

Model System 하에서 MSG 열분해 중 pH 변화의 속도론적 연구

차보숙·한민수*·김우정**

수원여자전문대학 식품영양과, *미원기술연구소, **세종대학교 식품공학과

Kinetics of pH Changes during Thermal Degradation of MSG under Model System

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

Department of Food and Nutrition, Su Won Women's Junior College, Suwon
*Miwon Research and Development Center

**Department of Food Science and Technology, King Sejong University

Abstract

Effect of temperature and initial pH were studied on the pH change of MSG solution during heating. The heating temperature and initial pH of 2% MSG solution were in the range of 100~120°C and pH 2~9, respectively. The results showed that the pH of MSG solution was more rapidly decreased as the temperature increased and the initial pH decreased due to pyroglutamic acid formation from MSG thermal degradation. A linear relationship was obtained between pH decreased and logarithmic value of heating time and the decreasing rate constant of pH were calculated from the slope. The pH decreased(Δ pH) after 3 hrs of heating was 1.2 at the initial pH 4 and 120°C and 0.33 at pH 5 and 120°C while little pH change measured at the range of pH 6~9. Activation energy calculated for pH decrease during heating was 11.77 and 22.26 kcal/mole at pH 4 and pH 5, respectively.

Key words: MSG, thermal degradation, pH, temperature, kinetics

서 론

조리 및 가공식품에 증미제로 사용되는 글루타민산 소다(monosodium glutamate, MSG)는 가열 중 분해되는 것으로 알려져 있다. MSG의 가열분해는 높은 온도와 산성범위에서 불안정하고 산소에 의하여 가열분해가 촉진되는 것으로 보고되어 있다⁽¹⁾. 최근 차 등⁽²⁾은 MSG 열분해시 100~120°C의 온도범위와 pH 4~9의 범위에서 MSG의 열분해를 속도론적으로 검토한 바 있으며⁽²⁾ Gayte-Sorvier 등⁽¹⁾은 pH 0~14와 100~135°C의 범위에서 MSG의 분해정도를 비교한 바 있다.

MSG의 열분해산물로는 pyroglutamic acid 만이 생성된다는 보고^(1,3,4)와 이 분해산물은 조리 또는 가공식품에 좋지 않은 맛을 유발시킨다고 알려져 있다⁽⁵⁻⁷⁾. 그 밖에 토마토주스⁽⁸⁾, 시금치 및 당근^(5,9,10), cherry 등 과일⁽⁸⁾ 및 과채류를 가공 또는 저장할 때 MSG의 분해와 pyroglutamic acid의 생성이 보고되고 pH의 감소가 측정된 바 있다. 이들의 결과는 과채류의 여러가지 유기산의 조성 변화로 인해 pH 감소에 어떤 일관성을 보이고 있지 않으며 MSG와 핵산제를 첨가한 수프 베이스를 124°C에서

가열하면 pH가 오히려 약간 증가하였다는 보고도 있다⁽¹¹⁾. 그러나 MSG의 열분해에 의하여 pyroglutamic acid의 생성이 식품의 pH에 어떠한 영향을 주는지 자세히 검토된 바는 아직 없다.

그리하여 본 연구에서는 model system을 통하여 온도와 pH를 달리하여 MSG 용액을 가열하였을 때 pH의 감소경향을 조사하고 그 결과를 속도론적으로 분석함을 연구목적으로 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 monosodium glutamate는 (주)미원에서 순도 99.9%인 것은 공급받아 사용하였으며, HCl, NaOH는 1급 시약을 pyroglutamic acid는 Sigma사(U.S.A.)의 분석용 시약을 사용하였다.

