

DSC에 의한 보리 β -Glucan [mixed-linked(1-3),(1-4)- β -D-Glucan]의 열적 특성에 관한 연구

차희숙 · 김미옥 · 구성자

경희대학교 식품영양학과

A Study on the Thermal Characterization of Barley β -Glucan [mixed-linked (1-3),(1-4)- β -D-Glucan] by Differential Scanning Calorimetry

Hee-Sook Cha, Mi-Ok Kim and Sung-Ja Koo

Department of Food and Nutrition, Kyung Hee University

Abstract

Crude β -glucan extracted from Barley was purified by stepwise enzyme treatment with thermostable α -amylase, amyloglucosidase and protease. The thermal properties of Barley β -glucan were investigated by Differential Scanning Calorimetry. Three endotherms have been observed on DSC thermograms of Barley β -glucan. The first endotherm which produced the gelatinization phenomena commonly observed in Barley β -glucan became the focus of this study. The temperature range and the enthalpy of gelation exhibited maximum values with increasing concentration of Barley β -glucan. Gelating Barley β -glucan registered an enthalpy of approximately 0.23 cal/g and exhibited onset temperature (T_o), peak temperature (T_p) and conclusion temperature (T_c) of 48.8°C, 61.2°C and 78.5°C respectively. The temperature and enthalpy of gelatinizing Barley β -glucan at both alkali and acid conditions were lower than those at pH 7. With salt present, the T_p and T_c of gelating Barley β -glucan produced lower temperatures than in conditions where salt was absent, and the enthalpy abruptly decreased. However, increasing salt concentrations did not affect the gelation temperature and the enthalpy of Barley β -glucan. The "true melting" temperature of Barley β -glucan was near 184°C and the melting enthalpy was approximately 34.6 cal/g. The Barley β -glucan decomposition temperature was in the range of 316°C ~ 346°C.

Key words: differential scanning calorimetry (DSC), barley β -glucan, thermal property, gelation, enthalpy

서 론

식품산업에 이용되는 식물나당류중 글래에 와서 soluble dietary fiber의 중요성이 부각되어 cellulose, hemicellulose, pectin, β -glucan 등과 같은 fiber에 관한 연구들이 보고되고 있는데^(1~11), β -glucan(Mixed-linked(1-3),(1-4)- β -glucan)은 곡류의 배유 세포벽에 존재하는 다당류로써, 다른 곡류와 비교해 볼 때 특히 보리의 배유 세포벽에 그 함량이 비교적 높고⁽¹²⁾, 54%가 soluble β -glucan인 것으로 밝혀졌다⁽¹⁾.

Soluble fiber(β -glucan)가 풍부한 식이를 사람에게 있어서 hypocholesterolemic 효과를 나타내어 serum low lipoprotein cholesterol을 감소시키고, 대변으로 담즙산을 증가시키는 것으로 알려져 있고^(6~9), β -glucan의 glycemic

index를 낮추는 효과도 나타내어 blood glucose tolerance가 낮은 사람에게 유용한 것으로 보고되어 있다⁽⁸⁾.

한편, 보리 β -glucan은 점성이 높은 용액을 만들기 때문에 맥주제조시 맥주의 거품 형성이 감소되고 추출물 효과가 저해된다는 문제점이 보고된 바 있다^(9~11).

이와 같이 보리 β -glucan은 주류산업과 그 유사산업에서 연구가 이루어졌고, 구조연구로는 주된 사슬에 관해서만 밝혀졌을 뿐, 열특성의 연구는 보고된 바 없다. 최근들어 Differential Scanning Calorimetry(DSC)와 Thermal Gravimetric Analyzer(TGA)를 이용하여 전분의 열특성을 밝히는 연구가 많이 진행되고 있는데^(12~18), 전분이외의 다른 다당류에 대한 열특성 연구가 미흡한 바, 본 연구에서는 전보에 이어 보리 β -glucan을 임상학적으로는 저칼로리 식품으로 개발하고, 식품분야로는 신소재 기능물질로 개발하는데 목적을 두고 기초연구로서 보리 β -glucan의 열적 특성을 조사하기 위하여 보리로부터 여러 단계 효소처리 과정을 거쳐 β -glucan을 추출하여 정제한 다음, 순수한 β -glucan을 얻어 DSC 및 TGA를

