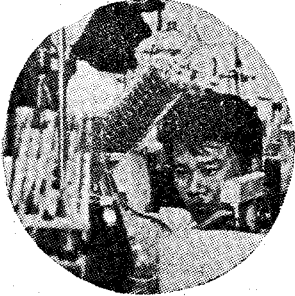


# 새 甘味源 Stevioside類의 種類와 諸性質 및 展望



金 銅 淵

(全南大 教授)

Stevia의 甘味成分에 對한 研究은 오래되어 1931년에 벌써 主 甘味物質의 結晶 Stevioside가 單離되고 1963년에는 aglycon인 steviol와 糖部分의 構造가 學會에서 發表되었다. 原產地인 南美 Paraguay에서는 예전부터 甘味料로 利用되어 왔으나, 一般으로 雪糖이 豊富하게 供給되었고, 또 高甘味度 甘味料로는 Saccharin과 Sodium-cyclohexylsulfamate가 使用되어 왔기 때문에, 最近까지 stevia의 甘味の 利用에 關心을 갖는 사람이 적었다. 그러나 cycl-hexan이 사용 금지되고 Saccharin의 安全性에도 注意信號가 나오므로서 天然甘味料의 必要性이 急速히 높아졌다.

그리하여 먼저 使用된 것이 甘草抽出物(glycyrrhizin)이었다. 이것은 Europe에서 使用량이 많고 原料가 比較的 豊富하고 製品價格도 싸서 한때 매우 有望視되었다. 그러나 甘味の 發現이 늦고 甘味が 長時間 口안에 남는 特有的 甘味로 他味와 調和하기 어렵고 또 P.H가 낮아지면 溶解度가 매우 떨어지는等 몇가지 缺點을 갖고 있다.

위의 缺點으로 glycyrrhizin에 全面的으로 依賴할 수 없게 되어 더욱 質이 좋은 甘味物質

의 檢索이 必要하게 되었다. 그리하여 再發見된 것이 stevia이다.

Stevia는 正確히는 Stevia Rebaundiana Bertoni M라는 菊科의 多年生 草木이며, 이의 葉中에 stevioside를 主體로 하는 甘味成分이 含有되며 이를 甘味料로 利用한다.

Stevia屬은 熱帶 America에는 約 100種이 있으나 甘味成分을 갖는 것은 Rebaundiana Bertoni M만이며 이것이 一般으로 Stevia로 略稱되고 있다. 作物學에서는 他 stevia하고 區別하기 爲해서 「단잎 stevia」라고 부른다.

stevia는 지금부터 100年前 發見되어 原產地의 Paraguay에서는 野生의 것에서 잎을 따서 粉狀이나 extract狀으로 하여 使用해 왔는데 「가해(단풀)」이라고 불렀다.

stevia의 草丈은 1m쯤으로 Paraguay, Brazil, Argentin의 三國이 接하는 地域(南緯 21~26°)의 標高 500~800m의 草原에 自生하고 있으며 原產地도 이 地域일 것으로 推測하고 있다.

現在 栽培하고 있는 나라는 韓國, 日本, 臺灣, 東南 Asia이며 天然甘味料로 實用化 하고 있는 나라는 日本뿐이다.

## 1. 甘味成分의 本體

Stevia에 含有되는 甘味成分의 本體에 對한 研究는 오래되며 1908년에 Reband; Rasenack 등은 이 成分을 結晶으로 얻었으며, 後 Diet-

erich의 研究로 1921년에 이 甘味成分에 stevioside라고 命名되었다. 1931년에는 Bridel, Lavielle等이 1kg의 stevia의 乾燥葉에서 70°C의 ethanol抽出로 60g의 stevioside를 얻었고, 1937年 Thomas는 分子式을  $C_{38}H_{60}O_{18}$ 로 發表함과 同時에 많은 溶媒에 녹기 쉽고 甘味도가

Tab. 1 Stevioside類의 構造

	名 稱	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	mp
I	Stevioside	gluc	H	H	196~8°C
II	Rebaudioside A (田中) monoglycosyl stevioside (三橋)	gluc	gluc	H	242~4
III	Dulaoside B (三橋)	gluc		rham	193~5
IV	Rebaudioside C (田中) Duleoside B (三橋)	rham	gluc	H	215~7
V	Rebaudioside B (田中)	H	gluc	H	193~5
VI	Steviol bioside	H	gluc	gluc	188~92
VII	Steviol	H	H	H	246

gluc=glucose, rham=rhamnose

높으며(雪糖의 約 300倍) 甘味는 그다지 缺點이 없다는等 stevioside의 甘味料로서의 長點을 指摘했다.

