

보리의 酵素的 製粉 및 利用에 관한 연구

권태완 · 안병윤* · 최원상 · 최홍식**

한국과학기술원 생물공학부, *미네소타대학교 생화학과, **부산대학교 식품영양학과

Enzymatic Milling Process for Barley Flour Preparation

Tai-Wan Kwon, Byung-Yoon Ahn*, Weon-Sang Choi and Hong-Sik Cheigh**

Division of Biological Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Sci. and Technol.,
Seoul, Korea

*Department of Biochemistry, University of Minnesota, Minneapolis, USA

**Department of Food Sci. and Nutrition, Pusan National University, Pusan, Korea

Abstract

An enzymatic flour milling process for barley into three major fractions (barley flour, bran-crease-germ and water solubles) was studied. Carbohydrate and protein of barley endosperm could be efficiently solubilized by the digestion process of partially pearled barley with enzymes. Bran, crease and germ were removed from hydrolyzate by filtering through 30-40mesh sieves. And then filtered product was separated into fractions by sedimentation or centrifugation. The most effective digestion of the barley was obtained by the enzyme with higher activities of glucanase and protease under such conditions as barley-water ratio, 1:1.5(W/V) and temperature at 45°C. Total flour yield recovered was approximately 73-76% of the barley, and the portions recovered as bran-crease-germ and water solubles were about 3.6 and 15.8%, respectively.

서 론

보리는 중요한 식량작물로서 오랫동안 우리 식생활에 널리 이용되어 왔다. 보리는 건물량으로 보아 63~65%의 전분, 2~3%의 당질성분, 1~1.5%의 가용성섬, 8~10%의 헤미셀룰로오스, 2~3%의 지질, 8~13%의 단백질, 2~2.5%의 회분과 5~6%의 기타 성분으로 구성되어 있다.¹⁾ 이와같은 보리는 밀과 달리 배유부가 단단하고 외피는 연하므로, 외피를 제거하고 내부의 배유를 사용하는 것이 유리하여 주로 도정한 보리쌀로서 이용되어 왔다. 그러나 밥을 지을때 어려움이 있고, 종구(種溝)가 완전히 제거되지 않은 상태여서 소화 및 향미가 불량한 점이 있다.

한편 국내 식량자원의 활용을 위해 기존의 밀제분 공정을 이용하여 보리만을 단독으로 제분하거나 밀과 혼합하여 복합분을 생산하고 있으나,²⁻⁵⁾ 가루에 과다 혼입된 맥강 섬유질 회분 등으로 인하여 맛, 색깔, 촉감 등이 불량한 문제점이 있다. 더우기 밀제분 공정으로 보리를 제분할 경우, 보리 특유의 점성 및 응집성으로 인하여 35~40%의 bran dust flour를 생산하여 수출상의 문제점도 있다.⁴⁾

본 연구는 미생물 효소를 이용하여 도정한 보리 배유 내의 전분을 미세한 고형분으로 용출(溶出)하여 회수함

으로써 맥강이 완전히 제거된 보리가루를 생산할 수 있는 보리 가공 방법과 이용에 관한 것으로, 그 결과의 일부를 발표하고자 한다.

재료 및 방법

보리시료

실험실 규모의 시료는 경북 의성에서 재배(1984년)한 걸보리(품종: 부흥)로, 이를 시험용 도정기(Satake testing mill, Tokyo, Japan)로 67% 도정율(roller No 30 사용)로 도정한 후 사용하였고, 시험공장 규모의 실험은 서울지역에서 시판되고 있는 정맥걸보리(도정율 67%)를 사용하였다. 직접 도정한 정맥걸보리의 성분조성은 수분 9.98%, 조단백질 8.92(N×5.82)%, 조지방 2.61%, 조섬유 0.66% 그리고 조회분 0.97%였다. 또한 시판 정맥걸보리의 성분조성은 수분 10.50%, 조단백질 8.15%, 조지방 1.81%, 조섬유 0.52% 그리고 조회분 0.87%였다.

