

메성 및 찰성보리 β -Glucan의 리올로지 특성

최희돈 · 박용곤 · 장은희 · 석호문 · 이철호*
한국식품개발연구원, *고려대학교 생명공학원

Rheological Properties of β -Glucans Isolated from Non-waxy and Waxy Barley

Hee-Don Choi, Yong-Gon Park, Eun-Hee Jang,
Ho-Moon Seog and Cherl-Ho Lee*

Korea Food Research Institute,
*Graduate School of Biotechnology, Korea University

Abstract

The rheological properties of β -glucans isolated from non-waxy and waxy barley were investigated. β -Glucan solutions showed pseudoplastic properties and their behaviors were explained by applying Power law model in the range of concentrations(1~4%) and temperatures(20~65°C). The effects of temperature and concentration on the apparent viscosity at 700 s⁻¹ shear rate were examined by applying Arrhenius equation and power law equation, and their effect was more pronounced in waxy β -glucan solutions. The activation energy for flow of β -glucan solutions decreased with the increase of concentration, and the concentration-dependent constant A increased with the increase of temperature. The intrinsic viscosity of waxy β -glucan was higher than that of non-waxy β -glucan. The transition from dilute to concentrate region occurred at a critical coil overlap parameter $C^*[\eta]=0.02$. The slopes of non-waxy and waxy β -glucan at $C[\eta]<C^*[\eta]$ were similar, but the slope of waxy β -glucan at $C[\eta]>C^*[\eta]$ was higher than that of non-waxy β -glucan. Dynamic viscoelasticity measurement showed that cross-over happened, and storage modulus was higher than loss modulus at frequency range above cross-over. β -Glucan solutions formed weak gels after stored for 24 hr.

Key words : β -glucan, non-waxy and waxy barley, rheological property

서 론

β -glucan은 보리, 귀리 등의 곡류의 배유와 호분층 세포벽을 구성하고 있는 mixed-linked β -(1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)-D-glucan^(1,2)으로서 분자량이 크고 수용액의 점성이 높아 보리를 이용한 맥주제조시 여과를 방해⁽³⁾하고 소화율을 낮추어 보리 및 귀리의 가축사료로서의 이용을 제한⁽⁴⁾하지만, 혈중 콜레스테롤 함량 저하⁽⁵⁻⁸⁾ 등의 생리적 기능이 보고되면서 대표적인 수용성 식이섬유의 하나로 주목받고 있다. β -glucan의 혈중 콜레스테롤 저하에 대한 메카니즘은 아직 명확히 밝혀져 있지 않지만 귀리 β -glucan에 대한 생리적 반응이 점도

의존성이며 실제로 식후의 혈당과 인슐린 상승이 점도에 부의 상관관계를 이룬다는 보고⁽⁹⁾ 등으로 볼 때 β -glucan의 점도가 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 또한 이러한 수용액에서의 높은 점성 때문에 β -glucan의 식품산업에서의 점증제 및 물성조절인자로서의 중요성 및 그 이용 가능성에 대해서도 보고⁽¹⁰⁻¹³⁾되었다.

쌀보리와 겉보리는 약 2~8%의 β -glucan을 함유하고⁽¹⁴⁾ 있는데 찰성보리가 메성보리에 비해 1.0~2.5% 정도 더 높은 함량을 지니고 있고^(15,16) 최고 16%까지 함유한 품종도 보고되어 찰성보리가 β -glucan의 주요한 공급원으로 활용될 수 있는 것으로 제안되고 있다. 특히 찰성보리가 메성보리에 비해 수용성 β -glucan의 양이 많고 점성도 더 높아⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ 찰성보리 β -glucan의 혈중 콜레스테롤 저하효과가 더 우수한 것으로 보고되어 있다^(19,20). 그러나 이러한 찰성보리 β -glucan의 중요성에도 불구하고 지금까지의 β -glucan의 리올로지 특

Corresponding author : Hee-Don Choi, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-gu, Seongnam-si, Kyonggi-do 463-420, Korea
Tel : 82-342-780-9068
Fax : 82-342-780-9234
E-mail : chdon@kfri.re.kr

성에 관한 연구는 대부분 메성보리 β -glucan에 한정되어 찰성보리 β -glucan에 관한 연구결과는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 메성 및 찰성보리로부터 추출, 정제된 β -glucan을 이용하여 이들의 리올로지 특성을 비교하였다.

재료 및 방법

재료

충남 논산 소재의 부처농협에서 구입한 97년산 찰쌀보리 품종과 (주)정원할맥에서 구입한 97년산 일반메보리를 사용하였다. 보리가루의 제조를 위하여 0.5 mm의 체를 끼운 Cyclotec sample mill(Tecator Co., Sweden) 및 Pin mill((주)영청기계)을 사용하여 원료 보리를 분쇄하였으며, 이를 4°C에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

보리 β -glucan의 추출 및 정제

보리의 β -glucan은 Wood 등의 방법⁽²¹⁾을 보완한 Lee의 방법⁽¹³⁾에 따라 추출하였다. 보리가루를 증류수에 현탁시키고 20%(w/v)의 sodium carbonate를 이용하여 pH를 10으로 조정하고 45°C에서 30분간 강하게 저어 β -glucan을 추출하고 10,000 rpm에서 15분간 원심분리하여 상정액은 모으고 침전물에 대하여 위의 알칼리 추출을 2회 반복 실시하였다.

