

항산화제 또는 팜유로 보강된 미강유를 이용한 라면의 산화안정성

강동호·박혜경·김동훈

고려대학교 농과대학 식품공학과

Oxidative Stability of Deep-Fried Instant Noodle Prepared with Ricebran Oil Fortified by Adding Antioxidants or by Blending with Palm Oil

Dong-Ho Kang, Hye-Kyung Park, and Dong-Hoon Kim

Department of Food Technology, Korea University, Seoul

Abstract

The oxidative stability of the ramyon prepared with ricebran oil fortified with α -tocopherol, BHA, TBHQ, and ascorbyl palmitate + citric acid or blended with palm oil was studied to assess the suitability of the oil as the frying oil. The antioxidants were added to a ricebran oil at 0.02% level, respectively, while blended oils were prepared by adding a palm oil to the ricebran oil at ratios of 3:7, 5:5, and 7:3. Ramyon samples were prepared by frying steamed noodle with the oils. They were stored in dark at $35.0 \pm 0^\circ\text{C}$. for 90 days. Peroxide, acid, iodine values, dielectric constant, and fatty acid composition of the oils extracted from the samples were determined regularly. The oxidative stability of the extracted oils and storage stability of the samples were estimated from the results of the determinations. α -tocopherol did not exert any appreciable antioxidant effect on the extracted oil while BHA demonstrated some effect. Ascorbyl palmitate with citric acid and especially TBHQ exerted a considerable effect. The storage stability of the samples fried with the oil fortified with TBHQ was as good as that of the samples prepared with the palm oil. The stability of the samples improved as the palm oil content in the frying oil increased. The stability of the samples fried with the blended oil containing 70% palm oil was comparable to that of the samples prepared with the pure palm oil

Key words: ricebran oil, frying oil, ramyon, antioxidants, blending.

서 론

우리나라에서 가장 많이 소비되고 있는 튀김가공식품인 라면의 생산량은 1963년 이래 급증하여 왔으며, 1986년에는 약 39만톤이 생산되었다⁽¹⁾.

현재까지 국내에서 라면제조에 사용되고 있는 튀김유지는 종래로부터 사용되어 온 수입 쇠기름과 근래 그 수입량이 급증하고 있는 팜유⁽²⁾, 그리고 이들의 혼합유들이다.

이와 관련해서 국내 부존 식용유지자원으로서 가장 중요하다고 볼 수 있는 미강유의 증산과 더 효과적인 활용은 매우 바람직하다. 특히 근래 그 수요량이 늘고

있는 튀김유지로서의 효과적인 활용은 이런 관점에서 크게 도움이 될 것이며 실제로 후술하듯이 여러 각도로 연구되어 왔다.

국내에서 쌀을 도정할 때 얻어지는 미강의 양은 대략 50만톤으로 추산되며, 16-20%의 미강유를 함유하고 있는 것으로 알려져 있다⁽²⁾. 그러나 불포화지방산의 함량이 쇠기름이나 팜유에 비해서 월등히 높기 때문에(쇠기름, 팜유와 미강유의 % 불포화지방산의 평균함량은 48.5⁽³⁾, 47.9와 82.2⁽⁴⁾, 한편 각각의 평균 요오드는 50⁽³⁾, 52와 102⁽⁴⁾로 알려져 있음.) 그 산화 안정성에는 문제가 있을 것으로 예측되어 왔다. 실제로 튀김용으로 사용될 미강유의 산화 안정성을 향상시켜 주는데 관한 여러 연구가 있다. 그 방법으로는 적절한 식품 항산화제를 첨가하여 미강유 자체의 산화 안정성을 증진시키는 방법과 미강유에 산화 안정성이 뛰어나

Corresponding author: Dong Hoon Kim, Department of Food Technology, Korea University, Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-701

게 좋은 기름을 혼합해 주는 방법 등을 생각할 수 있다.

국내에서 사용되고 있는 식품 항산화제들로서는 토코페롤류, butylated hydroxyanisole(BHA), butylated hydroxytoluene(BHT), propyl gallate(PG), isoamyl gallate, ascorbic acid 등이 있다⁽⁵⁾.

토코페롤류는 BHA 나 BHT 보다 그 항산화작용이 대체로 약한 것으로 알려져 왔으나^(6,7), 동물성 유지에서는 비교적 강한 항산화력을 나타내는 것으로 보고되고 있다⁽⁸⁾. 한편, BHA 는 식물성유에서 강한 항산화작용을 나타내며⁽⁹⁾, 우리나라에서는 사용이 허용되고 있지 않는 TBHQ(tertiarybutyl hydroquinone)는 불포화도가 큰 유지에서 특히 그 효과가 크다고 한다⁽¹⁰⁾.

Ascorbyl palmitate 는 인체내에서 가수분해되어 ascorbic acid와 palmitic acid로 분해되는 이점이 있으며, Bauernfeind 들⁽¹¹⁾과 Gwo 들⁽¹²⁾에 의하면 0.1-0.01%의 비교적 저농도에서도 항산화효과가 있다고 한다. Ascorbic acid는 금속제거제로서 작용하는 것으로 알려져 있다⁽¹³⁾.

근래에 와서 국내의에서는 이미 언급한 바 있는 원치들에 따라, 한 특정유의 튀김유지로서의 성질, 특히 그 산화 안정성을 개선시키고저 하는 시도들이 이루어지고 있다. 예로서 Kuwahara 들⁽¹⁴⁾은 돼지기름에 천연 토코페롤을 첨가했을 때 AOM 테스트 조건하에서의 산화 안정성을, Augustin 들⁽¹⁵⁾은 palm olein에 BHA, BHT를 첨가했을 때의 180°C에서의 그 산화 안정성을, Rho 들⁽¹⁶⁾은 BHA, TBHQ, EDTA 등을 첨가한 팜유로 만든 라면을 63°C에서 저장했을 때의 저장 안정성을 조사, 보고하고 있다. 또한 양 들⁽¹⁷⁾은 팜유와 쇠기름에 BHA, BHT, TBHQ 등을 각각 첨가했을 때의 AOM 테스트 조건하에서의 산화 안정성을, 또한 이상의 기름으로 튀긴 라면에서 추출한 유지와 라면의 산화 안정성과 저장 안정성⁽¹⁸⁾을 조사하고 있다.

