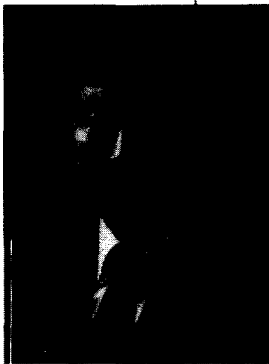


代替甘味料의 開發動向과 酒類産業



李龍賢

<慶北大學校 遺傳工學科 教授>

白承築

<慶北大學校 遺傳工學科 理學碩士>

■ 目 次 ■

- I. 서 론
- II. 감미료 소비동향과 대체감미료
- III. 천연 대체감미료
- IV. Stevioside와 당전이 Stevioside
- V. Stevioside의 제조공정
- VI. 결론

I. 서 론

감미료로써 가장 많이 사용되어 온 것은 설탕이지만 과다섭취에 기인하는 부작용이 널리 인식되면서, 수요가 선진국에서는 1970년대말을 고비로 점차 감소하는 추세에 있고, 이를 대체할 다양한 종류의 대체감미료가 개발되고 있다. 미국은 주로 다이어트 식품용 대체감미료를, 일본은 식품의 저칼로리화와 인체의 생리기능에 도움을 주는 기능성 신감미료를 주로 개발하고 있다.(1-3)

대체감미료는 원료에 따라 당질계와 비당질계로 대별할 수 있다(4, 5). 당질계에는 설탕을 효소 작용시킨 Palatinose, Fructooligosaccharide와 전분당을 수소화시킨 Sorbitol, Maltitol등 당알콜계가 있으며, 비당질계 감미료는 각종 합성감미료와 식물에서 추출하는 천연감미료가 여기에 속한다.

주류산업계는 날로 변해가는 소비자의 기호에 부응하기 위하여 酒質의 다양화와 고급화가 요망되고 있다. 특히 주질에 미치는 감미료의 영향은 지대한 것으로 사용 보존 중 독성과 안전성 문제를 유발하지 않는 주류첨가용 신규 대체감미료의 탐색은 매우 중요한 과제가 되고 있다(6, 7). 또한 최근 안정성 문제로 허가된 감미료가 갑자기 사용금지 되어 대안 마련에 고심하는 사례가 있었던 점을 고려할 때, 감미료를 첨가하는 주류제품은 적절한 대체감미료를 탐색 확보하기 위한 꾸준한 노력이 요망된다.

여기서는 대체감미료의 개발현황을 천연 대체감미료를 중심으로 고찰하고자하며, 특히 Stevioside를 중심으로 그 특성과 이용현황을 살펴보고, 당전이 Stevioside의 제조공정을 본 연구실에서 수행한 연구결과(8, 9)를 중심으로 기술코져 한다.

II. 감미료의 소비동향과 대체감미료

설탕의 소비는 <표1>에서와 같이 1970년대말을 고비로 점차 감소하고 있고, 이성화당의 수요는 급속히 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 저칼로리 대체감미료는 1980년 이후 소비율이 점차 증가하고 있으며 앞으로 크게 신장되리라 예상된다.

<표 1> 주요 선진국의 감미료 종류별 소비동향

(단위: 100만톤)

	1970	1975	1980	1985	1990	1995(추정)
미 국						
설탕	9.6	8.4	8.6	7.7	7.6	7.4
이성화당	0.1	0.5	2.0	3.6	3.7	3.9
기타전분감미료	1.7	2.2	2.3	2.5	2.6	2.7
저칼로리감미료*	0.7	0.8	1.0	1.2	2.4	4.0
계	12.2	11.9	13.9	14.9	16.3	18.0
일 본						
설탕	2.7	2.7	2.7	2.5	2.3	2.1
이성화당	-	-	0.4	0.7	0.9	1.2
기타전분감미료	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
저칼로리감미료*	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.7
계	3.3	3.3	3.7	3.9	4.0	4.4

* 저칼로리감미료는 정당으로 환산하여 표시하였음(3).

대체감미료는 기존의 감미료와 다른 생리·영양학적 특성을 가져야 하고, 설탕과 유사한 맛과 물성을 가져야 하며, 장기간 안정해야 하고, 원료의 공급, 처리, 보관이 쉽고, 또한 산업화가 용이한 등의 제반 조건을 만족하여야 한다. 이를 두루 만족할 수 있는 대체감미료는 존재하지 않을 것이나, 최근 개발된 대체감미료들은 위의 조건들을 비교적 충족하고 있고, 설탕의 단점을 보완할 수 있을 뿐만 아니라 새로운 기능이 첨가되므로써 사용이 크게 증가되고 있다(10-17).

1. Saccharin

Saccharin의 분자량은 183.18이고, 용융점은

230°C이며, 산 또는 염 상태로 존재한다. 산 상태의 Saccharin은 용해도가 낮아 사용되지 않으며, 감미료로는 Sodium 또는 Calcium 염 상태의 Saccharins이 주로 사용되며 백색의 결정 분말을 이루고 있다. Sodium saccharin의 용해도는 25°C에서 물 100g에 대하여 82g이다. Propylene glycol, Alcohol, Glycerol에서도 비교적 잘 녹는다. pH 3.3~8.0범위에서는 150°C에서 1시간 가열하여도 변화가 거의 없다.

Saccharin은 체내에서 분해되지 않고 그대로 배출되므로 칼로리를 나타내지 않는다. 감미도는 설탕의 300~400배 정도이며, 감미 발현이 늦고, 후미(後味)가 지속되는 특징이 있으며, 사용농도가 높아지면 특유의 짙은 맛이 증가된다. JECFA에 의한 ADI(Acceptable Daily Intake)는 2.5mg/kg of Body Weight이다(2, 11). 또한 Cyclamate의 사용이 금지되기 전까지는 Cyclamate와 혼합하여 청량음료에 폭넓게 이용되었으며, 최근에는 Aspartame과 배합되어 사용되고 있다.

1977년 Saccharin의 안전성 실험에서 발암성이 제기되면서 FDA에서는 Saccharin의 사용을 금지하고 있다. 그러나 Saccharin의 유해성 여부에 대한 확실한 결론이 없는 상태로 FDA에서 재사용 여부가 계류 중에 있으며, 유럽, 남미 등 80여개국에서는 비열량 감미료로 이용되고 있다(2, 18). 1990년부터 우리나라에서는 주류에 Saccharin 첨가를 전면 금지하고 있다.

