

hexanal에 의한 라면의 저장성 예측

식품분석과

김복순 · 김정현 · 오수경 · 이덕행

Prediction of Shelf-life of Instant Noodle by Hexanal Content

Food Analysis Division

Bog Soon Kim, Jung Hun Kim, Soo Kyoung Oh and Duk Haeng Lee

== Abstract ==

The shelf-life of instant noodle stored at 35~65°C under dark condition was estimated from the changes 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.

서 론

라면은 밀가루에 소금과 알카리제를 넣고 물로 반죽하여 만든 국수를 증자한 다음 기름에 튀긴 즉석면의 하나로써 그 생산량은 1990년도에 약 38억개로서 전체 국수류의 90% 정도를 차지하고 있으며, 우리나라 밀가루 소비량의 약 26%를 점유하고 있어 우리나라 밀가루 가공 식품의 주를 이루고 있다¹⁾.

라면은 수분 함량이 낮고 지방질의 함량이 높으므로

품질수명은 보통 4~5개월로 제한된다. 라면의 품질수명은 기본적으로 지방질의 변패에 좌우되며, 식품위생법에 의한 라면의 규격은 산가 3 이하, 과산화물가 30 이하이다²⁾. 현재 우리나라에서 사용되고 있는 라면의 튀김용 기름은 팜유로서 그 특성상 산가가 매우 낮으며, 과산화물가는 실온에서 변패의 초기 단계에서 잘 적용되나 관능검사(풍미점수)와는 상관성에 일관성을 보이지 않는 단점이 있다³⁾.

라면의 변패는 지방질의 변화로부터 일어나는 불쾌한 냄새를 가리키는 것이므로, 가수분해와 산화적 변패에

의한 궁극적인 평가방법은 관능적 방법뿐이다³⁾. 이⁴⁾는 시판 라면의 저장기간을 관능적으로 평가했을 때 상온에서는 최대 6개월, 40°C에서는 2개월정도라고 하였다. Rho 등⁵⁾은 63°C에 저장한 라면의 지표로서 헥사날 농도는 관능적 평가와 잘 일치한다고 보고하였다. 헥사날과 관능적 평가와의 상관성은 큰칩⁶⁾, 현미⁷⁾, 식물성 기름 등⁸⁾에서 보고되어 있다.

이 연구는 라면의 저장중 헥사날 농도의 변화와 변패취로 부터 라면의 품질수명을 예측하는데 그 목적이 있으며, 변패취에 해당하는 헥사날 농도와 산가 그리고 과산화물가와의 관계도 검토하였다.

실험재료 및 방법

1. 재료

실험에 사용한 라면은 제조당일로 제조회사로부터 제공받았으며, 즉시 -20°C에 저장하면서 사용하였다.

2. 저장방법

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.

3. 일반 성분의 분석

라면의 일반성분은 AOAC 표준방법¹³⁾으로 분석하였다.

4. 헥사날의 분석

라면의 저장중 헥사날의 농도는 가스크로마토그래프를 사용하여 정량하였다. 시료를 98°C 수조에서 10분간 가열하고 상부 2.5ml를 취하여 가스크로마토그래프에 주입하고 표준곡선을 이용하여 헥사날의 농도를 계산하였다.

헥사날의 표준 곡선은 Rho 등⁵⁾의 방법에 따라 다음과 같이 작성하였다. 헥사날(미국 시그마 회사 제품) 1.25, 2.50, 3.75, 5.00, 6.25, 8.75 μ l에 각각 내부 표준 물질 4-헵타논(미국 시그마 회사 제품) 2.50 μ l를 넣고 증류수로 250 ml로 맞춘 다음 유리병(23.2 ml)에 1 ml씩을 취하고 여기에 1.5g의 슈크로오스를 넣고 끓는 물로 15 ml로 조정한 다음 상부 2.5ml를 취하여 가스크로마토그래프에 주입하였다.

헥사날의 가스크로마토그래프 분석조건은 표 1과 같다.

Table 1. Analytical condition of GC.

