

보리와 맥아화학

윤 계 남
<조선맥주 공장장>

임 응 규
<서울農大 副教授>

④ Hordein

보리의 Hordein 혹은 prolamine분리는 최초 염에 녹는 물질을 제거한 후 가열된 70~75%의 에틸알콜에 의해 추출한 초기의 과학자들에 의해 하나의 물질로 분석되었다. 반면에 Waldschmidt-Leitz와 Brutschek(1955)는 단백질이 Lecithin과 유사한 화합물과 혼합되지 않게 하기 위해 같은 농도(70~75%)의 저온의 ethanol을 사용했다. 그 다음 저온에서(-15~0°C) 높은 농도의 에틸알콜과 물을 사용한 침전에 의해 그 산물을 순화하였다. Folkes와 Yemm(1956, 1958)은 분석을 할 목적으로 55°C의 70% 에타놀과 alcoholic alkali에 의해 단백질을 추출하였다. 후자의 과정 중에서 glutelin은 hordeno와 함께 추출되었고 용액을 중화시켜 침전시켰다. 이 과정에서 얻은 hordein은 단순히 수성 에타놀로 추출물을 침전시켜 얻는 hordin-amide 레질소를 많이 가지고 있는 보다 순수한 것이었다. alcol용액 중에서 단백질 변성의 관점에서 Dollock et al(1959)는 어떤 hordein을 추출 하는데 희석된 빙초산의 용매속에서 초기의 연구자들이 얻은 hordein은 안정한 것으로 생각되었다.

Quensel and Svedberg(1938)은 hordein이 초원심 분리 분석에서 한가지 물질로 작용하고, gliadin

이라는 밀의 prolamine과 유사한 물질이 26,000인 데 비해 hordein의 분자량은 27,000이라 했다. 그렇지만 Wallis (1950, 1951)과 Biserte and Scriban (1950, 1951, 1952)은 용해 측정과 각각의 전기영동 분석에 근거하여, hordein은 동질체가 아니라는 것을 밝혔다. 또한 Biserte와 Scriban은 그들이 얻은 추출물은 희석된 acetic acid에서의 전기영동법에 의해 분리할 수 있는, 적어도 5개의 물질을 가지고 있다는 것을 밝혔다. 그러나 그 물질들은 초원심분리에 의해 구별되지는 않는다.

hordein의 전기이동상의 상이점의 확증은 Waldschmidt-Leitz and Brutschek(1955, 1958)와 Pollock et al(1959)에 의해 되었다. 이 단백질은 또한 paper chromatography에 의해 몇가지 물질로 분리되었다. 이렇게 하여 Hordein은 상이성 때문에 다른 곡물의 prolamines와 닮았다. 그러나 초원심분에서는 monodisperse때문에 다른 물질과 차이가 있고 gliadin (Krejci and Svedberg 1935)와 Zein (Watson et al. 1936)은 둘다 같은 범위로 침전 된다는 것이 밝혀졌다. globulin의 경우에서 처럼 Waldschmidt-Leitz는 hordein에서 isdeusine라 하는(표 23) 단 하나의 amino 말단기를 동정할 수 있었다. 반면에 Biserte et al. (1955)는 하나 이상의 아미노- 말단

표 23. 보리단백질의 amino산 구성물

| 분석된 물질 | Albumin | | Globulin | | Hordein | | Glutelin (hordein) | Protoplasmic Protein |
|---|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|-------------------------|
| | a | b | a | b | a | b | a | a |
| Amide | 5.9 | — | 5.1 | — | 23.0 | — | 10.3 | 4.8 |
| α-Alanine | 7.2 | — ^c | 0.65 | — ^c | 2.2 | — ^c | 6.6 | 8.3 |
| Arginine | 13.0 | 6.3 | 22.0 | 11.9 | 6.0 | 1.1 | 12.0 | 15.0 |
| Aspartic acid | 8.0 | 14.6 | 5.6 | 16.3 | 1.2 | 1.6 | 4.7 | 6.6 |
| Cystine+cysteine | 1.5 | 1.8 | 2.6 | 4.8 | 1.5 | 1.7 | 0.90 | 0.9 |
| Glutamic acid { assay decarboxylase | 8.7 | 22.3 ^c | 6.8 | 29.3 ^c | 23.0 | 46.9 ^c | 11.6 | 8.0 |
| | 7.7 | | 7.1 | | 23.6 | | 11.8 | 8.0 |
| Glycine | 6.7 | 5.6 | 0.7 | 4.9 | 1.7 | 1.1 | 5.2 | 6.9 |
| Histidine | 4.3 | 2.1 | 3.1 | 2.3 | 2.2 | 0.9 | 4.3 | 4.2 |
| Isoleucine | 4.1 | 7.8 | 2.2 | 4.5 | 3.6 | 4.7 | 3.5 | 4.5 |
| Leucine | 5.7 | 9.4 | 4.5 | 9.4 | 4.6 | 7.6 | 5.8 | 6.0 |
| Lysine | 7.9 | 5.5 | 6.3 | 3.5 | 0.80 | 2.6 | 4.8 | 7.9 |
| Methionine | 1.4 | 2.1 | 0.90 | 1.6 | 0.75 | 1.4 | 1.1 | 1.2 |
| Phenylalanine | 3.0 | 6.2 | 2.1 | 6.0 | 3.6 | 7.6 | 2.7 | 3.1 |
| Proline | 4.2 | 3.7 | 2.7 | 5.6 | 15.3 | 24.1 | 6.6 | 3.9 |
| Serine | 4.1 | 7.3 | 3.9 | 6.1 | 3.2 | 1.8 | 4.2 | 3.5 |
| Threonine | 3.4 | 4.0 | 2.4 | 4.7 | 1.9 | 2.3 | 3.1 | 4.0 |
| Tryptophane(alkaline hydrolysis) | 1.3 | — | 0.65 | — | 0.70 | — | 1.1 | 1.9 |
| Tryptosine (acid hydrolysis) (alkaline hydrolysis) | 2.7 | 7.9 | 1.5 | 3.3 | 1.6 | 4.2 | 1.9 | }2.3 |
| | 2.2 | — | 1.3 | — | 1.6 | — | 1.9 | |
| Valine | 5.8 | 9.3 | 4.1 | 8.3 | 3.5 | 3.7 | 4.9 | 5.1 |
| Insoluble humin | 1.9 | — | 1.4 | — | 0.85 | — | 3.9 | 4.3 |
| Ammonia (acid hydrolysis) | 7.0 | 2.1 | 8.0 | 1.5 | 23.0 | 4.7 | 11.5 | 5.8 |
| Total in acid hydrolysate | 100.1 ^d | | 91.6 ^d | | 100.8 ^d | | 99.4 ^d | 101.5 |