시료의 제조

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

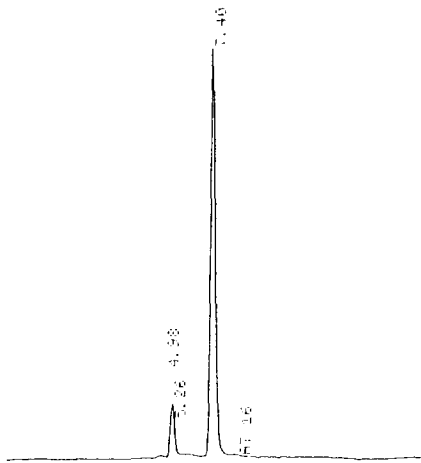


Fig. 1. HPLC chromatogram of pyroglutamic acid formed during heating of MSG solution

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

MSG 열분해물의 확인

Pyroglutamic acid의 측정은 일정량의 시료를 취하여 HPLC(Waters Associates, U.S.A.)로 측정하였다. HPLC에 사용한 column은 Alltech Econosphere C18(4.6 mm × 250 mm)이었으며, 이동상은 pH 2.4의 0.2 M ammonium phosphate를 사용하였다.

흐름속도는 0.5 ml/min로 조절하였으며 주입량은 10 μl이었다. Pyroglutamic acid 검출은 UV 210 nm에서 하였다.

pH 측정

반응중 변화하는 MSG 용액의 pH는 pH meter(Model DP-215, Digital pH/Ion Miter)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

pH 변화

가열 중 일어나는 MSG의 열분해산물은 Fig. 1에 보여진 바와 같이 산성인 pyroglutamic acid(pyrrolidone carboxylic acid)만이 생성됨이 확인되었다. 이 결과는 pyroglutamic acid가 glutamic acid와 glutamine에서 산성조건하의 가열에서 생성된다는 보고(12)와 MSG의 가열시 pyroglutamic acid 이외에 glutamine이나 γ-aminobutyric acid의 생성 가능성을 검토한 결과 pyroglutamic acid만이 형성되었다는 Gayte-Sorvier 등(11)의 보고와 일치하는 것이었다. 이와 유사한 실험에서 가수분해 단

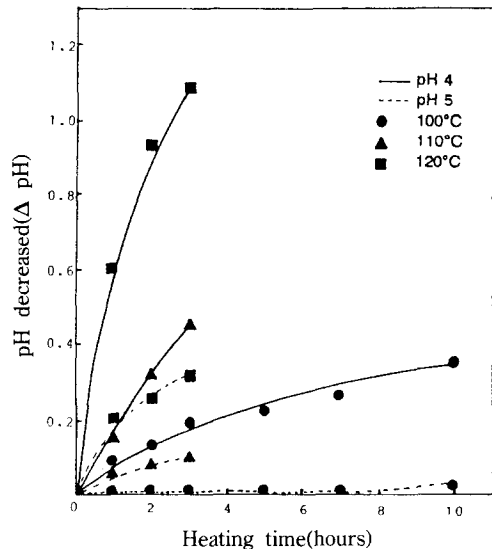


Fig. 2. Changes in pH decreased of MSG solution during heating at pH 4~5 and 100~120°C

백질을 autoclaving하면 상당량의 glutamic acid가 pyroglutamic acid로 변한다는 연구가(4) 있으며 Rice와 Pederson(12) 그리고 El Miadi(8) 등은 토마토 주스를 가열하거나 오래 저장하면 pyroglutamic acid의 농도가 증가한다고 하였다. 이러한 경향은 cherry(8) 등 과일과 시금치와 당근에서도(5,9,10) 같은 경향이 있다고 발표된 바 있다.

그리하여 MSG의 열분해산물인 pyroglutamic acid는 MSG 용액의 pH에 영향을 미치리라고 믿어져 MSG의 가열분해가 많이 일어났던(2) pH 4 및 5에서 2% MSG 용액을 가열시키는 동안 pH의 변화를 측정된 결과는 Fig. 2와 같다. 그 결과 가열에 의하여 pH의 감소되는 정도가 현저하였으며 가열시간이 오래될수록 그 감소경향이 차츰 완만하여졌고 가열온도가 높을수록 pH의 감소는 빨라짐이 완연하였다. 초기 pH 5의 경우 100°C에서는 pH의 변화가 거의 없다가 110°C에서 3시간 가열 후 pH 감소는 0.10, 120°C에서는 0.32로 그 감소되는 정도가 현저히 증가하였다. 한편 pH 4에서는 100°C의 경우 10시간 후 4.0에서 3.63으로 0.37의 pH 감소가 있었으나 110°C에서 3시간 가열한 경우는 pH가 3.53으로, 120°C에서는 2.90으로 각각 0.47 및 1.10의 pH 감소가 있어 초기 pH 4에서의 감소가 pH 5인 경우보다 더욱 현저하였으며 가열온도에 의한 영향을 크게 받았다. Table 1은 MSG의 분해가 거의 없었던 pH 6~9까지의 변화를 보여주는 것으로 pH 6~8에서는 100°C의 10시간 후나 110°C와 120°C에서 3시간 후 거의 변화가 없었고 pH 9에서는 약간의 감소되는 경향을 보였다.

