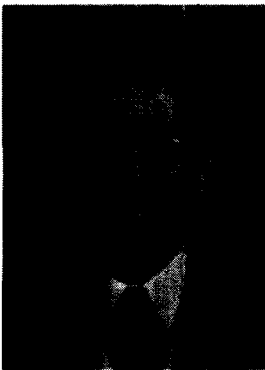


기능성 올리고당류의 특성, 개발동향 및 주류산업에의 이용



홍 승 서

〈삼양그룹 선일연구소·박사〉

■ 目 次 ■

I. 서 론

I. 주요기능성 올리고당류

II. 고 찰

I. 서 론

일반적으로 올리고당이라함은 2~10개 또는 그 이상의 당이 결합되어 이루어진 단당류와 다당류의 중간에 위치하는 물질이다. 그런데 그중에서 물질 특유의 기능성을 부여하는 종류가 있는데, 이들은 특히 난소화성에 기인한 저 칼로리, 충치예방효과 및 장내 유용미생물인 비피더스(Bifidus)인자에 의해 선택적으로 이용되는 등의 장점이 확인되어 점차 이들에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이다.

그런데 식(食)문화는 개개인의 라이프 스타일의 변화에 따라 변화되며 각 개인의 가치관 또한 시대에 따라 변한다. 이와같은 변화들은 곧

식생활 및 식품산업의 변화로 이어졌다. 이러한 식문화의 변화에 있어서 감미료 분야에서는 소비자들의 건강에 대한 관심의 증대로 설탕에 대한 부정적인 측면이 강조되었고 이를 대체하기 위한 새로운 당류소재의 개발로 발전되었다.

즉 설탕의 과다섭취로 인한 비만, 당뇨병, 콜레스테롤 또는 중성지방의 증가, 충치등의 문제 때문에 새로운 당류의 개발이 생명공학 관련기술개발과 더불어 80년대들어 급속히 이루어져서 신규 당질소재 개발에 선두주자격인 일본에서는 84년 이후 10여종의 신소재가 상품화되었다. <표1>

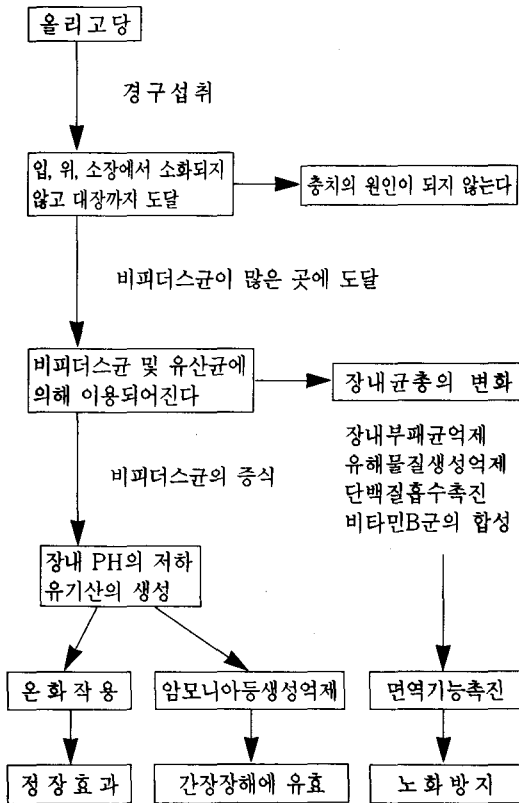
이들 올리고당류들은 체내 효소에 의해 가수분해되지 않고 대장에 들어가서 Bifidus균의 증식을 촉진시켜 대장균 등 유해균의 생육을 억제시킨다고 보고되어 있다.