^a Spratt-Archer barley (Folkes and Yemm, 1956).

^b Haisa II barley (Waldschmidt-Leitz and Brutscheck, 1955).

^c Glutamic acid+α-alanine.

^d Amide와 tryptophane 생략, 中央치는 glutamic acid로 생각된다.

기를 갖는것 (glutamic acid-aspartic acid, leucine 그리고 phenylalanine), 뿐만 아니라 여러개의 carboxyl을 발견했다. 그들은 또한 α-alanine, glutamine acid, 그리고 glycin을 갖는 수많은 carboxy 말단기를 관찰하였다. 그러나 말단기의 시험에서는 명백한 전체 과정이 밝혀져 있지 않다. 그러한 차이는 아마 품종이 다른 보리를 재료로 사용한 때문인 것 같다. 그리고 맥아의 hordein은 맥아가 진행되는 동안 母材의 변화로 더 많은 말단기를 가지고 있는 것 같다.

hordein의 전체 Amino산의 구성은 높은 비율의 proline, glutamic acid, 그리고 amide 태질소를 가

지고 있어 주목할 만하다. 그러나 또한 hordein은 아주 작은 양의 lysine을 가지고 있다. 보리와 맥아로부터의 전체 hordein부분의 완전한 amino산 분석은 (표 24) 알려진 곡물 prolamine의 구성과 비교될 것이다. 새로운 amino산의 합성과 배의 성장에 요구되는 90%의 hordein질소가 이들 (glutamic acid, proline 잔재물)로부터 나오는데 반해, hordein의 질소의 60% 정도만 glutamic산과 proline 잔재물에 존재한다는 것은 이상한 일이다. Waldschmidt-Leitz (1957, 1959)는 전기이동법에 의하여 세가지의 hordein부분을 분리하였다. 그다음 세가지의 hordein 부분을 Moore와 Stein의 방법(1949)(표

표 24. 곡물 prolamin의 amino산 분석의 비교
(Waldschmidt-Leitz and Brutscheck, 1955)
Results as g. amino acid/100g. protein.

| Amino Acid | Prolamine | | |
|-------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------|
| | Barley Hordein | Wheat Gliadin ^a | Maize Zein ^a |
| α -Alanine | — ^b | 2.0 | 11.5 |
| Arginine | 1.1 | 2.7 | 1.8 |
| Aspartic acid | 1.6 | 3.6 | 5.7 |
| Cystine | 1.7 | 2.5 | 1.0 |
| Glutamic acid | 46.9 ^b | 45.7 | 27.0 |
| Glycine | 1.1 | 1.0 | 0.0 |
| Histidine | 0.9 | 2.3 | 1.7 |
| Isoleucine | 4.7 | 5.1 | 7.4 |
| Leucine | 7.6 | 6.7 | 24.0 |
| Lysine | 2.6 | 1.2 | 0.0 |
| Methionine | 1.4 | 1.6 | 2.3 |
| Phenylalanine | 7.6 | 6.3 | 6.5 |
| Proline | 24.1 | 13.2 | 10.5 |
| Serine | 1.8 | 4.8 | 7.8 |
| Threonine | 2.3 | 2.1 | 3.0 |
| Tyrosine | 4.2 | 3.3 | 5.3 |
| Valine | 3.7 | 2.6 | 3.0 |
| Ammonia | 4.7 | 6.2 | 3.0 |

^a Block and Bolling (1951).

^b glutamic acid와 α -alanine은 같이 추정됨

25)으로 분석하였다.

