

온도와 pH에 따른 MSG 열분해의 속도론적 연구

차보숙 · 한민수* · 김우정

세종대학교 식품공학과, *미원기술연구소

Thermal Degradation Kinetics of Monosodium Glutamate as Affected by Temperature and pH

Bo-Sook Cha, Min-Soo Han* and Woo-Jung Kim

Department of Food Science and Technology, King Sejong University

*Miwon Research and Development Center

Abstract

Effects of temperature and pH on thermal degradation of monosodium glutamate(MSG) were investigated during heating of 2% MSG solution at 100~120°C and pH 4~9. The results showed that the degradation of MSG was very significantly affected by heating temperature and pH. Three hours of heating at pH 4 and 120°C resulted appr. 73% MSG degradation while 3 hours at 100°C decreased only 12%. The comparison study of initial rate of MSG degradation and degradation rate constants showed the highest degradation rate and rate constant and low values in the range of pH 6~8. The values of activation energy calculated from linear relationship of rate constants and 1/T were 18.3 and 9.2 kcal/mole for pH 4 and 5, respectively.

Key words: MSG degradation, pH, temperature, kinetics

서 론

글루타민산 소다(monosodium glutamate, MSG)는 자체의 특이한 맛은 없으나 조리 또는 가공식품에 첨가되었을 때 이들 식품의 맛을 향상시켜 주는 증미제로, 1908년 처음 다시마의 맛성분으로 확인한 뒤⁽¹⁾ 1956년부터 공업적으로 생산하게 되어 현재 식품 조미료 분야에서 중요한 위치를 차지하고 있다.

MSG의 가열 중 분해에 관한 국내외의 연구동향은 산성 pH에서 glutamic acid가 pyroglutamic acid로 변한다는 결과가 발표된 바 있고⁽²⁾ 가수분해 단백질을 고압처리하면 상당량의 glutamic acid가 pyroglutamic acid로 변한다는 보고⁽³⁾가 있다. 가열에 의한 pyroglutamic acid의 생성은 glutamic acid를 감소시켜 맛 증진 효과를 떨어뜨릴 뿐만 아니라 식품의 맛에 좋지 않은 영향을 주게 되는 것으로 알려져 있으며, 또한 당근의 가열시 발생하는 이취미는 pyroglutamic acid와 관계가 있다고 보고된 바 있다⁽⁴⁾. 최근 Gayte-Sorvier 등⁽⁵⁾은 glutamic acid와 MSG 안전성 연구에서 MSG를 실온에서 장기간 저장할 때나 가열시킬 때 가열온도 뿐만 아니라 pH나 산소에 의하여 MSG의 분해정도가 영향을 받는다고

하면서, 산소 존재하에 pH 2~3일 때 가장 많은 MSG의 파괴가 있었다고 하였고 파괴된 MSG는 모두 pyroglutamic acid로 전환된다고 하였다. 이 밖에 여러 가지 과채류 가공시 MSG의 분해와 pyroglutamic acid의 증가에 대하여 보고⁽⁶⁻¹²⁾된 바 있으나 MSG의 분해를 속도론적으로 고찰한 것은 아직 발표된 바 없다.

그리하여 본 연구에서는 온도 및 pH를 달리하면서 가열할 때 MSG의 변화를 측정하여 MSG의 가열분해를 속도론적으로 분석하여 가열중 온도와 pH에 따른 MSG의 분해정도를 예측코저 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 monosodium glutamate는 (주)미원에서 순도 99.9%인 것을 공급받아 사용하였으며 HCl, NaOH는 1급시약을 사용하였다.