1955~1963년에 Wood, Mosetting, Fletcher, Dolder等에 依하여 stevioside의 分子構造가 確立되어 diterpene sophoroside임이 明確히 되었다. 近來에 와서 日本에서 이 分野의 研究가 活潑해졌으며 1975~1977년에 田中(廣島大學), 三橋(北海島大學)等에 依하여 stevioside以外的 甘味成分의 構造가 明確히 되었다. 어느 것이나 stevioside의 骨格인 steviol을 aglycon으로 하는 配糖體이며 現在까지 分子構造가 判明된 것은 表 1과 같다.

먼저 骨格이 되는 steviol의 構造式은 Fig 1과 같다.

〔III〕과 〔V〕은 TLC에서는 거의 같은 R<sub>f</sub>值를 갖는다. 〔I〕~〔VI〕은 酸性水解에 依하여 〔VII〕의 異性體인 isosteviol로 되며, alkali性水解에서는 〔I〕〔II〕〔III〕〔IV〕 모두 R<sub>1</sub>=H로 되며 R<sub>2</sub>은 變化하지 않는다.

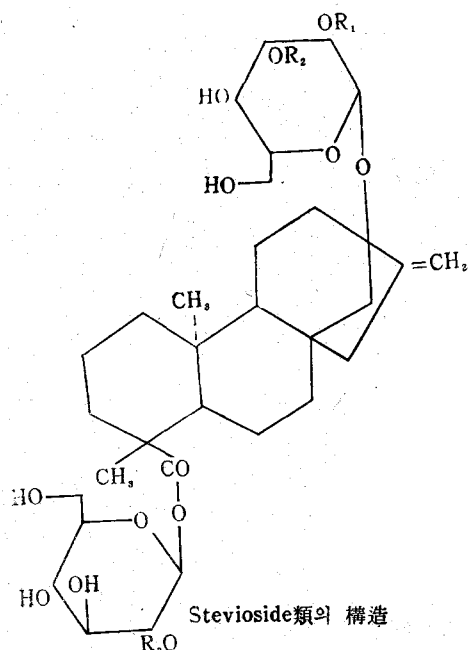


Fig.1 Steviol과 Stevioside류의 구조

이외에 田中은 rebaubioside D 및 E을 發見 했으나 分子構造는 未確認이다.

이들 甘味成分의 葉中の 含有量은 標準이 [I]이 6~8% [II]가 2~3%로 [III] [IV]은 微量이며 [V] [VI] [VII]은 거의 存在하지 않고 있다해도 人工品으로 생각되고 있다. 그러나 이 가운데에는 例外的인 것이 있어 [IV]가 1% 以上 含有된 것도 發見 되었다. 또 三橋의 分析結果에서는 [I]이 2~18% [II]가 0~8%의 變動이 있으며, 品種에 따라서는 [I]에 對한 [II]의 比率이 큰 것도 있다. 그러나 一般的으로는 [I]:[II]=7:3이 普通이며 外는 極微量으로 생각해서 略함없다. 部位別로는 先端과 뿌리쪽의 下部에 적고 中心部에 많으며 季節別로는 봄부터 서서히 含量이 많아지며 初夏에서 꽃이 피는 가을까지 高含量을 維持한다.