세가지는 모두 높은 glutamic acid와 proline 가를 나타냈다. 그러나 이들 두가지의 amino산의 양은 pN4 2-4에서 이동도가 감소함에 따라 증가했다. 전기이동법에서 hordein 구성물의 이상한 양상은 상행 Limb와 하행 Limb에서의 단백질 형태 (Protein pattern)가 다르다는 것이다. 같은 관계가 있는 단백질인 gliadin의 이러한 특성은 존재하는 단백질 사이의 상호작용에 의해 일어나는 boundary anomaly에 기인하는 것이라 생각된다. 그러나 Waldschmidt-Leitz는 그림에도 분리한 $\alpha-(\beta+\gamma)$ - 그리고 $(\delta+\epsilon)$ -을 다시 전기이동시켜 같은 전기이동 방식을 하는 물질을 얻었다. 그러므로 hordein부분은 재생력이 강하고 실제 물질은 구성하는 기본이 되는 것으로 생각된다. Waldschmidt-Leitz and Brutscheck(1958)은 보리에 있어서 이러한 부분의 양은 상당히 잘 변한다는 것을 밝혔다. δ -hordein이 맥주

표 25. hordein의 독립된 구성물의 amino산 분석
(Waldschmidt-Leitz, 1957, 1959)

결과는 단백질에 있어 전체 N의 N%로 표시

| Amino Acid | Hordein Component | | |
|-------------------|-------------------|----------------|-------------------|
| | α | $\beta+\gamma$ | $\delta+\epsilon$ |
| α -Alanine | 2.9 | 2.6 | 1.3 |
| Arginine | 6.0 | 5.4 | 2.2 |
| Aspartic acid | 3.0 | 0.9 | 1.3 |
| Cystine | 0.8 | 1.1 | 1.6 |
| Glutamic acid | 23.0 | 26.3 | 30.4 |
| Glycine | 2.2 | 1.3 | 1.5 |
| Histidine | 3.5 | 2.4 | 2.3 |
| Isoleucine | 3.2 | 2.4 | 2.0 |
| Leucine | 6.1 | 4.6 | 3.0 |
| Lysine | 1.9 | 1.7 | 0.9 |
| Methionine | 0.7 | 0.8 | 1.3 |
| Phenylalanine | 2.2 | 3.0 | 4.0 |
| Proline | 10.7 | 12.8 | 18.6 |
| Serine | 3.7 | 3.0 | 1.2 |
| Threonine | 3.9 | 1.1 | 1.2 |
| Tyrosine | 2.4 | 2.6 | 1.7 |
| Valine | 3.7 | 3.9 | 1.0 |
| Gross Value | 93.1 | 89.8 | 93.0 |

의 chill-haz의 protein과 매우 흡사한 작용을 한다는 것이 일찌기 발견되었기 때문에 높은 chill-stability를 갖는 양조용 보리를 선발하는데 전기이동분석이 큰 도움이 된다는 것이 밝혀졌다. Pollock et al(1959)도 이와 비슷하게 proctor와 Maythrope 보리의 hordein 추출물의 전기이동 양식 사이의 차이를 70%의 에틸알콜을 사용하여 밝혔다. 그렇지만 이들은 40% 에틸알콜에 의해 먼저 보리로 부터 Anthocyanogen (Harris and Ricketts 1958 a.b)이 제거되면 그 다음 70%의 ethanol에 의해 추출된 hordein의 전기이동 방식은 매우 유사하다는 것을 밝혔다. hordein은 70% 에틸알콜에서 불가역적으로 같은 호분에 있는 Anthocyanogen과 결합한다는 것이 그들(pollock et al)에 의해 밝혀졌으므로, Anthocyanogen은 틀림없이 단백질의 전기이동에 영향을 주는 것 같고, 여기에 비추어 초기 과학자들의 업적을 재평가 하는 것은 좋은 일일 것이다.

어떤 과학자는 hordein을 추출하기 위해 가열된

70%의 에틸알콜을 사용했고 어떤 학자는 저온의 에틸알콜을 썼다. Pollock et al(1959)는 보리와 맥아로부터 위의 두가지 방법으로 추출한 단백질을 체계적으로 비교하였다. 저온의 70% 에틸알콜에 의해 추출된 것(hordein I)과 고온의 70% 에틸알콜로 추출한 것(hordein II)은, -95%의 ethanol에 녹으며 많은 양의 지방에 비해 혼합되는 다른 물질(hordein I b와 II b)은 정상적으로 hordein과 연결된 높은 amde 함량을 갖고, 20%의 에틸알콜에 녹는 물질(hordeins Ia과 IIa)를 가지고 있었다. 70%의 에틸알콜에만 녹을 수 있는 물질(hordein Ic와 hordein IIc)는 이전에 분리된 것과 비교되었다.

그런데 hordein Ic는 전에 밝혀진 것처럼 5개의 구성물을 가지고 있었다. 그렇지만 hordein Ic는 비록 hordein IIc가 곡물에 있을 때는 70%의 저온의 에틸알콜에 녹지 않지만, hordein IIc가 분리될 때 70%의 에틸알콜에 가용성이기 때문에 IIc와 다르기 때문에 그것은 분리하는 도중에 변화한다는 것을 알 수 있다. 희석된 acetic acid는 보리에서 얻은 hordein IIc에서 단백질을 제거 하였다. 이 물질은 hordealin (희석된 acetic acid에 의해서는 추출되지만 저온의 70% 에틸알콜에 의해서는 되지 않는다)이라하는 전구체로써 곡물에 존재한다. 더우기 hordein Ic도 보리에 있어서 전구체 (여기서 분리한 물질은 가용성이며, 그러므로 립 자신으로부터 acetic acid에 의해 추출될 수 없다)로써 존재하는 것으로 생각된다. 이렇게 하여 pollock et al에 분리된 protein 분리는 아직도 그 범위가 없는 것으로 생각되며 더욱 주의깊게 hordein의 한계를 결정하고, 이것과 glutelin의 관계를 밝혀야 할 것이다.