위의 상정액을 혼합하고 2 M의 HCl로 pH 4가 되도록 조정하여 단백질을 침전시켰다. 이를 11,500 rpm에서 20분간 원심분리하여 단백질 침전을 제거한 후, 상정액에 대하여 50%되도록 isopropyl alcohol을 격렬하게 저으면서 서서히 첨가하였다. 12시간 이상 방치한 후 11,500 rpm에서 20분간 원심분리하여 고무상의 침전물을 얻었다. 이를 다시 소량의 isopropyl alcohol에 분산시키고 homogenizer로 분쇄하였으며 여지상에서 isopropyl alcohol로 세척, 여과한 후 실온에서 건조시켜 1차 정제된 crude β -glucan을 얻었다.

1차 분리한 crude β -glucan을 증류수에 0.3%(w/v) 되도록 분산시키고 90°C로 가열하여 용해시켰다. 11,500 rpm에서 15분간 원심분리하여 상정액을 취하고 ammonium sulfate를 30%(w/v)가 되도록 첨가하였다. 이 용액을 4°C에서 2시간 방치하고 원심분리(10,000 rpm)하여 얻은 침전물을 증류수에 재분산시키고 가열 용해시켰다. 다시 acetone을 50%(v/v)이 되도록 첨가하고 얻어진 침전물을 원심분리로 회수한 후 증류수에 녹여 투석하였다. 투석은 MWCO 6000~8000(Spectrum Medical Industry, U.S.A)의 막을 사용하여 20배

부피의 증류수에 대하여 하였으며 4시간 간격으로 증류수를 교환하였다.

투석액을 pH 6.9로 조정하고 α -amylase(1013 U/100 mL β -glucan solution)를 첨가한 후 40°C에서 1시간 반응시켰다. 효소처리한 용액의 pH를 다시 7.5로 조정하고 후 pronase(70 U/100 mL β -glucan solution)를 첨가하여 40°C에서 1시간 반응시켰다. 반응 후 100°C에서 20분간 가열하여 효소를 불활성화시키고 원심분리로 상정액만을 분리해 증류수에 대하여 투석을 실시하였으며, 투석액을 동결건조하여 2차 정제 β -glucan을 얻었다.

고유점도 및 비점도

메성 및 찰성 보리에서 추출한 β -glucan을 1 N KOH 용액에 용해시키고 이를 0.45 μ m membrane filter로 여과한 후 Cannon-Fenske 모세관 점도계를 사용하여 25 \pm 0.1°C의 항온수조에서 점도를 측정하였다. 비점도(specific viscosity, η_{sp})와 고유점도(intrinsic viscosity, $[\eta]$)는 각각 다음식을 이용하여 결정하였다.

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_s) / \eta_s \quad (1)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (2)$$

여기에서 η 는 용액의 점도, η_s 는 용매의 점도, C는 용액의 농도이다.

유동특성

1~4% β -glucan 용액에 대하여 원통형 점도계(Hakke Viscometer RV20, U.K.)를 이용하여 충밀림 속도 0~1000 s⁻¹, 측정온도를 20~65°C로 변화시키면서 구한 측정값들을 Hakke software support 1.2를 사용하여 리올로지 특성을 조사하였다. 구한 측정값을 Power law model에 적용하여 점도도지수와 유동지수를 구하였으며, 또한 Arrhenius식을 이용하여 농축액의 흐름거동에 대한 온도의 영향을 분석하였으며, 지수함수식을 이용하여 농도의 영향을 분석하였다.

$$\tau = K \cdot r^n \quad (3)$$

여기에서 τ 는 충밀림 변형력(shear stress, Pa), r 는 충밀림 속도(shear rate, s⁻¹), K는 점도도지수(consistency index, Pa · sⁿ), n은 유동지수(flow behavior index)이다.

$$\eta = K_0 \cdot \exp(E_a/RT) \quad (4)$$

$$\eta = K_1 \cdot \exp(AC) \quad (5)$$

여기에서 η 는 겔보기점도(apparent viscosity, Pa · s), K_0 , K_1 는 상수(constant, Pa · s), E_a 는 활성화에너지(activation energy, J/mole), R 는 기체상수(gas constant, J/mol · K), T 는 절대온도(absolute temperature, K), A 는 상수(constant, %⁻¹), C 는 농도(concentration, %)이다.

동적점탄성

Carri-Med CSL 100 Rheometer(TA Instruments, USA)를 이용하여 진동수 0.1~10 Hz의 범위에서 3%의 변형으로 농도 4%의 β -glucan 용액에 대하여 제조직 후와 24시간 경과후의 동적점탄성을 25°C에서 측정하였다. 이때 직경 4 cm, 각도 2°인 원뿔평판형(cone and plate type) geometry를 사용하였으며, 원뿔과 평판 사이의 간격은 100 μ m이었다.

