

식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구 (Ⅲ) -시판식혜-

안 용 근

大阪市立大學 理學部 生物學科 酵素化學研究室
日本國 558 大阪市 住吉區 杉本 3-3-138

A Study on Sugars in Korean Sweet Rice Drink "Sikhye" (Ⅲ) -Commercial Sikhye-

Yong-Geun Ann

Laboratory of Enzyme Chemistry, Department of Biology, Faculty of Science, Osaka City University,
Sugimoto 3-3-138, Sumiyoshi, Osaka, 558, JAPAN

Abstract

A Korean commercial sweet rice drink "Sikhye" showed sucrose, fructose, glucose, maltose, limit dextrin and various size of maltooligosaccharides in HPLC and TLC analysis. Commercial Sikhye was found to contain 0.09% of limit dextrin and 0.2% of rice residue. Limit dextrin in commercial Sikhye showed both signal of α -1,4- and α -1,6-glucosidic linkage with its estimation ratio of 15 : 1 by $^1\text{H-NMR}$ analysis. This limit dextrin was hydrolyzed to produce various size of maltooligosaccharides with more longer chain than that of traditional Sikhye by pullulanase. Limit dextrin was digested with enzymes (30units/ml) of α -amylase, α -glucosidase and glucoamylase from *Aspergillus awamori*, sweet potato β -amylase and human salivary α -amylase at 37°C for 1 hour, respectively. Hydrolysis rates of these amylases on it were higher than in case of traditional Sikhye. α -Glucosidase plus human salivary α -amylase hydrolyzed it to 61.3%. Hydrolysis rates of these amylases on rice residue were lower than that of traditional Sikhye. These results suggest that limit dextrin in commercial Sikhye is less effective than isomaltooligosaccharides in traditional Sikhye as a growth factor for *Bifidobacterium* while rice residue in commercial Sikhye is more effective than that in traditional Sikhye as dietary fiber.

Key words : commercial Sikhye, sweet rice drink, limit dextrin

서 론

본 연구자는 전보^{1,2)}에서 전통식혜의 당성분을 분리, 구조를 분석하여 말토오스와 말토트리오스는 α -1,4-글루코시드 결합 만으로 이루어져 있고, 이소말토올리고당은 α -1,6-글루코시드 결합과 α -1,4-글루코시드 결합이 1 : 5로 구성된, 말토헥사오스를 주사슬로 하는 이소말토올리고당이라는 것을 밝혔다. 그리고, 효소적으로 이소말토올리고당과 밥알의 소화성을 분석하여 비피두스 활성인자로 작용할 수 있다는 사실을 밝혔다.

그러나, 전통식혜를 집에서 만들어 먹는 경우는 적고, 대부분 시판 식혜를 구입하여 마시기 때문에 실제로는 시판 식혜가 국민건강에 큰 영향을 미친다. 시판 식혜에도 전통식혜와 같은 성분이 함유되어 있지만 본 연

구자의 일부 결과³⁾ 외에 성분에 대한 연구 결과가 보고된 바는 없다. 그러므로 국민건강과 식혜산업의 발전을 위해서는 시판 식혜의 당을 정밀 분석하여 발전 방향을 제시하는 것이 바람직하다.

본 연구는 전보^{1,2)}와 동일한 방법으로 시판식혜에 함유된 한계덱스트린과 밥알의 함량과 구조, 영양적 가치를 분석한 결과이다.

재료 및 방법

1. 한계 덱스트린과 밥알의 분리 조제

V사의 시판 식혜 2캔에서 밥알을 건져내고, 원심분리 상정액 425ml에 에탄올 1,275ml를 가하여 냉장실에서 하룻저녁 놓아 둔 다음 원심분리하여 생긴 침전에 물

30ml를 가하고, 다시 에탄올을 3배량 가하여 냉장실에서 12시간 후 원심분리하여 생긴 침전을 동결건조하여 한계덱스트린으로 하였다. 밥알은 전보¹⁾와 같은 방법으로 10회 세척한 후 동결건조하였다.

밥알의 당함량은 페놀-황산법⁴⁾, 단백질 함량은 Lowry-Folin법⁵⁾으로 측정하였다.

2. 한계덱스트린 및 밥알의 효소적 가수분해

전보²⁾와 동일한 효소를 사용하여 동일한 방법, 동일한 조건으로 분석하였다.

3. HPLC, TLC, ¹H-NMR

전보¹⁾와 동일한 방법과 조건으로 분석하였다.

