

튀김過程에서의 Silicone oil의 効果에 關한 研究

The Effects of Silicone oil in Deep Fat Frying Process

淑明女子大學校 家政大學 食品營養學科

元 美 娘
廉 楚 愛

Dept. of Food & Nutrition College of Home Economics

Sook Myung Woman's University

Mee Rhang Won

Cho Ae Yum

<目 次>

I. 緒 論

II. 實驗材料 및 方法

III. 實驗結果 및 考察

IV. 結 論

參考文獻

<Abstract>

This thesis deals with the effects of addition of silicone oil to the polymerization and oxidation of frying oil in the practical deep fat frying process.

The measurement of frying oil stability was carried out under various silicone oil content and compared with controlled frying process.

In controlled frying process A.V., C.O.V., TBA, and contents of petroleum ether insoluble fatty acids were increased as time was increased. It means thermal oxidized polymerization and hydrolysis of frying oil was occurred.

When silicone oil was added to frying oil, its thermal stability was better than that of the controlled oil and the degree of thermal stability was changed according to the contents of silicone oil.

We obtained the highest degree of thermal stability when silicone oil was added 1ppm.

I. 서 론

우리 식품에도 점차 각종 가공식품의 개발과 다양화에 따른 식용유지를 사용한 제과 instant 식품 간식류의 튀김식품들이 많아짐에 따라서 조리방법에 따른 맛과 영양 및 튀김조건의 개선등에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 튀김유지의 주요 특성 변화는 불쾌한 냄새와 암색을 나타내며,

점도의 상승, 굴절률의 증가, Free Fatty Acid의 증가 및 발연점의 저하등 유지의 劣化가 일어난다. 이러한 유지의 劣化에 대하여 튀김재료 및 유지의 종류, 튀김온도 및 용기, 유지의 回轉率(turn over rate)등이 미치는 영향에 대하여 발표된 많은 연구^{1~12)}가 있으며 튀김 과정에서 가수분해등에 의한 발연, 發泡, 착색등 여러 劣化현상으로 인한 튀김유지의 품질저하와 이러한 이화학적 변화가 일어나고 있는 가열유지에 대한 영양학적

인 문제등이 발표^{13~17)}되어 있다. 본실험에서는 튀김기름의 변질을 AV (Acid Value), COV (Carbonyl Value TBA (ThioBarbituric Acid), 색상 (color chanye) 석유 ether 불용성분 및 GC (Gas chromatography)에 의한 방법등으로 검토하여 보았다. 튀김과정에서의 튀김기름의 劣化억제를 위한 여러 시도중 1953년 martin¹⁸⁾은 silicone을 미량 첨가함으로써 가열열화를 현저히 억제한다고 발표하였으며, 최근 튀김유지에 silicone oil의 첨가로 인한 열산화방지효과에 대하여 일본 및 미국등지에서 활발한 연구^{18~21)}가 진행되고 있으며 上記 나라에서는 식품첨가제로 지정된바 있다. 일반적인 유지의 산화방지제로서 BHT, BHA는 상온(18°C)에서 산패방지에 좋은 효과를 나타내고 있으나, 고온에서는 항산화효과가 없어진다. 그러나 silicone oil의 미량첨가는 고온의 튀김기름 劣化방지에 효과가 있다. 그러나 silicone oil의 유효산화억제첨가량과 산화억제기전에 대하여는 여러說²¹⁾이 있고 또한 아직까지 定立된 바 없어 본실험에서는 튀김조리에 있어서의 silicone oil의 첨가로 인한 산화억제효과를 확인하고 효과첨가량관점과 산화억제기전 판명을 위한 기초를 위하여 Doughnut을 튀김 재

Table I. Characteristics and fatty Acid composition of fresh soybean oil

Characteristics	Value
AV	0.07
POV	3.40
COV	9.30
Colour	0
TBA number	1.6
Petroleum ether insoluble oxidized fatty acid	0.01
Fatty acid content	Content (Wt%)
Palmitic acid C ₁₆ : ₀	10.99
Stearic acid C ₁₈ : ₀	4.08
Oleic acid C ₁₈ : ₁	23.20
Linoleic acid C ₁₈ : ₂	54.50
Linolenic acid C ₁₈ : ₃	7.20

료로 하여 실험한 결과를 보고한다.