그러나 個體別의 變動이 크므로 앞으로 高含量과 甘味度가 강한 成分을 可及的 많이 含有하는 品種育成에 힘써야 하겠다.

stevia 甘味成分을 效率的으로 얻는에는 이를 合成하는 것이다. 이는 當然히 생각되는 것이나 化學合成을 하는 것은 技術的인 어려움과 食品添加物의 指定을 받는데 問題點이 있다. stevia 甘味成分의 合成에 對해서는 田中가 研究를 繼續하고 있으나 全合成이 아니고 天然의 stevioside에 glucose을 附加하여 rebaudioside A를 만드는 것이며 rebaudioside A는 後述과 같이 甘味度가 stevioside의 1.3배 높으니 이를 合成하는 것은 實用的으로 意味가 있다. Stevioside 骨格인 이의 steviol와 全合成은 完成되었다. steviol의 11個의 水酸基가운데 特定한 것에 glucose 3個를 結合시키는 것은 極히 어려운 일이며 將次는 田中의 方法인 stevioside의 2個의 glucose를 選擇的으로 分離하여 保護基를 結合시킨 것과 같이 여러개의

glucose를 steviol에 結合시킨 後 選擇的으로 glucose를 分離시키는 方法이 될 것이다.

將來는 몰라도 現在은 stevia를 栽培 하여 여기에서 stevioside類를 抽出하여 使用하는 것이 添加物問題뿐만 아니라 經濟的인 면도 妥當한 것으로 생각된다.

## 2. Stevioside類의 甘味度와 甘味質

甘味; stevioside의 여러 同族體는 어느 것이나 甘味를 가지고 있으나 그 強度는 相當한 差異가 있다.

가장 基本이 되는 stevioside의 甘味度는 閾値에 依한 官能檢査에서는 雪糖의 約 300배이다. 閾値란 甘味를 느끼는 最低濃度이며 이것이 雪糖에 比하여 1/300이다. 그러나 stevioside뿐만 아니라 高分子(糖類에 比하여)의 甘味物質(例 glycyrrhizin, saccharin)의 甘味度는 濃度가 높아지면 甘味度는 低下하니 糖과 같이 濃度の 影響을 받지 않고 거의 一定한 甘味度를 갖는 것과는 다르다.

stevioide의 各種 濃度の 水溶液(雪糖의 甘味로 換算하여 0.5~6%의 範圍)를 만들어 雪糖液을 對照로 하여 甘味度를 比較하면 雪糖의 甘味로 5~6%의 甘味에 相當하는 stevioside溶液의 甘味度는 120배 程度이다(Fig 2).

食品加工 分野에서는 特別한 境遇를 除外하고는 雪糖濃度로 5~10%의 甘味가 利用된다. 따라서 stevioside의 使用도 이 範圍가 많음으로 甘味度로 120~150배 程度로 생각하고 利用하는 것이 좋다. 但 많은 食品에서는 신맛, 짠맛, 쓴맛, 매운맛, 감칠맛이 있어 여기에 添加되는 stevioside의 甘味는 對比作用 또는 抑制作用이 일어나 單獨의 境遇와 아주 틀린 甘味를 나타낼지도 모르니 實際로는 個個의 食品에 따라 나타나는 높은 甘味度 或은 맛에

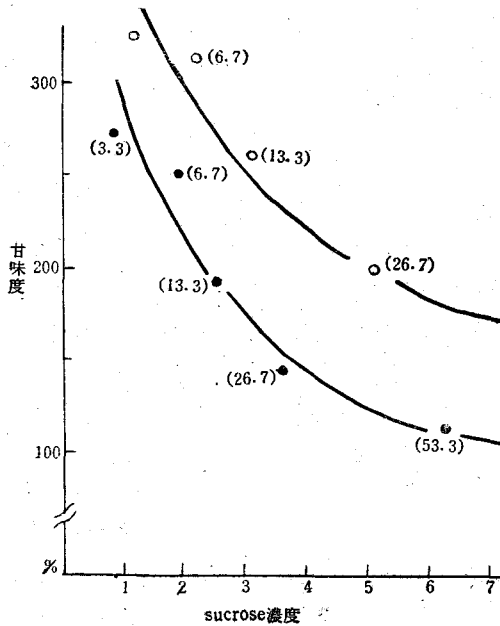


Fig.2. Stevioside 및 Rebaudioside A의 甘味度의 影響을 充分히 考慮할 必要가 있다.