한편, 석⁽¹⁹⁾, 김 들⁽²⁰⁾, 최⁽²¹⁾, 김⁽²²⁾과 윤 들⁽²³⁾은 특정유지에 산화 안정성이 뛰어나게 좋은 유지를 혼합하여 만든 혼합유들이 여러 조건하에서의 산화 안정성을 조사, 보고하고 있다.

그러나 적절한 항산화제들로 보강된 유채유나 미강유 또는 이들 유지와 산화 안정성이 특히 큰 유지, 예로서 팜유 등과의 혼합유로 만든 라면을 저장하는 과정에서 라면에 함유된 유지의 산화 안

정성에 대한 체계적인 연구는 많지 않은듯 하다.

본 연구에서는 국산 미강유에 적절한 항산화제와 시너지스트를 첨가하거나, 이 미강유에 여러 비율의 팜유를 혼합한 혼합유로 라면시제품을 제조하였다. 그리고 이 라면시제품을 저장하는 동안 각 시제라면에서 시료를 채취하여 그 속에 함유된 유지를 추출하고 그 일부 화학적, 물리적 특성을 측정함으로써 추출유의 산화 안정성과 각 시제라면의 저장 안정성을 추정하고자 했다.

재료 및 방법

재료

라면제조에 사용된 미강유와 팜유는 각각 신양현미유 주식회사와 농심 주식회사 제품이었다. 한편, 이들 기름의 실험직전의 일부 화학적, 물리적 성질은 Table 1과 같다.

또한 본 실험에 사용한 항산화제와 시너지스트는 α -tocopherol(식품첨가용, Junsei Chemical Co., Ltd., Japan), BHA(Sigma Chemical Co., U.S.A.), TBHQ(Aldrich Chemical Co., Inc., U.S.A.), ascorbyl palmitate(Hoffman-LaRoche Co., Switzerland)와 구연산(Citric acid, Junsei Chemical Co., Ltd., Japan)이었다.

라면시제품의 제조

본 실험에 사용한 시제라면은 그 제조공정 중 증기처리단계까지는 모공장의 생산시설을 그대로 이용했으며, 튀김과정은 실험실에서 stainless steel 제 fryer에 튀김유 4kg을 취해서 140 \pm 5°C에서 50초간 튀겨서 만 들었다.

시제라면의 일반성분 분석결과는 Table 2와 같다.

각 시제라면은 먼저 항산화제 첨가군과 혼합유군으로 나눴다. 즉, 항산화제 첨가군은 α -tocopherol, BHA, TBHQ, 그리고 ascorbyl palmitate와 구연

Table 1. The proximate composition of the ramyon prepared in this laboratory

	(Unit: percent)
Moisture content	6.8 \pm 0.02
Crude fat content ²⁴⁾	20.5 \pm 0.30
Crude protein content ²⁵⁾	10.7 \pm 0.05
Total ash content ²⁶⁾	4.2 \pm 0.01

Moisture content was determined with a Ultra-X moisture meter (A. Gronert, Gmb. West Germany).

Table 2. Some physico-chemical characteristics of the oils prior to the frying operations

	Ricebran oil	Palm oil
Peroxide value(meq / kg) ²⁷⁾	3.9 ± 0.1	0.6 ± 0.1
Acid value ²⁸⁾	2.50 ± 0.02	0.02 ± 0.01
Iodine value ²⁹⁾	105.5 ± 0.2	54.4 ± 0.1
Dielectric constant ³⁰⁾	2.30	0.71

산을 각각 0.02% (w/w) 첨가한 튀김유들로 만든 라면의 시료군으로서 각 시료구에 대해서 +toco, +BHA, +TBHQ 와 +AP+CA 의 기호로서 표시했다.

또한 혼합유군은 다음과 같은 비율로 만든 혼합유로 튀긴 라면의 시료구들이었다.

- 혼합유 A 미강유 : 팜유 = 7 : 3 (w/w)
- 혼합유 B 미강유 : 팜유 = 5 : 5 (w/w)
- 혼합유 C 미강유 : 팜유 = 3 : 7 (w/w)

한편, 이상의 시료구들은 Blend A, B, C 의 기호로서 표시했다.

라면시제품의 저장

각 시료구마다 라면시제품 30개씩을 튀긴 후 실온에서 잠시 방치했다가 투명한 polyethylene bag에 넣어서, 35.0 ± 0.5°C의 항온실에서 90일간 저장했다.

튀김유지의 추출과 그 특성조사

각 시료군에서 일정기간마다 취한 라면시료를 먼저 마쇄하고, diethyl ether 와 함께 2시간 동안 진탕하여 튀김유지를 추출한 후, 용매를 제거하여 추출유지시료를 얻었다. 그리고 이 추출유지시료에 대해서 다음과 같은 물리적, 화학적 특성을 측정하고 또 그 지방산 조성을 조사했다.

화학적, 물리적 특성의 측정

본 실험에서 측정된 화학적, 물리적 특성들과 그 측정방법은 다음과 같다.

과산화물가 : AOCs 법 Cd 8-53⁽²⁷⁾

산가 : Pearson 이 기술한 방법⁽²⁸⁾

요오드가 : AOCs 법 Cd 1-25⁽²⁹⁾

유전항수 : 시료유지의 유전항수는 Foodoil Sesor (Model Ni-22, Northern Instrument Co., MN, U. S. A.)로 측정했다⁽³⁰⁾.

지방산 조성 : 지방산 조성은 Metcalfe 등⁽³¹⁾에 의

Table 3. Specification and operating conditions of the gas chromatograph used in this study

Instrument	: United Technologies Packard, Model 439
Detector	: Flame Ionization Detector
Detector Temp.	: 290°C
Column	: 10% EGSS-X on 80-100 mesh chromosorb W-HP. 1/8mm x 2m
Column Temp	: 180°C, isothermal
Injection Temp.	: 220°C
Carrier Gas Flow Rate	: N ₂ , 3ml / min

한 방법과 AOCs 법⁽³²⁾에 따른 gas-liquid chromatography 법으로 실시했다. 사용한 gas chromatograph 의 특성과 조업조건은 각각 Table 3과 같다.

