

## 헥사날에 의한 라면의 저장성 예측

김복순 · 김성곤

단국대학교 식품영양학과

### Prediction of Shelf-life of Instant Noodle by Hexanal Content

Bok-Soon Kim and Sung-Kon Kim

Department of Food Science and Nutrition, Dankook University

#### Abstract

The shelf-life of instant noodle stored at 35~65°C under dark condition was estimated from the change of hexanal content, which was linearly increased as the storage time increased. The rate constants of hexanal production at various storage temperatures followed Arrhenius relationship. The activation energy and  $Q_{10}$  calculated were 12.7 kcal/mole and 1.92, respectively. The rancid flavor was organoleptically detected after 6 days at 65°C and 13 days 50°C, at which the content of hexanal was 3.5 ppm. The shelf-life of instant noodle at 21°C based on  $Q_{10}$  value of hexanal production was about 110 days. The changes of acid value and peroxide value of instant noodle during storage followed similar pattern to those of hexanal. The activation energy and  $Q_{10}$  for both acid value and peroxide value were 16.0 kcal/mole and 2.55, respectively. The hexanal content showed a high positive correlation with acid value as well as peroxide value at all storage temperatures.

Key words: instant noodle, storage, shelf-life, hexanal

## 서 론

라면은 밀가루에 소금과 알카리제를 넣고 물로 반죽하여 만든 국수를 익힌 다음 기름에 튀긴 죽석면의 하나로서 그 생산량은 1991년도에 452,419톤으로 전체 밀국수류의 88.1% 정도를 차지하고 있으며<sup>1)</sup>, 우리나라 밀가루 소비량의 약 26%를 점유하고 있어 우리나라 밀가루 가공식품의 주를 이루고 있다<sup>2)</sup>.

라면은 수분 함량이 낮고 지방질의 함량이 높으므로 품질 수명은 보통 4~5개월로 제한된다. 라면의 품질 수명은 기본적으로 지방질의 변패에 좌우되며, 식품위생법에 의한 라면의 규격은 산가 3 이하, 과산화물가 30 이하이다<sup>3)</sup>. 현재 우리나라에서 사용하는 라면의 튀김용 기름은 팜유로서 그 특성상 산가가 매우 낮으며, 과산화물가는 실온에서 변패의 초기 단계에는 잘 적용되나 관능검사(향미 접수)와는 상관성에 일관성을 보이지 않는 단점이 있다<sup>4)</sup>.

라면의 변패는 지방질의 변화로부터 일어나는 불쾌한 냄새를 가리키는 것이므로, 가수분해와 산화적 변패에 의한 궁극적인 평가 방법은 관능적 방법뿐이다<sup>5)</sup>. 이<sup>6)</sup>는 시판 라면의 저장기간을 관능적으로 평가 했을 때 상

온에서는 최대 6개월, 40°C에서는 2개월 정도라고 하였다. Rho 등<sup>6)</sup>은 63°C에 저장한 라면의 지표로서 헥사날 농도는 관능적 평가와 잘 일치한다고 보고 하였고, 최 등<sup>7)</sup>도 라면의 저장중 생성되는 향미성분 중 헥사날이 관능검사와 가장 높은 상관관계를 보인다고 하였다. 헥사날과 관능적 평가와의 상관성은 콘칩<sup>8)</sup>, 현미<sup>9)</sup>, 식물성기름<sup>10)</sup> 등에서 보고되어 있다.

이 연구는 라면의 저장중 헥사날 농도의 변화와 변패취로부터 라면의 품질 수명을 예측하는데 목적이 있으며, 변패취에 해당하는 헥사날 농도와 산가 그리고 과산화물가와의 관계도 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

실험에 사용한 라면은 제조 당일 제조회사로부터 공급받았으며, 즉시 -20°C에 저장하면서 사용하였다.

