

특집 : 새로운 감미료의 산업적 이용과 전망

천연물 유래의 감미성분

이 악 수

전남대학교 약학대학

일상의 식생활에서 동서양을 막론하고 현재까지 가장 오랫동안 가장 널리 사용되고 있는 감미료는 단연 탄수화물 성분의 천연 감미료인 설탕(sucrose)일 것이다. 설탕은 지금까지 알려진 다른 어느 감미료에 의해서도 능가된 바 없는 여러가지 특성을 지니고 있기 때문이다(Hugill, 1979). 하지만 실제에 있어서, 식품·음료·의약품 등에 감미를 목적으로 설탕을 침가하기 위해서는 상당한 양이 요구되며, 설탕의 다량 섭취가 충치의 주요 원인이 된다는 것은 이미 주지의 사실로 인정되고 있다(Grenby, 1991). 탄수화물인 설탕의 대량사용은 또한 고칼로리의 섭취로 인한 비만 문제 뿐만 아니라 이와 관련해서 야기될 수 있는 영양학적인 불균형 문제도 초래할 수 있다는 점에서 심각한 문제를 내포하고 있다(Nuttal and Gannon, 1981). 따라서, 고도의 감미를 지니면서 고칼로리 섭취의 문제가 없고 충치를 유발하지 않음으로써 특히 당뇨병 환자용 식품 혹은 다이어트용 식품에도 사용이 가능한 설탕 대용 감미성 물질의 개발을 위하여 많은 연구가 행해지고 있다. 한편, 개발목표가 되는 설탕 대용의 감미성 물질들이 이러한 요구를 만족시키면서 보다 광범위한 목적으로 사용되기 위해서는 가능한 한 설탕과 유사한 맛의 품질을 지녀야 함은 물론, 그 감미도가 설탕에 비해 수백배 혹은 그 이상에 달해야 한다. 또한, 열 및 가수분해에 대해 안정해야 하고 생산비가 저렴 해야 할 것이며, 인체에 무해하고 충치를 유발하지 말아야 한다(DuBois, 1982). 현재까지 화학적인 합성 혹은 천연물로부터의 분리에 의하여 수많은 감미성 물질이 얻어졌으나 널리 시판되고 있는 것은 아직 수종에 불과한 실정이다 (Walters, et al., 1991; Nabors and Gelardi, 1986). 천연물로부터는 이제까지 약 75종 이상의 감미성분이 분리·확인되었는데, 이들은 단자엽, 쌍자엽 식물 등의 고등식물, 양치류 등에서 유래되었으며, 곤충이나 해양생물 혹은 미생물 등에서 확인된 물질은 없는 것으로 보고되었다(Kinghorn and Soejarto, 1989).

천연물 유래 감미성분의 분류 및 사용 현황

지금까지 알려진 천연물 유래의 감미성분들을 화학구조에 따라 분류하면, terpenoids, saponins, phenylpropano-

ids, flavonoids, proanthocyanidins, coumarins, amino acids, proteins 등을 포함한 20여 종의 다양한 화학구조 군(群)으로 이루어져 있으며, 이 성분들을 함유하고 있는 기원식물은 고등식물에 속하는 20여 개의 과(科)에 분포하고 있는 것으로 나타났다. 한편, 수종의 감미성분들이 여러 나라에서 감미료 혹은 조미료로서 사용되고 있는데, 이들의 예를 들면 glycyrrhizin, phyllodulcin, mogroside V 등(일본)과 stevioside(한국, 일본, 브라질), rebaudioside A(일본) 및 thaumatin(일본, 영국) 등이 있으며, 이들 대부분은 식물 추출물의 형태로서 사용되고 있다(Ishikawa, et al., 1991). 또한 시판되고 있는 감미성분 중에는 천연물에서 유도된 반합성품도 포함되어 있는데, perillartine(일본)과 neohesperidin dihydrochalcone(벨기에, 아르헨티나) 등이 이에 속한다 (Crosby, et al., 1979; Horowitz and Gentili, 1991). 근래 일본에서는 stevioside와 rebaudioside A가 주로 함유된 *Stevia rebaudiana*(Bertoni) Bertoni(국화과)의 잎 추출물이 강력 감미료 시장을 주도하고 있는 것으로 알려졌다.

천연물 유래 감미성분의 추출·분리

천연물로부터 새로운 감미성분을 분리·확인하는 과정은 일반적으로 항암 활성을 포함한 기타 생리활성 물질의 탐색과정과 유사하나, 감미도 측정에 있어서 인체의 미각에 주로 의존하는 현 상황을 감안할 때에, 측정에 앞서 탐색 대상 추출물의 인체에 대한 독성 여부(특히 급성 독성) 및 돌연변이 유발성 등에 대한 검사를 먼저 행하는 것이 바람직하다(그림 1).

천연물 유래의 감미성분을 탐색하기 위해서 우선 탐색 대상 천연물을 선정하게 되는데, 앞에서 언급된 바와 같이 고등식물이 그 주요 대상이 된다. 대상식물을 선정하는 방법에 일정한 규칙이 있는 것은 아니지만, 주로 민간에서 의약용으로 전래되어 사용되고 있는 식물 중 감미가 강한 것들이 연구대상으로 되어 왔다. 한편 약용식물에 관해 기록된 옛 문헌의 내용을 토대로 기원식물을 추적하여 강력한 감미성분을 발견한 예도 있으며, 근래에는 NAPRA-

