

튀김유에 첨가된 산화방지제가 라면의 저장 중 Flavor 화합물 생성에 미치는 영향

최은옥 · 이영수* · 최수복*

인하대학교 식품영양학과, *농심기술개발연구소

Effects of Antioxidants in the Frying Oil on the Flavor Compound Formation in the Ramyon during Storage

Eun-Ok Choe, Young-Soo Lee* and Soo-Bok Choi*

Department of Food Science and Nutrition, The Inha University

*Nong Shim Technology Development Institute

Abstract

Flavor compounds of pentane, hexane, hexanal and total volatiles formed during 65°C storage of ramyon fried in palm oil with α -tocopherol, BHA, TBHQ, rosemary extract or defatted ricebran extract were determined by static headspace gas chromatography. The levels of the antioxidants used in the frying oil were 100 or 200 ppm, and an additional level of 300 ppm was employed in the case of α -tocopherol. α -Tocopherol decelerated the formation of all the flavor compounds when used at 100 or 200 ppm, and the former was more effective than the latter. However, 300 ppm of α -tocopherol accelerated the flavor compound formation in ramyon during storage. One hundred ppm of BHA and TBHQ contributed to the reduction in flavor compound formation in the stored ramyon, whereas 200 ppm level accelerated the compound formation. Rosemary extract and defatted ricebran extract lowered the flavor compound formation in ramyon when used at 100 or 200 ppm in palm oil. Their lowering effects were similar to that of α -tocopherol, and superior to that of TBHQ, suggesting a possible utilization of defatted ricebran extract as a new natural antioxidant.

Key words: α -tocopherol, BHA, TBHQ, rosemary extract, defatted ricebran extract, flavor compound formation, Ramyon, storage

서 론

유열 처리과정을 통해 생산되는 라면은 높은 지방함량으로 인하여 저장중 산화되어 pentane, hexane, butanal, heptane, 1-pentanol, hexanal 및 octane 등의 flavor 화합물들을 생성하며 이 중 hexanal, hexane, pentane이 관능검사와 가장 밀접한 관계를 나타낸 것으로 보고되었다⁽¹⁾.

지방의 산화를 줄이기 위한 방법의 하나로써 산화방지제를 사용하는 방법이 이용되고 있는데, 산화방지제는 알킬라디칼(ROO·)과 같은 지질라디칼과 반응하여 지질라디칼보다 안정된 생성물을 만드는 역할을 수행한다. 산화방지제의 효과는 주로 기름을 대상으로 연구되어져 왔으며⁽²⁻⁴⁾ 튀김식품에서의 연구는 미약하다. 라면에 대한 산화방지제의 역할에 대한 연구는 BHA(butylated hy-

droxyanisole), TBHQ(tertiary butylhydroquinone), Poly-A와 같은 산화방지제를 팜유에 첨가하여 튀겨진 라면에서의 hexanal 생성억제를 보고한 Rho 등의 연구⁽⁵⁾ 및 TBHQ, BHA, BHT(butylated hydroxytoluene), tocopherol과 상승제인 citric acid, ascorbyl palmitate 등을 팜유와 우지에 각각 첨가하여 제조된 라면에서의 hexanal 생성억제를 보고한 양 등의 연구⁽⁶⁾, 산화방지제를 첨가한 유채유로 제조된 라면의 산화안정성 증가를 보고한 박 등의 연구⁽⁷⁾들이 있다.

본 실험에서는 튀김유인 팜유에 첨가된 BHA, TBHQ, α -tocopherol, rosemary extract 및 미강박에서 추출한 defatted ricebran extract와 같은 산화방지제가 65°C에 저장 중인 라면에서의 hexanal, pentane, hexane 및 total volatiles 생성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 라면의 제조는 전보⁽¹⁾와 동일하였

Corresponding author: Eun Ok Choe, Department of Food Science and Nutrition, The Inha University, #253 Yongh-yundong, Namgu, Incheon 402-751, Korea

으나 튀김유인 팜유에 산화방지제를 첨가하였다. 사용된 산화방지제는 α -Tocopherol(Junsei Chemical Co. Ltd. Japan), BHA(Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, U.S. A.), TBHQ(Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, WI, U.S.A.), rosemary extract(서도화학) 및 탈지미강박의 물과 에탄올 추출물인 defatted ricebran extract(농심공여품)⁽⁶⁾이었다.