### 저장 방법

라면을 5~6 cm 정도로 자른 다음 5g을 정확히 칭량하여 유리병(23.2 ml)에 넣고 밀봉하였다. 이를 35°C, 37°C, 50°C와 65°C에서 50일간 저장하면서 일정 시간별로 헥사날, 산가와 과산화물가 및 변패취를 측정하였다.

### 헥사날의 분석

Corresponding author: Sung-Kon Kim, Dept. of Food Sci. & Nutr., Dankook University, Hannam-dong, Seoul 140-714, Korea

라면의 저장중 헥사날의 농도는 Simadzu GC 8A를 사용하여 정량하였다.

시료를 98°C 수조에서 10분간 가열하고 상부 2.5 ml를 취하여 가스크로마토그래프에 주입하고 표준 곡선을 이용하여 헥사날의 농도를 계산하였다<sup>(6)</sup>.

헥사날의 표준 곡선은 Rho 등<sup>(6)</sup>의 방법이 따라 다음과 같이 작성하였다. 헥사날(미국 시그마 회사 제품) 1.25, 2.50, 3.75, 5.00, 8.75 µl에 각각 내부 표준물질, 4-헵타논(미국 시그마 회사 제품) 2.50 µl를 넣고 증류수로 250 ml로 맞춘 다음 유리병(23.2 ml)에 1 ml씩을 취한다음 여기에 1.5g의 슈크로오스를 넣고 끓는 물로 15 ml로 조정한다음 상부 2.5 ml를 취하여 가스크로마토그래프에 주입하였다.

헥사날의 가스크로마토그래프 분석 조건은 컬럼은 Chromosorb WHP에 10% OV 101을 입힌 스테인레스 스틸(2 mm×1m), 컬럼온도는 100°C, 주입구 온도는 200°C, 검출기온도는 200°C, 이동가스는 질소, 검출기는 수소이온검출기였다.

헥사날 표준액은 머무름 시간 3.73분에, 내부 표준물질은 머무름 시간 5.18분에 나타났으며, 시료의 경우 헥사날은 머무름 시간 3.72분에 검출되었다.

**산가와 과산화물가의 측정**

원료 팜유와 라면의 산가와 과산화물가는 식품 공신의 방법<sup>(3)</sup>에 따라 측정하였다. 산가와 과산화물가는 헥사날 정량과 같은 조건의 밀폐 용기와 실제 수동 제품을 대상으로 분석하였다.

**변패취 측정**

저장중 라면의 변패취는 50°C 와 65°C 에 저장한 시료를 98°C 수조에서 10분간 가열하고 뚜껑을 여는 즉시 냄새로부터 변패취의 유무를 판정하였다. 이때 -20°C 에 보관중인 시료를 대조구로 하고 차이식별법에 의하여 관능검사를 행하였다<sup>(7)</sup>. 관능 검사원은 15명으로 실험은 2회 반복하였다.

**라면의 저장성 예측**

라면의 저장성은 헥사날 생성의 온도 계수(Q<sub>10</sub>)를 이용하여 계산하였다.

헥사날 생성의 온도 계수는 다음 식으로부터 구하였다<sup>(11)</sup>.

$$\log Q_{10} = \frac{2.19 E_a}{(T) (T + 10)}$$

여기에서 T는 저장온도 (K), E<sub>a</sub>는 활성화 에너지(cal/mole)이다.

**결과 및 고찰**

**라면의 조성**

이 실험에 사용한 라면의 성분은 Table 1과 같다. 라면의 회분 함량은 밀가루의 회분 함량과 첨가된 소금과 알카리제의 양에 따라 달라지게 된다. 라면의 회분 함량은 라면의 조리 중 무게 증가율과 정량의 상관을 보이는 것으로 보고되어 있다<sup>(12)</sup>.