70%의 에틸알콜 처리에 의해 분해되어 hordein으로 유리되는 결합의 특성은 상당한 관심거리이다. 그러나 그것이 아만 맥아가 진행되는 도중에 분해되어서 단백질이 유동화에 민감하게 되는 것 같다. 더우기 hordein이 맥주의 haze의 형성에 포함되어 있으므로 Anthocyanogen과 단백질의 결합의 성질은 (haze 형성에서 중요한 요인이라 생각되는) 양조업자와 맥아 제조업자에게 상당히 중요한 것이다

표 26. 보리의 Hordein fraction 생산량
(전체 단백질중의 비율)

| 70% ethanol에 의해 추출된 hordein의 생산량 | Grist의 처리전 |
|---|--------------|
| In the cold | Under reflux |
| 9.58(IIIc) | 2.47(IVc) |
| 3.71(Ic) | 3.70(IIc) |
| 3.81 | 0.45 |
| None (물로 추출) (물과 1% acetic acid 추출) | |

보리의 hordein fraction의 질소 성분

| Fraction | Source | N(%) |
|----------|--------------|------|
| Ia | 보리 | 1.5 |
| | 맥아 | 3.5 |
| | Spent grains | 4.1 |
| Ic | Barley | 15.5 |
| | Malt | 15.1 |
| | Spent grains | 10.5 |
| IIa | Barley | 13.8 |
| | Malt | 5.1 |
| | Spent grains | 11.8 |
| IIc | Barley | 17.0 |
| | Malt | 15.2 |
| | Spent grains | 13.3 |

⑤ glutelin

glutelin 혹은 hordenin 분리는 70%의 에틸알콜로 염분 추출물에서 다른 물질이 추출되고 난 다음에 곡물에 남는 단백질이라 생각했기 때문에 적어도 그 定義만은 확실하다. 이것은 붉은 산과 alkali에서 용해되며, MgSO₄ 같은 염에 의해 부분적으로 침전도 된다. 0.02N 염산으로 추출하는 것을 포함하는 scriban의 방법을 쓰는 교토검정법을 쓰면 조단백질의 변성에 의한 침전이 수반된다. 전체 glutelin의 amino산 분석을 하기 위해 Folkes and Yemm (1955, 1958, cf csonka and Jones 1929)은 glutelin을 보리로 부터 직접 추출 하기 위해 수산화나트륨을 가지고 있는 55%의 ethanol을 사용했다. 그리고 용액의 pH를 64~65에 고정시켜 그것을 침전시켰다. hordein과의 혼합을 막기 위해 glutelin을 매우 희석된 용액으로부터 침전시키는 것은 중요하다. 이렇게 얻어진 단백질은 70%의 에틸알콜을 사

용한 보리의 추출물의 전체 조 장기 보다 더 잘 정제된 것으로 생각된다. 왜냐하면 그것의 amide함량(10.2~10.3%)이 alkaline 추출물로부터 얻은 잔유질소 보다 높기 때문이다.

Folkles와 Yemm의 의해 변성된 albumin-globulin이라 생각된 잔유질소는 Bishop의 방법을 세서 얻은 glutelin과 잘 혼합되는 것 같다. 사실 Lontie와 Voets(1959)는 초기의 방법을 사용하여 수성 에틸알콜로 얻은 추출물에 남은 단백질은 수성에틸알콜의 사용과, hordein이 추출되는 것 같은 더 계속된 단백질 분석을 감소시키는 작용물의 사용에 의해 다시 추출된다. 이로 부터의 잔유물은 염에 녹는 단백질과 비슷하다. 그럼에도 불구하고 glutelin은 같은 성질을 갖지 않는다. 그리고 scriban 이 분리를 α -와 β -구성물로 분리하였다. glutelin fraction의 가수분해와 hydrosate의 amino산의 분석 사이에는 α -fraction은 11.8%의 질소 함량을 가지고 있고 β -분리는 15.1%의 질소를 가지고 있음에도 불구하고 중요한 차이는 없는 것으로 밝혀졌다. 각각의 amino산의 총량은 가수분해물과 닉히드린 반응에 의해 나타난 염색의 강도에 따른 각각 酸의 수의 배치 chromatogram에 의해 평가되었다. 그래서 얻은 결과는 Folk와 Yemm(표 24)이 얻은 결과와 비교되지 않는다. 그러나 여기서는 α - β 그리고 잔류 glutelin을 비교하는데 참고되라고 표 27에 실었다.

glutamic acid와 leucine의 높은 함량은 주목할만하고 이것은 밀과 옥수수의 glutelin의 함량과 비교된다. 그러나 Folkles와 Yemm이 전체 glutelin에 존재한다고 밝힌 cystin은 어느 것도 chromatogram에 의해 식별되지 않는다(표 24), 잔류 glutelin 분리는 amino산 구성에 있어서, α 와 β -constituent와 다소 차이가 있다. 그러나 전체의 36%를 차지하고 있다고 하긴 하지만 정확한 성질은 불확실하고 glutelin을 얻기 위한 분별 분류법은 만족스럽지는 않다. 그렇지만 추출할 때 산이나 알칼리의 매질을 사용하면 부분적인 변성을 일으킨다. Alkaline추출 용매는 핵산도 추출시킨다. 그리고 여기에는 다른 용매의 사용은 더욱 연구되어야 할 과제로 남아 있다. 이러한