Corresponding author: Hee-Sook Cha, Department of Food and Nutrition, Kyung Hee University, 1.Hoki-Dong, Dongdaemoon-ku, Seoul 130-701, Korea

이용하여 온도, pH, 염농도 및 용매의 변화에 따른 β -glucan의 겔화상전이(gelation phase transition)와 열분해 현상 등 열적특성을 검토하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 실험에서는 호남작물시험장에서 제공받은 늘보리 (*Hordeum Vulgare L.*)를 시료로 사용하였다. 시료의 전처리 과정으로서 Peraman 등⁽⁹⁾의 분석방법을 변형시킨 김⁽¹⁹⁾의 방법에 따라 순수한 β -glucan을 얻었다. 시료의 효소처리 과정에서는 Thermostable α -amylase(Sigma, U.S.A.), Amyloglucosidase(Sigma, U.S.A.), Protease(Sigma, U.S.A.)가 사용되었고, 기타 일반시약은 특급시약을 사용하였다.

열분석에 의한 보리 β -glucan의 겔화상전이현상

보리 β -glucan의 겔화에 의한 열적전이(thermal transition)을 측정하기 위하여 DSC를 사용하였다. DSC 사용시는 시료를 hermetic pan에 넣고 sample encapsulating press를 이용하여 밀봉한 후 상온부터 150°C 범위로 질소 기류하에서 10°C/min로 가열하면서 측정하였으며, 이때 온도와 엔탈피(enthalpy)는 표준시료인 Indium(m.p. = 156.6°C, heat of fusion = 6.8 cal/g)으로 보정하였다. 열적전이 thermogram에서 나타나는 흡열곡선(endothemic peak)의 면적을 계산하여 엔탈피를 측정하였고, 겔화의 개시온도(onset temperature : To), 최고온도(peak temperature : Tp), 완료온도(conclusion temperature : Tc)를 얻었다.

농도변화에 따른 보리 β -glucan의 열적특성을 측정하기 위하여, pH 7의 deionized water(D.I.W.)로 1.0~5.0 g/dl 농도범위의 보리 β -glucan 용액을 제조하여 사용하였다.

pH 변화에 따른 보리 β -glucan의 열적특성을 측정하기 위하여, pH 2~11 buffer standard 용액을 사용한 보리 β -glucan 용액(4 g/dl)을 이용하였다.

염농도 변화에 따른 보리 β -glucan의 열적특성을 측정하기 위하여, 0.0~0.2 M-NaCl 농도범위에서 보리 β -glucan 용액(4 g/dl)을 사용하였다.

용매의 변화에 따른 보리 β -glucan의 열적특성을 측정하기 위하여, D.I.W., 8 M urea, 10% glycerol을 용매로 한 보리 β -glucan 용액(4 g/dl)을 사용하였다.

보리 β -glucan의 융점 측정

보리 β -glucan의 결정상이 사라지는 점인 융점(melting temperature : Tm)을 DSC로 측정하였다. 융점 측정시, DSC의 조건은 보리 β -glucan 겔화의 열적전이를 측정할 때와 같은 조건으로 하고, 가열온도 범위만 상온에서 300°C 까지로 하였다.