2. Aspartame

Aspartame은 L-aspartic acid(L-Asp)와 L-phenylalanine(L-Phe)이 결합된 Dipeptide의 Methyl ester로 백색, 무취의 결정성 분말이다. 감미를 나타내기 위해서는 Peptide의 C말단이 Methylester로, N말단이 Aspartic acid의 유리형으로, 그리고 두 아미노산이 모두 L형이어야 한다. 감미도는 설탕의 180~200배이며, 감미질은 설탕

과 유사하고 후미가 산뜻한 특징이 있다. 염과 혼합하여 사용하면 490배까지 감미가 증가하며, 레몬, 오렌지 맛을 향상시키는 효과도 있는 것으로 알려져 있다.

Aspartame은 아미노산이기 때문에 용해도가 pH 또는 온도에 따라 크게 영향을 받게 되며, 최대 용해도는 pH 2.2, 최소 용해도는 등전점인 pH 5.2에서 이루어진다. 온도, pH, 습도에 대한 영향이 크게 작용하므로 응용시 제한이 따르는데, 특히 열에 약해 제빵 또는 Retort공정에는 이용하지 못하고 있다. pH 3~5사이에서는 비교적 안정하나 이 범위를 벗어나면 Aspartame이 분해 또는 변형되어 단맛을 상실한다(19).

Aspartame은 독성이 거의 없고 발암성 및 변이성도 없으며, 미생물에 의한 발효성도 없다. 또한 감미료로 사용되어지는 양이 소량으로 칼로리 기여도 거의 없다고 볼 수 있고, 생체에서 Aspartic acid, Phenylalanine, 그리고 Methanol로 분해되므로 다른 아미노산과 같이 대사된다. ADI는 FDA 기준으로 50mg/kg of Body Weight이며, 용도로는 청량음료, 식탁용 슈거, 요구르트 등이며 또한 냉과나 초코렛에 그 이용이 확대될 전망이다(11, 14).

공업화된 합성 방법으로는 화학적 합성법(20)과 Toyo Soda와 DSM의 합작회사인 Holland Sweetener가 최근 개발한 효소합성법(21)이 있다. 효소적 합성은 기질특이성이 크기 때문에, 화학 합성과는 달리 β -form이 생성되지 않는 장점이 있다.

Aspartame은 단맛의 질면에서 설탕과 가장 근접한 특성을 보이고 있고 무엇보다도 FDA의 인가를 얻은 것이 주 원인이되어, 1981년 이후 수요가 착실히 성장하고 있다. 현재 미국, 캐나다, 유럽, 오스트레일리아, 일본 등 30개국 이상의 선진국에서 사용이 허가되어 있다. 또한 감미료로서의 사용 특허권은 미국을 제외한 거의 모든 국가에서 1987년을 전후하여 상실함을 따라 신제조기업의 진출이

두드러질 것이며 각국의 수요도 더욱 증가될 것으로 예상된다. 한편 미국의 자료에 의하면 1995년까지 연 15%의 성장이 예상된다(16).

3. Acesulfame-K

Acesulfame-K는 Butyne과 Fluorosulfonyl isocyanate을 화학반응시켜 얻어지는 Dihydrooxathiazinone dioxide계 화학물중 감미질이 가장 우수하고 제조가 손쉬운 감미료이다. Potassium염 상태로 존재하며 그 구조는 Saccharin과 유사하다. 물에 대한 용해도는 큰 반면(20°C에서 270g/L) 알콜에 대한 용해도는 낮다. 또한 온도가 높을수록 용해도는 급격히 증가하며 100°C에서는 1000g/L가 된다. 이러한 Acesulfame-K의 온도와 용해도 간의 관계를 이용하면 고순도의 제품을 생산할 수 있다. 용융점은 일정하지는 않지만 보통 225°C 이상이나 계속적인 가열시 분해된다.

감미도의 경우 설탕의 약 200배로 감미발현이 빠르며 Saccharin에 비해 후미가 적고 감미질도 우수하며, 다른 감미료와 병용시 감미의 상승효과가 있는 것으로 알려져 있다. Acesulfame-K는 체내에서 분해되지 않으며 따라서 칼로리가 없는 것으로 간주된다. Acesulfame-K의 급성경구독성은 매우 낮아서(LD₅₀: 6.9~8.0g/kg of Body Weight) 실제적으로 독성은 없는 것으로 간주할 수 있으며, FAO의 Food Additives에는 변이성과 발암성이 없는 것으로 인정받은 바 있고, FDA에 의한 ADI는 15mg/kg of Body Weight로 정해져 있다(2).

또한 pH, 열에 상당히 안정해 제빵, 살균 공정에 의한 파괴가 거의 없다. 저칼로리·다이어트 음료 또는 젤, 제과, 제빵 등에서 다른 증량제(Sorbitol 등)과 함께 쓰이고 있으며, 현재 미국, 영국, 독일, 벨기에 등지에서 감미료로서 이용되고 있다(11).

4. Palatinose

Palatinose는 Isomaltulose라고도 불리우며, 설탕에 효소인 Glycosyltransferase를 작용시켜 포도당과 과당간의 1-2 결합을 1-6결합으로 변형시켜 얻어지는 설탕의 이성질체이며, 꿀 및 사탕수수 등에도 소량 함유되어 있다. 용융점은 145~150°C이며 결정화가 쉽게 일어난다. 설탕과 달리 산 또는 효소에 의한 가수분해가 거의 일어나지 않으며, 효모나 다른 미생물에 의해서도 발효되지 않는다.

감미도는 설탕의 40% 정도이며 감미질은 설탕과 유사하고, 체내에서 일부 분해 흡수되나 그 분해 흡수 속도가 느려 혈당 및 인슐린의 농도 증가가 서서히 이루어진다. 또한 주요 충치원인균인 *Streptococcus mutans* 균이 이용하지 못하므로 치석의 주성분인 불용성 Glucan 및 산이 생성되지 않아 충치를 예방 또는 억제한다. Palatinose를 Saccharin, Cyclamate, Aspartame 등과 함께 사용하면 합성감미료가 가지는 금속성 후미를 경감시킬 수 있고, 또한 제품의 맛을 떨어뜨리는 Cooling Effect가 적다.