이러한 pH의 변화 경향은 전보(2)에서 얻은 결과와 유사하였다. 즉 중성과 알칼리 pH 범위(pH 6~9)에서는

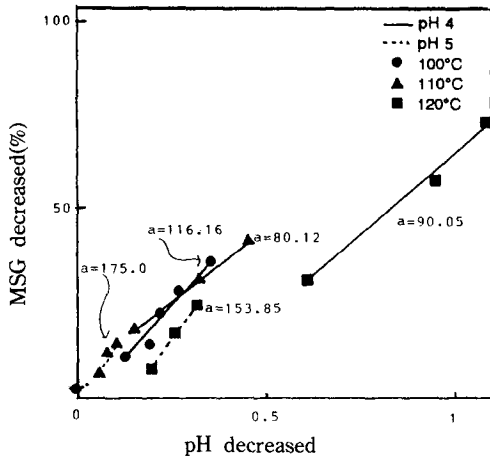


Fig. 3. Relationship between the degree of MSG decrease during heating at 100~120°C

MSG 분해가 거의 없었으나 pH 4와 5에서 많은 감소가 있었고 온도가 100°C에서 120°C로 높아지면서 분해속도가 빨라짐과 같은 경향이였다. Gayte-Sorvier 등⁽¹⁾은 model system을 통한 1% MSG 용액을 가열할 때 잔류 MSG의 함량과 함께 pH를 측정하였을 때 MSG의 분해가 많은 조건하에서는 pH 감소가 더 많았다고 보고한 바 있다.

그러므로 pH 변화는 MSG의 감소와 관계가 있다고 믿어져 전보의 MSG의 분해결과⁽²⁾와 pH 감소의 상호관계를 그림으로 나타낸 것은 Fig. 3과 같다. 그 결과 MSG의 열분해과정 중 pH의 감소정도와 전체 MSG의 분해 %간의 관계는 직선관계가 성립하고 있으며 직선의 기울기는 가열온도와 pH에 따라 많은 차이가 있음을 알 수 있었다. MSG의 감소정도를 전체량에 대한 %로 표시하였을 때 기울기가 가장 높았던 것은 175.0(%MSG 감소/pH감소)을 보인 초기 pH 5, 110°C로 가열한 경우이며 가장 낮은 기울기는 초기 pH 4, 110°C 경우였다. pH 5에서 100°C로 가열한 경우는 pH가 거의 변하지 않아 직선관계를 볼 수 없었다. pH 4와 5를 비교할 때 pH 5가 4보다 전반적으로 더 높은 기울기를 보여주어 MSG 분해량이 적은 초기의 MSG의 감소보다 pH감소가 상대적으로 더 많음을 의미한다고 하겠다. 그리고 높은 기울기의 값은 전반적인 열분해과정 중 pH변화의 정도보다 MSG의 분해가 더 많음을 의미한다고 하겠다. 그러므로 이러한 직선관계는 본 실험에서 실험한 2% MSG 용액의 경우 pH가 0.1 감소할 때 MSG 분해정도를 각 pH와 온도의 조건별로 예측할 수 있는 관계였다. 그러나 이들의 직선관계는 pH나 온도에 따라 그 절편과 기울기에 큰 차이가 있어 일반적으로 나타내기에는 곤란하였다.