Gas Chromatograph	Shimadzu GC 8A
Detector	FID
Column	2 mm \times 1 m stainless steel with 10% OV 101 on Chromosorb WHP (80~100 mesh)
Carrier gas	N ₂ (38 ml/min)
Column Temp.	100°C
Injector Temp.	200°C
Detector Temp.	200°C
Chart speed	0.5 cm/min
Integrator	Waters 745 Data Module

헥사날 표준액은 머무름시간 3.73분에, 내부 표준 물질은 머무름시간 5.18분에 나타났으며, 시료의 경우 헥사날은 머무름시간 3.72분에 검출되었다(그림 1).

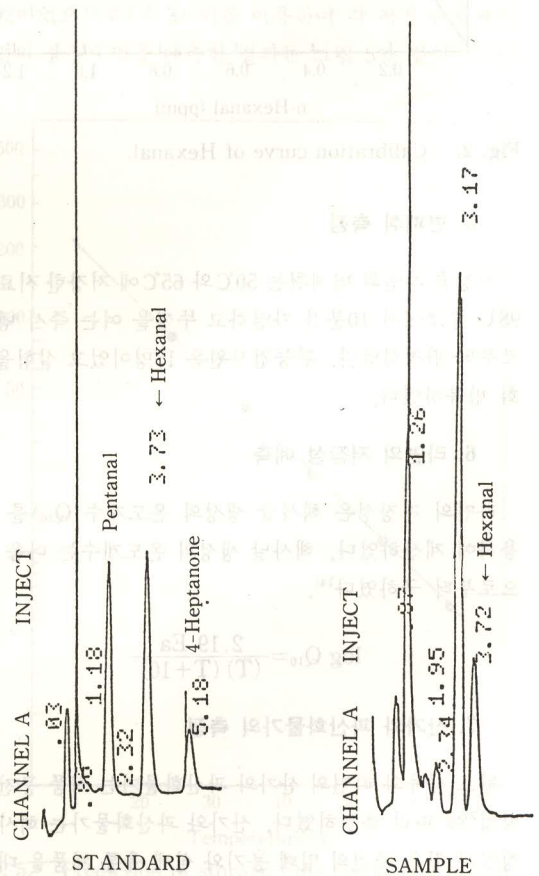


Fig. 1. Chromatogram of Hexanal and sample.

헥사날의 표준검량 곡선은 그림 2와 같다.

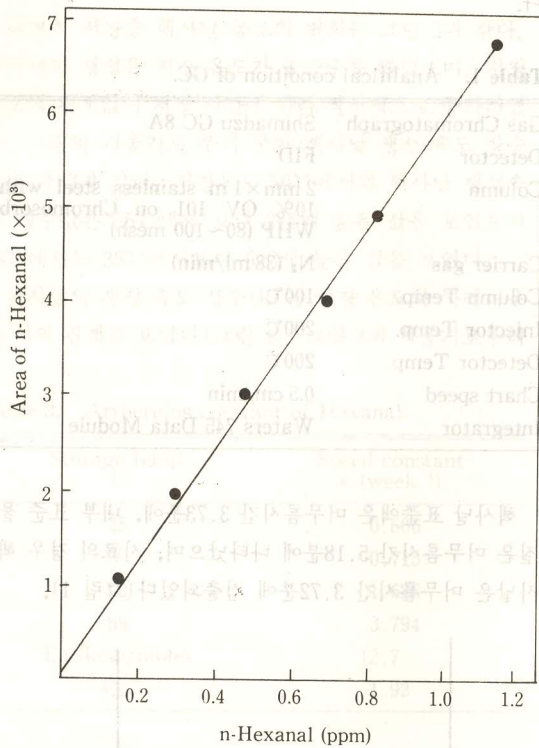


Fig. 2. Calibration curve of Hexanal.

5. 변패취 측정

저장중 라면의 변패취는 50°C와 65°C에 저장한 시료를 98°C 수조에서 10분간 가열하고 뚜껑을 여는 즉시 냄새로부터 판정하였다. 판능검사원은 15명이었고 실험을 2회 반복하였다.

6. 라면의 저장성 예측

라면의 저장성은 헥사날 생성의 온도계수(Q_{10})를 이용하여 계산하였다. 헥사날 생성의 온도계수는 다음 식으로부터 구하였다¹⁴⁾.