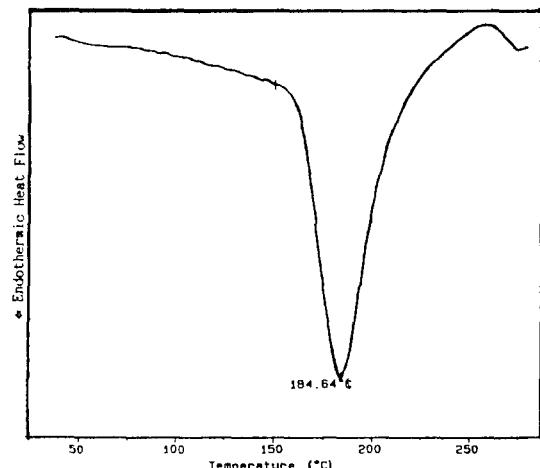


Fig. 1. Thermogram of barley β -glucan by DSC

보리 β -glucan의 열분해 현상

보리 β -glucan의 열적 안정성과 열분해 온도를 조사하기 위하여, TGA로 온도에 따른 보리 β -glucan의 무게감량을 측정하였다. 이때 가열속도는 10°C/min, 온도는 20°C에서 650°C 까지로, 질소 기류하에서 측정하였다.

결과 및 고찰

보리 β -glucan의 겔화상전이현상

Polymer의 융점은 온도를 가했을 때 마지막 결정상이 사라지는 점으로 정의되며, 이 점을 지나게 되면 점성이 있는 용액이 되어 밀도, 굴절율, 열용량, 투명도 등에 변화가 나타난다.

본 연구에서 DSC를 통해 열분석 실험을 한 결과, Fig. 1에서 보는 바와 같이 보리 β -glucan의 융점은 184°C에서 나타났으며 엔탈피는 34.6 cal/g으로 측정되었다.

Biliaderis 등⁽²⁰⁾은 전분의 호화상전이 현상이 일어날 때, 물과 열에 의해 전분의 미세결정이 녹는 것을 "solvation-assisted melting"이라 하고, 전분의 미세결정이 열에 의해서만 녹는 것을 "true melting"이라 구분하여 물이 없이 미세결정이 녹기 위해서는 높은 온도와 높은 열량을 필요로 하며 미세결정이 쉽게 녹기 위해서는 물이 중요함을 언급하였다. 본 실험에서 184°C 부근에서 나타난 Tm은 보리 β -glucan의 "true melting" 온도라고 할 수 있다.

농도의존성

보리 β -glucan의 농도변화에 따른 DSC thermogram을 Fig. 2의 a에 나타낸 바와 같이 3개의 흡열곡선이 나타나는 현상을 보였다.

1차 흡열곡선(ΔH_1)은 겔화상전이 현상을 보여주며,

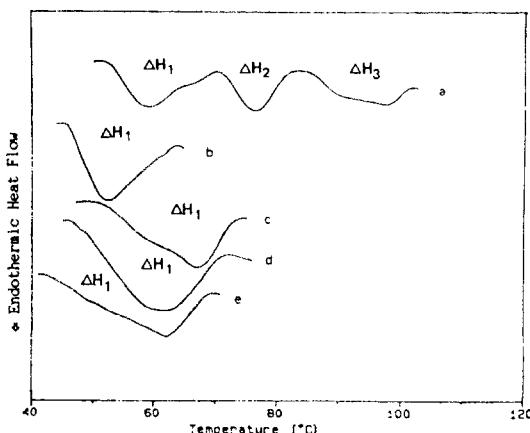


Fig. 2. DSC thermogram of barley β -glucan at different concentrations a: 1 g/dL, b: 2 g/dL, c: 3 g/dL, d: 4 g/dL, e: 5 g/dL

Table 1. DSC characteristics of barley β -glucan with different concentrations

Concentration (g/dL)	Temperature of DSC transition(°C)			Enthalpy (cal/g)
	Onset temperature (To)	Peak temperature (Tp)	Conclusion temperature (Tc)	
1	52.9	59.1	70.5	0.01
2	47.1	52.7	64.8	0.12
3	52.6	67.0	78.7	0.17
4	48.8	61.2	78.5	0.23
5	44.7	61.8	70.5	0.17

온도가 높아짐에 따라 2차 흡열곡선(ΔH_2)이 나타나는 것은 보리 β -glucan이 겔화되는데 필요한 수분이 부족한 상태로 수분 분배가 고르게 이루어지지 않아 1차 흡열곡선에서 부분적인 미세결정의 용해가 일어나고, 용해되지 않은 나머지 미세결정 부분이 보다 높은 온도에서 용해되는 것으로 보여지며, 3차 흡열곡선(ΔH_3)은 β -glucan과 결합된 미지의 성분이 열에 의해 상전이되는 현상에 기인하는 것으로 Biliaderis 등⁽²⁰⁾에 의해 보고된 바 있으므로, 본 연구에서는 겔화상전이 현상이 나타내는 1차 흡열곡선만을 검토하였다.