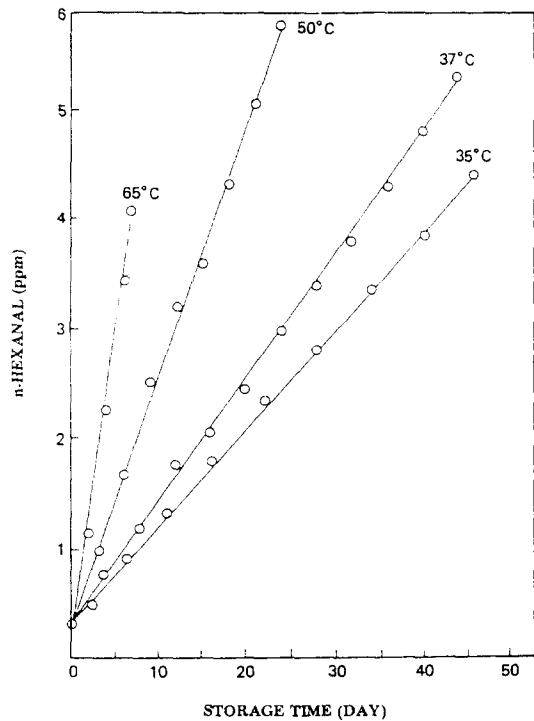


Fig. 1. Changes in hexanal content of instant noodle during storage at various temperatures

Table 2. Hexanal production rate constant

Storage temperature (C)	Rate constant (week <sup>-1</sup> )
35	0.606
37	0.715
50	1.626
65	3.794
E <sub>a</sub> (kcal/mole)	12.7
Q <sub>10</sub>	1.92

Table 1. Composition of instant noodle:

Moisture (%)	7.5
Crude fat (%)	15.9
Crude protein (%)	9.5
Ash (%)	2.19
Acid value	0.20
Peroxide value (meq/kg)	4.30

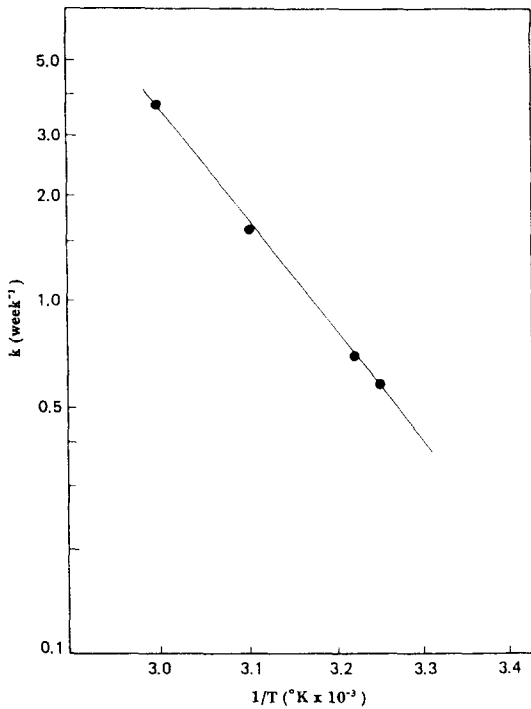


Fig. 2. Arrhenius plot of hexanal production rate constant

라면의 산가는 0.20 ml/g, 과산화물가는 4.30 meq/kg 이었고 라면의 튀김기름인 팜유의 산가는 0.07 ml/g, 과산화물가는 0.79 meq/kg이었다.

저장중 헥사날 농도의 변화

라면의 저장중 헥사날 농도의 변화는 Fig. 1과 같다. 헥사날의 생성은 저장 온도가 높을 수록 빨랐으며, 저장 온도에 관계 없이 저장 시간에 따라 직선적으로 증가하였다. 그림의 기울기로부터 구한 헥사날 생성 속도 상수값은 Table 2와 같다. 저장 온도 50°C에서의 헥사날 생성 속도 상수 값은 35°C에서 보다 2.7배 높은 값을 보였으며 65°C에서는 35°C에서 보다 6.3배 높은 값을 보였다.