결과 및 고찰

유동특성

1~4% 메성 및 찰성보리 β -glucan 용액에 대하여 20°C에서 충밀립 속도를 0~1000 s⁻¹까지 변화시키면서

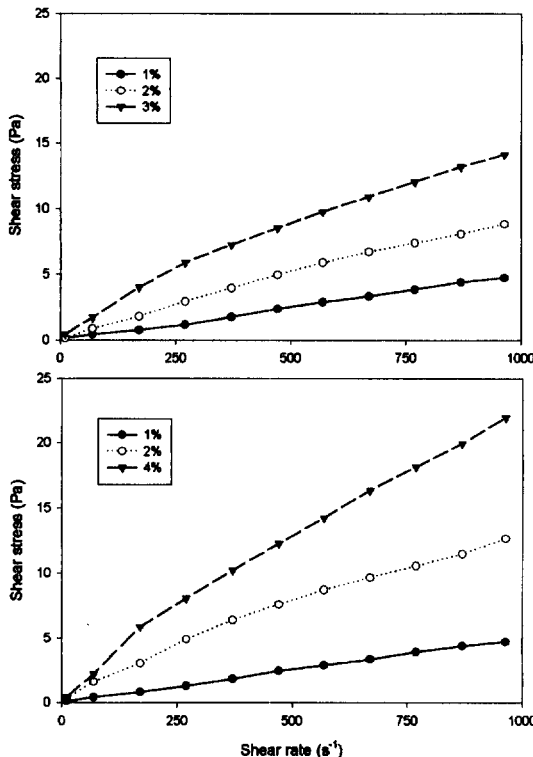


Fig. 1. Shear stress vs shear rate plot of non-waxy(top) and waxy(bottom) barley β -glucan solutions at 20°C.

충밀립 변형력을 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 충밀립 속도가 증가함에 따라 충밀립 변형력이 증가하였고, 농도가 증가할수록 비례적으로 증가하였으며 항복력은 거의 나타나지 않았다. 또한 다른 측정온도에서도 모두 같은 경향을 나타내어 β -glucan 용액은 메성, 찰성에 관계없이 의가소성 유체특성을 나타냄을 알 수 있었다.

β -Glucan 용액의 리올로지 특성을 Power law model 식에 적용시켜 해석한 결과 Table 1, 2에서 보는 바와 같이 유동지수는 β -glucan의 농도가 증가함에 따라 감소하여 의가소성이 증가하는 반면 온도의 변화에 대해서는 온도가 증가할수록 의가소성이 감소하는 것으로 나타났다. 낮은 충밀립 속도에서 나타나는 충밀립 변형력 또는 점도는 용액내의 분자간 중첩에 의해 형성된 약한 회합에 의해 나타나게 되지만 높은 충밀립

Table 1. Rheological parameters of non-waxy barley β -glucan solutions

Concentration (%)	Temperature (°C)	Power law model		
		n	K(mPa · s ⁿ)	r ^{2 1)}
1	20	0.95	7.3	0.98
	35	0.98	5.8	0.97
	50	0.94	4.9	0.98
	65	0.99	3.4	0.99
2	20	0.84	13.8	0.99
	35	0.87	9.8	1.00
	50	0.90	7.2	0.99
	65	0.93	3.6	1.00
4	20	0.77	41.5	0.99
	35	0.79	23.3	0.99
	50	0.85	6.3	0.97
	65	0.83	5.3	1.00

¹⁾coefficients of determination.

Table 2. Rheological parameters of waxy barley β -glucan solutions

Concentration (%)	Temperature (°C)	Power law model		
		n	K (mPa · s ⁿ)	r ^{2 1)}
1	20	0.90	7.6	0.99
	35	0.94	6.3	0.98
	50	0.95	5.8	0.98
	65	0.96	2.8	0.98
2	20	0.84	41.6	1.00
	35	0.83	27.3	0.98
	50	0.96	8.6	1.00
	65	0.99	3.0	0.99
4	20	0.78	54.2	0.99
	35	0.77	42.1	0.99
	50	0.76	35.4	0.99
	65	0.88	10.5	0.99

¹⁾coefficients of determination.

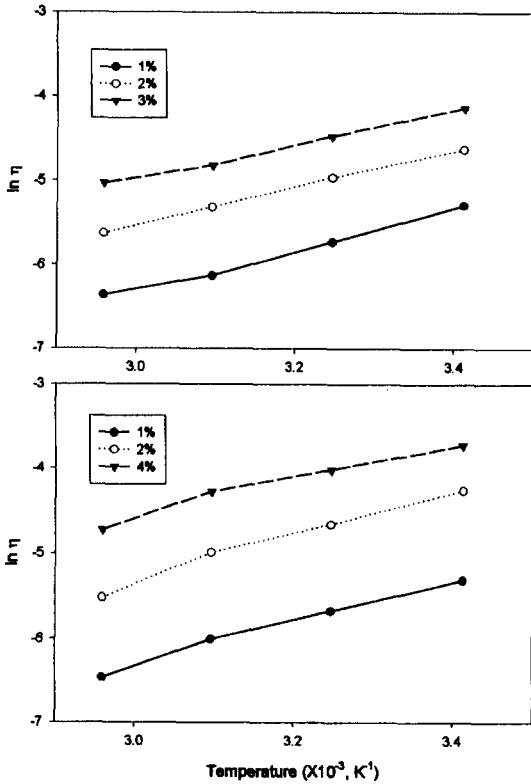


Fig. 2. Effect of temperature on apparent viscosity of non-waxy(top) and waxy(bottom) barley β -glucan solutions at 700 s⁻¹.