가장 큰 특징은 설탕과 감미질은 유사하지만 저충치 유발성이라는 점이다. 따라서 설탕을 전량 대체 또는 부분대체하여 많은 과자류 및 청량음료수에 이용되기 시작했고, 또한 많은 과즙, 분유, 분말쥬스, 학급급식용 젤리, 과자 등에 사용이 검토되고 있어 금후 수요가 크게 신장할 것으로 보인다. 또한 그 기능적 특성을 살려 충치예방용 아동식품 및 당뇨병식으로도 이용이 활발하게 성장할 것 같다.

현재 일본에서는 고정화 효소 반응기를 이용한 Palatinose 생산기술이 확립되어 현재 대량생산이 이루어지고 있으며(16), 국내에서는 제일제당(22)에서 새로운 생산 균주를 이용한 생물반응기 기술이 개발 완료된 상태이다.

5. Fructooligosaccharide(Neosugar)

Fructooligosaccharide는 설탕에 Fructosyltr-

ansferase라는 효소를 작용시켜 설탕의 과당 부위에 과당이 1~3개 더 결합된 구조(1-Kestose, Nystose 등)를 취하고 있다. 우엉, 양파 등에 미량 존재하며, 난발효성, 보존안정성, 점성, 내열성, 흡습성 등이 좋은 장점이 있는 반면 내산성에 약한 단점이 있다. 감미도는 설탕의 30% 정도이며, 칼로리가 설탕의 20% 수준으로 비교적 낮다. Fructooligosaccharide는 장에 유익한 균으로 알려진 *Bifidus*균의 증식 효과를 가지고 있고, 또한 대장에 이르기 까지 분해되지 않아 혈당치 및 혈중 인슐린의 상승을 가져오지 않으며, 당뇨병 등의 성인병 예방에 효과가 있고, 충치 예방 효과도 있다(23).

공업적으로는 일반적으로 효소법에 의해 생산되고 있으며, 균체를 직접 이용하는 생물반응기를 이용한 방법에 의해서도 생산되어지고 있다(22). 개발의 당초 목표는 난소화성과 낮은 충성이었으나 현재는 *Bifidobacterium*의 증식활성을 강조하여 상품의 전개를 도모하고 있다. 용도로는 캔디, 카라멜 등의 과자류 등이고, 가축의 사료용으로도 일부 수요가 있다. 또한 건강식품으로 이용되기 시작하였으며, 수요가 급증할 것으로 보인다. 국내에서도 선일포도당, 제일제당, 미원등 기업체에서 상품화에 힘쓰고 있으며, 1990년에 약 1300톤이 생산되었다.

6. Polyalcohols(Sorbitol, Mannitol, Maltitol)

Sorbitol과 Mannitol은 자연계에 널리 분포되어 있으며, Sorbitol은 포도당을 70~140기압, 120~160°C에서 Nickel 촉매하에서 수소화 반응시켜 생산한다(11, 13). Mannitol은 양물푸레나무(*Fraxinus ornus*)의 추출물에서 발견되었고, 특히 해초류와 버섯류에 풍부하게 존재하며, 생산방법은 해초로부터 추출하는 방법과 Invert sugar나 과당을 수소화시킨 후 용해도가 낮은 특성을 이용하여 Sorbitol과의 혼합물에서 결정화시켜 얻는 방법이

있다(11, 13). Maltitol은 맥아당을 수소화시켜 생산해 내고 있으며 현재 일본에서만 감미료로서 인정받아 생산되고 있다.

일반적으로 Polyalcohol은 Free carbonyl기를 가지고 있지 않아 Maillard 반응이 일어나지 않으며, 다른 단당류, 이당류에 비하여 열에 안정하고, 미생물에 의한 분해도 잘 일어나지 않는다. 이들은 대부분 체내에 흡수되어 에너지원으로 이용되나 체내 흡수는 느리게 진행된다.

Sorbitol은 당뇨병식, 저충치성 감미료로 캔디, 껌, 잼, 제빵에 이용되고 있으며, 습윤제, 안정제, 점성조절제로도 활용되고 있다. Mannitol은 낮은 흡습성 때문에 그 사용이 제한되어 있지만 Dusting powder, Anticaking agent로 이용된다.

7. Xylitol

Xylitol은 탄소가 다섯개인 Sugar alcohol로 설탕과 유사한 감미질을 지니고 있다. 포도당 대사와 정에서 중간산물로써 존재하며, 충치 발생균의 기질로 이용이 어려워 저충치성을 띤다. 1960년대 이후로 감미료로 이용되어져 왔으며, 당뇨병식, 非經口食의 에너지원으로 사용 가능하다.

공업적 생산은 Xylan의 화학적 전환에 의해 생산되며, Xylan을 Xylose로 가수분해한 후 이를 정제하고 수소화시켜 결정화하여 생산한다(11). 현재 발효법에 의한 Xylitol의 생산도 연구되고 있다고 한다.

Xylitol의 분자량은 152.15이고 무취, 백색의 결정분말이다. 감미도는 설탕과 비슷하고 Sorbitol, Mannitol보다는 조금 높다. 용융점은 92~96°C이며, 물에 대한 용해도가 크며(169g/100g H₂O), 알콜에 대해서도 비교적 용해가 잘 된다. 120°C에서도 비교적 안정하며, Caramelization을 일으키지 않는다.

현재 과자류에 주로 이용되고 있고 그외에 당뇨병식, 의약품용, 치약에도 사용한다. 현재 JECFA

나 EEC에서는 Xylitol의 사용을 허가하고 있으며 ADI는 정해져 있지 않다. 벨기에, 스위스, 핀란드, 이태리, 아르헨티나, 칠레 등 많은 국가에서 이용되고 있다.

이밖에도 전분을 효소처리하여 얻어지는 Maltoligosaccharides와 Isomaltoligosaccharides, 유당을 효소처리하여 얻어지는 Galactooligosaccharides, 그리고 설탕에 당을 전이시킨 Glycosyl sucrose등 많은 대체감미료들이 개발되어 있다.

