

라면의 저장중 생성되는 Flavor 화합물의 종류 및 양적 변화

최은옥 · 강우석* · 장영상*

인하대학교 식품영양학과, *농심기술개발연구소

Kinds and Changes in the Amount of Flavor Compounds Formed during Storage of the Ramyon

Eunok Choe, Woo-Suk Kang* and Young-Sang Chang*

Department of Food Science and Nutrition, The Inha University
*Nong Shim Technology Development Institute

Abstract

Flavor compounds formed in the ramyon fried in palm oil at 148-150°C for 1 minute during storage at 65°C were isolated and identified by gas chromatography-mass spectrometry. Their changes in the amount when the ramyon was stored at 20, 40 and 65°C were also studied by using static headspace gas chromatography. Pentane, hexane, butanal, heptane, 1-pentanol, hexanal, and octane were formed during 65°C storage of the ramyon and they were thought to be from linoleic and oleic acid present in ramyon. Formation of the flavor compounds was shown to increase with the storage temperature and/or storage time. Hexanal showed the highest correlation with the sensory score($r=0.87$).

Key words: changes in the amount of flavor compounds, ramyon, storage

서 론

사회가 복잡하고 다양해짐에 따라 조리과정을 줄이는 인스턴트 식품의 소비가 증가하고 있다. 대표적인 인스턴트 식품으로서의 라면은 밀가루와 소금, 유화제, 간수를 넣고 물로 반죽하여 국수를 만들고 증자한 후 deep fat frying이라는 유열처리 과정을 통해 생산되므로 유지함량이 다른 국수제품에 비해 현저히 높다. 이와 같이 라면에서의 높은 지방 함량은 그 산화로 인한 과산화물의 생성 및 분해로 인해 flavor가 불안정해지고 산패취의 발생 등에 의해 라면의 품질 수명의 제한을 가져오는 요인이 될 수 있다.

일반적인 튀김조건하에서 튀김제품의 sensory value는 튀김기름의 가수분해적 반응이나 열분해적 반응보다 산화적 반응에 의해 많은 영향을 받는다¹⁾. 지방은 실온에서 조차 서서히 산화되며 튀김온도에서는 산화가 급속히 진행된다. 공기에 노출되어 기름표면으로 유입된 산소나 이미 기름에 용해되어 있던 산소량은 대개 산화적 반응의 속도를 결정하는 요인이 된다. 기름의 산화적 반응의 기작은 실온에서의 자동산화와 유사하다. 그러나 1차

산화생성물인 과산화물(hydroperoxides)은 튀김온도에서 매우 불안정하여 쉽게 분해되어 monomeric nonperoxidic 화합물, 고분자 화합물 그리고 휘발성 분해산물을 생성한다.

옥수수 기름이 튀김유로 이용되었을 때 옥수수 기름에서 93종의 flavor 화합물이 분리되었는데 이중 1-pentanol, 1-heptanol, 3-octanol, 1-octen-3-ol, pentanal, hexanal, nonanal, 2-heptenal, 2-octenal, 2-nonenal, 2-decenal, 2,6-nonadienal, 3-nonen-2-one, hexanoic acid가 주된 산화생성물이었다^{2, 3)}. 대두유의 경우에 있어서는 pentane, hexanal, 2-heptenal, 2,4-heptadienal, 2-decenal, 2,4-decadienal, acrolein, 2-pentene, 1-penten-3-ol, pentanal, 2-hexenal, 2-heptenal, 2-octenal이 주된 flavor 화합물임이 보고되었으나⁴⁾ 튀김식품 자체에서의 산화생성물 및 저장에 따른 이들의 변화에 대한 연구는 극히 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 팜유에서 튀겨진 라면의 저장 중에 발생하는 flavor 화합물을 분리동정한 후, 이들의 저장기간에 따른 양적 변화를 측정하였다.