효소와 기질

효소는 Sigma Co. (St. Louise, USA)의 crude cellulase Type II (*Asp. niger*) (Engyme A)와 crude hemicellulase Grade II (*Asp. niger*) (Engyme B)와 bacterial crude

α -amylase Type XI- Λ (*Bacillus subtilis*) (Engyme D)를 사용하였고, 아올리 태평양화학주식회사(서울)의 조효소 원말(*Asp. oryzae*) (Engyme C)를 사용하였다. 효소의 기질로 이용된 soluble starch는 Fisher Scientific Co. (Pittsburgh, USA)의 iodometry용을, xylan은 Sigma Co.의 것을, laminarin(*Laminaria* origin)은 Tokyo Kasei(Tokyo, Japan)의 것을 각각 사용하였으며, barley β -glucan은 Clark와 Stone의 방법⁷⁾에 따라 직접 보리로부터 추출하여 사용하였다.

효소의 역가 측정

본 연구에 사용된 효소들은 조효소인 관계로 여러 효소들의 역가를 함께 갖고 있는 바, 각 효소들의 역가 측정 방법은 다음과 같다. α -amylase의 역가는 Bergmeyer의 방법⁸⁾에 따르되, 25°C, pH 7.0에서 5분동안 1mg의 맥아당에 상당하는 환원당을 유리하는 효소량을 1 unit로 하였다. Xylanase의 역가측정은 0.05M sodium acetate butter(pH 4.5)에 D-xylan을 녹인 용액(0.25%)0.5 ml와 효소액 0.5 ml을 45°C에서 반응시켜 dinitro salicylic acid(DNS)로 발색한 후 550 nm에서 흡광도를 재어 30분간 D-xylose 1 μ mole에 상당하는 환원당을 유리하는 효소량을 1 unit로 하였다. Endo-barley β -glucanase 및 barley- β -glucanase의 역가 측정은 Manners 및 Marshall의 방법¹⁰⁾으로 그리고 β -1,3-glucanase는 Lincoln 및 Jones의 방법¹¹⁾으로 행하였다. 또한 protease는 0.05M citrate buffer에 녹인 1% bovine serum albumin(BSA) 용액(pH 4.8)과 효소용액을 45°C에서 30분간 반응시킨 후 5% trichloro acetic acid(TCA)로 반응을 정지시킨 후 30분간 실온방치한 다음 원심분리와 여과(Whatman No. 1 여지)를 거쳐, 이를 280nm에서 흡광도를 측정 흡광도 0.01을 주는 효소량을 1 unit로 하였다.

효소적 제분방법 및 미세고형분의 용출속도

효소를 이용한 제분방법은 Fig. 1과 같다. 즉, 시료보리(정맥결보리 120g)에 물(증류수 180ml)을 가하고 일정량의 효소(crude engyme 1g)를 가한 다음, 45°C에서 교반하면서 6~24시간 반응시키면서 보리곡립으로부터 미세한 고형분 형태로 분해 용출시킨다. 다음 30~40mesh의 여과포 또는 체로 분해 용출된 유액을 여과하여, 효소에 의하여 분해되지 않은 보리의 배아와 잔여 강층의 혼합물을 별도로 회수한 후, 여과액을 저온에서 침강시키거나(Process I) 원심분리하여(Process II) 상등액은 따로 모으고, 침전부를 45~50°C의 통풍건조기에서 건조한 후 crusher로 분쇄하였다. 이때 보리곡립으로부터 미세한 분말의 용출속도는 시간별로 반응액을 채취하여 30~40 mesh의 여과포 또는 체로 반응액을 여과하여 효소에 의

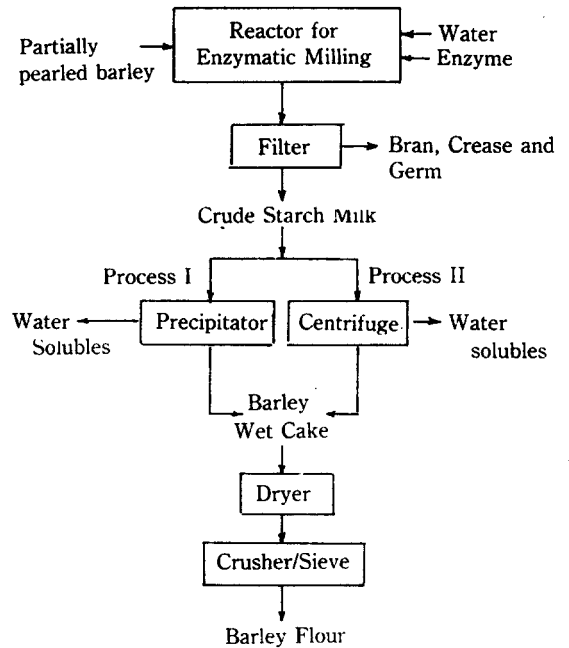


Fig. 1. Enzymatic milling process for barley flour preparation

해 분해되지 않은 배아와 잔여 강층을 제거한 후 이중 1 ml을 취하여 105°C 오븐에서 항량이 될때까지 건조시킨 후 고형분의 무게를 측정하였다.

