

인스턴트 라면의 安定性에 대한 脫酸素劑의 效果

馬 相朝·金 東勳

高麗大學校 農科大學 食品工學科

(1980년 6월 30일 수리)

Effects of an In-package Oxygen Scavenger on the Stability of Deep-fried Instant Noodle

Sang-Jo Ma and Dong-Hoon Kim

Department of Food Technology, Korea University, Seoul 132

(Received June 30, 1980)

Abstract

Deep-fried instant noodle was prepared on a laboratory scale (150 units). A part of the noodle was packed in gas-proof laminated film bags with a small package of an oxygen scavenger made from Fe-powder and a 150 ml of air in each bag (Sample 1). Another part was packed in ordinary laminated film bags (Control), and the rest was vacuum-packed (74 mmHg) in the gas-proof film bags (Sample 2). All samples were placed in an incubator kept at $45.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ for 45 days. Oxygen-removing power of the scavenger, and peroxide and thiobarbituric acid values of the samples were determined regularly. The results of the study are as follows:

1. The residual oxygen concentration of the bags in Sample 1 decreased from the original 21% to less than 0.5% after 48 hr.
2. POVs of Control, Samples 1 and 2 after 45 days were 12.4 ± 0.4 , 5.7 ± 0.2 and 6.8 ± 0.1 meq/kg fat respectively. It was noteworthy that the POV of Sample 1 did not change significantly during the storage period. The scavenger seemed very effective in retarding the POV development of Sample 1.
3. TBA values of Control, Sample 1 and 2 after 45 days were 1.31 ± 0.04 , 0.60 ± 0.04 , and 0.72 ± 0.07 . As in the case of POVs, the samples packed with the scavengers exhibited consistently smaller TBA values than the vacuum-packed samples in later stages of the storage period.

서 론

근래 食用油脂나 脂肪含量이 큰 加工食品이 多様한 형태로 供給되어 國民 食生活의 改善에 寄與하고 있다. 이에 따라 이들 食品의 效果의인 品質低下 防止策이 더욱 중요해지고 있다. 脂肪成分이 重要成分이 되고 있는 加工食品의 品質維持를 위해서는 酸化防止劑添加와 같

은 化學的인 方法과 窒素나 炭酸가스 充填包裝 또는 眞空包裝^(1~3) 등의 物理的인 方法이 利用되어 왔었다.

酸化防止劑를 사용하는 경우에는 包裝內에 존재하는 酸素를 완전히 제거할 수 없으므로 油脂成分의 自動酸化에 의한 酸敗를 效果의으로 억제할 수 없는 경우가 가끔 있다. 또한 근래에는 添加物들을 가급적이면 사용하지 않는 加工食品의 需要가 늘어나고 있기 때문에 酸素吸收能力이 크고 安全性이 있는 脫酸素劑들이 널

리 사용되고 있다.

이 脫酸素劑는 食品包裝內의 酸素를 化學反應에 의해서 吸收하도록 되어 있다. 이 脫酸素劑 製品들은 보통 食品包裝내에 별도의 작은 包裝으로 간단히 넣을 수 있으며, 包裝內의 遊離酸素를 거의 완전히 제거하여 包裝內 食品의 酸敗, 好氣性菌에 의한 變敗 등을 効果의으로 억제할 수 있다고 한다^(1,5).

脫酸素劑의 種類로는 有機型으로써 一部 알칼리 처리한 糖類와 無機型으로써 sodium dithionite, 特殊處理한 Fe-粉末 등이 있다⁽⁶⁾. Maude⁽⁷⁾은 Fe-粉末로 된 脫酸素劑를 개발하였고, Isherwood⁽⁸⁾은 이와 같은 脫酸素를 사용한 乾燥食品의 保存方法을 고안하였다.

한편, Brinkmann⁽⁹⁾은 active carbon, zinc, aluminum, iron powder 등을 脫酸素劑로써 소개하였으며, King⁽¹⁰⁾은 脫酸素촉매로써 active palladium, 또는 platinum pellet를 사용하여 包裝內의 殘存酸素를 제거하는 方法을 제안하고 있다. Fujishima⁽¹¹⁾는 dithionite (sodium hydrosulfite/hydrosulfite)를 이용한 脫酸素劑를 개발하였으며, Zimmerman⁽¹²⁾은 穀類를 脫酸素劑의 小包裝(scavenger pouch)과 水素(8%)와 窒素(92%)의 混合가스 充填으로 23°C에서 2週 동안 貯藏했을 때 殘存酸素濃度を 0.01% 以下까지 내릴 수 있었다고 報告하고 있다.