각 산화방지제 첨가군은 튀김유인 팜유를 기준으로 tocopherol인 경우에는 100, 200, 300 ppm을 첨가하였고 BHA, TBHQ, rosemary extract와 defatted ricebran extract에 대해서는 100, 200 ppm이 각각 첨가되었다. 대조구는 산화방지제를 전혀 첨가하지 않은 팜유에서 튀겨진 라면으로 삼았다. 모든 시료는 중복실험을 할 수 있도록 준비되었다.

시료의 저장조건

라면을 grinder(Philips HR2170, 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 밀폐시킨 후 65°C oven에서 2주간 저장하면서 2일 간격으로 꺼내어 시료에 생성된 flavor 화합물을 분석하였다.

시료의 분석

저장 중인 시료에서 생성된 flavor 화합물중 pentane, hexane, hexanal 및 total volatile은 전보⁽¹⁾와 동일한 방법으로 static headspace gas chromatography법에 의해 분석되었다. Flavor 화합물 생성 정도는 GC chromatogram의 각 봉우리 넓이를 GC에 연결된 적분기(Shimadzu RPR-G1 processor : Shimadzu Co., Kyoto, Japan)를 사용하여 electronic count로 나타내었다.

결과의 통계적 처리

얻어진 결과는 SAS(statistical analysis system)⁽⁹⁾을 이용하여 분석되었다. 팜유에 첨가된 산화방지제가 라면의 저장 중 headspace flavor 화합물 생성에 미치는 영향은 Duncan's multiple range test를 이용하여 분석되었는데 이 때 사용된 유의수준은 5% 이었다.

결과 및 고찰

팜유에 첨가된 산화방지제가 라면의 저장 중 hexanal, pentane 및 hexane 생성에 미치는 영향

산화방지제가 첨가된 팜유에서 튀겨진 라면을 65°C에 저장할 때 생성되는 hexanal의 양적 변화는 Fig. 1, 2에 나타나 있다. 일반적으로 저장 중인 라면에서의 hexanal의 생성은 100 ppm, 200 ppm α -tocopherol과 200 ppm BHA의 첨가에 의해 큰 영향을 받지 않았으며 300 ppm α -tocopherol은 저장 초기를 지나면서 라면에서 hexanal의 생성을 급격히 촉진시켰다. 산화방지제(AH₂)는 낮

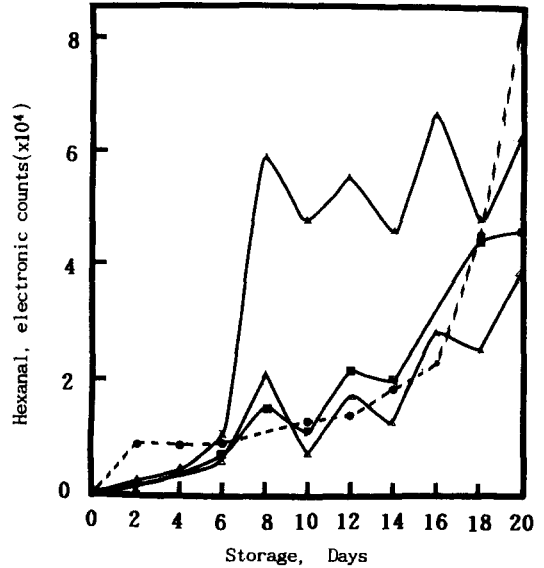


Fig. 1. Effects of antioxidants on hexanal formation in the headspace of the ramyon stored at 65°C
 ●-●; control, ■-■; 100 ppm α -tocopherol, ▲-▲; 300 ppm α -tocopherol, △-△; 100 ppm BHA