속도에서는 분자간 회합이 감소하여 분자들이 흐름방향으로 배열하게 됨으로써 점도가 감소하여 의가소성을 나타내게 된다. 즉 높은 온도에서 β -glucan 용액의 의가소성이 감소한다는 것은 50~65°C의 높은 온도에서는 분자구조의 이완에 의해 β -glucan 분자간 회합이 형성되기 어렵다는 것으로 설명할 수 있다. 그리고 점조도 지수는 농도가 증가할수록 또 온도가 감소할수록 증가하였으며 찰성보리 β -glucan이 메성보리 β -glucan보다 점성이 더 높은 것으로 나타나 Ullrich 등⁽¹⁸⁾과 Xue 등⁽¹⁹⁾의 결과와 일치하였다. 한편 본 연구에서의 β -glucan의 유동지수 값이 지금까지 보고된 연구 결과보다 상당히 높게 나타났는데 이는 이들 연구에서는 순수하게 분리된 β -glucan을 사용하기 보다는 단백질, 전분 등을 제거하지 않은 기타의 조성분이 일부 혼입된 β -glucan을 사용하여 측정하였기 때문인 것으로 판단된다. 본 연구에서 사용한 메성과 찰성보리 β -glucan의 순도는 99% 이상의 순수한 시료이었다. Zhang 등⁽²²⁾은 시판 귀리 β -glucan과 분리한 β -glucan(함량 83~87%)의 유동지수를 비교하여 분리한 β -glucan

Table 3. Values of E_a and K_0 of non-waxy and waxy barley β -glucan solutions at 700 s⁻¹

Species	Concentration (%)	E_a (kJ/mol)	K_0 (10 ⁻⁴ mPas)	r^2 ¹⁾
Non-waxy barley	1	20.01	13.29	0.996
	2	18.39	51.99	0.999
	4	16.78	161.10	0.997
Waxy barley	1	27.18	9.98	0.994
	2	20.80	42.21	0.968
	4	17.82	166.53	0.986

¹⁾coefficients of determination.

의 경우 0.71~0.76, 시판 β -glucan의 경우 0.96이라고 보고하였으며, 김 등⁽²³⁾도 순수분리한 보리 β -glucan을 1~5%의 농도 범위에서 비교한 결과 1~2% 범위에서는 뉴턴성 유체 성질을 나타냈고 3% 이상의 농도에서 의가소성을 나타내었다고 하였다.

겉보기점도의 온도의존성

메성 및 찰성보리 β -glucan 용액의 겉보기 점도에 대한 측정온도의 영향을 규명하기 위하여 충밀림 속도 700 s⁻¹에서의 ln η 와 1/T를 나타낸 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 직선관계를 나타내었으며, Arrhenius 식에 의해 E_a 와 K_0 를 구한 결과 Table 3에서 보는 바와 같이 활성화에너지는 농도가 증가함에 따라 메성보리 β -glucan의 경우 20.01에서 16.78 kJ/mol로, 찰성보리 β -glucan의 경우 27.18에서 17.82 kJ/mol로 감소하였다. 이는 온도가 겉보기 점도에 미치는 영향이 높은 농도보다는 낮은 농도에서, 또 메성보리 β -glucan 보다는 찰성보리 β -glucan에서 더 크다는 사실을 나타낸다. Autio 등⁽¹¹⁾은 0.6% 귀리 β -glucan 용액에 대해 92.3 s⁻¹와 232 s⁻¹의 충밀림 속도에서 각각 19.3 kJ/mol과 15.5 kJ/mol의 활성화에너지를 갖는다고 하였으며, Wikstrom 등⁽¹⁰⁾은 귀리 bran으로부터 분리한 β -glucan이 3.75 mg/g의 농도의 경우 5.81 s⁻¹와 581 s⁻¹의 충밀림 속도에서 각각 42 kJ/mol과 17 kJ/mol의 활성화에너지를 갖는다고 보고하였다. 또한 상수 K_0 는 농도가 증가함에 따라 메성보리 β -glucan의 경우 13.29×10⁻⁴에서 161.10×10⁻⁴ mPa·s로, 찰성보리 β -glucan의 경우 9.98×10⁻⁴에서 166.53×10⁻⁴ mPa·s로 증가하였다.

겉보기 점도의 농도의존성

메성 및 찰성보리 β -glucan 용액의 겉보기 점도에 대한 농도의 영향을 규명하기 위하여 충밀림 속도 700 s⁻¹에서의 ln η 와 농도의 관계를 나타낸 결과는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 메성 및 찰성보리 β -glucan 용액

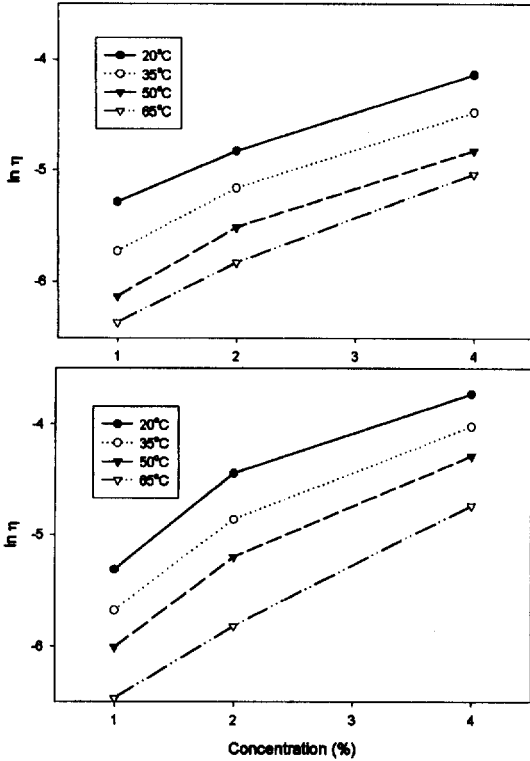


Fig. 3. Effect of concentration on apparent viscosity of non-waxy(top) and waxy(bottom) barley β -glucan at 700 s^{-1} .