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

7. 산가와 과산화물가의 측정

원료 팜유와 라면의 산가와 과산화물가는 식품 공전의 방법²⁾에 따라 측정하였다. 산가와 과산화물가는 헥사날 정량과 같은 조건의 밀폐 용기와 실제 유통 제품을 대상으로 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 라면의 조성

이 실험에 사용한 라면의 성분은 표 2와 같다. 라면의 회분 함량은 밀가루의 회분 함량과 첨가된 소금과 알카리제의 양에 따라 달라지게 된다. 라면의 회분 함량은 라면의 조리 중 무게 증가율과 정의 상관관을 보이는 것으로 보고되어 있다¹⁵⁾.

Table 2. Content of Ramyun.

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

라면의 산가는 0.20 ml/g, 과산화물가는 4.30 meq/kg이었고 라면의 튀김 기름인 팜유의 산가는 0.07 ml/g, 과산화물가는 0.79 meq/kg이었다.

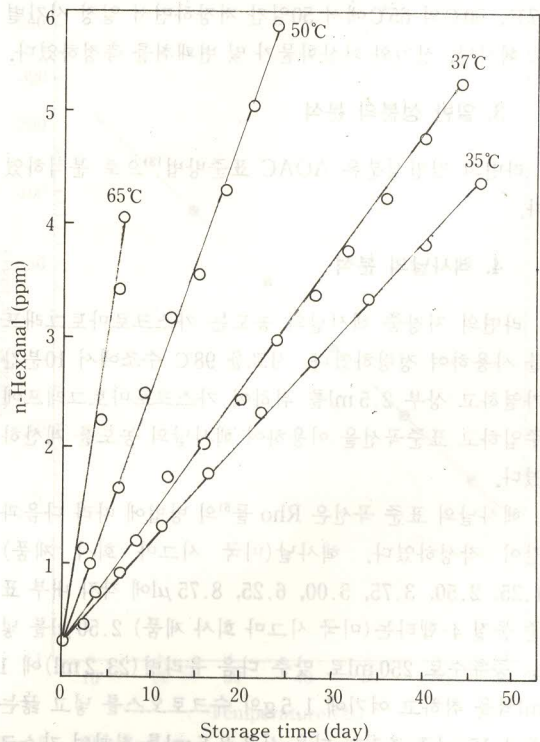


Fig. 3. Changes of Hexanal during the storage.

2. 저장중 헥사날 농도의 변화

라면의 저장중 헥사날 농도의 변화는 그림 3과 같다. 헥사날의 생성은 저장 온도가 높을수록 빨랐으며, 저장 온도에 관계없이 저장 시간에 따라 직선적으로 증가하였다. 그림의 기울기로 부터 구한 헥사날 생성 속도 상수 값은 표 3과 같다. 저장 온도 50°C에서의 헥사날 생성 속도 상수 값은 35°C에서 보다 2.7배 높은 값을 보였으며 65°C에서는 35°C에서보다 6.3배 높은 값을 보였다.

헥사날의 생성 속도 상수(k)는 저장 온도와 아레니우스 식의 관계를 보였다(그림 4). 그림 4의 기울기로 부터

Table 3. Arrhenius constant of Hexanal.

Storage temp. °C	Speed constant k (week ⁻¹)
35	0.606
37	0.715
50	1.626
65	3.794
Ea (kcal/mole)	12.7
Q ₁₀	1.92

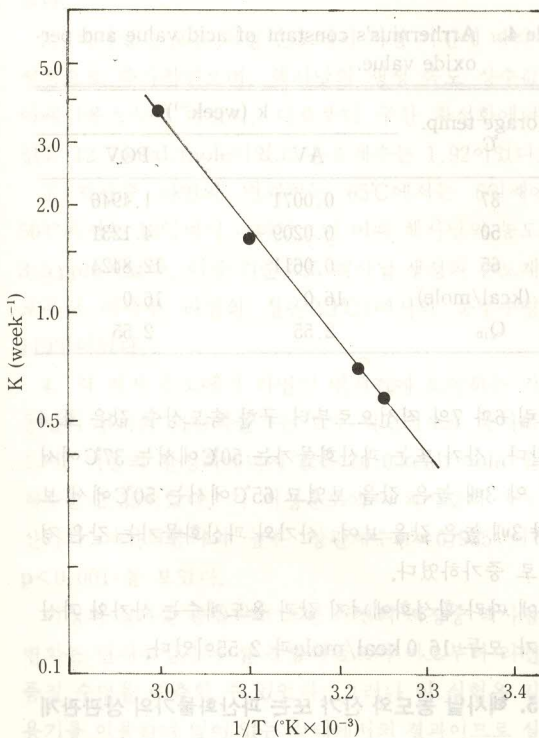


Fig. 4. Arrhenius curve of Hexanal.

