

보리의 제맥과정 중 Arabinoxylan의 용해성 변화

- 연구노트 -

엄혜선 · 이영택[†]

경원대학교 식품생물공학과

Changes in Solubility of Barley Arabinoxylans during Malting

Hye-Seon Eom and Young-Tack Lee[†]

Dept. of Food Science and Biotechnology, Kyungwon University, Seongnam 461-701, Korea

Abstract

Barleys at different malting stages from steeping to 5 day germination were investigated for soluble, insoluble, and total arabinoxylans at three different extraction temperatures of 21, 45 and 65°C. Slight differences in total arabinoxylan levels in barleys were observed during malting stages. During germination, initially insoluble arabinoxylan could be more soluble, thus the solubilized arabinoxylan tended to increase until 4 day germination. The proportion of soluble arabinoxylan in germinating barleys was increased from ambient temp (21°C) to 45 or 65°C. Two barley malt samples were selected at two different stages of germination, well-modified malt germinated for 96 hr and poorly-modified malt for 60 hr, and mashed isothermally at 45, 55, 65, or 75°C for 2 hr. Increasing temperature over 45 to 75°C slightly decreased the amount of arabinoxylan solubilized in wort. Arabinoxylan content of wort from well-modified malt was not significantly different from poorly-modified malt at all mashing temperatures.

Key words: barley, malting, mashing, arabinoxylan solubility

서 론

보리의 배유 세포벽에는 β -glucan (~70%)과 arabinoxylan (~20%), 그리고 호분층 세포벽에는 arabinoxylan (~65%)과 β -glucan (~25%)의 이들 두 가지 다당류가 주성분으로 구성되어 있으며 나머지 세포벽 물질은 미량의 cellulose, glucomannan, 단백질, acetyl group, phenolic constituents 등으로 구성되어 있다(1). 보리는 약 4~8%의 총 arabinoxylan 함량을 함유하고 있으며 그 함량은 유전 및 환경적인 영향을 받는 것으로 알려져 있다(2,3). Arabinoxylan은 β -D-xylopyranose 잔기가 β -(1→4) 결합으로 연결된 사슬구조를 기본골격으로 하여 α -L-arabinofuranose 잔기가 β -(1→2) 또는 β -(1→3) 결합으로 붙어 있는 구조를 가지고 있다(4).

맥주 양조 시에 보리가 맥아로 제조되는 과정에서 전분을 분해하는 효소들이 생성됨과 함께 배유의 전분을 둘러싸고 있는 세포벽 구성 물질들을 분해하는 효소들이 합성된다. 보리의 세포벽 다당류 물질들은 발아과정 중에 분해됨에 따라 초기에 불용성인 형태도 제맥과정 중에 보다 가용화될 수 있으며 최종 맥아에는 일부 세포벽 다당류가 잔존하게 되는데 이는 아직 분해되지 않은 형태 또는 가용화된 형태이

더라도 완전히 분해되지 않은 형태로 남아 있게 된다(5). 보리 종실의 세포벽 다당류인 β -glucan과 arabinoxylan의 잠재적인 가용성은 solubilase에 의해 기인할 수 있으며, 이는 feruloyl- 또는 acetyl-결합으로 되어 있는 arabinoxylan matrix를 분열시켜 β -glucan과 arabinoxylan을 서로 풀어 줌으로써 세포벽을 허물어 주기 때문인 것으로 추정되고 있다(5). 보리 arabinoxylan의 일부는 세포벽으로부터 가용화되어지지만 arabinoxylan을 분해하는 효소들이 종종 발아과정 후기에 늦게 생성됨에 따라(6,7) arabinoxylan이 전 양조 과정을 통해 분해되지 않고 여전히 높은 함량으로 남아 최종 맥주제품에 남게 될 수 있다. 맥아에 존재하는 arabinoxylan은 β -glucan과 함께 맥주 양조 시 맥즙수율을 떨어뜨리고 높은 점도로 인해 맥즙과 최종 맥주의 여과를 어렵게 하며 맥주에서 haze 형성 등의 문제점을 야기하는 것으로 알려져 있다(8,9). 제맥과정 중에서 맥아 세포벽의 변형정도는 당화 시에 맥즙수율에 영향을 미치며 맥즙과 최종적으로 맥주의 β -glucan 및 arabinoxylan의 함량과 관련이 있는 것으로 알려져 있다(10). 지금까지 맥아의 총 arabinoxylan 함량과 관련하여 연구된 바는 있지만(11,12) 맥아의 arabinoxylan 추출 용해성에 대하여는 거의 보고된 바 없다.