Table 4. Values of K_1 and A of non-waxy and waxy barley β -glucan solutions at 700 s^{-1}

Species	Temperature (°C)	K_1 (mPas)	A (% $^{-1}$)	$r^{2(1)}$
Non-waxy barley	20	3.938	0.365	0.963
	35	2.549	0.392	0.950
	50	1.699	0.408	0.945
	65	1.279	0.422	0.967
Waxy barley	20	3.776	0.490	0.929
	35	2.484	0.519	0.950
	50	1.719	0.545	0.958
	65	0.901	0.574	0.999

¹⁾coefficients of determination.

모두 직선관계를 나타내었다. 지수함수식에 의해 K_1 과 A 를 구한 결과(Table 4)는 온도가 증가함에 따라 메성보리 β -glucan의 경우 상수 K_1 은 3.94 mPa·s에서 1.28 mPa·s로 감소한 반면 기울기 A 는 0.37% $^{-1}$ 에서 0.42% $^{-1}$ 로 증가하였으며, 찰성보리 β -glucan의 경우에도 상수 K_1 은 3.78 mPa·s에서 0.90 mPa·s로 감소한 반면 기울기 A 는 0.49% $^{-1}$ 에서 0.57% $^{-1}$ 로 증가하여 온도가 증가할수록 농도의존성이 증가하였다. 또한 찰성보리

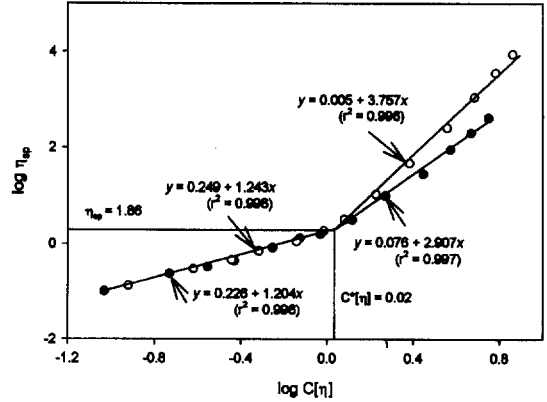


Fig. 4. η_{sp} vs $C[\eta]$ of non-waxy(●) and waxy(○) barley β -glucan solutions.

β -glucan이 메성보리 β -glucan에 비해 농도의존성이 더 큰 것으로 나타났다.

고유점도 및 임계농도

비점도를 농도로 나눈 환원점도(reduced viscosity, η_{sp}/C)와 농도와의 관계식에서 환원점도를 농도 0으로 외삽하여 계산한 고유점도는 찰성보리 β -glucan이 2.38 dL/g으로 메성보리 β -glucan의 1.74 dL/g 보다 높게 나타났다는데 이는 김 등⁽²⁴⁾이 보고한 2.59 dL/g, 1.60 dL/g 과 비슷한 값이었다.

일반적으로 묽은 용액에서는 분자가 서로 격리되어 분자 상호간의 작용은 거의 무시되고 분자 자체가 용매의 흐름을 방해함으로써 점도를 결정하게 되는 반면 농후한 용액에서는 분자간의 물리적 접촉에 의한 엉킴(entanglement)이 발생하므로 인접하는 분자간의 내부 마찰저항에 의하여 점도가 결정되기 때문에 농도 증가에 따라 점도가 급격히 증가하게 된다. 비점도와 환원농도(reduced concentration, $C[\eta]$)의 관계를 나타낸 결과인 Fig. 4에서 보는 바와 같이 각 곡선은 기울기에 따라 크게 2부분으로 나뉘어 지는데 그 경계점을 critical coil overlap parameter($C^*[\eta]$)라 하며 이로부터 임계농도(critical concentration, C^*)를 계산할 수 있다. 메성 및 찰성보리 β -glucan의 $C^*[\eta]$ 과 이에 대응하는 η_{sp} 가 각각 약 0.02와 1.86으로 거의 차이가 없으므로 나타났으나 미리 구한 $[\eta]$ 를 $C^*[\eta]$ 에 대입하여 구한 임계농도(C^*)는 메성보리 β -glucan이 1.15%, 찰성보리 β -glucan이 0.77%로 찰성보리 β -glucan이 더 낮기 때문에 찰성보리 β -glucan이 더 낮은 농도에서 임계농도에 도달함을 알 수 있었다. 그리고 $C[\eta] < C^*[\eta]$ 영역에서의 기울기는 메성 및 찰성보리 β -glucan이 각각 1.204와 1.243으로 크게 차이가 나지 않는 반면

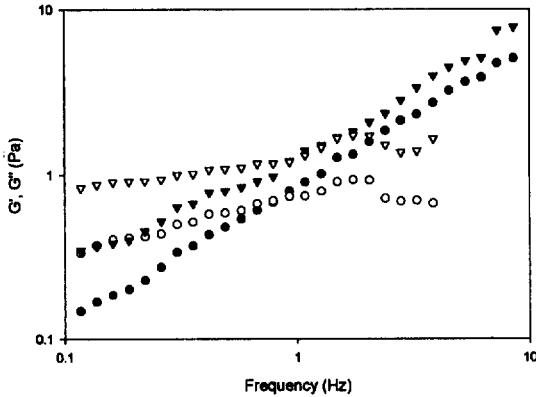


Fig. 5. Storage modulus and loss modulus as a function of frequency of non-waxy and waxy barley β -glucan solutions.