표 27. 보리 glutelin의 fraction의 amino산 구성 (Scriban, 1951)

| Amino Acid | α -Glutelin | β -Glutelin | 잔 유 glutelin |
|-------------------|--------------------|-------------------|-----------------|
| α -Alanine | 3 | 3 | 5 |
| Aspartic acid | 1 | 1 | 5 |
| Glutamic acid | 10 | 8 | 7 |
| Glycine | 5 | 5 | 1 |
| Histidine | 2 | 2 | 2 |
| Arginine | 2 | 0.5 | |
| Lysine | 2 | 2 | |
| Leucines | 8 | 8 | 7 |
| Phenylalanine | 5 | 5 | 2 |
| Proline | Present | Present | ? |
| Serine | 5 | 4 | 0.5 |
| Threonine | 1 | 1 | 0.5 |
| Tyrosine | 1 | 0.5 | 1 |
| Valine | 4 | 3 | 6 |

연구의 시초는 먼저 염에 녹는 단백질과 hordein을 제거한 후 수성의 isopropanol에 0.2% 녹은 sodium bisulphite를 사용하여 보리 meal로부터 glutelin을 추출한 Lontie et al (1953)에 의해 이루어졌다. 그런데 단백질용액은 disulphide linkage의 환원에 의해 thio-군으로 된다는 것이 주장되었다.

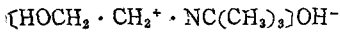
⑥ 비 단백질성 질소 화합물(아미노산과 펩타이드)

보리에서 이 부분은 먼저 Brown(1907)에 의해 연구되었는데 그는 물로 곡물을 추출시켜, 추출 aspartic acid로부터 asparagine tyrosine과 leucine(표 27)과 Choline(XVII) betaine을 분류하였다. 이러한 후자의 화합물의 존재는 조직의 생장에 기본이 되는 메틸화 반응 과정에 포유동물의 조직이나 미생물에도 포함되어 있다. 보리와 맥아의 비단백질 태질소는 단순하게 formaldehyde와 formol-Nitrogen에 의해 적정된다. 그리고 그것은 amino acid, amide peptide, purine과 다른 amino 화합물과 결합되어 있는 것으로 생각된다. Schild(1935)가 보리의 각각의 amino산을 조사했지만 (즉 cystine, tyrosine 그리고 tryptophane), MacLeod(1951) Sandegren and Ljungdahl(1950) 그리고 Scriban이 paper chromatography법을 사용하기 전까지는 amino산과 peptode의 구조의 연구가 불가능하였다.

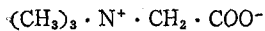
표 28. Malting되는 종의 보리의 amino산의 변화
(Scriban, 1951)

| Amino Acid | 보리 | 1일 | 3일 | 5일 | 6일 | 8일 | 맥 아 |
|------------------------------|---------|----|------|------|------|------|------|
| α -Alanine | 10 | 8 | 12 | 12 | 10 | 12 | 8 |
| β -Alanine | 1 | ? | ? | 1 | ? | ? | ? |
| α -Amino adipic acid | + | | | | | | |
| γ -Amino butyric acid | 9 | 4 | 4 | 8 | 10 | 12 | 7 |
| Arginine | 2 | 1 | 1 | 3 | 3 | 5 | 3 |
| Asparagine | 2 | ? | 1 | 2 | 3 | 5 | 1 |
| Aspartic acid | 7 | 1 | 4 | 6 | 5 | 2 | 6 |
| Cystine derivatives | 1 | ? | ? | ? | 1 | 2 | 1 |
| Glutamic acid | 8 | 1 | 2 | 5 | 6 | 6 | 8 |
| Glutamine | ? | ? | ? | 2 | 3 | 5 | 1 |
| Glycine | 9 | 2 | 3 | 6 | 6 | 5 | 3 |
| Histidine | 3 | 1 | 1 | 3 | 4 | 5 | 3 |
| Leucines | 8 | 5 | 10 | 14 | 10 | 10 | 7 |
| Lysine | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 9 | 4 |
| Methionine | ? | + | + | + | + | + | |
| Phenylalanine | 2 | 1 | 3 | 5 | 5 | 5 | 2 |
| Proline | Present | + | Much | Much | Much | Much | Much |
| Serine | 5 | 2 | 3 | 6 | 6 | 5 | 4 |
| Tryptophane | | | | + | + | + | + |
| Tyrosine | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 1 |
| Valine | 6 | 3 | 9 | 10 | 10 | 10 | 9 |

현재는 amino산에 기인하는 것이 아니고 laevulinic acid에 기인하는 것으로 알려졌다.



Choline(X V II)



Betaine(X V III)

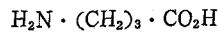
Spratt-Archer 보리를 이 방법으로 분석하였더니 α -alanine, β -aminobutyric acid (X, IX), arginine, asparagine, aspartic acid glutamic acid, glutamine, glycine, isoleucine, leucine, cystine, phenylalanine, proline, valine이 포함되어 있었다.

stella 보리에서 조사하였더니 β -alanine (XX) cystine histidine, tryptophane, tyrosine theronine 그리고 여러가지 구별되지 않는 peptide 이외의 나머지는 Spratt-Archer 보리와 거의 같았다.

