KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL.
Vol. 20, No. 4, pp 569~575(1988)

팜유와 우지로 제조한 라면의 저장 안정성에 대한 산화방지제 효과의 비교

양주홍 · 장영상* · 신효선
동국대학교 식품공학과, *(주) 농심 기술개발연구소

Relative Effectiveness of Some Antioxidants on Storage Stability of Instant Noodle (Ramyon) Fried by Palm Oil and Beef Tallow

Joo-Hong Yang, Young-Sang Chang* and Hyo-Sun Shin
Department of Food Technology, Dongguk University, Seoul
**Nhong Shim Co., Ltd., Anyang*

Abstract

Storage stabilities of ramyons fried in palm oil and beef tallow with added antioxidants and their synergists were investigated by comparing the changes in physicochemical parameters and n-hexanal concentrations of oils extracted from ramyons during storage. Ramyons fried in palm oil and beef tallow with added δ-tocopherol (δ-toc) showed an enhanced storage stabilities when compared to those fried in the oils with α-tocopherol (α-toc). Ascorbyl palmitate was found to be a better synergist than citric acid for the antioxidant activity of both δ-toc and α-toc. Phenolic antioxidants gave a better storage stability than tocopherol when ramyon was fried in beef tallow, while a mixture of BHA and BHT gave an inferior storage stability than α-toc when ramyon was fried in palm oil. The effectiveness of the antioxidants tested on storage stability of stored ramyon had a close relationship to the n-hexanal concentration. On the other hand, the paramenters such as peroxide value, carbonly value, and conjugated diene concentration showed inconsistency during the course of the storage experiment.

Key words: antioxidants, synergists, storage stability, fried noodle(ramyon)

서 론

최근 우리나라에서 지방질식품 특히 튀김식품의 소비가 매년 증가하고 있으며, 그의 대표적인 제품은 라면이다.

라면은 그 제품의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 약 15% 내외의 유지를 함유하고 있는 2차 가공식품으로서, 라면중의 유지의 산패는 제품의 품질을 저하시키는 가장 중요한 요인이다. 라면중의 유지의 산패에 의한 제품의 품질 저하는 그의 제조에 사용되는 유지의 종류(안정성) 및 품질, 튀김방법, 산화방지제의 첨가, 포장, 저장상태등에 의하여 영향을 받는다. 따라서 이상의 요인들과 라면유지의 산화안정성에 관한 연구는 국내외를 통하여 많은 연구들이 보고되고 있다. 즉, 라면제조시 유열처리과정중 유지의 이화학적 성상 및 제품 저장중의 변화[1-4], 저장조건에 따른 변화[1,5], 포장재료에 따른 변화 및 BHT의 잔존량[6,7], 천연 tocopherol의 산화방지효과[8,9], 포장재에 산화방지제를 처리하였을 때의 효과[10], 참기름 첨가시의 영향[7]등에 대한 보고가 있다.

라면 저장중 유지의 산패에 의한 품질저하를 지연시키기 위하여는 산화방지제를 일반적으로 가장 많이 사용한다. 저자들은 전보[11]에서 우리나라에서 라면제조에 가장 많이 사용되는 팜유와 우지에 몇가지 산화방지제와 상승제를 첨가하였을 때의 효과를 AOM 시험에 의하여 비교 발표하였다. 본 연구는 전보[11]의 연구결과를 기초로 하여 산화방지제와 상승제를 팜유와 우지에 각각 첨가하여 제조한 라면을 일정기간 저장하였을 때 제품으로부터 추출한 유지에 대한 몇가지 이화학적 항수의 변화와 hexanal의 생성량을 측정하여 산화방지 효과를 비교한 것이다.