겔화상전이 현상을 나타내는 1차 흡열곡선에 나타난 상전이온도(To , T_p , T_c)와 흡열곡선의 면적을 계산하여 얻은 엔탈피를 Table 1에 나타냈다.

농도에 따른 겔화상전이 현상에서 겔화 개시온도는 2 g/dL을 제외하고는 농도증가에 따라 낮아졌으며 겔화 완료온도와 엔탈피는 4 g/dL까지는 크게 나타났지만 5 g/dL에서는 오히려 낮아졌는데, 이는 5 g/dL의 농도에서는 보리 β -glucan이 겔화되는데 필요한 수분이 부족한 상태였을 것으로 추측된다. 최고의 엔탈피를 나타낸 4 g/dL의 보리 β -glucan의 To 와 T_c 는 각각 48.8°C, 78.5°C

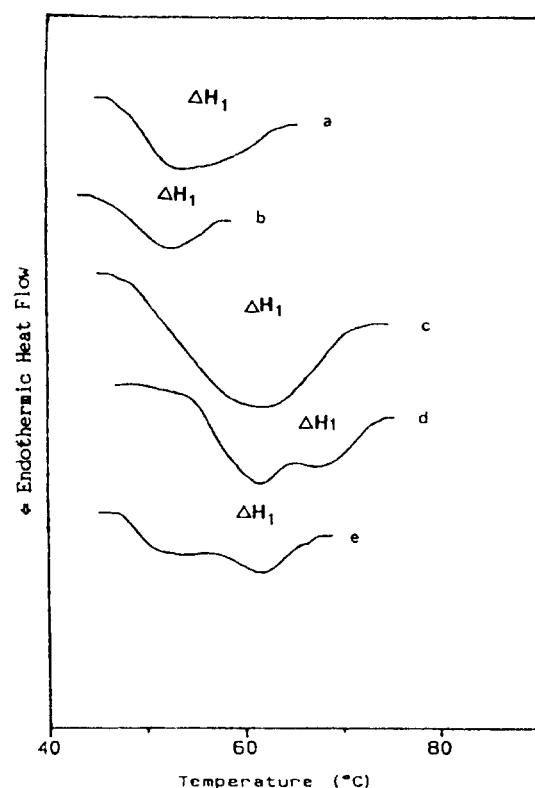


Fig. 3. The effect of pH on the DSC thermogram of barley β -glucan (4 g/dL) a: pH 2, b: pH 4, c: pH 7, d: pH 9, e: pH 11

이었고, 이때의 엔탈피는 0.23 cal/g이었다.

그러므로 겔화가 많이 일어난 4 g/dL의 농도로 보리 β -glucan의 겔화에 대한 pH 의존성, 염농도 의존성 및 용매의 영향을 알아보았다.

pH 의존성

pH 2~11의 범위에서 보리 β -glucan의 열적전이 thermogram은 Fig. 3과 같고 측정값은 Table 2와 같다.

pH 7일 때 겔화온도 범위가 넓어졌으며, 엔탈피도 가장 높은 것으로 나타난 반면, 산성과 알칼리성이 강할수록 엔탈피가 감소한 현상은 대부분의 biopolymer가 pH 7일 때 가장 큰 고유점도값을 갖고, 산성이나 알칼리성이 강할수록 낮은 값을 갖는 현상과 유사한 결과로 나타났다⁽²¹⁾.