본 연구에서는 보리의 제맥과정 중에 맥아 arabinoxylan

[†]Corresponding author. E-mail: ytleee@kyungwon.ac.kr
Phone: 82-31-750-5565, Fax: 82-31-750-5273

의 수용성, 불용성 및 총 arabinoxylan 함량을 분석하고 발아 기간에 따른 맥아의 변형정도가 당화온도별 맥즙 arabinoxylan의 함량에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

재료 및 방법

보리 시료

2003년산 2조 보리(품종: Harrington)를 Great Western Malting Co.(Vancouver, WA, USA)로부터 제공받았으며 체를 사용하여 이물질과 손상된 곡립을 제거하여 정선하였다.

맥아의 제조

정선된 보리를 16°C에서 48시간 침맥(steeeping)한 후 16°C에서 5일간 발아시켰다. 발아일수별로 발아중인 보리의 일부를 동결건조시킨 후 coffee grinder로 분쇄하여 60 mesh 체로 통과시킨 다음 arabinoxylan 분석을 위한 시료로 사용하였다.

당화 방법

당화를 위한 맥아시료로 발아 60시간과 96시간 경과된 두 가지 맥아를 선택하여 65°C에서 16시간 건조하였으며 건조 후 실온에서 냉각한 후 제근하여 정선된 맥아를 얻었다. 맥아는 Buhler Miag Disc mill(Brunswick, Germany)을 사용하여 fine 분쇄(2 mm)하였다(13). 당화는 Canongate CM-3 당화조를 사용하여 45, 55, 65 또는 75°C에서 각각 2시간 동안 당화를 실행하였다(14). 즉, 분쇄된 맥아 50 g을 당화 비커에 넣고 증류수 200 mL를 첨가하여 각각의 당화온도에서 1시간 동안 당화시킨 후 100 mL의 증류수를 당화 비커에 추가로 넣고 1시간 동안 당화를 계속하였다. 당화를 종결시키고 15분간 냉각한 다음 비커 내용물의 무게가 450 g이 되도록 증류수를 추가하였으며, 이를 fluted filter paper로 여과하여 맥즙(wort)을 얻었다.

수용성, 불용성 및 총 arabinoxylan 함량 측정

보리와 맥아시료의 arabinoxylan 함량은 총 단당류를 측정함으로써 결정하였다. 단당류의 조성은 산 가수분해 후 각각의 단당류를 alditol acetate로 전환시킨 다음 gas chromatography에 의해 분석하였다(15). Alditol acetates는 Hewlett-Packard gas chromatograph를 사용하여 fused silica column SP-2330(15 m×0.25 mm i.d., Supelco, Bellefonte, PA, USA)상에서 분리하였다. Arabinoxylan 함량은 (% arabinose + % xylose)×0.88로 계산하였다(3). 보리와 맥아의 수용성 arabinoxylan 추출을 위해 시료를 튜브에 넣고 증류수를 1:30의 비율로 첨가한 후 진탕항온기에서 2시간 추출하였다. 추출 후 튜브를 3,000 rpm에서 5분간 원심분리한 후 상정액을 버려 수용성 arabinoxylan을 제거하였으며, 남은 침전물에 대해 arabinoxylan 함량을 측정하여 불용성 arabinoxylan 함량으로 구하였다. 수용성 arabinox-

ylan 함량은 총 arabinoxylan 함량에서 불용성 arabinoxylan 함량을 뺀 수치로 계산하였다. 한편 맥즙의 총 arabinoxylan 함량은 phloroglucinol 방법(16)에 의해 측정하였다.