구한 활성화에너지 값은 12.7 kcal/mole이었다. 활성화에너지로부터 구한 온도계수는 1.92이었다(표 3).

Fritsch와 Gale¹⁶⁾은 지방질 함량이 낮은 곡류의 지방질 산화를 헥사날의 농도 변화로부터 측정하고 밀과 옥수수 곡류의 활성화에너지 값은 각각 14.5 kcal와 19.9 kcal, 온도계수는 각각 2.10과 2.78이었다고 보고하였다.

3. 라면의 품질 수명

라면의 품질 수명은 50°C와 65°C에 저장한 시료의 변패취와 헥사날 생성의 온도계수로부터 예측하였다. 50°C에 저장한 라면의 변패취는 13일 후에, 65°C에 저장한 시료는 6일 후에 나타났으며 이때 헥사날의 농도는 3.5 ppm이었다(그림 3). 이 결과는 라면을 63°C에 저장했을 때 저장 6일째에 변패취가 인식되었으며, 이때 헥사날의 농도는 3.5 ppm이었다고 보고한 Rho 등⁵⁾의 결과와 비슷한 것이었다.

앞에서 설명한 것과 같이 헥사날 생성의 온도 계수는 1.92이었으므로(표 3) 이를 이용하여 각 저장 온도별로 라면의 품질수명을 예측한 결과는 그림 5와 같다. 그림

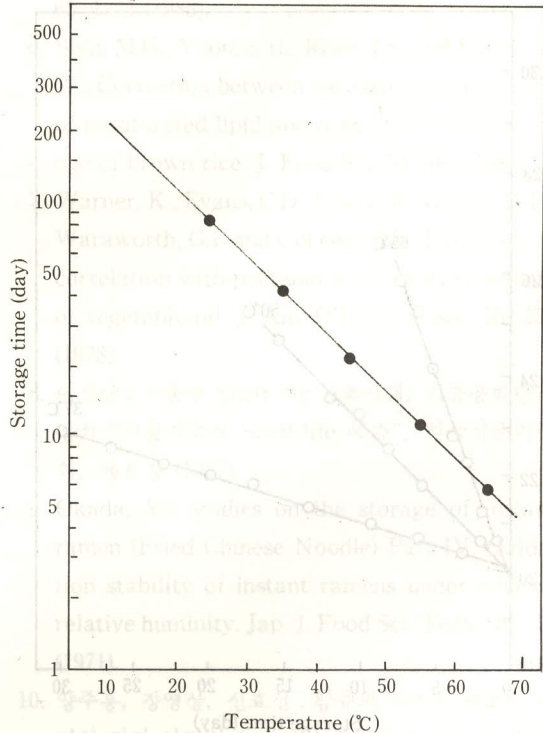


Fig. 5. Prediction of storage time depending on temperature of Ramyun.

으로부터 구한 실온 (21°C)에서의 라면의 품질 수명은 110일이었다.

이⁴⁾는 시판 라면의 저장기간을 관능적으로 평가했을 때 상온에서는 최대 6개월, 40°C에서는 약 2개월로 판정하였다. 그림 5에서 보면 40°C에서의 품질 수명은 40일이었다. 이러한 차이는 라면의 수분함량 또는 시료의 포장방법의 차이때문으로 생각된다. 즉 이⁴⁾가 사용한 시료는 수분함량이 5.5% ($A_w=0.28$)으로 이 수분은 라면의 단분자층 수분함량에 해당되며 이때 지방질의 산패 속도는 최소가 된다⁹⁾.

4. 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(그림 3). 각 저장 온도에서 이 기간 동안 산가와 과산화물가의 변화를 보면 각각 그림 6과 7과 같다. 산가와 과산화물가는 모두 저장 기간이 증가됨에 따라 직선적으로 증가하였다. 라면의 저장중 산가와 과산화물가의 변화는 밀폐용기와 실제 유통 제품간에 차이를 보이지 않았다.