헥사날의 생성 속도 상수 (k)는 저장 온도와 아레니우스 식의 관계를 보였으며(Fig. 2). 이로부터 구한 활성화에너지 값은 12.7 kcal/mole이었다. 활성화에너지로부터 구한 온도 계수는 1.92였다(Table 2).

Fritsch와 Gale<sup>(13)</sup>은 지방질 함량이 낮은 곡류의 지방질 산화를 헥사날의 농도 변화로부터 측정하고 밀과 옥수수 곡류의 활성화에너지 값은 각각 14.5 kcal와 19.9 kcal, 온도 계수는 각각 2.10과 2.78이었다고 보고하였다.

라면의 품질 수명

라면의 품질 수명은 50°C와 65°C에 저장한 시료의

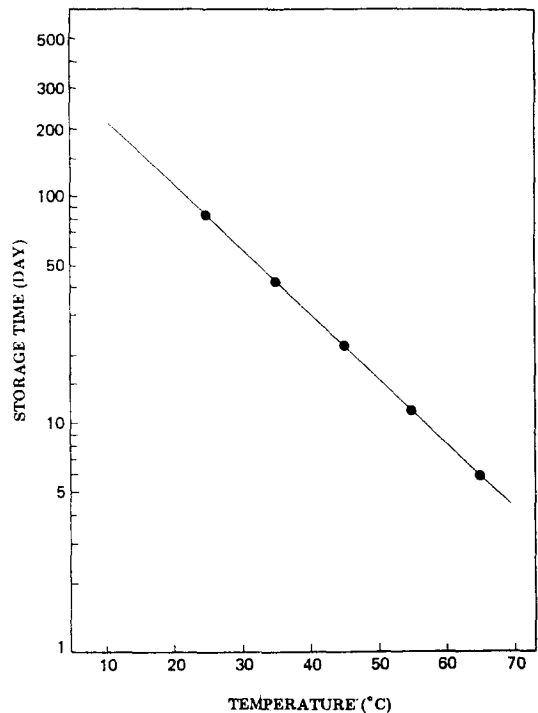


Fig. 3. Shelf-life plot for instant noodle

변패취와 헥사날 생성의 온도 계수로부터 예측하였다. 50°C에 저장한 라면의 변패취는 13일 후에, 65°C에 저장한 시료는 6일 후에 나타났으며 이때 헥사날의 농도는 모두 3.5 ppm이었다. 이 결과는 라면을 63°C에 저장했을 때 저장 6일째에 변패취가 인식되었으며, 이때 헥사날의 농도는 3.5 ppm이었다고 보고한 Rho 등<sup>(6)</sup>의 결과와 비슷한 것이었다.

앞에서 설명한 것과 같이 헥사날 생성의 온도 계수는 1.92이었으므로(Table 2)이를 이용하여 각 저장 온도별로 라면의 품질수명을 예측한 결과는 Fig. 3과 같다. 그림으로부터 구한 실온(21°C)에서의 라면의 품질 수명은 110일이었다.

이<sup>(14)</sup>는 시판 라면의 저장기간을 관능적으로 평가했을 때 상온에서는 최대 6개월, 40°C에서는 약 2개월로 판정하였다. Fig. 3에서 보면 40°C에서의 품질 수명은 40일이었다. 이러한 차이는 라면의 수분함량 또는 시료의 포장방법의 차이 때문으로 생각된다. 즉 이<sup>(5)</sup>가 사용한 시료는 수분함량이 5.5%(Aw=0.28)로 이 수분은 라면의 단분자층 수분함량에 해당되며 이때 지방질의 산패속도는 최소가 된다<sup>(14)</sup>.