Corresponding author: Hyo-Sun Shin, Department of Food Technology, Dongguk University, Pil-dong 3 ga, Jung-gu, Seoul 100-715

재료 및 방법

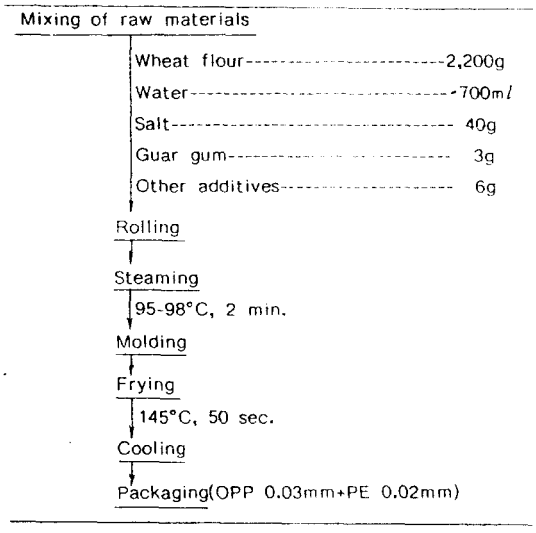
재료

라면제조의 튀김기름으로 사용한 팜유 및 우지와 이에 첨가한 산화방지제 및 상승제는 전보[11]와 같은 것을 사용하였다.

라면시제품의 제조방법

라면시제품은 Table 1에 나타낸 순서와 같이 제조하되 성형(molding) 처리단계까지는 공장규모의 라면 생산시설을 이용하였고, 튀김과정은 유지 3.0kg을 stainless steel제 fryer에 취하고 145℃에서 50초간 실시하였다. 팜유와 우지에 첨가한 산화방지제와 상승제의 종류 및 첨가량은 전보[11]에서 얻은 결과를 기초로 첨가하여 12가지 시제품을 제조하였다.

Table 1. Manufacturing process of the Ramyon used in this experiment



위와 같이 제조한 라면시제품의 일반성분은 Table 2와 같다.

저장방법

위와 같이 제조하여 포장한 라면은 낱개로 상온(약 25℃)의 supermarket shelve에서 5개월간 저장하였고, 저장기간의 경과에 따라 시료로부터 추출한 유지의 각종 이화학적 항수의 변화를 측정하였다.

Table 2. Proximate composition of the Ramyon used in this experiment

Component	Content (%)
Moisture	7.4
Crude fat	17.5
Crude protein	8.9
Crude ash	1.8

유지의 추출 및 이화학적 항수의 측정방법

시료라면 약 30g을 분쇄하여 300ml 삼각플라스크에 넣고 150ml의 디에틸에테르를 가하여 때때로 흔들어 주면서 어두운 곳에서 하룻밤 방치한 후 여과하였다. 잔사를 에테르로 2번 씻어 여액과 합친후 진공회전 증발기로 40℃에서 에테르를 제거한 다음 -20℃의 냉장고에서 저장하면서 추출유의 분석시료로 하였다.

추출한 유지의 이화학적 항수들은 주로 AOCS[12]법에 따라 측정하였다. 즉, 과산화물값은 Cd 1-25, conjugated dienoic acid는 Tila-645에 따라 spectrophotometer(Spectronic 21, Baush & Lomb)로 232 nm에서 흡광도를 측정하여 표시하였고, carbonyl값은 慇澤의 방법[13]에 따라 측정하였다.

Hexanal의 정량

40메쉬로 분쇄한 라면 20g을 100ml의 reaction vial (Supelco co.)에 넣고 teflon septum(Supelco co.)로 마개를 하고 aluminum foil을 hand crimper (Supelco 3-3280)로 sealing한 다음 accelerated temperature(63℃)에서 일정시간(5, 15, 15일)저장하였다. 저장한 reaction vial은 100℃의 water bath에서 20분간 방치한 다음 head space를 5ml의 gas tight Hamilton syringe로 2ml씩 취하여 GC에 의하여 분리 정량하였다. 이때 분석조건은 전보[11]와 같은 기종의 FID를 사용하여 stainless steel column(3mm O.D., 3m)에 10% Carbowax 20M을 입힌 80-100mesh acid washed chromosorb HP를 충전하고 column oven, injector 및 detector의 온도는 각각 80℃, 180℃ 및 250℃에서 행하였다. hexanal의 양은 1~10 ppm의 n-hexanal을 함유하는 표준용액을 위와 같은 조건에서 분리 정량한 곡선으로부터 정량하였다.