결과 및 고찰

제맥과정 중 맥아 arabinoxylan의 용해성

보리를 침맥한 다음 5일 동안 발아시키는 제맥과정 중에 arabinoxylan 함량의 변화를 조사하였다. 21°C 추출온도에서 추출하였을 때 제맥과정 중의 보리의 총, 불용성 및 수용성 arabinoxylan 함량을 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 보리 원맥의 총 arabinoxylan 함량은 5.32%였으며 48시간 침맥한 후에 5.12%로 감소한 후 발아 1~4일 중에 5.9~6.5%로 약간 증가한 후 발아 5일부터는 다시 감소하는 추세를 나타내었다. 보리의 arabinoxylan 함량은 제맥과정 중에 일부 분해되어 약간 감소하는 것으로 보고된 바 있으며(12) 이는 발아 중에 arabinoxylan을 분해시키는 endo-xylanase의 합성에 의한 활성에 기인하는 것으로 여겨진다. 본 실험에서 발아 중에 총 arabinoxylan 함량이 감소하지 않은 것은 arabinoxylan을 분해하는 endo-xylanase의 활성이 발아 후기에 발달하기 때문인 것으로 추측되었다.

제맥과정 중 보리의 불용성 arabinoxylan 함량은 수용성 arabinoxylan을 추출하여 제거한 후 분석하였으며 수용성 arabinoxylan 함량은 총 arabinoxylan 함량에서 불용성 arabinoxylan 함량을 뺀 수치로 계산하였다. 보리 원맥시료를 21°C에서 추출하였을 때 수용성 arabinoxylan의 함량은 1.5%로 총 arabinoxylan의 28%가 수용성 부분이었으며 나머지 대부분은 불용성인 형태로 존재하였다. 침맥 후와 발아 1일까지 수용성 arabinoxylan의 함량은 약간 감소하였으나 발아가 2~5일까지 진행되면서 불용성 arabinoxylan의 함량은 감소하는 반면 수용성 arabinoxylan의 함량은 약간 증가하는 추세를 보여주었다. 발아과정 중에 수용성 arabinoxylan의 함량이 증가하는 것은 solubilase의 활성 때문(17,18)으로 추측되었다. 보리 배유세포벽 다당류의 추출 용해성은 세포벽 다당류의 미세구조, 세포벽 구성 물질들 사이의 상호관계, 전처리, 추출조건, 잔존효소의 활성도 등 여러 가지 요인에 따라 달라질 수 있다(19,20). 특히 추출온도는 수용성 arabinoxylan의 함량에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 45°C와 65°C의 추출온도에서 보리의 제맥과정 중 총, 불용성 및 수용성 arabinoxylan 함량을 측정한 결과는 각각 Figs. 2, 3과 같다. 45°C에서 추출하였을 때 보리의 불용성 arabinoxylan 함량은 침맥 후 발아 1~3일까지 감소한 후 그 이후로 약간 증가하였지만 수용성 함량이 발아 4일까지 현저히 증가하여 21°C 추출온도에 비해 arabinoxylan 추출 용해성이 현저하게 증가함을 나타내 주었다. 한편 65°C 추출온도에서 추출하였을 때 45°C에 비해 원맥, 침맥 후, 발아