LERT(Loub, et al. 1985)와 같은 식물 데이터베이스 등의 활용을 포함한 각종 학술정보 전달체계의 발달에 힘입어 이러한 탐색작업이 더욱 효과적으로 이루어질 수 있게 되었다. 선정된 탐색 대상식물로부터 용매추출 및 분획 과정을 거쳐 식물 추출물이 얻어지며, 각 분획 추출물에 대한 급성 독성 및 돌연변이 유발성의 유무를 확인한 후에, 활성 추적 분획법(activity-guided fractionation)에 따른 감미 검색을 통하여 감미성분을 분리·확인한다. 식물 유래 감미성 물질의 감미도는 설탕의 감미와 비교하여 결정하는데(Choi, et al., 1989a; Fullas, et al., 1991; Nanayakkara, et al., 1988), 현재까지의 감미도 측정은 주로 인간의 미각에만 의존해 왔으나 근래에는 mongolian gerbil을 이용한 전기 생리학적 동물실험을 행함으로써 정량적으로 감미도를 측정하고자 하는 노력이 진행되고 있다(Jakinovich, 1981). 분리된 감미성 물질은 NMR, UV, IR, MS 등을 비롯한 각종 분광학적 방법을 통하여 화학구조를 결정하게 된다. 충치 유발성 시험은 rat의 구강 내에 *Streptococcus*균을 접종하고 감미성 물질을 투여한 후 일정기간 동안에 생성되는 구강 내의 plaque를 수거하여 연쇄상구균의 수를 측정함으로써 이루어진다.

한편, 천연물에서 유래된 강력 감미성분 탐색의 효율을 높이기 위해서는 화학적 혹은 생물학적으로 이미 알려진 물질을 다시 분리하게 되는 경우를 가능한 한 배제할 수 있어야 하는데, 이러한 dereplication 과정을 통하여 유리당류(free sugars)나 다가 알코올류(polyols)를 식물의 조

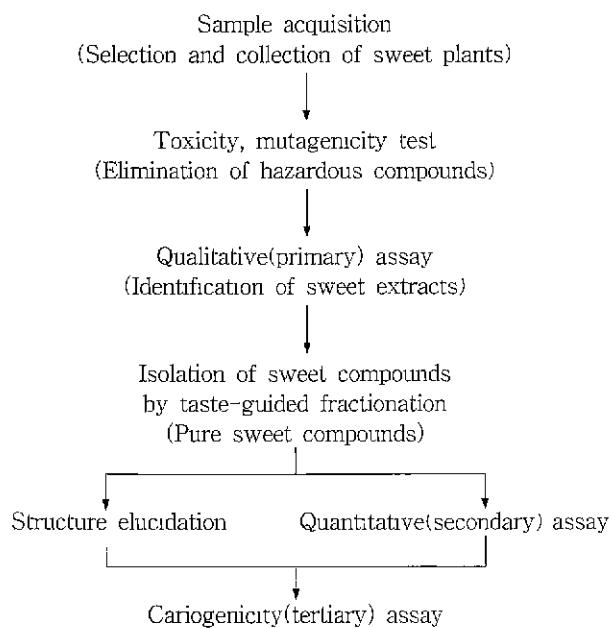


그림 1. 천연물 유래 감미 성분의 탐색방법.

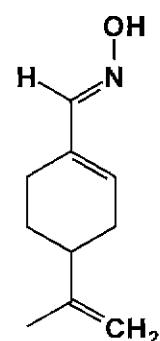
(粗)추출물로부터 확인·정량하여 신속하게 제거하는 것이 중요하다. 이러한 의미에서, dereplication 과정에서 유리당류나 다가 알코올류의 함량이 높은 것으로 나타난 식물들은 감미성분 검색시 낮은 우선 순위를 부여받게 된다. 최근에 이러한 dereplication 과정에서 GC-MS 방법을 활용하여 양호한 결과를 얻은 예가 보고되어 있다(Chung, et al., 1997).

현재까지 알려진 천연물 유래 감미 성분군 중 가장 큰 부류를 이루고 있는 terpenoid와 steroid계 감미성분에 대해 보고된 내용을 요약하면 다음과 같다.

Terpenoid와 steroid 계통의 천연물 유래 감미성분

1. Monoterpeneoids

Perillartine(1)은 반합성 oxime으로서 꿀풀과(순형과)에 속하는 *Perilla frutescens* Britton으로부터 분리된 perillaldehyde에서 유래되었다. 설탕의 약 2,000배에 달하는 감미도를 지니고 있는 것으로 알려져 있으며, 일본에서 시판되고 있다. 화학구조와 감미도와의 상관관계에 있어서 ether linkage의 도입이 감미효과를 높이는 반면, 수산기와 환의 산소원자는 감미를 오히려 감소시키는 것으로 나타났다(van der Wel, et al. 1987).

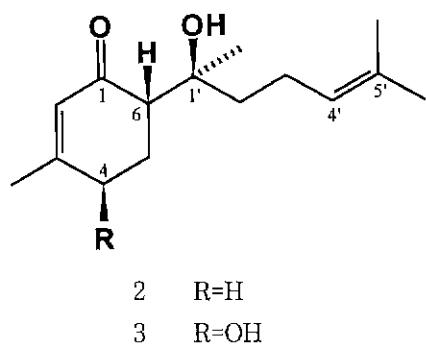


1

2. Sesquiterpenoids

화학구조상으로 분류할 때 bisabolane 계열의 sesquiterpene alcohol에 속하는 (+)-hernandulcin(2)은 감미도 측정결과 0.25M sucrose에 비하여 약 1,500배 정도의 단맛을 지닌 것으로 나타났으나, 약간의 쓴맛과 아울러 독특한 뒷맛도 가지고 있는 것으로 알려졌다(Kinghorn and Soejarto, 1986; Kinghorn and Soejarto, 1989). 이 물질은 1985년에 남미의 감미성 식물인 *Lippia dulcis* Trev.(마편초과)로부터 분리된 유상(油狀)성분으로, 16세기경에 이

식물을 처음으로 치료에 사용했던 스페인 의사 Francisco Hernandez의 이름을 따서 명명되었다(Compadre, et al., 1985). Hernandulcin은 *L. dulcis*의 조작배양을 통해 최고 2.9%의 수율로 얻어졌다(Sauerwein, et al., 1991a; Sauerwein, et al., 1991b). Hernandulcin은 Mexico산 식물에서 최초로 분리될 당시에는 0.04%의 낮은 수율로 얻어졌으나(Compadre, et al., 1985), Panama에서 채집한 *L. dulcis*의 잎과 꽃에서는 0.15%가 분리되었다(Kaneda, et al., 1992). 또한, 최근에는 Puerto Rico산 *L. dulcis*로부터 (+)-hernandulcin이 36%의 높은 함량으로 존재하고 있음이 gas chromatography를 통하여 확인되었다고 보고된 바 있다(Soutobachiller, et al., 1997).