〈표1〉

일본에서 1984년이후 올리고당 및 단당류의 개발 예

| 원 료 | 제 법 | 올리고당 및 단당 | | | |
|--|--------------|--------------------|-----|----------------|----------------|
| | | 〈당질명과 발매년〉 | | 〈감미도 및 주요생리기능〉 | |
| 전분 | 효소분해 | 직쇄올리고당 | '84 | 0.3 | 저칼로리 |
| | (+수소첨가) | 환원직쇄올리고당 | '84 | 0.3 | |
| | 효소분해 | Maltotetraose | '85 | 0.2 | |
| | 효소분해 | Maltotetraose | '88 | 0.2 | 비피더스인자 |
| | 효소분해 | 판노스올리고 | | | |
| | Glycosyl전이 | 분지올리고당 | '85 | 0.5 | |
| | (+수소첨가) | 환원분지올리고당 | '86 | | |
| Glycosyl전이 | 분지 CD | '86 | | 저칼로리 | |
| +유당 | Glycosyl전이 | Glycosyllactose | | | 포접기능 비피더스인자 |
| 포도당 | 효소축합 | 분지올리고당 | | | 비피더스인자 |
| | 발효 | 에리스리톨 | '89 | 0.7-0.8 | 저칼로리 |
| | 발효 | 솔보스 | | | |
| 설탕 | Fructosyl전이 | 프락토올리고당 | '84 | 0.6 | 비피더스인자 |
| | Fructosyl전이 | 분지프락토올리고당 | | | 비피더스인자 |
| +유당 | Fructosyl전이 | Galactosylsucrose | | | 비피더스인자 |
| | Glycosyl전이 | 파라티노스 | '85 | 0.42 | 저층치성 |
| +Maltose | (+수소첨가) | 파라티니톨 | | 0.45 | 저혈당상승 |
| | (+가열축합) | 파라티노스올리고 | '89 | | 비피더스인자 |
| | Glycosyl전이 | 판노스올리고 | | | 비피더스인자 |
| 유당 | 수소첨가 | 락츄로스 | '89 | 0.3-0.4 | 저칼로리 |
| | Galactosyl전이 | (6')Galacto올리고 | '88 | 0.25-0.45 | 비피더스인자 |
| +설탕 | Galactosyl전이 | (4')Galacto올리고 | | 0.25 | 비피더스인자 |
| | Galactosyl전이 | 이소라피노스 | | | 비피더스인자 |
| 대두 | 추출 | 대두올리고당 | '88 | 0.7 | 비피더스인자 |
| | 침채당 | 라피노스 | | | 비피더스인자 |
| 한천 Xylan 셀룰로오스 이눌린 키틴 키토산 | 효소분해 | Neogagar올리고당 | | | 칼로리없음 |
| | 효소분해 | Xylo올리고당 | | | 저칼로리 |
| | Micro 파조사 | Xylo올리고당 | | | 저칼로리 |
| | 효소분해 | 셀로비오스 | | | 저칼로리 |
| | 효소분해 | 니놀로올리고당 | | | 비피더스인자 |
| | 산분해+효소분해 | N-acetylglucosamin | | | 비피더스인자 |
| | 균배양중분해소화 | 저급키틴올리고당 | | | 비피더스인자 |
| | 산분해+효소분해 | 고급키틴올리고당 | | | 면역항진 |
| | 효소분해 | 키토산올리고당 | | | 항균성 |

Bifidus균은 당 발효시 초산(Acetic Acid)이나 유산(Lactic Acid)을 생산하고 이것이 장을 자극하여 연동운동을 일으키면서 변비나 설사를 개선하고 발효시 생성된 비타민 B군에 의해서 면역기능이 높아지고 장내 이상발효를 억제해서 발암물질 등의 생성을 감소시킨다.[그림1]



[그림 1] 올리고당의 효과

그런데 이와같은 기능성 올리고당류는 종류별로 조금씩 다른 특성을 보이며 이에 따라 용도도 고유의 분야로 확대되고 있으며 최근 일본을 중심으로 한 기능성 올리고당 관련 주요활동내용이 <표2>에 나와있다. 따라서 본고에서는 각 기능성 올리고당류의 특성 및 활동방안을 검토하고 주류산업에의 활용방안을 알아본다.

I. 주요기능성 올리고당류

1. 프락토 올리고당(Fructooligosaccharide, F/O)

설탕에 *Aspergillus niger*가 생산하는 과당전이 효소를 반응시키면 설탕의 Fructose잔기에 한개 내지 세개의 Fructose가 $\beta(2 \rightarrow 1)$ 결합으로 붙어 Kestose(GF₂), Nystose(GF₃)와, Fructosyl Nystose(GF₄)가 형성된다. [그림 2]

F/O는 자연계에 양파, 우엉, 마늘 등의 고등 식물에 함유되어 있다.