III. 천연 대체감미료

대부분 합성감미료는 pH나 열 등 외부조건에 대한 높은 안정성과 대량생산 가능성 등 많은 장점을 지니고 있으나, 감미료로서 사용시 독성 및 인체에 대한 안전성에 대한 논란이 항상 제기된다. 이러한 문제점 때문에 자연계에 존재하는 천연대체감미료의 탐색과 이용에 관한 관심이 제고되고 있다.

천연 대체감미료는 식물의 뿌리, 잎, 열매등에 함유된 감미성 천연화합물로, 일반적으로 감미도는 설탕에 비해서 상당히 높으며 안전성에 대한 문제가 제기되지 않아 그 사용이 점차 증대되고 있는 추세를 보이고 있다. 표 2는 현재 이용되어지고 있는 천연물 유래 신감미료의 종류와 물성을 요약한 것이며, 그 구조는 [그림 1]과 같다(11-17).

1. Thaumatococcus

Thaumatococcus은 Talin이라는 상표로 영국의 Tate & Lyle사에 의해 판매되는 서아프리카산 식물인 *Thaumatococcus daniellii*의 열매에서 추출되는 207개의 아미노산이 Single polypeptide chain으로 구성된 염기성 단백질(pI=12)로서, 분자량은 22,000이다. 현재 아미노산 서열 및 단백질 3차 구조가 완전히 밝혀져 있으며, 8개의 Disulfide bond가 있고 Histidine 아미노산은 없다(24).

이 식물은 옛날부터 중앙 남서부 아프리카 지역

에서 감미료로 이용되어 왔으며, 설탕에 비해 2,000~2,500배 감미도를 가지고 있다. 무취, Cream색갈의 분말로 후미가 지속되는 성질을 가지고

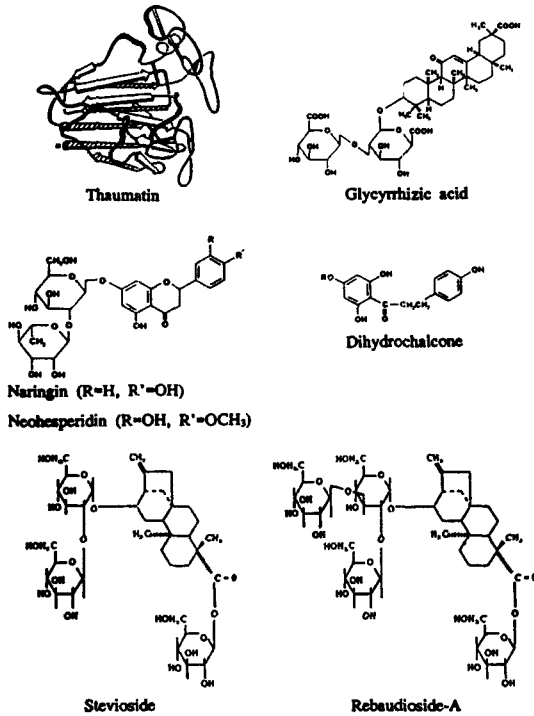
있다. 풍미 또는 향기를 증진시키는 상승효과가 탁월하여 감미료로 보다는 풍미, 향미 증진제로 많이 이용하고 있다.

<표 2>

천연 대체감미료의 종류 및 특성*

감미료	감미도 (설탕=1)	제조방법	특 성	용 도
Thaumatococin	2,000~ 2,500	열대식물 <i>Thaumatococcus daniellii</i> 의 열매에서 추출	분자량 22,000의 염기성 단백질, 후미지속 풍미·향기 증진효과	풍미, 향기 증진제
Glycyrrhizin	50~ 100	감초 <i>Glycyrrhiza glabra</i> 의 뿌리에서 추출	분자량 822.9의 배당체 느린 감미발현, 후미지속 낮은 용해성 pH안정성	담배, 제과, 의약품, 청량음료
Dihydrochalcone	200~ 400	Citrus flavanone glycosides의 가수분해물인 Chalcone의 수소화	분자량 약 600의 배당체 느린 감미발현, 후미지속 내열성, 내산성 쓴맛 인식의 경감효과	청량음료, 제과, 의약품
Monellin	1,500~ 3,000	아프리카산 포도나무 <i>Dioscoreophyllum cumminisii</i> 의 열매에서 추출	분자량 10,700의 단백질 느린 감미발현, 후미지속 pH2~10에서 안정	감미료
Stevioside	250	국화과 식물 <i>Stevia rebaudian</i> Berton의 잎에서 추출	분자량 804.9의 배당체 내열성, 내산성, 내알칼리성, 내광성 염과의 감미 상승효과 비발효성, 비착색성	다이어트용 기능성 식품의 감미료 수산가공식품 스낵류, 의약품

* 참고문헌(11~17)



[그림 1] 천연물 유래 대체 감미료의 화학적 구조

2. Glycyrrhizin

감초(*Glycyrrhiza glabra*)의 뿌리에서 추출되며, 두개의 Glucuronic acid를 가지는 Triterpenoid Glycoside이다. 보통 Glycyrrhizic acid에 Potassium, Calcium, Magnesium이 결합한 염 상태로 존재하며, 감초뿌리 건물의 6~14%를 차지한다. Ammonium Glycyrrhizinate(AG)는 20~1000 ppm 정도가 적정 사용농도로서, 물, 알콜, 그리고 Propylene glycol에 잘 녹는다. 또한 pH4.5 이하에서는 침전이 생기며 105°C 이상에서는 단맛이 파괴된다. 감미도는 설탕의 50~100배 정도로 감미 발현이 늦고 후미가 지속된다. Monoammonium Glycyrrhizin(MAG)는 물이나 알콜에 대해 용해도가 매우 나쁘나 pH에 대해서는 넓은 범위에서도 비교적 안정하다(25).

감초는 중국, 러시아, 스페인, 이탈리아, 프랑스,

이란, 이라크, 터어키등지에서 재배되며, 감초뿌리를 말린후 암모니아수로 추출, 진공 Evaporator로 농축, 황산으로 침전, 95% 알콜로 결정화시켜 AG를 만들며 이를 상업적으로 이용하고 있다. 또한 재결정화 과정을 반복하여 실행함으로써 MAG를 만든다(11, 12).