시료의 제조

MSG의 용액은 증류수에 2%되게 MSG를 첨가하여 용해시켰으며 가열은 100°C에서 10시간, 110°C와 120°C에서는 3시간 가열하였다. pH는 2.0 N HCl과 2.0 N NaOH로 pH 4~9로 조절하였다. 100°C에서의 가열은 MSG 용액을 직화로 신속히 끓인 뒤 100°C의 항온조에서 10시간 가열시켰으며 110°C와 120°C의 가열처리는 고압

Corresponding author: Woo-Jung Kim, Department of Food Science and Technology, King Sejong University, Kunja-dong, Sungdong-gu, Seoul 133-747, Korea

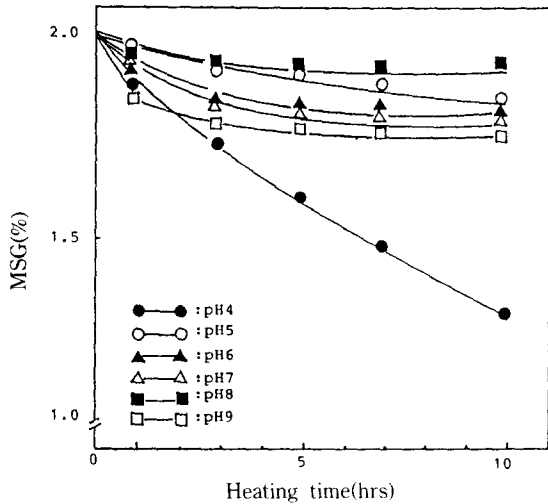


Fig. 1. Changes in MSG concentration during heating at various pH and 100°C

술에 MSG를 40 ml씩 넣은 시험관 여러 개를 넣고 시간별로 3시간까지 가열시켰다. 가열시킨 모든 MSG 용액은 빠르게 흐르는 수돗물로 냉각시킨 후 중화시킨 다음 냉동 보관하였다.

MSG 측정

MSG의 측정은 일정량의 시료를 취하여 High performance liquid chromatography(Waters Associates, HPLC system, USA)로 glutamate의 양을 측정하였다. HPLC에 사용한 column은 Econosphere C 85 μ +Guard였으며 운반액은 0.05 M Na_2HPO_4 +0.05 M sodium acetate+4.0% tetra hydrofuran의 혼합액과 methanol을 물에 65:35로 섞은 혼합액 두 가지를 사용하였다. 흐름속도는 1.5 ml/min로 조절하였으며 column 온도는 45°C, 주입량은 20 μ 이었다. MSG의 검출은 fluorescence detector를 사용하였다.

결과 및 고찰

온도 및 pH의 영향

가열 중 MSG의 열안정성을 검토하기 위하여 2% MSG 용액을 일반식품의 pH범위인 pH 4~9로 조정된 뒤 pH별로 100~120°C 범위에서 가열시키면서 용액 중에 남아 있는 MSG의 농도변화를 측정할 결과는 Fig. 1~3과 같다. Fig. 1은 100°C에서 가열하면서 pH별로 MSG의 감소정도를 비교한 것으로 10시간 가열하였을 때의 MSG 잔류량을 비교하면 pH 4에서는 1.3%, pH 5~9에서는 1.75~1.95%의 범위를 나타내었다. 또한 110°C에서 3시간 가열하였을 때 (Fig. 2) pH 5~9에서는 1.7~1.85%의 범위를 보여 같은 pH 범위에서의 MSG 분해양상이 100°C와 같은 경향을 보였지만, pH 4에서는 3시간의 가열

