

라면 제조를 위한 혼합 유채유의 산화 안정성

양주홍 · 장영상* · 신호선

동국대학교 식품공학과 · *(주) 농심

Oxidative Stability of Blended Rapeseed Oil for Instant Ramyon Manufacturing

Yang, Joo-Hong · Chang, Yong-Sang* · Shin, Hyo-Sun

Dept. of Food Technology, Dongguk University, Seoul

**Nhong Shim Co., Ltd., Anyang*

(Received Aug. 25, 1987)

ABSTRACT

A preliminary investigation was performed to evaluate the possibility of partially replacing palm oil and beef tallow by rapeseed oil for frying oils of Instant Ramyon manufacturing. The AOM stability of rapeseed oil was inferior than that of palm oil, but was comparable to that of beef tallow. When rapeseed oil was blended with palm oil or beef tallow, the AOM stability of the blended oil was improved. As far as AOM stability is concerned, best results were obtained with a blending ratio of 3 part of rapeseed oil to 7 part of palm oil and a ratio of 4 part of rapeseed oil to 6 part of beef tallow. These blended rapeseed oils retarded the formation of conjugated dienes and polymers during heating. The antioxidative effects on the stabilities of AOM and thermal in blended rapeseed oils showed that TBHQ was superior to tocopherols and a mixture of BHA and BHT was inferior.

I. 서론

우리나라에서 최근 지방질 식품 특히 튀김식품의 소비가 매년 증가하고 있으며, 그중 대표적인 것은 라면이다.

라면은 그 제품의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 약 15% 내외의 유지를 함유하고 있다. 우리나라에서 생산되어 소비되는 라면의 양을 연간 약 40억식으로 가정할 때 약 72,000톤의 유지(라면 120g 중 유지 함량을 15%로 할때)가 라면 제조에 소비되는 것으로 추정된다. 이 양은 1983년도 우리나라 동식물성 유지의 수입량인 280,000톤의 약 26%에 해당하는 막대한 양이다¹⁾. 한편, 우리

나라 국민 1인당 연간 라면의 소비량을 약 70식 것으로 가정할 때 1,260g의 유지를 라면으로 부터 섭취하는 셈이다. 이 양은 1983년 우리나라 국민 1인당 1일 유지 섭취량 23.5g의 14.7%에 해당된다. 이상과 같이 라면 제조에 사용되는 유지는 우리나라 유지의 총 수요량과 국민들의 유지 섭취량에 가장 큰 비중을 차지하고 있다.

우리나라에서 라면 제조에 사용되는 유지는 주로 팜유와 우지로서, 이는 전량 수입에 의존하고 있어 막대한 외화가 이에 소비되고 있다. 따라서 라면 제조에 사용되는 팜유 및 우지의 일부를 국내산 유지 원료로 대체할 수 있다면 매우 바람직한 일이다. 유채는 보리의 대체 작물로서 벼농사를 지은후 달리 작으로 생산이 가능하므로 다른 작물과 경합없이 국

내생산을 증대시킬 수 있다. 그러나 다른 식용유지와 가격경쟁 및 소비량의 저하등으로 인하여 우리나라에서 유채의 생산량은 최근 약간씩 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서 유채유의 대량 소비처를 개발하여 그의 증산을 유도할 필요가 있다.

라면은 유지를 함유하는 2차 가공식품으로서 라면중 유지의 산패는 제품의 품질을 저하시키는 가장 중요한 요인이다. 라면중의 유지의 산패에 의한 제품의 품질저하는 그의 제조에 사용되는 유지의 종류와 안정성, 튀김방법, 산화방지제의 첨가, 포장, 저장상태등과 같은 여러가지 요인들에 의하면 영향을 받는다²⁾. 그러나 라면 제조에 사용하는 유지의 산화안정성이 일차적으로 가장 중요하다. 라면의 제조에는 팜유, 우지 및 돈지가 많이 사용되며, 이들을 단독으로 사용할수도 있으나 일반적으로 적당한 비율로 혼합하여 사용한다. 그것은 이들 혼합유가 제품의 향미 및 저장 안정성을 향상시키기 때문이다³⁾.