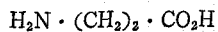
이러한 amino산들은 확실히 동일하지 않은 amino산인 "pig-rouge"(지금은 Amino산이 아니고 laevulinic acid로 알려져 있다.)을 가지고 있는 전체 보리의 가수분해물에서 밝혀진 것과 비교된다. Cystin

과 Methionin은 보리의 유황 성분중 84%를 차지한다. 위에 말한 것 이외의 보리에서도 methionine과 glutamine은 없고 α -aminoadipic acid를 가지고 있는 amino산이 발견되었다. Paper Chromatogram에서의 산에 있는 지역의 밀집도의 광학상의 비교에 근거를 두어 Scriban은 표 28에서 보인 바와 같이 맥아로 되지 않은 보리와 맥아가 진행되는 과정중의 여러단계의 톱의 amino산 측정치를 얻었다.

어느 한 단계에서 그 때까지 동정되지 않은 amino산이 발견되어, 분리 되었고 L(-)-pipercolinic acid (piperidine-2-carboxylic acid [XXI] (Harris and Pollock, 1953a).



γ -Aminobutyric Acid(XIX)



β -Alanine(XX)

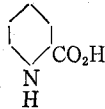
또한 후자는 맥아와 보리에서 동정이 안된 것으로

표 29. 성숙하는 보리의 단백질량과 아미노산

| Date of Sampling | 건물중의 N% | | Protein (Nx 6.25) % | | Amino Acid Nitrogen % dry weight | | Amino Acid Nitrogen (g. per 1,000 corns) | | Ratio of Protein to Starch | |
|------------------|---------|------|---------------------|------|----------------------------------|-------|--|-------|----------------------------|------|
| | A* | B | A | B | A | B | A | B | A | B |
| 24th June | 2.18 | 1.77 | 13.6 | 11.1 | 0.038 | 0.061 | 0.016 | 0.021 | 5.68 | 5.03 |
| 29th | 1.59 | 1.55 | 9.9 | 9.7 | 0.106 | 0.089 | 0.073 | 0.036 | 1.63 | 4.03 |
| 6th July | 1.46 | 1.45 | 9.1 | 9.1 | 0.053 | 0.113 | 0.061 | 0.087 | 0.46 | 1.54 |
| 13th | 1.20 | 1.24 | 7.5 | 7.8 | 0.057 | 0.065 | 0.031 | 0.103 | 0.19 | 0.21 |
| 20th | 1.21 | 1.20 | 7.6 | 7.5 | — | 0.009 | — | 0.020 | 0.13 | 0.14 |
| 27th | 1.22 | 1.27 | 7.6 | 7.9 | 0.007 | 0.003 | 0.024 | 0.010 | 0.12 | 0.13 |
| 3rd August | 1.23 | 1.33 | 7.7 | 8.3 | — | — | — | — | 0.12 | 0.13 |
| 10th | 1.37 | 1.42 | 8.6 | 8.9 | 0.005 | 0.003 | 0.021 | 0.010 | 0.13 | 0.14 |
| 17th | 1.48 | 1.35 | 9.3 | 8.4 | — | — | — | — | 0.14 | 0.13 |
| 24th | 1.42 | 1.24 | 8.9 | 7.8 | — | 0.007 | — | 0.021 | 0.14 | 0.12 |
| 28th | 1.41 | 1.25 | 8.8 | 7.8 | 0.003 | 0.004 | 0.012 | 0.015 | 0.13 | 0.12 |
| 27th September | 1.37 | 1.26 | 8.6 | 7.9 | — | — | — | — | 0.13 | 0.12 |

* A=Carlsberg barley.
B=Spratt-Archer barley.

관찰된 몇가지 amino산도 가지고 있었다.



Pipecolic acid(XXI)

맥이나 맥아의 가수분해물의 추출물에서는 밝혀지지 않았지만 Hydroxy proline (cf 표 28)은 출보리 가수분해물에서 존재한다. 그렇지만 Brown에 의해 동정된 몇가지를 제외한 보리와 맥아의 몇가지 amino산-Pipecolic acid, γ -aminobutyric acid(Scriban, 1951) 이 동정되었고 정밀하게 특징이 밝혀졌다.

Pipecolic acid는 독일종 보리의 생육기 전체에서 발견되었다. 또한 이들 연구자들은 극히 초기단계의 입에서, α -alanine, γ -amino butryc acid, arginine, asparagine, aspartic acid, glutamic acid, glycine, histidine, methonine phenylalanine, proline, serine, glutamine, threonine과 적은 양의 cystin과 lysine을 동정하였다. Tryptophan과 Tyrosine은 후기단계에서 검사 할 수 있고 이때의 Methionin의 비율은 증가 하였으나 그 후에는 없어졌다. 그리고 영국종 보리에서 leucine과 알려지지 않은 화합물인 "Y"가 발견되었다. amino산의 형태

는 성숙의 초기와 후기 단계에 걸쳐 거의 변화가 없는것 같으나 곡물에 대한 전체 amino산의 양은 이삭이 형성된 후 4주일 후에 최대가 되었다. (표 29) amino산의 chromafogram에서 이러한 물질과 peptide에 의한 범위가 밝혀 졌는데, 이러한 것은 거의 실험성이 없는 것이다. 그렇지만 Scriban(1951)은 보리에 몇 개의 간단한 중성의 peptide가 존재한다고 결론을 내렸다.