결 과

1. 당 성분

TLC 분석 결과, 시판 식혜는 전보에서 보고한 바와 같이 설탕의 양이 가장 많이 나타났다⁶⁾. 그리고, 그 다음 말토오스, 말토트리오스의 순을 보였다. 그리고 한계덱스트린도 나타났다. 이것은 설탕을 제외하면 전통 식혜와 거의 비슷한 결과이다¹⁾. 그러나, 전통 식혜에서는 말토테트라오스에서 말토옥타오스 사이의 말토올리고당이 거의 생성되지 않는 데 반해 시판 식혜에서는 생성



Fig. 1. TLC of sugars in commercial Sikhye.

1. Maltooligosaccharides markers, 2. fructose, 3. sucrose, 4. commercial Sikhye + invertase, 5. commercial Sikhye.

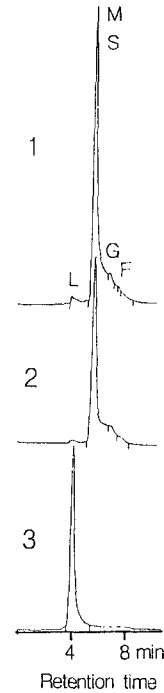


Fig. 2. HPLC of sugars in commercial Sikhye.

1. Commercial Sikhye, 2. supernatant from ethanol fractionation, 3. precipitation from ethanol fractionation ; L, limit dextrin ; M, maltose ; S, sucrose ; G, glucose ; F, fructose.

되고 있다¹⁾. 이것은 엇기름과 가수분해방법이 다른 아밀라아제를 첨가하기 때문으로 보인다(Fig. 1).

시판 식혜의 주성분은 수크로오스로 나타났다(Fig. 1, Fig. 2). TLC에서는 말토오스와 수크로오스가 분리되었으나 HPLC에서는 겹쳐 있다. 시판 식혜에 invertase를 작용시킨 결과 수크로오스는 프룩토오스와 글루코오스로 가수분해되어, 효소적으로 수크로오스로 증명된다(Fig. 1).

시판 식혜에서는 글루코오스, 프룩토오스도 상당량 나타났다(Fig. 2). 이것은 시판 식혜에 설탕 외에 전화당을 첨가하기 때문으로 보인다.

알코올 침전법으로 한계덱스트린은 Fig. 2와 같이 정제되었다. 생성량은 365mg으로, 식혜의 0.09%이다. 밥알은 842mg으로 식혜의 0.2%이다(Fig. 2).

2. 한계덱스트린의 ¹H-NMR 분석

알코올 침전법으로 얻은 한계덱스트린을 ¹H-NMR분석한 결과 Fig. 3과 같이 α-1,4-글루코시드 결합과 α-1,6-글루코시드 결합이 15 : 1의 비율을 나타냈다. 이것은

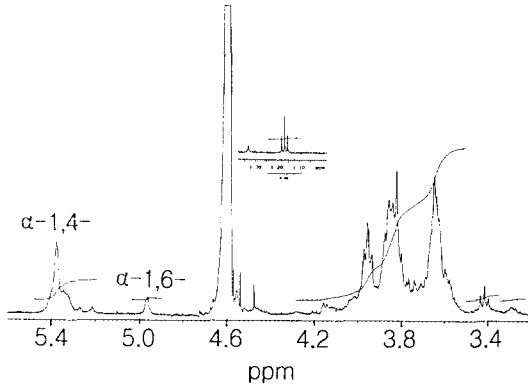


Fig. 3. ¹H-NMR analysis of limit dextrin from commercial Sikhye.

The sample was analyzed by JERO-GX-400NMR spectrophotometer operating at 400MHz in D₂O at 40°C. Chemical shifts were measured with sodium-4,4-dimethyl-4-sila-pentane sulfonate(DSS) as an internal standard.

글루코오스의 α-1,4-글루코시드 결합 15개당 α-1,6-의 결사슬이 하나인 구조이다. 이것은 전통 식혜의 이소말토올리고당의 5 : 1¹⁾에 비해 α-1,6-결사슬이 1/3에 지나지 않는 양이다. Pullulanase 분석 결과, α-1,6-결사슬이 가수분해되어 나타나는 말토오스에서 말토헥사오스까지의 말토올리고당 외에, 전통 식혜에서는 나타나지 않는 글루코오스 10잔기 이상의 긴 사슬이 많이 남아있기 때문에 전통 식혜의 이소말토올리고당보다 아밀라아제가 훨씬 더 가수분해하기 쉽다(Fig. 4의 pullulanase, Fig. 5의 7). α-1,6-결합 양만으로 볼 때는 전통 식혜보다 3배 정도 가수분해되기 쉽다.