pH 변화와 온도의존성

가열 중 pH변화를 가열시간과의 관계를 나타내면 가

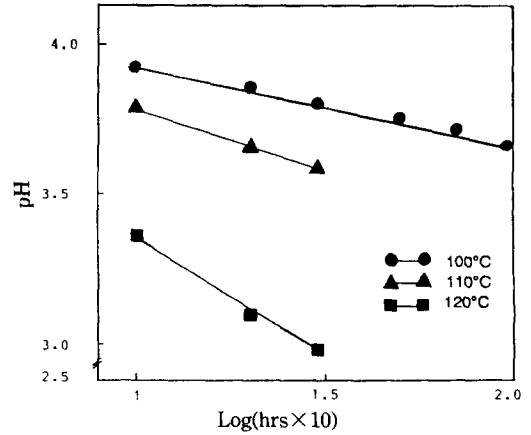


Fig. 4. Effect of temperature on the linear relationship between change in pH and logarithmic value of heating time at pH 4

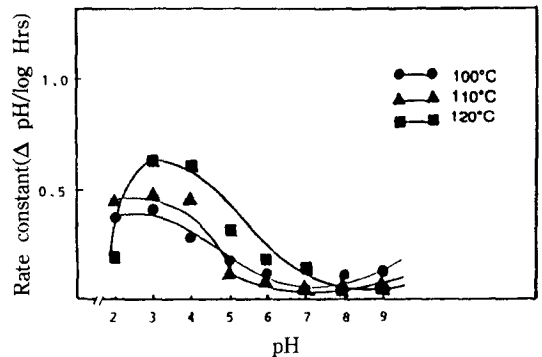


Fig. 5. Effect of initial pH on the rate constant of pH change in the linear relationship between pH change and logarithmic value of heating time at various temperature

열시간에 대수값을 취했을 때 pH감소는 MSG 변화의 경우와 같이⁽²⁾ 직선관계가 있었다(Fig. 4). 그 기울기를 pH변화 속도상수(pH change rate constant)라 하여 그 값을 비교하면 pH 4에서의 속도상수들은 pH 5에서의 속도상수들보다 현저히 높았고 가열온도가 높을수록 높아 온도와 pH에 따른 MSG의 분해속도상수 관계들⁽²⁾과 비슷한 경향을 보였다. 각 직선관계에서의 상관계수는 pH 4와 5에서 0.9 이상의 높은 관계를 보인 반면 pH 6~9는 0.8 이하의 비교적 낮은 상관관계를 보였다. 이 pH 변화의 속도상수를 MSG 용액의 초기 pH에 따른 관계를 도시하면 Fig. 5에 보여준 바와 같이 초기 pH가 3까지 낮아지면서 속도상수가 높아지나 그 이하에서는 감소속도가 현저히 낮아지거나 완만하여졌다. pH 4의 경우 100°C에서는 기울기 값이 0.24, 110°C는 0.46, 120°C는 0.97로 10°C 상승할 때마다 2배 정도 높아졌으며, pH 5에서도

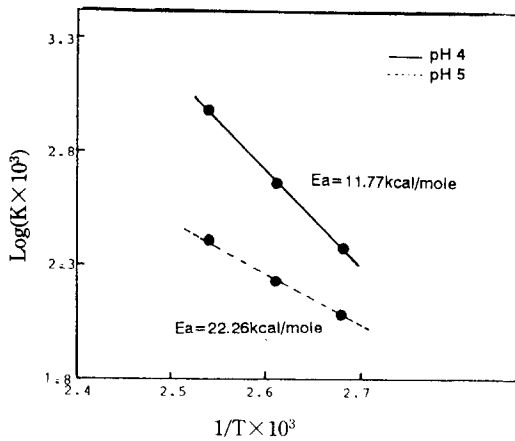


Fig. 6. Arrhenius plot of pH change rate during heating of MSG solution

그 기울기 값이 pH 4의 것보다는 훨씬 낮으나 10°C 상승에 따른 기울기 값의 2배 증가는 비슷하였다. 낮은 pH에서의 높은 pH 변화상수와 중성에서의 낮은 변화상수는 MSG의 분해경우⁽²⁾와 같으며 가열온도의 영향도 유사하였다.

