

## Pantothenic Acid의 熱分解에 관한 速度論的 研究

卞 裕亮 · 朴 炫貞 · 曹 亨勇 · 李 英擘\*

延世大學校 食品工學科, \*全州大學 家政教育科  
(1981년 5월 2일)

## Kinetic Studies on the Thermal Degradation of Pantothenic Acid

Yu Ryang Pyun, Hyun Jeong Park, Hyung Yong Cho and Young Yup Lee\*

Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul 120, \*Jeonzu College  
(Received May 2, 1981)

### Abstract

Thermal degradation of pantothenic acid in potassium biphthalate buffer and in food samples such as rice, mushroom and beef was studied as functions of temperature and pH.

Thermal degradation of pantothenic acid in buffer and food systems followed first order reaction at temperature between 60~140°C. Activation energy calculated from the Arrhenius equation ranged from 15,700 cal/mole to 17,300 cal/mole for both systems. D values at 120°C were approximately 18 hours for food samples and 15.4 hours at pH 5.65 for buffer sample. Z values of food samples were about 37°C, which were similar to those of buffer sample.

The decomposition rate constant of pantothenic acid in buffer sample decreased when the pH increased from 4.0 to 6.46, but activation energy increased. In the range of pH 6.46~8.0, decomposition rate constant increased but activation energy decreased as pH increased.

The kinetic model of pantothenic acid decomposition in buffer system was proposed on the basis of empirical relationship.

### 서 론

Pantothenic acid는 탄수화물, 지방 및 아미노산의 代謝에 필요한 조효소인 coenzyme A의 구성 성분으로 비타민 B군에 속하는 水溶性 비타민으로서 Lee등<sup>(1)</sup>에 의한 韓國식품중의 pantothenic acid의 함량조사에 의하면 버섯, 種子類, 고구마 등에 상당량 함유되어 있다.

熱處理 工程 중에 pantothenic acid가 어느 정도 損失되는가에 대해서는 Hellendoorn<sup>(2)</sup>, Greenwood등<sup>(3)</sup>

이 연구한바 있으며 Schroeder<sup>(4)</sup>는 현재까지 발표된 자료를 종합하여 채소류의 통조림 工程 중에 평균 損失率은 46.1~77.8%이며 냉동저장에 의한 평균 損失率은 36.8~57%에 달한다고 보고하였다.

식품의 品質變化에 대한 速度論的 解釋은 바람직하지 못한 變化를 最小化시키고 영양분의 保持를 最適化할 수 있는 加工 工程 및 조건을 연구하는데 기본자료가 된다.

Pantothenic acid는 加水分解에 의해 pantoic acid와  $\beta$ -alanine으로 파괴되어 生理活性을 잃어버리며 加水分解 反應은 溫度, pH, 수분 및 완충액의 종류에 의

존된다<sup>(6)</sup>. Frost와 McIntire<sup>(6)</sup>는 溫度 10~100°C, pH 3.7~4.0에서 pantothenic acid의 加水分解는 1次反應을 나타내며 이 pH와 溫度 범위에서 活性化에너지는 19 Kcal/mole이라고 하였으며 또한, 최근 Lund<sup>(7)</sup>는 통조림 살균溫度 범위인 118~143°C, pH 4~6에서  $D_{121.1}$  및 活性化에너지(Ea)에 대해 보고한 바 있다.

이와같이 pantothenic acid의 熱에 의한 不活性化에 대해서 단편적으로 연구되었으므로 본 연구에서는 완충액 및 여러가지 식품시료에 대해 보다 광범위한 熱處理, 溫度, 時間 및 pH 범위에서 pantothenic acid의 熱에 의한 不活性化 速度를 측정하여 最適熱處理工程의 설계에 필요한 分解速度에 대한 數學的인 豫測모형을 설정하고자 하였다.

재료 및 방법

재 료

가. 완충액 시료

Calcium pantothenate(CaPA)의 저장용액은 calcium pantothenate 49.47 mg을 potassium biphthalate buffer(KH phthalate buffer, pH 5.65) 220 ml에 녹이고 증류수로 1 l 되게 희석하였다.

다음 이 저장용액 125 ml를 KH phthalate buffer(pH 5.65) 220 ml와 섞고 증류수로 1 l 되게 하여 중간용액으로 사용하였다.