3. 한계덱스트린과 밥알의 효소적 분석

시판 식혜의 한계덱스트린과 밥알에 여러 아밀라아제를 작용시킨 결과 생성된 당의 종류는 전통식혜의 이소말토올리고당과 같으나¹⁾, 가수분해율은 훨씬 높다(Fig. 4, 5). 이것은 ¹H-NMR 및 pullulanase 분석으로 예측된 결과이다. 인체에 존재하는 α-글루코시다아제와 α-아밀라아제를 함께 작용시킨 결과, 62%가 가수분해되어 전통식혜의 이소말토올리고당의 25%¹⁾보다 훨씬 높게 나타났다. 이 같이 시판 식혜의 한계덱스트린은 전통식혜의 이소말토올리고당보다 가수분해되기 쉬워서 대장에 이르는 동안 소화 흡수되는 양이 많아진다. 그래서 전통 식혜보다 비피두스 활성인자로서의 효과가 적다.

밥알에 함유된 당은 12.2%, 단백질은 9.25%로 전통

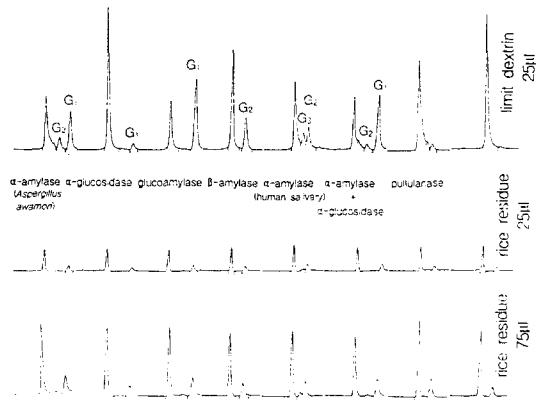


Fig. 4. Hydrolysis of limit dextrin and rice residue from commercial Sikhye by amylases.

Reaction mixture contained 30units of each amylase, 2% of limit dextrin and rice residue from commercial Sikhye in 1ml of 0.5M acetate buffer(pH 5.5). The reaction mixtures were incubated at 37°C for 1 hour and heated 3min at 100°C. 25µl or 75µl aliquot of the supernatant after centrifugation was applied on HPLC.

식혜¹⁾보다 매우 적은 양을 나타냈다. 밥알은 아밀라아제 가수분해로 한계덱스트린과 거의 같은 종류의 당을 생성하였으나, 가수분해율이 매우 낮고, 일정을 이상 가수분해되지 않았다(Fig. 4, 5). 이것은 밥알이 가수분해될 대로 가수분해되어 더 이상 가수분해되기 힘든 상

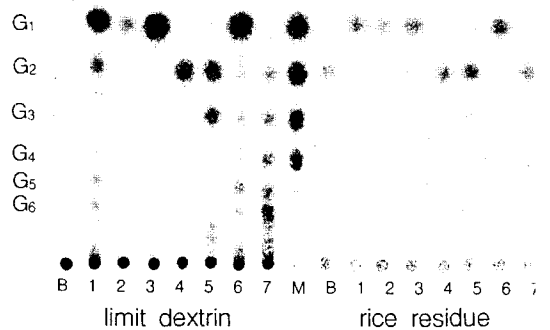


Fig. 5. Hydrolysis of limit dextrin and rice residue from commercial Sikhye by amylases.

Reaction conditions were the same as in Fig. 4.
1. *Aspergillus awamori* α-amyglase, 2. *Aspergillus awamori* α-glucosidase, 3. *Aspergillus awamori* glucoamylase, 4. sweet potato β-amyglase, 5. human salivary α-amyglase, 6. *Aspergillus awamori* α-amyglase + α-glucosidase, 7. pullulanase ; M, marker ; B, substrate blank.

태인 것을 의미한다. 그래서 가수분해율이 전통 식혜보다 훨씬 낮다. 전통 식혜 밥알의 당함량은 33%¹⁾인데 비해 시판 식혜는 12%에 지나지 않기 때문이다. 그러나, 엿기름의 작용으로 당함량이 12.2% 밖에 남지 않을 정도로 고도로 가수분해되기는 힘들다. 엿기름의 아밀라아제가 밥알을 그 정도까지 가수분해하면 한계텍스트린의 α -1,6 : α -1,4-의 비율은 전통식혜보다 훨씬 높은 1 : 4 정도는 될 것이다. 그러나, 거꾸로 15 : 1을 나타냈기 때문에 다른 아밀라아제를 사용한 것으로 보인다. 그래서 시판 식혜는 엿기름과 다른 아밀라아제의 작용으로 전통 식혜에서 나타나지 않는 여러 사이즈의 긴 말토올리고당을 보이고 있다(Fig. 1). 그리고, 밥알의 단백질 함량이 적은 것은 액화율을 높이기 위해서 단백질 가수분해효소를 첨가하거나, 첨가효소에 불순물로 함유된 단백질 가수분해효소가 밥알의 단백질을 가수분해하였기 때문으로 보인다.