재료 및 방법

재료 및 시료의 제조방법

본 실험에 사용된 라면의 제조는 성형처리 단계까지는 공장규모의 라면 생산 시설을 이용하였다. 즉, 소맥분

Corresponding author: Eunok Choe, Department of Food Science and Nutrition, The Inha University, 253 Yonghyudong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

(복합분), 전분, 소금, 유화제 및 간수를 혼합한 후, 압연과 절출의 과정을 거치고 100°C 에서 3분간 증련하여 성형하였다. 이와 같이 제조된 증숙면은 그 즉시 실험실로 옮겨서 튀김과정에 들어갔다.

튀김은 3.4 kg의 팜유를 함유한 스테인레스 스틸제의 튀김그릇(12 cm×12 cm×3 cm ; EK40SS, Japan)에서 제품 한개씩 148~150°C 에서 50초~1분간 실시되었고 제품 4개마다 새기름 100 ml가 보충되었다. 이때, 사용된 팜유는 항산화제가 함유되지 않았으며 튀겨진 제품은 -20°C 에 사용시(최고 24시간)까지 보관되었다.

본 실험에서는 라면을 grinder(Philips HR 2170, Japan)로 10초간 분쇄한 후 15±0.05g씩 50 ml 시료병(Supelco, Bellefonte, PA, U.S.A.)에 넣고 teflon으로 coating된 septa와 aluminum cap을 사용하여 완전히 밀폐시켜 시료로 삼았다.

재료 및 시료의 화학적 분석

복합분, 증숙면, 라면의 화학적 분석은 수분, 조지방, 조단백 및 회분이 AOAC 표준방법⁽⁶⁾으로 실시되었다. 팜유와 각 재료들에 존재하는 지방은 Gas chromatography법을 이용하여 지방산 조성을 결정하였다. 추출된 지방 0.5g을 0.5 N NaOH 5 ml와 함께 sand bath에서 10분간 끓여 지방을 검화시켰다. 검화가 종료되면 14% BF₃-Methanol 5 ml를 넣고 약 5분간 메틸화를 시켰다. 여기에 다시 n-hexane 5 ml를 넣고 식힌후, 약간량의 소금을 넣어 위에 뜨는 지방층만 분리해서 이 액 0.1 µl를 GC에 주입시켰다. 실험에 사용한 GC는 Hewlett Packard 5890A(Avondale, PA, U.S.A.)이며 Supelcowax™ 10 capillary column(30 m×0.53 mm id., 1.0 µm thick)이 사용되었다. Column, injector 및 flame ionization detector의 온도는 각각 230, 280, 280°C 이었다. Carrier gas는 질소를 이용하였고 split ratio는 1 : 33이었다.

라면의 저장중 생성되는 Flavor 화합물의 분리 및 동정 준비된 시료를 65°C oven에 10일간 저장한 후 GC-Mass Spectrometry를 이용하여 저장중 생성된 flavor 화합물을 분리, 동정하였다. 사용된 기기는 Hewlett Packard 5890A Gas Chromatograph이었고 이때의 detector는 HP 5970 Series Mass Selective Detector이었다. Column은 HP-1(25 m×0.2 mm id., 0.33 µm thick), carrier gas는 헬륨이었고 split ratio는 30 : 1이었다. Injector, column, detector의 온도는 각각 180, 100, 180°C 이었다.

시료의 저장조건

준비된 시료를 65, 40, 20°C oven에서 각각 2일, 4일, 7일 간격으로 꺼내어 생성된 flavor 화합물을 정량하였다.

