

호프속의 α -산으로부터 테트라히드로이소 α -산의 합성

조영녀, 김진성

맥주생산원료의 하나인 호프는 맥주의 쓴맛과 향기를 내고 맥주의 안정성과 기포성을 높여준다. 호프속의 α -산은 맥주의 주요쓴맛성분인데 이것을 이성화하고 수소화한 테트라히드로이소 α -산은 맥주의 쓴맛과 안정성, 기포성을 2배이상으로 높인다.[5]

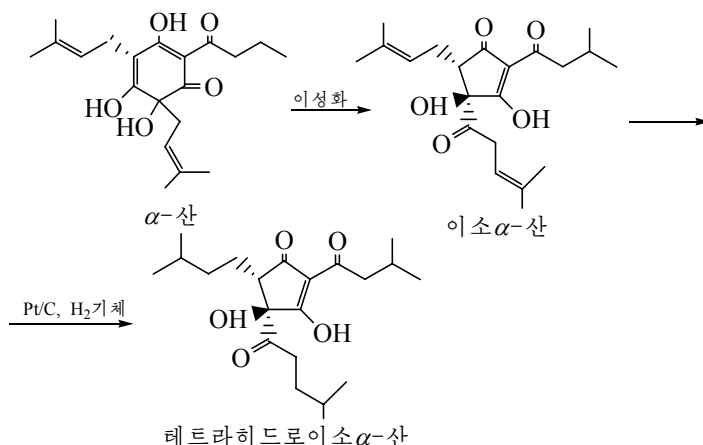
일반적으로 이소 α -산은 Pd/C촉매[2-4]를 리용하는 경우에는 보통 0.2~0.7MPa, 50~80℃에서 2~10h, Ni계촉매[1]를 리용하는 경우에는 3MPa, 60~140℃에서 4~15h동안 수소화반응시켜 테트라히드로이소 α -산을 합성하고있다.

우리는 호프엑스속에 들어있는 α -산으로부터 테트라히드로이소 α -산을 합성하기 위한 기초연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 제조한 5% Pd/C촉매, 정제H₂기체와 N₂기체, K형강산성양이온교환수지, 호프엑스(초립계CO₂추출물), 0.1, 1.0mol/L NaOH용액, MgCl₂·6H₂O, C₂H₅OH, K₂CO₃(고), KOH(고), 2mol/L KCl, H₂SO₄(50%)을, 기구로는 3구플라스크, 질소주입기, 러지(적피), 회전증발기(《RE 52-86A》), 자석교반기(《85-2》), 자외가시선분광광도계(《UV-2201》)를 리용하였다. 실험에 리용된 시약들의 순도는 분석순이다.

α -산으로부터 테트라히드로이소 α -산의 합성반응식은 다음과 같다.



호프엑스로부터 α -산의 분리 먼저 질소주입기, 온도계, 자석교반기를 설치한 3구플라스크에 호프엑스 135g을 넣고 여기에 0.1mol/L NaOH용액 500mL를 첨가한다. 다음 질소분위기, 55℃에서 30min간 가열교반하면 분출되는데 웃층의 액체는 버린다. 여기에 1.2mol/L NaOH용액 500mL를 다시 첨가하여 우와 같은 조작을 반복하여 상등액을 갈라내면 이것이 곧 α -산용액이다.

α -산의 이성화 K_2CO_3 으로 우에서 얻은 α -산용액의 pH를 10.5로 조절하고 여기에 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 14g을 넣고 질소분위기에서 90min 가열하면서 반응시키고 방온도까지 냉각하면 이소 α -산고체가 침전된다.

이소 α -산의 수소화 3구플라스크에 5% Pd/C촉매 5g, 에틸알콜은 이소 α -산의 4배 되게 첨가한 다음 1.2mol/L NaOH용액으로 pH를 10으로 보장하고 80°C에서 수소기체를 통과시키면서 48h동안 수소화반응시킨다. 용액에서 촉매를 분리하고 2mol/L KCl용액으로 처리한 K형강산성양이온교환수지에 통과시켜 Mg^{2+} 을 K^+ 으로 교환한 다음 에틸알콜을 회전증발시켜 회수한다.

다음 H_2SO_4 으로 pH를 2로 낮추면 기름상물질인 테트라히드로이소 α -산이 석출된다. 이것을 10% 용액이 되도록 물에 용해시키는데 이때 KOH로 pH를 7로 맞추었다. 테트라히드로이소 α -산용액을 러지로 러과하여 순도를 높인다.

합성한 테트라히드로이소 α -산의 쓴맛값은 다음식[4]으로 평가하였다.

$$\text{쓴맛값} = 115 \times A_{279} / V$$

식에서 V 는 시료의 체적(mL), A_{279} 는 279nm파장에서의 흡광도이다. 용액의 흡광도는 자외가시선분광광도계(《UV-2201》)로 측정하였다.