결과 및 고찰

미강유의 산화 안정성에 미치는 각종 항산화제의 영향

미강유와 전술한 여러 항산화제들을 첨가한 미강유들을 사용하여 만든 각 라면시제품들의 저장 중에 일정한

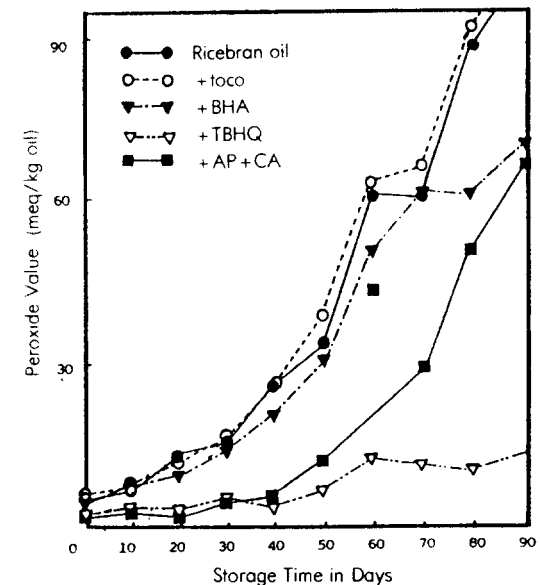


Fig. 1. Changes of the peroxide values of the extracted oils from the ramyons deep-fried with the ricebran oils with or without antioxidant.

+toco = ricebran oil + 0.02% α-tocopherol, +BHA = ricebran oil + 0.02% BHA, +TAHQ = ricebran oil + 0.02% TBHQ, -AP+CA = ricebran oil + 0.02% ascorbyl palmitate & 0.02% citric acid

간 마다 추출한 유지의 각 화학적, 물리적 성질의 변화는 다음과 같다.

과산화물가의 변화

저장 중인 라면시제품에서 추출한 유지의 과산화물가의 변화는 Fig. 1과 Table 4와 같았다. 여기서 볼 수 있듯이 실험대조구를 비롯한 각 시료구에서 추출한 유지의 과산화물가는 다같이 저장일수에 따라 증가했다. 각 시료구의 과산화물가의 변화를 볼 때 α -tocopherol은 미강유의 산패를 억제하는 데는 별로 효과가 없는 듯 했다. 이 결과는 Werman 들⁽³⁵⁾이 탈산, 탈색처리한 avocado oil에서는 tocopherol은 과산화물가의 형성속도에 거의 영향을 주지 않았다는 실험보고와 유사한 결과였다. 한편, BHA를 첨가한 경우 그 과산화물가의 변화는 초기에는 실험대조구의 경우와 비슷한 경향을 보였으나, 저장 80일 이후부터는 실험대조구의 경우보다 현저히 낮은 과산화물가를 보였다. 이 결과는 BHA가 과산화물 형성을 억제하기보다는 형성된 과산화물의

분해를 촉진하는 것 같다는 Erkillä 들⁽³⁴⁾의 채종유에서의 연구결과와 비슷하였다.

한편, ascorbyl palmitate와 구연산을 첨가한 시료구의 경우, 저장초기에는 그 과산화물가가 대조구의 경우보다 월등히 낮았다. 그러나 50일이 지난 후 그 과산화물가는 급격하게 증가했으며, 90일 이후에는 BHA 첨가구의 경우와 거의 비슷하였다. 이에 반해서 TBHQ 첨가구의 경우에는 90일의 전 저장기간을 통해서 그 과산화물가는 월등하게 낮았으며, Sherwin⁽³⁵⁾이 한 총설에서 보고한 바와 같이 뛰어난 항산화력을 보였다. 한편, 저장기간 50일 이후에는 각 시료에서 추출한 유지의 과산화물가는 급증, 재차 감소 등의 과정을 반복하면서 전체적으로 점차 증가하는 Zigzag형의 증가추세를 보였다. 이와 같은 특이한 증가추세는 岡田 등⁽³⁶⁾, 張 등⁽³⁷⁾, 馬 등⁽³⁸⁾에 의해서도 보고된 바 있으며, 라면속의 유지에서 과산화물의 급속한 형성에 의한 측정과정과 축적된 과산화물의 급속한 분해과정이 번갈아 일어났음을 시사해 주고 있다.

Table 4. Changes of various physico-chemical characteristics of the extracted oils from the ramyons deep-fried with the ricebran oils with or without antioxidant