예를 들면 신선한 우엉에는 3.6%가 함유되어 있으며 저장중에 일부 소모된다.

1.1. 특성

① 감미도

95% 순도를 지닌 F/O의 감미도는 30이며 55% 순도를 지닌 경우 60이다. (순수설탕의 감미도를 100으로 간주)

② 점도

95% 함량일때의 점도는 설탕보다 높으나 물엿보다 낮다. 이는 분자량의 차이에 주로 기인한다.

③ 수분활성

설탕에 비해 55%일 경우 낮고 95%의 경우는 높다. 즉, 함량이 높아질수록 수분활성이 높아진다.

④ 전분의 노화방지

낮은 DE값의 전분가수분해 용액은 노화되면 혼탁해지는데 이 용액에 F/O를 첨가하면 혼탁을 억제하는 효과가 있다. 즉, 전분을 주원료로 하는 경우에 F/O를 첨가하면 노화되기 어려운 상품으로 될 수 있다.

⑤ 내열성, 내산성

내열성은 설탕과 유사하나 내산성은 높지 않다.

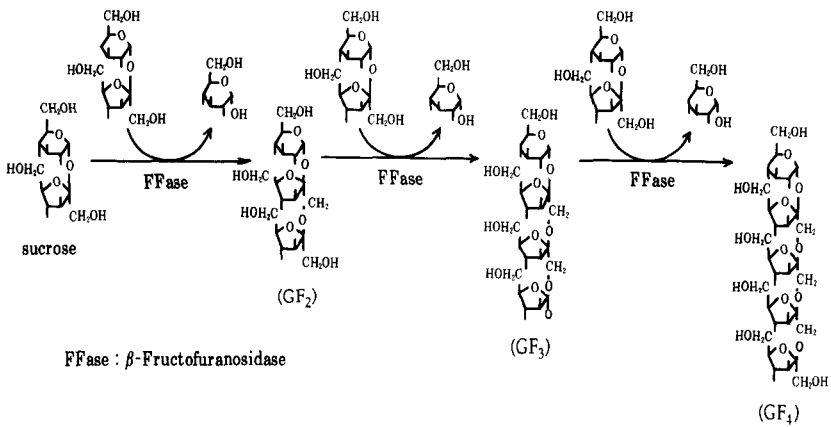
1.2. 생리학적 성질

F/O의 물리학적 성질은 설탕과 유사하지만 생리학적 성질은 완전히 다르다.

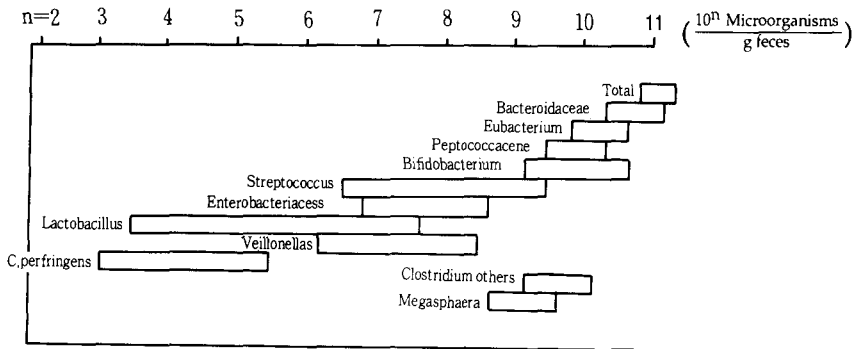
① 소화흡수성

F/O은 타액, 소화관내 효소, 간장 및 신장

등의 α -Glucosidase에 의해서 전혀 가수 분해되지 않는다. 즉, F/O과 설탕을 건강 한 사람이 섭취할 경우 혈당치 및 혈중인슐 린을 측정 한 결과 설탕을 섭취하면 증가하 지만 F/O을 섭취할 경우 상승하지 않는다.