은 농도로 존재할 경우 유지 산화로 인한 과산화라디칼 (ROO·)과 반응하여(ROO· + AH₂→ROOH + AH·) 생성된 산화방지제의 라디칼(AH·)이 이미 생성된 과산화라디칼과 반응하여 산화속도를 늦추는 것으로 알려졌다 (ROO· + AH·→ROOH + A 또는 ROO· + AH·→ROOA). 그러나 산화방지제가 높은 농도로 존재하는 경우 특히 반응온도가 증가하면 산화방지제 라디칼의 생성이 유지 자체의 산화보다 가속화되어 과산화물의 분해를 증가시키는 산화촉진제의 역할을 수행한다(ROOH + AH·→ROO + AH₂)⁽¹⁰⁾. 또한 산화방지제가 산소에 의해 또는 기름내에 생성된 라디칼에 의해 산화되어 그 산화생성물이 오히려 저장 중인 라면의 flavor 화합물 생성을 촉진하는⁽¹¹⁾ 것으로 생각된다. 저장 중인 라면에서의 hexanal 생성에 있어서는 100 ppm TBHQ, 100, 200 ppm rosemary extract 및 100, 200 ppm defatted ricebran extract의 억제효과가 우수한 것으로 보인다.

산화방지제를 첨가한 팜유에서 튀겨진 라면의 headspace hexanal 생성에 대한 평균값들이 Table 1에 나타나 있다. 100, 200 ppm defatted ricebran extract, 100 ppm BHA, 100 ppm TBHQ의 튀김유에의 첨가는 라면을 65°C에 저장하는 동안 대조구에 비해 hexanal 생성 억제에 유의적인 뚜렷한 효과를 나타내었다. 이는 산화방지제들이 튀김 과정을 통해 면으로 전이된 기름의 산화과정에서 발생하는 과산화라디칼과 반응함으로써 유지의 산화 분해 생성물인 hexanal의 생성을 억제시킨 것으로 추측된다. TBHQ의 경우 100 ppm 농도로 사용되었을 때 라면에서의 hexanal 생성억제에 기여하였으나 200 ppm

의 경우 대조구와 유의적인 차이가 없어 이 이상의 농도로 사용되는 것이 라면에 있어서 hexanal 생성억제에 도움이 되지 않음을 암시한다. 또한 α -tocopherol의 경우 200 ppm 농도를 지나 300 ppm이 되면 hexanal 생성을 촉진하는 것으로 미루어 200 ppm 정도가 적정 수준으로 생각된다. 팜유에 rosemary extract를 첨가한 경우에 있어서는 대조구와 유의적인 차이는 보이지 않았으나 저장 중인 라면에서의 hexanal 생성을 억제하는 경향을 Table 1은 충분히 보여주고 있다.

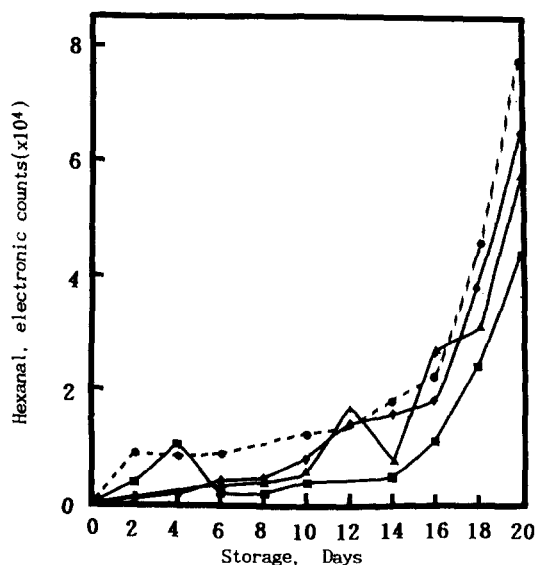


Fig. 2. Effects of antioxidants on hexanal formation in the headspace of the ramyon stored at 65°C
 ●-●; control, ■-■; 100 ppm TBHQ, ◆-◆; 100 ppm rosemary extract, ▲-▲; 100 ppm defatted ricebran extract