加熱하기 위한 시료를 調製할 때는 중간용액을 0.1N NaOH와 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 pH 4.0, 5.0, 6.0, 6.5, 7.0, 8.0으로 각각 조정하였다.

나. 식품시료

쌀을 분쇄기로 微粉碎한 후에 증류수와 1:2의 비율로 混合하고 Waring blender로 약 90秒간 均質化하였다. 또한 버섯은 증류수와 1:1의 비율로 쇠고기는 잘게 썰어서 증류수와 1:2의 비율로 混合하여 Waring blender에서 각각 60秒 및 90秒간 均質化하였다.

방 법

가. 시료의 加熱

시료 3 ml를 screw cap tube에 넣고 물증탕 또는 기름증탕 중에 담그어 50~140°C 범위의 각 온도에서 일정한 時間 간격으로 加熱하였으며 각각 2번 반복하였다.

나. 시료의 抽出

식품시료 중의 pantothenic acid는 효소처리를 하여 抽出하였으며<sup>(8,9)</sup> 이때 사용한 효소용액은 다음과 같은 方法으로 각각 調製하였다.

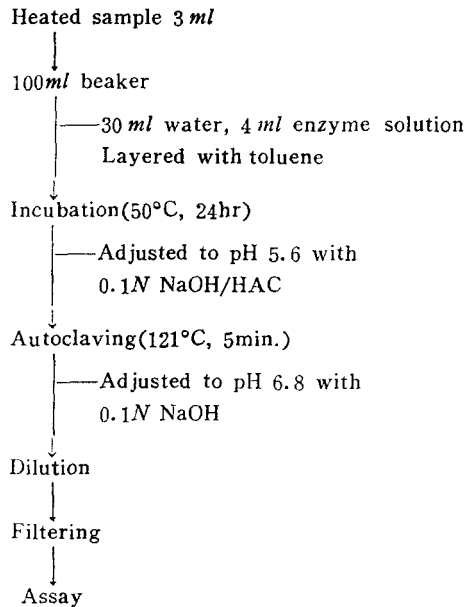


Fig. 1. Extraction method of total pantothenic acid

쌀과 양송이시료인 경우에는 Mylase P(Nakarai Chemicals, LTD) 0.5g을 0.2N-Na acetate buffer(pH 5.65)로 50ml 되게 희석하였고, 쇠고기시료인 경우는 Mylase P 0.5g과 papain(Wako Pure Chemical Industries, LTD) 0.5g을 0.2N Na acetate buffer (pH 5.65)로 50 ml 되게 희석하여 사용하였다.

Table 1. Final volume of sample extracts.

Sample	Volume(ml)
Buffer	200
Rice	80
Mushroom	450
Beef	100

加熱시료 3 ml에서 Fig. 1과 같은 方法으로 pantothenic acid를 抽出하고 Table 1과 같이 일정 용적으로 희석한 후 定量하였다<sup>(7)</sup>.

다. Pantothenic acid의 定量

Pantothenic acid는 AOAC 微生物 定量法<sup>(10-14)</sup>으로 하였다.

균주는 국립보건연구원으로부터 분양받은 *Lactobacillus plantarum* ATCC 8014 균주를 사용하였으며 균을 접종한 시료는 30~37°C(±0.5°C)에서 16~24時間 배양하여 측정하였다.

접종액을 제조할 때는 週마다 계대배양한 균주를 사용하였고 액체배양액을 2600×g에서 10분간 원심분리

하여 상등액을 버리고 살균된 생리식염수(0.85% NaCl)에 O.D. 0.4~0.5되게 현탁시켜 접종액으로 사용하였다.

결과 및 고찰

온도의 영향

가열하지 않은 완충액시료와 식품시료의 총 pantothenic acid 함량과 초기 pH는 Table 2와 같다. 쌀의 총 pantothenic acid 함량은 Schroeder(4)가 발표한 값과 비슷하였으며, 버섯은 Lee 등(1)이 보고한 값과 비슷하였다.