그래서 적어도 7개 이상의 산성 peptide가 식별되었다. 그런데 이들의 특징은 paper chromatography 상의 Rf 値에 의해서만 나타난다. 그리고 각각의 물질의 amino산 구성은 밝혀지지 않았다.

Scriban은 이러한 acidic peptide를 단백질 합성에 있어서의 중간물질이라 생각했다. 그러나 origin peptide의 기원은 성숙과정의 acidic protein 특히 hordein의 분해에서 오는 것 같다. 보리의 저장 단백질 중에 있는 glutamic acid와 aspartic acdeil의 높은 비율은 필연적으로 모단백질의 가수분해에 의해 많은 acid peptide의 형성을 유도하는 것이 틀림없다. 더우기 일반적으로 단백질 합성이 단순한 peptide를 경유하여 일어나는지 혹은 활성이 강한 Adenylate나 그의 화합물을 경유하는 아미노

산으로 부터 되는 지는 아직 확실하지 않다.

적어도 형식적으로나마 Amino산의 Acyl유도체와 관계있는 화합물이 Virtanen과 그의 연구진에 의해 곡물에서 발견되었다. 이렇게 하여 Virtanen과 Hietala(1955)는 분쇄된 호밀로부터 benzoxazolinone를 분리하였고 Virtanen et al (1956)은 분쇄된 밀과 옥수수로부터 6-methoxy benzoxaline를 분리했다. 이러한 oxazolinone은 사실 2:4-dihydroxy-1:4-benzoxazin-3 on과 2:4-dihydroxy-7-Methoxy-1:4-benzoxazin-3-on의 배당체로부터 만들어지며 발아를 억제하고 미생물의 성장을 억제하는 (Antimicrobial Agent) 물질이다. 사실 Linko et al(1961)은 맥아 과정에서 손실을 줄이고 계획적으로 맥아의 진행을 촉진시키기 위해, gibberellin과 함께 위와 비슷한 물질인 2(3)-benzoxazoline을 사용하기로 하고, 2(3)-benzoxazoline만을 사용하기도 했다.

(3) 맥아의 질소성분

이미 말한 바와 같이 보리의 질소 화합물은 맥아가 진행되는 중에 복잡한 일련의 변화를 말한다. 현재 이런 설명을 하는 것은 최종 맥아의 화학적 구조와 그것을 맥아생산과 가마에 의한 건조의 조건에 관하여 원래의 보리에 연관시키려 함이다.

맥아가 진행되는 동안 배유의 원래 저장 단백질은 peptide와 amino산으로 분해되어 母材와 유사하게 전체 amino산의 구성을 갖는다. 이행에 의하여 배의 발달의 영양물이 되는 분해 산물은 복잡한 상호 변환에 의해 일어난다. 그들의 형성은 관찰된 것처럼 염분용액에 녹는 질소화합물의 부분의 증가에 상당히 큰 영향을 준다. 이에 대해서는 Brow(1909)과 Bishop(1929)가 주로 연구 하였는데 (1927, 1931) 결과는 다음 표와 같다.

발아의 첫날 동안에 형성되는 대부분의 가용성 질소화합물은 glutein 보다는 hordein으로부터 오는 것이다. glutein은 분해된다. 그러나 그와 비슷한 물질이 유포의 성장에 의해 다시 합성된다. (Wallis, 1950, 1951, Lüers, 1922) 이와 같이 하여 맥아가 되

| | 보 리 | 맥 아 |
|-----------|-----|-----|
| 비단백질 태질소 | 7 | 32 |
| Proteoses | 5 | 9 |
| Albumin | 13 | 10 |
| Globulin | 10 | 11 |
| Hordein | 37 | 17 |
| Glutein | 30 | 21 |

기 전의 배(embryo)는 곡물의 전체 질소량의 5~15% 밖에는 가지고 있지 않다. 그러나 최종 맥아에서는 전체 질소의 35~40%가 유포에 존재한다. 재합성되는 단백질의 정도는 맥아로 되는 시간에 의해 좌우된다.

| | 전체에 대한 질소함량 | | |
|---------|-------------|-----------|------|
| | Endosperm | Colyledon | Root |
| 칩 맥 | 86.8 | 13.4 | — |
| 5일된 맥아 | 72.8 | 18.1 | 9.1 |
| 11일된 맥아 | 51.5 | 36.3 | 12.2 |

그러나 formalin으로 적정시켜 얻은 가용성 화합물의 증가는 약6배가 되었다. 재합성의 총량은 5일 후의 맥아 조건하에서의 단백질분해의 총량과 대충 균형을 이루나, 발아하는 식물의 더욱 계속 연장된 생장은 배유에 저장된 단백질의 완전 소모를 초래한다.