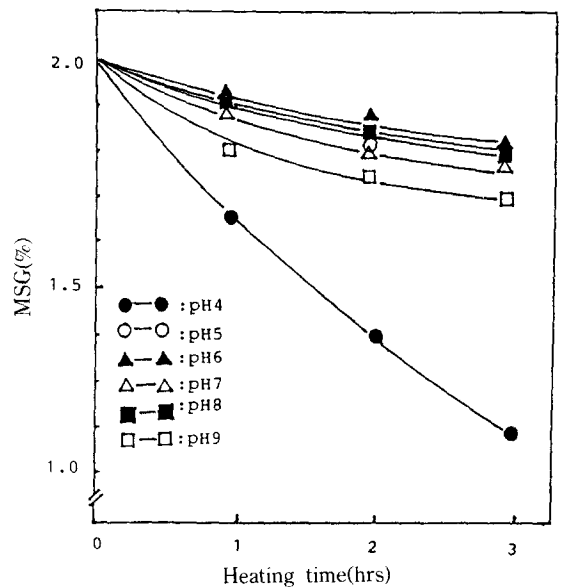


Fig. 2. Changes in MSG concentration during heating at various pH and 110°C

후의 잔류농도는 1.18%로 100°C에서 3시간 가열했을 때의 1.74%의 값에 비교하면 약 3.2배의 분해가 일어났음을 볼 수 있다. 한편 120°C (Fig. 3)에서는 pH별 MSG 잔류량이 pH 4에서 0.57%, pH 5는 1.55%, pH 6~9에서는 1.85~1.95%의 값을 나타내어 110°C에서의 가열보다 현저히 많은 분해가 있었으며, 100°C와 110°C에서 비교적 안정했던 pH 5의 조건이 다른 중성 pH들보다 MSG의 불안정성을 보여주었다. 또한 pH별 안정성 순서에는 가열온도에 따라 약간의 차이가 있었는데, 즉 120°C에서는 pH 4-pH 5-pH 9-pH 6-pH 7 \cong pH 8의 순으로 분해가 높았으나, 100°C에서는 pH 4-pH 9-pH 7-pH 6-pH 5-pH 8의 순서를 보였다.

이러한 결과는 Gayte-Sorbier 등¹⁵⁾이 glutamic acid와 MSG를 pH 0~14 범위에서 2시간 끓인 뒤 이들의 잔류량을 조사한 결과에서 pH 5 이상과 pH 0에서는 매우 안정하였고 pH 1부터 pH 4는 불안정하였다는 결과와 135°C에서는 pH 5에서도 현저한 분해가 일어났다는 보고와 비교할 때, 본 결과는 pH 범위가 4~9이고 가열온도가 100~120°C로 이들의 측정범위보다는 적으나 대체적으로 유사함을 보여주고 있다. 이들¹⁵⁾은 또한 MSG의 분해산물이 모두 pyroglutamic acid로 전환되었다고 하여 본 실험에서도 유사한 분해과정이 있었을 것으로 추정된다.

MSG 분해의 온도 의존성

MSG의 가열분해에 주요 영향인자인 가열온도와 pH를 변화시킨 MSG 잔류농도의 결과에서 속도론적으로 분석하고자 초기 분해속도와 분해 속도상수를 계산하였다.

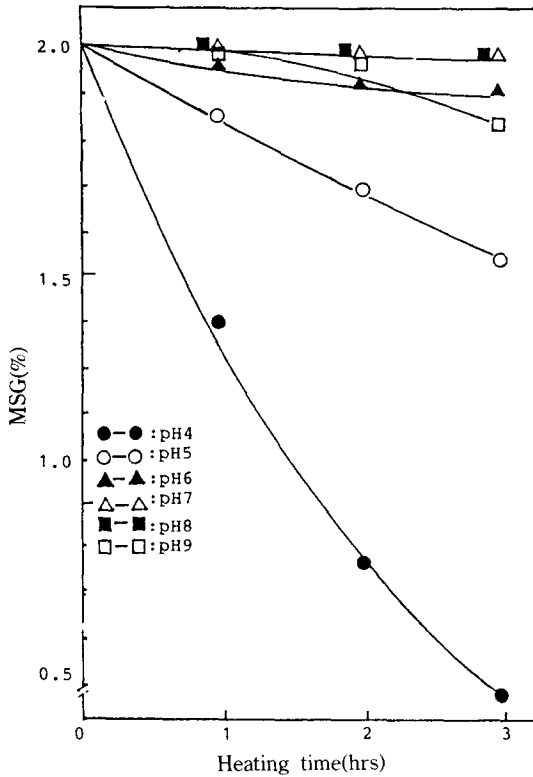


Fig. 3. Changes in MSG concentration during heating at various pH and 120°C

시간당 감소한 MSG의 농도(%)로 표시한 초기 분해속도 (%/Hr)는 100°C의 경우 처음 3시간을 초기 분해기간으로 하였고 110°C와 120°C는 처음 1시간을 기준으로 하여 온도별로 pH의 영향을 도시한 결과는 Fig. 4와 같다.