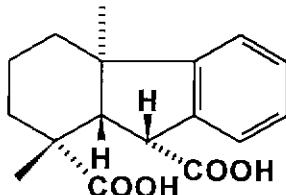


Hernandulcin의 감미도 또는 맛을 개선할 목적으로 여러가지 화학합성이 시도되어, 구조와 감미도에 관한 상관관계에 대한 견해를 얻을 수 있게 되었다. 즉, C-1'의 3급 알코올을 아세틸화하거나 C-1의 C=O를 환원시키면 감미성이 소실되었다(Compadre, et al., 1987). 또한 C-1의 keto 와 C-1'의 수산기가 그대로 있는 경우라도, C-2와 C-3 또는 C-4'와 C-5' 사이의 2중결합의 소실, C-3 혹은 C-5'에 연결되어 있는 메틸기, 지방족 측쇄 등의 소실이나, 또는 cyclohexenone 환을 cyclopentenone 환으로 바꾸는 등의 변화를 일으키면 주로 쓴맛을 나타내게 된다(Compadre, et al., 1988). 이러한 사실을 종합해 보면, C-1의 keto, C-1'의 3급 수산기, C-4'과 C-5' 사이의 2중결합 등이 hernandulcin이 가상의 미각 수용체에 작용하는데 필수적인 3가지 요소인 것으로 추정된다(Compadre, et al., 1988). 한편 Panama에서 채집된 *L. dulcis*에서는 동일한 계열의 감미성 유도체인 4 β -hydroxyhernandulcin(3)이 분리되었으나, 설탕에 대한 상대적 감미도는 천연에서 얻어진 양이 적어 측정할 수 없었다(Kaneda, et al., 1992).

3. Diterpenoids

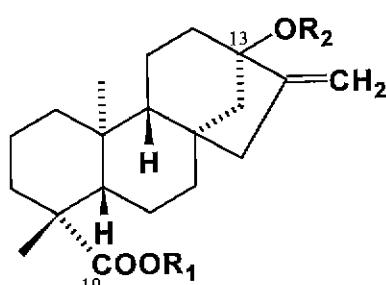
현재까지 알려진 식물 유래의 감미성 diterpenoid를 세

분해 보면 3환성의 수지(樹脂)산(4), *ent*-kaurene(5-20) 및 labdane(21-23)계통의 배당체로 대별할 수 있다. 수지산 물질은 감미도가 높은 것으로 알려졌으나(Kinghorn and Soejarto, 1986; Kinghorn and Soejarto, 1989), 근래에는 이 물질에 대한 연구는 거의 보고된 바 없다.



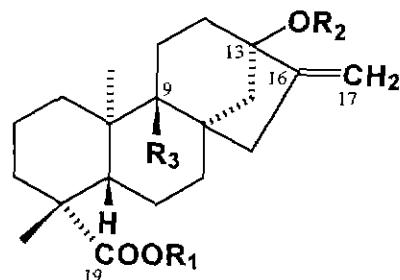
4

자기 서로 다른 科에 속하는 식물들인 *Stevia rebaudiana*(국화科)와 *Rubus suavissimus*(장미科)로부터 화학구조상으로 서로 유사한 강력 감미성분들이 얻어졌다(Kinghorn and Soejarto, 1986; Kinghorn and Soejarto, 1989). 또한 파라과이의 원주민들은 자신들이 마시는 음료에 *S. rebaudiana*의 잎을 넣어 단맛을 냈다는 기록이 전해진다(Lewis, 1992). *S. rebaudiana* 잎에 함유되어 있는 감미성분의 실체를 밝히기 위한 노력이 금세기 초에 시작되었으나, stevioside(11)의 화학구조는 그로부터 60여년이 지나서야 올바르게 알 수 있게 되었다(Kinghorn and Soejarto, 1986; Kinghorn and Soejarto, 1989; Kinghorn and Soejarto, 1985). *S. rebaudiana*의 잎에는 stevioside, rebauudioside A, rebauudioside C 및 dulcoside A 등이 주성분으로 함유되어 있는 것으로 알려졌다(Kinghorn and Soejarto, 1985). *S. rebaudiana* 추출물과 stevioside 및 rebauudioside A 등은 현재 감미 목적으로 각국에서 사용되고 있다(Anonymous, 1988; Ishikawa, et al., 1991; Kinghorn and Soejarto, 1985; Kinghorn and Soejarto, 1991). 현재까지 *S. rebaudiana*의 잎에서 추출, 분리되어 알려진 감미성분들은 다음과 같다.

