart for the production of non-crystallizing sorbitol.

해 순수 솔비톨(6.25 Ton/Batch)을 제조한 후 -15℃ 냉동고에서 결정성 시험을 수행하여 결정이 형성됨을 확인하였다. 솔비톨을 각 용도에 따라 물성을 개량하기 위해, 전술한 실험을 통해 얻어진 결과를 바탕으로 60℃ 온탕 반응조에 말티톨과 올리고당을 첨가하고 2시간 동안 400 rpm으로 충분히 교반하면서 펌프로 진공을 걸어 주었다(Fig. 5). 최종적으로 얻어진 솔비톨은 -15℃ 냉동고에서 약 25일 경과후에도 전혀 동결현상이 발생하지 않았다. 제조공정의 흐름도는 Fig. 6에 나타나 있듯이 일반적인 니켈촉매 공정과 유사하지만 반응 조건에 있어서 훨씬 온화한 조건(압력과 온도 측면)이여서 생산비용과 안전성 측면에서 경제적인 것으로 생각된다. 따라서 실험실에서 검토한 비결정성 솔비톨 제조 방법을 산업적으로 응용하여 실제 제품생산에 적용할 수 있음을 확인할 수 있었다.

요 약

비결정정성 액상솔비톨의 개발을 위해 본 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 올리고당 단독으로는 솔비톨의 결정형성을 충분히 억제할 수 없었으나, 결정성 솔비톨에 말티톨(5.15%)과 올리고당(14%)을 첨가한 후 잘 섞은 다음, 이때 생성되는 기포를 제거하여 -15℃에서 60일 동안 결정이 석출되지 않는 비결정성 솔비톨을 얻을 수 있었다. 또한, 이러한 최적조건을 산업현장에 적용하여 동일한 결과를 확인하였다. 따라서 자연계에서 항동결인자로 이용되고 있는 말티톨은 올리고당과 함께 사용할 경우 결정성 액상솔비톨의 항동결인자로 충분히 작용함을 알 수 있었다.

참고문헌

Boussingault, J. 1872. *Ann. Chim. Phys.* **26**: 376

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.

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.

Rex M.C. Dawson, D.C., Elliott, W.H. Elliott, and K.M. Jones 1986. *Data for Biochemical Research.* 3rd Edition, Oxford Press, UK.

권혁건, 육철. 1994. 이소말토올리고당의 물리화학적 특성 및 식품에서의 이용. 생물산업 **7**(2): 26-30

길정환. 1997. 솔비톨 및 자일리톨 배합껌 저작이 구강환경에 미치는 영향에 관한 실험적 연구. 박사학위논문, 경희대학교, 대한민국.

早川 幸男. 1996. 糖アルコールの 新知識. 食品化學新聞社, 日本.

전억한, 김원극, 조동욱, 김인철, 이상기. 1992. *Zymomonas mobilis*와 *Gluconobacter suboxydans*를 이용한 돼지감자로 부터 D-sorbitol 및 L-sorbose 생성에 관한 연구. 한국생물공학회지 **8**(1): 10-16.

제품 카탈로그. 1992. 삼양제넥스社.