실험결과 및 해석

α -산의 자외가시선흡수스펙트럼측정 호프엑스(α -산 40%, β -산 40%, 물기 10%, 수지상물질 10%)속에서 α -산을 실험방법대로 추출한 후의 자외가시선흡수스펙트르는 그림 1과 같다.

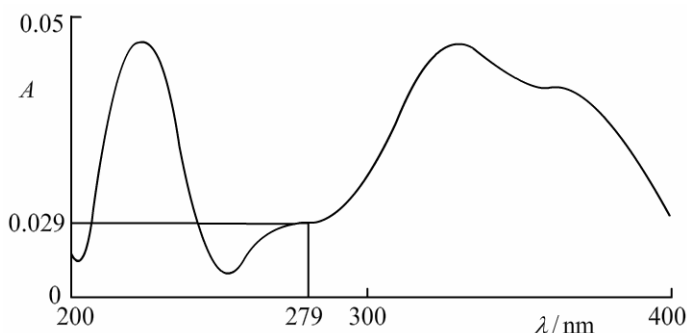


그림 1. 호프엑스로부터 추출한 α -산의 자외가시선흡수스펙트르

그림 1에서 보는바와 같이 α -산의 자외가시선흡수스펙트르는 324, 360nm에서 최대값을 가진다는것을 알수 있다. 이것은 선행연구결과[4]와 일치한다.

테트라히드로이소 α -산의 자외가시선흡수스펙트르측정 α -산을 이성화, 수소화반응시켜 얻은 테트라히드로이소 α -산의 자외가시선흡수스펙트르는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 합성한 테트라히드로이소 α -산이 표준물질의 자외가시선흡수스펙트르와 모양이 완전히 일치하며 α -산의 자외가시선흡수스펙트르(324, 360nm)가 전혀 나타나지 않는것으로 보아 α -산의 이성화와 수소화반응이 원만히 진행되었다는것을 알수 있다.

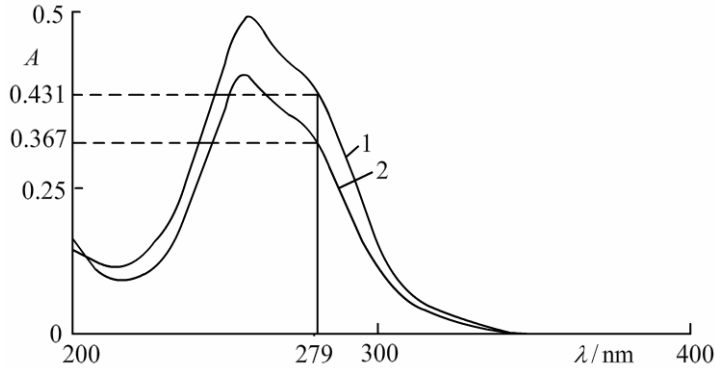


그림 2. 테트라히드로이소 α -산의 자외선 흡수스펙트럼
1-표준물질, 2-합성물질

합성한 테트라히드로이소 α -산의 쓴맛값을 계산한 결과는 표와 같다.

표. 합성물질의 자외선스펙트럼으로부터 계산한 쓴맛값

No.	물질명	A_{279}	쓴맛값
1	α -산	0.029	0.667
2	테트라히드로이소 α -산(표준물질)	0.431	9.913
3	테트라히드로이소 α -산(합성물질)	0.367	8.441

표에서 보는바와 같이 호프엑스로부터 추출한 α -산에 비하여 합성물질의 쓴맛값은 매우 클뿐아니라 표준물질의 85%정도에 도달하였다는것을 알수 있다.

맺 는 말

호프엑스속의 α -산을 추출하고 이성화와 수소화반응을 시켜 중요한 맥주원료물질인 테트라히드로이소 α -산을 합성하고 쓴맛값을 평가한 결과 표준물질의 85%정도에 도달하였다.

참 고 문 헌

- [1] 刘启民 等; CN 1284759, 2006.
- [2] 朱立新; CN 101134719A, 2006.
- [3] 董延虎 等; 食品马发酵工业, **37**, 10, 110, 2011.
- [4] 王少君; 大连轻工业学院学报, **18**, 4, 314, 1999.
- [5] 王志坚; 酿酒科技, **4**, 75, 2003.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

Synthesis of Tetrahydro-Iso- α -Acids from α -Acids in the Hops

Jo Yong Nyo, Kim Jin Song

We extracted α -acids from the hop extract and synthesized tetrahydro-iso- α -acids, the important raw material of beer, through the isomerization and hydrogenation. The bitterness value is 85% of the reference material.

Key words: beer, hop