튀김유인 팜유에 첨가된 산화방지제가 라면을 65°C에 저장할 때 pentane 및 hexane 생성에 미치는 영향은 Table 1에서 보이는 바와 같이 대조구와 유의적인 차이는 매우 뚜렷하지 않았으나 대체로 hexanal의 경우와 비슷한 경향을 보였다. 특히 100 혹은 200 ppm α -tocopherol과 100 ppm BHA의 튀김유에의 첨가가 라면을 65°C에 저장할 때 pentane 및 hexane 생성 억제에 큰 효과가 있음을 알 수 있었다.

팜유에 첨가된 산화방지제가 라면의 저장 중 total volatile 생성에 미치는 영향

산화방지제가 첨가된 팜유에서 튀겨진 라면을 65°C에 저장할 때 생성된 pentane, hexane, butanal, heptane, 1-pentanol, hexanal 및 octane을 포함하는 total volatile의 양적 변화는 Fig. 3, 4에 나타나 있다. 대조구에 비하여 300 ppm α -tocopherol, 200 ppm BHA와 200 ppm TBHQ는 저장 중인 라면에서의 total volatile 생성을 촉진하는 경향을 보여주었고 그 외의 산화방지제들은 대체로 flavor 화합물의 생성을 억제하였다. 산화방지제를 첨가한 팜유에서 튀겨진 라면의 headspace total volatile 생성에 대한 평균값들은 Table 1에 나타나 있다. 300 ppm α -tocopherol과 200 ppm BHA는 뚜렷한 total volatile 생성 촉진 효과를 통해 산화촉진제 역할을 수행하고 있음을 알 수 있다. 또한 100 ppm tocopherol이 유의적인 차이는 없으나 200 ppm tocopherol보다 억제 효과가 크게 나타나며 300 ppm tocopherol은 산화촉진 효과를 보이고 있는데 이는 tocopherol 자체가 산소 및 열에 의해 산화 분해되어 산화방지제 역할에 변화가 있음을 암시한다고 할 수 있겠다. 100 ppm TBHQ는 대체로 라면에서의 flavor 화합물 생성을 억제하거나 대조구와 비슷한 수준을 보인 반면 200 ppm이 사용되었을 경우에는 유의적 차이는 보이지 않았으나 대조구에

Table 1. Effects of antioxidants on the headspace volatile formation of the ramyon stored at 65°C by using Duncan's multiple range test

Sample	Antioxidant Concn., ppm	Hexanal		Pentane		Hexane		Total Volatiles	
		Mean	Grouping ¹⁾	Mean	Grouping ¹⁾	Mean	Grouping ¹⁾	Mean	Grouping ¹⁾
Control ²⁾		25299	BC	18872	ABC	26139	AB	130597	CD
Tocopherol	100	18687	CDE	9941	CD	5262	E	66168	E
	200	18526	CDE	8920	D	17765	BCD	74056	DE
	300	43528	A	19049	ABC	30848	A	228442	A
BHA	100	15946	DE	8702	D	7399	DE	73335	DE
	200	22006	BCD	20093	AB	26741	AB	188594	AB
TBHQ	100	11743	E	10653	BCD	30432	A	106045	CDE
	200	30088	B	12398	ABCD	23543	ABC	143433	BC
Rosemary ext.	100	17681	CDE	21835	A	9128	DE	109432	CDE
	200	18205	CDE	12709	ABCD	15183	CDE	108665	CDE
Defatted ricebran et.	100	15816	DE	11615	BCD	9134	DE	79417	DE
	200	12198	E	14633	ABCD	10249	DE	77240	DE

¹⁾Means with the same letter are not significantly different at $\alpha=5\%$.

²⁾Control means no antioxidant addition.