II. 실험재료 및 방법

1. 시 료

(1) 튀김에 사용한 유지

튀김에 사용한 기름은 동방유량제 대두유를 사용하였으며 그 성상 및 GC에 의한 지방산 조성 분석결과는 Table I과 같다.

(2) 튀김유지에 첨가한 Silic oil

본실험에 사용한 Silicone oil (Dimethyl polysiloxane)은 Dow Corning제 Antiform A compound food grade를 사용하였으며 그 性狀은 Table II와 같다.

Table II. Characteristics of Silicone oil

Percent active deformer	100
Consistency	Syrupy
Chemical or physical type	Compounded Silicone fruid
Specific gravity at 77°F	0.97
Color	Translucent
pH	N/A
Emulsifer	None
Suitable diluent	None
FDA status	FDA Reg. 121, 1099

(3) 튀김물로 사용한 Doughnut

본실험에 사용한 Doughnut의 Dough 조성은 Table III와 같으며 튀김 재료로 하였다.

Table III. Components of the Dough

Ingredients	Amount
Flour	3C
Milk	1/2C
Sugar	1/2C
Egg	1
Fat	1T
Baking Powder	1T
Salt	1/2T
Cinamon	Some

(4) 기 구

1) 본실험에 사용한 튀김용기는 지름 21cm 높이 22cm의 온도조절이 가능한 Sun Beam제 원형 용기를 사용하였다.

2) COV, TBA, 색상 실험에 사용한 흡광계는 spectronic 20을 사용하였다.

3) 지방산 조성을 알기 위해 Verian model 3700

Table IV. Operating Condition for Gas Chromatography

Instrument	Verian Model 3700
Detector	Flame Ionization Dector
Column	15% Ov-275 Chromosormosorb. W. AW. 80/100 200cm×6.35mm×2mm
Column temperature	170°C
Detector temperature	240°C
Intet temperature	230°C
Flow rate	N ₂ 20ml/min Air 300ml/min H ₂ 30ml/min
Attenuator	4
Range	10 ⁻⁹ Amp/sec
Chart Speed	1cm/min
Injection Volume	0.4μl

GC를 사용하였으며 조작 조건은 Table IV와 같다.

2. 실험방법

Table I에 의해 준비된 Dough (두께 7mm의 경 80mm 내경 38mm) 100g을 油溫 180°C에서 한 쪽 변을 1분 30초씩 3분동안 Table I에 의한 3I의 기름에서 7시간 튀김한 결과 약 840kg의 Dough를 사용하였다. 본실험에 사용한 Table II의 silicone oil은 N-Hexane을 희석용매로 3I의 유지에 0.5ppm 1ppm, 5ppm씩 첨가 하였다.

1) AV: AOAC²³⁾법에 따름

2) COV: Dinitrophenylhydrazine에 의한 정색법²⁴⁾에 따라 공시험의 차를 기준으로 440mμ에서 흡광도로서 표시하였다.

3) TBA값: TBA에 의한 정색법²⁴⁾에 따라 공시험의 차를 기준으로 530mμ에서의 흡광도로서 표시하였다.

4) 색상: spectro법²⁴⁾에 따라 460mμ, 550mμ, 620mμ, 670mμ에서의 흡광도를 0.01까지 측정하여 다음 식에 의해 색도를 표시하였다.

$$1.29D_{460} + 69.7_{550} + 41.2D_{650} - 56.4D_{670}$$

5) 석유 ether 불용성 산화산의 정량²⁵⁾은 Arens 방법을 사용 하였다.