본 연구는 우리나라의 농촌에서 증산이 기대되는 유채유의 활용을 위하여 라면 제조용으로 가장 많

이 사용되는 팜유와 우지의 일부를 유채유로 대체할 수 있는지를 탐색하기 위한 예비적인 연구의 일부로 계획하였다. 따라서 본 연구에서는 유채유에 팜유 및 우지를 각각 적당한 비율로 혼합한 혼합유의 산화 및 가열 안정성과 이들 혼합유에 항산화제를 첨가하였을 때의 항산화효과를 연구하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재 료

팜유와 우지는 항산화제가 첨가되지 않은 정제유를 국내 유지회사로부터 구입하였고, 유채유는 농촌진흥청 목포지점에서 육종 재배한 신품종을 분양 받아 착유한 후 정제한 것을 사용하였다. 이들 시료 유지의 이화학적 특성 및 지방산 조성은 Table I과 같다.

항산화제중 BHA, BHT, TBHQ 및 DL- α -tocopherol은 Sigma 회사제 (Saint Louis, USA)의 특급 시약용, δ -rich tocopherol은 일본 理研 비타민회사제의 천연 tocopherol을 각각 사용하였다.

Table 1. Physicochemical characteristics and fatty acid composition of fresh oils and fats used in this experiment

Characteristics	Rapeseed ¹⁾	Palm ²⁾	Tallow ³⁾
Specific gravity (25/25°C)	0.915	0.884	0.898
Refractive index (25°C)	1.4735	1.4580	1.4586
Iodine value (wijs)	101.2	52.3	46.7
Saponification value	169.9	196.0	190.4
Acid value	0.08	0.07	0.06
Peroxide value (meq/kg)	0.89	0.32	1.48
Fatty acids ³⁾			
12 : 0	—	0.2	0.7
14 : 0	—	1.2	2.5
16 : 0	4.9	45.2	26.2
16 : 1	—	—	4.3
18 : 0	1.7	4.6	18.9
18 : 1	59.1	40.1	42.4
18 : 2	19.8	8.7	4.2
18 : 3	12.0	—	0.7
22 : 1	2.5	—	—

All values are means of triplicate determinations.

1) Extracted from new variety of rapeseed grown at the Mok-po district in Korea.

2) Purchased from local market in Korea.

3) Fatty acids are expressed as number of carbons: number of double bonds.

2. 방 법

1) Active oxygen method (AOM) 시험

유지의 AOM 시험은 Metrohm Rancimat (model 617, Switzerland)에 의하였다⁴⁾. 즉, 시료 유지 2.5g을 reaction vessel에 취하고 130°C의 oil bath 상에서 시간당 20l의 공기를 주입하면서 산화시켰을 때 생성되는 산화생성물을 증류수에 흡입시켜 그의 conductivity를 자동적으로 측정하여 기록되는 곡선으로부터 유도기간을 계산하여 표시하였다.

2) 가열 방법

유지의 가열은 Valentine batch freyer로 180±5°C에서 행하였다. 이때 유지 2l를 freyer에 취하고 가열 후 5시간 마다 유지 100ml를 취하여 분석시료로 하였으며, 가열한 유지를 채취한 후 신유를 첨가하지 않았으며 freyer내 유지의 specific area는 유지 ml당 0.14±0.02cm²로 유지하였다.

3) 분석방법

유지의 각종 이화학적 항수들은 AOCS법⁵⁾에 따

라 측정하였다. 즉, 비중은 Cc 10a-25, 굴절률은 Cc 7-25에 따라 Abbe 2L refractometer (Bausch and Lomb Co.)로 요오드값은 Cd 1-25, 비누화값은 Cd 8-53, 산값은 Cd 3a-63과 산화물값은 Cd 8-53, conjugated diene은 Tila-64의 순서에 따라 각각 측정하였고, 중합물의 함량은 Peled의 방법⁶⁾에 따라 methanolysis한후 클로로포름 불용성 물질의 함량을 측정하여 %로 표시하였다. 그리고 유지중의 총 tocol의 함량은 Emmeri-Engel법⁷⁾에 따라 정량하였다.

