

보리와 맥아화학

윤 계 남

<조선백주 공장장>

임 응 규

<서울農大 副教授>

(5) 맥아로 되는 동안 보리의 gum과 Hemicellulose의 변화

보리 껌질의 hemicellulose는 맥아가 되는 동안에 양적이나 질적인 변화가 거의 없다(Aspinall and Ferrier 1957). 그러나 배유의 hemicellulose와 gum은 상당히 변화된다. 그럼에도 불구하고 가용성 Pantosan의 상당한 손실이 보리의 씨를 물에 담그는 동안에 껌질에서 일어난다. 전체의 40%가 이렇게 해서 분해된다. 일반적으로 말해서 배의 합성작용에 기인해서 발아되는 동안 Pantosan의 15%에서 20% 사이의 전체적 증가가 일어난다. 사실 Sucrose의 존재하에서 자란 두률배는 Pantosan을 합성하며, 이러한 합성은 배자신의 무게의 증가와 병행된다. 그렇지만 배가 배유와 접촉하여 자랄 때 배에 있어서 Pantosan의 증가는 배유에서의 감소에 수행되어 일어난다. 이러한 결과에서 Pantosan의 이행이 Pentose나 Pentose oligosauharide를 경유하여 일어나는 것이라 생각된다. 보리와 맥아로부터 가용성 Pantosan을 유리시키는 효소계가 존재하고 정상적인 맥아로 되는 조건 하에서 그의 작용은 가용성 Pantosan의 4배의 증가를 가져오는 것으로 생각된다. 보리 gum이 침전되기 위해 황산암모늄 농도에

서 침전되는 맥아 gum의 일반적인 경향은 주목할 만한 사실이고, 맥아가 침전되는 동안에 β -glucan이 소실된다. 이것은 맥아의 변화의 직접적인 측정이 될 수 있다. 그러나 발아 후 5일 혹은 6일 후의 신선한 Pantosan의 합성은 가용성 Pantosan의 총량이 세포벽의 분해에 관계되지 않는 세포벽의 분해에 의해되는 생산과 균형을 유지한다.

맥아가 침전되는 동안 보리의 가용성 Pantosan의 큰 증가에도 불구하고 오직 적은 양의 자유 Pantosan만이 유리된다. 그러므로, Pantosan의 분해는 가수분해되어 Pantosan으로 되는 것보다는 글리코시드 전이반응에 의해 침전되는 것 같다. 그렇지만 Lüer와 Volkamer(1928)가 보인 바와 같이, 녹색의 맥아는 보리 xylan을 분해하거나 xylose로 되는 주요한 핵심의(the elde pith to xylose) xylan을 분해하는 xylose을 함유하고 있으나 이 효소는 작용이 활발하지 못하기 때문에, 그리고 이러한 당이 바로 이동되며 맥아를 건조하는 도중에 멜라노이던 형성에 참여하는 것으로 보아 자유 Pentose가 축적되지 못하는 것으로 설명된다.

맥아에 존재하는 전체 gum 중에 Pentose은 보리에서는 14~20% 차지하고 있으며 glucan의 상대적 분포는 부수적으로 감소하는데 비해 gum에서는 70~90% 존재한다. 이러한 사실은 β -glucan이 맥아

가 진행되고 있는 과정 중 특히 전조중에 분해되는 사실이 기인한다. 맥아의 Pentosan이 보리의 Pentosan보다 더 낮은 점성을 가지고 있는 것은 맥아가 진행되는 중의 β -glucan의 소실은 보리 추출물보다는 주로 맥아추출물, 특히 맥아즙의 낮은 점성 때 문인 것이다. 그래서 맥아즙의 점성은 맥아의 변형태의 평가 단위로 사용하자는 의견이 제의되었다. 이러한 제안은 비록 영국 맥아와는 일치하지 않는 더 긴 발아시간 때문에 영국의 연구자들은 찬성하지 않았지만 유럽 대륙의 연구자들에게서는 상당한 지지를 얻었다.

Preece는 gum의 분해산물을 down을 분해하는 효소를 cytoelastic euzyme과 cytoytic enzyme의 두 가지로 분류했는데 Cytoelastic enzyme는 동시에 많은 수의 환원그룹을 유리시키지 않고 gum의 농도의 점성을 감소시키지 않는 것이고, cytoytic enzyme는 점성에는 거의 효과가 없으나 비교적 높은 비율의 환원그룹을 유리시킨다. cytoelastic 작용은 기질

의 끝이 잘 분열되어 기질분자의 크기가 감소되는 것에 기인한다고 설명되고, cytoytic 작용은 환원능력을 가지고 많은 작은 조각을 유리시키는 기질에 두 끝을 맞앤 공격에 기인한다.

β -glucan에서 cytoelastic 공격을 유발시키는 효소는 endo- β -glucanase(Preece et al. 1954), 혹은 endo- β -Polyglucosidase라고 불려진다. 그리고 큰 분열산물을 부가적으로 생산하고 이 효소는 lichenin의 분해의 산물로부터 분리한 것과 같은 성질을 가진 것으로 더욱 복잡한 saccharide의 연속물질과 laminaribiose와 cellobiose를 연쇄된 작용으로 생산한다.

β -glucan에서 cytoytic 공격을 일으키는 효소는 exo- β -glucanase나 exo- β -Polyglucosidase라 불린다. 그런데 이 효소는 기질분자의 끝으로부터 cellobiose, laminaribiose와 glucose 단위를 쪼개는데 작용한다.

이 효소는 일찍 발견한 lichenin을 cellobiose로 분해시키는 lichenase와 동일물인 것으로 생각된다.