Rebaudioside A은 stevioside다음으로 含有量이 높고 注目되는 甘味成分인데 이 最大理由는 甘味の 세기에 있다. Fig 2에서 보는 바와 같이 어느 濃도에 있어서나 stevioside의 甘味の 約 1.3배이며 雪糖濃度 5~6%와 同甘味域에서의 甘味度는 150~200배이다. 甘味도가 30%높다는 것은 收量이 30%向上되는 것에 匹敵하므로 그 經濟效果는 매우 크다. 따라서 前述한 바 있으나 rebaudioside含有量이 높은 系統을 選拔育種하는 것은 매우 重要하다.

Dulcoside A 및 B는 각각 stevioside 및 rebaudioside A에 近似한 構造이나 甘味는 모두 낮고 雪糖의 80배쯤으로 생각된다. 이에 對해서는 더욱 仔細하게 檢討中이나 적어도 stevioside보다는 甘味도가 낮다.

Rebaudioside D 및 E의 甘味에 對해서는 아직 仔細한 data가 없으나 dulcoside에 가까운 것으로 생각된다. 少量成分은 官能檢査等의 試驗에 쓰는 量을 얻기가 어려워져 늦어지

고 있다.

stevioside類의 化學構造와 甘味와의 關係는 興味있는 問題이나 現在로는 不明하다. Aglycon인 steviol은 甘味가 없으니 甘味를 나타내려면 配糖體이어야 하는 것 같다. stevioside의 二重結合에 水素添加하면 甘味가 떨어진다. 糖의 數나 結合位置도 크게 影響이 있는 것으로 생각되고 있으나 系統的인 檢討는 지금부터이다.

甘味の 質: 甘味料의 價値判斷에는 甘味の 세기가 問題되며 이는 重要한 因子의 하나이다. 그러나 더 重要한 것은 甘味の 質이라고 할 수 있다. 이는 糖類以外の 甘味料中 好評인 것과 惡評이었던 것을 比較하면 알 수 있다.

예를 들면 Saccharin은 高甘味度(200~700배)이나 cyclohexan(30~80배)에 比하여 惡評이 있으며 이는 Saccharin의 味質이 나빴기 때문이다. glycyrrhizin은 200~250배의 높은 甘味이나 stevioside에 比해 味質이 나쁘기 때문에 甘味料로서의 評이 높지 않다.

糖類以外の 天然甘味料로서 stevioside의 味質은 雪糖에는 뒤지나 아주 좋다.

stevioside의 甘味質은 Fig 3에서와 같이 glycyrrhizin이나 phyllodulcin에 比하여 雪糖에 가깝고 뒷맛이 적고 溫和한 甘味이다. 또 試料를 口に 넣고 곧 嚥을 때의 殘味曲線은 Fig 4와 같으며 雪糖과 같이 甘味가 빨리 사

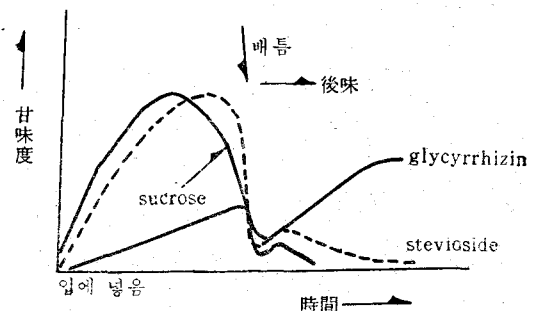


Fig. 3. 甘味料의 甘味曲線

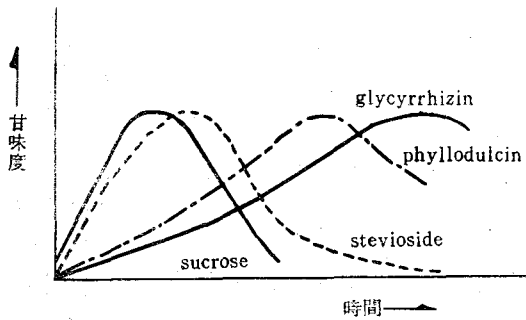


Fig.4. 甘味料의 殘味 曲線

라지지는 않지만 glycyrrhizin처럼 不快한 맛이 길게 남지 않는다.