유지의 지방산 조성은 GLC (Hewlett-Packard 5790A, USA)로 분리 정량하였다. 이때 지방산의 메틸 에스테르는 12.5% BF₃-MeOH를 사용하여 Morrison과 Smith의 순서⁸⁾에 따라 만들었다. 분석조건은 FID를 사용하여 유리 컬럼(6ft×2mm)에 10% DEGS를 입힌 100-120 메쉬 Chromosorb WHP를 충전하고 판의 온도는 190°C에서 질소기체로 하여 매분당 40ml 속도로 용출하였고, 도표지에 나타난 봉오리는 표준 지방산의 메틸 에스테르의 머무른 시간과 비교하여 확인하였으며, 그 면적

Table 2. AOM stability of palm, tallow, rapeseed and blended oils

Oils	Induction period (min.) ¹⁾	Iodine value(Wijs)	Total tocol (mg/100g) ²⁾
Palm	408	52.3	52.1
Tallow	156	46.7	0.8
Rapeseed	144	101.2	69.1
Rapeseed + Palm ³⁾			
20 : 80	270	73.0	50.4
30 : 70	312	66.0	54.2
40 : 60	276	72.4	56.9
50 : 50	258	77.6	61.4
60 : 40	234	82.6	67.8
Rapeseed + Tallow ³⁾			
20 : 80	192	51.3	18.5
30 : 70	240	64.1	22.4
40 : 60	258	68.5	29.2
50 : 50	222	74.0	35.2
60 : 40	204	85.1	41.9

1) Induction times for oils by the Rancimat instrument (Metrohm model 617, Switzerland). Test conditions were; 2.5g oils, 130°C and air flow rate of 20L/hr.

2) Emmerie-Engel's colorimetric method.

3) Blending ratio (wt %)

은 기기에 연결된 적분계에 의하여 구한 다음 총 지방산에 대한 백분율로 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 신선한 유지의 AOM 안정성

신선한 팜유, 우지, 유채유, 유채유에 팜유 및 우지를 각각 일정한 비율로 혼합한 혼합유의 AOM 안정성을 측정한 결과는 Table 2와 같다.

팜유, 우지, 유채유중에서 AOM 안정성은 팜유가 가장 좋았고 유채유가 가장 나빴다. 유채유에는 tocol의 함량이 높으면서 AOM 안정성의 유도기간이 짧은 것은 팜유 및 우지보다 불포화도가 크기 때문이며, 팜유는 tocol의 함량이 유채유 보다 낮으면서 유도기간이 길것은 유지의 불포화도가 낮기 때문이다. 이상과 같이 유채유의 AOM 안정성은 팜유 및 우지보다 못하므로 유채유를 단독으로 라면 제조의 튀김용으로 사용할 경우 그의 산화 안정성은 팜유 및 우지를 단독으로 사용할 경우 보다 못할 것으로 예상되었다.

유채유에 팜유 및 우지를 일정 비율로 혼합한 혼합유의 AOM 안정성은 유채유와 팜유를 3:7, 유채유와 우지를 4:6의 비율로 혼합하였을 때가 각각 가장 유도기간이 길었다. 유채유에 우지를 혼합한 혼합유의 유도기간은 모두 유채유 및 우지 단독보다 연장되었다. 그러나 유채유에 팜유를 혼합한 혼합유의 유도기간은 유채유 단독보다는 연장되었으나 팜유 단독 보다는 짧았다. 혼합유의 AOM 안정성은 그의 불포화도 및 tocol 함량과 밀접한 관계가 있었다. 즉, 불포화도가 낮을수록 일반적으로 AOM 안정성이 좋은 경향이였다. 그러나 유채유

-팜유(3:7)의 혼합유와 유채유-우지(4:6) 혼합유의 불포화도는 서로 비슷하나 전자가 후자보다 AOM 안정성이 더 좋은 것은 tocol의 함량이 많기 때문이라 생각되었다.

2. 가열 유지의 AOM 안정성

팜유, 우지, 유채유, 유채유에 팜유(3:7) 및 우지(4:6)를 혼합한 혼합유와 이에 몇 가지 항산화제를 각각 첨가한 유지를 180±5°C에서 10시간 가열한 후 이들 유지의 AOM 안정성을 측정한 결과는 Table 3과 같다.

항산화제를 첨가하지 않은 가열유지의 유도기간은 가열하지 않은 이들 유지의 유도기간(Table 2)보다 감소되었다. 그리고 유지의 종류에 따른 AOM 안정성은 가열하였을 때와 하지 않았을 때가 거의 같아 팜유가 가장 좋았다. 이러한 현상은 가열유지의 AOM 안정성도 원료 유지의 불포화도와 tocol의 함량과 관계가 있음을 나타내 주고 있다.