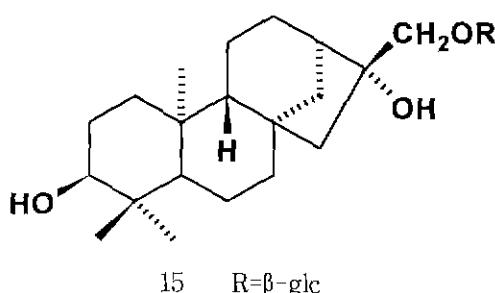


	R ₁	R ₂
5	$\beta\text{-glc}$	$\beta\text{-glc}^2\text{-}\alpha\text{-rha}$
6	$\beta\text{-glc}$	$\beta\text{-glc}^2\text{-}\beta\text{-glc}$ $\beta\text{-glc}$
7	H	$\beta\text{-glc}^2\text{-}\beta\text{-glc}$ $\beta\text{-glc}$
8	$\beta\text{-glc}$	$\beta\text{-glc}^2\text{-}\alpha\text{-rha}$ $\beta\text{-glc}$
9	$\beta\text{-glc}^2\text{-}\beta\text{-glc}$	$\beta\text{-glc}^2\text{-}\beta\text{-glc}$ $\beta\text{-glc}$
10	$\beta\text{-glc}^2\text{-}\beta\text{-glc}$	$\beta\text{-glc}^2\text{-}\beta\text{-glc}$
11	$\beta\text{-glc}$	$\beta\text{-glc}^2\text{-}\beta\text{-glc}$
12	H	$\beta\text{-glc}^2\text{-}\beta\text{-glc}$

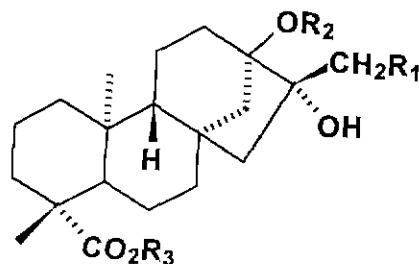
이지만 그 감미도는 현저하게 감소되는 것으로 나타났다(Ohtani, et al., 1992).



	R ₁	R ₂	R ₃
13	$\beta\text{-glc}$	$\beta\text{-glc}$	H
14	H	$\beta\text{-glc}$	H
16	$\beta\text{-glc}$	$\beta\text{-glc}$	OH



15 R=β-glc



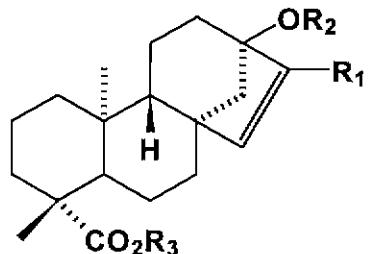
	R ₁	R ₂	R ₃
17	H	$\beta\text{-glc}$	$\beta\text{-glc}$
18	OH	H	$\beta\text{-glc}$

Rebaudioside A(6)는 stevioside(11)에 비해 감미도가 높으며, 강력 감미성분인 rebaudioside D(9)도 rebaudioside E(10)에 비해 감미도가 높다. Rebaudioside A와 stevioside의 C-19에 연결된 D-glucosyl group을 제거하여 각각 rebaudioside B(7)와 steviolbioside(12)로 변화시키게 되면, 양자 모두에 있어서 감미정도가 감소되는 결과를 가져왔다. Rebaudioside C(8)나 dulcoside A(5)에서와 같이 rebaudioside A와 stevioside의 C-13에 연결된 당 부위에 있는 glucose를 rhamnose로 치환하게 되면, 감미도가 더 큰 폭으로 감소하였다. 뿐만 아니라 rebaudioside C는 쓴맛을 나타내는 것으로 알려졌다.

Rubusoside(13; =desglucosylstevioside)는 *Rubus suavissimus*의 잎에서 5% 이상의 수득율로 얻어지며, 설탕의 약 115배에 달하는 감미도를 지니고 있는 것으로 나타났지만, 이 역시 stevioside와 마찬가지로 약간 쓴맛과 더불어 뒷맛을 느끼게 하는 성질이 있는 것으로 알려졌다. 근래에 rubusoside의 유도체가 *R. suavissimus* 잎의 성분으로서 추가 분리 보고된 바 있는데(Hirono, et al., 1990; Ohtani, et al., 1992), 그중 하나인 suavioside A(15)는 감미를 나타냈으나, 이 화합물의 C-3의 2급 알코올이 keto group으로 치환된 유도체(sugeroside)는 쓴맛을 지닌 것으로 나타났다(Hirono, et al., 1990). 근년에 *R. suavissimus*로부터 6가지 배당체가 더 분리되어 각각 steviol 13-O- β -D-glucoside(14; =steviolomonoside), suavioside B, G, H, I 및 J(16-20) 등으로 명명되었다(Ohtani, et al., 1992). *R. suavissimus*에 함유된 감미성분 중 suavioside B(16)는 구조상으로 볼 때 rubusoside(13)와 9 β -수산기의 존재 여부만이 다를 뿐

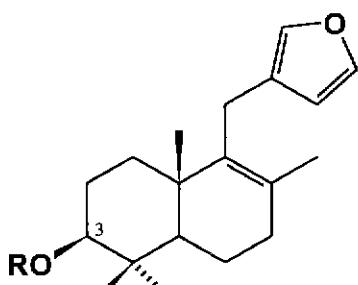
Stevioside와 rubusoside의 감미성향을 개선하기 위한 노력이 10여년 이상 지속되어 왔는데, 그중 한 예로서 소수성이 증가된 stevioside의 disulfonic acid 유도체는 쓴맛이 완전히 제거된 것으로 알려졌다(DuBois and Stephenson, 1985). 일본에서는 cyclodextrin glucanotransferase라는 효소를 이용하여 stevioside와 rubusoside에 대하여 당전이 반응[$\alpha-(1 \rightarrow 4)$ -transglucosylation]을 행한 예가 보고된 바 있다(Darise, et al., 1984; Fukunaga, et al., 1989; Ishikawa, et al., 1990; Ohtani, et al., 1991). 이러한 stevioside의

당전이를 통해 10여가지의 유도체가 생성되는데 이들은 대체로 stevioside에 비하여 감미도는 떨어지지만 보다 상쾌한 감미성향을 지니고 있어, 일본에서는 이들 stevioside의 당전이 혼합물을 “glucosyl stevioside”라고 하여 시판하고 있다(Ohtani, et al., 1991).