III. 결과 및 고찰

본실험에서의 매 시간마다의 측정치 Table V와

Table V. Changes in the Characteristics of frying oil at every hour

Sample hour	Control					0.5ppm				
	AV	COV	TBA	color change	P.E.*	AV	COV	TBA	color change	P.E.
0	0.07	9.30	1.60	0	0.01	0.07	9.30	1.60	0	0.01
1	0.21	19.0	3.50	0	0.10	0.18	12	4.00	0	0.02
2	0.26	22.0	4.50	0	0.15	0.41	14	5.50	0	0.02
3	0.52	24.0	5.50	3.0	0.22	0.45	15	6.00	1	0.03
4	0.78	27.0	8.10	8.5	0.28	0.70	18	7.00	4	0.06
5	1.13	31.0	9.0	16.0	0.36	0.98	26	7.60	17	0.20
6	1.40	45.0	9.0	19.0	0.49	1.25	41	9.00	24	0.40
7	1.70	60.0	15.0	44.0	0.63	1.50	55	3.00	44	0.54

Sample hour	1ppm					5ppm				
	AV	COV	TBA	color change	P.E.	AV	COV	TBA	color change	P.E.
0	0.07	9.30	1.60	0	0.01	0.07	9.30	1.60	0	0.01
1	0.21	12	1.80	0	0.01	0.15	14	2.90	0	0.05
2	0.22	12	2.00	0	0.02	0.26	15	3.00	0	0.06
3	0.52	13	3.00	1	0.02	0.42	17	3.20	1	0.14
4	0.65	17	4.00	3	0.05	0.62	23	6.00	5	0.15
5	0.79	25	4.80	7	0.15	0.95	29	7.50	17	0.22
6	1.00	36	5.00	10	0.30	1.20	43	8.50	23	0.35
7	1.18	52	5.10	19	0.52	1.41	58	10.50	47	0.60