표 13. 보리의 gum의 구성에 있어서 맥아의 효과

추출전의 꼭물처리	gum 생산량 (%)		gum의 점성		Pentose (gum중의 %)		Glucose (%)		Pentose (%)	
	보리	맥아	보리	맥아	보리	맥아	보리	맥아	보리	맥아
무처리	2.38	2.48	1.8	1.4	17.9	73.0	1.96	0.66	0.42	1.82
Papain	1.78	0.65	2.3	3.2	14.4	72.5	1.52	0.18	0.26	0.47
Alcohol	1.00	0.31	332	6.4	17.0	85.0	0.83	0.05	0.17	0.26
Alcohol과 papain	1.40	0.54	600	4.2	20.5	89.0	1.11	0.06	0.29	0.48

cellobiose와 laminaribiose의 형성을 그들이 각각 cellobiose와 laminaribiose에 의해 glucose로 전환된 후에 일어난다. cellobiose의 경우는 보리나 맥아에서 Pringsheun과 Leibowite(1923) 그리고 Euder and Soji (1940)에 의해 밝혀졌고, laminaribiose는 Dillon and O'colla(1951)에 의해 밝혀졌다. 이러한 가수분해가 일어나는 정도는 비록 일반적으로 endo-enzyme의 확성을 빨아후에 가장 크지만 맥아의 조건에 의존하는 것 같다. 이것과 연관시켜 mannose로부터 mannose를 생산하기 위한 결합된 작용인 보

리에서 mannanase와 mannanobiase의 작용을 연구한 것은 흥미있다. 반면 Ehrlich(1927)은 Pectinase의 존재를 밝혔다. 배유에 Pectin이 존재하지 않는다는 관점에서 보아 Pectinase의 정확한 기능은 아직 밝혀져 있지 않다.

Pentosan의 가수분해는 적어도 네 가지 형태의 효소계(enzyme system)에 의해서 일어나는 것으로 보인다. endo-glucanase와 유사하는 endoxylanase는 araboxylan 위에서의 연장된 작용으로 뒤에 xylobiose에 의해 xylobiose로 쪼개지는 xylobiose와 xyl-

otriose를 포함하는 일련의 saccharide를 생산한다.

이러한 반응은 Lüers와 Volkamer에 의해 밝혀졌다 exoxylanase는 araboxylan으로부터 xylobiose를 생산하고 어떤 arabinose가 제거한 후 oligosaccharide가 생긴다. free-arabinose가 arabinase에 의해 araboxylan의 옆사슬로 부터 신속히 유리되었다. 그렇지만 이러한 Pentosanase의 작용에도 불구하고 맥아에 있어서 Pentosan의 축적은 불용성의 hemicellulose가 효소에 의해 용해되기 때문이며 보리와 맥아의 알룰추출물과 수성추출물 사이의 Pentose와 Pentosan의 분포에 대한 Harris와 Mea William(1954)의 연구에서 수성추출물에서 가장 넓은 부분의 Pentosan이 발견되며 그래서 분자가 상당히 복잡하다는 것이 밝혀졌다. 이러한 Pentose 유도체의 분리는 아직도 되지 않고 있으며 맥아즙과 맥주의 Pentosan을 연구하기 위해 Held과 MacFarlane(1957)이 사용한 전기영동법은 상당히 유용하게 사용된다.

7. 간단한 가용성 탄수화물과 fructosan

(1) 분류와 화학

성숙한 보리에 남아 있는 간단한 탄수화물은 대개 발아후에 배의 제조에 포함된 변화를 포함하는 복잡한 일련의 변화로부터 온 잔사이다. 그래서 더 간단한 탄수화물은 상당한 흥미를 끌고 있고 보리에 있어 그것의 존재는 수십년부터 인정되었다. 이렇게 하여 1875년 Kühnemann과 뒤의 Kjeldahl(1879)는 알아되지 않은 보리에서 sucrose(V)의 존재를 입증했고, 반면 O'sullivan(1886)은 raffinose(VI)와 fructose(VII)의 존재를 추정하는데 쓰는 광회적으로부터 환원당을 분리했다. 그렇지만 Taufel과 Müller(1642)에 의해 환원당에는 주로 glucose(VIII)를 포함되어 있으며 fructose는 아주 적은 비율로 분포되어 있다는 것을 발견했다. glucose와 raffinose는 밀의 유아의 추출물로부터 결정화 되었다.

비록 O'sullivan이 보리의 구성물로 maltose(IV)를 확인하기 했지만 그러한 발견은 그 분야의 후세

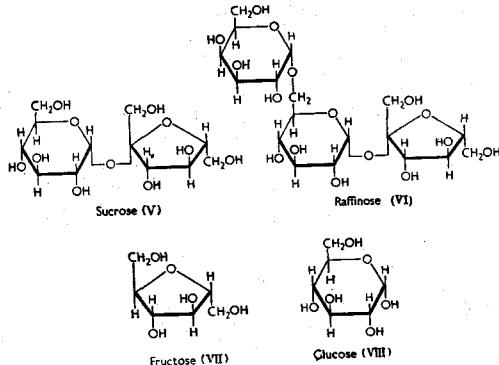


그림 15

과학자에 의해 재현되지 못했다. 그러나 Pringalle(1927)과 James(1940)은 maltose를 발견했고, chromatographic법방을 사용한 그 뒤의 과학자들은 아주 적은 양으로지만 chromatography상에서 모든 면에서 maltose와 같이 작용하는 물질을 발견했다.

곡물의 성숙과정에 일어나는 전분의 분해의 정도에 의존하는 것으로 보이는 양적 변화도 있었다. Mac Leod가 지적한 것처럼 그 변화는 β -amylase의 활성이 가장 크다고 생각되는 곡물의 부분인 부호분층과 호분, 그리고 배의 내부지역에서 일어난다. 그래서 이러한 효소는 성숙과 저장과정 중에 같은 세포에 있는 전분에 서서히 작용하는 것이라고 생각된다.