Oils ^{a)}	Item	Storage Time in Days									
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Ricebran	P.V. ^{b)}	5.9±0.2	8.2±0.1	13.0±0.4	16.1±0.3	26.5±0.3	33.9±0.1	61.3±0.3	61.1±1.5	89.5±1.1	60.1±0.4
	A.V.	2.57±0.03	2.55±0.05	—	2.58±0.01	—	2.77±0.00	—	3.30±0.03	—	5.00±0.02
	I.V.	107.7±0.5	105.2±0.4	—	105.2±0.4	—	104.2±0.3	—	101.7±1.3	—	101.1±0.9
	D.C.	2.31	2.33	—	2.51	—	—	2.78	—	—	3.28
+toco	P.V.	5.9±0.2	7.6±0.1	11.7±0.1	16.9±0.4	26.8±0.2	39.0±1.3	63.6±1.5	66.9±0.2	92.6±0.7	69.4±0.3
	A.V.	2.70±0.00	2.60±0.03	—	2.60±0.01	—	2.78±0.01	—	3.10±0.00	—	4.72±0.01
	I.V.	106.3±0.4	104.4±0.7	—	105.0±0.1	—	103.3±0.2	—	103.3±0.8	—	102.7±0.2
	D.C.	2.38	2.40	—	2.45	—	—	2.90	—	—	3.37
+BHA	P.V.	5.7±0.1	7.2±0.0	9.6±0.1	14.3±0.3	21.2±0.1	31.2±0.3	50.8±1.0	61.2±0.4	61.0±0.7	70.1±0.1
	A.V.	2.63±0.01	2.64±0.04	—	2.71±0.00	—	3.02±0.02	—	3.21±0.03	—	4.13±0.00
	I.V.	106.6±0.3	103.9±0.4	—	102.9±2.4	—	103.2±0.4	—	103.2±0.3	—	101.0±0.2
	D.C.	2.40	2.56	—	2.61	—	—	2.81	—	—	2.97
+TBHQ	P.V.	3.4±0.3	2.7±0.4	3.1±0.0	5.1±0.1	3.4±0.1	6.7±0.4	13.2±0.3	11.0±0.4	10.8±0.1	5.0±0.1
	A.V.	2.42±0.07	2.34±0.02	—	2.29±0.08	—	2.37±0.05	—	2.34±0.04	—	2.36±0.01
	I.V.	103.5±0.2	102.5±0.1	—	103.1±0.4	—	101.6±0.4	—	101.6±0.7	—	98.5±0.3
	D.C.	2.27	2.71	—	2.52	—	—	2.47	—	—	2.98
+As.P.	P.V.	2.5±0.4	2.0±0.1	2.2±0.1	4.2±0.3	5.7±0.5	12.3±0.2	43.3±0.3	29.4±0.3	50.1±0.2	67.0±0.3
	+C.A.	2.45±0.06	2.32±0.01	—	2.30±0.05	—	2.41±0.01	—	2.50±0.02	—	2.62±0.03
	I.V.	104.1±1.0	103.0±0.2	—	102.7±0.4	—	100.8±0.5	—	100.8±0.3	—	98.7±0.7
	D.C.	2.29	2.85	—	2.48	—	—	2.62	—	—	2.98

a) +toco = ricebran oil + 0.02% α -tocopherol, +BHA = ricebran oil + 0.02% BHA, +TBHQ = ricebran oil + 0.02% TBHQ, +AP + CA = ricebran oil + 0.02% ascorbyl palmitate & 0.02% citric acid

b) P.V. = peroxide value(meq/kg), A.V. = acid value, I.V. = iodine value, D.C. = dielectric constant

산가의 변화

전술한 항산화제들을 첨가하여 만든 각 라면시제품에서 추출한 유지의 저장기간 중의 산가의 변화는 Table 4와 같았다.

α -tocopherol과 BHA 첨가군의 경우, 저장 50일까지는 다같이 산가의 변화는 거의 없었으며, 그 변화는 실험대조구의 경우와 비슷하였다. 그러나 70일 이후에는 α -tocopherol 첨가구의 경우, 대조구의 경우와 거의 같은 추세로, 한편 BHA 첨가구의 경우에는 대조구의 경우보다 낮은 속도로 그 산가는 증가했다.

이에 반하여 ascorbyl palmitate와 citric acid를 병용한 경우와 TBHQ 첨가구의 경우에는 전 저장기간을 통해서 산가의 증가는 거의 없었다.

이상의 산가의 변화에서 보았을 때, 각 항산화제의 항산화력의 크기는 TBHQ > ascorbyl palmitate와 구연산 > BHA > α -tocopherol의 순서였으며, 이 순서는 과산화물가의 변화에서 추정했을 때와 같았다.

요오드가의 변화

실험대조구와 각 시료구에서 얻은 추출유지의 요오드가의 변화는 Table 4와 같다.

실험대조구와 각 시료구의 경우, 그 요오드가는 저장기간 동안 점차적으로 감소하였다. 그러나 α -tocopherol 첨가구의 경우에는 저장 50일 이후 감소속도가 둔화되어 대조구의 경우보다 다소 높은 요오드가를 나타냈다.

한편, ascorbyl palmitate와 구연산의 병용 첨가구와 TBHQ 첨가구의 경우의 요오드가는 다른 시료구의 경우에 비해 훨씬 낮은 감소속도를 보였다.

요오드가의 변화는 식용유지의 가열에 의한 산화정도를 측정하는데 유용한 수단으로 알려져 왔다⁽³⁹⁾. 한편, Walting 등⁽⁴⁰⁾은 가열산화된 식물유에서의 요오드가의 감소는 고도의 불포화지방산의 손실을 나타내는 것으로 보고하고 있다.

유전함수의 변화

실험대조구와 각 시료구의 경우의 유전함수의 변화는 Table 4와 같다.

실험대조구와 α -tocopherol 첨가구의 경우, 그 유전함수는 거의 직선적으로 서서히 증가했으며, 그 수치는 다같이 다른 시료구의 경우보다 컸다.

그 반면에 ascorbyl palmitate와 구연산 병용 첨가구와 TBHQ 첨가구의 경우, 저장기간 초기에는 상당

히 낮은 유전함수를 보였다. 그러나 ascorbyl palmitate와 구연산 병용 첨가구의 경우, 저장 60일 이후 다소 증가한 반면에 TBHQ 첨가구의 경우에는 전 저장기간을 통해서 매우 낮은 유전함수를 유지했다.

일반적으로 산화중인 식용유지의 경우, 유전함수는 유지분자들이 산화, 분해되면서 형성하는 극성물질들에

Table 5. Changes of the fatty acid composition of the extracted oils from the ramyons deep-fried with the ricebran oils with or without antioxidant

