

보리겨 β -glucan의 추출 및 이화학적 특성

김선영 · 유정희
군산대학교 식품영양학과

Extraction and Physicochemical Characterization of Barley Bran β -glucan

Sun-Young Kim, Chung-Hee Ryu
Department of food and nutrition, Kunsan National University

Abstract

Waxy barley brans were collected during the pearling process. The extraction of β -glucan from barley bran was effected by the extraction conditions. The β -glucan content increased with temperature, but not with pH. The highest yield, 6.5%, was achieved at pH 7.0 and 55°C. At pH 10 and 45°C, 48.5% of the β -glucan in barley bran was recovered in the gum product, with 54.6% purity. The protein and starch contaminations were high, reaching 13.6 and 23.7%, respectively. The β -glucan content was greatest in the subaleurone and aleurone regions (bran fractions 1, 2, 3 and 4), and declined considerably toward the inner layers. A monosaccharide analysis of the purified, β -glucan, from bran fractions 1, 2, 3 and 4, indicated that glucose constituted the majority of the gum. The small amounts of the arabinose and xylose found in the gum may indicate the presence of arabinoxylans as minor constituents. The molecular weights of the β -glucans isolated from bran fractions 1,2 and 3 were found to be $4.09 \times 10^5 \sim 4.41 \times 10^5$. The major glycosidic linkages of the β -glucans demonstrated the presence of 2, 4, 6-Me-Glc and 2, 3, 6-Me-Glc. When flow behaviors of barley bran β -glucan were examined, β -glucan exhibited pseudoplastic fluid properties.

Key words: β -glucan, barley bran, physicochemical properties

1. 서 론

보리는 맥주용의 겉보리를 제외하고, 도정과정에서 거친 입식형태의 취반용 도정보리(pearled barley)나 빵, 국수, 과자, 술 등 가공용 보리가루로 생산되는데, 이때 양산된 보리겨는 전곡립의 30~35%¹⁾로써 전국 규모 생산량이 약 13만여톤²⁾ 정도이나 거의 사료로 이용되고 있다.

그러나 보리겨는 단백질, 지방, 무기질 및 비타민 등이 풍부하며³⁾ 더우기 식이섬유소인 β -glucan과 polyphenol 화합물 등 영양 생리학적인 기능성 물질이 상당량 함유된 것으로 알려진 바⁴⁾, 최근 간장⁵⁾, 제빵⁶⁾ 등 가공활용방안이 연구보고 되고 있다.

β -glucan은 곡류의 배유와 호분층의 세포벽을 구성하는 비전분 다당류(nonstarch polysaccharide)로서 혈중 포도당과 인슐린에 대한 반응을 조절하고 콜레스테롤

치를 저하시키는 등의 인체건강에 유용한 생리적 작용이 있음이 알려져 있다⁷⁾. 또한 분자량이 크고 수용액의 점성이 높기 때문에 점중제, 안정제 등의 물질조절인자로서 식품산업에서의 활용가능성도 보고된 바 있다^{8,9)}.

보리에는 품종에 따라 약 3~8%¹²⁾의 β -glucan이 함유되어 있으며 찰보리는 메보리보다 비교적 함량이 많다. 한편 β -glucan의 분리기술은 건조분쇄 및 체질(dry milling and sieving)²¹⁾과 용매추출법²²⁾이 있는데 가루입자크기, 추출온도, pH 등에 따라 β -glucan의 추출수율, 점성, 순도가 다르다^{9,22,23)}. β -glucan은 β -glucosyl unit가 β -(1→3)결합과 β -(1→4)결합으로 연결된 가지 없는 선형사슬로서 단백질 혹은 기타 세포벽 성분과 결합하여 분자구조와 크기가 다양한 것으로 보고되고 있고⁹⁾ 도정도에 따라 β -glucan의 분포와 함량이 다르다¹¹⁾. 이에 본 연구에서는 군산지역의 찰보리 도정시 부산물인 보리겨 중의 β -glucan을 pH, 온도 별로 추출한 후 화학적 특성을 조사하고, 추출된 β -glucan의 물성을 측정, 보리겨의 활용도를 높이고자 하였다.

Corresponding author: Chung-Hee Ryu, Kunsan National University, 68 Miryong-dong, Kunsan, Chollapuk-do 573-701, Korea
Tel: 063-469-4634, 011-284-5028
Fax: 063-469-4631
E-mail: Chryu@Kunsan.ac.kr

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

실험용 보리겨는 군산지역의 찰쌀보리 품종인 흰찰쌀보리를 군산도정공장(군산시 임피면 소재)에서 도정하였다. 도정시 부산물인 겨를 연마기(총 10대)의 대수에 따라 bran 1, bran 2, bran 3, bran 4, bran 5, bran 6 및 bran 7로 하되, 추출용 시료로는 호분층 안쪽에 해당하는 bran(1~5)을 실험재료로 하였으며 각 연마기의 도정율은 3%였고, 이들 재료의 일반성분은 Table 1과 같았다.

2. β-glucan의 추출 및 정제

도정도별 보리겨로부터 crude β-glucan은 Wood¹³⁾의 방법으로 추출(Fig. 1) 건조하여 정제된 β-glucan을 얻었다. 즉 추출한 crude β-glucan을 가열하여 원심분리(21.00g×15min)후 상등액에 ammonium sulfate를 첨가한 후 방치(4℃, 2시간)하고 원심분리(21.00g×15min)하였다. 이때의 침전물을 재용해 후 투석하고 α-amylase(1.013 U/100ml β-glucan)와 pronase(70 U/100ml β-glucan)로써 효소반응 시켰다. 반응 후 불활성화(100℃, 20분간)한 후 원심분리하고 상등액을 증류수에 투석 후 동결 건조하여 정제 β-glucan을 얻었다.