또한 전이온도와 엔탈피의 변화는 polymer의 구조형태의 변화를 의미하는 바⁽²²⁾, 일반적으로 pH 7일 때의 겔상태에서 β -D-(1-3)-linkage의 주된 사슬과 겉사슬이 질서정연한 구조형태로 single helix를 형성하여 이 single helix가 gel junction zone으로서 multiple helix를 구성하므로 pH 7에서 고유점도가 높게 나타나고, 겔화도 쉽게 일어나는 것으로 추측된다^(23,24).

Table 2. DSC thermogram values of barley β -glucan

	Temperature of DSC transition($^{\circ}$ C)			
	Onset temperature (To)	Peak temperature (Tp)	Conclusion temperature (Tc)	Enthalpy (cal/g)
pH				
2	48.4	53.5	64.9	0.08
4	44.8	51.6	58.2	0.04
7	48.8	61.2	78.5	0.23
9	54.7	61.2	74.9	0.15
11	47.9	61.0	67.2	0.06
M-NaCl				
0.00	48.8	61.2	78.5	0.23
0.01	49.5	55.8	67.5	0.04
0.03	54.1	56.8	64.7	0.03
0.05	43.2	48.9	60.9	0.04
0.07	51.8	55.6	62.8	0.02
0.10	45.0	52.0	58.3	0.03
0.20	46.8	52.3	61.8	0.03
Solvents				
Deionized water	48.8	61.2	78.5	0.23
8M-Urea	47.1	53.2	62.7	0.24
10% Glycerol	49.1	54.6	63.0	0.07

알칼리성이 높아질수록 β -D-(1-3)-glucans는 random coil 형태로 쉽게 전환되어 cross-linkage가 일어날 수 없게 되므로, 젤형성이 어려워 점도도 낮아지고 젤화도 일어나기 어려운 것으로 추측된다⁽²⁵⁾.

염농도 의존성

NaCl을 사용하여 염농도를 0.0~0.2 M의 범위로 변화시켰을 때의 보리 β -glucan의 열적전이 thermogram을 Fig. 4에 나타냈으며 측정값은 Table 2와 같다. 보리 β -glucan에 염을 가하지 않은 경우 젤화온도의 범위가 가장 넓었고 엔탈피도 가장 높아 젤화가 많이 일어난 것을 알 수 있었으며, 염을 가했을 경우 Tp와 Tc가 저온으로 이동되었고 엔탈피도 급격히 감소되었음을 알 수 있었다.

Table 2에서 본 바와 같이 0.01 M NaCl을 가했을 경우 엔탈피는 염을 가하지 않은 상태인 0.23 cal/g에서 0.04 cal/g으로 현저히 낮아졌으며 그 이상의 염농도에서는 변화가 없었다. 염농도의 증가에 따른 엔탈피가 현저히 변화하지 않는 것으로 보아 보리 β -glucan이 젤화되는데 염의 영향은 크지만 염농도의 증가에는 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며, 이는 보리 β -glucan의 고유점도가 염을 가하지 않은 상태에서 가장 큰 값을 나타냈다가, 염을 가했을 경우 급격히 감소하고, 염농도 증가에는 영향을 받지 않은 solution properties와 유사한 결과라고 사료된다⁽¹⁹⁾.