Oils ^{a)}	Fatty acid	Storage Time in Days		
		0	90	
Ricebran	C _{14:0}	0.45	0.45	
	C _{16:0}	20.66	21.09	
	C _{18:0}	1.99	1.96	
	C _{18:1}	35.56	36.26	
	C _{18:2}	40.08	38.94	
	C _{18:3}	1.26	1.28	
	unknown	0.44	0.03	
	U.R. ^{b)}	3.35	3.25	
	+ toco	C _{14:0}	0.44	0.44
		C _{16:0}	20.42	21.13
C _{18:0}		1.87	1.92	
C _{18:1}		35.19	35.93	
C _{18:2}		39.91	38.97	
C _{18:3}		1.50	1.35	
unknown		0.67	0.26	
U.R.		3.37	3.25	
+ BHA		C _{14:0}	0.45	0.47
		C _{16:0}	20.44	21.00
	C _{18:0}	1.89	1.85	
	C _{18:1}	35.47	36.96	
	C _{18:2}	39.95	39.27	
	C _{18:3}	1.47	1.26	
	unknown	0.35	0.07	
	U.R.	3.38	3.28	
	+ TBHQ	C _{14:0}	0.35	0.34
		C _{16:0}	17.64	17.64
C _{18:0}		1.49	1.49	
C _{18:1}		44.19	43.62	
C _{18:2}		34.63	34.44	
C _{18:3}		1.67	1.98	
unknown		0.04	0.49	
U.R.		4.13	4.11	

a) +toco = ricebran oil + 0.02% α -tocopherol, +BHA = ricebran oil + 0.02% BHA, +TBHQ = ricebran oil + 0.02% TBHQ, +AP+CA = ricebran oil + 0.02% ascorbyl palmitate & 0.02% citric acid

b) U.R. = unsaturation ratio

의해서 가장 크게 영향받는 것으로 알려져 있으며, 극성물질의 양과 가장 큰 상관관계를 나타낸다고 한다⁽⁴¹⁾.

한편, Asap와 Augustin 들⁽⁴²⁾은 항산화제 TBHQ는 정제된 palm oil의 가열산화 중 그속의 극성물질과 중합체들의 생성량의 증가와 유전항수의 증가를 억제했다고 보고하고 있다.

지방산 조성의 변화와 불포화도 비율

저장 중의 실험대조구와 각 시료구에서 추출한 유지의 지방산 조성과 그 불포화도 비율은 Table 5와 같다.

여기서 알 수 있듯이 oleic/linoleic acid 그룹에 속하는 미강유의 경우, 저장기간을 통해서 그 linoleic acid의 함량, 그리고 불포화도 비율은 감소했다.

한편, α-tocopherol 첨가구와 BHA 첨가구의 경우에는 그 저장기간을 통해서 대조구의 경우와 비슷한 linoleic acid 함량과 불포화도 비율을 보였다. 그 반

면에 TBHQ 첨가구와 ascorbyl palmitate와 구연산 병용 첨가구의 경우, 실험대조구의 경우보다 다소 낮은 linoleic acid 함량을 보였으나 저장기간 전후를 통해서 linoleic acid 함량과 불포화도 비율의 변화는 매우 적었다. 특히, TBHQ 첨가구의 경우 linoleic acid 함량이나 불포화도 비율의 변화는 거의 없었다.

미강유에 팜유를 혼합했을 때의 산화 안정성의 변화

미강유에 팜유를 각각 30, 50과 70% (w/w) 혼합하여 얻은 혼합유로 튀김한 라면시제품에 흡수된 혼합유들의 산화 안정성을 조사하였으며, 또한 라면시제품의 저장 안정성을 추정하고자 했다. 그 결과는 다음과 같다. 즉,

과산화물가의 변화

저장기간 중의 대조구와 각 시료구에서 추출한 유지의 과산화물가의 변화는 Table 6과 Fig. 2와 같다.

일반적으로 혼합유 시료구의 경우 모두 저장 30일 이후 Zigzag 형의 형태를 유지하면서 완만한 증가를 보

Table 6. Changes of various physico-chemical characteristics of the extracted oils from the ramyons deep-fried with the blended oils

Oils ^{a)}	Item	Storage Time in Days									
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Ricebran	P.V. ^{b)}	5.9±0.2	8.2±0.1	13.0±0.4	16.1±0.3	26.5±0.3	33.9±0.1	61.3±0.3	61.1±1.5	89.5±1.1	60.1±0.4
	A.V.	2.57±0.03	2.55±0.05	—	2.58±0.01	—	2.77±0.00	—	3.30±0.03	—	5.00±0.02
	I.V.	107.7±0.5	105.2±0.4	—	105.2±0.4	—	104.2±0.3	—	101.7±1.3	—	101.1±0.3
	D.C.	2.31	2.33	—	2.51	—	—	2.78	—	—	3.28
Blended A	P.V.	4.9±0.3	5.5±0.4	7.8±0.1	18.0±0.0	34.7±0.1	21.8±0.0	21.3±0.4	45.6±0.4	39.9±0.3	47.7±0.2
	A.V.	2.55±0.01	2.55±0.00	—	2.56±0.02	—	2.99±0.03	—	2.60±0.01	—	2.67±0.01
	I.V.	87.2±0.8	86.0±0.4	—	85.1±0.1	—	86.2±0.3	—	84.6±0.3	—	84.7±0.4
	D.C.	2.12	2.13	—	2.25	—	—	2.59	—	—	2.99
Blended B	P.V.	5.0±0.4	7.0±0.5	9.5±0.2	15.0±0.7	23.1±0.4	23.8±0.2	24.9±0.8	42.5±0.5	29.0±0.2	41.7±0.3
	A.V.	1.07±0.02	1.90±0.00	—	1.92±0.03	—	2.00±0.04	—	1.90±0.04	—	1.98±0.01
	I.V.	79.8±0.8	79.5±0.4	—	79.3±0.1	—	78.3±0.6	—	80.0±0.7	—	78.0±0.3
	D.C.	1.99	2.09	—	2.12	—	—	2.15	—	—	2.30
Blended C	P.V.	5.3±0.2	5.3±0.3	7.5±0.1	9.3±0.2	25.0±1.0	15.5±0.3	20.9±0.3	29.5±0.1	25.6±0.2	45.7±0.4
	A.V.	1.20±0.01	1.20±0.01	—	1.22±0.00	—	1.27±0.02	—	1.32±0.00	—	1.36±0.01
	I.V.	73.0±0.4	72.8±0.4	—	72.1±0.1	—	70.5±0.4	—	70.7±1.0	—	71.2±0.2
	D.C.	1.87	2.11	—	1.87	—	—	2.12	—	—	2.09
Palm	P.V.	2.9±0.1	3.9±0.0	5.1±0.4	6.7±0.3	7.4±0.0	7.4±0.8	15.3±0.1	21.9±0.0	16.0±0.2	22.6±0.1
	A.V.	0.25±0.01	0.25±0.00	—	0.27±0.02	—	0.31±0.00	—	0.32±0.00	—	0.28±0.02
	I.V.	55.1±0.0	53.1±0.8	—	52.7±0.4	—	52.9±0.1	—	54.0±0.0	—	54.6±0.3
	D.C.	0.95	1.31	—	1.72	—	—	1.82	—	—	1.91

a) Blend A = ricebran oil: palm oil(7:3 w/w), Blend B = ricebran oil: palm oil(5:5 w/w), Blend C = ricebran oil: palm oil (3:7 w/w)
 b) P.V. = peroxide value(meq/kg), A.V. = acid value, I.V. = iodine value, D.C. = dielectric constant