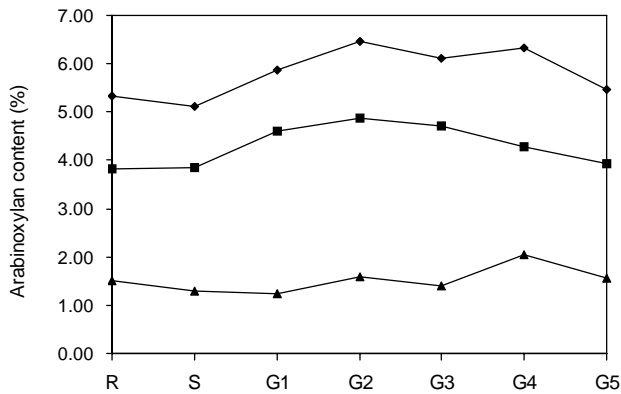


Fig. 1. Variations in total (◆), insoluble (■), and soluble (▲) arabinoxylan contents (% w/v) of malting barleys extracted at 21°C. R=raw barley, S=steep-out, and G=germination (day).

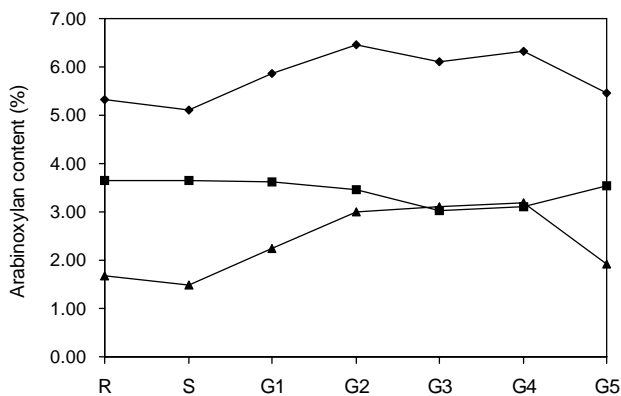


Fig. 2. Variations in total (◆), insoluble (■), and soluble (▲) arabinoxylan contents (% w/v) of malting barleys extracted at 45°C. R=raw barley, S=steep-out, and G=germination (day).

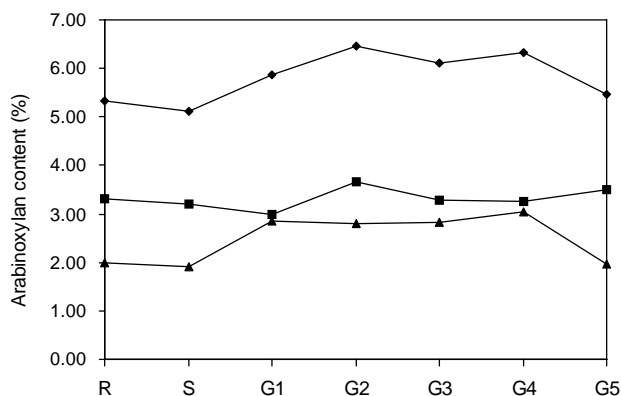


Fig. 3. Variations in total (◆), insoluble (■), and soluble (▲) arabinoxylan contents (% w/v) of malting barleys extracted at 65°C. R=raw barley, S=steep-out, and G=germination (day).

1일까지는 수용성 arabinoxylan 함량이 높았으나 발아 2일 후부터는 수용성 함량이 다소 낮은 것으로 분석되었다. 이와 같이 발아후기에 65°C에서 용출되어지는 수용성 arabinoxylan의 함량이 다소 떨어진 이유는 추출 시 전분의 호화개시와 함께 당화에 의한 α-glucan의 방출이 arabinoxylan의 추

출에 다소 장애요인으로 작용하였기 때문으로 생각되었다.

