

맥아제조시 유리·결합 및 중성 지질의 변화

신승렬 · 송준희 · 김광수 · 박정룡 · 이갑랑

영남대학교 식품영양학과

(1986년 6월 3일)

Changes in the Free, Bound and Neutral Lipids of Malt during Malting

Seung-Lyeul Shin, Jun-Hee Song, Kwang Soo Kim,
Jyung-Rewng Park and Kap-Rang Lee

Department of Food and Nutrition, Yeungnam University, Gyongsan 632, Korea

Abstract

This study was carried out to investigate the changes in bound, free, and neutral lipid components of malt during malting two-rowed barley. During malting, the temperature and relative humidity were 17°C and 80%, respectively. The content of free lipids in both two-rowed barley and their malt was much higher than that of bound lipids. Decrease in the content of free lipids during malting was more prominent than that of bound lipids. The content of neutral lipids was 21.0mg/g-d.w. out of 27.9mg/g-d.w. of total lipids extracted from two-rowed barley. The content of neutral lipids decreased during malting. Triglyceride, free fatty acid and sterol ester were the principal components of neutral lipids. The content of triglyceride decreased during malting, but the content of free fatty acid and sterol ester increased. Linoleic, palmitic, oleic and linolenic acid were the principal fatty acid of free and bound lipids. The content of palmitic acid in free lipids increased during malting, but that of bound lipids decreased. The content of oleic acid in free lipids decreased. The principal fatty acids of neutral lipids were similar to those of free lipids. The content of palmitic acid increased during malting, but that of linoleic and stearic acid decreased.

서 론

최근 수확성이 적은 육조대맥 대신에 맥주원료인 이조대맥을 남해안 일대에서 많이 재배하고 있으며, 소비도 증가현상을 보이고 있다. 맥아는 맥주, whisky, 단술 및 물엿제조 등 그 이용도가 대

우 높으며, 보리 소비량에 큰 몫을 차지하고 있다.

대맥의 일반성분은 건물중 전분이 약 85%로 가장 많고, 다음으로 10% 정도의 단백질, 2% 내외의 지질, 2.5% 정도의 섬유질로 구성되어 있다¹⁾.

이들 성분중 지질은 발효, gushing, 맥아보존, yeast metabolism, ester의 형성 등에 크게 영향을 주기 때문에 양조에 있어서 매우 중요한 성분이며

著者は 이 論文으로 常春 洪鍾旭 博士님 回甲을 紀念하고 學德을 尊敬하는 뜻을 表합니다.

특히, 맥아지장증의 맛의 변화에 관여하는 중요한 factor로 알려져 있다²⁾.

이와 관련된 연구동향을 보면, 대맥의 화학적조성과 가공에 관한 연구^{3,4,5)}, 맥아의 지질 성분과 관련 연구^{6,7)}, 나아가서는 지질이 맥주의 맛과 질에 미치는 영향에 관한 연구^{8,9)} 등 다양하다. 신동^{10,11)}과 이등¹²⁾은 육조대맥의 맥아제조시 지질성분에 관한 연구, 김 등¹³⁾은 보리의 유리 및 결합지질의 조성에 관한 연구, 김 등¹⁴⁾은 한국산 보리 가루의 지방질 조성에 대해서 보고하고 있다.

이상의 연구를 토대로 하여 본 실험에서는 이조대맥의 활용방안의 일환책으로 이조대맥 및 맥아 제조시의 지질함량과 구성지방산의 변화를 구체적으로 조사하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

실험 재료는 1983년 경남 진주에서 생산된 이조대맥을 수분함량이 14~15%되게 건조시켜 증류법으로 선별하여 사용하였다.

2. 발 아

선별한 시료를 6시간마다 환수하면서 60시간 침맥한 다음, plastic pot(400cm²×5cm)에 여지를 깔고 100g씩 넣어 상대습도 80%, 온도 17°C의 정온실에서 발아시켰다.

3. 실험방법

1) 유리 및 결합지질의 추출·정량

지질의 추출은 건조보리를 wiley mill로 40 mesh로 분쇄하여 soxhlet법과 Folch 등¹⁵⁾의 방법에 따라 행하였다. 즉 유리지질은 soxhlet법에 준하여 ethyl ether로 24시간 추출하였으며, 결합지질은 유리지질의 추출 잔사로부터 chloroform-methanol(1:1, v/v)의 혼합액으로 추출하여 흡인여과한 후 잔사를 다시 chloroform-methanol(2:1, v/v)의 혼합액으로 추출하여 추출액을 합한 다음 소량의 증류수를 가하여 분리된 chloroform 층을 rotary evaporator로 40°C에서 감압농축한 것을 결합지질로 하였다. 추출된 각 지질의 함량은 증류분석법으로 정량하였다.