전반적인 경향은 pH 4가 다른 pH들 보다 현저히 높은 초기 분해속도를 보인 반면 pH 5~8에서는 낮아져 비교적 안정됨을 보여주었다가 pH 9에서는 다시 열분해속도가 약간 빨라짐을 보여주었다. pH 4의 경우 100°C에서의 초기 분해속도는 시간당 4.7%가 감소한 반면 110°C에서는 17.5%, 120°C에서는 29.8%가 감소하는 많은 차이를 보였다. 즉 110°C에서는 100°C에서의 초기 감소속도보다 2.9배, 120°C에서는 5.3배나 빠른 속도를 보여 pH 4에서의 MSG 분해가 가열온도에 많은 영향을 받고 있음을 뚜렷히 보여주고 있다. 비교적 MSG 분해가 안정하였던 pH 5~8에서의 분해속도는 100°C에서 3%/Hr 내외, 110~120°C에서는 5~7%/Hr이었다.

Fig. 5은 pH 4에서 가열 중 MSG의 잔류농도를 가열시간의 대수 함수값에 관련지은 것으로 그 관계는 높은 상관계수를 갖는 직선관계를 나타내고 있었으며, pH 5에서도 유사한 직선관계가 있었다. 이 직선관계는 $y = -a \log t + b$ 를 나타낼 수 있으며 y는 MSG의 잔류농도(%), t는 가열시간(hrs)이다. 여기서 기울기 a를 MSG의

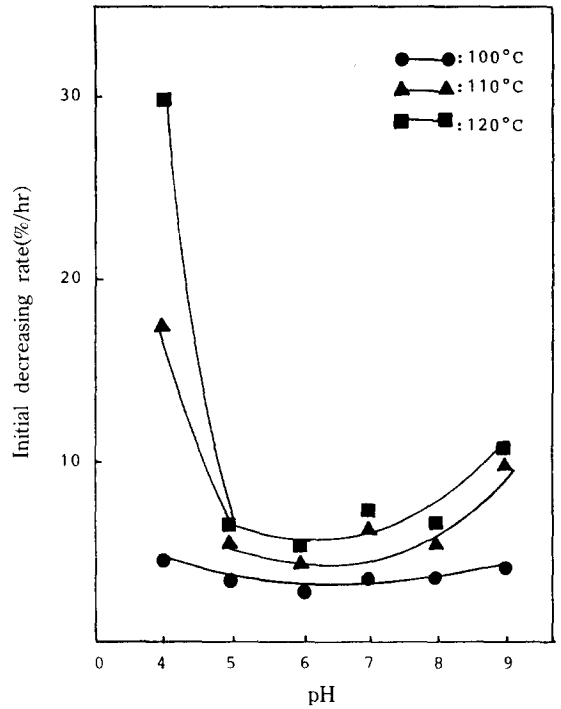


Fig. 4. Effect of pH and temperature on initial degradation rates of MSG during heating

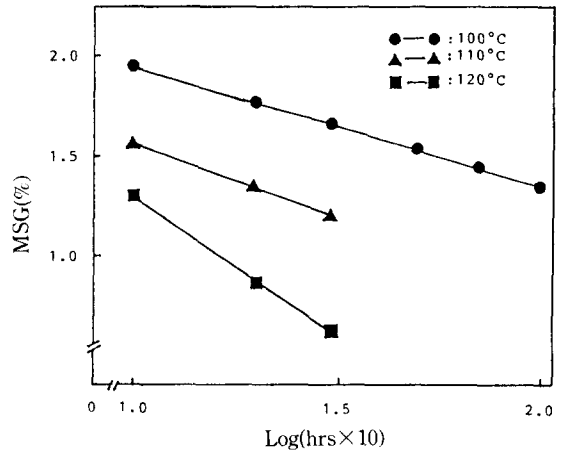


Fig. 5. Effect of temperature on linear relationship between degradation of MSG and logarithmic value of heating time at pH 4