결과 및 고찰

라면 저장중 추출유의 이화학적 변화

팜유와 우지에 페놀성 산화방지제 및 tocopherol 류와 상승제를 일정량씩 각각 첨가하여 제조한 라면을 supermarket shelve에서 5개월간 저장하는 동안 과산화물값의 변화를 측정한 결과는 Fig. 1 및 2와 같다.

저장기간의 경과에 따라 라면에서 추출한 유지의 과산화물값은 계속 증가되었다. 팜유에서는 TBHQ를 첨가하였을 때 과산화물값의 증가가 비교적 완만하였으며 같은 페놀성 산화방지제인 BHA와 BHT 혼합제를 첨가하였을 때는 TBHQ 첨가 때보다 과산화물값의 증가가 매우 컸다. Tocopherol류에서는 δ-Toc과 DL-α-Toc에 대하여 ascorbyl palmitate(AP)가 citric acid(CA)보다 상승효과가 우수하였다. 따라서 본 실험의 조건하에서 튀김기름으로 팜유를 사용한 라면의 저장안정성에 대한 산화방지제의 효과는 δ-Toc+AP> BHA+BHT> DL-α-Toc+CA의 순서였다. 이와같은 결과는 팜유에 이들 산화방지제를 첨가하여 180℃에서 8시간 가열한 후 AOM 시험으로 유도기간을 측정하여 산화안정성을 비교한 결과[11]와 대체로 일치하는 경향이었다.

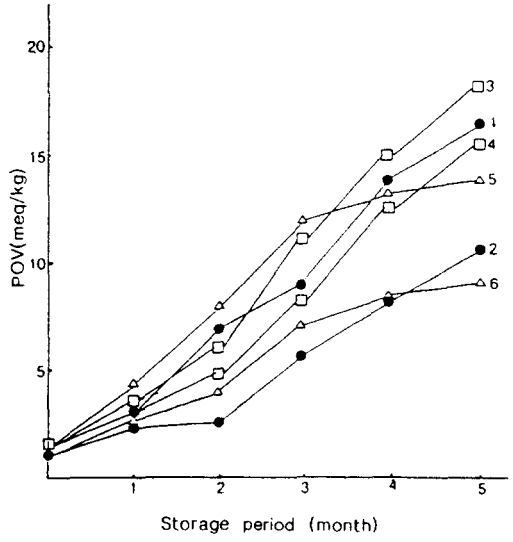


Fig. 1. Effect of antioxidants on the changes of peroxide value of lipids extracted from ramyon fried by palm oil during storage under supermarket shelves at ambient temperature.
1, BHA+BHT 200 ppm(each); 2, TBHQ 200 ppm; 3, DL-α-Toc 200 ppm+CA 300 ppm; 4, DL-α-Toc 200 ppm+AP 100 ppm; 5, δ-Toc 100 ppm+CA 300 ppm; 6, δ-Toc 100 ppm+AP 100 ppm.

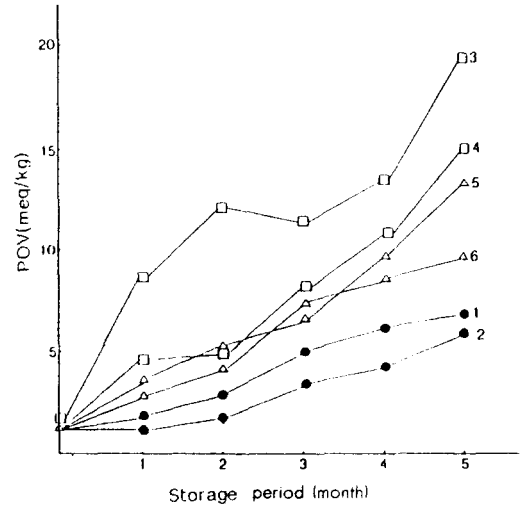


Fig. 2. Effects of antioxidants on the changes of peroxide value of lipids extracted from ramyon fried by beef tallow during storage under supermarket shelves at ambient temperature.
Legends are the same as Fig. 1.