용매의 영향

용매의 효과를 보기 위하여 8M urea, 10% glycerol

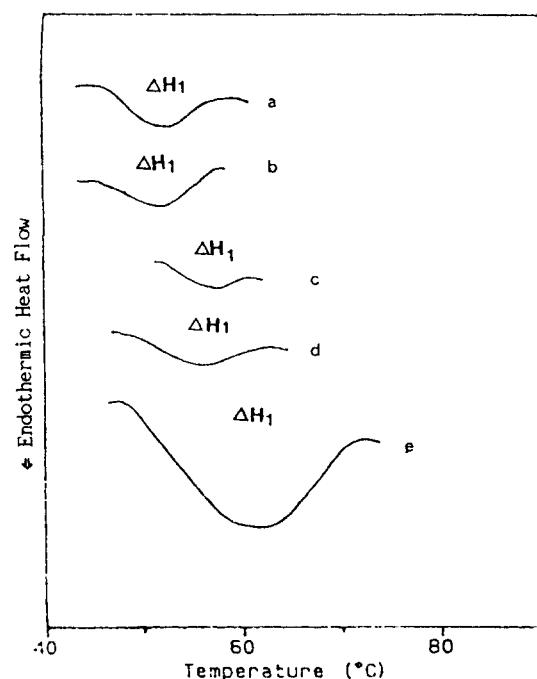


Fig. 4. The effect of salt concentration on DSC thermograms of barley β -glucan (4 g/dl) a: 0.20 M NaCl, b: 0.10 M NaCl c: 0.03 M NaCl, d: 0.01 M NaCl, e: 0.00 M NaCl

및 D.I.W.(pH 7)를 사용하여 보리 β -glucan의 열적특성을 측정한 값을 Table 2에 나타냈다.

보리 β -glucan의 젤화 현상은 urea를 용매로 했을 때 엣탈피가 D.I.W.보다 약간 높게 나타났고, glycerol이 낮게 나타났는데 이는 보리 β -glucan의 solution properties와 유사한 경향이었다⁽¹⁹⁾. D.I.W., 8M urea 및 10% glycerol에서의 젤화 개시온도는 각각 48.8°C, 47.1°C 및 49.1°C로 8M urea 용매에서 젤화가 촉진되었음을 알 수 있다.

그러므로, 보리 β -glucan이 젤화될 때에도 urea가 active-reagent로, glycerol이 inactive-reagent로 작용한 것임이 확인되었다⁽²⁶⁾.

보리 β -glucan의 열분해 현상

TGA를 이용하여 온도증가에 따른 보리 β -glucan의 무게감량을 정량적으로 측정하여 열적 안정성과 분해온도를 측정하였는데, Fig. 6에서 보는 바와 같이 102°C와 334°C 부근에서 두개의 전이점이 측정되었다. 초기전이 점의 무게감량(-5.7%)은 보리 β -glucan내의 수분이 증발함에 기인되며, 316°C ~ 346°C의 높은온도 범위에서의 무게감량은 보리 β -glucan이 열분해되는 것으로, 이미 solution properties 측정에서 보리 β -glucan이 온도변화에 따라 점도에 변화가 없음으로 해서 높은 온도에서도

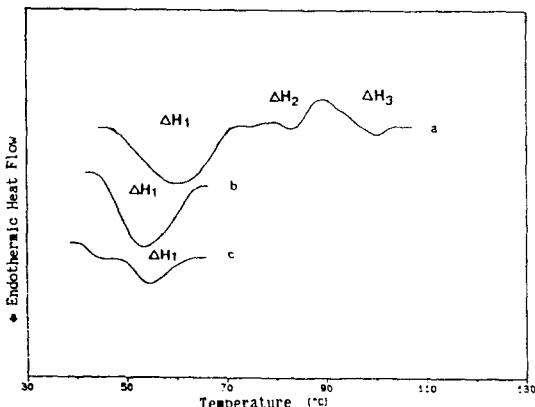


Fig. 5. DSC thermograms of barley β -glucan (4 g/dl) in different solvent a: D.I. water (pH 7), b: 8 M urea, c: 10% glycerol

매우 안정한 물질로 예상되었던 결과⁽¹⁹⁾와 같이 보리 β -glucan은 열적특성에서도 안정한 물질임을 알 수 있었다.

이상의 결과로, 보리 β -glucan은 다양한 heat-processed foods에 대한 이용범위를 넓힐 수 있다는 것을 시사해 준다.