*P.E.: Petroleum ether insoluble oxidized fatty Acid

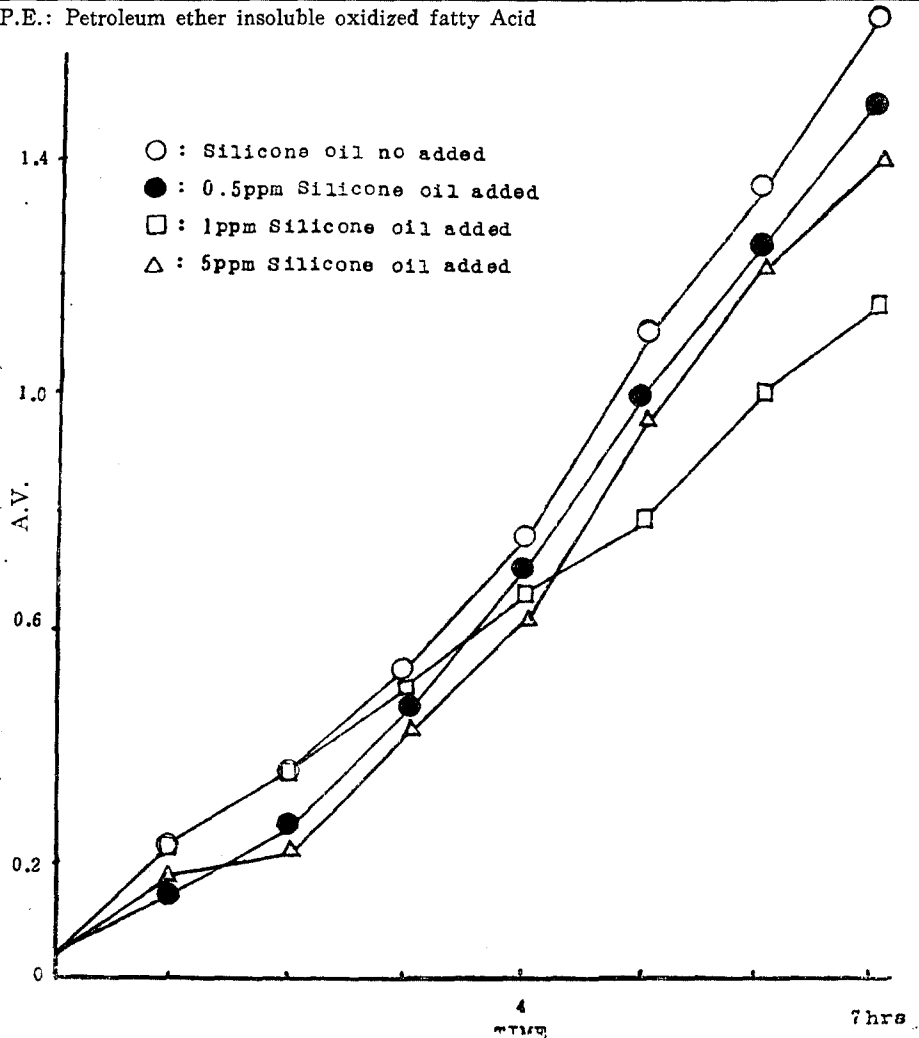


Fig. 1. Change, of Acid Value by the frying hours of the Frying oil.

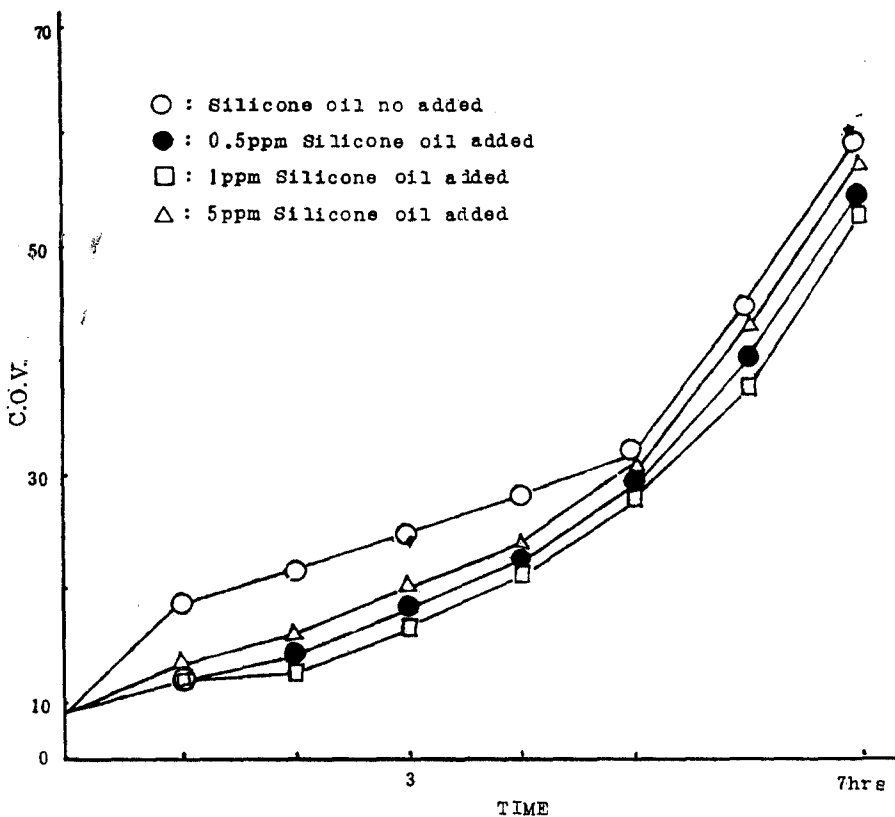


Fig. 2. Changes of Carbonyl Value by the frying hours of the Frying oil.

같다.