Table 2. Total pantothenic acid content and initial pH value of buffer(pH 5.65), rice, mushroom and beef

Sample	content(μg/g)	pH
Buffer	5.00	5.65
Rice	5.49	6.20
Mushroom	16.20	6.80
Beef	7.92	6.05

각 시료를 60°C에서 140°C까지加熱했을 때 각 온도에서 加熱時間에 따른 pantothenic acid의 殘存率을 半對數좌표에 나타낸 결과 완충액시료와 식품시료 모

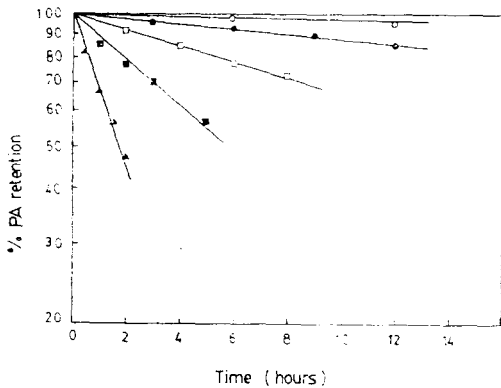


Fig. 2. Rate of degradation curves for pantothenic acid in buffer system at pH 5.65

—○—, 60°C; —●—, 80°C; —□—, 100°C; —■—, 120°C; —▲—, 140°C

두 직선을 나타내었다. 직선은 linear-least square法으로 구하였으며 Fig. 2에 그 대표적인 예를 나타낸 것처럼 직선이 잘 성립되므로 pantothenic acid의 分解反應은 Frost와 McIntire(6) 및 Hamm과 Lund(7)가 보고한 것과 같이 1次 反應임이 확인되었다.

60°C의 低溫부분과 140°C의 高溫부분에서의 反應速

도는 Frost(6) 및 Hamm과 Lund(7)가 발표한 것과 일치하였으나 그 중간부분의 온도범위에서는 차이를 나타내었다.

反應速度的 溫度 依存性을 알아보기 위해 각 시료의 각 온도에서의 反應速度常數를 구하고 이를 溫度的 逆數에 대해 plot한 결과 Fig. 3에서와 같이 직선관계를 나타내므로 反應速度常數의 溫度 依存性은 Arrhenius式에 따르는 것을 알 수 있다. Fig. 3을 살펴보면 시료에 관계없이 거의 모두 평행한 직선을 나타내며 活性化에너지(Ea)는 Table 3에 나타낸 것처럼 약 17 Kcal/mole이었다. Frost와 McIntire(6)는 pH 3.7~4.0에서의 pantothenic acid의 分解反應에 대한 Ea는 19 Kcal/mole, Garrett(13)는 pH 3.2에서 Ea는 21 kcal/mole, Hamm과 Lund(7)는 pH 4.0~6.0에서의 Ea는 20~27kcal/mole이라고 보고하였으나 이들 값보다 약간 작은값을 나타내었다.

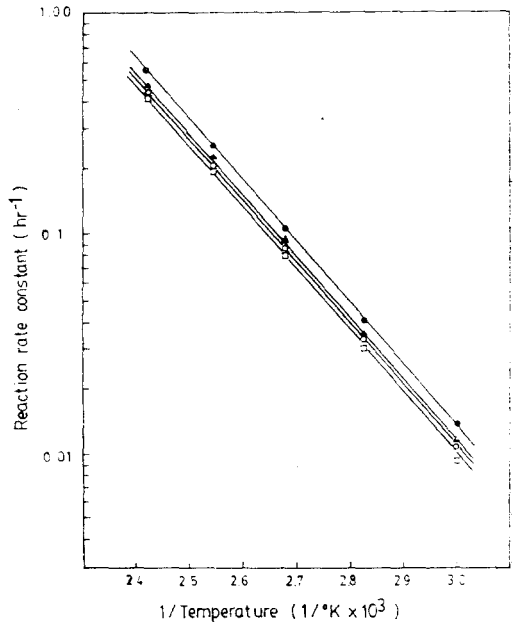


Fig. 3. Arrhenius plot for thermal degradation of pantothenic acid

—○—, rice; —□—, mushroom  
—▲—, beef; —●—, buffer(pH 5.65)

한편 각 시료의 D120값(120°C에서의 D값)과 Z 값을 비교하면 Table 3과 같다. 완충액시료(pH 5.65)의 D120은 15.4時間이었으며 식품인 경우에는 시료의 종류나 pH에 관계없이 17.6~18.6時間으로 거의 일정하였다. 위에서 기술하는 것처럼 완충액시료의 D120의 값은 pH에 영향을 받으며 대체로 식품시료의 D120보다 작은 값을 나타내는데 이는 완충액시료가 식품시료보다 熱에 不安定함을 나타내는 것으로 이와같은 현상은 식품