제빵·제면시험 및 일반성분 분석

제빵시험은 직접 반죽법을 사용하여 발효시간 150분(15°C), proofing time 60분(38°C), 굽는 시간 45분(190°C)의 조건으로 행하였고 빵의 속삭(texture), 색깔, 맛, 냄새 등에 대한 관능검사(6점법)를 행하였다.⁹⁾ 제면시험은 기존의 압출면 제조방법에 따르되, 밀가루를 30~60% 첨가하여 제면하고 역시 관능 검사를 행하였다.⁹⁾ 한편, 시료 및 제품의 일반성분 분석은 A.O.A.C.방법⁶⁾에 따랐으며, 다만 조성분의 측정은 Tecator fibertec system (Höganäs, Sweden)에 의하였다.

결과 및 고찰

전처리와 효소작용

보리곡립의 표피층은 외피, 과피, 종피층으로 구성되어 있으며 이들이 내부의 배유부를 보호하고 있다.¹²⁾ 보리 배유부의 세포벽은 70~75%의 β -glucan, 20~25%의 arabinoxylan, 3~5%의 단백질과 약 2%의 mannan으로 되어 있고,^{13, 14)} 배유전분을 제외한 matrix 물질은 다른 식물의 경우 일반적으로 pectin인데 비해 보리의 경우는

단백질이 middle lamella 형태로 존재한다고 알려져 있다.^{15, 16)} 따라서 보리 배유부의 세포벽과 배유전분을 에워싼 matrix 물질을 빨리 분해할 수 있는 여러가지 효소를 사용하면 보리 곡립을 쉽게 분해할 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 1의 방법에 따라 효소에 의한 제분을 행할 때, 보리를 도정하지 않은 상태로는 전립(全粒)의 경우나 조분쇄를 행한 경우에도 배유부의 노출이 완전하지 않은 까닭으로 미세한 고형분으로의 용출이 어려웠다. 그러나 부분도정(쌀보리는 도정율 90%까지, 겉보리는 85%까지)한 보리쌀을 조분쇄하거나 보다 더 도정하여 배유부를 노출시켰을 때, 효소에 의하여 배유부의 세포벽과 배유전분을 에워싼 matrix 물질의 파괴가 용이하여 배유전분 덩어리로부터 비교적 쉽게 미세한 고형분으로 용출이 가능하였다.

미세고형분의 용출속도

시료를 교반하면서 6시간동안 효소에 의하여 가수분해를 진행시킬 때 즉, 효소적 제분을 행할 때, 보리 곡립으로부터 용출되어 나오는 미세한 보형분의 함량 및 반응 시간중의 평균 반응속도는 각각 Table 1과 Fig. 2와 같다. 즉, 본 실험에 사용된 Engyme A인 crude cellulase Type II와 Engyme C인 조효소원말은 빠른 속도로 보리 곡립으로부터 미세한 고형분을 용출시켰다. 그리고 반응시간 2시간 이내에 대부분이 용출되었고 2시간이 지나면서 용출속도(반응속도)는 급격히 저하되었다.

이와 비교할 때 Engyme B(crude hemicellulase Grade II)의 경우는 앞의 두 효소에 비해 다소 느린 속도(약 1/4)로 용출시켰으며 역시 2시간을 지나면서 그 속도는 더욱 저하되고 있었다. 그리고 Engyme D(bacterial α -amylase XI-A)를 첨가한 경우와 대조군(효소 무첨가)의 경우는 6시간동안 극히 일부인 0.02% 이내의 미세 고

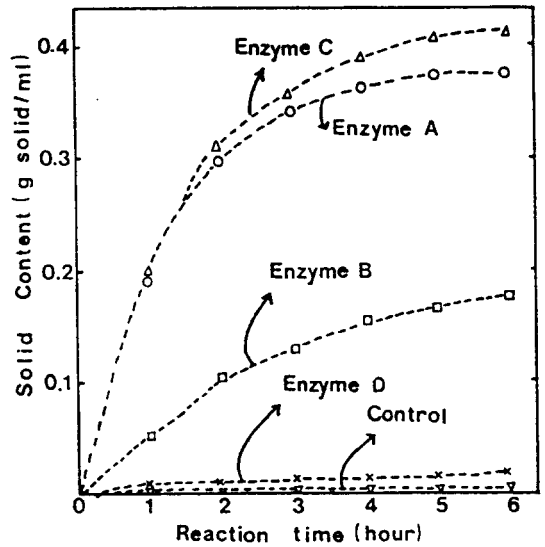


Fig. 2. Release of solid particles during enzymatic milling of barley (Reaction condition and enzyme source: same as in Table 1)

형분만이 용출되었다.