주로 담배, 제과, root bear와 같은 청량음료, 의약품에 주로 사용되고 있으며, 현재 일본의 식품공업에서 활발히 이용되고 있으며, Glycyrrhizin의 약리적 효과에 대해서도 많은 연구가 진행중이다.

3. Dihydrochalcone

Dihydrochalcone은 Citrus flavanone glycosides의 가수분해시 얻어진 Chalcone를 수소화시켜 생성되며(11, 12), Chalcone과 더불어 감미를 나타낸다. Citrus flavanone glycosides에는 오렌지, 레몬 또는 포도 껍질에 있는 Neohesperidin과 Naringin 등이 포함된다. 감미도는 설탕의 수백배로서, 감미발현이 비교적 늦고 후미가 지속한다.

온도와 산성 pH에서 상당히 안정하며 특히 청량음료나 껌에서의 이용이 적당하다. 또한 음료 및 약물의 쓴맛 인식을 경감시키는 작용을 하는 것으로 알려져 있으며, SCFCEC에 의한 ADI는 5mg/kg of Body Weight로 현재 벨기에, 아르헨티나에서 감미료로 사용되고 있다.

4. Monellin

Monellin은 아프리카산 포도나무 *Dioscoreophyllum cumminsii*의 열매(Serendipity berry)에서 1967년 처음 발견되었다. Monellin은 열매를 Pectinase와 Bromelain로 처리한 후, 투석, Chromatography에 의해 추출하며(2, 17) 분자량이 약 10,700인 단백질로 50 또는 42개의 아미노산이 연결된 두개의 Polypeptide chains으로 구성되어 있다. Thaumatin는 Disulfide bond가 없는 반면 Monellin의 경우 한개의 Disulfide bond를 지니고

있는데, 이 결합을 파괴시켜 단백질을 해리시키면 그 각각이 Polypeptide chain은 감미를 나타내지 않는다. 따라서 단백질에 존재하는 Sulfhydryl기는 감미를 내는데 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 또한 Monellin과 Thaumatin 사이에는 아미노산 서열이 유사한 다섯 군데의 부위를 지니고 있다.

감미도는 설탕의 1,500~3,000배 정도이며, 감미발현이 늦고 후미가 오래 지속된다. pH에 대해서는 2~10범위에서 비교적 안정하지만 이밖의 pH범위 또는 60°C에서는 감미를 상실한다.

5. Stevioside

Stevioside는 남미 파라과이가 원산지인 국화과 다년생 초본 *Srevia rebaudiana* Berton에 함유된 배당체로, 감미도는 설탕의 약 250배에 달한다. Stevia 건엽은 파라과이, 브라질 등 남미에서는 수백년동안 식용되어 왔으며, 1970년대초부터 일본에서 제품으로 생산 판매된 이래 일본 대체감미료 시장의 41%(1988년도)를 차지하고 있으며, 중국, 태국 등을 중심으로 Stevia 건엽의 재배가 늘어나면서 Stevioside의 생산량이 날로 증가하고 있다.

Stevia에는 Stevioside외에도 감미성분으로 Rebaudioside-A, C, D, E 및 Dulcoside-A가 있음이 밝혀졌으나 Stevioside와 Rebaudioside-A가 주요 성분이며, 그밖의 감미성분은 미량 함유되어 있다.

이밖에도 *Hydrangea macrophylla* Seringe 유래의 3, 4-dihydroisocoumarin compound인 phylodulcin(감미도: 200~300배), 멕시코의 *Lippia dulcis* Trev.로부터 추출되는 Oil인 Hernandulcin ($C_{15}H_{24}O_2$, M. W. 236.2, 감미도: 1,000배), *Synuepalum dulcificum* 열매 유래의 miraculin(glycoprotein)등이 알려져 있다.

IV. Stevioside와 당전이 Stevioside

Stevioside는 비당질계통의 넓게 사용되어지고 있는 대표적인 천연감미료이다. 특히 설탕, 과당 등 당질계 감미료와 병용할 경우 감미질과 동시에 감미도도 상승시킬 수 있으며, 또한 유기산, 아미노산류와 병용시 감미도의 증가와 함께 감미질의 개선효과를 얻을 수 있다(26). 설탕에 비하여 내열성, 내산성, 내알칼리성 및 내광성이 우수하며, 아미노카르보닐 반응에 의한 착색화합물이 생성되지 않는 장점이 있어 가공식품 제조에 적합하다. 또한 저칼로리 비발효성 감미료로서 구강세균에 의한 불용성 글루칸을 생성하지 않으므로 다이어트용 또는 기능성 식품의 감미료로도 사용이 증가되고 있다(11, 14).

Stevioside의 안전성은 원산지인 남미 파라과이 주변에서 400년이상 Stevia 건엽을 마쇄하여 감미료로 사용해 오고 있어 입증되었다고 볼 수 있다. 최근 일본 스테비아懇話會에서 급성독성시험, 아급성독성시험, 만성독성검사, 암원성시험, 변이온시험 및 임신억제에 관한 시험등을 해하여 1984년 6월 안전성을 과학적으로 확인한 바 있다(14).

일본에서는 Stevioside를 20년 가까이 과자류, 병과류, 수산가공식품, 축산가공식품, 침적류 및 조미식품 등에 이용하고 있고, 최근에는 다이어트 식품과 음료 등에 사용이 확대되어, 1991년 사용량이 375톤(50% 순도 제품기준)에 이르고 있다. 현재 생산관련기업은 15개사이며, 성장율은 매년 두자리를 기록하고 있다. 또한 가격도 하락하고 있어 山陽國策 펄프의 제품은 1kg당 ₩8,000이며 설탕으로 환산하면 ₩133인데 이 가격은 설탕과 이성화당을 밀돌고 있는 가격이다(3).

국내에서는 1973년 농촌진흥청에서 Stevia 종자를 일본에서 도입하여 증식재배하기 시작하였으나,

단점이 있다.