● : G' of non-waxy β -glucan, ○ : G'' of non-waxy β -glucan, ▼ : G' of waxy β -glucan, ▽ : G'' of waxy β -glucan.

$C[\eta] > C^*[\eta]$ 영역에서는 각각 2.907과 3.757을 나타내어 critical coil overlap parameter를 경계로 기울기가 증가하며 찰성보리 β -glucan의 기울기 증가가 더 큼을 알 수 있었다. 찰성보리 β -glucan의 농도증가에 따른 점도상승이 매성의 경우보다 크게 나타난 결과는 겔 보기점도의 농도의존성 결과와도 일치하였다. Launay 등⁽²⁵⁾은 $C[\eta] < C^*[\eta]$ 의 영역에서는 분자간의 접촉이 거의 없이 각 분자가 고유의 수동학적 부피(hydrodynamic volume)를 갖고 거동하는 곳으로 대부분의 다당류의 경우 종류에 관계없이 대개 1.0~1.4의 유사한 기울기를 갖는 반면 $C[\eta] > C^*[\eta]$ 영역에서의 기울기는 분자 고유의 수동학적 부피보다는 다당류의 종류나 구조적인 특징 및 상호작용에 따라 많은 차이를 나타낸다고 하였다.

동적점탄성

Rheometer를 이용하여 진동수 0.1~10 Hz의 범위에서 4%의 β -glucan 용액에 대하여 제조직후의 동적점탄성을 측정된 결과는 Fig. 5와 같다. 낮은 진동수 영역에서는 손실탄성율(G'')이 저장탄성율(G')에 비해 높고 비교적 일정한 값을 나타내며 진동수 변화에 따른 저장탄성율 증가가 손실탄성율 증가에 비해 높아 진동수 변환중 cross-over가 일어났으며 이후의 높은 진동수 영역에서는 저장탄성율이 손실탄성율에 비해 높은 값을 나타냈다. 그리고 찰성보리 β -glucan이 매성보리 β -glucan에 비해 높은 저장탄성율과 손실탄성율을 나타냈다. Doublier와 Wood⁽¹²⁾는 가수분해하지 않은 고유점도 9.63 dL/g의 귀리 gum과 가수분해한 고유점

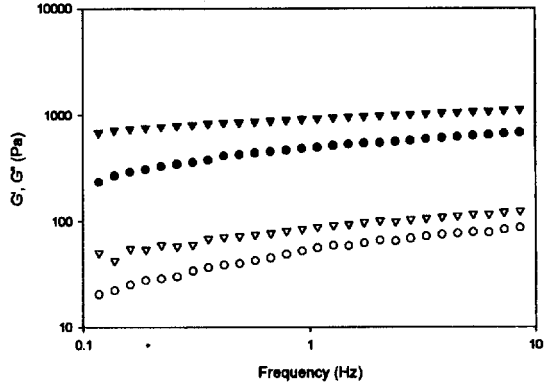


Fig. 6. Storage modulus and loss modulus as a function of frequency of non-waxy and waxy barley β -glucan solutions stored for 24 hr.

● : G' of non-waxy β -glucan, ○ : G'' of non-waxy β -glucan, ▼ : G' of waxy β -glucan, ▽ : G'' of waxy β -glucan.

도 2.58~3.90 dL/g의 귀리 gum의 동적점탄성을 비교하여 가수분해하지 않은 귀리 gum의 경우에는 낮은 진동수 영역에서 손실탄성율이 저장탄성율보다 더 높았고 또한 진동수가 증가함에 따라 저장탄성율이 더 빨리 증가하여 높은 진동수 영역에서 cross-over가 일어나며 cross-over 이후의 진동수 영역에서는 더욱더 고체와 유사한 거동을 나타내어 전형적인 거대분자 용액의 점탄성 거동을 보인다고 하였다. 반면에 가수분해한 귀리 gum의 경우 가수분해 정도가 커짐에 따라 더욱더 낮은 진동수 영역에서 cross-over가 발생하는 경향을 나타내면서 또한 일정한 값을 나타내어 분자간 상호결합에 의한 겔 형성 가능성을 제시하였다.