열분해 속도상수(thermal degradation rate constant)라고 할 때 계산된 분해 속도상수와 상관관계(r)은 Table 1과 같다. MSG의 농도를 y라 하고 가열시간을 t라고 할 때 $y = -a \log t + b$ 로 표시할 수 있으며 기울기(a)를 각 온도와 pH에서의 열분해 속도상수(thermal degradation rate constant)라고 하였다. Table 1은 pH와 온도별 열

Table 1. Thermal degradation rate constants of MSG and correlation coefficients calculated from the linear relationship between MSG decrease and logarithmic value of heating time at various pH and temperatures (MSG%/log hrs)

pH	100°C		110°C		120°C	
	a	r	a	r	a	r
4	0.57	0.96	0.77	0.98	1.45	0.99
5	0.12	0.91	0.24	0.98	0.62	0.98
6	0.05	0.68	0.10	0.79	0.05	0.57
7	0.11	0.89	0.06	0.44	0.05	0.59
8	0.02	0.54	0.10	0.76	0.09	0.87
9	0.06	0.88	0.14	1.00	0.33	0.88

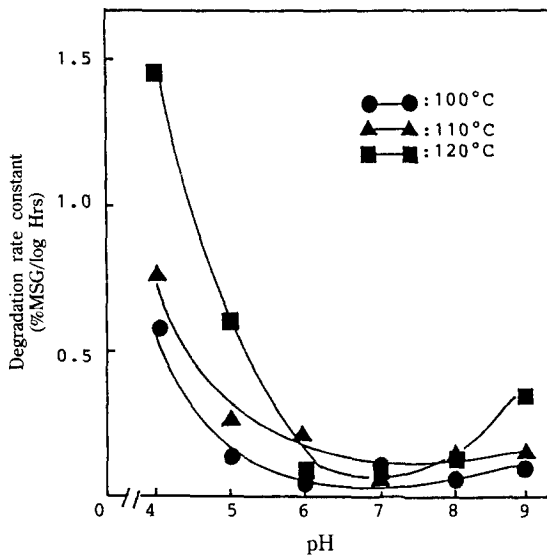


Fig. 6. Effect of pH on the degradation rate constants in linear relationship between MSG degradation and logarithmic value of heating time at various temperatures

분해 속도상수와 상관관계를 정리한 것으로 가열온도가 증가함에 따라 열분해 속도상수값의 증가가 뚜렷하였으나 비교적 열안정성을 보여주었던 pH 6~9에서는 그 변화에 일정 경향을 볼 수 없었다. pH 4의 경우를 비교하면 열분해 속도상수(%MSG/log Hrs)는 100°C에서는 0.57, 110°C에서는 0.77, 120°C에서는 1.45로 분해 속도상수의 증가폭이 온도가 높아지면서 더 높아졌다. pH 5와 pH 9 경우도 온도증가에 따른 속도상수의 증가폭이 높아짐을 나타내었다. 이 직선관계의 상관관계는 pH 4, 5, 9에서는 0.88 이상의 높은 상관관계를 보였으나 pH 6, 7, 8에서는 대체적으로 낮은 상관관계를 보여주어 이들 pH에서는 열분해 정도도 적을 뿐 아니라 가열시간에 따른 MSG의 분해가 균일한 경향을 보여주지 않았음을 의미한다고 하겠다. 계산된 반응 속도상수들을 그림으로

도시하면 Fig. 6에서 보여준 바와 같이 MSG의 열분해는 낮은 산성 pH에서 가장 많이 일어났고 중성부근에서는 가장 안정하며 pH가 9 이상 알칼리성일 때 약간 불안정함을 보여주고 있다.

MSG의 열분해 속도상수와 1/T의 관계를 가열온도에 가장 많은 영향을 받았던 pH 4와 pH 5의 경우를 도시한 결과 이들 간에는 직선관계가 있어 다음 Arrhenius 방정식에 의하여 활성화에너지를 계산하였다.