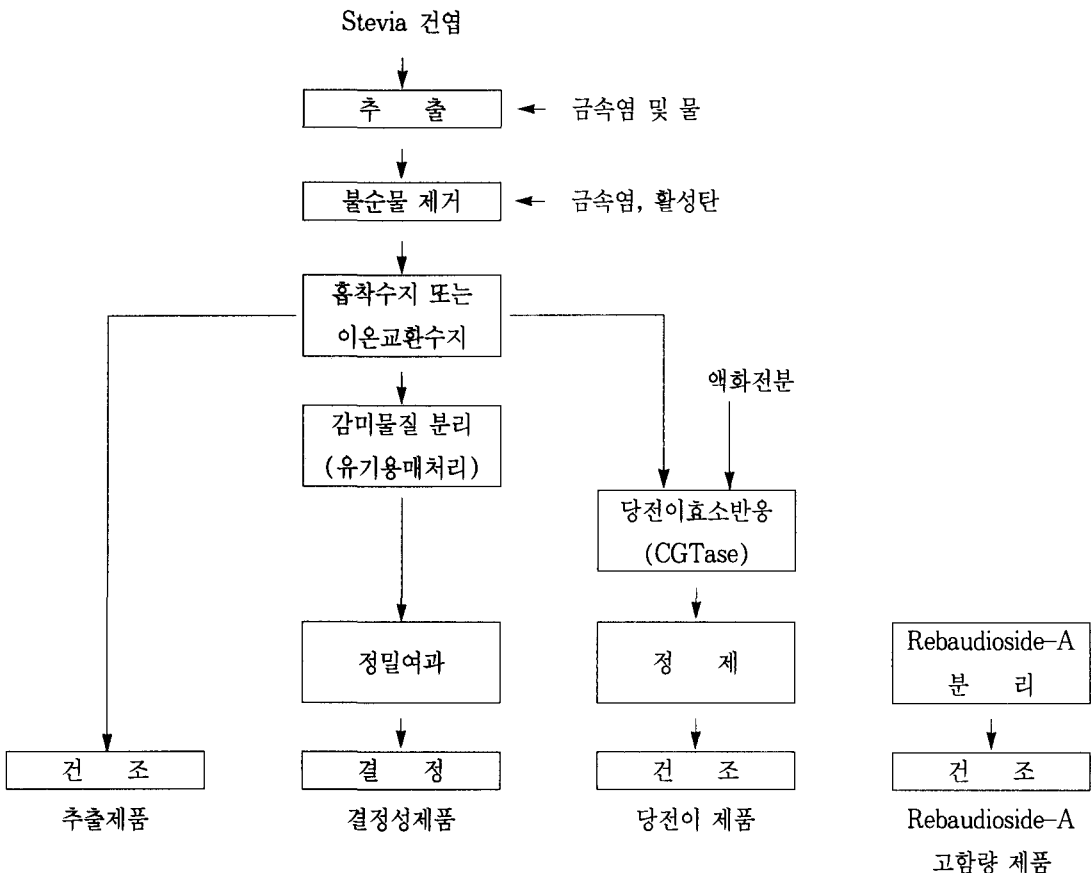
4) 당전이 제품: CGTase, Fructosyltransferase 등과 같은 각종 당전이 효소를 이용하여 Stevioside의 원배당체에 포도당이나 과당을 당전이시킨 감미료이다. 감미질, 용해성이 현격히 개선되어 설탕의 감미에 가장 접근한 감미질을 나타낸다.

V. Stevioside의 제조공정

Stevioside 또는 Rebaudioside-A의 공지된 정제 방법으로는 응집제등에 의한 불순물 제거, 유기용매에 의한 Stevioside의 결정 석출, 흡착제에 의한 Stevioside의 분리, 한외여과막 또는 겔여과등 분자

여과에 의한 불순물을 제거, 그리고 이온교환수지에 의한 정제 등이 있다(28-31). 또한 Stevioside의 당전이 방법도 몇가지 알려져 있다(8, 32-34). 이러한 공지된 방법에 의한 Stevioside 및 당전이 Stevioside의 제조방법을 도식화하면 [그림 2]와 같다.

당전이 Stevioside의 대부분의 제조방법은 전분에 내열성 액화효소를 첨가하여 120°C에서 증가열하여 가용화시킨 액화전분 또는 호화 텍스트린등을 당공여체로 사용하고, 액화전분과 Stevioside의 혼합액에 당전이 효소인 CGTase를 첨가하여 50°C에서 24시간정도 반응시켜 얻어진 당전이 Stevioside를 분리 정제하는 방법을 이용한다(8, 32-34).



[그림 2] Stevioside 및 당전이 stevioside의 제조법

이와 같은 효소반응계는 모든 성분이 물에 녹아 있는 균일상 효소 반응계로서, 전분을 증자 액화시키는데 다량의 에너지가 소모가 되고, 모든 성분이 수용상태로 혼합되어 있어 반응후 생성된 당전이 Stevioside의 분리 정제가 어렵고, 잔류 전분도 수용상태이므로 분리 재활용이 어렵다. 또한 반응액 중에 다량의 Maltooligosaccharide가 잔류하며, 당전이 반응 수율이 낮은 등 많은 결점을 가지고 있다.

본 연구실에서는 생전분을 기질로 한 각종 Amylase 계통의 효소 반응시 고품분쇄마찰매체를 첨가하여 무증자 상태에서 전분입자의 단편화를 유도하여 효소의 작용을 촉진시키는 불균일상 효소반응계에 관한 일련의 연구를 수행하였으며(35-37), 최근에는 생전분을 당공여체로 한 분쇄마찰매체 효소반응계에서 CGTase를 이용하여 당전이 Stevioside의 생산에 관한 연구를 수행한 결과 본 효소반응계내에서 CGTase의 당전이 작용을 이용한 고농도, 고순도의 당전이 Stevioside의 제조공정을 발표한 바 있다(8, 9, 35).