요 약

보리를 thermostable α -amylase와 amyloglucosidase로 처리하여 β -glucan을 얻은 후 정제과정을 통해 순수한 β -glucan을 얻어 보리 β -glucan의 열적특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 보리 β -glucan의 DSC thermogram은 3개의 흡열곡선을 나타냈으며 1차 흡열곡선은 젤화상전이 현상을 나타냈다. 보리 β -glucan의 농도가 증가함에 따라 젤화 온도범위와 엔탈피가 최대값을 나타냈으며 4 g/dl β -glucan의 T_o , T_p 및 T_c 는 각각 48.8°C, 61.2°C 및 78.5°C였고 엔탈피는 0.23 cal/g이었다. pH 의존성에서 pH 7일 때 젤화온도의 범위가 넓었고 엔탈피도 가장 커졌으며 산성과 알칼리성이 강할수록 낮은 값을 나타냈다. 염농도 의존성에서는 염을 가하지 않았을 때 젤화 온도범위와 엔탈피가 높았고 염을 첨가했을 경우 엔탈피는 급격히 감소하였으며 T_p 와 T_c 는 저온으로 이동되었으나 염농도 증가에는 영향을 받지 않았다. 보리 β -glucan의 열적특성에서 urea는 젤형성을 촉진시키는 active-reagent이었고 glycerol은 inactive-reagent임이 확인되었다. 열분해 현상에서 보리 β -glucan의 "true melting" 온도는 184°C였고 엔탈피는 34.6 cal/g이었으며 분해온도는 316°C ~ 346°C 범위로 열에 대해 매우 안정한 물질임을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1991년도 교육부 지원 학술진흥재단의 자

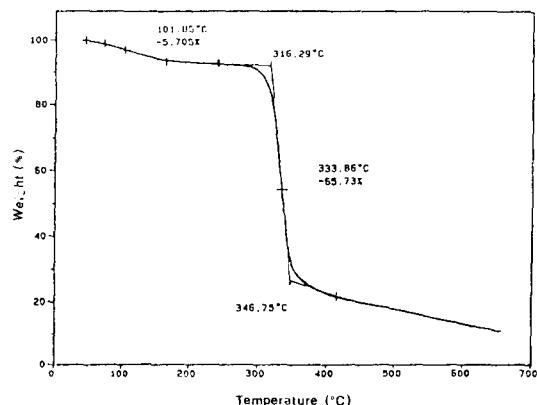


Fig. 6. Thermogram of barley β -glucan by TGA

유공모과제 학술연구조성비로 수행한 연구결과의 일부로서 연구를 지원해준 학술진흥재단에 감사드립니다.

문 헌

- Carr, J.M., Glatter, S., Jeraci, J.L. and Lewis, B.A.: Enzymic Determination of β -Glucan in Cereal-Based Food Products. *Cereal Chem.*, **67**, 226(1990)
- Matti, L. and Reino, A.: β -Glucan in Two-and Six-Rewed Barley. *Cereal Chem.*, **64**, 191(1987)
- Kirgham, W.R. and Flory, P.J.: Molecular Weight Dependence of the Viscosity of Polymer Solutions. *J. Polymer Sci.*, **11**, 37(1953)
- Rees, D.A. and Scott, W.E.: Polysaccharide Conformation part vi. Computer Model-Building for Linear and Branched Pyranoglycan. *J. Chem. Soc. (B)*, 469(1971)
- Yiu, S.H., Wood, P.J. and Weisz, J.: Effects of Cooking on Starch and β -Glucan of Rolled Oats. *Cereal Chem.*, **64**, 373(1987)
- Anderson, J.W., Story, L., Sieling, B., Wen-Ju, I.C., Petro, M.S. and Story, J.: Hypocholesterolemic Effects of Oat-bran or Bean Intake for Hypercholesterolemic Men. *Am. J. Clin. Nutri.*, **40**, 1146(1984)
- Kirby, R.W., Anderson, J.W., Sieling, B., Ress, E.D., Wen-Ju, I.C., Miller, R.E. and Kay, R.M.: Oat-bran Intake selectively lowers Serum Low-Density Lipoprotein Cholesterol Concentrations of Hypercholesterolemic Men. *Am. J. Clin. Nutri.*, **34**, 824(1981)
- David, J.A., Thomas, M.S., Taylor, R.H., Barker, H., Baldwin, J.M., Newman, H.C., Jenkins, A.L. and Goff, D.V.: Glycemic Index of Foods; a Physiological Basis for Carbohydrates Exchange. *Am. J. Clin. Nutri.*, **34**, 362(1981)
- Peraman and Hadden, G.: Analysis of Total Insoluble Mixed-Linked (1-3),(1-4)- β -D-Glucans in Barley and Oats. *J. Agric. Food Chem.*, **35**, 704(1987)
- Bamforth, C.W.: Biochemical Approches to Beer Quality. *J. Inst. Brew.*, **91**, 154(1985)
- Macleary, B.V. and Glennie-Holmes, M.: Enzymatic Quantification of (1-3),(1-4)- β -D-Glucan in Barley and