보리 β -glucan의 겔화제로서의 이용 가능성을 제시하기 위하여 매성 및 찰성보리 β -glucan 용액을 제조한 후 24시간 상온에서 방치한 후 동적점탄성을 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 6과 같다. 매성 및 찰성보리 β -glucan 용액 모두 Fig. 5의 제조직후의 동적점탄성 값에 비해 월등히 높은 값을 나타내면서 $\tan \delta$ 가 0.07~0.1의 범위를 나타내어 겔을 형성하였음을 알 수 있었으며 또한 찰성보리 β -glucan이 매성보리 β -glucan에 비해 더 강한 겔을 형성하였다. β -Glucan은 cellulose와의 구조적 유사성 때문에 β -(1→4)-결합으로 연결된 영역간의 회합(association)에 의해 부분적인 결정성을 나타내지만, β -(1→3)-결합이 결정화를 억제하고 용해성을 증가시켜 수소결합을 통한 부분적인 회합에 의해 겔이 형성된다⁽²⁶⁾. 특히 맥주제조시 malting과 mashing 동안 β -glucan은 β -glucan 분해효소에 의해 부분적으로 절단되고 용해되어 brewing중 수용성 성분이 용출되어

겔을 형성함으로써 여과공정을 어렵게 한다⁽³⁾. β -Glucan 이 겔을 형성하는 것을 증명하기 위하여 Varum 등⁽²⁷⁾ 은 광산란(light scattering)과 HPSEC 결과를 통해 귀리 β -glucan의 약 10%가 수용액 상에서 약한 aggregates를 형성한다고 하였으며, Grimm 등⁽²⁸⁾도 광산란과 점도 측정을 통해 맥주로부터 분리한 β -glucan 용액이 분자량 약 175,000인 사슬의 aggregation을 갖는 fringed micelles을 형성한다고 제안하였고, 또 Gomez 등⁽²⁹⁾도 Calcofluor-FIA 방법을 통해 β -glucan aggregates를 확인하였다.

이상에서 언급한 바와 같이 메성 및 찰성보리로부터 분리한 β -glucan은 유동특성, 온도, 농도 의존성, 고 유점도, 임계농도 및 동적점탄성 등의 리올로지 특성에서 많은 차이를 나타내었는데 이는 분자량, β -(1 \rightarrow 3)-결합과 β -(1 \rightarrow 4)-결합의 비율 및 β -(1 \rightarrow 3)-결합 사이를 이루는 oligosaccharide의 중합도 분포 등의 분자구조적 차이와 특히 임계농도 및 겔형성 결과에서도 보듯이 β -glucan 분자간의 conformation 및 이들의 상호작용에 기인한 리올로지 차이로 설명할 수 있을 것이다. 따라서 메성 및 찰성보리 β -glucan 사이에 나타난 리올로지 차이를 보다 체계적으로 해명하기 위해서는 분자구조적인 연구 뿐만 아니라 β -glucan 분자간의 상호작용에 관한 연구도 함께 병행되어야 할 것으로 생각된다.

요 약

β -Glucan의 점증제 및 겔화제로서의 이용성을 규명하기 위하여 메성 및 찰성보리 β -glucan 용액의 리올로지 특성을 비교하였다. 메성 및 찰성보리 β -glucan 용액 모두 의가소성 유체 특성을 나타내었으며, Power law model에 잘 적용되었다. Arrhenius 식에 의해 구한 층밀림 속도 700 s^{-1} 에서의 겔보기 점도의 활성화에너지는 농도가 1%에서 4%로 증가함에 따라 메성 β -glucan의 경우 20.01에서 16.78 kJ/mol로, 찰성 β -glucan의 경우 27.18에서 17.82 kJ/mol로 감소하였으며, 지수함수식에 의해 구한 농도의존성 상수인 A는 온도가 20°C에서 65°C로 증가함에 따라 메성 β -glucan의 경우 0.37 %⁻¹에서 0.42 %⁻¹로, 찰성 β -glucan의 경우 0.49 %⁻¹에서 0.57 %⁻¹로 증가하였다. 찰성보리 β -glucan의 고유점도는 2.38 dL/g으로 메성보리 β -glucan의 1.60 dL/g 보다 높게 나타났으며, 비점도와 환원농도의 관계에서 구한 critical coil overlap parameter($C^*[\eta]$)를 경계로 기울기가 달라져 $C[\eta] < C^*[\eta]$ 영역에서는 메성 및 찰성보리 β -glucan 간에 차이가 나지 않았지만

$C[\eta] > C^*[\eta]$ 영역에서는 각각 2.907과 3.757을 나타내었다. 동적점탄성 측정 결과 진동수 변환중 cross-over가 일어나고 이후의 진동수 영역에서는 저장탄성율이 손실탄성율보다 높은 값을 나타내었으며, 24시간 경과 후 겔을 형성하여 겔화제로서의 이용 가능성을 보여 주었다.