결과적으로 시판 식혜의 밥알은 매우 가수분해되기 힘든 것들만 남아 전통 식혜의 밥알보다 식이섬유로서의 효과는 더 커진 것으로 볼 수 있다.

고 찰

본 연구자는 전보^{1,2)}를 통하여 전통 식혜에 함유된 이소말토올리고당과 밥알이 비피두스균 활성인자와 식이섬유로 작용할 수 있다는 사실을 밝혔다. 본 연구에서는 시판 식혜를 같은 방법으로 분석하여 한계텍스트린은 전통 식혜의 이소말토올리고당보다 비피두스 활성화 인자로서의 효과가 적고, 밥알은 전통 식혜보다 식이섬유 효과가 크다는 사실을 밝혔다.

그러나, 함량이 매우 적기 때문에 시판 식혜가 그런 효과를 얻으려면 전체 성분의 반은 엿기름으로 만든 전통 식혜로 제조해야 한다. 그래야 이소말토올리고당을 2.7% 정도 함유하기 때문이다¹⁾. 그러면 설탕 함량도 줄게 되어 과잉섭취에 따른 부작용^{7,8,9)}을 염려하는 사람들을 안심시킬 수 있다. 그러나, 식혜에는 다른 효소를 사용하면 안 된다. 살펴 본 바와 같이 엿기름이 아닌 다른 아밀라아제나 글루코아밀라아제는 비피두스 활성화 인자인 이소말토올리고당을 생성하지 않거나 적게 생성하기 때문이다.

이 결과는 V사 제품만을 대상으로 하였기 때문에 모든 시판 식혜에 적용될 수 있는 것은 아니지만 시판 식혜는 대부분 제조방법과 성분이 같기 때문에 큰 차이는 없을 것으로 생각한다.

이어지는 4보에서는 비피두스균이 전통 식혜와 시판 식혜의 한계텍스트린을 선택적으로 이용하여 활성화되

는가 분석한 결과를 보고할 것이다.

요 약

시판 식혜에는 설탕과 프락토오스, 글루코오스, 말토오스 및 여러 사이즈의 말토올리고당, 한계텍스트린이 함유되어 있다. 그 중 한계텍스트린은 0.09%, 밥알은 0.2%를 나타냈다. ¹H-NMR 분석 결과, 한계텍스트린은 α -1,4-결합 및 α -1,6-결합이 15 : 1의 비율을 나타냈다. Pullulanase 처리로, 말토오스에서 글루코오스 10잔기 이상의 말토올리고당까지 다양한 분포를 나타냈다. 한계텍스트린은 여러 아밀라아제 처리 결과, 전통 식혜보다 가수분해율이 훨씬 높았다. α -글루코시다아제와 타액 α -아밀라아제를 공동작용시킨 경우는 62% 가수분해되었다. 그러나, 밥알의 가수분해율이 매우 낮았다. 그래서 전통 식혜에 비해 한계텍스트린의 비피두스 인자로서의 효과는 적고, 밥알의 식이섬유 작용은 커졌다.

감사의 말

본 연구는 大阪市立大學 理學部 生物學科 酵素化學研究室의 南浦能至 교수와 飯塚勝 교수의協力과 支援으로 이루어졌다. *Aspergillus awamori*의 α -아밀라아제와 글루코아밀라아제, α -글루코시다아제는 같은 연구실의 Mrs. Trisanti Anindyawati에게, pullulanase와 isoamylase는 大阪市立工業研究所의 北畑壽美雄 박사에게 받았다. 이에 감사드린다.

참고문헌

1. 안용근 : 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구 - 1보 정제 및 구조해석 -, 한국식품영양학회지, 10, 82~86(1997).
2. 안용근 : 식혜의 이소말토올리고당에 관한 연구 -2보 효소적 분석-, 한국식품영양학회지, 10, 87~91(1997).
3. 안용근, 이석건 : 시판 식혜에 관한 연구, 한국식품영양학회지, 8, 165~171 (1995).
4. Dubois, M., Gills, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. and Smith, F. : Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Anal. Chem.*, 28, 350~356 (1956).
5. Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L. and Randall, R. J. : *J. Biol. Chem.*, 193, 265 (1951).
6. 안용근, 이석건 : 시판 식혜에 관한 연구, 한국식품영양학회지, 8, 165~171 (1995).
7. 荒谷眞平 : 病氣としての蟲歯の本質とその豫防のついでの一般的考察, カップリングシュガ-と蟲歯, 光琳, p1~9 (1981).
8. 淺岡久俊 : 砂糖の功罪, 化學セミナー-14 糖質, 丸善,

- p117~118 (1986).
9. Whitney, E. N. and Rolfes, S. R. : Health effects
and recommended intakes of sugars and starch,

Understanding Nutrition, West Publishing Compa-
ny, p109~111 (1993).

(1997년 3월 12일 접수)