[그림 2] 프락토 올리고당의 구조 및 제조방법



[그림 3] 건강 성인의 장내균총 비교

〈표2〉

올리고당 관련 주요 동향

| 조 직 명 | 대상, 물질 | 개발단계 | 개 요 |
|---|-----------------------|-------------------------|---|
| 농수성(주도) 糖鎖工學研(개발) 生化學工業등(출자) | 당질공학 오징어유래 올리고당 | 착수(91) 개발 (91-97) | 올리고당 및 기능성당의 개발 오징어로부터 올리고당 분해효소를 분리 정제 시도중 |
| 大洋漁業 | 해조유래 올리고당 | 개발 (89-93) | 해조를 효소에 용해, 원심분리, 막 등을 이용 하여 올리고당을 분리 |
| 〈Fractooligo 당〉 호구렌 | 1-케스트스 | 개발(91) | Fractooligo 당 40% 함유하는 1-케스트스를 Sco- pulariopsis 속 균에 의해, 사탕수수당에서 생산 |
| 明治製菓 〈Isomaltoligo 당〉 | 메이올리고 | 판매(84) | 사탕수수당에 Fructose 전이효소작용시켜 얻음 |
| 昭和産業 日本食品化工 | 고순도 IMO 분지올리고당 | 판매(90) 상업화 | Isomaltoligo 당의 함량을 90%까지 올림 Isomlatose와 Isomaltoligo 당 포함 |
| 〈Maltoligo 당〉 三和澱粉工業(생산) 三菱化成(판매) | 직쇄 올리고당 | 판매(84) | 전분분해효소와 β -amylase를 작용시켜 얻음. 중점효과, 보습효과 |
| 東和化成工業(생산) 林原(기술판매) | 분말 maltitol | 상품화 | 결정화 maltitol의 FDA인가 취득 미국 시장 개발중 |
| 日本食品化工 | malto- triose | 판매(92) | maltotriose를 50%이상으로 하면서 maltose의 함량은 15-20%로 억제 50%와 60%의 액체와 분말로 판매 |
| 日本食品化工 | malto- tetraose | 판매(87) | 전분을 4개씩 절단하는 효소를 작용시킴. 중정효과, 감미감소효과 |
| 林原 | malto- tetraose | 판매(85) | 전분을 4개씩 절단하는 효소를 작용시킴 중정효과, 감미감소효과 |
| 〈Galactooligo 당〉 야쿠르트본사(개발) | 전이 | 외판개시 | 유당에 β -galactosidase 작용시켜 생산 |

| 조 직 명 | 대상, 물질 | 개발단계 | 개 요 |
|--|------------------------|--------------|--|
| 야쿠르트약품공업 (제조, 판매) | Galacto- oligo당 | (89) | 연간 7,000t 생산 |
| 日新製糖 | Galacto- oligo당액 | 판매(90) | 고정화효소 Column Reactor에서 유당을 원료로 생산 |
| 岩谷産業 | Galacto- oligo당 | 판매중 | 사탕무우페당밀에서 분리, 정제 |
| 味素 | Galacto- oligo당 | 개발목표 | 효모를 이용, Lactose에서 Galactooligo당을 생산 통기배양법 이용 |
| 〈대두 oligo 당〉 Calpis 식품(개발) 三菱商社(판매) | 대두 올리고당 | 판매(88) | 대두 whey에서 분리, 생산 Raffinose, Stachiose가 주성분 |
| Calpis 식품(개발) Central soya(미국) Unilever (화란) | 대두 올리고당 | 해외사업 | 구미 각국의 현지 생산, 판매 거점의 확보 미국에서 원료 whey수입 한국과 대만에 수출 FDA 인가 획득 |
| 〈Erythritol〉 日研化學(개발) 福井化學工業(위탁생산) | Erythritol | 발매(90) | 설탕 Calorie의 1/10 700-800圓/kg, 1000t 생산 예정 |
| 〈기타〉 三井製糖(공급) Lotte (사용) | Parachinose -oligo당 | 본격사용 (90) | Lotte 츄잉검에 배합, 최초로 본격 사용 |
| 林原 | 유과oligo당 | 기업화(90) | β -Fractopyranosidase 이용 |

② 장내 세균에 의한 자화성

사람이나 동물의 장내에는 약 100종, 약 10^{15} 정도의 세균이 존재하고 장내 세균총은 연령에 따라 변화한다. 유아기에는 Bifidus균

이 우세하지만 이유기가 되면 Bacteroides 등 혐기성균이 출현해서 Bifidus균을 증가하고 이후 장내 세균총은 거의 변화가 없다.