저장 중 산가와 과산화물가의 변화

저장 온도에 따른 라면의 변패취 발생에 해당하는 헥사날 농도 3.5 ppm에 도달하는 시간은 65°C에서는 6일, 50°C에서는 13일, 37°C에서는 27일이었다(Fig. 1). 각 저

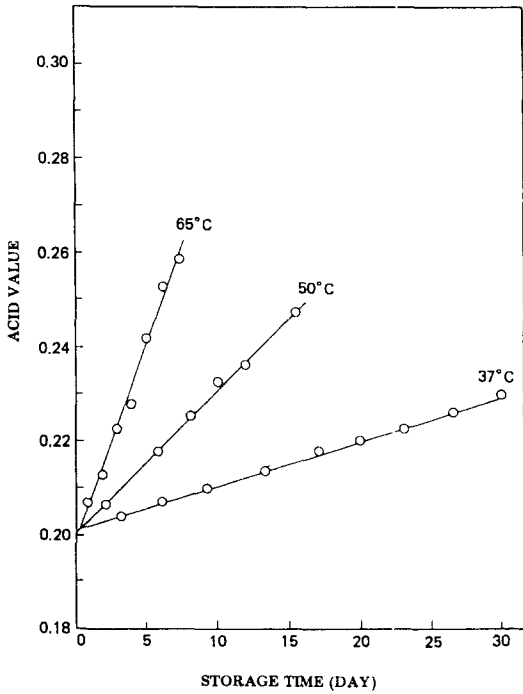


Fig. 4. Changes in acid value of instant noodle during storage at various temperatures

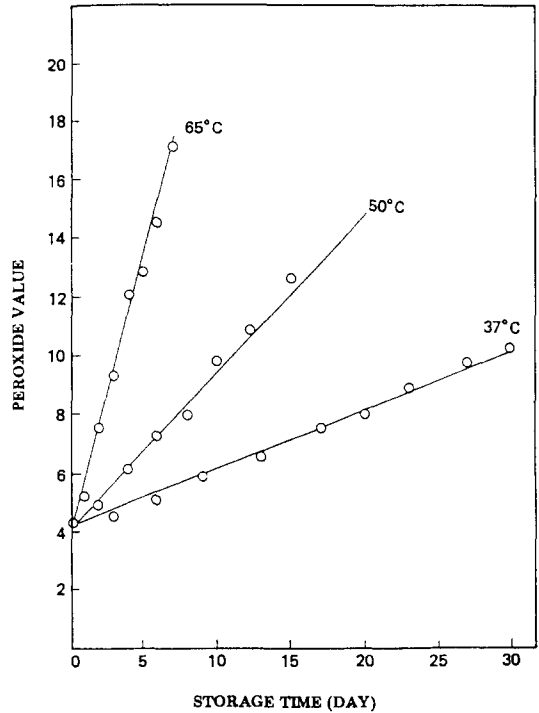


Fig. 5. Changes in peroxide value of instant noodle during storage at various temperatures

장 온도에서 이 기간 동안 산가와 과산화물가의 변화를 보면 각각 Fig. 4와 Fig. 5와 같다. 산가와 과산화물가는 모두 저장 기간이 증가됨에 따라 직선적으로 증가하였다. 라면의 저장중 산가와 과산화물가의 변화는 밀폐용기와 실제 유통 제품간에 차이를 보이지 않았다.

Fig. 4와 Fig. 5의 직선으로부터 구한 속도 상수 값은 Table 3과 같다. 산가 또는 과산화물가는 50°C에서는 37°C에서 보다 약 3배 높은 값을, 65°C에서는 50°C에서 보다 약 3배 높은 값을 보여, 산가와 과산화물가는 같은 경향으로 증가하였다. 활성화에너지 값과 온도 계수는 산가와 과산화물가 모두 16.0 kcal/mole과 2.55이었다.

헥사날 농도와 산가 또는 과산화물가의 상관 관계

각 저장 온도에서 변패취에 도달하는 시간까지의 헥사날 농도와 산가 또는 과산화물가의 상관 계수는 모두 0.985(p<0.001)이상으로서 높은 상관 관계를 보였다. Warner 등<sup>(10)</sup>도 식물성 기름의 경우 헥사날과 과산화물가는 높은 상관관계(p<0.01)를 보인다고 하였다.