乾葉에서의 抽出物 그대로는 異味 異臭가 있으나 ion交換樹脂等으로 精製하면 色도 微黃色에서 白色으로 되며 異味異臭는 거의 없다.

濃度가 짙을때는 苦味를 느끼나 實用濃度에서는 그다지 問題되지 않으며 또 矯味劑를 조금 넣으면 거의 苦味는 느끼지 않는다. 矯味劑로는 구연산 soda나 glycin 등이 쓰인다. 酢酸 soda도 같은 作用이 있으며 酸類는 殘味를 적게 하는 效果도 있다.

소금도 共存時 stevioside의 殘味를 적게 하는 效果가 있으나 酸의 混合味처럼 소금의 混合味도 사람에 따라 싫어하는 사람도 있다. 또 糖類와 混合한 것은 味質이 改善되는 效果가 있으며 특히 雪糖과의 混合이 가장 좋고 兩者의 比를 半씩 한 것이 가장 좋다. 改善效果는 蔗糖, glucose, fructose의 順이다. sorbitol, malchitol 등의 糖 alcohol類는 改善效果가 없다. 殘味改善效果는 fructose, glucose, sucrose의 順으로 效果가 있으며 이어 malchitol, sorbitol順이다. 또 Saccharin이나 glycyrrhizin과의 混合으로 이들이 갖는 嫌味가 改善된다. 一般的으로 雪糖이나 Saccharin은 소금이나 酢가 있으면 甘味度가 떨어지나 stevioside에는 이 傾向이 없음으로 짠맛이 세거나 신맛이 센 食品에 使用하는 것이 有利하다.

stevioside의 味質은 精製度에 따라서도 다르다. 即 高純度(99%以上)의 stevioside보다 50~60% 精製度の 製品이 溫和한 甘味로 味質이 더 좋다. 이는 共存物質의 작은 味나 緩衝作用이 作用하여 stevioside의 조금 쓰이는 느낌의 甘味를 柔和시키는 것 같다. 따라서 實用的으로는 그다지 精製하지 않은 粗結晶程度의 것이 바람직하며 生産 cost도 低減된다.

### 3. 安定性

甘味料로 使用할 때 安全性의 確認은 가장 重要하다. 原產地에서는 100年前쯤 부터 甘味料로 使用하고 있으나 別로 問題가 생기지 않았다. 그러나 莖葉의 粗抽出物을 rat에 大量 飲服시켰더니 避妊作用이 있었다는 Planas의 報告가 있는데 이는 安全性의 見地에서 充分히 檢討해야 할 點이다. 그러나 이에 對해 Whister, Farnsworth, Persion, 明石等은 認定하지 않고 있다. 原產地의 말에 依하면 避妊用으로 stevia를 使用하는 일은 없고 避妊中絶을 爲해 多量의 藥草를 採할 때 甘味料로 stevia를 使用한 例가 있었는데 이것이 瓦전되었고 또 Planas의 試驗에도 不備한 點이 있어 이와같은 結果가 나온 것으로 보고 있다.

一般의 毒性試驗에 對해서는 Lavielle, 三橋, 明石等에 依하여 急性, 亞急性 어느 쪽이나 安全性이 높다는 結果가 나와 있다.

急性毒性試驗의 結果에 對해서는 表 2, 表 3과 같이 어느 것이나 毒性이 낮은 것에 들어 간다.

亞急性試驗의 結果는 表 4와 같다. 이 表에 依하면 每日 5g/kg의 試料를 3個月間 먹어도 아무런 異常이 認定되지 않는다.

stevioside는 거의 體內에서 代謝되는 일은 적고 肝이나 腎藏에서는 stevioside나 steviol

은 찾아 볼 수 없다. 抽出物에서는 尿中에는 거의 없고 糞中에서 stevioside 및 steviol로 나온다. 以上과 같이 steviol은 體內에 蓄積되지 않은 것으로 생각되니 生體에의 영향을 無視할 수 있는 것으로 생각된다.

다음으로 細菌에 依한 突然變異性誘發試驗을 行한 結果는 粗抽出物 精製抽出物 모두 陰性으로 發암物質의 存在 可能性이 매우 적음을 나타내고 있다.