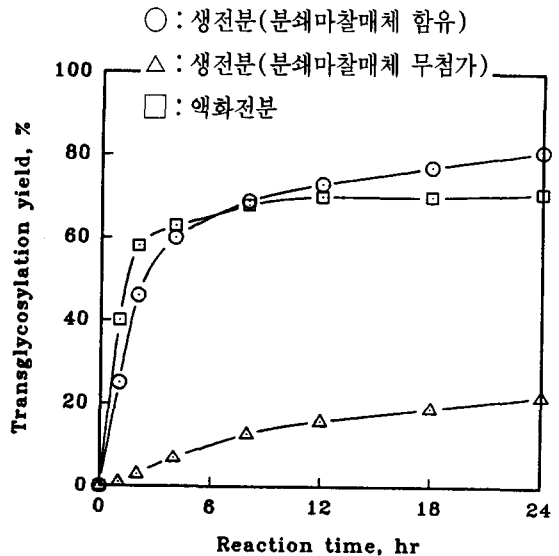
먼저 당전이 Stevioside의 생산을 위한 분쇄마찰매체 효소반응계의 효율성을 검토하기 위하여 분쇄마찰매체 효소반응계에서 생전분을 당공여체로 하는 Stevioside의 당전이 반응 양상을 관찰한 결과는 [그림 3]과 같다(8). 또한 생전분을 당공여체로 사용하지만 분쇄마찰매체를 첨가하지 않은 경우와 기존의 제조방법에서와 같이 증자액화전분을 당공여체로 사용하는 경우도 비교하였다.

분쇄마찰매체를 첨가하지 않은 경우 전환수율은 매우 낮아 24시간 후에도 21%에 불과하였으며, 기존의 방법인 증자액화전분을 사용한 경우의 24시간 후의 전환수율은 71%였다. 분쇄마찰매체 효소반응계에서는 초기에는 반응속도가 액화 전분을 사용한 경우보다 다소 낮았으나 그후 반응이 활발히 진행되어 8시간 후에는 당전이수율이 액화전분을 능가하였고, 24시간 후에는 81%에 이르렀다.

또한 반응액 중의 Maltooligosacchrides($G_1 \sim G_7$)

의 Peak를 HPLC Chromatogram상에서 관찰한 결과 액화전분을 사용한 경우에 비하여 낮은 것으로 관찰되었다. 이와같은 Maltooligosaccharide의 소량 생성은 Stevioside에 대한 당전이 수율을 향상시킬 수 있을 뿐만아니라 반응 부산물이 적으므로 고순도 당전이 Stevioside 생산을 가능케 할 것이다. 또한 당공여체인 미반응 잔류 전분은 불용성 상태로 존재하므로 반응액으로부터 원심분리와 같은 간단한 단위조작으로 쉽게 분리시킬 수 있었다.

분쇄마찰매체 효소반응계에서는 전분을 액화하지 않고 전분을 고농도로 첨가할 수 있는 장점이 있으나, 생전분을 기준으로하여 농도가 200g/L 이상에서는 혼합기질을 반응초기에 고농도로 전량 첨가하여 반응시키면 당전이 반응수율이 현저히 감소하게 된다.



[그림 3] 생전분을 당공여체로 한 분쇄마찰매체 효소반응계와 액화전분을 당공여체로 한 효소반응계에서 스테비오사이드의 당전이 반응양상 비교(8)

이와같은 단점을 보완하기 위해서는 생전분과 Stevioside의 혼합물을 반응초기에 소량 첨가하여

당전이 반응시킨 후 기질을 소량씩 나눠 첨가하는 Fed-batch식 기질 첨가법을 실험한 결과(35), 생전분을 기준으로 30% 고농도의 Fed-batch식 기질 첨가법에 의한 당전이 수율은 77%로서 Batch식의 당전이 수율 52%보다 매우 증가된 결과를 보였으며, 40% 고농도의 Fed-batch식 기질첨가법에 의한 당전이 수율은 68%로서 Batch식의 당전이 수율 31%보다 약 2배가 증가되었다.

표 4는 분쇄마찰매체 효소반응계에서 생전분을 당공여체로 이용한 경우와 액화전분을 당공여체로

한 경우를 비교한 것이다. 위에서 설명한 바와 같이 생전분을 당공여체로 하는 분쇄마찰매체 함유 효소반응계를 이용한 불균일상 효소반응계에서 당전이 반응은 모든 성분이 수용상태로 혼합되어 있는 기존의 전이당 제조법과는 달리 반응수율이 높고, 미반응 전분의 분리가 용이하며, 고농도의 당전이 반응물을 얻을 수 있고, 부산물인 Maltooligosaccharide의 함량이 낮아 고순도의 전이당을 얻을 수 있으며 분리 정제도 용이한 등 많은 장점이 예상된다.

< 표 4 > 분쇄마찰매체 함유 효소반응계와 기존의 제조방법의 비교*

	분쇄마찰매체 효소반응계	기존 제조방법
당전이 수율(%)	81.0	71.0
당전이 Stevioside농도(24시간, g/ℓ)	65.2	57.1
당전이 반응 시간(시간)**	1.6	0.8
잔여 Cyclodextrin 농도(g/ℓ)	21.0	22.0
잔여 Maltooligosaccharides농도(g/ℓ)	0.2	8.0
잔유 전분의 분리성	용이	어려움
잔유 Maltooligosaccharides 분리	불필요	필요
당전이 Stevioside 분리 정제	용이	어려움

* : 참고문헌(8, 32, 35)

** : 최고 당전이 수율의 1/2이 되는데 소요된 시간

VI. 결 론

건강지향의 저칼로리 식품의 수요 증가 경향에 발맞추어 최근 저칼로리, 고감미질, 기능성 등을 갖는 각종 대체감미료들이 속속 개발되고 있다. 특히 천연물질에 대한 선호 경향으로 인공 합성감미료 보다는 각종 천연물 유래의 대체감미료가 주목을 받고 있다.

현재 천연감미료 중 Stevioside는 감미도가 높고 감미질이 우수하고 가공성이 좋을 뿐만 아니라 가

격이 낮아 그 사용이 날로 증가하고 있다. 또한 효소공학을 응용한 감미질이 더욱 개선된 각종 당전이 제품이 생산될 뿐만 아니라 정제, 분리 기술의 발전으로 양질의 Stevioside를 생산할 수 있어, 건강식품이나 기능성 식품에서 점차 사용이 확대될 전망이다.