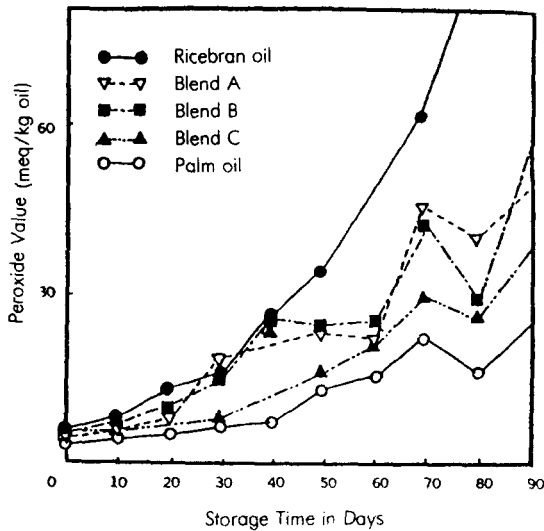


Fig. 2. Changes of the peroxide values of the extracted oils from the ramyons deep-fried with the blended oils. Blend A =ricebran oil: palm oil(7:3 w/w), Blend B =ricebran oil: palm oil(5:5 w/w), Blend C =ricebran oil: palm oil (3:7 w/w)

었다. 한편, 혼합유 시료구의 산화물가는 실험대조구, 즉 미강유 단독구의 경우보다 모두 낮았으며, 또한 각 혼합유 중의 미강유의 비율이 높을수록 과산화물가는 낮았다.

이러한 결과는 Table 2에서도 알 수 있듯이 팜유가 미강유보다 포화지방산의 함량이 더 크며, 혼합유의 경우 팜유의 비율이 커짐에 따라 불포화지방산의 함량이 적어지는데 그 일차적인 원인이 있다고 볼 수 있다. 이와 같은 팜유의 혼합에 의한 안정효과는 팜유를 30% 혼합했을 경우에도 미강유 단독구의 경우보다 그 과산화물가의 증가속도가 크게 낮아졌으며, 70% 혼합했을 경우에는 팜유 단독구의 경우와 그 과산화물가 증가속도가 거의 같았다.

산가의 변화

각각의 혼합유로 만든 라면시료에서 추출한 유지의 산가의 저장 중의 변화는 Table 6과 같다.

각 혼합유 시료구의 경우 그 산가는 사용한 혼합유 중의 팜유의 혼합비율이 증가함에 따라 미강유 단독 시료구의 경우보다 낮았다. 미강유 단독 시료구의 경우, 저장 70일 후 급격한 증가를 보인 반면에, 혼합유시료구의 경우, 전 저장기간을 통해서 거의 변화가 없었다.

본 실험에서 시제라면에 함유되고 있는 미강유는 저장기간 중에 일어나는 자동산화과정에서, 포화지방산 함량이 더 큰 팜유와 혼합해 증으로써 튀김시의 유리지방산 형성이나 자동산화시 형성되는 과산화물의 분해의 결과 형성되는 휘발성 카보닐화합물 등의 산화생성물들의 형성을 억제하여 주었음을 알 수 있었다.

요오드가의 변화

실험대조구와 각 시료구에서 추출한 유지의 요오드가의 저장기간 중의 변화는 Table 6과 같다.

각 혼합유 시료구의 경우, 그 요오드가는 물론 팜유의 혼합비율이 증가할수록 더 낮았다. 그러나 미강유 단독 시료구의 경우, 저장기간 중 요오드가의 점차적인 감소를 볼 수 있었던 반면에, 각 혼합유 시료구들의 경우 전 기간을 거의 변화가 없었다.

일반적으로 식용유지는 그 불포화도가 클수록 산화되지 쉽다. 따라서 요오드가의 감소는 자동산화에 의해서 고도의 불포화지방산이 급격하게 산화되어 가고 있음을 뜻한다고 볼 수 있다⁽³⁹⁾.

본 실험에서는 각 혼합유 시료구의 경우, 그 요오드가의 감소가 거의 없었던 사실은 팜유와 같은 포화지방산 함량이 매우 큰 유지와 혼합됨으로써 고도 불포화지방산의 함량이 상대적으로 감소한 사실이 가장 중요한 이유로 볼 수 있다.

유전항수의 변화

실험대조구와 각 혼합유 시료구에서 추출한 유지의 저장기간 중의 유전항수의 변화는 Table 6과 같다. 모든 시료구에서 추출한 유지의 유전항수는 전 저장기간을 통해서 계속 증가했으며, 혼합유 시료구의 경우, 혼합유 중의 팜유의 혼합비율이 증가함에 따라 미강유 단독 시료구의 경우보다 더 낮은 값을 보였다.

또한 본 실험의 결과는 미강유에 팜유를 25% 혼합한 혼합유의 경우 145±3°C에서 40시간 가열산화시켰을 때, 미강유 단독으로 같은 조건에서 가열산화시켰을 때보다 훨씬 더 낮은 유전항수를 보였다는 김과 박 등⁽²⁰⁾의 연구결과와 비록 혼합비율과 산화조건은 달랐으나 비슷한 결과였다.

지방산 조성과 불포화도 비율의 변화

실험대조구와 각 혼합유시료구에서 추출한 유지의 저장실험 직전과 저장 90일 후의 지방산 조성과 불포화도 비율은 Table 7과 같다.