[그림 3]

그러나 노년기에는 건강성인에게서는 극히 적은 유해균이 많아져서 *Clostridium perfringens*, 대장균 및 *Streptococci* 등이 급격히 증가한다.

그런데 F/O의 장내세균의 이용정도를 In vitro 실험결과 *Bifidus*균은 잘 이용하나 *Clostridium*균들은 거의 이용하지 못하므로 이용선택성이 높은 당이라고 할 수 있다.

③ 변비개선

변비환자 15명을 대상으로 F/O을 1일 5-10g씩 4주간 섭취시킨 결과 80%정도의 배변횟수 증가가 있었고 섭취를 중지한 후에도 배변횟수의 감소는 25%에 불과했다.

④ 혈청지질 개선

F/O과 설탕을 각각 12g씩 5주간 섭취시킨 결과, F/O을 섭취한 군은 혈청 총콜레스테롤, Triglyceride, 유리지방산, 혈당, 혈압이 저하되었지만 설탕군은 오히려 증가하였다.

⑤ 난 충치성 및 장내 부패물질의 감소

충치생성이 23-50% 감소하고 F/O의 투여시 장내 암모니아 발생율이 1/10로 감소하였다.

13. 응용

우리나라의 F/O은 선일포도당(주)이 1989년 국내 최초로 생산한 이래 현재 제일제당, 미원 등

에서도 생산하고 있으며 주요 용도는 <표3>과 같다.

<표3> F/O의 응용상품 예

| 분류 | 종 류 |
|-----|----------------------|
| 음료 | 유산균 음료, 커피 드링크, 과즙음료 |
| 과자 | 비스킷, 치즈케익 |
| 냉과 | 아이스크림, 샤베트 |
| 빵 | 식빵 |
| 디저트 | 요구르트 |
| 기타 | 건강식품, 로스팜 |

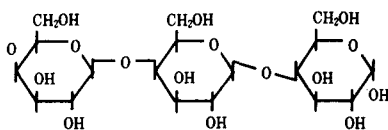
<표4> G/O의 당조성

| 단당류 | lactose 및 기타 2당류 | G/O | |
|------|------------------|-----------------------|--------|
| | | 4-Galactosyl1 lactose | 기타 G/O |
| 5%이하 | 20-28% | 50-60% | 10-20% |

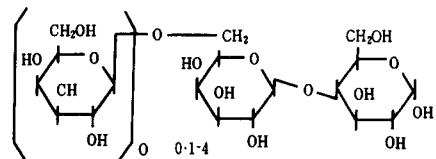
2. 갈락토 올리고당(Galactooligosaccharide. G/O)

유당(lactose)을 원료로 해서 곰팡이나 효모의 β -Galactosidase작용에 의해 6-Galactosyllactose와 4-Galactosyllactose [그림 4]가 형성된다.

G/O은 모유중에 함유되어 있으며 따라서 태



4' - Galactooligosaccharide



6' - Galactooligosaccharide

[그림 4] G/O의 구조

아가 먹는 식품중의 유일한 올리고당이다.

2.1. 특성

① 온도 안정성

설탕보다도 열안정성이 우수하여 160°C에서도 분해되지 않는다.

② PH와 온도의 영향

F/O과는 달리 산성조건에서도 상당히 안정하고 PH3에서 가열해도 거의 분해되지 않는다.

2.2. 생리적 기능

① 장내 Bifidus균의 증식작용

F/O보다도 Bifidus균 증식에 더욱 효과적이다.

② 난소화성(저칼로리)

소화관에서는 소화흡수되지 않고 소화관 하부에 도달하여 장내 세균에 의해 이용된다.