한편 우지에서는 TBHQ를 첨가하였을 때 과산화물값의 증가가 가장 완만하여 그 효과가 가장 우수하였다. 그리고 BHA와 BHT 혼합제를 첨가하였을 때는 팜유에서와는 달리 우지에서는 tocopherol류보다 산화방지효과가 우수하였다. Tocopherol류에서는 팜유에서와 같이 δ-Toc이 DL-α-Toc보다 효과적이었고 이들 tocopherol에 대하여 AP가 CA보다 상승효과가 각각 우수하였다. 따라서 본 실험의 조건하에서 튀김기름으로 우지를 사용한 라면의 저장안정성에 대한 산화방지제의 효과는 TBHQ> BHA+BHT> δ-Toc+AP> δ-Toc+CA> DL-α-Toc+AP> DL-α-Toc+CA의 순서였다. 그러나 전보[11]에서와 같이 팜유와 우지에 대한 산화방지효과의 AOM 시험에서는 팜유가 우지보다는 안정성이 우수하였으나 라면의 저장시험에서는 팜유와 우지가 서로 비슷한 경향이었으며, 오히려 TBHQ 및 BHA+BHT를 첨가하였을 때는 우지가 팜유보다 저장안정성이 다소 우수하였다.

팜유와 우지에 각종 산화방지제를 첨가하여 제조한 라면을 supermarket shelve에서 5개월간 저장하는 동안

carbonyl 값의 변화를 측정한 결과는 Fig. 3 및 4와 같다.

즉, 팜유와 우지를 튀김용으로 사용한 라면으로부터 추출한 유지의 carbonyl 값은 계속 증가되어 저장 3개월째에 최고값에 달하였다가 4개월째는 약간 감소한 후 다시 약간씩 증가하는 경향을 나타내었다. 다만 팜유에 BHA와 BHT 혼합제를 첨가하였을 때는 저장 3개월째에 carbonyl 값이 최고값에 도달한 후 계속 감소하였고, 우지에 TBHQ를 첨가하였을 때는 저장 3개월째부터 carbonyl 값이 급속히 증가한 것은 다른 시료에서 볼 수 있는 일반적인 경향과는 다소 다른 예외적인 현상이었다. 팜유에서는 δ-Toc와 AP를 첨가하였을 때, 우지에서는 BHA와 BHT를 첨가하였을 때가 저장 5개월째에 각각 carbonyl 값의 변화가 가장 적었고, DL-α-Toc과 CA를 첨가하였을 때 우지와 팜유에서 다같이 carbonyl 값의 변화가 각각 가장 컸다. 이와같은 결과는 과산화물값의 변화와 대체로 일치하는 현상이나, 각 시료구간의 carbonyl 값의 변화는 과산화물값의 변화와 꼭 일치하지는 않았다.

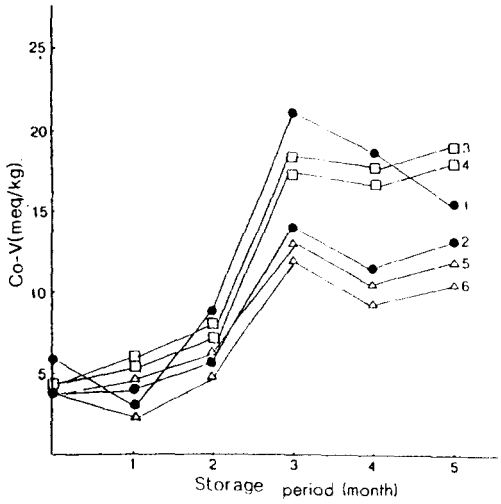


Fig. 3. Effects of antioxidants on the changes of carbonyl value of lipids extracted from ramyon fried by palm oil during storage under supermarket shelves at ambient temperature.
Legends are the same as Fig. 1.