헥사날 농도 3.5 ppm에 대응하는 산가와 과산화물가를 보면 산가는 37°C에서는 0.226, 50°C에서는 0.25이었으며, 과산화물가는 37°C에서는 9.7, 50°C에서는 11.0, 65°C에서는 15.3이었다.

Table 3. Rate constant for acid value and peroxide value

Storage temperature (C)	Rate constant (week <sup>-1</sup> )	
	Acid value	Peroxide value
37	0.0071	1.4946
50	0.0209	4.1231
65	0.0611	12.8424
Ea(kcal/mole)	16.0	16.0
Q <sub>10</sub>	2.55	2.55

라면을 밀폐 용기에 넣고 35~65°C의 빛이 차단된 곳에 저장하면서 변패취와 headspace의 헥사날 농도의 변화로부터 라면의 품질 수명을 예측하고, 헥사날 농도와 산가 또는 과산화물가와의 관계를 검토하였다. 헥사날은 모든 저장온도에서 저장기간에 따라 직선적으로 증가하였고 헥사날의 생성속도상수 값의 활성화에너지 값은 12.7 kcal/mole, 온도 계수는 1.92이었다. 저장중 라면의 변패취는 65°C에서는 6일째 나타났으며 이때 헥사날의 농도는 3.5 ppm이었다. 이를 기준으로 예측한 라면의 실온 (21°C)에서의 품질 수명은 110일 이었다. 각 저장 온도에서 라면이 변패취에 도달하는 기간 동안의 산가와 과산화물가는 모두 직선적으로 증가하였고 헥사날과는 높은 정의 상관관을 보였다.

요 약

## 문헌

1. 통계청 : 1991 광공업 통계 조사보고서(1993)
2. 김성근, 김복남 : 우리 나라의 밀가루 이용 실태 조사. 한국식문화학회지, **4**, 109(1989)
3. 보건사회부 : 식품 공전(1991)
4. Robards, K., Kerr, A.F. and Patsalides, E.: Rancidity and its measurement in edible oils and snack foods. A review. *Analist*, **113**, 213(1988)
5. 이상규 : 식품별 Shelf-life 예측 사례. 식품공학 단기강좌 "가공식품의 Shelf-life 예측". 한국식품과학회, 제6차 (1987)
6. 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)
7. 최은옥, 강우석, 장영상 : 라면의 저장중 생성되는 flavor 화합물의 종류 및 양적 변화. 한국식품과학회지, **25**, 52(1993)
8. Robards, K., Kerr, A.F., Patsalides, E. and Korth, J.: Headspace gas analysis as a measure of rancidity in corn chips. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1261(1988)
9. Shin, M.G., Yoon, S.H., Rhee, J.S. and Kwon, T.W.: Correlation between oxidative deterioration of unsaturated lipid and n-hexanal during storage of brown rice. *J. Food Sci.*, **51**, 460(1986)
10. Warner, K., Evans, C.D., List, G.R., Dupuy, H.P., Waraworth, G.I. and Goheen, G.E.: Flavor score correlation with pentanal and hexanal contents of vegetable oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 252(1978)
11. Labuza, T.P.: Shelf-life Dating of Foods. Food & Nutrition Press, Inc., Westport, Conn., U.S.A., Chap.3 (1982)
12. Okada, Y.: Studies on the storage of instant ramen (Fried Chinese Noodle). Part VII. On the cooking properties of instant ramens on the market. *Jap. J. Food Sci. Technol.*, **18**, 420(1971)
13. Fritsch, C.W. and Gale, J.A.: Hexanal as a measure of oxidative deterioration in low fat foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 225(1977)
14. Okada, Y.: Studies on the storage of instant ramen (Fried Chinese Noodle). Part IV. Oxidation stability of instant ramens under various relative humidity. *Jap. J. Food Sci. Technol.*, **18**, 416(1971)

---

(1994년 3월 18일 접수)