國內에서의 即席 튀김食品 중 가장 消費量이 많고 代表的인 인스탄트 라면의 油脂成分의 酸敗 및 그 抑制에 관해서는 많은 研究가 있으나^(13~19) 脫酸素劑를 이용한 酸敗抑制에 관한 研究는 거의 없는 듯하다.

따라서 本研究에서는 라면을 實驗室 規模로 製造하여 一部는 Fe-粉末로 된 脫酸素劑와 함께, 다른 一部는 脫酸素劑없이 그대로 또는 眞空包裝하여 貯藏하였다. 그리고 貯藏중의 라면의 油脂成分의 過酸化물값과 TBA값의 變化를 통하여 脫酸素劑의 酸敗抑制效果를 調査하고자 하였다.

재료 및 방법

라면 製造에 사용한 牛脂의 一部 化學的 性質

라면 製造에 사용한 튀김用 기름은 알칼리 處理, 活性白土에 의한 脫色處理, 그리고 眞空脫臭를 거친 酸化防止劑가 들어 있지 않은 精製牛脂였다. 이 精製牛脂의 一部 化學的 性質은 Table 1과 같았다. 過酸化물값(POV)은 AOCS法⁽²⁰⁾으로 측정했으며, 油脂 1kg 중의 過酸化물의 밀리當量數로 표시하였다. TBA 값은 Sidwell들의 方法⁽²¹⁾, 요드값은 AOAC法 중의 Wijs法⁽²²⁾으로, 산값은 Triebold와 Aurand들의 方法⁽²³⁾으로 측정하였다.

Table 1. Some chemical properties of the refined beef tallow used as frying oil

Peroxide value ¹⁾	2.0±0.2
TBA value ²⁾	0.07±0.01
Iodine value ³⁾	49.1± 0.7
Acid value ⁴⁾	0.22±0.01

- 1) Peroxide value was expressed as milli-equivalent peroxide/kg oil⁽²⁰⁾
- 2) Method described by Sidwell *et al*⁽²¹⁾
- 3) A. O. A. C. Wijs method⁽²²⁾
- 4) Method described by Triebold and Aurand⁽²³⁾

라면의 製造方法 및 一般成分分析

서울市內 某食品會社 工場에서 同一製造機에서 연속적으로 만들어진 라면 150개를 직접 實驗材料로 사용했다. 즉, 라면原料의 튀김은 前述의 牛脂를 사용하여 140~145°C에서 55~60초 동안 實施하였다. 以上の 完製라면의 製造過程을 표시한 flow diagram과 一般成分의 分析結果는 각각 Fig. 1과 Table 2와 같다. 水分含量은 Ultra-X moisture meter (A. Gronert GmbH, W. Germany)로, 粗脂肪, 粗蛋白質, 灰分 및 糖含量은 AOAC法⁽²⁴⁾에 의해서 측정하였다.

Table 2. Proximate percentage composition of the deep-fried instant noodle used in the present study

Moisture content, % ¹⁾	7.21±0.04
Crude fat content, % ²⁾	21.4 ±0.2
Crude protein content, % ³⁾	9.42±0.05
Total ash content, % ⁴⁾	4.16±0.01
Total sugar content, % ⁴⁾	55.0 ±0.2

- 1) Moisture value was measured with a Ultra-X moisture meter (A. Gronert GmbH, W. Germany).
- 2) Soxhlet extraction method⁽²⁴⁾ with diethyl ether as extracting solvent
- 3) Kjeldahl macro method⁽²⁴⁾ (Nitrogen conversion factor used=5.70)
- 4) A. O. A. C. method⁽²⁴⁾