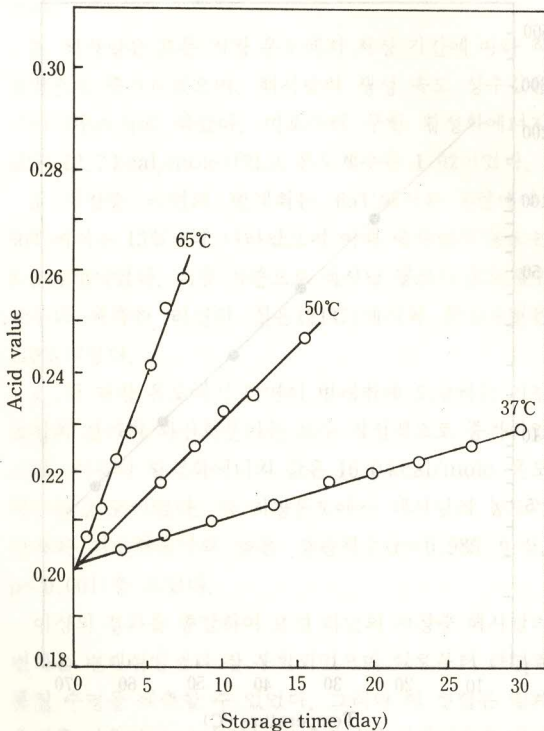


Fig. 6. Changes of acid value during the storage.

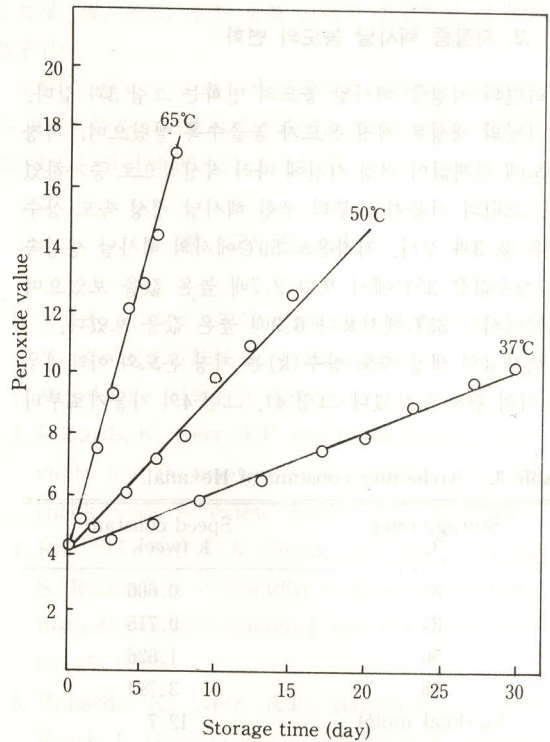


Fig. 7. Changes of Peroxide value during the storage.

Table 4. Arrhenius's constant of acid value and peroxide value.

Storage temp. °C	k (week ⁻¹)	
	AV	POV
37	0.0071	1.4946
50	0.0209	4.1231
65	0.0611	12.8424
Ea (kcal/mole)	16.0	16.0
Q ₁₀	2.55	2.55

그림 6과 7의 직선으로부터 구한 속도상수 값은 표 4와 같다. 산가 또는 과산화물가는 50°C에서는 37°C에서 보다 약 3배 높은 값을 보였고 65°C에서는 50°C에서 보다 약 3배 높은 값을 보여, 산가와 과산화물가는 같은 경향으로 증가하였다.

이에 따라 활성화에너지 값과 온도계수는 산가와 과산화물가 모두 16.0 kcal/mole과 2.55이었다.

5. 헥사날 농도와 산가 또는 과산화물가의 상관관계

각 저장 온도에서 변패취에 도달하는 시간까지의 헥사

날 농도와 산가 또는 과산화물가의 상관계수는 모두 0.985($p < 0.001$) 이상으로서 높은 상관관계를 보였다. Warner 등⁸⁾도 식물성 기름의 경우 헥사날과 과산화물가는 높은 상관관계($r = 0.899$, $p < 0.01$)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. 이러한 결과는 식품위생법²⁾에서의 라면의 규격인 산가 3 이하, 과산화물가 30 이하의 라면의 저장수명을 판정하는데는 적합하지 않음을 가리킨다고 볼 수 있다.