Table 7. Changes of the fatty acid compositions of the extracted oils from the ramyons deep-fried with the blended oils

		Storage Time in Days	
Fatty acid		0	90
Ricebran	C _{14:0}	0.45	0.45
	C _{16:0}	20.66	21.09
	C _{18:0}	1.99	1.96
	C _{18:1}	35.56	36.26
	C _{18:2}	40.08	38.94
	C _{18:3}	1.26	1.28
	unknown	—	0.03
	U.R. ^{b)}	3.33	3.25
Blended A ^{a)}	C _{14:0}	0.53	0.55
	C _{16:0}	26.44	26.16
	C _{18:0}	2.37	2.30
	C _{18:1}	40.62	41.43
	C _{18:2}	28.37	28.27
	C _{18:3}	1.40	1.22
	unknown	0.28	0.07
	U.R.	2.40	2.44
Blended B	C _{14:0}	0.72	0.81
	C _{16:0}	31.15	33.79
	C _{18:0}	2.88	3.16
	C _{18:1}	39.41	40.27
	C _{18:2}	24.53	20.80
	C _{18:3}	1.04	0.95
	unknown	0.26	0.23
	U.R.	1.87	1.66
Blended C	C _{14:0}	0.80	0.76
	C _{16:0}	35.20	31.25
	C _{18:0}	3.29	2.89
	C _{18:1}	39.49	39.43
	C _{18:2}	19.91	24.71
	C _{18:3}	1.03	0.90
	unknown	1.31	0.98
	U.R.	1.54	1.86
Palm	C _{14:0}	1.00	1.00
	C _{16:0}	47.3	44.4
	C _{18:0}	3.6	3.4
	C _{18:1}	38.7	42.8
	C _{18:2}	9.1	8.6
	C _{18:3}	—	—
	unknown	—	—
	U.R.	0.9	1.1

a) Blend A = ricebran oil + palm oil(7:3 w/w), Blend B = ricebran oil : palm oil(5:5 w/w), Blend C = ricebran oil : palm oil(3:7 w/w)

b) U.R. = unsaturation ratio

이상의 Table 7에서 알 수 있듯이, 팜유는 미강유에 비해서 linoleic acid의 함량이 특히 적었다. 따라서 혼합유의 경우, 혼합된 팜유의 비율이 클수록 여러 지방산 중의 palmitic acid의 함량은 늘어났고 linoleic acid의 함량은 크게 감소했다. 한편, 저장기간 전후에 있어서 각 시료구의 구성 지방산 함량의 변화는 뚜렷하게 나타나지 않았으며, 또한 불포화도 비율의 경우에도 미강유와 Blend B 시료구들의 경우에만 다소 감소했다. 이는 각 혼합유 시료구의 지방산 조성이 혼합유이기 때문에 다양했으며, 따라서 저장 중의 변화가 복잡한 데다가 구성 지방산들의 산화에 의한 함량변화도 적었기 때문인 것으로 생각된다.

요 약

본 실험에서는 라면제조시 미강유를 튀김유로 사용했을 때, 그 산화 안정성에 대한 α -tocopherol, BHA, TBHQ, ascorbyl palmitate+구연산의 첨가효과와 미강유에 팜유를 각각 30, 50, 70%(w/w) 혼합한 혼합유의 경우 그 혼합효과 등에 대해서 조사하고자 했다.

이상의 항산화제들은 미강유에 0.02%의 수준으로 첨가했으며, 혼합유의 경우에는 전술한대로 혼합하여 실험에 사용했다.

이상의 기름으로 튀긴 시제라면들을 각각 30식분을 무색, 투명의 polypropylene 봉지에 넣어 35.0±0.5°C의 항온기내에서 90일간 저장했다. 일정기간마다 각 시료구와 실험대조구에서 라면시료를 채취한 후 그 속의 유지를 추출하여, 추출유지의 과산화물가, 산가, 요오드가, 유전항수, 지방산 조성 등을 측정했다. 그리고 이상의 측정치들의 변화를 토대로 추출유지의 산화 안정성과 시제라면의 저장 안정성을 추정했다.

이상의 결과들을 종합해 보면 다음과 같다.

1. 실험대조구와 각 항산화제 첨가구에서 추출한 유지의 과산화물가, 산가, 유전항수, 지방산 조성의 변화 등에서 판단할 때 α -tocopherol은 항산화효과가 거의 없었으며, 한편 BHA는 약간의 효과가 있었다. 이에 반해서, ascorbyl palmitate와 구연산을 병용한 경우와 TBHQ의 경우에는 상당한 항산화효과를 보였다. 특히, TBHQ를 0.02% 첨가한 미강유를 사용했을 경우의 그 산화 안정성은 팜유를 사용했을 경우와

거의 같았다.

2. 혼합유 시료구들의 경우, 튀김에 사용한 혼합유 중의 팜유의 비율이 커질수록 그 산화 안정성은 증가했다. 즉, 팜유가 30% 혼합된 혼합유로 만든 시제라면의 추출유지의 산화 안정성은 미강유를 단독 사용했을 경우에 비해서 현저히 증가했다. 그리고 팜유가 70% 함유된 혼합유를 사용했을 경우 그 산화 안정성은 팜유를 단독 사용했을 경우의 안정성과 거의 같았다.

감사의 글

이 연구는 1987년도 문교부 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 이루어졌음을 심심한 사의와 함께 밝혀드립니다.