맥아의 당화온도별 맥즙의 arabinoxylan 함량

제맥과정 중에 시작되는 효소의 분해작용은 당화과정에서 완료되어 발효전당을 포함하는 맥즙을 얻게 된다. 맥아에 존재하는 arabinoxylan의 수용성 부분은 당화과정 중에 쉽게 액체상으로 용출되어 나와 맥즙과 최종 맥주의 arabinoxylan 함량에 직접적으로 관련될 것으로 예측되며 이는 맥아가 변형된 정도에 따라 달라질 수 있다. 제맥 시에 맥아의 변형 정도는 매우 중요한 단계로서 보리내의 배유 세포벽, 단백질, 전분 등이 분해효소들에 의해 변형되는데 적절히 변형된 맥아에서 최대의 맥즙수율을 가져다 줄 수 있다. 발아시간에 따라 적절히 변형된 맥아(96시간 발아)와 덜 변형된 맥아(60시간 발아)를 선택한 후 이 두 가지 맥아에 대하여 당화온도에 따른 맥즙의 arabinoxylan 함량을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다.

적절히 변형된 맥아와 덜 변형된 맥아를 45°C에서 당화시켜 제조한 맥즙에서 arabinoxylan 함량이 각각 728, 663 mg/L로 적절히 변형된 맥아에서 그 함량이 높았으며, 이는 적절히 변형된 맥아에서 활성화된 solubilase complex에 의해 가용화된 arabinoxylan의 함량이 높았기 때문으로 판단되었다. 당화온도가 55, 65, 75°C로 증가함에 따라 적절히 변형된 맥아로부터 얻은 맥즙의 arabinoxylan 함량은 각각 561, 557, 522 mg/L였다. 당화온도가 증가함에 따라 맥즙의 arabinoxylan 함량이 낮은 것은 높은 당화온도에서 solubilase complex의 일부가 그 활성을 잃기 때문으로 판단되었다. 또한 덜 변형된 맥아로부터 얻은 맥즙의 arabinoxylan 함량은 각각 518, 516, 534 mg/L로 적절히 변형된 맥아로부터 얻은 맥즙과 크게 차이를 보이지 않았다. 이와 대조적으로 맥즙의 β-glucan 함량의 경우에는 적절히 변형된 맥아로부터 얻은 맥즙이 덜 변형된 맥아에 비해 β-glucan 함량이 현격히 낮은 것으로 보고된(21) 바 있으며 이는 적절히 변형된 맥아에서는 제맥과 당화과정 중에 endo-β-glucanase에 의한 β-glucan의 분해가 충분히 이루어졌기 때문으로(22) 본 실험의 arabinoxylan 함량과는 차이를 보여주었다. 본 실험에서 맥즙 arabinoxylan 함량에서 두 맥아 간 서로 차이가 없는 이유는 가용성 arabinoxylan의 함량과 이를 분해하는 endo-xylanase의 활성에 크게 차이가 없었기 때문으로 생각되었다.

Table 1. Arabinoxylan content of wort prepared from malts with different germination degree

Mashing temp.	Arabinoxylan content of wort (mg/L) ¹⁾	
	Well-modified malt	Poorly-modified malt
45°C	728.0±41.6	663.3±44.4
55°C	561.2±34.3	518.1±51.8
65°C	557.3±22.2	516.1±27.7
75°C	522.0±27.8	533.8±58.2

¹⁾Values are means±SD.

요 약

보리를 침맥한 후 5일 동안 발아하는 제맥과정 중에 arabinoxylan 함량의 변화를 측정하였다. 제맥과정 중 초기에 불용성인 보리의 arabinoxylan은 발아과정 중에 가용화됨에 따라 수용성 arabinoxylan의 함량이 약간 증가하는 추세를 보여주었다. 발아중인 보리의 수용성 arabinoxylan 부분은 21°C 추출온도에 비해 45°C의 추출온도에서 보다 높은 함량으로 나타났다. 발아시간에 따라 적절히 변형된 맥아(96시간 발아)와 덜 변형된 맥아(60시간 발아)를 선발하여 변형 정도에 따른 두 가지 맥아에 대하여 당화온도별(45~75°C) 당화 후 맥즙의 arabinoxylan 함량을 분석하였다. 당화온도를 45°C에서 75°C를 증가시키기에 따라 맥즙에 용출되어져 나오는 arabinoxylan의 함량은 약간 감소하는 경향을 보였다. 본 실험의 당화조건에서 적절히 변형된 맥아로부터 얻은 맥즙과 덜 변형된 맥아로부터 얻은 맥즙 간의 arabinoxylan 함량에서 큰 차이를 나타내지 않았다.