결 론

라면을 밀폐 용기에 넣고 35~65°C의 빛이 차단된 곳에 저장하면서 변패취와 헥사날 농도의 변화로부터 라면의 품질 수명을 예측하고, 헥사날 농도와 산가, 또는 과산화물가와와의 관계를 검토하였다.

1. 라면의 일반적인 성분은 수분 7.5%, 회분 2.19%, 지방질 15.9%, 산가 0.20, 과산화물가 4.30이었다.

2. 헥사날은 모든 저장 온도에서 저장 기간에 따라 직선적으로 증가하였으며, 헥사날의 생성 속도 상수값은 아레니우스식에 따랐다. 이로부터 구한 활성화에너지값은 12.7 kcal/mole이었고 온도계수는 1.92이었다.

3. 저장중 라면의 변패취는 65°C에서는 6일째에, 50°C에서는 13일째에 나타났으며 이때 헥사날의 농도는 3.5 ppm이었다. 이를 기준으로 헥사날 생성의 온도계수로부터 예측한 라면의 실온(21°C)에서의 품질수명은 110일이었다.

4. 각 저장 온도에서 라면이 변패취에 도달하는 기간 동안의 산가와 과산화물가는 모두 직선적으로 증가하였으며, 이들의 활성화에너지 값은 16.0 kcal/mole, 온도계수는 2.55이었다. 각 저장온도에서 헥사날의 농도는 산가와 과산화물가와 높은 상관계수($r = 0.985$ 이상, $p < 0.001$)를 보였다.

이상의 결과를 종합하여 보면 라면의 저장중 헥사날의 변화는 변패취발생과 잘 부합되었으며 이로부터 라면의 품질 수명을 예측할 수 있었다. 그러나 이 실험은 밀폐 용기를 이용하여 빛이 없는 상태에서의 결과이므로 실제 유통중인 라면 제품의 품질 수명을 예측하기 위하여는

포장재, 빛, 온도, 습도 등을 고려한 종합적인 연구가 요구된다.

또한 이 실험 결과 변패취 발생일에 해당되는 산가 또는 과산화물가는 식품위생법의 규격보다는 매우 낮으므로 새로운 규격의 제정이 요구된다.

참 고 문 헌

1. 김성곤, 김복남 : 우리나라의 밀가루 이용 실태조사. 한국식문화학회지, 4:109 (1989).
2. 보건사회부 : 식품공전 (1990).
3. Robards, K., Kerr, A.F. and Patsalides, E.: Rancidity and its measurement in edible oils and snack foods. A review. Analyst. 113:213 (1988).
4. Rho, K.L., Seib, P.A., Chung, O.K. and Chung, D. S.: Retardation of rancidity in deep in deep-fried instant noodles (ramyon) J. Am. Oil Chem. Soc. 63:251 (1986).
5. 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).
6. Shin, M.G., Yoon, S.H., Rhee, J.S. and Kwan, T. W.: Correlation between oxidative deterioration of unsaturated lipid and n-hexanal during storage of brown rice. J. Food Sci. 51:460 (1986).
7. 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).
8. 이상규 : 식품별 Shelf-life 예측사례. 식품공학단기 강좌 "가공식품의 Shelf-life 예측". 한국식품과학회, 제 6 장 (1987).
9. 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. Tech. 18:416 (1971).
10. 양주홍, 장영상, 신호선 : 팜유와 우지로 제조한 라면의 저장 안정성에 대한 산화방지제 효과의 비교. 한국식품과학회지, 20:569 (1988).

11. Labuza, T.L.: Shelf-life Dating of Foods. Food & Nutrition Press, Inc., Westport, Conn. U.S.A. 99-118 (1982).
12. Okada, Y. and Inshida, K.: Studies on the storage of instant remen (Fried Chinese Noodle). Part II. Jap. J. Food Sci. Tech. 15: 140 (1986).
13. A.O.A.C.: Official Methods of Analysis. 14th ed., Association of official Analytical Chemists, Washington, D.C (1980).
14. Labuza, T.P.: Shelf-life Dating of Foods. Food & Nutrition Press, Inc., Westport, Conn., U.S.A. Chap. 3 (1982).
15. Okada, Y.: Studies on the storage of instant reman (Fried Chinese Noodle) Part VII. On the cooking properties of instant ramens on the market. Jap. J. Food Sci. Technol. 18:420 (1971).
16. 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).