3. β-glucan의 화학성분 분석

총 β-glucan 함량은 Mc Cleary와 Glennie-Holmes의 효소적 방법¹⁴⁾에 따라 Megazyme β-glucan assay kit(Megazyme International Ireland Ltd., Ireland)를 사용하여 측정하였다. 총당함량은 glucose를 표준물질로 사용한 phenol-sulphuric acid법¹⁵⁾에 의해, 단백질 함량은 Lowery법¹⁶⁾, uronic acid는 Knutson과 Jeanes의 방법¹⁷⁾으로 D-glucuronic acid의 표준 검량선에 의하였다. 회분, 지질은 AOAC 방법, Starch는 Megazyme assay kit로써 AOAC법²⁴⁾에 의하여 분석하였다. 구성당 조성은 Fureneaux등의 방법¹⁸⁾에 따라 GC (Hewlett Packard

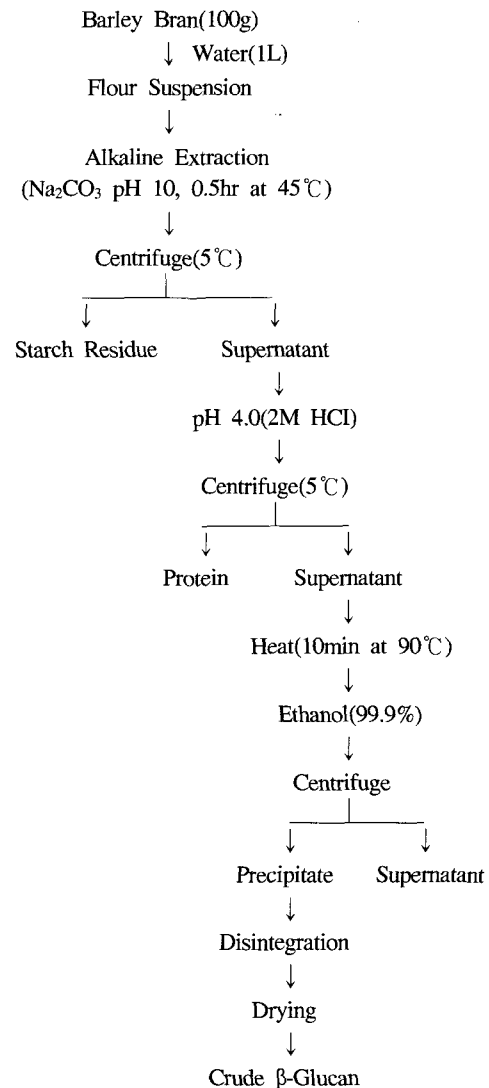


Fig 1. Flow diagram of the crude β-glucan extraction procedure.

GC Model 6890)로 분석하되, 내부 표준물질로써

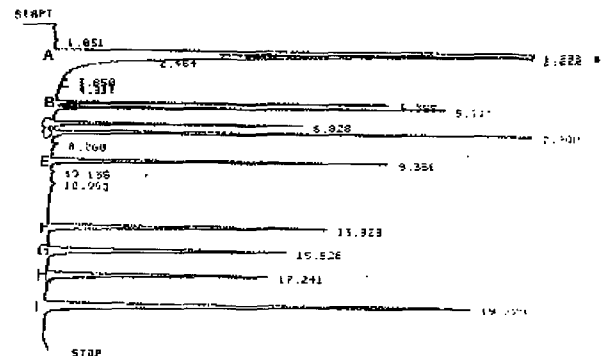


Fig 2. GC chromatogram of alditol acetates

A : Rhanmitol B : fucitol C : Ribitol D : Arabinitol
E : Xylitol F : Mannitol G : Galactitol H : Glucitol
I : myo-Inositol

Table 1. Proximate compositions of barley brans(%)

Constituents ¹⁾	Moisture	Protein	Lipid	Ash	Carbohydrate
Bran 1 ²⁾	11.3	11.5	3.65	0.8	73.5
Bran 2	10.3	17.0	3.93	2.7	66.1
Bran 3	11.2	17.0	4.05	3.1	64.7
Bran 4	10.8	18.2	4.21	3.3	63.5
Bran 5	12.0	18.1	4.50	3.8	61.6
Bran 6	14.5	17.5	4.74	5.1	58.2
Bran 7	19.3	13.3	5.03	4.9	57.5

1) % on a dry basis protein = nitrogen×6.25

2) Brans(1~7) were collected from consecutive pearler(1~7) respectively

myo-inositol를 사용하였다. 표준 시약의 크로마토그램은 Fig. 2와 같다.

4. β -glucan의 분자량 측정

분자량 측정을 위해서 HPLC를 사용하되, 칼럼은 YMC-Pack Diol-300 size exclusion 칼럼(300×8.0mm I.D.)으로, 이동상은 증류수로 하였고 유속은 0.6ml/min로 조절하였다. 표준 Pullulan의 분자량은 P-800이 788,000, P-400이 404,000, P-200이 212,000, P-100은 112,000이었고 RI detector(waters 410)로 측정하였다.

5. β -glucan의 구조분석

구조분석을 위한 methylation 분석은 Harris 등¹⁹⁾과 Carpita, Shea²⁰⁾의 방법에 의하였으며, 내부표준물질로써 myo-inositol을 사용하였다. Partially O-methylated alditol acetate의 동정은 GC-MS system(GC-MS HP 5973, column, supelco SP-23³⁰⁾을 운영하여 GC-MS fragment와 retention time을 비교 확인하였다.