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$$

여기서 k는 열분해 속도상수이고, E_a 는 활성화에너지(cal/mole), R은 이상기체상수(1.987 cal/°K·mole), T는 절대온도(°K), A는 빈도상수이다. 계산된 활성화에너지는 pH 4에서 18.32 kcal/mole이었고, pH 5에서는 9.16 kcal/mole로 pH 4에서 pH 5보다 2배 정도 높았다.

요 약

글루타민산 나트륨(MSG)의 열안정성을 조사하기 위하여 가열온도 및 pH를 변화시키면서 가열 중 MSG의 분해 정도를 비교하였다. 가열온도와 pH의 범위는 각각 100~120°C, pH 4~9로 하였고, MSG는 2% 용액으로 만들었으며 가열 중 잔류 MSG 농도를 HPLC로 측정하였다. 그 결과 pH 4와 120°C의 3시간 가열로 약 73% MSG가 감소한 반면, 100°C에서의 3시간 가열은 12% 정도만이 감소함을 보였다. 가열온도와 pH에 따른 초기 MSG의 분해속도와 분해 속도상수{(%MSG/log(hrs))}를 비교한 결과 110°C와 120°C에서의 초기 분해속도는 pH 4가 가장 빨랐으며 분해 속도상수도 상당히 높은 값을 보였다. 분해가 가장 적었던 pH 범위는 pH 6~8 범위였다. 또한 가열온도에 영향을 가장 많이 받았던 pH 4와 pH 5의 MSG 열분해 속도상수와 1/T의 관계에서 계산된 활성화에너지는 각각 18.3 kcal/mole과 9.2 kcal/mole이었다.

감사의 말

본 연구는 1990년도 미원문화재단 연구비로 수행된 결과의 일부로 심심한 사의를 표하는 바이다.

문 헌

1. 小川銃雄: 味の素. 味の素 K.K (1956)
2. Wilson, H. and Cannan, R.K.: The glutamic acid-pyrrolidone-carboxylic acid system. *J. Biol. Chem.*, **199**, 309(1937)
3. Olcott, H.S.: A method for the determination of glutamic acid in protein. *J. Biol. Chem.*, **153**, 71(1944)
4. Bibeau, T.C. and Clydesdale, F.M.: Organic acid profiles of thermally processed carrot puree. *J. Milk Food*

- Technol.*, **38**, 518(1975)
5. Gayte-Sorbier, Alraudo, C.B. and Armand, P.: Stability of glutamate under model system conditions: Influence of physical and technological factors. *J. Food Sci.*, **50**, 350(1985)
 6. Rice, A.C. and Perderson, C.S.: Chromatographic analysis of organic acid in canned tomato juice including the identification of pyrrolidone carboxylic acid. *Food Res.*, **19**, 106(1954)
 7. El Miladi, S.S., Gould, W.A. and Clements, R.L.: Heat processing effect on starch, sugar, protein, amino acid and organic acids of tomato juice. *Food Technol.*, **23**, 93(1959)
 8. Bern, U.E. and Bergmeyer, H.U.: L-Glutamate, determination with glutamate dehydrogenase and tetrazolium salts. In *Methods of Enzymatic Analysis*, Verlag Chemie Weinheim and Academic Press, New York, p.1904(1974)
 9. Shallenberger, R.S. and Moyer, J.C.: Relationship between pyrrolidone acid and an off-flavor in beet puree. *J. Agr. Food Chem.*, **6**, 604(1958)
 10. Shallenberger, R.S., Palleson, H.R. and Moyer, J.C.: Formation of pyrrolidonecarboxylic acid during the production of beet puree. *J. Food Technol.*, **13**, 92(1959)
 11. Goodban, A.E., Stark, J.B. and Owens, H.S.: Amino acids content of sugar beet processing juices. *J. Agr. Food Chem.*, **1**, 261(1953)
 12. Hac, L.R., Long, M.L. and Blish, M.J.: The occurrence of free L-glutamic acid in various foods. *Food Technol.*, **3**, 351(1949)
-
- (1991년 4월 13일 접수)