라면 製品의 包裝과 貯藏

以上の 方法으로 製造한 라면의 一部는 오렌지색의 包裝필름 (cellophane 0.025 mm+polyethylene 0.015 mm)에 넣은 후 密封하여 Control로 하였다. 한편, 一部の 라면은 脫酸素劑와 함께 密封, 包裝하였다. 脫酸素劑로써는 市販되고 있는 Fe-粉末이 들어 있는 종이 包裝을, 包裝필름으로는 가스 透過性이 극히 적은 nylon-

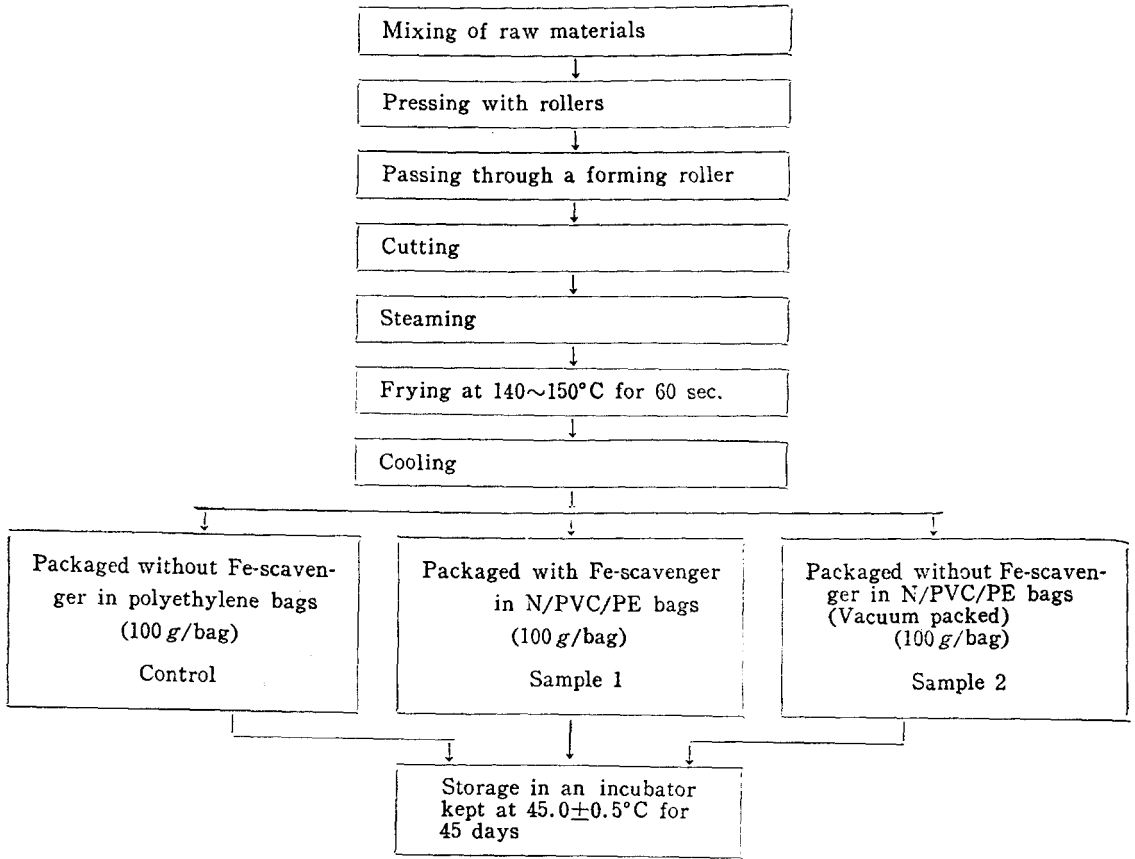


Fig. 1. Flow diagram of the manufacturing process of the deep-fried instant noodle used in the present study

polyvinylidene chloride-polyethylene laminated film (40 micron)을 사용하였다. 包裝, 密封直後の 라면製品 1개에는 150 ml의 공기가 함유되고 있었다. 이들 試料區를 第一試料區(Sample 1)로 하였다. 다른 一部의 라면은 前述한 필름을 사용하여 脫酸素劑 없이 眞空包裝하여 第二試料區(Sample 2)로 하였다. 眞空包裝은 74 cmHg에서 3~4초 동안 실시하였다. Control을 포함한 세가지 試料區의 試料를 45.0±0.5°C로 유지된 恒溫器에 貯藏하여 安定性測定에 사용하였다.