보리의 가용성 탄수화물 전체의 50% 정도가 1878년 Muntz에 의해 곡물에서 확인된 fructosans이라 알려진 fructose의 축합산물에 의해 분포하는 것 같다 그는 "Synanthrose"가 성숙과정중에 전분에 의해 배치되는 모든 곡물로부터 사라진다고 믿었다. 그러나 Colin과 Beval(1923a)는 "synanthrose" sucrose에 의해 섞이며 그러므로 초기연구의 정확한 중요성은 의심스럽다고 했다. 그렇지만, 후에 귀리를 제외한 보리와 밀과 호밀에서 fructosan은 성숙기 전체를 통하여 존속하며 마지막 단계의 함량은 전물중의 0.5%라는 것을 발견했다. 분석에 chromatographic 방법과 비색방법을 사용한 Harris와 Macwillian(1957)의 최근의 연구에서 성숙한 Spratt-Archer보리와 Carlsberg보리(표 15-12)의 fructosan함량은 Cu 1% 이상이었다는 것이 밝혀졌다. 이것은 아무것도 함

유하고 있지 않는 Kaffircorn(Sorghum)에서의 경 우와는 대조를 이룬다.

보리의 추출물의 검사에 Paper Chromatography 법의 사용에서 탄수화물의 구성물은 초기의 연구자들의 연구결과에 의해 추정된 것보다는 훨씬 복잡하다는 것이 밝혀졌다. 예를 들면 Mac Leod(1951)는 sucrose의 추출물과 maltose의 추출물사이의 중간정도인 보리추출물로부터 농축물을 분리했다. 그런데 이런 농축물은 아직까지 보리의 sucrose에서 유사한 것도 발견되지 않는 것이다. 그 물질은 1몰의 glucose 와 2몰의 fructose로 되어 있어서 glucodifructose라는 이름이 붙었다. 그것이 in-Vertase에 의해 완전히 분해된다는 관점에서 보면 그것은 2개의 β -fructofuranose 단위를 가지고 있다고 결론지어 진다. 유사한 물질이 효모와 Hop추출물, 그리고 높은 농도의 invertase에서의 Sucrose의 반응, 혹은 Aspergillus niger로부터 농축된 효소로부터 나온 농축물에 의한 sucrose의 주정발효에서 발견되었다.

더욱 진전된 연구에서 sucrose와 invertase로부터 나온 산물의 구성이 확립되었는데 그것은 kestose(XI) (Albon et al 1953)과 곰팡이의 효소산물인 isokesose(X) (Barker et al 1953)이다. 1955년 Schlubach et al은 Lolium Perenne로부터 kestose를 분리했고 1958년에 Schlubach와 koehn은 호밀과 보리에서 kestose와 iso-kestose를 분리했다. 그러므로 초기의 과학자들이 연구한 glucodifructose 제조는 보통 사용하는 chromatographic 용매에 용해되지 않는 kestose와 isokestose의 혼합물이라고 생각된다. 그렇지만 이러한 발견에도 양적인 자료의 유효성은 인정되었다.

chromatography의 분리와 분석에 의해 밝혀진 것처럼 높은 비율의 fructose를 포함하고 있는 glucodifructose 이외의 많은 탄수화물이 보리곡물에 존재한다. 그러한 sugar의 존재는 보리추출물을 화학분석한 Archbold(1940 a)가 예시하였다. 아마 처음에 Sinistrin과 Laevosine로 알려졌고, 또 단순한 물질로 알려졌던 fructosan은 그러한 혼합물로 되어 있는것 같다. 보리의 수성추출물에서 일련으로 존재하

는 단순한 구성물을 분리하기 위해 cellulose에 의한 chromatography와 carbon-celite에 의한 chromatography를 조합하여 사용하는 방법을 사용한 Mac Leed(1953)가 제일 먼저 이 물질을 상세하게 연구한 사람일 것이다. 이러한 방법으로 glucotrifructose와 glucotetrafructose, glucopentafructose를 포함하고 있는 물질의 존재는 확실시되었고 증가하는 fructose 성분의 연속적물질의 존재는 낮은 유동성을 갖는 물질의 chromatogram으로부터 용출에 의해 얻은 혼합된 다당류의 분석에 의해 밝혀졌다.

Mac Leod는 모든 유동적인 fructosan은 invertase에 의해 pH 6.8에서 가수분해 될 수 있고, 그러므로 fructose unit는 fructofuranosidic의 형태이고, 갈이 연결되기도 하고 β -glycosidic bond에 의해 terminal glucose 단위(가정)에 연결되는 것 같다는 것을 보였다.

표 14. Concentration of sugars and Fructosan fraction in Carsberg barley

(Mac Leod 1953)

탄 수 화 물	글루코스당량 (mg, per, 100g, barley)
glucose	51
Fructose	72
Maltose	143
Sucrose	823
Raffinose	316
Glucodifructose(GF ₂)	144
Glucotrifructose(GF ₃)	16
Glucotetrafructose(GF ₄)	27
Glucopentafructose(GF ₅)	52
More complex "fructosans" GF ₆₋₇ ^a	29
GF ₇₋₈ ^a	31
GF ₈₋₉ ^a	66
complex "fructosans" ^b	180
	541

보리渣의 fructosan도 10에서 12사이에 β -2 : 6-fructofuranose 잔사를 가지고 있다는 것을 Haworth et al(1937)이 밝혔다. Mac Leod가 지적한 바와 같이 보리의 곡물과 잎에 존재하는 fructosan이 동일물이라고는 할 수 없다. 그러나 지엽과 줄기의 위쪽에 위치한 절간인 엽초와 미성숙된 곡물의 fructosan

축적의 계속성의 정도는 같은 일련의 복합물이 이런 각각 다른 모든 기관에도 존재할 것이라는 것을 암시한다. 이러한 문제는 유숙한 이삭과 보리의 젖에서 kritesin이라 알려진 fructosan을 분리한 schlubach 와 그의 연구진에 의해 상당히 많이 밝혀졌다.