효소들의 역가와와의 관계

본 실험에 이용된 조효소들은 cellulase, hemicellulase 이외에도 α -amylase 및 protease들의 역가를 아울러 갖고 있었다(Table 2참조). 효소들중 Engyme D는 α -amylase의 역가가 높음에도 불구하고 상대적으로 보리 곡립으로부터의 용출속도는 다른 것보다 매우 느린 점으로 미루어 보아 α -amylase의 역할은 크게 중요하지 않다고 추측된다. α -amylase의 이러한 역할은 Engyme A와 Engyme C가 서로 비슷한 용출속도를 보이면서도 α

Table 1. Average reaction rate by enzymatic milling period

Reaction period (min)	Average reaction rate ^{a)}				
	Control	Enzyme A ^{b)}	Enzyme B ^{b)}	Enzyme C ^{b)}	Enzyme D ^{b)}
0-60	0.0014	0.192	0.052	0.199	0.0045
60-120	0.0014	0.106	0.052	0.112	0.0045
120-180	0.0003	0.043	0.027	0.048	0.0030
180-240	0.0004	0.021	0.024	0.031	0.0030
240-300	0.0010	0.012	0.010	0.019	0.0035
300-360	0.0010	0.001	0.010	0.003	0.0035

a) Reaction condition and rate: g of released solid particle per ml per hr at given condition (120 g pearled barley, 180ml distilled water, 1.0g crude enzyme and at 45°C).
 b) Enzyme A: crude cellulase Type II(*Asp. niger*), Enzyme B: crude hemicellulase Grade II(*Asp. niger*), Enzyme C: crude enzyme Won Mal(*Asp. oryzae*), Enzyme D: bacterial crude α -amylase Type XI-A(*Bacillus subtilis*).

Table 2. Composite enzyme activities of crude enzymes used for enzymatic milling of barley

Enzyme source ^{a)}	(Respective enzyme unit/mg solid)					
	α -amylase	Xylanase	Endo-barley - β -glucanase	Barley- β - glucanase	β -1,3- Glucanase	Protease
Enzyme A	1.99	2.68	14.0	2.05	0	6.00
Enzyme B	2.45	5.22	3.5	0.53	7.4	1.76
Enzyme C	15.47	—	18.0	1.00	—	7.43
Enzyme D	9.12	1.73	2.2	0.37	—	3.63

a) Same as in Table 1.

-amylase역가 차이가 큰 점으로도 미루어 생각할 수 있다. 그리고 xylanase 역시 큰 역할을 하지 못하는 것 같다. 이는 Enzyme B에 비해 Enzyme A는 절반 정도의 xylanase역가를 가지고 있으나 용출속도는 3~4배 빠르기 때문이다. 이 경우는 β -1,3-glucanase의 경우도 비슷하였다. 그러나 endo-barley glucanase와 protease는 가장 용출속도가 빨랐던 두 효소(Enzyme A 및 C)에서 공히 높은 점으로 보아 가장 큰 역할을 할 것으로 생각된다. 특히 endo-barley- β -glucanase는 배유 세포벽의 주성분인 glucan을 파괴함으로써 보리 미세입자의 용출에 결정적인 역할을 하는 것 같다. 또한 xylanase 등은 보리 배유 세포벽의 20~25%를 차지하는 arabinoxylan등을 파괴함으로써 보리 미세입자의 용출에 도움을 줄 것이라 사료된다. 그리고 보리의 β -glucane이 β -1,4와 β -1,3가 3:1 정도로 혼합된 고분자인 까닭으로 β -1,3-glucanase의 역할도 상당하리라 추측된다.