문헌

1. 한국농촌경제연구원 : 식품수급표, 1986년도 (1987)
2. Lee, J.H.: Characteristics and utilization of rice bran oil. *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **4**(2), 1(1987)
3. Weiss, T.: *Food Oils and Their Uses*. Second edition, Avi Publishing Co., Inc., Westport, CN., p.40-47 (1983)
4. Eckey, E.W.: *Vegetable Fats and Oils*. Reinhold Publishing Corp., New York, p.296(1954)
5. 보건사회부 : 식품첨가물 공전, 한국식품공업협회, 서울 (1985)
6. Koskas, J.P., Cillard, J., and Cillard, P.: Autoxidation of linoleic acid and behavior of its hydroperoxides with and without tocopherols. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**(9), 1466(1984)
7. Min, D.B. and Smouse, T.H. (editors): *Flavor Chemistry of Fats and Oils*. American Oil Chemists' Society, Champaign, IL., p.133(1985)
8. Cort, W.M.: Antioxidant activity of tocopherols, ascorbyl palmitate, and ascorbic acid, their mode of action. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 321 (1974)
9. Allen, J.C. and Hamilton, R.J. (editors): *Rancidity in Foods*. Applied Science Publishers Ltd., London, p.77 (1983)
10. Ke, P.J., Nash, D.M., and Ackman, R.G.: Mackerel skin lipids as an unsaturated fat model system for the determination of antioxidative potency of TBHQ and other antioxidant compounds. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**(10), 417 (1977)
11. Bauernfeind, J.C. and Pinkert, D.M.: Food processing with added ascorbic acid. *Advances in Food Research*, **18**, 219(1970)
12. Gwo, Y.Y., Flick, G.J., Jr. and Dupuy, H.P.: Effect of ascorbyl palmitate on the quality of frying fats for deep frying operations. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**(12), 1666(1985)
13. Yamauchi, R., Kato, K. and Ueno, Y.: Reaction of 8-alpha-hydroxy tocopherones with ascorbic acid. *Agric. Biol. Chem.*, **45**(12), 2855(1981)
14. Kuwahara, M., Uno, H., Fujiwara, A., Yoshikawa, Y. and Uda, I.: Antioxidative effect of natural vitamin E for lard used for frying instant Ramyon. Part I. On the effect of natural vitamin E of various concentration in the comparison with synthetic antioxidants. *Nihon Shyokuhin Kogyo Gaku kaishi*, **18**(2), 64(1971)
15. Augustin, M.A. and Berry, S.K.: Efficacy of the antioxidants in palm olein during heating and frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**(8), 1520(1983)
16. Yang, J.H., Chang, Y.S. and Shin, H.S.: Relative effectiveness of some antioxidants on palm oil and beef tallow by AOM tests. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **20**(4), 563 (1988)
17. Yang, J.H., Chang, Y.S., and Shin, H.S.: Relative effectiveness of some antioxidants on palm oil and beef tallow by AOM tests. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **20**(4), 563(1988)
18. Yang, J.H., Chang, Y.S., and Shin, H.S.: Relative effectiveness of some antioxidants on storage stability of instant noodle (Ramyon) fried by palm oil and beef tallow. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **20**(4), 569(1988)
19. Suk, S.J.: The stability evaluation of blended fats and oils during thermal oxidation. *M.Sc. Thesis*, Korea University, Seoul 136-701, Korea (1986)
20. Kim, D.H. and Park, J.R.: Stability of some blended frying oils against thermal oxidation. *Thesis Collection of Agriculture and Forest*, **26**, 109, College of Agriculture, Korea University, Seoul 136-701, Korea (1986)
21. Coi, K.H.: Thermal stability of blended oils prepared from ricebran oil and palm olein. *M.Sc. Thesis*

- sis, Korea University, Seoul 136-701, Korea (1987)
22. Kim, T.J.: Thermal stability of some blended oils prepared from palm stearin. *M.Sc. Thesis*, Korea University, Seoul 136-701, Korea (1987)
 23. Yoon, S.H., Kim, S.K., Teah, Y.K., Kim, K.H. and Kwon, T.W.: Blending effect of palm oil on physicochemical properties of rice bran oil. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **18**(5), 329 (1986)
 24. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*. 13th edition, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., p.132(1980)
 25. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*. 13th edition, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., p.214(1980)
 26. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*. 13th edition, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., p.211(1980)
 27. A.O.C.S.: *AOCS Official and Tentative methods*. Second edition, Am. Oil Chem. Society, Chicago, Method Cd 8-53(1964)
 28. Pearson, D.: *Laboratory Techniques in Food Analysis*. Butterworth & Co., Ltd., London, p.125 (1970)
 29. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*. 13th edition, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., p.440(1980)
 30. Graziano, V.J.: Portable instrument rapidly measures quality of frying fat in food service operations. *Food Technol.*, **33**(9), 50(1979)
 31. Metcalf, L.D., Schmitz, A.A. and Pelka, J.R.: Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatography analysis. *Anal. Chem.*, **38**, 514 (1978)
 32. A.O.C.S.: *AOCS Official and Tentative Methods*. Second edition, Am. Oil Chem. Society, Chicago, Method Ce-1-62(1964)
 33. Werman, M.J. and Neuman, I.: Effectiveness of antioxidants in refined, bleached avocado oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**(3), 352(1986)
 34. Erkilli, I., Fung, T., Kandiah, M., Wilkins, J., Moran, J.J. and Blake, J.A.: Study of the accelerated oxidation of low and high erucic rapeseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 503(1978)
 35. Sherwin, E.R.: Antioxidants for Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**(6), 430(1976)
 36. Okada, Y. and Koyama, Y.: Studies on the storage of instant ramen (fried chinese noodle). Part III. Oxidative stability of lard used in instant ramen. *Nihon Shyokuhin Kogyo Gakukaishi*, **16**(8), 359 (1969)
 37. Chang, H. and Sung, N.E.: Studies on the storage of fat-containing foods (1). Effect of storage factors on the rancidity of fried instant noodle. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **4**(1), 18(1972)
 38. Ma, S.J. and Kim, D.H.: Effects of an in-package oxygen scavenger on the stability of deep-fried instant noodle. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **12**(4), 229(1980)
 39. Kim, D.H. and Maeng, Y.S.: Relationship between rancidity development and changes of physico-chemical characteristics of commercial deep-fat frying oils during thermal oxidation. *Research Reports of College of Agriculture*, **24**, 101, College of Agriculture, Korea University, Seoul 136-701, Korea (1984)
 40. Walkling, A.E. and Zmachinski, H.: Fatty acid methodology for heated oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 530(1970)
 41. Paradis, A.J. and Nawar, W.W.: Evaluation of new methods for the assessment of used frying oils. *J. Food Sci.*, **46**, 449(1981)
 42. Asap, T. and Augustin, M.A.: Effect of TBHQ on quality characteristics of RBD olein during frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**(9), 1169(1986)

(1989년 2월 27일 접수)