구조(XI)은 Haworth et al (1937)이 검사한 물질에 존재하는 것처럼 2:6-linkage(phlein type) 보다는 1:2-fructosidic linkage(inulin type)을 주로 가지고 있는 kritesin이라 생각된다. 그렇지만 보리 젖에서 2:6-linkage를 주로 많이 가지고 있는 "hordeacin"이라 알려진 fructosan이 에틸알콜로 kritesin을 침전여파하여 얻었다. Hordeacin은 acetate를 경유하여 순화되었고 구조는 kritesin에서 처럼 가수분해와 메틸화 반응을 써서 결정하였다.

표 15. 보리의 복합 fructosan의 특성

Fructosan	Fructosan of Leares (Howorth et al 1937)	Hordeacin	Kritesin
[2] _D	-33.5°	-35°	-39.3°
[2] _D of acetate	+16.3°	+11°	-4.3°
[2] _D of methylether	-51.3°	-50°	-44.2°
% of aldose	9.4	6.0	4.6

Schlubach와 Haberladn는 Haworth et la에 의해 2:6-link만 거의 훌륭 존재한다는 발견은 그들이 사용한 실험재료중에 약 80%의 herdeacin과 20%의 kritesin 세 가지 fructosan의 물리적(상수)의 비교에 의해 확신된 계안인이 존재했기 때문에 이루어진 것이라 말했다. 밀로부터 위와 관계되는 fructosan이 분리되었다. 여기의 fructosan은 5개의 fructose 단위와 연결된 glucose를 가지고 있으며, 5개의 fructose 단위는 β-2:6-linkage로 결합되어 있고 주된 사슬에서 두번쨰와 네번쨰에 붙은 fructose 단위를 운반한다.

보리에 있어 Phlein(2:6-linkage)과 inulin(1:2-fructosidic linkage)형의 fructosan의 존재는 Mac Leod(1953)가 발견한 것 같이 상당히 흥미로운데 보리추출물의 chromatogram에 있는 glucopentafuctose의 수준보다 높게 나타난 fructosan의 혼합

물은 부가된 fructosan에 대한 RF值의 각각 다른 증가를 나타내는 glucofructosan의 하나 이상의 연속이 존재한다는 것을 암시한다. 성숙하고 있는 보리에서 한 연속이상의 fructosan이 존재한다는 것은 white와 secor(1953)가 보고한 바와 같이 그것이 밀가루에서의 경우에서도 같다는 것에 주목한 Harris 와 Mae william에 의해 판찰되었다.

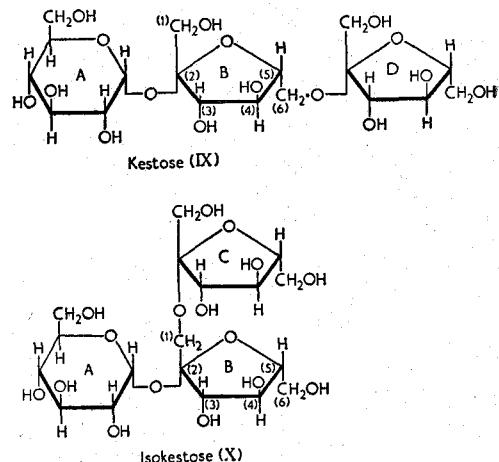


그림 16

그러므로 이러한 물질(한 연속이상의 fructosan)이 두가지 다른 그룹의 전구체 —하나는 phlein과 유사한 다당류, 또 다른 하나는 inulin과 유사한 물질—를 대신 한다는 것은 거의 확실한 것 같다. 이러한 사실은 호밀로부터 두가지 연속의 glucofructosan의 어떤 구성물을 분리한 Schlubach and Koehn (1958)에 의해 사실로 밝혀졌다. 두 연속의 가장 간단한 구성물은 위에서 말한 것처럼 kestose(IX)와 isokestose(X)이다. 이들 두가지 trisaccharide 이외에 Schlubach and koehn은 밀의 배유의 유사한 복합물과 같이 laffinose보다 더 큰 chromaographic 유동성을 갖는 tetrasaccharide(XIII)와 pentasaccharide(XIV)를 분리했다. trisaccharide의 구조는 isokestose의 위치 6(Ring B)나 ketose의 위치 1(Ring B)에 fructose 단위를 부가하는 것은 kritesin과 hordeacin에서 존재하는 기본단위인 같은 tetrasaccharide(XIII)를 생산할 것이라는 것을 보여준다. tetrasaccharide의 위치 1(Ring C)에 더 많은 fructose 단위를 부가시키면 kritesin의 기본 반복단위

를 형성하는 Pentasaccharide(XIV)를 생산한다. 반면에 6-위치(Ring D)에 부가시키면 hordeacin의 반복단위를 형성한다.