반응 pH 및 온도의 영향

반응중 pH가 변화하는 양상을 살펴본 결과, 별도로 pH를 조정하지 않을 경우, 반응초기의 pH는 5.4~5.6이었으며 반응 6시간까지는 변화가 거의 없었다. 그러나 그후 급격히 하락하여 15시간을 경과했을 때는 pH가 3.5~4.0으로 떨어지고 그 이후는 별로 변화가 없었다. 이는 반응이 진행되면서 일부 미생물이 성장하면서 초산발효 또는 유산발효 등이 일어난 결과로 생각된다.

한편 pH변화에 따른 제분율을 살펴보기 위하여 분해 반응을 진행시키되, 30분 간격으로 일정 pH로 조정하면서(3N-KOH용액 사용) 6시간동안 분해 용출시킨 후 얻어진 각 획분(보리가루 획분 및 중구등의 잔유물 획분)의 회수율은 Fig. 3과 같다. 즉, Enzyme A는 pH 3~5에서 그리고 Enzyme C는 pH 5~7에서 가장 높은 비율의 미세 보리 고형분을 회수할 수 있었다.

그러나 초기의 pH만을 각각 일정(pH 3~7)하게 조정하고 계속 6시간 분해 용출한 결과는 Fig. 4와 같았다. 두 효소 공히 pH 5~6에서 보리가루 획분의 높은 회수율을

보이고, Enzyme A는 pH 7이 되면서 급격히 회수율이 떨어지는 반면 Enzyme C는 중성 pH에서도 높은 회수율을 보이고 있었다. 따라서 두 조효소들의 최적 pH는 Enzyme A의 경우는 산성쪽으로 그리고 Enzyme C는 다소 중성쪽으로 치우침을 알 수 있었다. 또한 동 회수량은 초기에만 pH 5~6으로 조정된 경우와 일정 pH로 계속 조정된 경우가 서로 비슷한 결과를 보였다.

한편, 반응온도의 영향을 보기 위하여 24시간동안 35°C,

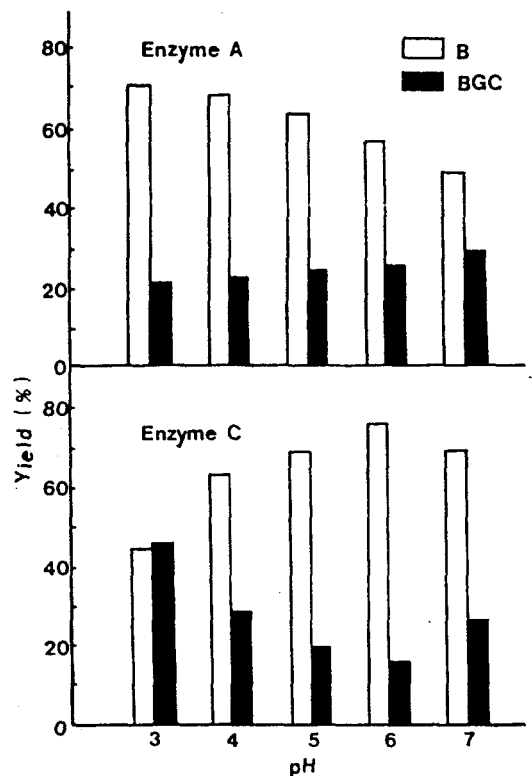


Fig. 3. Effect of pH on the yield of two fractions of barley during the enzymatic milling (pH was maintained at each level throughout the reaction, B; barley flour, BGC; bran, germ and crease)

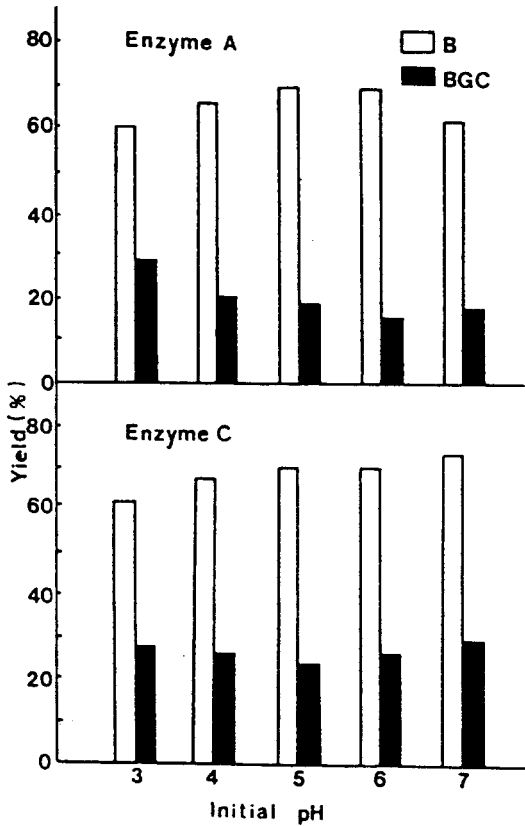


Fig. 4. Effect of initial pH on the yield of two fractions of barley during the enzymatic milling (B; barley, BGC; bran, germ and crease).