항산화제를 첨가한 가열유지는 모든 시료에서 현저하게 유도기간이 연장되었으며, 유지의 종류에 따라 차이가 있었으나 모든 시료에서 TBHQ가 가장 효과적이었다. 다만 우지에서는 δ -tocopherol의 첨가가 가장 효과적이었다. TBHQ의 항산화효과가 좋은 것은 BHA와 BHT 보다 열에 대한 안정성이 좋고 불포화 지방산을 다량 함유하는 유지에서 보다 효과적이기 때문⁹⁾이라 생각된다.

팜유와 우지에서 BHA 및 BHT 혼합제와 DL- α -tocopherol의 항산화 효과는 서로 거의 같았으나, δ -tocopherol의 항산화 효과는 이들보다 좋았다. 그러나 유채유에서는 BHA 및 BHT 혼합제, DL- α -tocopherol, δ -tocopherol의 항산화 효

Table 3. AOM stability of palm, tallow, rapeseed and blended rapeseed oils containing of some antioxidants after heating for 10 hours at 180±5°C

Oil treatment (Wt percent conc.)	Induction period (min.) ¹⁾				
	Palm	Tallow	Rapeseed	Rapeseed + Palm (3:7)	Rapeseed + Tallow (4:6)
Control (no antioxidant)	342	90	126	264	180
0.01 BHA + 0.01 BHT	378	300	180	294	270
0.02 TBHQ	660	390	384	582	480
0.02 DL- α -tocopherol	372	288	174	282	246
0.02 δ -rich tocopherol ²⁾	456	432	180	336	288

1) See footnote in Table 2.

2) Natural tocopherol concentrate containing of δ -form more than 90.0%

과는 서로 거의 비슷하였다. 이상의 결과와 같이 우지와 같은 tocol의 함량이 낮은 유지에서는 tocopherol의 항산화 효과가 좋았으나 유채유 및 팜유와 같은 tocol의 함량이 높은 유지에서는 그의 항산화 효과가 낮았다. 이와같은 현상은 유지중 tocopherol의 함량이 최적 유효농도 보다 높으면 오히려 산화 촉진효과¹⁰⁾를 나타낼 수 있기 때문이라 생각된다.

유채유-팜유(3:7)의 혼합유에 항산화제를 첨가한 것의 AOM 안정성은 유채유에 항산화제를 첨가한 것보다 좋았으나 팜유에 항산화제를 첨가한 것 보다는 좋지 않았다. 또 유채유-우지(4:6)의 혼합유에 항산화제를 첨가한 것의 AOM 안정성은 유채유에 항산화제를 첨가한 것보다 좋았고 우지에 항산화제를 첨가한 것 보다는 δ -tocopherol을 첨가한 경우를 제외하고는 거의 대동한 효과를 나타내었다. 이상의 결과로 보아 항산화제를 첨가한 유채유와 팜유 및 우지의 혼합유를 가열한 것의 AOM 안정성은 같은 처리를 한 유채유 보다 좋았고 우지와는 거의 대동하였으며, 팜유 보다는 다소 못함을 알 수 있었다.

3. 가열중 유지의 흡광도와 중합체함량의 변화

몇가지 항산화제를 첨가한 팜유, 우지, 유채유,

혼합유채유를 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 각각 가열하는 동안 이들 유지의 흡광도(232 nm)의 변화를 측정한 결과는 Fig. 1과 같다.

즉, 가열하지 않은 신선한 시료 유지의 232 nm에서의 흡광도는 유채유가 가장 높았고(0.19), 팜유(0.03)와 우지(0.05)는 서로 비슷하였으며, 유채유에 팜유 및 우지를 각각 3:7 및 4:6으로 혼합한 혼합유는 예상한 바와 같이 유채유 보다는 그 값이 낮았고 팜유 및 우지 보다는 높았다. 그리고 가열과정중 모든 시료 유지에서 흡광도는 증가되었으며, 그 증가는 가열 15시간 동안은 급격한 편이었으나 그후는 다소 완만하였다. 그리고 흡광도의 변화는 첨가한 항산화제의 종류에 따라 차이가 있어 모든 시료 유지에서 TBHQ를 첨가하였을 때 가장 완만하였고 그 다음이 δ -tocopherol을 첨가하였을 때이며(다만 우지에서는 δ -tocopherol을 첨가하였을 때 가장 완만하였음) BHA와 BHT 혼합제를 첨가하였을 때는 대조군과 거의 비슷하게 증가하였다. 이러한 항산화제의 종류에 따른 차이는 첨가한 항산화제의 종류에 따른 가열유지의 AOM 안정성에 대한 효과의 결과와 잘 일치되었다(Table 3). 232nm에서의 흡광도는 유지중의 conjugated diene 산의 함량과 관계가 있는 값이므로 유지의 가열중 산화에 의하여 생성되는 conjugated