라면 包藏內의 殘存酸素量의 測定

45.0±0.5°C의 恒溫器에 貯藏중인 第一試料區의 包裝試料에 대해서 2時間 간격으로 휴대용酸素量測定器(Fyrite O₂ Indicator Model CPD, Bacharach Instrument Co., USA)를 사용하여 包裝內의 殘存酸素濃度를 측정하였다. 包裝直後の 酸素濃度は 21%였다.

라면의 油脂成分의 酸敗測定

Control과 각 試料區 試料에 대해서 5日 간격으로

그 油脂成分을 抽出하여 過酸化物質과 TBA값을 측정하여, 貯藏 중의 각 包裝型態의 라면의 油脂成分의 酸敗進展을 조사하였다. 즉, 각 試料를 40 mesh의 크기로 粉碎한 후 그 含有油脂成分을 Soxhlet 裝置에서 diethyl ether로 10時間동안 抽出하였다. 다음 rotary vacuum evaporator로 45.0±1.0°C에서 溶媒를 제거, 이렇게하여 얻은 油脂成分의 過酸化物質과 TBA 값을 測定한 AOCS法⁽²⁰⁾과 Sidwell들의 方法⁽²¹⁾으로 측정하였다. 한편, Control의 過酸化物質과 TBA값의 增加速度와 각 試料區의 該當速度를 비교하여 각 試料區의 酸敗에 대한 安定性을 推定하였다.

결과 및 고찰

脫酸素劑의 酸素除去能力

Fig. 2에서 보는 바와 같이 脫酸素劑는 包裝內의 酸素濃度를 包裝 20時間 후 包裝直後の 21%에서 6.8%로, 48時間 後에는 0.5% 以下로 감소시켰다. 以上の 結果는 Zimmerman들⁽¹²⁾의 實驗結果와 비슷하였다. 이

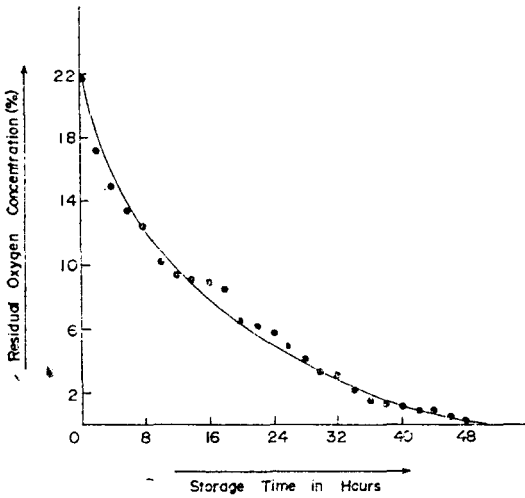


Fig. 2. Oxygen-scavenging power of the scavenger in a gas-proof laminated film package with a 150 ml of air at 45.0 ± 0.5°C

와같이 包裝內的 酸素를 거의 완전히 제거함으로써 油脂成分의 酸敗抑制뿐 아니라 好氣性菌의 成長抑制도 가져올 것이며, 따라서 脂肪質食品의 長期流通過程에 수반되는 品質低下를 効果적으로 抑制하여줄 것으로 생각된다.