現在까지 慢性毒性試驗을 行한 例는 없으나 벌써 原產地에서는 긴 歲月에 걸쳐 使用한 事實과 以上の 各種試驗結果에서 判斷할때 安全한 食品으로 보아서 좋을 것 같다.

#### 4. 利用上의 諸性質

(1) 甘味質의 改善: 前述한 바와 같이 異味와 殘味が 있으며 saccharin, glycyrrhizin, phylloolulcin等에 配合하면 이들의 異味 殘味が 消失되며 澱糖, 포도당과의 混合으로 stevioside의 苦味와 殘味が 消失되니 stevioside類의 利用形態로는 他 甘味料와의 混用이 바람직하고 單用하는 것은 그리생각할 수 없다.

(2) 溶解性: stevioside類는 水溶性이지만 精製結晶化된 것은 溶解도가 낮아 常溫에서 0.12%으로 高甘味の 溶液의 調製에는 alcohol에 녹여 물로 희석하여야 한다. 또 吸濕性이 높다. 그러나 粗結晶은 溶解度も 높고 또 吸濕性이 없다. Rebaudioside A은 stevioside보다도 溶解도가 높다. PH에 따른 溶解度の 變化가 없고 이 점은 glycyrrhizin(低 PH에서 沈澱)에 比하여 優秀하다.

(3) 滲透性: 糖類는 分子量이 적어 滲透壓이 높아 動植物體로 滲透가 빠르다. 그러나 stevioside나 glycyrrhizin은 分子量이 커서 滲透速度가 느리다. Saccharin도 滲透가 빨라

단무지加工에서 約 3日걸리는데 stevioside는 5日이 걸린다. 이와같이 滲透壓이 느린 것은 生産能率에 影響이 있으니 改善해야 할 點이다.

(4) 耐熱性: 耐熱性이 크다는 것은 甘味料로 매우 重要하다. 食品의 調理 加工 殺菌時 加熱處理로 分解나 重合으로 甘味が 消失하거나 異味が 생겨서는 價値가 없다. stevioside類는 普通加熱로는 變化하지 않는다는 것이 常識으로 되어있다. 即 PH 4 또는 10의 酸性, alkali性 兩域에서 100°C, 5時間의 加熱에도 分解하지 않는다는 結果等 熱安全性을 爲한 data가 많다. 中性에서는 150°C에서도 安全하지만 强酸性(PH 3.0以下)에선 130°C의 加熱로 分解가 일어나는 수도 있다.

(5) 着色性: 從來人工甘味料가 쓰인 理由의 하나는 糖類가 食品中에서 着色되는데 比해 人工甘味料는 着色되지 않는데 있다. 加工食品의 色은 糖, amino酸, 有機酸等의 反應으로 暗色化되는데 反應物의 糖을 非反應性의 stevioside로 代置하면 着色은 매우 낮아진다. Model 試驗結果를 Fig 5에 나타내며 長期保存의 境遇는 stevioside類도 조금 着色된다.

(6) 醱酵性: 糖質과 같이 醱酵源이 아님으로 醱酵性이 없다. 따라서 低溫殺菌食品과 非殺菌食品等の 利用面에서 크게 伸長할 것으로 期待된다.

(7) 食品의 物性과 關係: 甘味料가운데 糖類는 食品의 物性에 크게 影響하여 沈菜類의 肉質을 떨어뜨리며 液狀食品에는 粘性을 부여한다. 그러나 stevioside는 saccharin처럼 果菜類의 肉質에 影響이 없으며 液狀食品의 粘性에도 아무 影響이 없다. 따라서 天然食品 그대로의 食品製造에 有利하다.