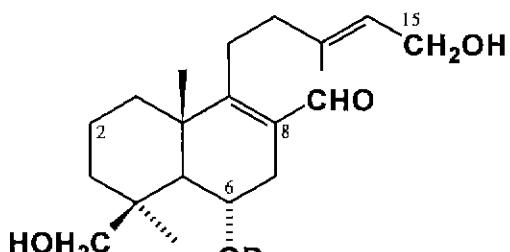
	R ₁	R ₂	R ₃
19	CHO	β-glc	β-glc
20	CH ₂ OH	β-glc	β-glc

Baiyunoside(21)는 중국의 약용식물인 *Phlomis betonicoides* Diels에서 처음으로 분리된 감미성분으로서, 설탕의 약 500배에 달하는 감미를 지니고 있는 것으로 알려졌다(Kinghorn and Soejarto, 1986; Kinghorn and Soejarto 1989). Phlomisoside I(22)은 baiyunoside와 동일한 비당부(aglycone)인 baiyunol을 그 구조 중에 일부로 가지고 있으며, 역시 단맛을 나타낸다.



21	R=β-glc ² -β-xyl
22	R=β-glc ² -α-rha

파라과이에서 구입한 *Baccharis gaudichaudiana* DC.에서 새로운 labdane계열의 diterpene arabinoside인 gaudichaudioside A(23)가 감미성분으로서 얻어졌다. Gaudichaudioside A는 2% 설탕용액과 비교해 보았을 때에 설탕의 약 55배 정도의 감미도를 나타냈다.

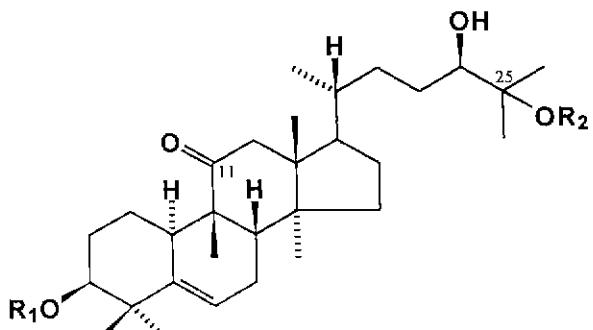


23 R=α-ara

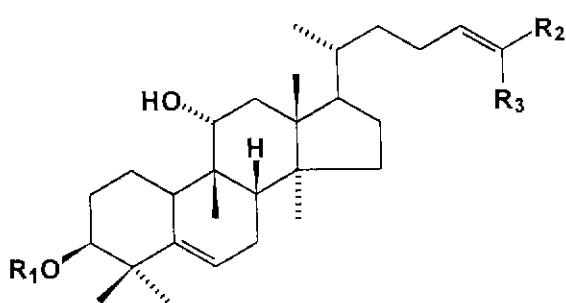
4. Triterpenoids

강력한 감미성분 중 많은 수가 이 화학구조적 부류에 속하는데, 특히 triterpenenoid에 속하는 이들 감미성분들 중 현재까지 알려진 것들을 살펴 보면 cucurbitane계(24~32), cycloartane계(33~36) 및 oleanane계통의 triterpenoid(37~44) 등으로 세분할 수 있다.

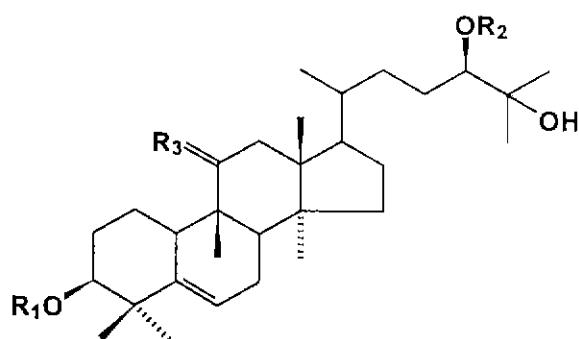
중국에서 “lo han kuo”라고 불리우는 열매는 수세기에 걸쳐서, 감기, 목아픈 테, 각종 경미한 위장질환 등에 사용되어왔는데, 이의 기원식물은 *Siraitia grosvenorii*이다. 원래 *Momordica grosvenorii*로, 그 후에는 *Thadiantha grosvenorii*로 불리웠던 이 식물명은 지금은 *Siraitia grosvenorii*로 정정되었다(Kinghorn and Soejarto, 1986). 이 식물로부터 2가지 성분인 mogroside IV(29)와 mogroside V(30)가 분리되어 그 구조가 밝혀졌다(Kinghorn and Soejarto, 1986; Kinghorn and Soejarto, 1989). 이 중에서 mogroside V가 주성분이며, *S. grosvenorii*의 열매로부터 1%의 수율로 얻어진다(Kinghorn and Soejarto, 1986). 이 성분의 감미도는 설탕의 256~425배에 달한다(Kinghorn and Soejarto, 1986; Matsumoto, et al., 1990). Mogroside IV는 mogroside V와 유사하나 D-glucose가 하나 모자라며, 감미도가 약간 덜하다.



24	R ₁ β-glc ² -α-rha	R ₂ β-glc
25	β-glc ² -α-rha	β-glc ² -β-glc



R ₁	R ₂	R ₃
26 β-glc	CH ₂ -O-β-glc ² -β-glc	CH ₃
27 β-glc	CH ₂ -O-β-glc ⁶ -β-glc	CH ₃
28 β-glc	CH ₃	CH ₂ O-β-glc ² -β-glc