1. AV의 변화

Table III의 조성을 갖는 튀김재료를 Table I에 표시한 대두유로 튀김時 AV의 변화와 대두유에 silicone oil 0.5ppm, 1ppm, 5ppm을 각각 첨가한 기름에서 AV의 변화를 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 7시간을 시점으로 무첨가유와 비교해 보면 0.5ppm은 17.6%, 1ppm은 30.59%, 5ppm은 17.06%이며 가장 유효한 산화, 억제, 첨가량은 1ppm임을 알 수 있었다.

2. COV의 변화

AV의 변화 측정과 같은 조건을 갖는 시료의 COV측정 결과는 Fig. 2와 같다. 유지의 산화분해

에 의하여 더욱 촉진됨으로 튀김과정에서의 열화 정도를 측정 하기 위하여 COV 변화를 측정하였으며 대두유를 튀김하는 과정에서 생성되는 臭氣성분인 cis-4-heptal, cis-6-nonenal, trans-6-nonenal 등의 aldehyde는 silicone oil을 첨가 함으로써 생성이 억제되는 한 방법임을 알 수 있었으며 7시간을 시점으로 무첨가유와 비교해 보면 0.5ppm이 8.33%, 1ppm이 13.33% 5ppm이 3.33%의 산화 억제효과를 나타내었다.

3. TBA값의 변화

AV의 변화 측정과 같은 조건을 갖는 시료의 TBA값의 변화는 Fig. 3와 같다. 7시간을 시점으로 무첨가유와 비교時. 0.5ppm에서 13%, 1ppm에서 66%, 5ppm에서 30%의 malonaldehyde 생성 억

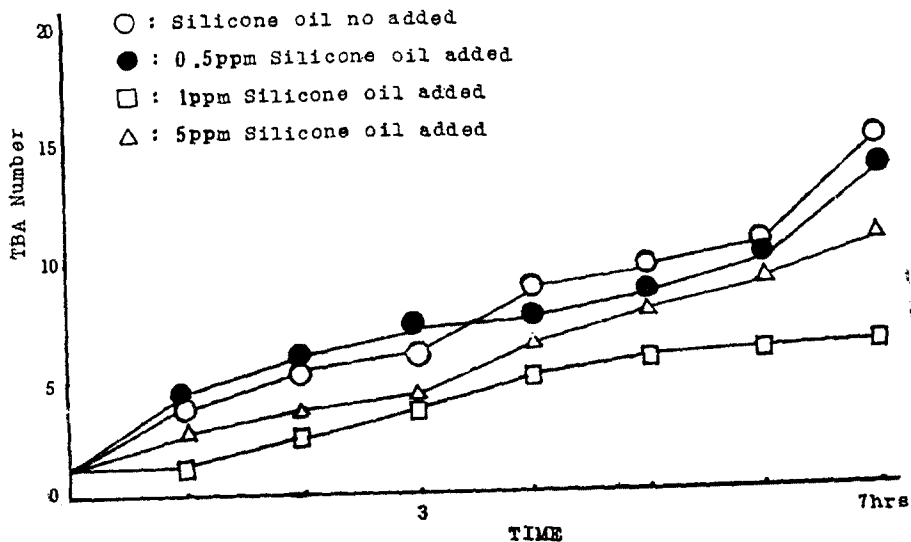


Fig. 3. Changes of TBA Number by the frying hours of the Frying oil.