특히 종전의 회석식 소주에 첨가하던 Saccharin 대체감미료는 맛의 屬性을 충분히 고려한 신중한 결정이 요망된다. 현재 이용되고 있는 Stevioside, Aspartame 등은 위에서 제시한 바와 같이 모두

장점과 단점의 양면성을 지니고 있다. 따라서 특정 감미료의 단독 사용이 주질향상에 최선이기는 어려우며, 상호보완적인 면이 보다 나은 결과를 줄 수도 있을 것이다.

Stevioside나 Aspartame이외에도 위에서 열거한 각종 대체감미료의 단독 또는 혼합사용을 여러 각도에서 검토하여야 될 시점에 있다. 소주 첨가물로서의 감미료의 선택시 제조 회사마다의 특성과 개성이 요망되며, 또한 식품위생법과 연계하여 종합적으로 판단하여야 할 것이다.

참고문헌

1. USDA, Dietary Guidelines for Americans, U. S. Dept. of Agriculture and U. S. Dept. of Health and Human Services. Home and Garden Bull. No. 232, U. S. Govt. Print. Office, Washington, D. C.(1990)
2. Giese, J. H., *Alternative Sweeteners and Bulking Agents*, *Food Technol*, 47, 114(1993).
3. 한국유전공학연구조합, 신감미료의 개발동향, 유전공학, 15, 71(1986).
4. Grenby, T. H., *Intense Sweeteners for the Food Industry : An Overview*, *Trends in Food Sci. Technol*, 2, 2(1991).
5. 문승환, 식품소재산업, 식품과학과 산업, 21, 42 (1988).
6. 지일선, 주류와 첨가물, 주류공업, 7, 56 (1987).
7. 지일선, 주류첨가물의 변천과정과 전망, 주류공업, 10, 45(1990).
8. 이용현, 백승걸, 신현동, 박동찬, 분쇄마찰매체 불균일상 효소반응계를 활용한 생전분을 당공여체로 하는 Cyclodextrin Glucanotransferase의 당전이 반응, 산업미생물학회지, 21, 461(1993).
9. 백승걸, 박동찬, 허태린, 이용현, 분쇄마찰매체 불균일상 효소반응계에서 생전분을 당공여체로 한 Stevioside의 당전이 반응 Mechanism, 산업미생물학회지, 인쇄중(1994).
10. IFT, *Sweeteners : Nutritive and Non-nutritive*, *Food Technol.*, 40, 195(1986).
11. Nabors, L. O. and R. C. Gelardi, *Alternative Sweeteners*, 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1991.
12. Wong, D. W. S., *Mechanism and Theory in Food Chemistry*, Van Nostrand Reinhold, New York, 264(1989).
13. Branen, A. L., P. M. Davidson, and S. Salminen, *Food Additives*, Marcel Dekker Inc., New York, 297(1990).
14. 龜和田光男, 食品新素材の開発と應用, シーエムシー, 東京, 161(1987).
15. 김창욱, 기능성 식품의 도입과 개발동향, 산업기술정보원 조사연구보고 84호(1992).
16. 한국유전공학연구조합, 생물산업제품 100선, 195(1989).
17. 이현수, 발효감미료의 생산현황과 전망, 한국산업미생물학회 이십년사, 산업미생물학회, 서울, 138(1993).
18. FDA, Withdrawal of Certain Pre-1986 Proposed Rules : Final Action, *Federal Register*, 56, 67440(1991).
19. Homler, B. E., Properties and Stability of Aspartame, *Food Technol.*, 38, 50(1986).
20. 최홍규, Bioconversion Process를 이용한 Aspartame 생산연구, 미생물과 산업, 17, 28 (1991).
21. 주대권, 효소에 의한 아스파탐 합성의 산업화, 생물화공, 5, 27(1991).
22. 전영중, 기능성 신감미료 생산을 위한 Bioreactor 기술의 개발, 생물화공, 5, 21 (1991).

23. 日高秀昌, 프락토올리고당의 기능, 식품과학과 산업, 23, 103(1990).
24. 권대영, 단백질 감미료 Thaumatin의 연구현황, 식품기술, 3, 5(1990).
25. 菊池啓明, 機能性甘味料としての甘草抽出物, 月刊 フードケミカル, 10, 79(1989).
26. 미원, 프락토올리고당과 스테비오사이드를 함유하는 새로운 복합감미료의 제조방법, 특허공보 (B_i) 92-5998(1992).
27. 이갑량, 박정룡, 최봉순, 한재숙, 오상용, 山田康之, 신 감미자원 식물 스테비아의 Callus 배양과 Stevioside 생성에 관한 연구, 한국식품과학회지, 14, 179(1982).
28. 태평양화학, 스테비오사이드의 추출 방법, 대한민국특허 제8201호(1981).
29. 태평양화학, 스테비오사이드의 정제 방법, 특허공보(B) 81-568(1981).
30. 태평양화학, 고순도 스테비오사이드의 정제 방법, 대한민국특허 제20495호(1989).
31. 미원, 스테비아 감미료의 제조방법, 특허공보 (PB) 92-3049(1992).
32. Miyake, T., Process for Producing a Sweetener, *U. S. Patent* 4219571(1980).
33. Ishikawa, H. *et al*, Production of Stevioside and Rubusoside Derivatives by Transfructosylation fo β -Fructofuranosidase, *Argic. Biol. Chem.*, 54, 3137(1990).
34. 김민홍, 인만진, 유영재, 고정화 효소를 이용한 당전이 스테비오사이드의 제조, 1993년 생물공정연구센터 연례 심포지움, 생물공정연구센터, 대전, 19(1993).
35. 백승걸, 분쇄마찰매체 함유 불균일상 효소반응계에서 생전분을 당공여체로 한 Stevioside의 당전이 반응, 석사학위논문, 경북대학교(1993).
36. 이용현, 바이오에너지 개발 현황 및 실용화 전망, 주류공업, 11, 49(1991).
37. 한일근, 이용현, 분쇄마찰매체 함유 효소반응계에서의 Cyclodextrin 생산과 Cyclodextrin Glucanotransferase의 작용 Mechanism, 산업미생물학회지, 19, 163(1991).

퇴폐풍조 망국의 길,

근검절약 선진의 길