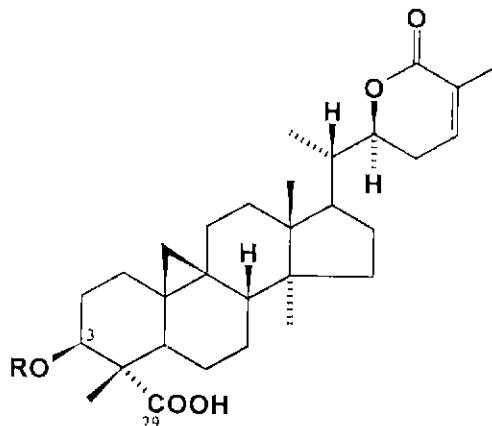


R ₁	R ₂	R ₃
29 β-glc ⁶ -β-glc	β-glc ² -β-glc	α-OH, β-H
30 β-glc ⁶ -β-glc	β-glc ² -β-glc β-glc	α-OH, β-H
31 β-glc ⁶ -β-glc	β-glc ² -β-glc β-glc	=O
32 β-glc	β-glc ² -β-glc β-glc	α-OH, β-H

Cucurbitane triterpenes에 속하는 *Bryonia dioica*의 뿌리로부터 두 가지 감미성분인 bryoside(24)와 bryonoside(25)가 분리되었다. 이들의 설탕에 대한 상대적 감미도는 알려지지 않았다(Oobayashi, et al., 1992). 또한 cucurbitane triterpenes에 속하는 *Hemsleya*속에서 세 가지의 새로운 감미성분이 얻어졌으나(26~28), 이중 어느 것도 감미도가 그리 강력하지는 못하다(Kasai, et al., 1988; Matsumoto, et al., 1990). *Siraitia grosvenorii*로부터 두 개의 감미성 배당체 성분이 더 분리되었는데, 11-oxomogrosode V(31)와

siamenoside I(32)가 그것이다.

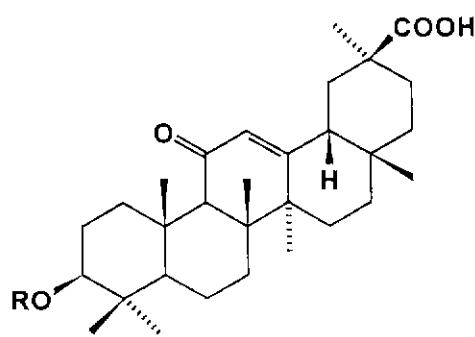
Abrusoside A-D(33~36)는 cycloartane계열에 속하는 triterpene 감미성분들로서, *Abrus precatorius*의 잎에서 처음으로 분리되었다(Choi, et al., 1989). 이 식물의 종자는 ribosome을 불활성화시키는 단백독소인 abrin을 함유하고 있는 것으로 널리 알려져 있으나, *A. precatorius*의 잎은 독성이 없는 것으로 알려져 있어, 동남아시아의 여러 나라에서 민간약으로 사용되고 있다.



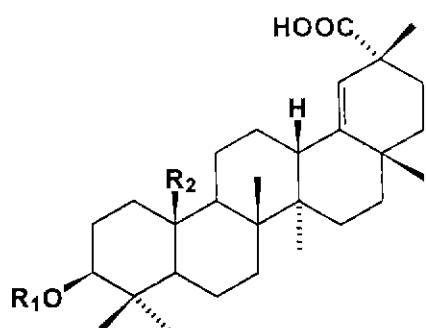
R
33 β-glc
34 β-glcA-6-CH ₃ ² -β-glc
35 β-glc ² -β-glc
36 β-glcA ² -β-glc

Oleanane계열의 triterpene에 속하며, 설탕의 50~100배 정도의 감미도를 지니고 있는 glycyrrhizin(37)은 감미료, 조미료 등으로 널리 사용되고 있는 감미성분이다(Kinghorn and Soejarto, 1986; Kinghorn and Soejarto, 1989). 근래에는 *Glycyrrhiza inflata*의 뿌리에서 glycyrrhizin의 동족체인 pioglycyrrhizin(38)과 araboglycyrrhizin (39)이 분리되었으며, 이들의 감미도는 각각 glycyrrhizin의 두배 혹은 동등한 강도를 나타내었다(Kitagawa, et al., 1989).

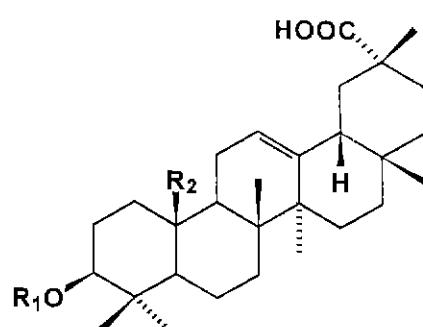
*Periandra dulcis*로부터 또 다른 oleanane계열에 속하는 triterpenes인 periandrins I-IV(40~43) 등이 분리되었으며, 이들은 모두 glycyrrhizin과 거의 같은 감미도를 나타내었다. 또한 근래에, periandrins V(44)가 *P. dulcis*의 뿌리로부터 분리되었으며, 그 감미도는 2% 설탕용액의 220배에 달하는 것으로 나타났는데 이는 periandrins류 뿐만 아니라 지금까지 알려진 triterpenoid계 천연 감미성분 중 가장 강력한 것으로 생각된다(Suttisri, et al., 1993).



- 37 $\beta\text{-glcA}^2\text{-}\beta\text{-glcA}$
 38 $\beta\text{-glcA}^2\text{-}\beta\text{-api}$
 39 $\beta\text{-glcA}^2\text{-}\beta\text{-ara}$



- 40 $\beta\text{-glcA}^2\text{-}\beta\text{-glcA}$ CHO
 42 $\beta\text{-glcA}^2\text{-}\beta\text{-glcA}$ CH₂OH
 44 $\beta\text{-glcA}^2\text{-}\beta\text{-xyl}$ CHO

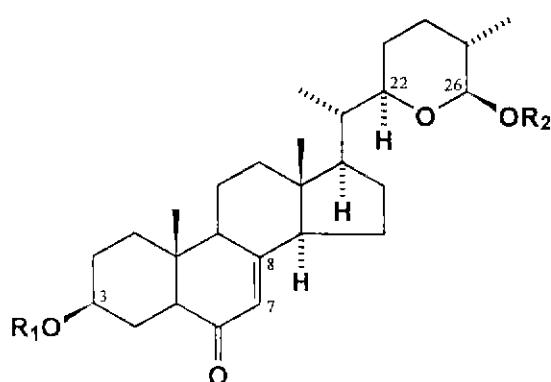


- 41 $\beta\text{-glcA}^2\text{-}\beta\text{-glc}$ CHO
 43 $\beta\text{-glcA}^2\text{-}\beta\text{-glcA}$ CH₂OH

5. Steroidal saponins

고사리류에 속하는 *Polyodium glycyrrhiza*로부터 현재까지 세종류의 감미성 steroidal saponin¹⁾ 분리되었다.