시료에 생성된 Flavor 화합물의 정량

저장중인 시료에 생성된 flavor 화합물의 정량은 static

Table 1. Proximate compositions of composite flour, steamed noodle and fried noodle (Ramyon)

	Composite flour	Steamed noodle	Ramyon
Moisture (%)	15.66	32.29	7.80
Ash (%)	0.54	1.66	2.04
Crude fat (%)	1.12	1.38	14.77
Crude protein (%)	8.87	6.89	9.85

Table 2. Fatty acid compositions of composite flour, steamed noodle, Ramyon, and palm oil

Fatty acid	Composite flour	Steamed noodle	Ramyon	Palm oil
C _{16:0} (%)	19.7	14.95	43.6	43.8
C _{18:0} (%)	2.9	3.55	4.5	4.5
C _{18:1} (%)	17.2	26.03	41.8	41.7
C _{18:2} (%)	54.7	52.28	9.1	9.1

headspace gas chromatography법에 의하여 실시되었다. 정해진 저장기간이 경과한 시료는 꺼내어져 80°C oven에 20분간 방치되었는데 이때 10분 간격으로 시료병을 2회 흔들어서 주었다. 80°C oven에서 꺼내진 즉시 시료병의 headspace gas 2.5 ml를 gas tight syringe(Hamilton Co., Reno, Nevada, U.S.A.)로 정확히 취하여 flame ionization detector를 내장한 gas chromatograph에 주입시켰다. 사용된 GC는 Shimadzu GC RIA(Shimadzu Co., Kyoto, Japan)이었고 column은 stainless steel로 된 9 m×1/8 inch 것에 80/100 mesh Chromosorb WHP에 OV 101을 10% loading하여 사용하였다. Injector, column 및 detector의 온도는 각각 180, 100, 180°C 이었다. 또한 질소, 공기 및 수소가스의 유속은 각각 40, 400 그리고 44 ml/min이었다.

저장중인 라면의 관능검사

65°C oven에 저장시킨 시료를 이틀에 한번씩 꺼내어 시료병의 뚜껑을 여는 즉시 냄새를 맡아 그 변패취의 유무를 판정하였다. 평가요원은 인하대학교 식품영양학과 여학생 9명을 훈련시켜 사용하였으며 -20°C 에 보관중인 시료를 대조구로 하여 difference test에 의거하여 관능검사를 실시하였다. 관능검사실은 다른 잡냄새가 없는 조용한 곳을 택하였으며 검사실시 2시간 전에는 다른 음식물의 섭취를 금하고, 한 시료를 냄새맡은 후 적어도 5분이 경과한 후에 다음 시료에 대한 검사를 실시하였다. 평가요원들간의 의사교환은 허용하지 않았고 1회에 한하여 resmelling을 허용하였다.

결과 및 고찰

재료 및 시료의 화학적 조성

본 연구에 사용된 복합분, 증숙면 및 라면의 수분,

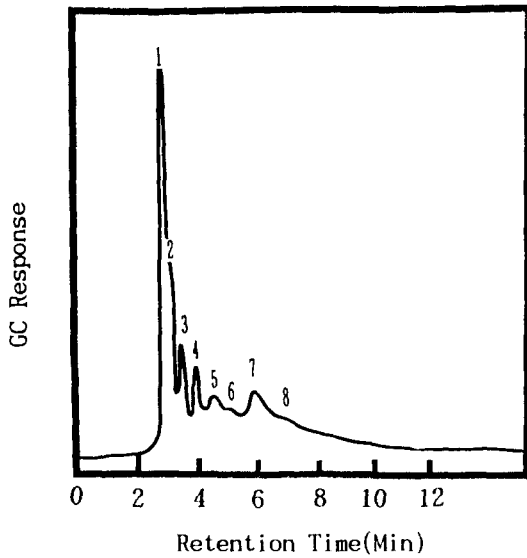


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile compounds obtained from the Ramyon stored at 65°C

Table 3. Volatile compounds identified from the stored Ramyon at 65°C

Peak No. ¹⁾	Characteristic fragments(m/e)	Identification ²⁾
1		Air
2	15, 27, 38, 43, 533, 57, 72	Pentane
3	29, 41, 57, 71, 86	Hexane
4	16, 29, 41, 44, 56, 72	Butanal
5	15, 29, 41, 43, 57, 71, 100	Heptane
6	18, 28, 42, 55, 70	1-Pentanol
7	29, 41, 44, 56, 72, 82	Hexanal
8	16, 29, 43, 57, 71, 85, 114	Octane

¹⁾Numbers are referred to Fig. 1.