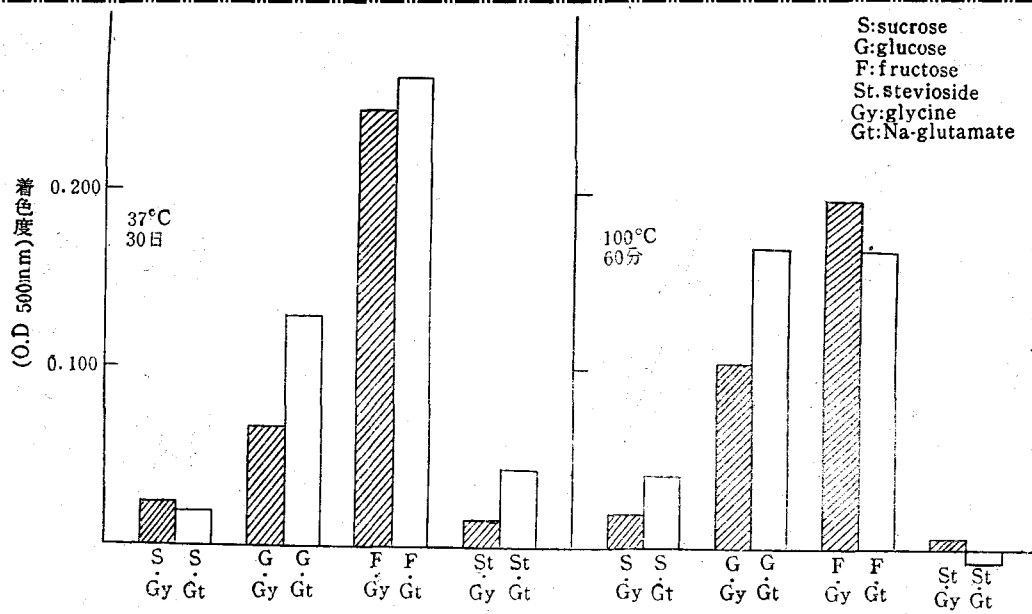


Fig.5. 糖 및 Stevioside 와 amino酸 混液의 着色

(8) 低 calory性 : 과다섭취에 의한 비만증 인구가 늘어나는 先進國에서 低 calory食品의 開發이 推進되고 있는데, 特別히 甘味料의 選定이 問題이다. saccharin은 使用基準과 甘味質에 難點이 있다. Glycyrrhizin도 味質로 缺點이 있다. 한편 糖 alcohol은 calory가 낮아 低 calory食에 適合하나 甘味도가 낮고 섭취량이 增加하면 胃腸障害가 생기는 缺點이 있다. 그래서 stevioside類의 甘味料의 利用이 有望視되고 있다. 即 甘味度, 甘味質, 加工適性으로 보아 期待에 부응할 것으로 생각한다.

### 5. Stevioside類의 展望

雪糖以外的 甘味料는 恒常 雪糖의 價格과 比較되어 存在價値가 判斷된다. stevioside도 例外일 수 없어 食品加工의 素材로 利用되려면 적어도 雪糖의 價格보다 낮아야 한다. 그러나 前述의 stevioside가 갖는 低 calory 非醱酵性 非粘稠性 非着色性 高甘味度等은 糖類에서 볼 수 없는 利點이며, 이런 性質을 特別히 要求하는 食品에 對해서는 充分히 存在意義가 認定될 것

으로 생각된다.

現在の 價格은 日本에서의 境遇 조금 높은 狀態이나 이것은 栽培技術의 向上에 依한 原葉收量의 增大과 原葉中의 甘味成分含量의 增加에 依한 實質的 收量增大에 依한 消費量의 增大에 依한 生産費節減에 依해서 앞으로 더욱 低下될 展望이 크다.

前述한 바와같이 現在는 日本만이 原產地에서 少量 그리고 日本에서의 生産量과 輸入量을 합쳐서 200M/T(乾葉重)程度쓰는데 불과하다. 그러나 美國에서도 關心은 있으나 慢性毒性試驗結果를 기다리고 있으며 歐洲에서도 關心이 있고 特別히 西獨에서는 各方面에서 檢討되고 있으며 日本에서의 結果에 따라 使用하게 될 것으로 推測된다.

原糖을 全量 輸入하고 있는 韓國實情으로 보아 現在는 單價가 조금 높이나 치인다 하더라도 우리나라에서 栽培生産 할 수 있는 stevioside를 精製糖에 混用토록하여 原糖輸入量을 줄이고 農村所得增大의 一石二鳥의 效果를 노렸으면 한다.