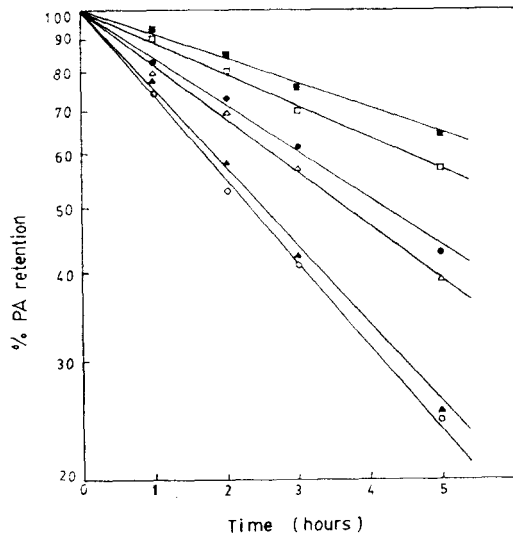
**Table 3. Kinetic parameters for pantothenic acid degradation in buffer (pH 5.65), rice, mushroom and beef**

Sample	pH	D <sub>120</sub> (hr)	Z(°C)	Ea(kcal/mole)
Buffer	5.65	15.4	37.2	16.9
Rice	6.20	18.5	37.4	16.9
Mushroom	6.80	18.6	37.2	16.9
Beef	6.65	17.6	38.0	16.7

속의 다른 성분들이 pantothenic acid 分解를 어느정도 防禦해 주는 것으로 생각된다. Hamm과 Lund<sup>(7)</sup>도 이와 유사한 결과를 報告하였으나 원충액시료와 식품시료 모두 本實驗 結果보다 큰 D<sub>121</sub>값을 나타내었다.

**pH의 영향**

원충액시료를 여러가지 pH로 조정하여 120°C에서 가열했을 때 각 pH에서의 加熱時間에 대한 pantothenic acid의 殘存率을 半對數좌표에 plot한 결과 Fig. 4 와 같은 직선을 얻었다. 이것으로 보아 pantothenic acid 分解反應은 pH에 관계없이 1次 反應을 나타내나 反應速度는 pH의 영향을 받는 것을 알 수 있다.

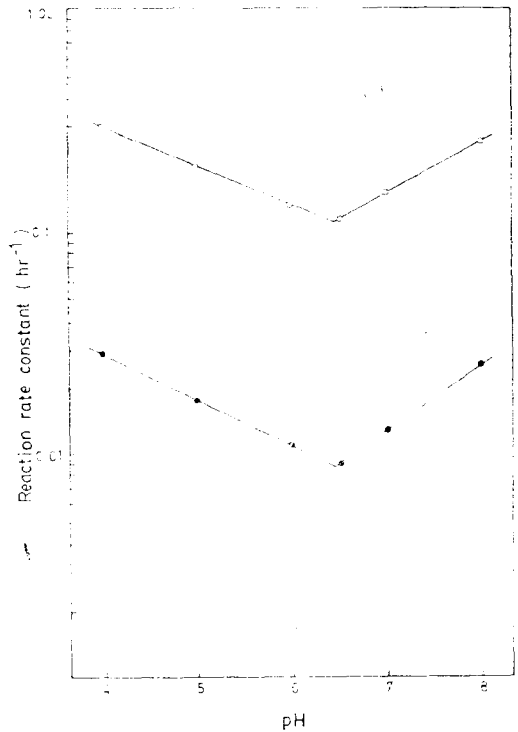


**Fig. 4. Rate of degradation curves for pantothenic acid in buffer system at 120°C**

—○—, pH 4; —○—, pH 5; —□—, pH 6  
—●—, pH 6.5; —△— pH 7; —▲— pH 8

각 pH에서의 反應速度常數는 Fig. 5에서와 같이 半對數좌표상에서 온도에 관계없이 pH 6.46을 中心으로 다른 경향을 나타내었다. 즉 pH 6.46의 弱酸性에서 가장 안정하였으며 pH 6.46을 기점으로 pH < 6.46인 경

우, 酸性쪽으로 갈수록 反應速度常數는 점점 增加하여 불안정하였으며 pH ≥ 6.46인 경우, pH가 增加함에 따라 즉 알칼리성이 될수록 反應速度常數가 점점 增加하는 경향을 나타내었다. Frost<sup>(5)</sup> 및 Hamm과 Lund<sup>(7)</sup>는 pantothenic acid의 加水分解는 酸性내지 알칼리 조건에서 촉진되며 pH 5.0~7.0 범위에서 안정하다고 발표하였다. Lee 등<sup>(16)</sup>은 ascorbic acid의 경우 이와 유사한 형태로 反應速度는 pH 4.06을 기점으로 전혀 다른 경향을 나타내는 것으로 보고하였다.