²⁾Based on PBM Search of Library file:/chem/database/Wiley 1.

회분, 지질 및 단백질 함량은 Table 1과 같다.

이들 성분중 라면의 저장성에 큰 영향을 미치는 것으로 추정되는 지질에 대하여 그 조성을 분석한 결과는 Table 2에서 보여지는 바와 같이 올레산과 리놀레산의 불포화 지방산 이외에도 팔미탄산 등의 포화지방산도 상당량 포함되어 있었다.

시료병의 headspace에 존재하는 flavor 화합물에 대한 gas chromatogram을 Fig. 1에 나타내었으며 분리된 peak는 GC/MS 분석으로부터 그 화합물을 추정하고 표준물질의 retention time과 비교하여 동정했는데 그 결과는 Table 3과 같다.

한편 이들 flavor 화합물중 펜탄, 부탄알, 1-펜탄올 및 헥산알은 라면유지의 9%를 차지하고 있는 리놀레산으로부터, 헵탄과 옥탄은 40% 정도 차지하고 있는 올레

Table 4. Results of scoring¹⁾ the degree of rancid flavor from stored ramyon at 65°C

Test subject Number	Number of storage days			
	2	4	6	7
1	0	1	2	3
2	0	0	2	2
3	0	1	3	4
4	0	0	3	3
5	1	0	3	2
6	0	2	2	2
7	1	2	3	3
8	2	2	3	2
9	0	3	4	4
Mean value	0.44	1.22	2.78	2.78
Standard deviation	0.66	1.03	0.63	0.79
Duncan grouping ²⁾	A	A	B	B

¹⁾Scoring based on the following assignment:

0=no difference from the control

1=not sure of difference from the control

2=a little difference from the control(threshold)

3=definite difference from the control

4=big difference from the control

²⁾Means with the same letter are not significantly different at $\alpha=1\%$.

Table 5. Correlation between the sensory data and the instrumental data of the Ramyon stored at 65°C

Compound	r ¹⁾	a ¹⁾	b ¹⁾
Pentane	0.59	21687	1879.2
Hexane	0.73	1347	1164.2
Pentanol	0.48	2642.5	1036.3
Hexanal	0.87	957.5	966.0

¹⁾The letters of r, a and b represent correlation coefficient, y intercept and slope, respectively, in the regression equation of instrumental reading=a+bx sensory score.

산으로부터 생성되는 것⁷⁾으로 추정된다.

9명의 훈련된 평가요원에 의해 얻어진 관능검사의 결과는 Table 4에 나타나 있다.

대부분의 평가요원들은 65°C에서 2~4일간 저장된 시료에 대하여 대조구와 차이를 느끼지 못했으나 6일째 그 차이를 느끼고 있음을 알 수 있는데 이는 Rho 등의 연구결과⁸⁾와도 비슷하다.

저장온도에 따른 라면내 Flavor 화합물의 양적 변화

라면 시료를 20, 40 및 65°C에서 저장한 경우 생성된 flavor 화합물들은 앞서 언급한 것과 같이 pentane, hexane, butanal, heptane, pentanol, hexanal 및 octane이었다. 이중 pentane, hexane, pentanol, hexanal의 라면 저장에 따른 변화를 살펴보았는데 그 결과는 Fig. 2~5와 같다.