팜유와 우지에 각종 산화방지제를 첨가하여 제조한 라면을 supermarket shelve에서 5개월간 저장하는 동안 conjugated diene의 함량을 측정한 결과는 Fig. 5 및 6과 같다.

즉, 팜유와 우지를 튀김기름으로 사용한 라면으로부터 추출한 유지의 conjugated diene 함량은 계속 증가되어 저장 2개월째에 최고값에 달한 후 3개월째는 크게 감소하

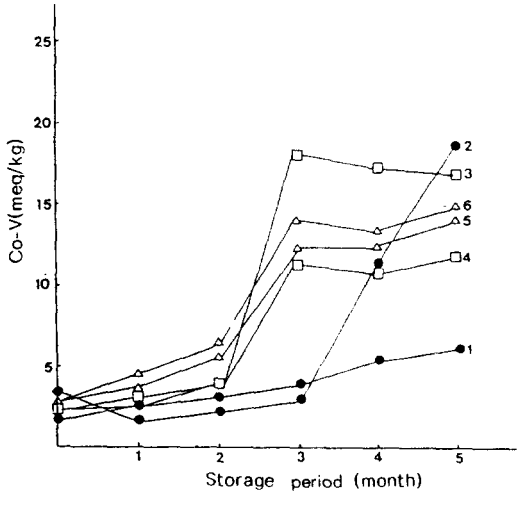


Fig. 4. Effects of antioxidants on the changes of carbonyl value of lipids extracted from ramyon fried by beef tallow during storage under supermarket shelves at ambient temperature.
Legends are the same as Fig. 1.

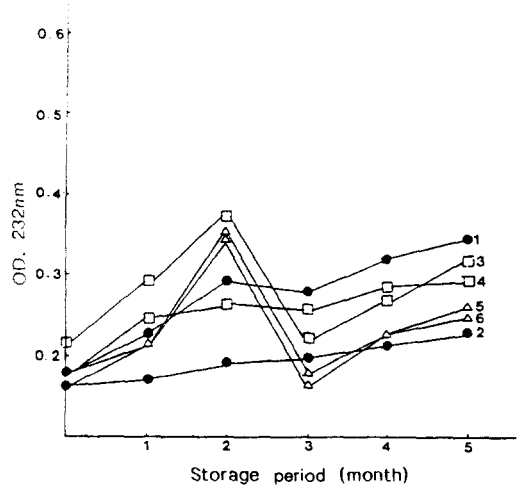


Fig. 5. Effects of antioxidants on the changes of absorbance at 232㎚ of lipids extracted from ramyon fried by palm oil during storage under supermarket shelves at ambient temperature.
Legends are the same as Fig. 1.

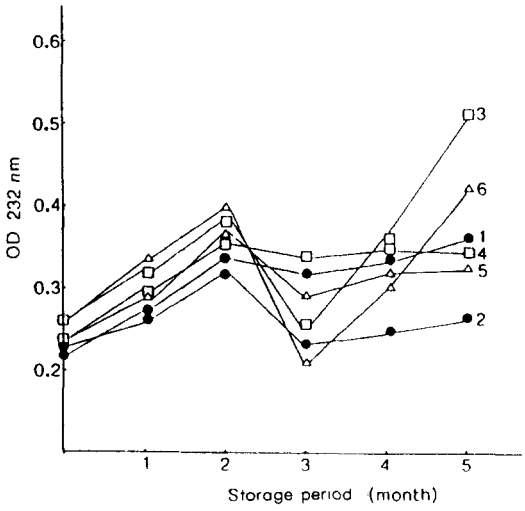


Fig. 6. Effects of antioxidants on the changes of absorbance at 232nm of lipids extracted from ramyon fried by beef tallow durring storage under supermarket shelves at ambient temperature.
Legends are the same as Fig. 1.