③ 저충치성

4 - Galactosyl lactose는 In vitro 실험에서 Streptococcus mutans 등의 세균에 의해 이용되지 않고 불용성 glucan도 생성되지 않는다.

또한 설탕과 4 - GL을 1:1 또는 1:4로 혼합사용시 Glucosyltransferase의 활성이 35% 정도 억제되었다.

④ 지질 개선 작용

1일 8g 섭취시 총 콜레스테롤 감소, HDL - Cholesterol 증가, 및 Triglyceride의 감소가 이루어지며 투여를 중지하면 혈청 지질 개선효과가 서서히 없어져 투여전의 상태로 되돌아간다.

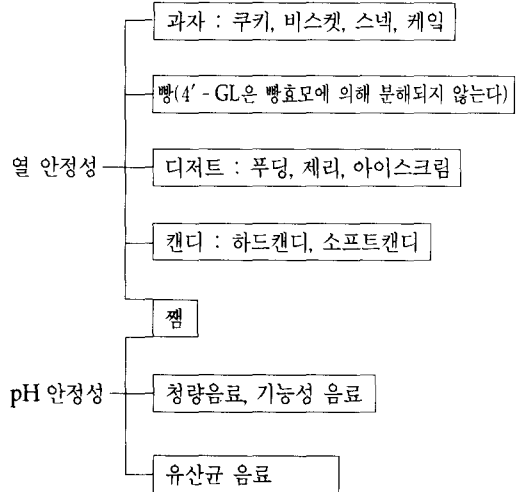
2.3. 응용

G/O은 열 및 PH에 대한 안정성이 뛰어나므로 F/O보다 식품에의 응용범위가 넓다. 즉 가공상의 온도가 높거나, 산성제품 즉 과자류, 젤리, 청량음료, 유산균 제품등에의 사용이 가능하다.

[그림 5]

<물성상의 특징>

<용 도>



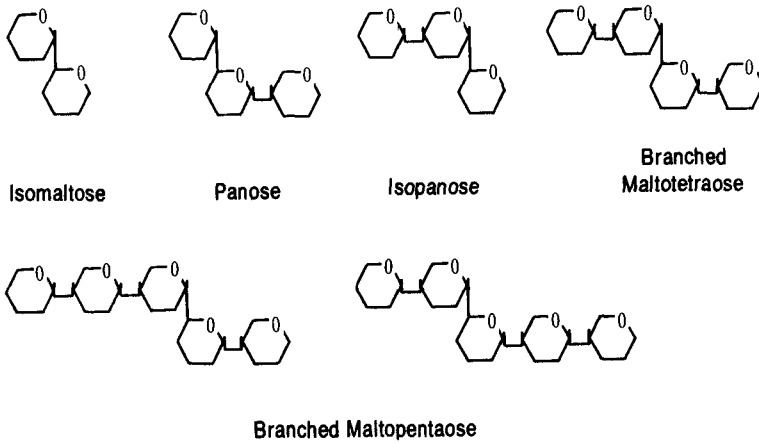
[그림 5] 갈락토올리고당의 용도

3. 이소말토 올리고당 (Isomaltooligosaccharide, IMO, 분지올리고당)

이소말토 올리고당은 이소말토스(Isomaltose), 판노스(Panose) 및 이소토티리오스(Isomaltotriose) 등의 분지당류를 총칭한다. [그림 6]

IMO는 부드러운 감미를 보유하며 보습성이 크고 사용되는 각종식품에 좋은 수분효과를 내며 전분질의 노화방지에 효과가 크다. 즉 전분으로부터 효소 반응으로 생성된 IMO는 Glucose가 α-1,4 결합으로 연결된 직쇄결합당외에 한개이상의 α-1,6 결합을 가진 소당류를 의미한다.