6. β -glucan의 물성측정

β -glucan의 물성 특성을 조사하기 위해 1~3% β -glucan 용액에 대해 점도계(PHYSICA RHEOLAB MC 1, Germany)를 사용하여 겔보기 점도를 측정하였다. 즉 spindle은 MS-ET/21 DIN으로 측정온도는 20℃에서 shear rate를 0~1000S⁻¹로 변화시키면서 측정하였고 유동측정값은 power law model²¹⁾로, yield stress는 Casson식으로 구하였다.

$$\tau = kV^n$$

τ =전단응력(Shear stress, Pa)

V =전단속도(Shear rate, 1/s)

n =유동지수(Flow behavior index)

$$\tau = c + kV^n$$

c =항복력(Yield stress, Pa)

III. 결과 및 고찰

1. β -glucan gum의 수율 및 화학조성

보리와 보리겨중의 β -glucan은 주로 용매추출법으로 분리하여 식품첨가제로 활용하거나 건조제분 및 체질 등의 방법에 의해 β -glucan을 강화하여 식이섬유가 풍부한 중간소재²⁵⁾로서 연구된 바 있으나 용매추출에 의한 β -glucan의 수율(최대 89%)²²⁾이 훨씬 높다. 또한 β -glucan의 수율은 온도 및 pH에 따라 차이가 많은 바^{9,22,23)} 보리겨로부터의 최적 추출 조건을 조사하였다

(Table 1). 예비실험 결과 보리겨 증 총 β -glucan 함량이 비교적 높은 보리겨 1~5를 일정량 취하여 혼합하고 추출한 결과, 추출한 gum 물질은 β -glucan, 단백질, 전분 등으로서 온도와 pH에 따라 수율 및 화학조성의 차이가 현저하였다. 즉 β -glucan gum 수율은 추출용매 온도가 증가함에 따라 증가하여 55℃일 경우 5.4~6.5%의 수율을 나타내었다. 또한 pH에 의한 수율의 영향은 pH 7,8,9에서 비교적 높았으며(4.5~6.5%), pH 10일 경우 낮은 수율(4.0~5.4%)을, 가장 높은 수율 6.5%는 pH 7.0 및 55℃에서 얻을 수 있었다. 그러나 추출 수율의 효율성을 검토하기 위해서는 보리겨에 함유된 총 β -glucan(5.52%)에 대한 추출된 gum 중의 β -glucan 함량 즉, 회수율(recovery)이 중요한 바 전반적인 β -glucan의 회수율은 30.2~48.5%로서 pH 10, 45℃의 용매 추출 조건에서 회수율(48.5%)이 가장 높았다. 보리겨 추출에 관한 Batty²³⁾의 연구결과에 의하면 β -glucan 회수율은 pH 7에서 40%, pH 10에서 52~55%로 밝힌 바 본 실험의 경향과 일치하였다. Storsley²⁰⁾ 등은 용매 추출온도(45℃)가 낮은 조건이 높은 온도(95℃) 조건보다 gum 수율이 높다고 하였고 45℃에서 β -glucan, arabinoxylan과 같은 비전분 다당류의 대부분

Table 2. Chemical composition of crude β -glucan extracted from barley brans^a with different pH and temperature^b

pH	Temperature				
	40℃	45℃	50℃	55℃	
7.0	Extraction Yield(%)	4.7	5.0	5.0	6.5
	Composition(% w/w)				
	β -glucan	39.6	45.9	33.3	36.9
	Protein	13.4	15.8	14.3	9.6
	Starch	21.7	22.7	24.2	27.9
8.0	Total Sugar	80.7	82.8	82.7	82.0
	Extraction Yield(%)	4.8	5.1	5.3	6.1
	Composition(% w/w)				
	β -glucan	39.9	40.5	36.1	34.2
	Protein	15.7	13.5	14.7	9.1
9.0	Starch	18.4	23.5	26.4	28.2
	Total Sugar	83.1	84.9	83.3	82.8
	Extraction Yield(%)	4.5	5.0	5.8	6.3
	Composition(% w/w)				
	β -glucan	41.7	40.2	30.3	33.6
10.0	Protein	14.9	11.9	12.1	8.7
	Starch	21.4	23.9	25.1	27.5
	Total Sugar	82.1	84.3	84.9	86.9
	Extraction Yield(%)	4.0	4.9	5.0	5.4
	Composition(% w/w)				
β -glucan	44.7	54.6	42.6	32.4	
Protein	11.1	13.6	10.7	10.1	
Starch	21.3	23.7	23.9	23.0	
Total Sugar	84.5	86.3	85.9	85.9	

a : Brans were collected from consecutive pearler(1~5) and mixed thoroughly.

b : Data are means of duplicate determination

은 용출될 수 있다고 한 바 있다. 또한 보리겨의 β -glucan을 생산하기 위해서는 특히 효소적 가수분해가 문제시되는데 pH 10과 같은 높은 pH와 본 실험에서 사용한 용매 ethanol은 효소 특히 β -D-glucanase를 변성 및 불활성화^{9,22)}시키기 때문에 사료되었다.