데, osladin (45)과 polypodosides A 및 B(46,47)가 그것이다. Osladin은 설탕의 약 500배 정도의 감미를 나타낸는 것으로 평가되었다(Yamada, et al., 1992). Polypodoside A는 6% 설탕용액의 약 600배에 해당하는 감미를 지닌 것으로 나타났다.



- | | R ₁ | R ₂ | Other |
|----|--|---------------------|-------------|
| 45 | $\beta\text{-glcA}^2\text{-}\alpha\text{-rha}$ | $\alpha\text{-rha}$ | 7,8-dihydro |
| 46 | $\beta\text{-glcA}^2\text{-}\alpha\text{-rha}$ | $\alpha\text{-rha}$ | — |
| 47 | $\beta\text{-glc}$ | $\alpha\text{-rha}$ | — |

감사의 글

천연물 유래의 감미성분 연구에 관한 이 글의 전반적인 내용은 미국 일리노이대학교 약학대학의 Dr. A. Douglas Kinghorn의 자료에 근거한 것입니다. 귀중한 자료를 제공해 주신 A.D. Kinghorn 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

문 현

- Choi, Y. H., Kinghorn, A. D., Shi, Z., Zhang, H. and Teo, B. K. : Abrusoside A : a new type of highly sweet triterpene glycoside. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, p.887-888(1989a)
- Choi, Y. H., Hussain, R. A., Pezzuto, J. M., Kinghorn, A. D. and Morton, J. F. : Abrusosides A-D, four novel sweet-tasting triterpene glycosides from the leaves of *Abrus precatorius*. *J. Nat. Prod.*, 53, 1118-1127(1989b)
- Compadre, C. M., Pezzuto, J. M., Kinghorn, A. D. and Kamath, S. K. : Hernandulcin : an intensely sweet compound discovered by review of ancient literature. *Science*, 227, 417-419(1985)
- Compadre, C. M., Hussain, R. A., Lopez de Compadre, R. L., Pezzuto, J. M. and Kinghorn, A. D. : The intensely sweet sesquiterpene hernandulcin : Isolation, synthesis, characterization, and preliminary safety evaluation. *J. Agric. Food Chem.*, 35, 273-279(1987)
- Compadre, C. M., Hussain, R. A., Lopez de Compadre, R.