모든 화합물들은 대개의 경우 저장온도가 증가함에

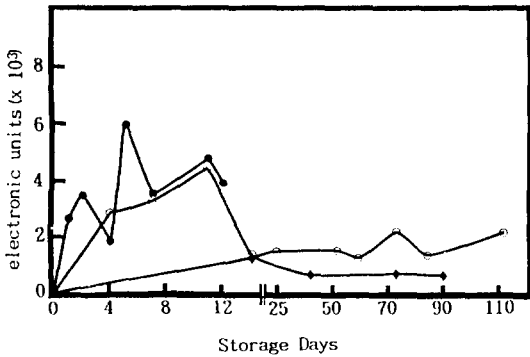


Fig. 2. Effects of storage temperature on the pentane formation in the headspace of the Ramyon (Storage temperature; ●—●: 65°C, ○—○: 40°C, ◆—◆: 20°C)

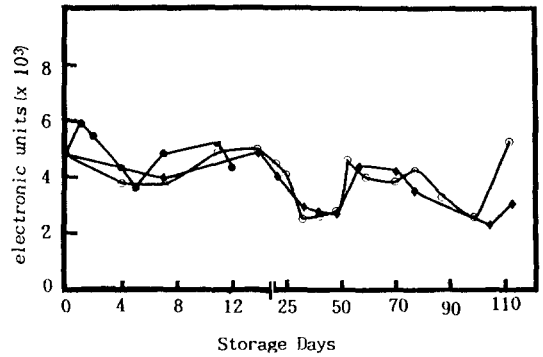


Fig. 4. Effects of storage temperature on the pentanol formation in the headspace of the Ramyon (Storage temperature; ●—●: 65°C, ○—○: 40°C, ◆—◆: 20°C)

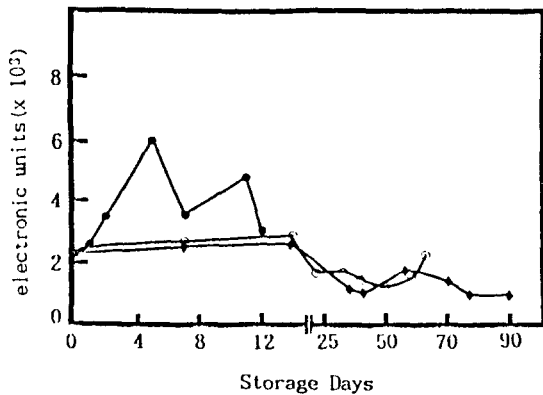


Fig. 3. Effects of storage temperature on the hexane formation in the headspace of the Ramyon (Storage temperature; ●—●: 65°C, ○—○: 40°C, ◆—◆: 20°C)

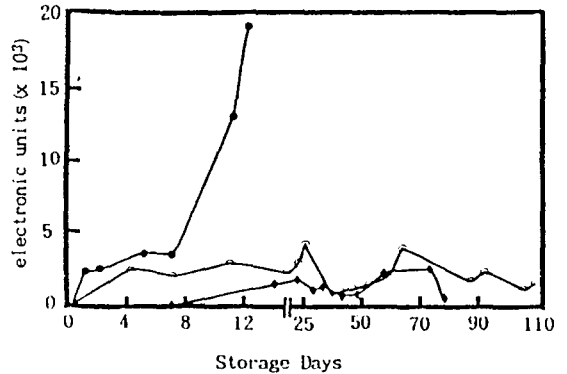


Fig. 5. Effects of storage temperature on the hexanal formation in the headspace of the Ramyon (Storage temperature; ●—●: 65°C, ○—○: 40°C, ◆—◆: 20°C)

따라 그 양이 증가하였으며 특히 65°C 에 저장된 라면 시료에서 flavor 화합물 생성은 저장기간이 경과함에 따라 그 양이 증가하는 경향을 보였다. Pentanol의 경우 저장온도에 따른 차이는 보이지 않았으며 n-pentane의 생성은 저장온도에 영향을 받았으나 20°C 저장조건하에서는 저장기간에 따른 변화는 매우 미약하였다. 20, 40°C 에서 저장된 시료는 n-hexane 생성에 별다른 차이를 보이지 않고 있으며 단지 65°C 에서 저장된 시료만이 이들과 차이를 보이고 있다. 라면의 저장온도에 따라 가장 뚜렷한 차이를 보인 것은 hexanal로서 특히 65°C 경우 저장 6~7일을 기점으로 급격한 생성을 보였는데 관능검사의 panel들이 라면의 flavor 변화를 감지한 시기와 매우 일치하고 있음을 알 수 있었다.