· 한편 β -glucan gum의 화학 조성을 살펴보면 원심분리를 21,000×g에서 하였음에도 단백질이 상당량 혼입(8.7~15.8%)되어 pH 8.0, 40°C에서 15.7%로 가장 높았고, 결과적으로 gum의 β -glucan 함량이 감소하였다. 쌀보리 품종인 condor barley 추출시^{9,22)}에는 gum중의 protein 함량이 5.5~31.4%로 보고되었고, SR 93139 품종²⁶⁾은 1.8~4.4%로서, 혼입된 단백질 함량은 품종에 따라 차이가 있는 것으로 생각되었다. gum 중의 전분 함량은 pH에 관계없이 추출용매 온도가 높을수록 증가하여 pH 8, 55°C에서 28.2%로 가장 많이 혼입되어 있었다. 이런 경향은 온도가 높아짐에 따라 추출 중 부분적인 전분의 호화현상에 기인된 것^{9,22)}으로 생각 되었으며, 전분의 혼입량을 감소시키기 위해 열에 안정한 α -amylase의 가수분해 전처리 과정^{9,27)}에 대한 연구검토가 필요하였다. 그리고 β -glucan과 starch로부터

주로 기인된 총당은 80.7~86.9%를 보였으며 pH 8를 제외하고 55°C에서 다소 높게 혼입되어 있었다.

2. β -glucan의 순도 및 화학 조성

연속적인 정맥기로부터 얻은 bran(1~7) 각각에 대해 β -glucan gum을 Fig. 1과 같이 추출한 후 정제한 β -glucan의 순도 및 화학조성은 Table 3, 4와 같다.

보리의 배유세포벽과 호분층의 세포벽에 존재하는 β -glucan은 세포벽 구성물질과의 결합상태에 따라 추출 및 용해성이 차이가 나며^{11,26)} β -glucan의 분포 상태 및 함량¹¹⁾이 다르다는 기존의 연구결과와 같이 정제하지 않은 β -glucan gum의 수율은 bran 2(6.48%)가 가장 높았고 호분층(aleurone)에서 외피(pericarp and testa)쪽으로 갈수록, 즉 bran 7,8,9,10(미기재)에서 수율이 낮았고 따라서 β -glucan 회수율도 감소하였다.

또한 β -glucan gum 중 단백질 혼입량은 각 bran 별로 9.9~15%로서 이들은 주로 저장단백질로 펩타이드, β -glucan 및 arabinoxylan 등이 서로 강하게 결합되어 있는 것으로 추정되었으^{11,23,26)} Table 5의 구성당 조성에서도 확인되었다.

Table 3. Extraction yield and composition of crude β -glucan isolated from barley bran^c

Brans ^a	Crude β -glucan ^b						
	1	2	3	4	5	6	7
Extraction yield(%)	5.98	6.48	6.07	6.12	5.66	4.45	1.70
Composition(%, w/w)							
β -glucan	47.2	48.7	51.3	50.2	50.4	55.8	38.1
Protein	11.4	10.4	11.4	9.9	10.9	15.0	12.5
Ash	1.0	0.7	1.3	1.6	1.5	1.6	1.8
Lipid	0	0	0	0	0	0	0
Uronic	2.5	3.1	2.1	4.8	2.9	3.1	5.4
Starch	22.7	26.9	26.7	26.7	23.5	22.1	21.6
Total sugar	88.2	96.3	87.9	93.9	93.5	80.7	71.9

a : Brans(1~7) were collected from consecutive pearler(1~7) respectively.

b : Crude β -glucan were extracted by alkaline treatment and ethanol precipitation.

c : Data are means of duplicate determination.

Table 4. Extraction yield and composition of purified β -glucan isolated from barley bran^c

Brans ^a	Purified β -glucan ^b						
	1	2	3	4	5	6	7
Extraction yield(%)	3.32	3.68	3.37	3.63	1.95	1.02	0.93
Composition(%, w/w)							
β -glucan	80.8	82.6	78.2	85.8	40.8	45.2	19.0
Protein	2.8	3.3	2.8	4.0	4.6	6.1	12.4
Ash	0.9	0.7	1.3	1.1	1.3	1.4	1.5
Uronic	1.3	2.2	1.5	3.3	2.0	2.5	4.4
Starch	1.1	1.2	1.2	1.4	1.3	0.7	0.4
Total sugar	98.1	90.4	89.8	88.5	83.4	85.8	84.4

a : Brans(1~7) were collected from consecutive pearler(1~7) respectively.

b : Purified β -glucan was prepared from crude β -glucan by addition of ammonium sulfate followed by α -amylase and pronase treatment

c : Data are means of duplicate determination.

회분과 당산화물인 uronic acid도 각 bran의 β-glucan gum에 혼입되어 있었고 bran 7이 가장 높았으며 전분 역시 상당량(21.6~26.9%) 혼입되었고 외피에 가까운 bran 5,6,7의 gum에서는 비교적 감소하였다.

β-glucan gum으로부터 arabinoxylan을 제거하기 위해 30% ammonium sulfate로 침전시키고, 단백질과 전분 가수분해 효소 처리를 하여 정제된 β-glucan을 얻은 결과 호분층 안쪽 부위인 bran 1부터 bran 4에서 3.32~3.68%의 정제된 β-glucan을 얻을 수 있었고 호분층 외부인 bran 5,6,7에서는 0.93~1.95%로서 그 양이 미미하였다. Megazyme 효소분석 실험 결과 얻은 총 β-glucan에 대한 회수율은 bran 1(39.0%), bran 2(55.7%), bran 3(48.6%), bran 4(60.1%), bran 5(17.1%), bran 6(12.3%) 및 bran 7(7.3%)로서 회수율 역시 호분층 외부인 bran 5,6,7에서 저조하였다. 정제된 β-glucan의 조성은 정제되지 않은 β-glucan gum 비해 그 순도가 월등히 높은 β-glucan(78.2~85.8%)을 각 bran별로 얻을 수 있었고 상대적으로 단백질, 회분 및 uronic acid는 소량 혼입되어 있었다.