각 試料區의 過酸化물 값의 變化

實驗期間을 통한 Control과 각 試料區의 過산화물값의 變化는 Fig. 3과 같다. 여기서 볼 수 있듯이 Control의 過산화물값은 貯藏日數에 따라 增加했으며, 20日 후에는 急速히 增加하였다. 그러나 第一 및 第二試料區의 過산화물값은 Control에 비해서 현저히 抑制되었으며, 이 傾向은 第一試料區의 경우 특히 현저하였다. 이와같은 實驗結果는 包裝內的 殘存酸素濃도가 라면의 油脂成分의 自動酸化에 큰 影響을 주었음을 보여 주고 있다. 第一 및 第二試料區의 過산화물값은 貯藏日數가 25日 일때 각각 5.2 ± 0.3 , $4.6 \pm 0.4 \text{ meq/kg fat}$ 인 반면에 Control은 8.0 ± 0.2 였다. 한편, 貯藏日數 45日 일 때는 第一 및 第二試料區의 過산화물값은 5.7 ± 0.2 와 6.8 ± 0.1 , Control의 過산화물값은 12.1 ± 0.4 로써 Control과 각 試料區의 過산화물값 사이에는 현저한 差異가 있었다. 한편, 脫酸素劑를 사용한 第一試料區의 貯藏日數 40日 後의 過산화물값은 25日 후의 過산화물값과 큰 差異가 없어 강한 貯藏抑制作用이 持續되었음을 보여 주었다. 秋谷⁽²⁵⁾은 인스탄트 라면의 貯藏중의 過산화물값은 繼續적으로 增加되지 않고 斷續적으로, 즉 지그자그形으로 增加하며 이는 貯藏 중 過酸化물의 蓄

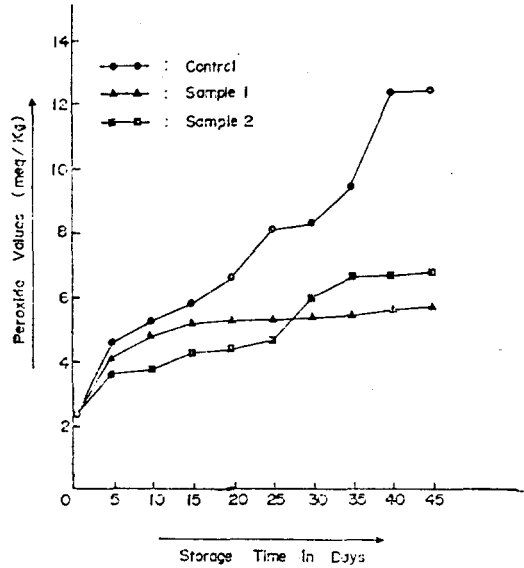


Fig. 3. Variations of peroxide values of the various deep-fried instant noodles with storage time in days

積과 分解가 交互로 일어나고 있음을 示唆한다고 說明하고 있다. 本實驗에서도 過산화물값은 斷續적으로, 즉 지그자그形으로 增加하였다(Fig. 3 참조). 이와같은 貯藏중의 라면의 油脂成分의 過산화물값의 斷續적인 增加는 程度의 差異는 있으나 岡田와 小山⁽¹⁴⁾, 張과 成⁽¹⁶⁾, 崔와 權⁽¹⁷⁾들의 實驗結果에서도 볼 수 있었다.

각 試料區의 TBA값의 變化

Control 및 각 試料區의 貯藏期間중의 TBA값의 變化는 Fig. 4와 같았으며, 大體로 過산화물값의 變化와 비슷하였다. Control과 第一 및 第二試料區의 貯藏 20日 후의 TBA값은 각각 0.59 ± 0.05 , 0.47 ± 0.02 와 0.45 ± 0.07 로써 거의 비슷하였다. 그러나 貯藏 45日 후의 TBA값은 1.31 ± 0.04 , 0.60 ± 0.04 와 0.72 ± 0.07 로써 Control의 TBA값과 기타 試料區의 TBA값 사이에는 큰 差異가 있었다. 한편, 第一 및 第二試料區의 TBA값 사이에는 初期에는 별 差異가 없었으나, 貯藏日數 25日 후에는 第二試料區의 TBA값이 第一試料區의 경우보다 현저히 컸었다. 以上の 結果를 綜合하여 볼 때 眞空包裝이나 脫酸素劑의 사용은 다같이 라면의 油脂成分의 酸敗를 크게 抑制시켜 주었다고 할 수 있다. 이는 두 試料區의 包裝內的 낮은 酸素濃도에 의한 것으로 생각된다. 그러나 貯藏期間 중의 過산화물값과 TBA값의 增加趨勢로 보아 眞空包裝하는 경우보다는 脫酸素劑와 함께 包裝하는 경우 油脂成分의 酸敗抑制