40°C, 45°C, 50°C에서 각각 분해 용출시킨 후 원심분리방법(process II)으로 두 획분으로 분리 회수한 결과는 Table 3과 같으며, 두 효소 모두 45°C에서 회수율이 높은 경향을 보였다.

보리와 물 비율의 영향

반응계 내에서 보리량과 물의 양을 달리하면서(효소량은 일정함) 분해반응을 행할 때, 용출되어 얻어진 회수

율은 Table 4와 같다. 즉, 보리와 물의 비율이 1:1.5일 때 보리가루 획분의 회수율은 높았으며, 보리에 대한 물의 비율이 높아짐에 따라 회수율이 낮아지는 경향을 보였다. 그리고 보리와 물의 비율이 1:1.5일때 배이,종구,강층 등에 의한 잔유물 획분이 가장 적게 남았다. 그리고 이와같은 전반적인 경향은 보리 즉, 기질에 대한 효소의 농도, 보리곡립의 상태 또한 교반조건 등에 관련이 있을 것으로 생각되었다.

각획분의 특성 및 활용성

효소적 제분방법에 따라 24시간 분해 용출시킨 후 얻어진 각 획분의 분포 및 일반성분 조성은 Table 5와 같다. 즉, 효소적 제분에 의한 총획분 수율은 73.6~75.2%로서 밀제분 공정을 이용하여 부분도정한 보리로부터 얻어진 straight flour 수율(76% 내외)과 비슷함을 알 수 있다. 그리고 맥강, 배이, 종구 등의 잔유물획분이 3.6% 내외, 기타 손실 2% 내외를 보이고 있다. 한편 각 획분의 성분 조성을 보면 각 획분마다 특색이 있음을 알 수 있다. 즉, 단백질 성분은 보리가루 획분에서 낮고 수용성 물질 획분에서 높으며, 조지방성분은 맥강 등의 잔유물 획분과 수용성물질 획분에서 높으며, 조섬유는 맥강 등의 잔유물 획분에서 극히 높으므로 각 획분의 분별 이용에 적합하다고 생각된다. 그리고 보리가루 획분에서 단백질 함량이 낮은 것은 조효소내의 protease에 의해 보리 단백질이 분해되어 수용성물질 획분으로 옮겨진 때문이라 사료된다. 그리고 잔유물 획분의 단백질지방함량이 높은 것은 배아에 기인한 것으로 생각된다.

한편 산업적인 활용성을 검토하기 위하여 500ℓ의 반응조를 이용한 시험공장 규모의 실험 결과는 Table 5의 팔호내의 값과 같다. 전체적인 보리가루의 회수율은 약 72%로 실험실적 수율보다 다소 낮으나 반응조 자체의 최적화 등의 공정개선이 뒤따르면 수율을 보다 높일 수 있을 것이다. 이와같이 얻어진 보리가루를 이용한 제빵 실험 결과 20% 보리가루 함유 빵은 관능검사 결과 기존의 밀빵에 손색이 없었다. 그리고 제면시험결과 보리

Table 3. Effect of temperature on the yield of two fractions of barley during the milling with different enzymes^{a)} (unit: %)^{b)}

Product fraction	35°C		40°C		45°C		50°C	
	Enzyme A	Enzyme C	Enzyme A	Enzyme C	Enzyme A	Enzyme C	Enzyme A	Enzyme C
Barley flour	70.0	65.0	70.3	69.1	77.5	75.4	72.5	66.0
Bran, germ and crease	15.5	17.5	14.8	10.4	8.0	5.9	7.0	3.6

a) Enzyme source: same as in Table 1.
b) Percentage on the raw material basis.

Table 4. Effect of barley/water ratio on the yield by enzyme source

(unit: %)^{a)}

Ratio (W/V)	Enzyme A ^{b)}		Enzyme C ^{b)}	
	Barley flour	Bran, germ and crease	Barley flour	Bran, germ and crease
1/1.5	77.5	7.0	70.4	5.9
1/2.0	75.7	10.3	68.8	6.5
1/2.75	73.5	11.8	67.3	7.2
1/4.0	72.8	12.6	65.8	8.0

a) Percentage on the raw material basis.

b) Enzyme source: same as in Table 1.