다만 단백질은 외피 쪽을 향해 bran 4부터 증가하여 β-glucan과 강하게 결합되어 있는 것으로 생각되었으며, 전분은 0.4~1.4%로 효소처리결과 미량 존재하였다. 이와같이 정제한 β-glucan에 전분이 미량 함유되어 있지만 총 당의 함량이 정제하지 않은 β-glucan gum과 비슷한 양상을 보인 것은 glucose로만 이루어진 β-glucan의 함량이 높기 때문인 것으로 추정되었다. 결국 bran 5,6,7의 순도는 bran 1,2,3,4보다 낮으므로 보리겨중의 β-glucan을 추출하기 위해서는 보리겨의 분획별 선정이 중요하다고 생각되었으며 이는 보리겨의 세포벽을 구성하고 있는 β-glucan의 분포는 배유세포벽을 구성하는 β-glucan의 분포보다 균일하지 않다는 선행연구^{11,12,26)}에서도 확인되었다.

3. β-glucan의 구성당

정제하지 않은 β-glucan gum과 정제한 β-glucan의 구

Table 5. Component sugars of crude β-glucan isolated from barley brans^a

Sugars	Crude β-glucan						
	1	2	3	4	5	6	7
Ribose	0.1	0.1	0.0	0.4	0.0	0.6	0.0
Arabinose	2.8	7.9	8.3	10.6	13.6	20.7	29.8
Xylose	3.8	10.1	10.4	13.2	17.8	25.7	33.8
Mannose	0.5	1.5	0.6	0.5	0.7	0.5	1.4
Galactose	0.9	2.3	1.2	2.1	2.1	2.8	4.4
Glucose	91.9	78.2	79.5	73.2	65.8	45.7	30.6
Total	100	100	100	100	100	100	100

a : Brans(1~7) were collected from consecutive pearler(1~7) respectively.

성당을 측정된 결과 Table 5, Table 6과 같았다. 즉, 정제하지 않은 β-glucan의 구성당은 호분층에서 외피로 갈수록 arabinose, xylose, galactose 함량이 높았고, 특히 subaleurone인 bran 1을 제외하고 arabinose, xylose 함량이 급격히 증가하며, 상대적으로 glucose 함량은 bran 2부터 감소하였다. 정제된 β-glucan의 구성당은 arabinose, xylose, mannose 및 galactose 함량이 정제하지 않은 β-glucan gum 보다 현저히 감소하였고 대부분 glucose로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 그러나 Table 6에서와 같이 정제된 β-glucan의 함량이 99%이상의 고순도가 아니고 arabinose, xylose가 상당량 함유되어 β-glucan과 arabinoxylan이 서로 결합되어 있음을 알 수 있었다. Bhatt²³⁾는 arabinoxylan인 pentosan이 귀리겨(oat bran)의 β-glucan(1.1%)보다 보리겨의 β-glucan(1.9~10.9%)에 더 많이 함유되고 Storsley²⁶⁾는 arabinoxylan외에 arabinogalactan, galactomannan등도 β-glucan과 소량 결합되어 있다고 보고한 바 있고, 품종에 따라서는 미량의 fucose, rhamnose등도 구성당으로 검출되기도 한다^{23,26)}.

4. β-glucan의 분자량

정제된 β-glucan의 분자량을 확인하기 위하여 표준 pullulan을 HPLC로 분석하여 표준 크로마토그램으로부터 회귀식을 구한 후 동일조건으로 분석한 크로마토그램의 용리 시간을 대입하여 측정된 각 bran의 β-glucan 분자량은 Table 7과 같았다. Bran 1,2,3의 β-glucan에서는 2개의 peak가 검출되었는데 주 peak인 90%이상 β-glucan의 분자량을 약 4.0×10⁵이상이고 다른 하나는 6.5×10⁵이상의 보다 더 큰 분자였으며 bran 4, bran 5의 β-glucan은 각각 6.5×10⁵, 7.7×10⁵으로써 단일분자량을 지니고 있었다. bran 6의 β-glucan은 주 peak인 4.2×10⁵이 65%, 6.1×10⁵이 20%였으며, 적은량의 고분자(20×10⁵)와 저분자(0.6×10⁴)로 구성되어 있었고, bran 7의 β-glucan은 5.2×10⁵에 해당하여 분자량이

Table 6. Component sugars of purified β-glucan isolated from barley brans^a

Sugars	Purified β-glucan						
	1	2	3	4	5	6	7
Arabinose	2.4	3.1	2.9	3.5	4.6	6.4	16.3
Xylose	3.9	5.5	5.3	5.7	5.9	15.9	37.6
Mannose	0.0	0.3	0.2	0.4	0.0	0.3	1.1
Galactose	0.0	1.8	0.0	1.0	0.0	1.1	1.7
Glucose	93.7	89.3	91.6	89.4	89.5	76.3	43.3
Total	100	100	100	100	100	100	100

a : Brans(1~7) were collected from consecutive pearler(1~7) respectively.

균일함을 알 수 있었다. 이상의 결과로써 흰찰쌀보리 겨의 β -glucan의 특성은 $4.0 \times 10^5 \sim 7.7 \times 10^5$ 범위였으며, 일반적인 다당의 고유특성인 분자량의 분산성²⁸⁾을 보였다. 분자량은 β -glucan과 같은 macromolecule의 특성을 결정짓는 기초자료가 되며 β -glucan 용액의 유동특성과 고유 점성과 관계가 깊고 검량을 위해 사용한 표준 분자량과 시험 방법에 따라 β -glucan의 분자량은 그 크기가 다양하다^{26,28,29)}. 보리겨일 경우 Gómez 등은²⁹⁾ β -glucan의 분자량을 $1.0 \times 10^5 \sim 5.7 \times 10^5$ 으로, Beer 등³⁰⁾은 $1.3 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^5$ 범위로 보고한 바 있는데 품종과 β -glucan의 분포^{11,30)}가 다르기 때문으로 추정되었다.