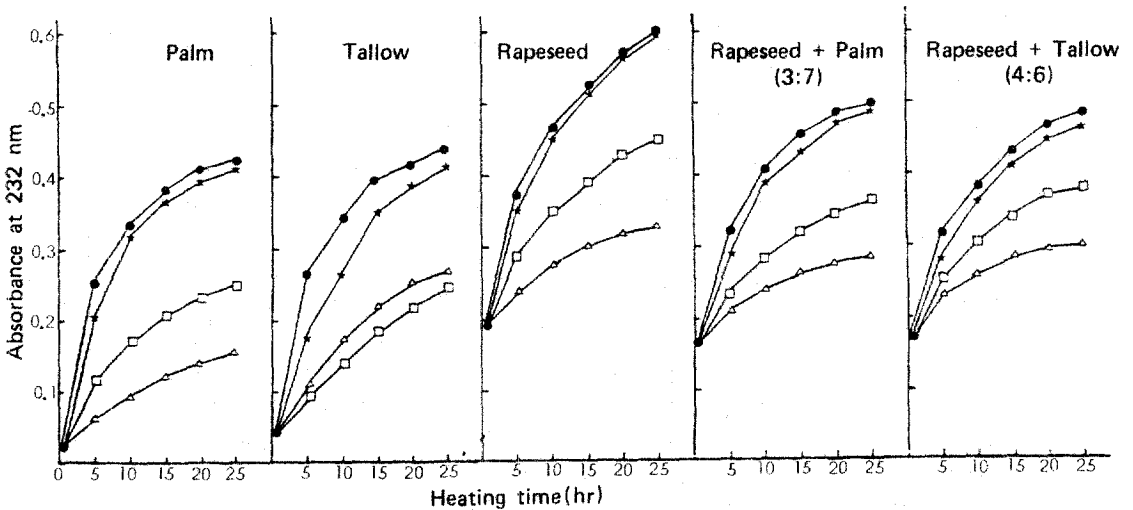


Fig. 1. Effect of heating time on changes of absorbances at 232 nm of palm, tallow, rapeseed and blended rapeseed oils containing antioxidants.

● : control (no antioxidant) * : BHA + BHT △ : TBHQ □ : δ -rich tocopherol.
Addition amounts of antioxidants are the same as Table 3.

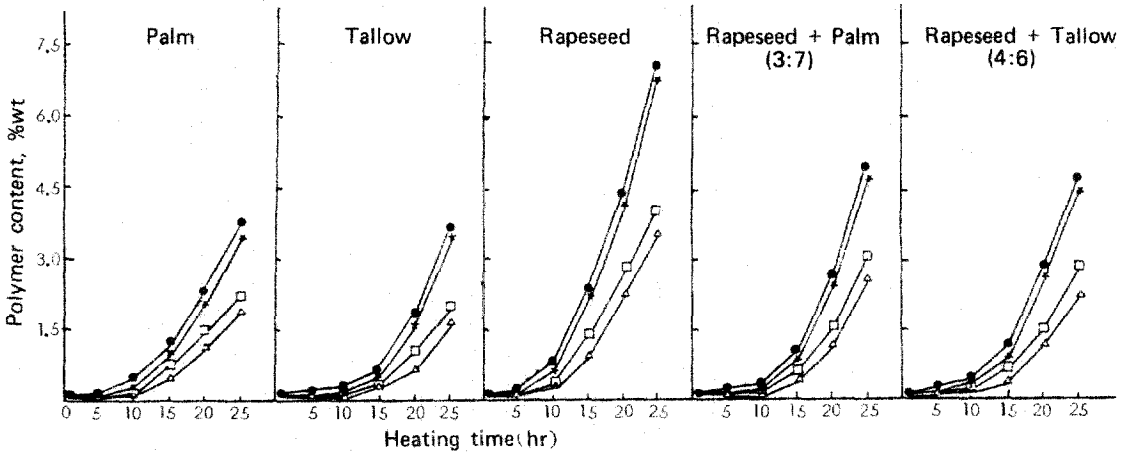


Fig. 2. Effect of heating time on changes of polymer contents in palm, tallow, rapeseed and blended rapeseed oils containing antioxidants. Legends are the same as Fig. 1.