라면의 저장기간에 따른 Flavor 화합물의 변화와 관능검사의 관계

65°C 에 저장된 라면의 관능검사 결과와 각 flavor 화

합물 변화에 대한 상관관계는 Table 5에 보여진다. 저장중인 라면에서 생성되는 flavor 화합물중 관능검사와 가장 상관관계가 높은 화합물은 hexanal인 것으로 나타났으며 이는 pentane과 hexanal 생성이 대두유를 55°C 에서 저장하였을 때 기름의 sensory degradation 정도와 높은 상관관계를 보여주었던 Jacobson 등의 연구⁽⁹⁾에서도 밝혀진 바 있다. Hexane과 pentane이 그 뒤를 따르고 있는데 이들 화합물의 관능검사와의 낮은 상관관계는 Frankel⁽¹⁰⁾이 밝힌 바와 같이 threshold value가 높고 volatility가 hexanal에 비해 매우 낮은 때문으로 추측된다.

요 약

148~150°C 의 볶유에서 약 1분간 튀겨낸 라면술 65°C 에 저장할 때 생성되는 flavor 화합물들을 Gas Chromatography-Mass Spectrometry법을 이용하여 분리, 동정하고 20, 40, 65°C 에 저장중인 라면에서 생성되는 fla-

vor 화합물들의 양적변화를 static headspace gas chromatography법에 의하여 측정하였다. 라면은 65°C 에 저장되는 동안 pentane, hexane, butanal, heptane, 1-pentanol, hexanal, octane의 화합물을 생성하였는데 이들은 주로 라면의 linoleic acid와 oleic acid로부터 생성되는 듯하다. 이들 화합물들은 저장온도가 20, 40, 65°C 로 증가함에 따라 또한 저장기간이 경과함에 따라 그 양이 증가하는 경향을 보였으며 hexanal이 관능검사와 가장 높은 상관관계를 나타내었다($r=0.87$).

문 헌

1. Pokorny, J.: Flavor chemistry of deep fat frying in oil. In Flavor Chemistry of Lipid Foods, Min, D.B. and Smouse, T.H. (ed), American Oil Chemists' Society, Champaign, Il., p.121(1989)
2. Kawada, T., Krishnamurthy, R.G., Mookherjee, B.D. and Chang, S. S.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **44**, 131(1967)
3. Krishnamurthy, R.G. and Chang, S.S.: Chemical reactions involved in deep-fat frying of foods. III. Identification of nonacidic volatile decomposition products of corn oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **44**, 136(1967)
4. Chang, S.S., Peterson, R.J. and Ho, C.T.: Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **55**, 718(1978)
5. Selke, E. and Frankel, E.N.: Dynamic headspace capillary gas chromatographic analysis of soybean oil volatiles. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **64**, 749(1987)
6. A.O.A.C.: Official Methods of Analysis, 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C. (1990)
7. Frankel, E.N., Neff, W.E. and Selke, E.: Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: VII. Volatile thermal decomposition products of pure hydroperoxides from autoxidized and photosensitized oxidized methyl oleate, linoleate and linolenate. *Lipids*, **16**, 279(1981)
8. Rho, K.L., Seib, P.A., Chung, O.K. and Chung, D.S.: Retardation of rancidity in deep-fried instant noodles (Ramyon). *J. Am. Oil Chem. Soc.* **63**, 251(1986)
9. Jacobson, G.A., Horsley, D.M. and Ford, J.A.: Correlation of instrumental and sensory analyses. In Flavor Chemistry of Lipid Foods, Min, D.B. and Smouse, T. H. (ed), Association of American Oil Chemists' Society, Champaign, Il., p.422(1989)
10. Frankel, E.N.: Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance. In Flavor Chemistry of Fats and Oils, Min, D.B. and Smouse, T.H. (ed), Association of American Oil Chemists' Society, Champaign, Il., p.32(1985)

(1992년 10월 9일 접수)