5. 구성당 결합위치와 비율

β -glucan을 구성하는 단당류사이의 결합위치와 비율을 조사하기 위하여 methylation 분석을 하였다. Fig. 3, 4와 같이 retention time과 total ion chromatography (TIC)로써 methyl화된 alditol acetate를 GC 및 GC-MS로 분리 확인한 결과 배유부 안쪽에 가까운 1-5번까지의 보리겨에서는 2개의 주요한 peak를, 6번과 7번에서는 각각 3개와 5개의 peak를 나타내었다. 이를 Mass spectra로 동정한 결과 1,3,5-tri-O-acetyl-2,4,6-tri-O-methyl-D-glucitol과 1,4,5-tri-O-acetyl-2,3,6-tri-O-methyl-D-glucitol로 확인되어 β -glucan의 주요 결합위치는 β -(1→3)결합과 β -(1→4)결합임을 알 수 있었다.

Table 7. Molecular weight of purified β -glucan isolated from barley bran

Brans ^a	Molecular weight	Distribution(%)
1	730887	10
	441876	90
2	652379	7
	418601	93
3	719118	9.50
	409638	90.50
4	655919	100
5	778037	100
6	2023671	4
	618159	20
	427819	65
	5521	11
7	522577	100

a : Brans(1~7) were collected from consecutive pearler(1~7) respectively.

그외 1,4,5-tri-O-acetyl-2,3-di-O-methyl-D-Xylitol, 1,4-di-O-acetyl-2,3,5-tri-O-methyl-D-arabinitol, 1,3,5-tri-O-acetyl-2,4-di-O-methyl-D-Xylitol 및 1-Pentitol pentaacetate가 소량 존재하였다. 즉 보리겨 1-5번까지는 β -(1→3)결합, β -(1→4)결합이 61.4%-67.2%와 23.3%-27.6%를 각각 차

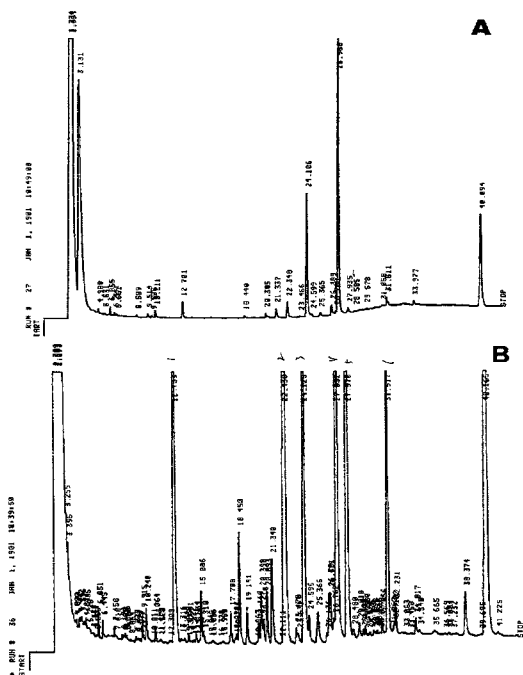


Fig 3. GC chromatogram of the partially methylated β -glucan isolated from bran 1(A) and bran 7(B)

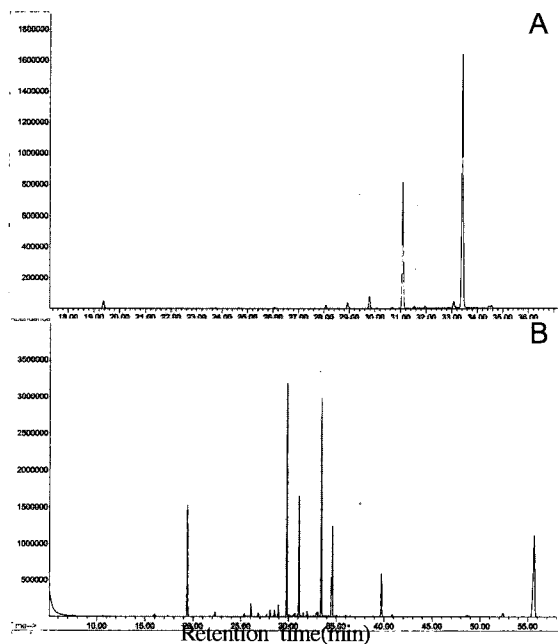


Fig 4. Total ion chromatogram of the alditol acetate of methylated sugar from β -glucan(A=bran1, B=bran7)

Table 8. Glucosyl linkage composition of purified β-glucan from brans^a.

Methylated Sugars	Mol, %							Deduced glycosidic linkage
	1	2	3	4	5	6	7	
2,3,5-Me-Ara	2.7	3.7	2.1	1.2	1.9	4.3	15.0	t-Araf
2,3-Me-Xyl	3.4	6.7	4.4	2.3	3.9	12.4	30.5	←4-Xylp 1→
2,4,6-Me-Glc	27.5	23.3	25.1	27.6	27.4	21.8	10.2	←3-GlcP 1→
2,3,6-Me-Glc	63.7	61.4	63.6	67.2	64.3	53.6	24.0	←4-Glcp 1→
2,4-Me-Xyl	1.3	2.6	2.2	1.0	1.7	5.5	14.1	←3-Xylp 1→
Xyl-(OAc) ₅	1.4	2.2	2.6	0.8	1.0	2.4	6.3	-

a : Brans(1-7) were collected from consecutive pearler(1-7) respectively.