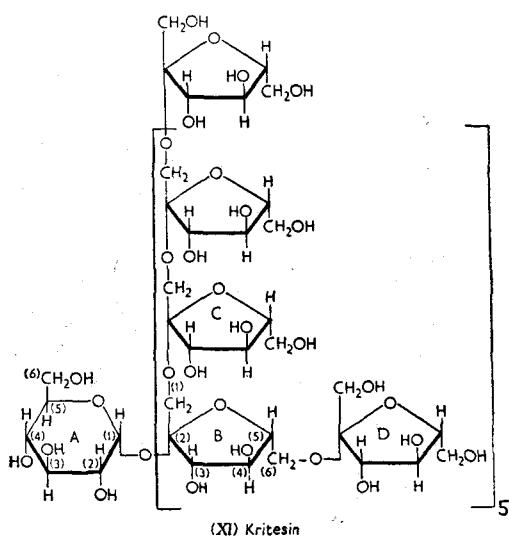


그림 17

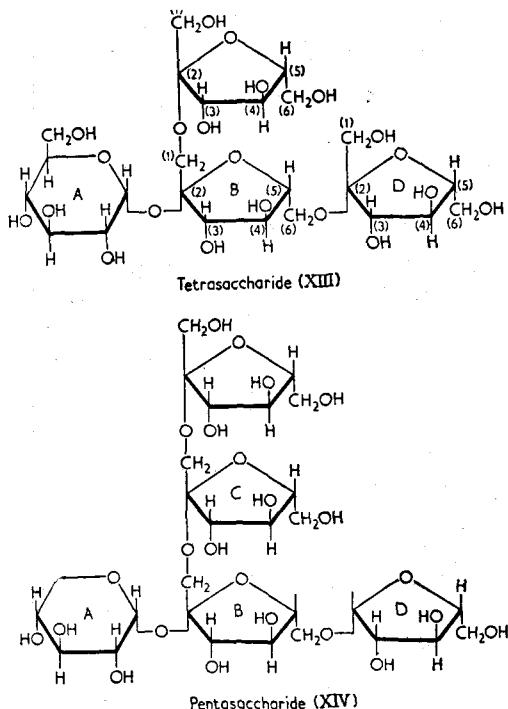


그림 19

질의 연속을 나타내는 평행한 두 곡성이 얻어진다.

그러므로 Schlubach와 그의 연구진이 얻은 결과에 의해 가장 완전한 구조를 알 수 있었고, 보리의 fructosan의 구성양식을 가장 합리적으로 알 수 있게 되었

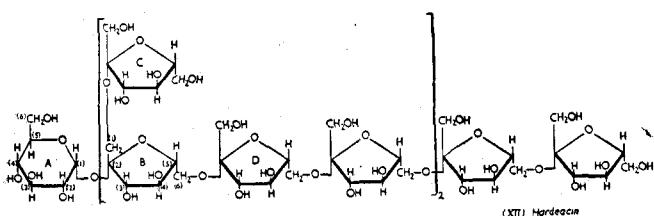


그림 18

그래서 Schlubach and koehn은 보리와 호밀에 transfructosylase라는 두가지 효소가 존재한다고 가정했는데 하나는 먼저 형성된 glucofructosan에 존재하는데 fructosylunit를 fructose의 6-position에 이동시키는 것이고 또 다른 하나는 위치 1에 그려한 당을 치환시키는 것이다. transfructosylation을 일으킬 수 있는 그러한 효소는 양성검증과 경과 곰팡이에 존재한다. Schlubach and koehn은 호밀로부터 —구성에 있어서 12개의 단당류를 가지고 있는 복합체에서 trisaccharide까지 분포하는—적어도 24개의 glucofructosan fraction을 분리했다. 광회전이나 log RF/1-RF에 대해 중합반응의 정도를 끼하면 밀 가루에서 이미 밝혀진 것과 같이 두가지 동족의 물

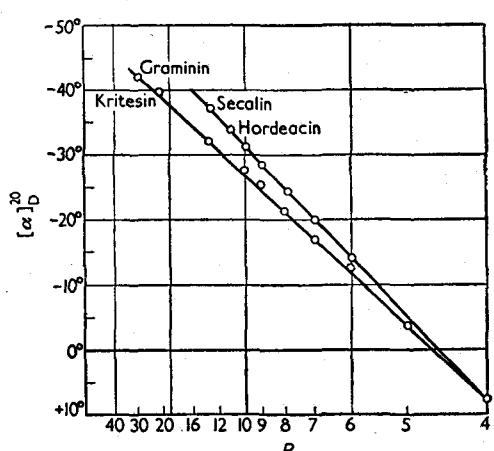


그림 20. 보리 fructosan의 optical rotation과 중합체화반응(P)정도 사이의 관계

다. 이러한 연구결과는 식물체내에서 일시적 저장기능을 하는 fructosan의 저장 효소의 연구와 이러한 저장물질이 요구될 때 저장물질의 변경에 영향하는 요인을 푸는데 큰 도움이 되었다.

(2) 양적인 면

chromatography에 의한 연구는 Harris에 의해 수행되었고, 특히 Mac Leod(1952)는 많은 보리에 있는 탄수화물의 구성물을 아주 상세하게 이 방법에 의해 밝혔다. (표 16). 당중에서 가장 많이 분포하며 변화하지 않는 sucrose는 raffinose, glucodif-

ructose, bexose와 maltose에 뒤따라 생긴다. 구성에 있어 이러한 규칙성은 꼬물에 있어 제한된 대사 균형이 존재한다는 것을 나타낸다.

sucrose의 총량은 전분과 같이 어느 정도까지는 환경에도 영향을 받지 하겠지만 주로 유전적인 인자에 의해 제한되는 것으로 생각된다(Bode. 1929).