**Fig. 5. Relationship between pH and reaction rate constant (k)**

—●—, 80°C; —○—, 120°C

**속도론적 모형**

이상의 실험 결과를 종합해 볼때 pantothenic acid의 熱分解反應은 1次 反應을 나타내며 反應速度는 pH와 溫度에 의존한다는 것을 알 수 있다. 따라서,

$$-\frac{dC}{dt} = k(pH, T)C \tag{1}$$

$$C = C_0 \exp[-k(t-t_0)]$$

로 나타낼 수 있으며, 반응속도의 온도 의존성은 Arrhenius式에 따르고 또한 pH는 활성화에너지(Ea)와 frequency factor(k<sub>0</sub>)에 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있으므로,

$$k(pH, T) = k_0(pH) e^{-E_a(pH)/RT} \tag{2}$$

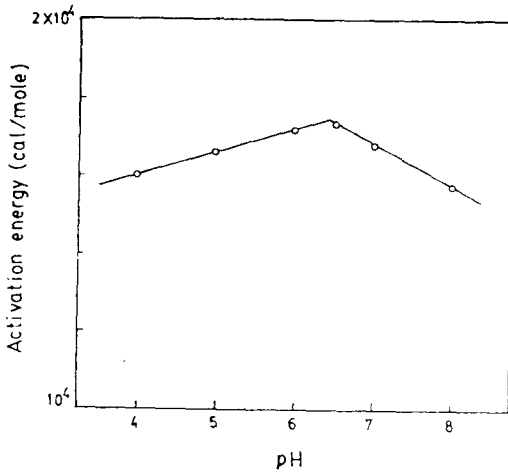


Fig. 6. Relationship between pH and activation energy (Ea)

라 표현할 수 있다.

먼저 Ea와 pH의 상관관계를 살펴보면 Fig. 6에서 다음의 회귀방정식을 얻게 된다.

$$Ea = 554(pH) + 13,800 \quad pH < 6.46 \quad (3)$$

$$Ea = -1,099(pH) + 24,477 \quad pH \geq 6.46 \quad (4)$$

또한 k<sub>0</sub>의 pH의존성은 Fig. 7에서와 같이 半對數 좌표 상에서 직선을 나타내므로 이 직선의 회귀방정식은 다음 식으로 주어진다.

$$\log k_0(pH) = 0.1360(pH) + 7.8352 \quad pH < 6.46 \quad (5)$$

$$\log k_0(pH) = -0.3762(pH) + 11.1432 \quad pH \geq 6.46 \quad (6)$$

따라서 식 (2)~(6)을 각 pH범위에서 조합하면 反應速度常數의 pH 및 溫度 依存性은 다음식으로 주어진다.

$$\log k = 0.1360(pH) + 7.8352 + \frac{554(pH) + 13,800}{2.303RT} \quad pH < 6.46 \quad (7)$$

$$\log k = -0.3762(pH) + 11.1432 + \frac{-1,099(pH) + 24,477}{2.303RT} \quad pH \geq 6.46 \quad (8)$$

### 요 약

Potassium biphthalate buffer와 쌀, 버섯, 쇠고기에서의 pantothenic acid 熱分解速度에 미치는 溫度와 pH의 影響을 검토하였다.

완충액시료와 식품시료에서의 pantothenic acid 熱分解反應은 60~140°C에서 1次 反應을 나타내었다. 또한 Arrhenius 式으로부터 구한 활성화에너지(Ea)는 15,700~17,300 cal/mole이었다.