2) 증성지질의 추출·정량

증성지질의 추출은 앞에서 추출한 유리 및 결합지질을 합한 전지질을 Rouser 등¹⁶⁾의 방법에 따라

행하였다. 즉, column용 silica gel(Merck제, 70~230mesh)을 증류수로 씻어 colloid성 미립자를 제거하고 다시 methanol로 씻은 후 110°C에서 12시간 활성화시켰으며, chloroform으로 slurry를 만든 후 column(1.5×50cm)에 충전하여 12시간 안정화시킨 다음 전지질 200mg을 chloroform 10ml에 녹여 column에 주입한 후 chloroform 40ml로 증성지질을 용출시켰다.

이 때 용출속도는 분당 2ml로 하였으며, 분리된 용리액은 40°C에서 rotary evaporator로 농축시킨 후 증류분석법으로 함량을 정량하였다.

3) 증성지질의 분리·동정 및 정량

Silicic acid column chromatography(SACC)로 분획한 증성지질을 thin layer chromatography(TLC)로 그조성을 분리·동정하였다¹⁷⁾. 즉, 유리판(20×20cm)에 silica gel G(Merck제)로 0.25mm의 얇은 막을 입힌 다음 110°C에서 1시간 활성화시켰으며, 전개용매로 petroleum ether-ethyl ether-acetic acid(80:30:1, v/v)를 사용하였으며, 발색제는 iodine-petroleum용액(iodine 0.5g을 petroleum ether 100ml에 녹힌 용액)을 사용하였다. 이 때 표준시료를 동일 plate상에 같이 spot하여 그 Rf치를 비교하여 동정하였으며, 표준시료로 triglyceride와 diglyceride는 각각 tripalmitin과 1, 2-dipalmitin 및 1, 3-dipalmitin을 사용하였으며, free sterol은 cholesterol(MER Wil Son Lab.)을, sterol ester은 cholesteryl palmitate를, free fatty acid는 palmitic acid(가스크로공업주식회사제)를 사용하였다. 분리된 지질의 함량은 Amenta¹⁸⁾의 방법에 따라 행하였다. 즉, TLC에 의해 분리·동정된 반점을 시험관에 취하고 K₂Cr₂O₇-H₂SO₄액(0.25g K₂Cr₂O₇을 H₂SO₄ 100ml에 녹힌 용액) 3ml를 가하여 45분간 증탕·가열한 다음 냉각시킨 후 다시 증류수 10ml를 가하여 잘 섞어서 하룻밤 원침시켰다. 상징액 2ml를 취하여 증류수 8ml로 희석한 후 350nm에서 흡광도를 측정하여 함량을 산출하였다.

4) 지방산 분석

추출·분리한 각 지질의 구성 지방산조성은 gas chromatography로 분리 정량하였다¹⁹⁾. 즉 각 시료를 ampule에 일정량을 취하여 sulfuric acid-benzene-methanol(1:30:90, v/v) 혼합액으로 용해시켜 밀봉한 다음 2.5시간 비등시켜 methylation하였다. 다음에 분액깔대기에 옮겨 petroleum ether와 증류수를 가하여 지방산의 methyl ester를 분

리시킨 후 무수 Na₂SO₄로 탈수시킨 다음 40°C에서 농축시키고 다시 일정량의 chloroform에 녹여서, gas chromatography용 시료로 하였다. 지방산의 정성은 동일조건하에서 표준지방산 methyl ester의 retention time과 비교하여 행하였으며, 이때 분석조건은 Table 1과 같다. 그리고 각 지방산의 함량은 chromatograph의 면적을 반치폭법²⁰⁾으로 구하여 구성지방산의 비로 산출하였다.

Table 1. Instrument and operating conditions for gas chromatography

Instrument	GC Hitachi Model 163
Column support	20% DEGS(diethylene glycol succinate)
Column length	3mm×2m glass column
Column temp.	180°C
Injection temp.	250°C
Detector temp.	250°C
Carrier gas	N ₂ (40ml/min.)
Chart speed	10mm/min.
Attenuation	10 ² ×5

결과 및 고찰

1. 유리 및 결합지질의 함량변화

이조대맥과 그 맥아의 발아일수에 따른 유리지질 결합지질 및 전지질의 함량변화는 Table 2와 같다. 원료보리의 지질함량 27.9mg/g-d.w.중 유리지질과 결합지질이 각각 22.6, 5.3mg/g-d.w.으로서 유리지질이 81.0%로서 대부분을 차지하였다. 또 발아중 전지질의 변화를 보면, 발아 3일과 7일에 각각 24.1, 20.4mg/g-d.w.으로서 발아일수가 경과함에 따라 감소하였다. 이러한 결과는 김

Table 2. Changes in the content of various lipids in malt during malting (mg/g-d.w.)