초기의 과학자들이 말한 견지에서 보면 glucodifructose에 대한 수치는 kestose와 isokestose에 대한 평가치를 포함한다. 비록 이러한 당이 얻어진 fructosan으로부터 필요적으로 분리할 수 없다고 할지라도 채택한 분석방법의 관점은 별개로하여 당을 처

표 16. 여러 보리표본의 당함량

Barley Variety (보리품종)	보리 건물重 100g에 대한 당(mg)							
	Glucose	Fructose	Maltose	Sucrose	Raffinose	Gluco-dfructose	Fructosans Ethanol sol. Water sol.	
Plumage-Archer 1950	29	114	52	909	553	246	331	—
Plumage-Archer 1950	43	68	113	1,229	832	433	536	—
Spratt-Archer 1950	86	36	20	356	262	214	163	—
Spratt-Archer 1950	63	111	74	1,008	627	326	306	—
Earl 1950	33	35	58	343	223	97	97	—
Ymer 1950	92	70	58	1,110	333	243	485	—
Ymer 1950	62	53	66	1,286	566	399	351	—
Carlsberg 1950	38	33	135	572	144	110	178	—
Spratt-Archer 1951	84	105	6	656	278	148	236	—
Ymer 1951	50	159	59	1,660	772	339	460	—
Plumage-Archer 1951	20	70	Trace	1,070	290	100	430	50
Proctor 1953	80	70	Trace	660	170	160	240	90
Spratt-Archer 1953	40	100	Trace	850	210	140	230	40
Carlsberg 1953	60	120	Trace	1,290	350	250	160	70
Carlsberg 1954	30	40	Nil	1,060	240	70	490	900 ^a
Spratt-Archer 1954	40	100	Nil	820	260	110	410	900 ^a
Abid-Kenia 1950	93	69	107	680	341	—	—	—

30% perchloric acid에만 가용성.

리하는 것이 편리하다.

(3) 보리의 가용성 당의 위치

한편으로 축적되는 탄수화물과 단백질의 저장고가 되는 배유와 다른 한편으로 발아하는 동안 발전되는 식물체인 배사이의 관계는 오랫동안 흥미를 유발시

켰다. 배의 에너지 유리반응의 기질이 되며, 또 배의 생장에 영향을 미치는 여러가지 당의 소재를 아는 것은 중요하다. 보리에 있어서 종자를 물에 적셔서 48시간이 경과한 후에 조사하면 배유에서 보다는 배에 상당히 높은 농도의 당이 존재한다는 것을 알 수 있다. 그런데 이 당은 상처받은 배의 대사에 가

장 중요한 역할을 한다. 이것은 maltose가 sucrose를 변화한 것이고 배는 다른 어떤 공정된 당보다도 영양으로 sucrose를 가장 잘 이용한다. 분리된 배의 호흡의 기질로서 사용되며 오로지 유아에만 존재하는 raffinose의 중요성이 강조되었고 천연의 곡물에서 고갈된 후의 당의 이동은 배유로부터 온다는 것이 발견되었다. chromatography를 사용하여 Mac Leod (1952b)는 제분에 의해 분리된 보리곡물의 부분을 분석하여 당의 분포를 확증했다. 실제 많은 양의 분포는 배와 호분조직에 있지만 sucrose와 raffinose, glucodifructose 그리고 다른 fructosan의 소재는 거의 유사하다. 이러한 당의 농도는 곡물의 바깥부분에서 안쪽부분으로 둘에 감에 따라 점점 감소한다. —밀에서 sucrose와 raffinose에 대한 kretovitch (1933)의 실험결과와 같이— Grüss(1898)는 발아하지 않은 곡물에서 보다는 훨씬 많은 sucrose가 발아한 곡물의 호분층에 존재한다는 것을 관찰했다. 반면에 Brown과 Morris가 보리를 둘에 담가 48시간 후에 관찰한 바에 의해 hexose는 주로 배유에 집중되어 있다는 것이 밝혀졌다. maltose에서 얻은 결과

는 이당은 곡물의 부분을 만드는 중에 사용한 제분과정에서 형성되므로 무시되는 것으로 생각한다. 그렇지만 Schmidhauser(1955) Abid-kenia 보리의 분리된 배유와 배를 chromatography에 의해 분석했다. Abid-kenia 보리에 있어 maltose는 주로 배유에 존재한다고 Schmidhauser는 밝혔는데, 나머지 sugar의 양과 분포는 Mac Leod가 Spratt-Archer보리에서 발견한 결과와 거의 일치한다.

배유에 있어서 sucrose의 상대적 결핍과 배의 maltose의 상대적 결핍은, 보리의 배는 maltose를 sucrose로 변환시킨다는 Brown과 Morris의 연구결과를 상기하면 된다. 성숙과 과실이 익는 동안에 발아를 방해하는 배의 반상체는 sucrose로 변화되며 배유에 있는 전분으로부터 생긴 것이라 생각되는 maltose의 germ proper으로의 이동을 거의 하지 못하게 한다. prinsengeerligs(1908)가 처음 생각한 기본적인 변화는 본래의 생화학적인 관심에서 뿐만 아니라 맥아를 만드는데 맥아의 낭수추출물을 구성하는 결정된 모양의 당의 생산을 수행해야 하기 때문에 매우 중요하다. 밀의 유료의 경우 사실 반상체는

표 17. 보리속의 당의 분포(mg/100g 보리)

곡물부분	Glucose	Fructose	Maltose	Sucrose	Raffinose	Gluco-difructose	Fructosan
Mac Leod (1952)							
제1분말—주로 껌질	—	—	—	—	—	—	—
제2 " —Aleurone+outer embryo	3	2	3	206	139	52	10
제 3 " —주로 embryo	12	19	31	327	172	76	103
제 4 " —부호분	5	3	30	57	31	34	17
제 5 " — layers of 내배기층	4	7	23	38	15	13	30
Pearl-grain-endosperm	44	47	13	85	35	22	51
Schmidhauser(1955)							
Embryo(배)	21.4	14.3	28.6	490	243	—	—
Endosperm(배유)	64.3	50.0	83.3	150	71.4	—	—

a. Mac Leod의 수치로부터 계산됨.