IMO는 말토올리고당에 비해 점도가 낮고 낮은 수분 함성도를 갖고 있어 잼이나 젤리 등에 첨가하면 식품의 저장성을 높일 수가 있고 흡습성이 커서 타 당류의 결정화 방지효과가 있으며 전분질 식품의 노화를 방지한다. 또한 감미도가 설탕의 1/3로써 저 감미도를 선호하는 식품(과자류, 음료수, 주류 등)에 설탕의 대용품으로서 사용할 수 있고 충치발생균이 이용하기 어려운



[그림 6] 각종 이소말토올리고당류의 구조

당이기 때문에 충치발생을 억제하는 효과도 있다. 끝으로 장내세균중 유용균만이 선택적으로 이용할 수 있어 장내 균총 개선 효과가 보고되었다.

일본에서 IMO는 소화산업이 농림수산성 식품총합연구소와 공동으로 Isomalto - 500을 상품화하였는데 이것을 중심으로 알아본다.

3.1. Isomalto 500의 특성

① 당조성

Isomalto 500은 Isomaltose, Panose, Isomaltotriose 등의 분지올리고당을 주성분으로 하여 고분자 당류(5당류 이상)는 거의 함유하지 않는 저점도의 새로운 제품이다.

② 감미도

설탕의 1/2이며 맛이 좋고 저감미도로 미질개량 효과가 기대된다. 또한 설탕과의 혼합사용이 가능하다.

③ 점도

설탕과 유사하며 물엿과 비교하면 대단히 낮아 온도별 점도는 다음과 같다.

Isomalto 500의 점도(수분 25%)

| 온도(°C) | 20 | 40 | 60 | 80 |
|--------|------|-----|-----|----|
| 점도(Cp) | 2600 | 440 | 116 | 42 |

④ 열 안정성 및 갈변반응

설탕과 유사한 열 안정성을 보이며 170°C까지의 Candy test 실시했을 때 양호한 투명성을 나타내나 약간의 흡습성이 있다. 아미노산과의 갈변반응은 PH에 따라 크게 변하나 중성부근에서 갈변현상이 생기므로 식품에 좋은 Baking color를 만드는 목적으로 이용될 수 있다.

3.2. 생리적 성질

① Bifidus균의 선택적 증식효과

IMO의 Bifidus 증식효과는 F/O과 거의 같다.

② 그 밖의 난 충치성이 확인되었고 IMO섭취에 의해 생체면역계에 중심적인 역할을 하는 T.B세포의 수가 증가하였고, 유해균인 Clostridium의 숫자가 감소하였다.

4. 대두 올리고당

대두중에 함유된 가용성 당류(주성분은 Raffinose, Stachyose, Sucrose)을 총칭하며 구조식 및 대두올리고당의 조성은 다음과 같다.

[그림 7] <표5>

<표5> 대두올리고당의 성분(%)

| | 과립 | 시럽 |
|-------|----|----|
| 스타키오스 | 23 | 18 |
| 라피노스 | 7 | 6 |
| 설탕 | 44 | 34 |
| 기타 | 23 | 18 |
| 수분 | 3 | 24 |

4.1. 특 성

① 안정성

140°C까지 열분해가 일어나지 않으므로 레토르트 식품등에 광범위하게 사용이 가능하다. PH 3-5의 산성조건에서 보존안정성을 보면 (상온20°C)에서 120일간 87%이상

이 유지되므로 청량음료나 산성식품에의 응용도 가능하다.

② Maillard반응

Glycine과 Maillard 반응을 조사한 결과 설탕보다는 갈변화가 쉽고 이성화당(HFCS, 포도당, 과당)보다는 어렵다.