Lipids	Malting periods (days)				
	0	1	3	5	7
Free lipid	22.6	21.6	19.6	18.8	16.2
Bound lipid	5.3	5.3	4.5	4.4	4.2
Total lipid	27.9	26.9	24.1	23.2	20.4

등¹³⁾과 신등¹¹⁾의 연구결과와 유사한 경향이였다. 그리고 유리지질 및 결합지질은 역시 발아 중 전지질의 함량변화와 같이 발아일수가 경과함에 따라 감소하였으며, 결합지질은 발아초기를 제외하고는 감소율도 비슷한 경향이였다. Macleod 등²¹⁾은 맥아제조시 결합지질보다 유리지질의 감소가 현저하다고 하였는데, 본 실험의 결과와 유사한 경향이였다.

2. 중성지질의 함량변화

Table 3에서 보는 바와 같이 이조대맥의 전지질의 함량 27.9mg/g-d.w.중(Table 2) 중성지질이 21.0mg/g-d.w.으로서 전지질의 75.2%를 차지하였는데 이는 Price 등²²⁾과 Parsons 등²³⁾이 보리의 전지질 중 중성지질이 65~78%를 함유하고 있다는 보고와 비슷하였다. 보리발아중 중성지질의 변화를 보면 Table 2의 전지질, 유리지질 및 결합지질의 함량변화와 같이 발아기간동안 계속 감소하였으나 특히 발아 7일에 감소율이 초기의 41.4%로서 현저함을 볼 수 있다. 발아기간동안의 중성지질의 감소현상은 신등¹¹⁾이 보고한 육조대맥의 발아기간중 중성지질의 변화와 유사한 경향이였다.

Table 3. Changes in the content of neutral lipid in malt during malting (mg/g-d.w.)

Lipid	Malting periods (days)				
	0	1	3	5	7
Neutral lipid	21.0	20.1	17.3	15.3	13.3

3. 중성지질의 조성변화

맥아의 전지질을 SACC에 의하여 중성지질을 분획하여 TLC로 분리한 다음, Amenta법¹⁸⁾으로 정량한 중성지질의 조성비는 Table 4와 같다. 원료보리의 중성지질의 조성은 전중성지질 21.0mg/g-d.w.중 triglyceride가 54.6%로서 대부분을 차지하였으며, 다음으로 free fatty acid가 19.8%, sterol ester와 free sterol이 각각 10.2%와 5.7%, 그리고 1,2- 및 1,3-diglyceride가 각각 5.4%와 4.1%이었다. 이는 신 등^{10,11)}이 보고한 육조대맥의 중성지질의 조성과는 다소의 차이가 있었다. 그리고 발아일수에 따른 중성지질의 조성변화를 보면, triglyceride는 원료보리에서 54.6%이었으나 발아

Table 4. Changes in the composition of neutral lipid in malt during malting

Malting periods (days)	Lipids (%)					
	1,2-DG	1,3-DG	TG	SE	FS	FFA
0	5.4	4.1	54.6	10.2	5.7	19.8
1	5.5	4.7	48.4	13.5	6.3	21.8
3	7.0	5.4	43.4	15.2	6.4	22.6
5	7.5	5.5	40.2	16.3	4.1	26.5
7	5.4	6.7	37.9	17.6	3.5	28.9

Abbreviations are 1,2-DG, 1,2-diglyceride; 1,3-DG, 1,3-diglyceride; TG, triglyceride; SE, sterol ester; FS, free sterol; FFA, free fatty acid.