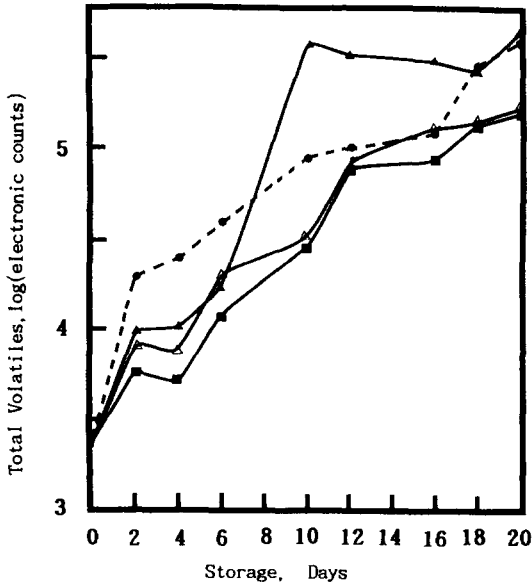


Fig. 3. Effects of antioxidants on total volatile formation in the headspace of the ramyon stored at 65°C ●-●; control, ■-■; 100 ppm α-tocopherol, ▲-▲; 300 ppm α-tocopherol, △-△; 100 ppm, BHA

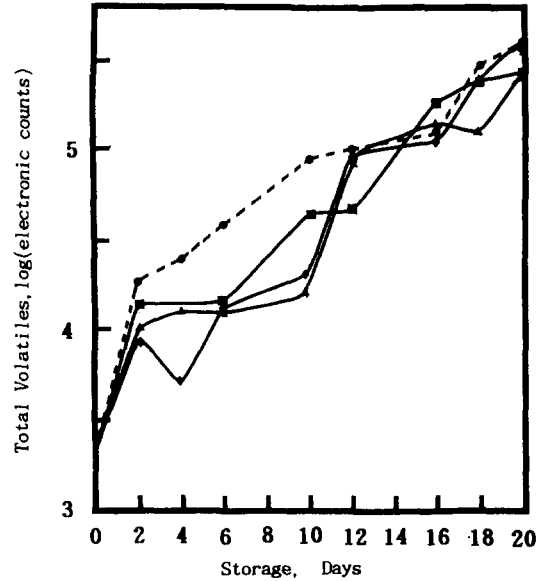


Fig. 4. Effects of antioxidants on total volatile formation in the headspace of the ramyon stored at 65°C ●-●; control, ■-■; 100 ppm TBHQ, ◆-◆; 100 ppm rosemary extract, ▲-▲; 100 ppm defatted ricebran extract

비해 total volatiles의 생성을 촉진하는 경향을 보여주었다. 그러나 튀김후 TBHQ가 첨가된 팜유의 과산화물가는 0.22 meq/kg oil로 tocopherol 300 ppm이나 BHA 200 ppm이 첨가된 튀김유의 과산화물가인 0.99, 1.10 meq/kg oil에 비해 작고 rosemary extract나 defatted ricebran extract의 경우와 차이가 없으므로 Augustin의 설명처럼 TBHQ는 식용유지의 저장 중 과산화물의 생성은 억제하나 total flavor 화합물의 양적 변화를 기준으로 한 flavor stability 향상에는 효과가 없었던 것으로 보여진다⁽¹²⁾. Table 1은 또한 대조구와 유의적인 차이는 나타나지 않았으나 defatted ricebran extract가 100 또는 200 ppm 농도에 상관없이 저장 중 라면에서의 total volatiles 생성 억제에 기여를 하고 있음을 보여주고 있다.