- Malt. *J. Inst. Brew.*, **91**, 285(1985)
12. David, P.: Differential Scanning Calorimetry of Oat Starch Pastes. *Cereal Chem.*, **64**, 394(1987)
 13. Masayuki, K. and John, W.D.: Calorimetric Determination of the Amylose Content of Starches Based on Formation and Melting of the Amylose-Lysolecithin Complex. *J. Food Sci.*, **46**, 765(1981)
 14. Krueger, B.R., Knutson, C.A., Inglett, G.E. and Walker, C.E.: A Differential Scanning Calorimetry Study on the Effect of Annealing on Gelatinization Behavior of Corn Starch. *J. Food Sci.*, **52**, 715(1987)
 15. 신달식, 안승요 : 분질 및 점질 고구마 전분의 특성. 한국식품과학회지, **20**, 412(1988)
 16. 현창기, 박관화, 김영배, 윤인화 : 쌀 전분의 Differential Scanning Calorimetry. 한국식품과학회지, **20**, 331(1988)
 17. 고재형, 박관화 : 쌀 전분의 Amylose-lipid Complex의 DSC 특성과 Amylose 정량. 한국식품과학회지, **21**, 556 (1989)
 18. 신달식 : 수분과 계면활성제가 밀전분의 호화와 노화에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **23**, 116(1991)
 19. 김미옥 : Barley β -Glucan [mixed-linked(1-3),(1-4)- β -D-Glucan]의 리올로지 특성. 경희대학교 대학원 석사 학위논문, 1989
 20. Biliaderis, C.G., Maurice, T.J. and Vose, J.R.: Starch Gelatinization Phenomena Studied by Differential Scanning Calorimetry. *J. Food Sci.*, **45**, 1669(1980)
 21. Nakamura, T., Koo, S.J., Pradipasena, P., Rha, C.K. and Sinkey, A.J.: Solution properties of Polysaccharide Flocculant by Zoogloea Ramigera. M.I.T. Biological Lab., 115(1987)
 22. Pradipasena, P.: Energy Require for Conformational Chages in Globular Protein. M.I.T. Biological Sci. Lab (1987)
 23. Saito, H., Ohki, T. and Sasaki, T.: A ^{13}C -Nuclear Magnetic Resonance Study of Polysaccharide Gels. Molecular Architecture in the Gels Consisting of Fungal, Branched (1-3)- β -D-Glucans(Lentinan and Schizophylan) as Manifested by Conformational Chages Induced by Sodium Hydroxide. *Carbohydrate Research*, **74**, 227 (1979)
 24. Hiura, N., Hiura, M., Nakajima, T., Kato, K. and Matsuda, Y.K.: Alkali Extraction of β -D-Glucans from the Sclerotia of Corticium rolsii. *Agri. Biol. Chem.*, **48**, 541(1984)
 25. Saito, H.: Conformation, Dynamics, and Gelation Mechanism of Gel State (1-3)- β -D-Glucans Revealed by C-13NMR. *Carbohydrate Research*, **61**, 125(1980)
 26. Kenji, M.: Peptization of the Gel of Konjac Mannan. *Agri. Biol. Chem.*, **37**, 2433(1973)

(1992년 8월 28일 접수)