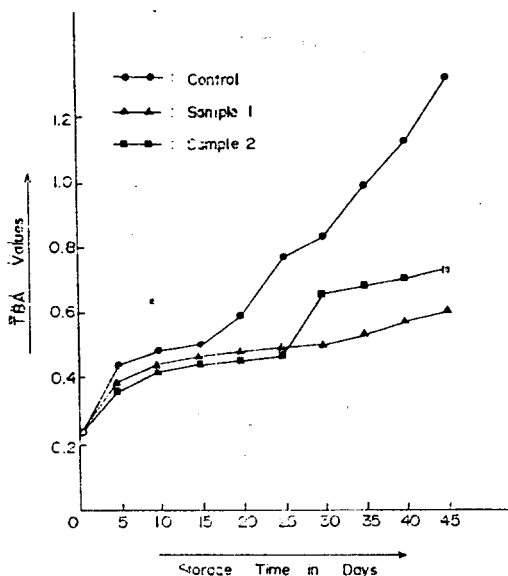


Fig. 4. Variations of TBA values of the various deep-fried instant noodles with storage time in days

에 더 效果的이었다고 볼 수 있다. 이것은 아마도 脫酸素劑와 함께 包裝하는 경우 殘存酸素를 제거하는데 더 效果的인데에 起因하는듯 하다.

過酸化 物 값과 TBA 값의 相關關係

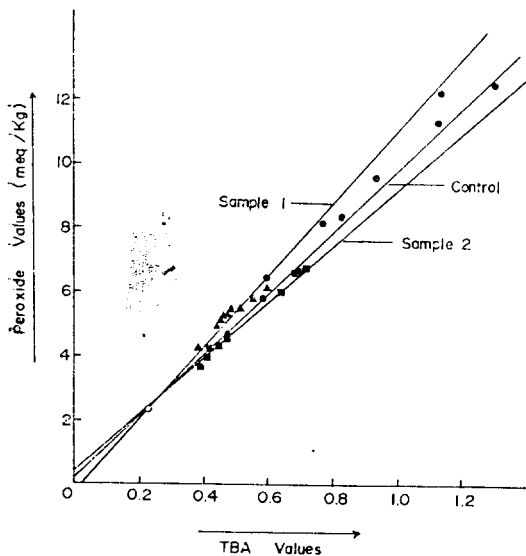


Fig. 5. Relationships between peroxide values and TBA values of the deep-fried instant noodles used in the present study during the storage period

本實驗에 있어서 Control과 각 試料區에 있어서의 과산화물값과 TBA값 사이의 相關關係는 Fig. 5에 표시된 바와 같다. 즉, Control과 각 試料區에 있어서 과산화물값과 TBA값 사이의 回歸曲線(regression curves)들은 直線으로 표시되었으며, 다음과 같은 關係式으로 표시될 수 있었다. 여기서 Y는 Control 및 각 試料區의 貯藏期間 중의 과산화물값을, X는 TBA값을 표시한다.

Control : $Y=0.2X-0.2$

Sample 1 : $Y=2.3X-0.9$

Sample 2 : $Y=0.1X-1.2$

Kenaston들⁽²⁶⁾은 methyl linoleate의 自動酸化過程 중 그 과산화물값과 TBA값사이에 매우 密接한 相關關係가 있었음을, Yu들⁽²⁷⁾도 menhaden oil의 自動酸化過程 중 과산화물값과 TBA값사이에 直線關係가 成立했었다고 報告하고 있다.

한편, Dahle들⁽²⁸⁾은 triene, tetraene, pentaene 등의 不飽和脂肪酸의 에스테르類의 自動酸化 중의, 金들⁽¹⁹⁾은 食鹽을 각각 2%와 4%를 添加하여 만든 라면의 貯藏期間중의 그 油脂成分의 과산화물값과 TBA값사이에 直線關係가 成立되었음을 각각 報告하고 있다.

요 약

라면을 實驗室 規模로 製造하여 一部는 Cellophane-PE필름(40 micron)에 (Control), 一部는 가스 不透透性 Nylon-PVC-PE필름(40 micron)에 脫酸素劑(Fe-粉末型) 및 150 ml의 공기와 함께, 또다른 一部는 같은 필름에 眞空包裝(74 mmHg)하였다.