먼저 hexose와 UDPG를 만들어 결국에 sucrose를 생산한다는 것이 밝혀졌다. UDPG는 특히 반상체의 추출물중에 많이 존재하고 그것을 sucrose로 변환시키는 데는 효소가 필요하다. 그러므로 대부분 혹은 전부의 sucrose는 공기가 있거나 혹은 없는 조건하

에서 이러한 과정으로 생산되는 것 같다. 사실 14C-label한 glucose는 어느 것도 Amino산이나 sugar-phosphate나 sucrose의 직접 합성이 되지 않는다는 것이 밝혀졌다(Edelman et al 1959)

(4) 생장하는 보리에 있어서 가용성 당의 생성과 분화

구조에 있어서 전분보다 간단한 탄수화물의 성숙 과정 중의 소멸은 그때 일어나는 호소 반응을 어느 정도 아는데 중요하기 때문에 관심거리가 되어 왔다. 그리고, 그것은 부수적으로 상품적 가치도 결정하는 성립된 화학구조의 배경이 되기도 한다. 보리의 잎과 줄기에서 sucrose glucose, fructosan과 같이 있는 fructose 주요당은 최초의 이삭분화의 단계에서부터 힘에서도 상당히 중요하다. 출수되는 이삭에는 당의 60%가 fructosan으로 잘 공급되며 각각 전체 당의 20%가 되는 sucrose와 단당으로 공급된다. 그 후 이삭의 당은 이삭자체와 flag-shawth에서 형성된다. 이 단계에서 간단한 당의 기본 양식 같다. 즉 fructosan이 가장 많고 그 다음 sucrose glucan glucodifructose(fructosan과는 다른 물질로 생각된다) fructose glucose 그리고 maltose의 순으로 존재한다. glucodifructose는 조사한 어떤 표본에서도 존재했지만 raffinose는 다른데서는 존재했지만 꾹물에서는 이삭이 형성될 후 6~7주 후에 나타난 것은 주목할 만한 일이다. 이 당이 단지 성숙한 보리의 배에만 존재한다는 관점에서 보면 열매가 익는 동안 꾹물에서 raffinose의 늦은 출현은 그 당시 유아의 대사활동의 증가의 증거라고 생각된다.

꼭물의 전분과 단백질이 대수적인 증가를 하는 반

면에 sucrose와 fructosan은 이삭이 분화된 후 약 4주일 후에 최대가 되었다가 그 후는 일반적으로 멀어진다. 이러한 작용에 대해 몇 가지 설명하면, (a) 최대치로의 증가는 외부로부터 껍물로부터의 당의 이동의 효과를 나타내고 (b) 당을 전분으로 바꾸는데 필요한 호소는 이삭이 형성된 후 약 4주일까지는 필요한 정도의 양에 이르지 못하고 (c) 이미 만들어진 당은 식물체의 약간의 호흡기질로 사용하고 이삭형성의 초기 단계에 있어 이러한 당은 신속히 공급된다. 반면에 후에 이동으로부터 오는 것은 중지되고 더욱 뒤에는 전분합성의 요구에 의해 감소된다. 단순한

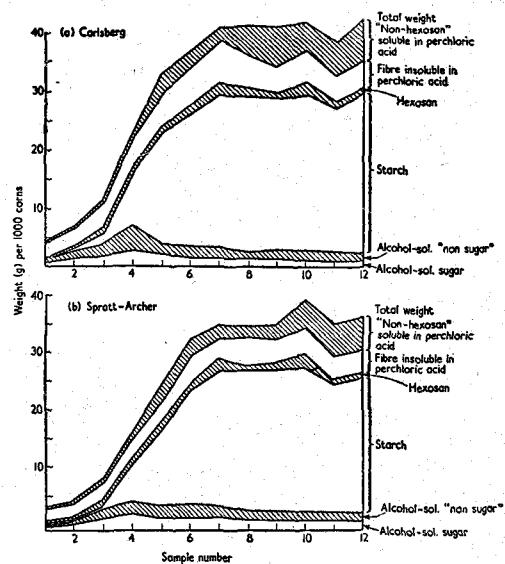


그림 22. 성숙중 보리 구성물의 전체적 발전

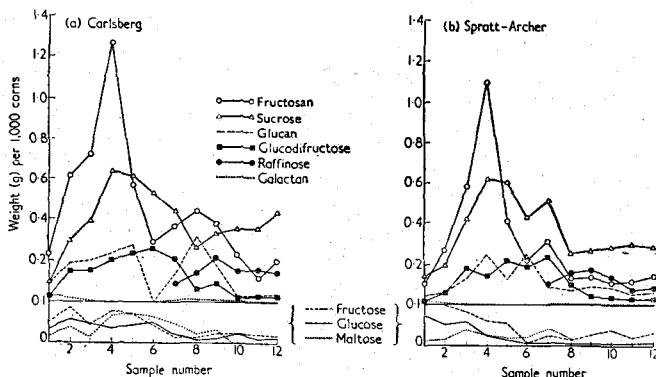


그림 21. 보리 이삭이 성숙되는 당의 발전

fructosan이 복잡한 물질을 형성할 때 더욱 감소한다는 것은 수성의 과염소산에 녹을 수 있는 것에 대한 수용성 알콜에 녹을 수 있는 fructosan의 비율이 식물체의 전체 fructosan의 함량이 멀어질 때 동시에 감소한다는 것으로 보아 명백하다. 그렇지만 이러한 변화는 전분에 있어서 상당한 부수적인 증가와 비교하면 극히 적다는 것을 알아야 한다.