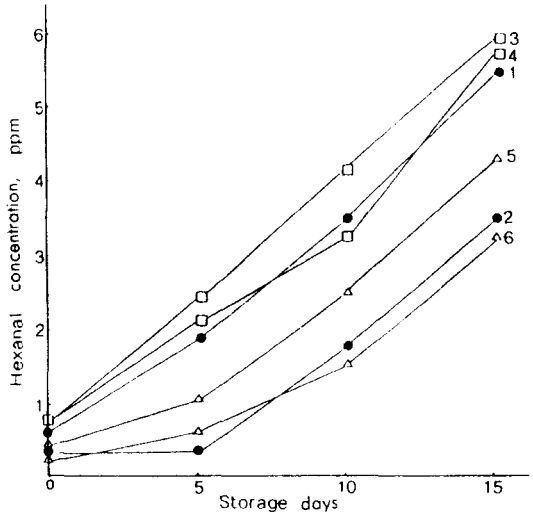


Fig. 7. Effects of antioxidants on the changes of n-hexanal concentration in ramyon fried with palm oil adding of antioxidants during storage at 63°C.
Legends are the same as Fig. 1.

였다가 그 후부터는 증가하는 경향을 나타났다. 팜유와 우지에서 다같이 TBHQ를 첨가하였을 때가 저장기간 동안 conjugated diene 함량의 변화가 가장 적었다. 그러나 각 시료 구간의 conjugated diene 함량의 변화도 carbonyl값의 변화와 같이 과산화물값의 변화와 꼭 일치하지 않았다. 따라서 라면유지의 산화안정성을 비교할 때 과산화물값, carbonyl값, conjugated diene 함량 간에는 서로 잘 일치하지 않으므로 여러 항수들의 변화를 측정하여 종합적으로 평가하여야 할 것이다.

라면저장중 hexanal 생성량의 변화

본 실험에 사용한 12가지 라면시제품을 63℃에서 저장하는 동안 headspace vapor 내에 생성된 n-hexanal의 변화를 정량한 결과는 Fig. 7 및 8과 같고 그의 대표적인 gas chromatogram은 Fig. 9 및 10과 같다.

Fig. 9와 10에서와 같이 본 실험의 GC조건하에서 n-hexanal의 머무름 시간은 5~6분이었으며, n-hexanal의 분리는 잘 이루어졌다. 또 chromatogram 상에서 볼 수 있는 바와 같이 저장기간의 경과에 따라 n-hexanal의 생성량이 증가되었고 그의 증가는 Fig. 7과 8에서와 같이 첨가한 산화방지제의 종류에 따라 상이하였다. 이와 같은 결과는 라면저장에 따른 산패취의 발생과 hexanal의 생성량과는 밀접한 관련이 있고 튀김기름에

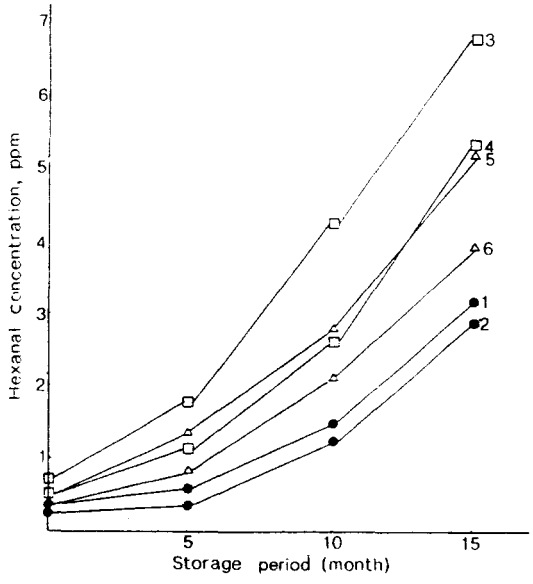


Fig. 8. Effects of antioxidants on the changes of n-hexanal concentration in ramyon fried with beef tallow adding of antioxidants during storage at 63°C.
Legends are the same as Fig. 1.