Table 5. Yield distribution and approximate composition of fractions obtained by enzymatic milling process

(unit: %)

Product fraction	Yield distribution		Composition(Process I)			
	Process (I) ^{a)}	Process (II)	Crude protein (Nx5.82)	Crude fat	Crude ash	Crude fiber
Barley flour	73.6 ± 5.8 ^{b)} (72.07) ^{c)}	75.2 ± 4.6	4.13 (4.26)	0.83 (1.32)	0.38 (0.36)	0.18 (0.23)
Bran, germ and crease	3.6 ± 1.5 (6.25)	3.6 ± 1.5	14.82 (14.70)	4.75 (4.80)	0.87 (0.87)	10.30 (12.67)
Water solubles ^{d)}	15.8 ± 1.3 (19.3)	13.8 ± 1.3	27.10 (27.0)	6.15 (3.54)	3.40 (3.23)	0.0 (0.0)
Other losses	2.1 ± 0.5 (2.38)	2.1 ± 0.5	— ^{e)}	—	—	—

a) See Fig. 1.

b) Mean ± standard deviation.

c) Numbers in parenthesis show the data from pilot plant scale production (barley 140kg, water 260ℓ, Enzyme C 1kg and 45°C).

d) Solid content in water soluble fraction.

e) Not determined.

강층이 없어진 까닭으로 색깔이 희고 좋았으며 보리가 루 특유의 냄새는 적어졌다.

문 헌

요 약

부분도정된 보리를 미생물효소(*Asp. niger* 및 *oryzae*)에 의한 분해반응 및 미세 고형분의 용출, 여과, 침강 또는 원심분리, 건조 등의 과정을 거쳐 제분할 때, 보리가루 회분(73~76%), 맥강, 배아, 종구 등의 잔유물 회분(3.6% 내외) 그리고 가용성물질 회분 등으로 분리하여 얻을 수 있었다. 이 때 가장 좋은 효소반응 조건은 온도 45°C, 보리와 물의 비율 1:1.5(w/v)였고, α-amylase 역가 보다는 glucanase 와 protease 의 역가가 높은 효소를 사용할 때 더 좋은 효과를 보였다. 그리고 얻어진 세가지 종류 회분의 성분 조성은 단백질, 지방, 섬유소 등에서 각각 현저한 차이를 보여, 각 회분의 특성별 구분 이용이 가능하였다.

- Harris, G.: in *Barley and Malt: Biology, Biochemistry and Technology*, Cook, A.H. (ed.), Academic Press, New York, Chapter 10 (1962)
- 김희갑: 한국식품과학회지, 6, 133(1974)
- 최홍식, 권태완, 김희갑, 김동원: 한국식품과학회지, 7, 96(1975)
- Cheigh, H.S., Snyder, H.E., Kwon, T.W.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, 7, 85 (1975)
- 김희갑: 한국식품과학회지, 10, 109(1978)
- A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 13th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C. (1980)
- Clarke, A.E. and Stone, B.A.: *Biochem. J.*, 99, 582 (1966)
- Bergermeyer, H.U.: in *Methods of Engymatic*

- Analysis*, Vol. 1, Academic Press, New York p. 432 (1974)
9. 최홍식, 권태완, 최원상, 김종태 : 한국과학기술원 연구보고서, BS E 581(2)-1961-5, 한국과학기술원 (1983)
 10. Manners, D.J. and Marshall, J.J.: *J. Inst. Brew.*, **75**, 550 (1969)
 11. Lincoln, T. and Jones, R.L.: *Planta (Berl.)*, **92**, 73 (1970)
 12. 최원상, 최홍식, 권태완 : 한국영양식량학회지, **12**, 420(1983)
 13. Fincher, G.B.: *J. Inst. Brew.*, **81**, 116 (1975)
 14. Ballance, G.M. and Manners, D.J.: *Carbohydrate Research*, **61**, 107 (1978)
 15. Palmer, G.H.: *Proc. Europe Brew. Conv. (Estoril)*, **59** (1971)
 16. Palmer, G.H.: *Amer. Soc. Brew. Chem. Proc.*, **174** (1975)

(1986년 2월 20일접수)