문 헌

- Woodward, J.R., Fincher, G.B. and Stone, B.A. Water soluble (1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)- β -D-glucans from barley(*Hordeum vulgare*) endosperm. I. Physicochemical properties. *Carbohydr. Polym.* 3: 143-156 (1983)
- Woodward, J.R., Fincher, G.B. and Stone, B.A. Water soluble (1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)- β -D-glucans from barley(*Hordeum vulgare*) endosperm. II. Fine structure. *Carbohydr. Polym.* 3: 207-225 (1983)
- Bamforth, C.W. Biochemical approaches to beer quality. *J. Inst. Brew* 91: 154-160 (1985)
- Campbell, G.L. and Bedford, M.R. Enzyme applications for monogastric feeds: A review. *Can. J. Anim. Sci.* 72: 449-466 (1992)
- Andersson, J.W. and Chen, W-J.L. Cholesterol-lowering properties of oat products. pp. 309-333. In: *Oats: Chemistry and Technology*, Webster, F.H.(ed.), Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul, MN, USA (1986)
- Klopfenstein, C.F. The role of cereal β -glucans in nutrition and health. *Cereal Foods World* 33: 865-869 (1988)
- Newman, R.K., Lewis, S.E., Newman, C.W., Boik, R.J. and Ramage, R.I. Hypocholesterolemic effects of barley foods on healthy men. *Nutr. Rep. Inst.* 34:749-760 (1989)
- Newman, R.K., Newman, C.W. and Graham, H. The hypocholesterolemic function of barley beta-glucans. *Cereal Foods World* 34: 883-886 (1989)
- Wood, P.J., Braaten, J.T., Scott, F.W., Riedel, K.D., Wolynetz, M.S. and Collins, M.W. Effect of dose and modification of viscous properties of oat gum on blood glucose and insulin following as oral glucose load. *Brit. J. Nutr.* 72: 731-743 (1994)
- Wikstrom, K., Lindahl, L., Andersson, R. and Westerglund, E. Rheological studies of water-soluble (1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)- β -D-glucans from milling fractions of oat. *J. Food Sci.* 59: 1077-1080 (1994)
- Autio, K., Myllymaki, O. and Malkki, Y. Flow properties of solutions of oat beta-glucans. *J. Food Sci.* 52: 1364-1366 (1987)
- Doublier, J. and Wood, P.J. Rheological properties of aqueous solutions of (1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)- β -D-glucan from oats (*Avena sativa* L.). *Cereal Chem.* 72: 335-340 (1995)
- Lee, Y.T. β -Glucans from hull-less barley: Isolation, chemical and rheological characterization, and utilization as a food gum. Ph.D. dissertation, North Dakota State Univ. USA (1992)

14. Prentice, N., Babler, S. and Faber, S. Enzymatic analysis of β -D-glucans in cereal grains. *Cereal Chem.* 57: 198-202 (1980)
15. Newman, R.K., Lewis, S.E., Newman, C.W., Boik, R.J. and Ramage, R.I. Hypocholesterolemic effects of barley foods on healthy men. *Nutr. Rep. Inst.* 34: 749-760 (1989)
16. Lee, Y.T. and Lee, C.K. Effect of varietal variation in barley on β -glucan and malting quality characteristics. *Kor. J. Food Sci. Technol.* 26: 172-177 (1994)
17. Hockett, E.A., McGuire, C.F., Newman, C.W. and Prentice, N. The relationship of barley beta-glucan content to agronomic and quality characteristics. *Barley Genetics V*: 851-860 (1987)
18. Ullrich, S.E., Clancy, J.A., Eslick, R.F. and Lance, R.C.M. β -Glucan content and viscosity of extracts from waxy barley. *J. Cereal Chem.* 4: 279-285 (1986)
19. Xue, Q., Newman, R.K., Newman, C.W. and McGuire, C.F. Waxy gene effects on dietary fiber content and viscosity of barleys. *Cereal Res. Comm.* 19: 399-404 (1991)
20. McIntosh, G.H., Whyte, J., McArthur, R. and Nestel, P.J. Barley and wheat foods: Influence on plasma cholesterol concentrations in hypocholesterolemic men. *Am. J. Clin. Nutr.* 53: 1205-1209 (1991)
21. Wood, P.J., Paton, D. and Siddique, I.R. Determination of beta-glucan in oats and barley. *Cereal Chem.* 54: 524-533 (1977)
22. Zhang, D., Doehlert, D.C. and Moore, W.R. Rheological properties of (1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)- β -D-glucans from raw, roasted and steamed oat groats. *Cereal Chem.* 75: 433-438 (1998)
23. Kim, M.O., Cha, H.S. and Koo, S.J. Studies on rheological characterization of barley β -glucan(mixed (1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)- β -D-glucan). *Korean J. Food Sci. Technol.* 25: 15-21 (1993)
24. Kim, S.R., Choi, H.D., Seog, H.M., Kim, S.S. and Lee, Y.T. Physicochemical characteristics of β -glucan isolated from barley. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 1164-1170 (1999)
25. Launay, B., Doublier, J.L. and Cuvelier, G. Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. pp. 1-56. In: *Functional properties of Food Macromolecules*, Mitchell, J.R. and Ledward, D.A. (eds.), Elsevier Applied Science Publishers, London, UK (1986)
26. Buliga, G.S., Brant, D.A. and Fincher, G.B. The sequence statistics and solution configuration of barley (1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)- β -D-glucan. *Carbohydr. Res.* 157: 139-156 (1986)
27. Varum, K.M. and Smidsrod, O. Partial chemical and physical characterization of (1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)- β -D-glucans from oat(*Avena Sativa L.*) aleurone. *Carbohydr. Polym.* 9: 103-117 (1988)
28. Grimm, A., Kruger, E. and Burchard, W. Solution properties of β -D-(1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)-glucan isolated from beer. *Carbohydr. Polym.* 27: 205-214 (1995)
29. Gomez, C., Navarro, A., Manzanares, P., Horta, A. and Carbonell, J.V. Physical and structural properties of barley (1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)- β -D-glucan. I. Distribution of molecular weight and macromolecular radius by light scattering. *Carbohydr. Polym.* 32: 7-15 (1997)

(1999년 11월 10일 접수)