첨가한 산화방지제의 종류에 따라 hexanal의 생성량이 상이하였다는 Rho 등의 보고[10]와 일치되는 현상이다.

팜유에서는 첨가한 산화방지제의 종류에 따라 hex-

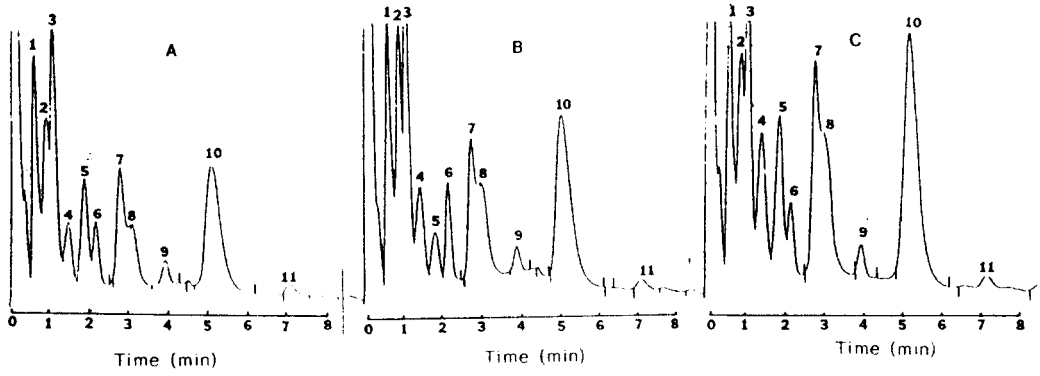


Fig. 9. Gas chromatograms of headspace vapor of ramyon fried with palm oil adding of a mixture 200 ppm DL-α-tocopherol and 30 ppm citric acid during storage at 63°C.
A, B and C were stored samples for 5,10 and 15 days, respectively, peak 10, n-hexanal; peak 1-9 and 11, unidentified.

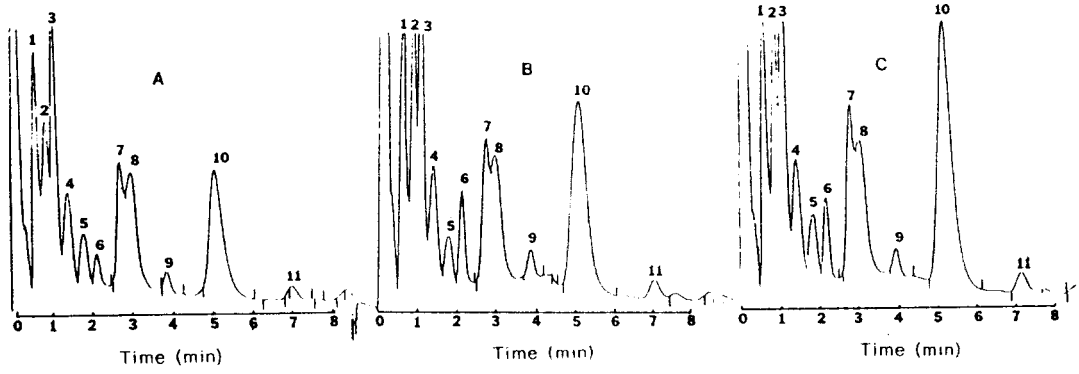


Fig. 10. Gas chromatograms of headspace vapor of ramyon fried with beef tallow adding of a mixture 200 ppm DL-α-tocopherol and 30 ppm citric acid during storage at 63°C.
A, B and C were stored samples for 5,10 and 15 days, respectively, peak 10, n-hexanal; peak 1-9 and 11, unidentified.

anal의 생성을 억제하는 효과의 크기는 δ-Toc+AP≧TBHQ> δ-Toc+CA> BHA+BHT≧DL-α-Toc+AP≧DL-α-Toc+CA의 순이었다.

한편, 우지에서는 hexanal의 생성을 억제하는 산화방지제 효과의 크기는 TBHQ≧BHA+BHT> δ-Toc+AP> δ-Toc+CA≧DL-α-Toc+AP> DL-α-Toc+

CA의 순이었다.