Table 5. Changes in the fatty acid composition of free lipid in malt during malting

Malting periods (days)	Fatty acids (%)									UFA/SFA
	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	
0	T	1.1	23.4	T	0.4	17.1	52.0	5.2	0.7	2.89
1	T	0.7	22.4	0.4	0.5	14.4	54.4	6.1	1.2	3.04
3	—	1.9	24.8	0.5	3.3	14.1	47.3	8.1	T	2.33
5	—	0.5	30.0	T	1.9	13.7	48.6	5.3	T	2.09
7	—	0.4	30.3	T	1.6	11.5	52.0	4.3	T	2.10

Abbreviations are T, trace; UFA, unsaturated fatty acids; SFA, saturated fatty acids

Table 6. Changes in the fatty acid composition of bound lipid in malt during malting

Malting periods (days)	Fatty acids (%)									UFA/SFA
	12:0	14:0	16:0	16:1	18:1	18:1	18:2	18:3	20:0	
0	T	0.8	28.5	1.2	1.7	7.1	57.5	3.1	—	2.23
1	T	0.6	26.1	0.9	1.7	6.7	59.1	4.9	—	2.52
3	T	0.4	21.5	1.3	1.0	8.3	62.9	4.6	—	3.37
5	0.6	0.5	22.4	1.8	1.3	4.7	64.2	4.6	—	3.04
7	0.9	0.7	20.5	0.7	1.7	8.8	61.7	5.1	—	3.21

Abbreviations are the same as in Table 5.

3일째에 43.4%, 7일째에 37.9%로 발아일수가 경과함에 따라 계속 감소하였다. 호밀 발아시 triglyceride의 분해는 발아초기에 가장 높고, 발아일수가 경과함에 따라 완만하게 일어난다는 보고²⁾와 유사한 경향이였다. 그리고 free fatty acid와 sterol ester는 triglyceride와는 반대로 발아일수가 경과함에 따라 증가하였고, free sterol, 1,2- 및 1,3-diglyceride 등 타 중성지질은 발아중 증감의 현상이 뚜렷이 나타나지 않았다.

4. 유리 및 결합지질의 구성지방산의 변화

유리 및 결합지질의 구성지방산의 조성은 Table 5, 6과 같다. 먼저 Table 5의 유리지질의 구성지방산의 조성을 보면 원료보리에서 linoleic acid가 52.0%로 가장 높고, 다음이 palmitic acid가 23.4%, oleic acid가 17.1%, linoleic acid가 5.2%로 주지방산을 이루었다. 그리고 발아일수가 경과함에 따라 주지방산인 linolenic acid는 변화가 없었으나, palmitic acid는 증가, Oleic acid는 감소의 경향이 뚜렷하였는데 이는 Macleod 등²¹⁾의 보고

Table 7. Changes in fatty acid composition of neutral lipids in malt during malting

Malting periods (days)	Fatty acids (%)									UFA/SFA
	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	
0	—	1.2	18.6	—	2.0	16.7	55.7	5.6	T	3.58
1	0.4	1.4	19.4	T	2.1	14.9	55.3	6.2	0.3	3.23
3	—	0.6	19.3	0.6	1.8	15.5	56.1	5.5	0.6	3.48
5	—	0.6	23.2	0.8	1.6	14.1	53.7	5.5	0.5	2.56
7	T	1.2	24.9	1.5	1.3	14.9	50.7	4.6	0.9	2.65

Abbreviations are the same as in Table 5.

와 비슷한 경향이 있었다.

포화지방산에 대한 불포화지방산의 비는 원료보리에서 3.01이었으나 발아 1일째에 3.24로 증가하였다가 발아 7일째에 2.10으로 발아일수가 경과함에 따라 감소하였다. 결합지질의 구성지방산의 조성변화를 보면 Table 6에서와 같이 원료보리에서는 유리지질과 유사하였으나 발아중의 구성지방산의 조성변화는 다소 상이하였다. 즉, oleic acid가 유리지질에서는 감소하였는데 반하여, 결합지질에서는 변화를 인정할 수 없었으며, palmitic acid는 반대로 감소하는 경향을 나타내었다.

결합지질에 있어서 포화지방산에 대한 불포화지방산의 비는 유리지질과 달리 발아 3일째까지 증가하였으며, 이후는 발아일수가 경과함에 따라 뚜렷한 변화가 없었다.

5. 중성지질의 구성지방산의 조성변화

중성지질의 주요 구성지방산의 조성은 유리 및 결합지질과 같이 linoleic acid가 전 구성지방산의 55% 정도로 대부분을 차지하였고, 다음으로 palmitic acid, oleic acid 순이었다. 발아기간중 변화를 보면, 주 지방산인 linoleic acid는 다소 감소하는 경향이었으며, palmitic acid는 유리지질에서와 같이 증가하는 반면, stearic acid는 감소하는 경향이 있었다. 그리고 포화지방산에 대한 불포화지방산의 비는 일반적으로 감소하는 경향임을 볼 수 있다.

요 약

이조대맥의 맥아제조시 유리 및 결합지질과 중성지질의 함량변화와 구성지방산의 변화를 조사하였다.