③ 장내 균총 개선효과

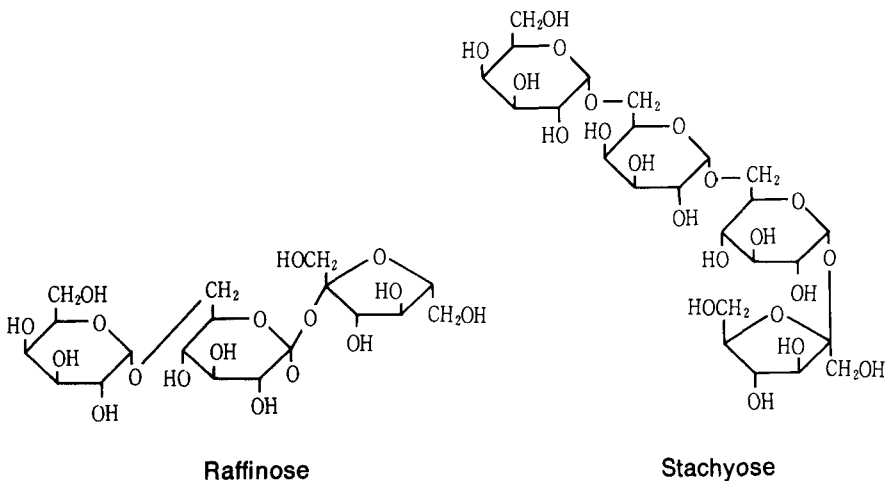
5. 기타 당류

5.1. 말토올리고당

전분당의 일종인 직쇄올리고당으로 Glucose의 중합도가 2, 3, 4, 5며 이들은 α -1,4 결합으로 이루어져 있다. 소화흡수율이 우수하여 각종의 드링크류나 영양제, 경구영양제 및 분말밀크등 각종 식품에의 이용이 가능하다.

5.2. 파라티노스 올리고당 (Paratinoseoligosaccharide)

파라티노스는 포도당과 과당이 결합된 이당류로 그 말단에 케톤기를 가지고 있다. 이 케톤기



[그림 7] Raffinose, stachyose의 구조

는 수분이 적고, PH가 낮은 조건에서 가열시에 일부의 축합현상이 일어나 난소화성 파라티노스 올리고당이 제조되며 조성은 다음과 같다. <표6>

<표6> 파라티노스 올리고당의 조성

| | |
|-----------|-------|
| PH(Bx 25) | 3.6 |
| ds | 97.3% |
| 조성(%) | |
| 분해물 | 0.43 |
| 단당류 | 0.5 |
| 파라티노스 | 52.4 |
| 3당류 | 3.0 |
| 4당류 | 26.0 |
| 6당류 | 12.0 |
| 8당류 | 5.7 |

수 액상에서 낮은 PH에서는 분해되며 일반적으로 물엿과 유사한 특성을 갖고 설탕이나 파라티노스의 결정석출을 방지하고 점도를 상승시킨다. 설탕 등과 같이 사용해서 감미료의 맛을 순하게 하며 아이스크림, 하드캔디, 하드젤리 등에 사용이 가능하다.

5.3. 기타

이외에도 Inulooligosaccharide, Xylooligosaccharide 등의 다양한 기능성을 갖는 올리고당류가 존재한다.

Ⅲ. 고찰

각종 기능성 올리고당의 생산에 있어서 기술적으로는 각종 당질분해효소와 당전이효소의 개발을 기초로하고 있으며, 차후 신 감미료의 연구개발 방향은 다음과 같은 점이 고려되어야 할 것이다.

1) 모두 저감미료이고 거의 액상제품이기 때문에 상업용이 중심이나 저칼로리, 난충치성 및 정장작용(Bifidus활성인자) 등은 비교적 매력적인 기능을 갖고 있어 가정용 시장개척이 기대된다. 또한 단독으로는 감미도나 미질(味質)에 문제가 있어 이상적인 복합감미료(분말 또는 액상)의 개발이 기대된다.

2) 현재 시장규모는 일본을 기준으로 직쇄올리고당이 8,000 ton 규모, 분지올리고당, 프락토올리고당 및 파라티노스 등이 4,000 ton 규모이다.

일반적으로 감미료 시장은 코스트(cost)와 분말화기술의 개발이 열세이지만 신감미료 시장은 꾸준히 증가할 것으로 생각된다.

또한 응용분야에 있어서는 건강지향적인 식품류(건강보조식품 등)와 물성 개선적인 측면에서 용도확장이 기대되며 주류산업은 아직까지 맛 개선을 위해 감미료가 사용되고 있으며 기능성 올리고당은 아직 사용되지 않고 있는 실정이다. 향후 술의 종류가 다양해져서 특정 종류(예, 포도주 등)에 기능성을 부여해야 할 경우 종류별로 기능성 올리고당의 사용이 검토될 수 있을 것으로 사료된다.