이상과 같은 결과는 같은 라면시제품을 supermarket shelve에서 저장하는 동안 추출유의 이화학적 변화를 고찰한 결과와 대체로 일치하였다.

요 약

몇가지 산화방지제와 상승제를 첨가한 팜유와 우지로 튀긴 라면의 저장 안정에 대한 산화방지 효과를 저장 라면에서 추출한 유지의 이화학적 항수(과산화물값, carbonyl값, conjugated diene)의 변화와 n-hexanal의 생성량을 측정하여 비교하였다. 팜유와 우지에 δ-Toc을 첨가한 것이 DL-α-Toc을 첨가한 것보다 저장 안정성이 다같이 우수하였고 또 δ-Toc과 DL-α-Toc에 상승제로 ascorbyl palmitate를 첨가하였을 때가 citric acid를 첨가하였을 때 보다 상승효과가 좋았다. 우지에서는 페놀계 산화방지제를 첨가한 것이 tocopherol류를 첨가한 것보다 저장 안정성이 우수하였으나 팜유에서는 BHA와 BHT 혼합제를 첨가한 것이 δ-Toc를 첨가한 것보다 저장 안정성이 좋지 못하였다. 저장 라면에서 추출한 유지의 과산화물값, carbonyl값 및 conjugated diene산의 변화는 서로 잘 일치하지 않았다. 그러나 저장라면에 대한 산화방지 효과는 저장 라면중의 hexanal의 농도와 밀접한 관계가 있었다.

문 헌

1. 최홍식, 권태완 : 라면油脂의 安定性에 관한 연구. (I)시험저장중 라면油脂의 酸敗에 대하여, 한국식품과학회지, 4(4), 259(1972)
2. 최홍식, 권태완 : 라면油脂의 安定性에 관한 연구. (II)공장규모에서의 라면 frging油脂의 性狀變化, 한국식품과학회지, 5(1), 36(1973)
3. 片山修 : 食品製造に 使用する フライ油の 酸價の 推移について, 食品衛生研究, 18, 286(1968)
4. 橘本美佐子, 森量夫 : 油の 調理化學的 研究(第 3 報), 卽席ラーメンの 脂肪に ついて, 營養と食糧, 20(5), 363(1967)
5. 장현기, 성낙응 : 유지함유식품의 보존성에 관한 연구(I), 보존조건이 인스턴트 noodle의 산패도에 미치는 영향, 한국식품과학회지, 4(1), 18(1972)
6. 岡田安可, 石田欽一 : 卽席ラーメンの 保存試驗(第 2 보), 日本食品工業學會誌, 15(4), 140(1968)
7. 岡田安司, 小山吉人 : 卽席ラーメンの 保存試驗(第 4 報), 日本食品工業學會誌, 16(8), 365(1969)
8. 桑原正道, 宇野博之, 藤原昌, 吉川年彦, 宇田成功 : 卽席ラーメン油脂に 對する 天然ビタシ Eの 抗酸化效果, 日本食品工業學會誌, 18(2), 64(1971)
9. 岡田安司 : 卽席ラーメンの 保存試驗(第 9 報), 日本食品工業學會誌 19(6), 255(1972)
10. Pho, K.L., Sieb, P.A., Chung, O.K. and Chung, D.S. : Retardation of rancidity in deep-fried instant noodles(Ramyon). *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 63(2), 251(1986)
11. 양주홍, 장영상, 신효선 : AOM 시험에 의한 팜유와 우지에 대한 몇가지 항산화제 효과의 비교, 한국식품과학회지, 20(4), 563(1988)
12. A.O.C.S. : *Official and Tentative Methods*, 3rd ed., American Oil Chemists Society, Chicago(1973)
13. 態澤恒, 大山保 : 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン 用いる 酸化油の 絶力ルボニル 測定法, 油化學, 14(4), 167(1965)

(1988년 4월 22일 접수)