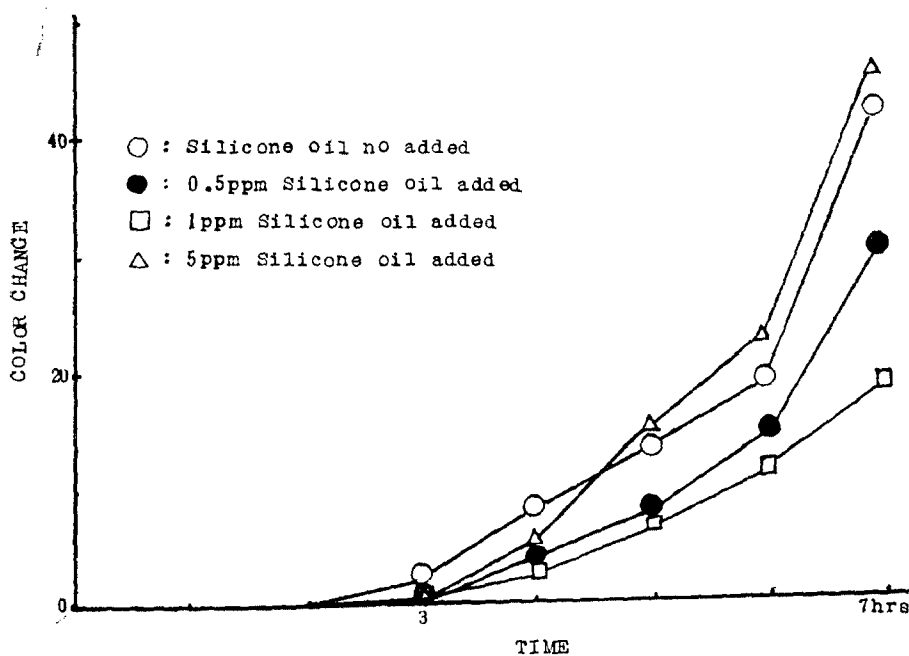


Fig. 4. Changes of Color by the frying hours of the Frying oil.

제 효과를 나타냈다. silicone oil [0.5ppm]이 무첨가유보다 큰 차이가 없음은 너무나 미량이라서 효

과가 없었고 5ppm이 1ppm에 비해 적은 효과를 나타냄은 과량으로 인한 결과라고 생각된다.

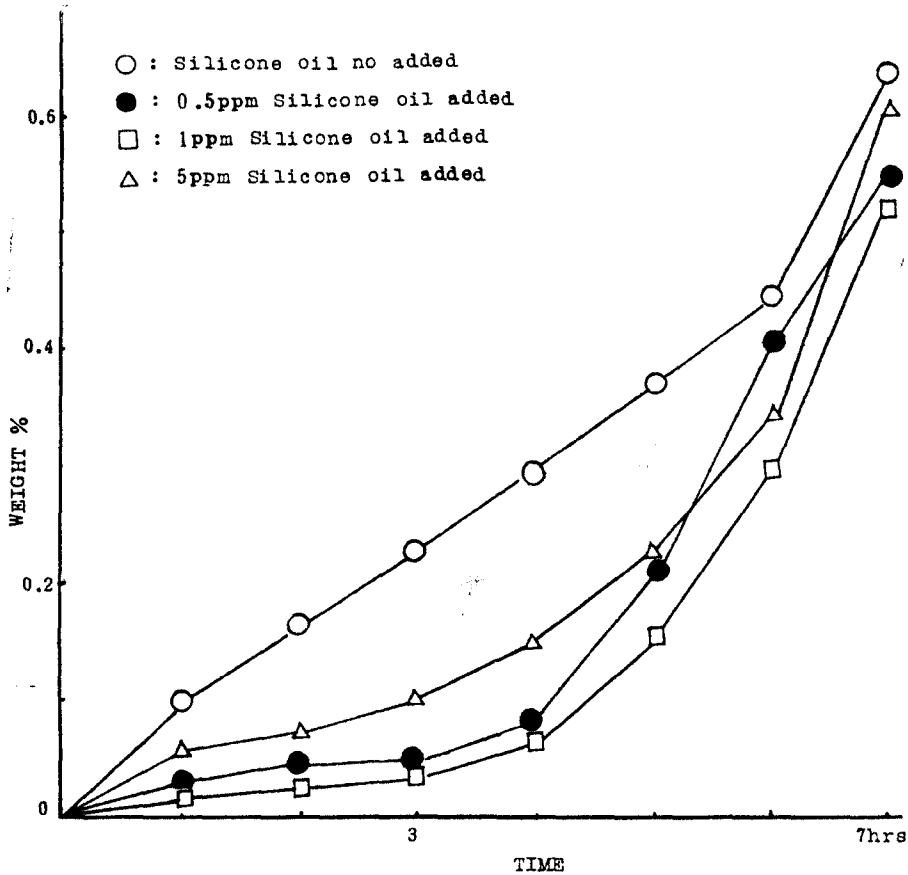


Fig. 5. Changes of Content of petroleum ether insoluble oxidized fatty acid by the frying hours of the Frying oil.