(5) 맥아가 되는 동안에 보리의 가용성

탄수화물의 변화

발아되는 동안의 보리의 탄수화물양의 변이는 다른 장에서 상세히 설명하였다. 그렇지만 일반적으로 전분과 배유의 세포벽의 일부분은 배의 조절에 의해 분비된 효소에 의해 분해되어 호흡기질이나 유묘의 구성물이 되는 탄수화물의 복잡한 혼합체를 형성한다. 맥아공업에서는 담즙액이 되는 동안 맥아효소의 분해로 배유조직을 상당히 약하게 하는 이러한 변화를 중요시 한다. 그 후에 견조에 의해 생맥아의 수분 함량을 감소시켜 이러한 효소의 작용을 정지시킨다. 탄수화물에서 볼 때 전체적인 결과는 보리 gum의 부분적 용해이며 glucose 유도체를 사용한 fructose 유도체의 형성인 전분구조의 변화이다. 당을 분리하는 데 chromatography법을 사용하여 맥아에 포함되어 있는 당의 혼합물의 구성체가 분별되었고 더 간단한 물질도 양적으로 측정되었다. 그렇지만 맥아에 존재하는 그러한 fructosan의 복합된 혼합물이 성숙한 보리와 어떤 구조적인 관계를 가지고 있는지는 알려져 있지 않다. Glucose로부터 유도된 Saccharide에 관한 한 그들이 전분유도체인지 혹은 보리 gum으로부터 유래하는지는 알려져 있지 않다. 또한 free Pentose의 분류를 별개문제로 하면 실제 맥아로 되는 동안 분해되는 Pentose의 단순한 유도체에 대해서 전혀 밝혀지지 않았다. 이와는 반대로 맥아로 된 kaffircorn(우수수의 일종)은 sucrose, glucose fructose 그리고 starch dextrin으로 구성되어 있는 비교적 단순한 혼합물을 가지고 있었다. 그러나 이러한 경우 40% 이상의 전분이 분해된다.

전체 맥아의 당의 구성은 상당히 복잡해서 진행 과정은 특정한 기능을 갖는 세포개계의 군의 탄수화물에 대한 연구—비록 당의 조직내의 확산이 확실히 밝혀진 것은 아니지만—에 의해서 많이 밝혀지고 있다. 이와는 달리 탄수화물에서는 대사과정을 연구하는 동안 탄수화물의 분해산물과 이들이 아미노산 전이에 의해 다른 amino산으로 변화하므로, 위의 경

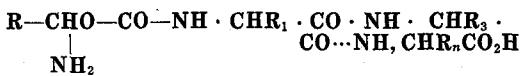
우와는 다르다. 맥아가 진행되고 있는 동안 변하는 보리의 원료의 균형을 알기 위해 방사성동위원소로 표지된 물질을 사용하는 것이 가장 편리하다. 예로 Shibko와 Edelman(1959)는 glucose의 마지막 탄소 원자의 중간변화는 보리의 반상체의 세포가 완전히 유리된 추출물에 의해 촉진된다는 것을 밝혔고 진행 과정은 다음과 같다고 밝혔다.

이러한 방법은 풀려지지 않던 많은 맥아의 생화학적(Malting Biochemistry)인 문제를 해결했다.

8. 질소성분

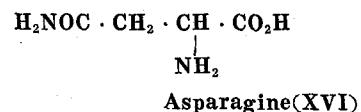
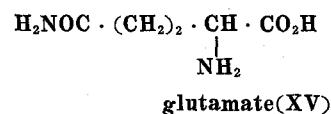
(1) 단백질, 펩타이드, 아미노산과 아민

단백질과 peptide는 식물과 동물조직에서 일차 구성물이 되며 질소질영양의 저장, 효소, 면역단백질 호르몬, 항생물질 그리고 virus와 같이 대사작용이 활발한 단위의 기본적인 단위가 되기 때문에 상당한 관심거리가 되어 왔다. 알려진 모든 단백질과 peptide는 α -amino 단위로 되어 있는데 이것은 하나의 α -amino군과 다른 하나의 carboxy군이 peptide 결합(amide bond)에 의해 축합된 것이다. 그런데 이러한 과정은 Fischer와 Fourneau(1901, 1903)과 Hofmeister(1902)에 되었다. 일반적 문자형태는 다음과 같다;



일반적으로 단백질 구성체가 되는 amino acid는 표 18에 실었다. 이러한 군의 물질의 각각 다른 특성과 작용때문에 단백질에서 수천에서 수백만에 달하는 분자량의 수백만가지 조합이 있는 dicarboxylic acid, glutamic acid, Aspartic acid(XV and XVI)와 더불어 20개의 복합체가 존재한다. 일반적으로 peptide결합이 있는 항생물질에서 나오는 dextro-amino도 그렇지만, 자연에서 발생되는 amino산은 하선배치에서 광학적 활성이 있다. 때때로 여러가지 amino산 사이의 특이한 형태의 결합이 peptide에서 나타나기도 한다.

protein과 peptide에 존재하는 amino산은 보통화학적이나 chromatography법에 의한 가수분해산물인 아미노산의 분리에 의해同定된다.



Tryptophane은 예외적으로 산에 의해 파괴되지

않는다. 그래서 이 특성으로 모단백질에서 Alkali로 가수분해시켜 적당한 분석으로 그것의 겸사와 충정을 한다.

지난 10년 동안에 맹렬히 얻는 획기적인 결과는 식물과 동물에서 60, 혹은 그 이상의 amino산의 발견이다. 그러나 이러한 amino산은 단백질을 구성하지는 않지만 대사의 중간물질이 되는 것으로 보인다. 또한 amino산의 탈탄화반응(de carboxylation)의 산물이 식물에서 발견되었다. (다음호에 계속)

표 18. protein과 peptide의 Amine 구성율

Amino Acid	Structure
α -Alanine	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
Arginine	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
Aspartic acid	$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
Cysteine	$\text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
Cystine	$(\cdot \text{SCH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$
Glutamic acid	$\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
Glycine	$\text{H}_2\text{NCH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
Histidine	$\text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
Hydroxyproline	$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO} \cdot \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \quad \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Isoleucine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Leucine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Lysine	$\text{H}_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
Methionine	$\text{CH}_3\text{S} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
Phenylalanine	$\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{HOCH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
Proline	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{HOCH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
Serine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \\ \\ \text{HOC} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
Tryptophane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Tyrosine	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Valine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$