pH변화의 속도상수를 1/T(T= 절대온도)과의 관계로 표시할 때 Fig. 6과 같이 직선관계가 있었으며 이 관계를 Arrhenius 방정식에 의하여 활성화에너지(cal/mole)를 계산하면 초기 pH 4에서의 가열 중 pH변화에 대한 활성화에너지는 11.77 kcal/mole이었으며 pH 5의 경우는 22.26으로 pH 5의 경우가 pH 4 보다 약 2배 높았다. 이 결과는 MSG의 분해의 활성화에너지 값인 pH 4의 18.3 kcal/mole과 pH 5에서의 9.16 kcal/mole의 결과⁽²⁾와는 상반되는 것이었다.

요 약

2%의 MSG 용액 가열 중 pH변화에 가열온도와 초기 pH가 어떤 영향을 주는지 조사하고자, 가열온도 100~120°C와 pH 2~9의 범위에서 가열하였다. 그 결과 가열온도가 높을수록 그리고 초기 pH가 낮아지면서 MSG의 용액은 pH감소가 빨라졌으며, pH의 감소는 MSG 분해에 따른 pyroglutamic acid의 생성에 기인됨이 확인되었다. pH 감소와 가열시간의 대수값 간에는 직선관계가 있었으며 직선의 기울기에서 pH 감소속도상수를 계산하였다. pH의 감소정도(pH)는 3시간 가열 후, 초기 pH가 4일 때는 120°C에서 1.2 그리고 초기 pH 5와 120°C에서는 0.33으로 큰 차이가 있었으며 초기 pH 6~9에서는 감소됨이 거의 없었다. 가열 중 pH의 감소 활성화에너지는 초기 pH 4에선 11.77 그리고 pH 5에선 22.26 kcal/mole 계산되었다.

Table 1. pH decreased after heating MSG solution at various pH and temperature

Temp (°C)	Heating time (hrs)	pH			
		6	7	8	9
100	10	0	0	0.05	0.09
110	3	0	0	0	0
120	3	0.01	0	0	0

감사의 글

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

문 헌

- Gayte-Sorbier, Alraudo, C.B. and Armand P.: Stability of glutamic acid and monosodium glutamate under model system conditions: Influence of physical and technological factors. *J. Food Sci.*, **50**, 350(1985)
- 차보숙, 한민수, 김우정 : 온도와 pH에 따른 MSG 열분해의 속도론적 연구, *한국식품과학회지*, **23**, 355(1991)
- Wilson, H. and Cannan, R.K.: The glutamic acid-pyrrolidone-carboxylic acid system. *J. Biol. Chem.*, **119**, 309(1937)
- Olcott, H.S.: A method for the determination of glutamic acid in protein. *J. Biol. Chem.*, **153**, 71(1944)
- Bibeau, T.C. and Clydesdale, F.M.: Organic acid profiles of thermally processed carrot puree. *J. Milk Food Technol.*, **38**, 518(1975)
- Shallenberger, R.S. and Moyer, J.C.: Relationship between pyrrolidone-carboxylic acid and an off-flavor in beet puree. *J. Agr. Food Chem.*, **6**, 604(1958)
- 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)
- El Milade, 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)
- Lin, Y.D., Clydesdale, F.M. and Francis, F.J.: Organic acid profiles of thermally processed spinach puree. *J. Food Sci.*, **35**, 641(1970)
- Lin, Y.D., Clydesdale, F.M. and Francis, F.J.: Organic acid profile of thermally processed stored spinach puree. *J. Food Sci.*, **36**, 240(1971)
- Nguyen, T.T. and Sporns, P.: Decomposition of the flavor enhancers, monosodium glutamate, inosine-5' monophosphate and guanosine-5'-monophosphate during canning. *J. Food Sci.*, **50**, 812(1985)
- Rice, A.C. and Pederson, C.S.: Chromatographic analysis of organic in canned tomato juice, including the identification of pyrrolidonecarboxylic acid. *Food Res.*, **19**, 106(1954)