지하여 β-glucan내에 β(1→3)결합과 β(1→4)결합이 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있었다. 그 외에 2,3-Me-Xyl, 2,3,5-Me-Ara, 2,4-Me-Xyl 및 Xyl-(OAc)₅가 소량 결합되어 있었다(Table 8). β(1→3)결합과 β(1→4)결합의 비는 칼성보리 β-glucan의 경우 약 1:2.6^{21,31)}이라고 하여 본 연구결과와 유사하였으나 보리겨의 주성분인 호분층의 β-glucan의 비는 1:2.3~2.6으로서 구조적으로 다소간에 차이가 있었다.

6. β-glucan의 물성 측정

비교적 β-glucan 함량이 높은 보리겨(1~5번)에서 추출 정제한 β-glucan 1~3% 용액에 대해 20℃에서 증밀립 속도를 0-1000S⁻¹까지 변화시키면서 증밀립 변형력을 측정된 결과는 Fig. 5와 같았다. 증밀립 속도가 증가함에 따라 증밀립 변형력이 증가하였고, 농도가 증가할수록 비례적으로 증가하였으며 항복력은 거의 나타나지 않았다. β-glucan 용액의 유동특성을 Power law model식²¹⁾에 적용시켜 해석한 결과 Table 9와 같이 v²이 모두 0.99로써 Power law model에 적용하여 해석할 수 있었다. β농도가 증가함에 따라 유동지수는 감소하여 의가소성이 증가하는 경향이었고, 점조도지수는 증가하였다. 증밀립 변형력 또는 점도는 용액내의 분자간 중첩에 의한 약한 화합에 의해 생겨나지만, 높은

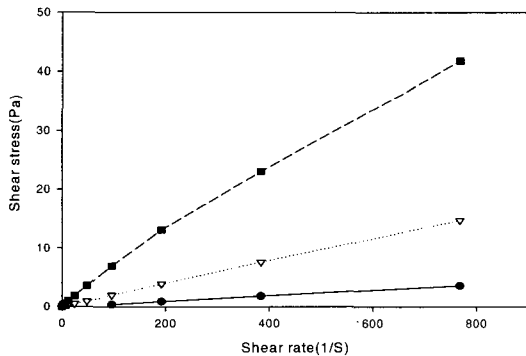


Fig. 5. Shear stress vs shear rate plot of barley β-glucan Solution at 20℃

(—●—) 1% β-glucan soln, (·····△·····) 2% β-glucan soln, (---■---) 3% β-glucan soln

Table 9. Rheological parameters of barley β-glucan solutions

Concentration (%)	Power law model		
	n	K(mPa · S)	v ² 1)
1	1.05	3.3	0.99
2	0.97	22.9	0.99
3	0.89	112.2	0.99

1) coefficient of determination

증밀립 속도에서는 분자간 화합의 감소로 변형력이나 점도가 감소하여 의가소성을 나타내었다. β-glucan의 미세구조 즉, 분자크기와 분포는 용액의 유체특성에 영향을 주는데^{28,29)}, 본 연구에서의 유동지수 값이 기존의 연구결과보다 높게 나타난 것은 정제된 β-glucan에 단백질, 회분, 전분 등의 성분이 혼입되었기 때문으로 생각되었으며 직선상의 확장된 고분자로서^{29,31)} 상당한 점성을 보였다.

IV. 요약

Bran(1~5번)의 총 평균 β-glucan 함량은 5.52%로서 가장 높은 회수율(48.5%)을 보인 추출 조건은 pH 10 및 45℃, 다음은 pH 7 및 45℃로 나타났다.

보리겨의 gum 물질은 배유 부분의 gum 물질과는 달리 상당량의 전분, 단백질이 혼입되어 있었고 정제된 β-glucan도 단백질 및 전분 함량이 감소되긴 하였으나 호분층 안쪽의 bran 1,2,3,4에서도 β-glucan 함량이 78.2~85.8%를 나타내어 세포벽의 peptide, arabinoxylan 등과 강하게 결합됨을 알 수 있었다.

β-glucan을 이루는 구성당은 glucose가 주종이며, 그 외 arabinose, xylose, mannose, galactose였으며, 분자량은 보리겨에 따라 차이가 있으나 bran 1~3의 경우 4.09×10⁵에서 4.41×10⁵정도의 분자량이 90%이상을 차지하였으며, 다당 고유의 특성인 분자량의 분산성을 나타내었다.

한편 β-glucan의 구조 역시 보리겨에 따라 다소 차이가 있으나 β(1→3)결합, β(1→4)결합이 대부분을 차지하였고, β-glucan용액의 유동특성은 농도가 증가함

에 따라 유동지수는 감소하여 의가소성이 증가하는 경향을 나타내었다.

V. 감사의 글

본 연구는 2001년도 군산대학교 학술연구비에 의한 연구결과의 일부로 이에 감사드립니다.