1. 이조대맥의 지질함량 27.9mg/g-d.w.중 유리

지질과 결합지질이 각각 22.6, 5.3mg/g-d.w.으로서 유리지질이 대부분을 차지하였으며, 맥아제조시 발아일수가 경과함에 따라 다 같이 감소하였다.

2. 이조대맥의 중성지질의 함량은 21.0mg/g-d.w.으로서 전지질의 75% 정도 차지하였으며, 맥아제조시 발아일수가 경과함에 따라 감소하였다.

3. 이조대맥의 주지질인 중성지질의 조성은 triglyceride가 54.6%로 대부분을 차지하였으며, 다음으로 free fatty acid, free sterol, 1,2-diglyceride, 1,3-diglyceride순이었으며, 이들 중 triglyceride는 발아기간중 감소하였으며, free fatty acid와 sterol ester는 증가하였다.

4. 유리지질 및 결합지질의 구성지방산은 다 같이 linoleic acid가 50% 이상을 차지하였으며, 다음으로 palmitic acid, oleic acid 등이 주지방산이었다. 그리고 주지방산인 linoleic acid는 발아기간중 증감이 뚜렷하지 않았으나 palmitic acid는 유리지질에서 증가하는 반면에 결합지질에서는 감소하였고, oleic acid는 유리지질에서 감소하는 반면 결합지질에서 변화하지 않아 뚜렷한 차이를 나타내었다.

5. 중성지질의 구성지방산 조성은 유리지질과 결합지질은 다같이 linoleic acid가 주지방산이었으며 다음으로 palmitic acid, oleic acid순이었다. 발아과정중의 구성지방산의 변화는 palmitic acid가 증가하는데 비하여 주지방산인 linoleic acid나 stearic acid가 다소 감소하는 경향이 있었다.

參 考 文 獻

1. Palner, G. H. and G. N. Bathgate : Advances in cereal science and technology, ed. by Y. Pomeranz, pressed by Amer. Ass. Cereal Chem., Vol. I, p. 237~326(1980).

2. Morrison, W. R. : Advances in cereal science and technology, ed. by Y. Pomeranz, pressed by Amer. Ass. Cereal Chem., Vol. II, p. 221~348(1980).
3. 金榮洙, 李琨烈, 崔以順 : 韓國食品科學會誌, 4(2) : 77~83(1972).
4. 金熙甲 : 韓國食品科學會誌, 10(2), 109~118 (1978).
5. 申鉉國, 金泳相, 裴聖浩, 金載勗 : 韓國農化學會誌, 23(3) : 150~156(1980).
6. MacLeod, A. M. and H. B. White : J. Inst. Brew., 67 : 182~190(1961).
7. Holmberg, J. and G. Sellmapersson : Proc. Eur. Brew. Conv. (Madrid), 1967, 213~217 (1967).
8. Krauss, G. : Monatsschr. Brau., 23 : 26~31 (1970).
9. Krauss, G., C. Zurcher, and H. Holstein : Monatsschr. Brau., 25 : 113~123(1972).
10. 辛孝善, J. Ian Gray : 韓國食品科學會誌, 15 (2) : 195~201(1983).
11. 辛孝善, 李康賢, 李相榮 : 韓國食品科學會誌, 13(1) : 30~36(1981).
12. 李相榮, 金鍾勝, 辛孝善 : 韓國食品科學會誌, 13(1) : 37~42(1981).
13. 金鉉九, 辛孝善 : 韓國食品科學會誌, 14(4) : 382~387(1982).
14. 金惠敬, 李瑞來 : 韓國食品科學會誌, 16(1) : 51~58(1984).
15. Folch, J. M., M. Lees, and G.H. Sloane Stanley : J. Biol. Chem., 226 : 497~509(1957).
16. Rouser, G., G. Kritchevsky, G. Simon, and G. T. Nelson : Marcel Dekker Inc., New York, 99~162(1967).
17. Skipski, V. P. and M. Barclay : Method in enzymology, Thin-layer chromatography of lipid, ed Bayer, et al., Academi Press, New York, Vol. 14 : 530~598(1955).
18. Amenta, J. S. : J. Lipid Res., 5 : 270(1964).
19. 油脂および油脂製品試験法部會 : 油化學, 9 : 337~339(1970).
20. McNair, H. M. and E. J. Bonelli : Basic gas chromatography, Varian Aerograph Press, 123~167(1968).
21. Macleod, A. M. and H. B. White : J. Inst. Brew., 68 : 487~495(1962).
22. Price P.B. and J. G. Parsons : Lipids, 9 : 560~566(1974).
23. Parsons, J. G. and P.B. Price : Lipids, 9 : 804~808(1974).