以上の Control 및 각 試料를 恒溫器(45.0±0.5°C)에서 長期貯藏하여 脫酸素劑의 酸素除去能力, 각 試料의 油脂成分의 過酸化 物 값과 TBA 값의 變化를 調査하였다. 그 結果는 다음과 같다.

1. 脫酸素劑를 사용한 試料의 경우, 貯藏 48時間 후의 包裝內의 殘存酸素量은 包裝直後의 21%에서 0.5%로 감소하였다.

2. Control, 脫酸素劑를 사용한 試料 및 眞空包裝한 試料들의 貯藏 45日 후의 과산화물값은 12.4±0.4, 5.7±0.2와 6.8±0.1 meq/kg이었으며, TBA값은 1.31±0.04, 0.60±0.04와 0.72±0.07로써 Control과 기타 試料들의 과산화물값 및 TBA값에는 큰 차이가 있었다. 특히 脫酸素劑를 사용한 試料의 과산화물값과 TBA값은 Control은 勿論 眞空包裝한 試料의 경우보다 낮았으며, 따라서 酸敗에 대해서 더 큰 安定性을 갖았다고 볼 수 있다.

References

1. Tamsma, A., Kurtz, F. E. and Pallansch, M. J.: *J. Dairy Sci.*, **50**(10), 1562 (1957)
2. Smith, G. C., Rape, S. W., Motycka, P. R. and Carpenter, Z. L.: *J. Food Sci.*, **39**, 1140 (1974)
3. Seideman, S. C., Carpenter, Z. L., Smith, G. C. and Hoke, K. E.: *J. Food Sci.*, **41**, 732 (1976)
4. Otsuka, S.: *Food Sci. (Japan)*, **17**(10), 55 (1978).
5. Saito, M.: *Food Ind.*, **20**(10), 65 (1979)
6. Saito, M.: "Material for 11th Food Package Studying Conference," Jap., F.P.S. Soc. (1978)
7. Maude, A. H., Rodman, C. J., Styer, C. A. and Wilharm, W. C.: UK Patent, 226,512 (1925)
8. Isherwood, F. A.: UK Patent, 553,991 (1943)
9. Brinkmann, G. and Leverkus-Schlebusch: West Germany Patent, 869,042 (1953)
10. King, J.: *Food Manuf.*, **30**, 441 (1955)
11. Fujishima, D.: Japan Patent Publication, **19**, 729 (1972)
12. Zimmerman, P. L., Ernst, L. J. and Ossian, W. F.: *Food Technol.*, **28**(8), 63 (1974)
13. Okada, Y. and Ishida, K.: *J. Food Sci. Technol. (Japan)*, **15**(4), 140 (1968)
14. Okada, Y. and Koyama, Y.: *J. Food Sci. Technol. (Japan)*, **16**(8), 359 (1969)
15. Okada, Y.: *J. Food Sci. Technol. (Japan)*, **18**(9), 411 (1971)
16. Chang, H. K. and Sung, N. E.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **4**(1), 18 (1972)
17. Cheigh, H. S. and Kwon, T. W.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **4**(4), 259 (1972)
18. Cheigh, H. S. and Kwon, T. W.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **5**(1), 36 (1973)
19. Kim, T. W., Heo, T. R. and Kim, D. H.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **7**(1), 51 (1975)
20. A.O.C.S.: "A.O.C.S. Official and Tentative Method", 2nd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method CD 8-53 (1946)
21. Sidwell, C. G. and Salwin, H.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 603 (1954)
22. A.O.A.C.: "Methods of Analysis of A.O.A.C.", 11th Ed., Washington, D. C., p.497 (1970)
23. Triebold, H. O. and Aurand, L. W.: "Food Composition and Analysis," D. Van Nostrand Co., Inc., New York, p.164 (1963)
24. A.O.A.C.: "Methods of Analysis of A.O.A.C.", 11th Ed., Washington, D. C., p.128, 16, 211, 131 (1970)
25. 八木 一文, 秋谷 年見: "食品の酸化とその防止," 光琳書店, 東京, p.166 (1967)
26. Kenaston, C. B.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 33 (1955)
27. Yu, T. C. and Sinnhuber, R. O.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 256 (1967)
28. Dable, L. K. and Hill, E. G.: *Arch. Biochem. Biophys.*, **98**, 253 (1962)