식품시료와 완충액시료의 D<sub>120</sub>값을 비교해 본 결과 식품시료가 약 18時間으로 완충액시료의 15.4時間보다

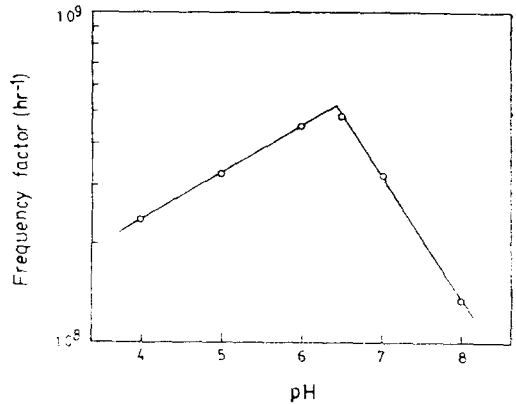


Fig. 7. Relationship between pH and frequency factor(k<sub>0</sub>)

높은 것으로 식품시료가 熱에 보다 안정함을 나타내었다.

식품시료와 완충액시료가 모두 pH<6.46인 경우에 pH가 증가함에 따라 反應速度常數는 감소하였고 Ea는 증가하였으며 pH≥6.46인 경우에는 pH가 증가함에 따라 反應速度常數는 증가하였으며 Ea는 감소하였다. 이 실험결과를 바탕으로 두 pH 범위에서 反應速度常數의 溫度 및 pH 변화에 따른 豫測模型을 설정하였다.

### 文 獻

1. Lee, I. J., Won, B. P., Kim, C. J. and Han, I. J.: *Report of NIH, Korea*, 8, 253 (1971)
2. Hellendoorn, E. W., Groot, A. P., van der Mijill Dekker, L. P., Slump, P. and Willems, J. J. H.: *J. Am. Diet. Assoc.*, 58, 434(1971).
3. Greenwood, D. A., Kraybill, H. R., Feaster, J. F. and Jackson, J. M.: *Ind. Eng. Chem.*, 36, 922 (1944)
4. Schroeder, H. A.: *Am. J. Clin. Nutr.*, 25, 562 (1971)
5. Frost, D. V.: *Ind. Eng. Chem.*, 15, 306 (1943)
6. Frost, D. V. and McIntire, F. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 425 (1944)
7. Hamm, D. J. and Lund, D. B.: *J. Food Sci.*, 43, 631 (1978)
8. Novelli, G. D. and Schmetz, F. J.: *J. Biol. Chem.*, 192, 181 (1951)
9. Novelli, G. D., Kaplan, N. O. and Lipmann, F.: *J. Biol. Chem.*, 177, 97 (1949)
10. Horwitz, W.: *Official Methods of Analysis*, 12th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C. (1960)

- Chemists, Washington, D. C. (1975)
11. Norris, R.: *Methods in Microbiology*, Vol. IIA, Academic Press, p. 153 (1972)
  12. Gyorgy, P. and Pearson, W. N.: *The Vitamins*, Vol. VII, Academic Press, p. 209 (1967)
  13. Voigt, M. N., Eitenmiller, R. R. and Ware, G. O.: *J. Food Sci.*, **43**(5), 1418 (1978)
  14. Lee, I. J. Won, B. P., Kim, C. J. and Han, I. J.: *Report of NIH, Korea*, **8**, 215 (1971)
  15. Garrett, E. R.: *J. Am. Pharm. Assoc.*, **45**, 171 (1956)
  16. Lee, Y. C., Kirk, J. R., Bedford, C. L. and Heldman, D. R.: *J. Food Sci.*, **42**, 640 (1977)
  17. Williams, R. J., Weinstock, H. H., Rohrman, E., Truesdail, J. H., Mitchell, H. K. and Meyer, C. E.: *J. Food Sci.*, **61**, 454 (1989)
  18. Mulley, E. A., Stumbo, C. R. and Hunting, W. M.: *J. Food Sci.*, **40**, 985 (1975)
  19. Feliciotti, E. and Esslen, W. B.: *Food Technol.*, **11**, 77 (1957)
  20. Harris, R. S. and Karmas, E.: *Nutritional Evaluation of Food Processing*, AVI, Westport, Conn, p. 205 (1975)
  21. Cain, R. F.: *Food Technol.*, **21**, 998 (1967)
  22. Lund, D. B.: *Food Technol.*, **31**, 71 (1977)
  23. Laing, B. M., Schlueter, D. L. and Labuza, T. P.: *J. Food Sci.*, **43**(5), 1440 (1978)