diene 산의 생성량을 알 수 있는 것이다¹¹⁾. 따라서 본 실험으로 232 nm 에서 최초의 흡광도는 유채유가 팜유 및 우지보다 높으며 또한 가열중 conjugated diene 산의 생성량도 전자가 후자들 보다 높았다. 그러나 유채유에 팜유 및 우지를 혼합한 혼합유는 가열중 유채유 보다 conjugated diene 산의 생성량이 감소되어 가열에 의한 산화 안정성이 개선됨을 알 수 있었다.

한편, 항산화제를 첨가한 팜유, 우지, 유채유 및 혼합 유채유를 가열하는 동안 중합체 생성량의 변화를 측정 한 결과는 Fig. 2 와 같다.

즉, 가열하지 않은 신선한 모든 시료 유지중의 중합체의 함량은 거의 없었으나 가열 10 시간 까지는 매우 서서히 증가하였고 그후부터는 급격히 증가하는 경향이였다. 항산화제를 첨가하지 않은 팜유와 우지는 가열 25 시간후에는 중합체의 함량이 약 3.7%로 증가되었고 유채유는 약 6.9%로 증가되었다. 그러나 항산화제를 첨가하지 않은 유채유에 팜유 및 우지를 혼합한 혼합유는 가열 25 시간후에 약 4.7%로 증가되어 유채유 보다는 중합체 생성량이 적었다. 일반적으로 유지는 가열 산화가 진행됨에 따라 중합체의 함량이 증가되는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 따라서 본 연구의 결과로 유채유에 팜유 및 우지를 혼합한 혼합유는 유채유 보다 가열중 중합체 생성량이 적어 가열에 의한 산화안정성이 개선됨을 알 수 있었다. 그리고 모든 시료 유지에 항산화제를 첨가하였을 때 중합체의 생성이 억제되었으며, 항산화

제의 종류에 따른 억제효과는 conjugated diene 산의 생성억제때와 같이 TBHQ 가 가장 효과적이었고 그 다음이 β -tocopherol 이었으며 BHA 와 BHT 혼합제의 첨가는 대조군과 거의 비슷하게 증가하였다.

IV. 결론

라면 제조용 튀김유로 가장 많이 사용되는 팜유 및 우지의 일부를 유채유로 대체할 수 있는지를 탐색하기 위한 예비적인 시험을 실시하였다. 유채유의 AOM 안정성은 팜유보다 매우 나빴고 우지와는 비슷하였다. 유채유에 팜유 및 우지를 혼합하였을 때 그의 AOM 안정성은 유채유 보다 향상되었으며, 유채유에 70% 팜유 및 60% 우지를 각각 혼합하였을 때 AOM 안정성이 가장 좋았다. 이들 혼합유는 가열하는 동안 유채유 보다 conjugated diene 산 및 중합체의 생성이 지연되었다. 혼합 유채유의 AOM 및 가열 안정성에 대한 항산화제의 효과는 TBHQ 가 가장 좋았고 그 다음으로 tocopherol 이었으며, BHA 와 BHT 의 혼합제가 가장 나빴다.

문헌

1. 신효선 ; 식품과학, 18(4), 19(1985)
2. 桑原正道, 宇野博之, 藤原昌, 吉川年彦, 宇田功 :

- 日本食品工業學會誌, 18, 64(1971)
3. Sakata, M., Takahashi, Y. and Sonehara, M.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 251(1986)
 4. Laubli, M. W. and Bruttel, P. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 792 (1986)
 5. American Oil Chemists' Society: Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society, Chicago (1973)
 6. Peled, M. J.: *J. Sci. Food Agri.*, 26, 1665 (1975)
 7. Tsen, C. S.: *Anal. Chem.*, 33, 849 (1961)
 8. Morrison, W. R. and Smith, L. M.: *J. Lipid Res.*, 5, 600 (1964)
 9. Sherwin, E. R. and Thompson, J. W.: *Food Technol.*, 21, 106 (1967)
 10. Dugan, L. R. and Krayhill, H. R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 33, 527 (1956)
 11. Gray, J. I.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 539 (1978)
 12. Walkling, A. E., Seery, W. E. and Bleffert, G. W.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 52, 96 (1975)