VI. 참고문헌

1. Marconi, E, Graziano, M and Cubadda, R : Composition and Utilization of Barley Pearling By-Products for Making Functional Pastas Rich in Dietary Fiber and β -Glucans, 77(2):133-139, 2000
2. 농림부 2002
3. Barley : Chemistry and Technology, MacGregor, A.W. and Bhatt, R.S.(ed.) : p. 363, AACCC, Inc, USA, 1993
4. Seog, HM, Seo, MS, Kim, HM, Ahn, MS and Lee, YT : Antioxidative Activity of Barley Polyphenol Extract(BPE) Separated from Pearling By-products, Korean J. food sci. technol, 34(5) : 889-892, 2002
5. Lee, EJ, Son, DH, Choi, UK, Lee, SI, Im, MH, Kim, DG, Kwon, OJ and Chung YG : Characteristics of Kanjang made with barley bran, Korean J. food sci. technol, 34(2) : 200-206, 2002
6. Chaudgry, VK and Wever, FE : Barley bran flour evaluated as dietary fiber ingredient in wheat bred, Cereal Foods World, 35 : 560-562, 1990
7. Lee, YT, Yoo, JW, Yoo, MS, Choi, KH, Kim, JH and Seog, MH : Retarding effects of β -glucans separated from barley Bran on in vitro transport of bile acid and glucose, Food sci, Biotechnol, 12(3) : 298-302, 2003
8. Seog, HM, Kim, SR, Choi HD and Kim HM : Effects of β -glucan-enriched barley fraction on the lipid and cholesterol contents of plasma and feces in rat, Korean J. food sci. technol, 34(4) : 678-683, 2002
9. Zvonko, Burkus and Feral, Temelli : Effect of extraction conditions on yield, composition and viscosity stability of barley β gum, Cereal Chem. 75(6) : 805-809, 1998
10. Zvonko, Burkus and Feral, Temelli : Stabilization of emulsions and foams using barley β Food research international, 33 : 27-33, 2000
11. Zheng, GH, Rossnagel, BG, Tyler, RT and Bhatt, RS : Distribution of β -glucan in the grain of hull-less barley, Cereal Chem, 77(2) : 140-144, 2000
12. Bhatt, RS : β -glucan content and viscosities of barleys and their roller-milled flour and bran products, Cereal chem, 69(5) : 469-471, 1992
13. Wood, PJ, Paton, D and Siddique, IR : Determination of beta-glucan in oats and barley, Cereal chem, 54 : 524, 1977
14. McCleary, BV and Glennie-Holmes, M: Enzymatic quantification of(1-3), (1-4)-beta-D-glucan in barley and malt, J. Inst. Brew, 91 : 285, 1985
15. Dubois, M, Gills, KA, Hanilton, JK, Rebers, PA and Smith, F : Colorimetric method for the determination of sugars and related substance, Anal Chem, 28 : 350, 1956
16. Lowry, OH, Rosebrough, Nj, Farr, L and Rendall, RJ : Protein measurement with the folin phenol reagent, J. Biol. Chem, 193, 256-275, 1951
17. Knutson, CA and Jeanes, A : Anerv modification of the cabazole analysis, Anal, Biochem., 24, 470, 1968
18. Furneux, RH, Miller, IJ and Stevenson, TT : Agaroids from new zealand members of the Gracilariaceae (Gracilariales, Rhodophyta) - a novel dimehtylated agar, Hydrobiologia, 204/205, 645, 1990
19. Harris, PJ, Henny, RJ, Blakeney, AB and Stone, BA : An improved procedure for the methylation analysis of oligosaccharides and polysaccharides, Carbohtdr. Res, 27, 59-73, 1984
20. Carpita, NC and Shea, EM : Linkage structive of carbohydrates by GC-MS of partially methylated alditol acetates in Analysis of carbohydrates by GLC and MS, ed. by Biermann, CJ and McGinnis, GD, 1998
21. Wikström, K, Lindahl, L, Andersson R and Westerlund, E : Rheological studies of water-soluble (1-3), (1-4)- β -glucans from milling fractions of oat, J. food Sci, 59(5), 1077-1083, 1994
22. Temelli, F : Extraction and functional proerties of barley β -glucan as affected by temperature and pH, J. food Sci, 62(6), 1194-1201, 1997
23. Bhatt, RS : Extraction and enrichment of (1 \rightarrow 3), (1 \rightarrow 4)- β -D-glucan from barley and oat brans, Cereal Chem, 70(1), 73-77, 1993
24. AOAC : Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 15th ed. Washington, D.C., 1990
25. Lee, YT, Seog, HM and Cho, MK : β -glucan enrichment from pearled barley and milled barley fractions, Korean J. food sci. technol, 29(5), 888-894, 1997
26. Storsley, JM, Izydorczyk, MS, You, S, Biliaderis, CG and Rossnagel, B : Structure and physicochemical properties of β -glucans and arabinoxylans isolated from hull-less barley, Food Hydrocolloids, 2003
27. Bhatt, RS : Laboratory and pilot plant extraction and purification of β -glucans hull-less barley and oat bran. J. Cereal Sci., 22, 163-170, 1995
28. Burkus, Z, Temelli, F : Determination of the molecular weight of barley β -glucan using intrinsic viscosity measurements, Carbohydrate Polymers, 2003
29. Lazaridou, A, Biliaderis, CG and Izydorczyk, MS : Moleculaize effects on rheological properties of oat β -glucans in solution and gels, Food Hydrocolloids, 2003
30. Beer, MU, Wood, PJ and Weisz, J. : Molecular weight distribution and (1 \rightarrow 3), (1 \rightarrow 4)- β -D-glucan content of consecutive extracts of various oat and barley cultivars, Cereal Chem, 74(4), 476-480, 1997
31. Böhm, N and Kulicke, WM : Rheological studies of barley(1 \rightarrow 3), (1 \rightarrow 4)- β -D-glucan in concntrated solution: investigation of the viscoelastic flow behaviour in the sol-state, Carbohydrate Research, 315, 293-301, 1999

(2003년 8월 18일 접수, 2003년 9월 25일 채택)