- L., Pezzuto, J. M. and Kinghorn, A. D. : Analysis of structural features responsible for the sweetness of the sesquiterpene, hernandulcin. *Experientia*, **44**, 447-449(1988)
6. Chung, M. S., Kim, N. C., Long, L., Shamon, L., Ahmad, W. Y., Sagreronieves, L., Kardono, L. B. S., Kennelly, E. J., Pezzuto, J. M., Soejarto, D. D. and Kinghorn, A. D. : De-replication of saccharide and polyol constituents of candidate sweet-tasting plants-isolation of the sesquiterpene glycoside mukurozioside IIB as a sweet principle of *Sapindus rarak*. *Phytochemical Analysis* p.49-54(1997)
7. Crosby, G. A., DuBois, G. E. and Wingard, Jr. R. E. . In "Drug design" Ariens, E.J.(ed.), Vol. VIII, Academic Press. New York, p.215-310(1979)
8. Darise, M., Mizutani, K., Kasai, R., Tanaka, O., Kitahata, S., Okada, S., Ogawa, S., Murakami, F. and Chen, F. H. : *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 2483-2488(1984)
9. DuBois, G. E. : Nonnutritive sweeteners. The search for sucrose mimics. *Ann. Rep. Med. Chem.*, **17**, 323-332(1982)
10. DuBois, G. E. and Stephenson, R. A. . *J. Med. Chem.*, **28**, 93-98(1985)
11. Fukunaga, Y., Miyata, T., Nakayasu, N., Mizutani, K., Kasai, R. and Tanaka, O. . *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 1603-1607(1989)
12. Fullas, F., Hussain, R. A., Bordas, E., Pezzuto, J. M., Soejarto, D. D. and Kinghorn, A. D. : Gaudichaudiosides A-E, five novel diterpene glycoside constituents from the sweet-tasting plant, *Baccharis gaudichaudiana*. *Tetrahedron*, **47**, 8515-8522(1991)
13. Grenby, T. H. : Prospects for sugar substitutes. *Chem. Br.*, **27**, 342-345(1991)
14. Hirono, S., Chou, W-H., Kasai, R., Tanaka, O. and Tada, T. : Sweet and bitter diterpene glycosides from the leaves of *Rubus suavissimus* *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 1743-1744 (1990)
15. Horowitz, R. M. and Gentili, B. : In "Alternative sweeteners" O'Brien Nabors, L. and Gelardi, R. C. (eds.), 2nd ed.(revised and expanded), Marcel Dekker, New York, p.97-115 (1991)
16. Hugill, A. : In "Developments in Sweeteners-1" Hough, C. A. M., Parker, K. J. and Vlitos, A. J. (eds.), Applied Science Publishers, London. p.1-42(1979)
17. Ishikawa, H., Kitahata, S., Ohtani, K., Ikuhara, C. and Tanaka, O. : *Agric. Biol. Chem.*, **54**, 3137-3143(1990)
18. Ishikawa, H., Kitahata, S., Ohtani, K. and Tanaka, O. : Tran-sfructosylation of rebaudioside A (a sweet glycoside of *Stevia* leaves) with *Microbacterium* β -fructofuranosidase *Chem. Pharm. Bull.*, **39**, 2043-2045(1991)
19. Jakinovich, W. Jr. : Stimulation of the gerbil's gustatory receptors by artificial sweetners. *Brain Res.*, **210**, 69-81 (1981)
20. Kaneda, N., Lee, I-S., Gupta, M. P., Soejarto, D. D. and Kinghorn, A. D. : (+)-4 β -Hydroxyhernandulcin, a new sweet sesquiterpene from the leaves and flowers of *Lippia dulcis*. *J. Nat. Prod.*, **55**, 1136-1141(1992)
21. Kasai, R., Matsumoto, K., Nie, R.-L., Zhou, J. and Tanaka, O. Glycosides from Chinese medicinal plant. *Hemsleya paracis-scanders*, and structure-taste relationship of cucurbitane glycosides. *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 234-243(1988)
22. Kinghorn, A. D and Soejarto, D. D. : In "Economic and Medicinal Plant Research" Wagner, H., Hikino, H. and Farnsworth, N. R. (eds.), Vol. 1, p.1-52(1985)
23. Kinghorn, A. D. and Soejarto, D. D. : Sweetening agents of plant origin. *CRC Crit. Rev. Plant Sci.*, **4**, 79-120(1986)
24. Kinghorn, A. D. and Soejarto, D. D. : Intensely sweet compounds of natural origin. *Med. Res. Rev.*, **9**, 91-115(1989)
25. Kinghorn, A. D. and Soejarto, D. D. : Less common high-potency sweeteners. In "Alternative sweeteners" O'Brien Nabors, L. and Gelardi, R. C. (eds.), 2nd ed. (revised and expanded), Marcel Dekker, New York, p.157-171(1991)
26. Kitagawa, I., Sakagami, M., Hashiuchi, F., Zhou, J. L., Yoshikawa, M. and Ren, J. : Apioglycyrrhizin and arabo-glycyrrhizin, two new sweet oleanene-type triterpene oligoglycosides from the root of *Glycyrrhiza inflata*. *Chem. Pharm. Bull.*, **37**, 551- 553(1989)
27. Lewis, W. : *Econ. Bot.*, **46**, 336-337(1992)
28. Loub, W. D., Farnsworth, N. R., Soejarto, D. D. and Quinn, M. L. : Napralert : computer handling of natural product research data. *J. Chem. Information Computer Sci.*, **25**, 99-103(1985)
29. Matsumoto, K., Kasai, R., Ohtani, K. and Tanaka, O. : Minor cucurbitane glycosides from fruits of *Siraitia grosvenorii* (Cucurbitaceae). *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 2030-2032(1990)
30. O'Brien Nabors, L. and Gelardi, R. C. : *Alternative sweeteners*. Marcel Dekker, New York(1986)
31. Nanayakkara, N. P. D., Hussain, R. A., Pezzuto, J. M., Soejarto, D. D. and Kinghorn, A. D. : An intensely sweet dihydroflavonol derivative based on a natural product lead compound. *J. Med. Chem.*, **31**, 1250-1253(1988)
32. Nuttall, F. Q. and Gannon, M. C. . *Diabetes Care*, **4**, 305-310(1981)
33. Ohtani, K., Aikawa, Y., Fujisawa, Y., Kasai, R., Tanaka, O. and Yamasaki, K. : Solubilization of steviolbioside and steviol monoside with γ -cyclodextrin and its application to selective syntheses of better sweet glycosides from stevioside and rubusoside. *Chem. Pharm. Bull.*, **39**, 3172-3174(1991)
34. Ohtani, K., Aikawa, Y., Kasai, R., Chou, W. H., Yamasaki, K. and Tanaka, O. : Minor diterpene glycosides from sweet leaves of *Rubus suavissimus*. *Phytochemistry*, **31**, 1553-1559(1992)
35. Oobayashi, K., Yoshikawa, K. and Arihara, S. . Structural revision of bryonoside and structure elucidation of minor saponins from *Bryonia dioica*. *Phytochemistry*, **31**, 943-946(1992)
36. Sauerwein, M., Yamazaki, T. and Shimomura, K. : Hernandulcin in hairy root cultures of *Lippia dulcis*. *Plant Cell. Rep.*, **9**, 579-581(1991a)

-
37. Sauerwein, M., Flores, H. E., Yamazaki, T. and Shimo-mura, K. : *Lippia dulcis* shoot cultures as a source of the sweet sesquiterpene hernandulcin. *Plant Cell. Rep.*, **9**, 663-666(1991b)
38. Soutobachiller, F. A., Dejesusechevarria, M., Acunardonri-guez, M. F. and Melendez, P. A. : Terpenoid composition of *Lippia dulcis*. *Phytochemistry*, **44**, 1077-1086(1997)
39. Suttisri, R., Chung, M.-S., Kinghorn, A. D., Sticher, O. and Hashimoto, Y. : Periandrin V, a further sweet triterpene glycoside from *Periandra dulcis*. *Phytochemistry*, **34**, 405-408(1993)
40. van der Wel, H., van der Heijden, A. and Peer, H. G. : *Food Rev. Internat.*, **3**, 193-268(1987)
41. Walters, D. E., Orthoefer, F. T. and DuBois, G. E. : Sweeteners : Discovery, molecular design, and chemoreception. Symposium Series No. 450, American Chemical Society, Washington, DC, p.ix-x(1991)
42. Yamada, H., Nishizawa, M. and Katayama, C. : Osladin, a sweet principle of *Polypodium vulgare*. Structure revision. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 4009-4010(1992)