문 헌

- Fincher GB. 1975. Morphology and chemical composition of barley endosperm cell walls. *J Inst Brew* 81: 116-122.
- Lethonen M, Aikasalo R. 1987. Pentosans in barley varieties. *Cereal Chem* 64: 133-134.
- Henry RJ. 1986. Genetic and environmental variation in the pentosan and β -glucan contents of barley and their relation to malting quality. *J Cereal Sci* 4: 269-277.
- Henry RJ. 1988. The carbohydrates of barley grains—a preview. *J Inst Brew* 94: 71-78.
- Bamforth CW. 1994. β -Glucan and β -glucanases in malting and brewing: practical aspects. *Brew Dig* 69: 12-21.
- Banik M, Li CD, Langridge P, Fincher GB. 1997. Structure, hormonal regulation, and chromosomal location of genes encoding barley (1 \rightarrow 4)- β -xylan endohydrolases. *Mol Gen Genet* 253: 599-608.
- Voragen AGJ, Schols HA, Marius J, Rombouts FM, Angelino SAGF. 1987. Non-starch polysaccharides from barley: structural features and breakdown during malting. *J Inst Brew* 93: 202-208.
- Bamforth CW. 1982. Barley β -glucans: their role in malting and brewing. *Brew Dig* 3: 22-35.
- Coote N, Kirsop BH. 1976. A haze consisting largely of pentosan. *J Inst Brew* 82: 34.
- Edney MJ, LaBerge DE, Langrell DE. 1998. Relationships among the β -glucan contents of barley, malt, malt congress extract, and beer. *J Am Soc Brew Chem* 56: 164-168.
- Han JY, Schwarz P. 1996. Arabinoxylan composition in barley, malt, and beer. *J Am Soc Brew Chem* 54: 216-220.
- Li Y, Lu J, Gu G, Shi Z, Mao Z. 2005. Studies on water-extractable arabinoxylans during malting and brewing. *Food Chem* 93: 33-38.
- American Society of Brewing Chemists. 1992. *Methods of Analysis*. 8th ed. Malt-4. The ASBC, St. Paul, MN.
- European Brewery Convention. 1998. *Analytica-EBC*. 5th ed. Fachverlag Hans Carl, Nurnberg, Germany.
- Blakeney AB, Harris PJ, Henry RJ, Stone BA. 1983. A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis. *Carbohydr Res* 113: 291-299.
- Douglas SG. 1981. A rapid method for the determination of pentosans in wheat flour. *Food Chem* 7: 139-145.
- Bamforth CW, Kanauchi M. 2001. A simple model for the cell wall of the starchy endosperm in barley. *J Ins Brew* 107: 235-240.
- Kuntz RJ, Bamforth CW. 2007. Time course for the development of enzymes in barley. *J Inst Brew* 113: 196-205.
- Åman P, Graham H. 1987. Analysis of total and insoluble mixed-linked (1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)- β -D-glucans in barley and oats. *J Agric Food Chem* 35: 704-709.
- Izydorzyc MS, Macri LJ, MacGregor AW. 1998. Structural and physicochemical properties of barley non-starch polysaccharides II. Alkali-extractable β -glucans and arabinoxylans. *Carbohydr Poly* 35: 249-258.
- Lee YT. 2008. Effects of malt modification on β -glucan solubility and beer viscosity. *Korean J Food Sci Technol* 40: 360-363.
- Wang J, Zhang G, Chen J, Wu F. 2004. The changes of β -glucan content and β -glucanase activity in barley before and after malting and their relationships to malt qualities. *Food Chem* 86: 223-228.

(2008년 11월 25일 접수; 2008년 12월 5일 채택)