전체적인 양상은 품종간에 차이가 있는 것 같다. 예를 들면 Vavilow(1944)은 Gloddor 보리의 발아에 있어서 glutelin은 계속적으로 분해되었고 hordein은 변하지 않은 반면에 Albumin과 globulin은 발아 후 7일동안 양에 있어 증가가 있다는 것을 밝혔다. 반대로 stamberg와 Mc Bain(1942)는 많은 6조맥의 품종은 맥아가 진행되는 동안 모든 단백질 부분이 감소했다는 것을 밝혔다. (Manncher, Atlas, Wisconsin, Oderbrucker, Manchuria, Velvet.) 반면에 2조맥에서는 염에 녹는 질소의 증가가 있다는 것이 밝혀졌다.

또한 맥아가 되는 동안의 보리의 모든 단백질 분리의 감소는, glutelin, hordein 그리고 leucosin이 각각 30%, 54%, 15%가 떨어져나간다는 것을 발견한 Schmal

(1941)에 의해 밝혀졌다. 그렇지만 glutelin에 있어서의 감소는 leucosin과 hordein이 양에 있어서는 증가한다는 것을 발견한 Chabot(1939)에 의해 밝혀졌다.

몇가지 예에서 분석의 여러가지 방법을 사용하여 분명히 야기된 앞에서 말한 세부항목의 차이에도 불구하고, 일반적 과정은 특히 배안에서의 신선한 단백질의 합성에 수반되는 배유 내에서의 저장단백질의 분해이다. 후기에는 초기 연구에 사용하지 못했던 전기이동법과 chromatography를 사용하여, 맥아가 되는 동안 각 보리 단백질의 상세한 분화와 배유의 단백질과 배의 단백질과의 관계를 더욱 상세히 설명해야 할 것이다.

① Albumin과 globulin

Saverborn (1944)은 β -globulin은 맥아가 되어도 영향을 받지 않지만, γ -와 δ -globulin은 α -globulin이 약간 파괴되는데 반해 상당히 많이 파괴된다는 결론을 내렸다. 이러한 globulin의 전체 globulin에 대한 비율이 작기 때문에, 전체 globulin의 입장에서 보면 순수한 소실은 적다.

Scriban은 albumin과 globulin 혼합물의 부분 A와 부분 B는 실질적으로 받아들인 5일이지만 생맥아에도 존재한다는 것을 밝혔다. 그렇지만 부분 B의 여러가지 구성물의 변태는 전기이동법에 의해 쉽게 분리되지 않기 때문에 아직 연구되지 않고 있다. Ouensel과 Ayräpää (see Scriban 1951)이 지적한 것과 같이 어떤 물질은 현재의 기술로도 분리가 어려운 다당류의 분해물과 같이 존재하는 단백질의 잘못된 정제된 복합물이다.

② Hordein

Osborne(1924)는 맥아의 hordein(bynin)은 보리의 hordein과 다르다고 믿었다. 그러나 Lüers(1919, 1922)와 Kraft(1920)은 그들의 아미노산 구성물로 보아서 같은 물질이라고 믿었다. 그런데 이들 후자들의 주장은 Bishop(1929)과 Forkes and Yemm(1958)에 의해 지지되었다. 보리와 "8일된 맥아"와 건조된 맥아로부터 추출한 hordein의 완전한 정성분

석에서 표 31와 같은 결과를 얻었다. 비록 숫자만에 보이는 양의 아미노산의 측정치를 나타내긴 하지만, 그럼에도 불구하고 이 숫자는 다른 정확한 hordein의 분석에서 나온 수치와 거의 비슷하다. (표 23) 그리고 이 수치는 기본적 아미노산을 제외한 세가지 표준의 단백질에서 일반적인 유사성을 나타낸다. 그렇지만 Gale의 방법에 의한 glutamic acid의 더욱 정확한 측정엔 전체 단백질에 대한 아미노산의 비의 점차적인 증가는 맥아가 진행됨에 따라서 일어난다는 것을 밝혔다. 그런데 이것은 hordein의 성분이 변화하는 것을 암시한다. 사실 전기이동법에 의해 판단되는 것 같이 맥아에 있는 보리의 hordein이 다섯 가지 구성물을 억제하긴 하지만 부분 c와 부분 d의 양은 특히 40°C에서 건조된 맥아에서 감소하였다. 보통 사용되는 고온에서의 건조에서는 단백질 성분의 변화가 거의 없었다.

표 31. 보리와 파생된 맥아로부터의 hordein의 amino acid 구성

| Amino Acid | Barley | "8-Day Malt" | Kilned Malt |
|---------------------|--------|--------------|-------------|
| α -Alanine | 6 | 5 | 7 |
| Arginine | 4 | 2 | 5 |
| Aspartic acid | 5 | 2 | 4 |
| Cystine derivatives | 3 | 1 | 1 |
| Glutamic acid | 30 | 30 | 30 |
| Glycine | 6 | 4 | 6 |
| Histidine | 1 | 2 | 4 |
| Leucine | 10 | 10 | 10 |
| Lysine | 4 | 4 | 3 |
| Phenylalanine | 2 | 3 | 4 |
| Proline | Much | Much | Much |
| Sreine | 6 | 6 | 6 |
| Tyrosine | 2 | 2 | 4 |
| Valine | 7 | 7 | 8 |

Scriban은 보리의 hordein 분자가 전기이동의 특성이 거의 영향을 받지않는 방법으로 분해된다는 것을 확인하여, 분자는 규칙적으로 순환하는 일련의 아미노산으로 구성되어 있다는 것을 암시했다.

<다음 호에 계속>