본 실험에서 100 ppm BHA는 100 ppm α-tocopherol과 비슷한 산화방지 효과를 나타냈으며 특히 GRAS(generally recognized as safe)임에도 불구하고 소비자들의 합성 산화방지제 사용에 대한 거부감으로 인하여 실제적으로는 사용이 제한되고 있음을 감안할 때, tocopherol과 비슷한 headspace volatile 생성을 보여준 defatted ricebran extract가 새로운 천연 산화방지제로 사용될 수 있는 가능성을 보여주었다. 튀김유인 팜유에 첨가된 이들 산화방지제가 라면 유지의 산화 분해 생성물인 flavor 화합물 생성을 대체로 억제하고 있음은 튀김유에 첨가된 산화방지제가 튀김식품에 있어서도 산화방지 작용을 수

행하고 있음을 암시한다. 또한 본 결과는 라면에서 산화방지 작용을 나타내는 산화방지제의 팜유에서의 농도는 대개 200 ppm 이하인 것도 암시하고 있다.

요 약

α-Tocopherol, BHA, TBHQ, rosemary extract나 defatted ricebran extract가 첨가된 팜유에서 튀겨진 라면을 65°C에 저장하는 동안 생성되는 flavor 화합물(pentane, hexane, hexanal 및 total volatile)을 static headspace gas chromatography법에 의해 살펴보았다. 사용된 산화방지제의 농도는 튀김유를 기준으로 100 또는 200 ppm이었으며 tocopherol의 경우 300 ppm이 추가되었다. Tocopherol은 100 또는 200 ppm 농도로 사용되었을 때 라면에서의 모든 flavor 화합물 생성을 억제하였으며 그 정도는 100 ppm이 200 ppm에 비하여 효과적인 것으로 나타났다. 300 ppm tocopherol은 오히려 65°C에 저장중인 라면에서의 flavor 화합물 생성을 촉진하였다. BHA와 TBHQ는 100 ppm 농도로 첨가된 경우 라면의 flavor 화합물 생성억제에 기여를 하였으나 200 ppm 경우 오히려 촉진하였다. Rosemary extract와 defatted ricebran extract는 100 혹은 200 ppm 농도에 상관없이 라면에서의 flavor 화합물 생성을 억제하였는데 억제효과는 tocopherol과 비슷하고 TBHQ 보다 우수하여 새로운 천연

산화방지제로서의 가능성을 기대한다.

문헌

1. 최은옥, 강우석, 장영상: 라면의 저장중 생성되는 Flavor 화합물의 종류 및 양적변화. 한국식품과학회지, **25**, 52(1993)
2. Hawrysh, Z.J., Erin, M.K., Lin, Y.C. and Hadrin, R.T.: Propyl gallate and ascorbyl palmitate affect stability of canola oil in accelerated storage. *J. Food Sci.*, **57**, 1234(1992)
3. 양주홍, 장영상, 신호선: AOM 시험에 의한 람유와 우지에 대한 몇 가지 산화방지제 효과의 비교. 한국식품과학회지, **20**, 563(1988)
4. Snyder, J.M., Frankel, E.N. and Warner, K.: Headspace volatile analysis to evaluate oxidative and thermal stability of soybean oil. Effect of hydrogenation and additives. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1055(1986)
5. 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)
6. 양주홍, 장영상, 신호선: 람유와 우지로 제조한 라면의 저장 안정성에 대한 산화방지제 효과의 비교. 한국식품과학회지, **20**, 569(1988)
7. 박연보, 박혜경, 김동훈: 항산화제 또는 람유로 보강된 유채유를 이용한 라면의 산화안정성. 한국식품과학회지, **21**, 468(1989)
8. Shin, Z.I., Chang, Y.S., Kang, W.S. and Jung, S.U.: Antioxidant extracted from the defatted ricebran. *U.S. Patent* #5,175,012(1992)
9. 최병선: PC SAS 입문, 박영사, pp.221-247(1991)
10. Schuler, P.: Natural antioxidants exploited commercially. In *Food Antioxidants*, Hudson, B.J.F. (ed.), Elsevier Applied Science, London & New York, pp.139-140 (1990)
11. Cillard, J. and Cillard, P.: Behavior of α , γ , δ -tocopherols with linoleic acid in aqueous media. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**, 39(1980)
12. Augustin, M.A. and Berry, S.K.: Efficacy of the antioxidants BHA and BHT in palm olein during heating and frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1520(1983)

(1993년 6월 24일 접수)