4. 색상의 변화

AV의 변화 측정과 같은 조건을 갖는 시료의 색상변화는 2-2에 전술한 작파장에서의 흡광도를 측정 한 결과로서 Fig. 4에 나타냈다. 7시간을 시점으로 무첨가유와 비교時 0.5ppm은 31.8%, 1ppm은 55.68% 5ppm은 6.82%의 착색 억제효과가 있었다.

5. 석유 ether의 불용성 산화 지방산량의 변화

AV의 변화 측정과 같은 조건으로 매시간 측정 한 결과는 Fig. 5와 같이 점차 증가하였다. 7시간

후 무첨가유와 비교時 0.5ppm은 14.29%, 1ppm은 17.46%, 5ppm은 4.76%의 억제 효과를 볼 수 있었다. 불포화지방산을 많이 함유하고 있는 대두유의 가열時 일어나는 열중합은 튀김 유지의 열화 기준이 될 수 있을 정도로 중요시 되고 있으며 또한 열중합유의 독성에 대한 여러 보문^{4,16,25,28}이 있다.

6. GC에 의한 지방산의 변화

Table IV와 2-3에 기술한 조건으로 AV이 변화 측정과 같은 조건을 갖는 시료물 7시간 가열후 GC에 의해 분석한 결과는 Fig. 6와 같으며 이를 중량 %로 표시한 것이 Table VI와 같다. 튀김 유

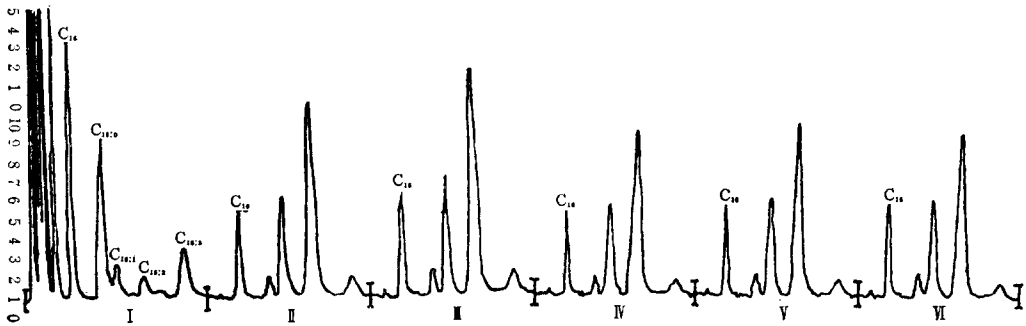


FIG. 6. Gas Chromatogram of fatty acid of the Frying oil.

- I. Gas Chromatogram of fatty acid of standard
- II. Gas Chromatogram of fatty acid of fresh oil
- III. Gas Chromatogram of fatty acid of no silicone oil added
- IV. Gas Chromatogram of fatty acid of 0.5ppm added
- V. Gas Chromatogram of fatty acid of 1ppm added
- VI. Gas Chromatogram of fatty acid of 5ppm added

Table IV. Fatty Acid Composition of Frying Oil During Frying Doughnut (Wt%)

Fatty acid	Sample	fresh oil	control	0.5ppm	1ppm	5ppm
Palmitic Acid		100.99	11.31	12.60	12.28	13.18
Stearic Acid		4.08	4.33	4.53	4.39	4.80
Oleic Acid		23.19	23.56	24.13	23.70	24.50
Linoleic Acid		54.50	52.03	51.90	51.36	49.78
Linolenic Acid		7.18	8.15	6.08	7.56	7.09
Others		0.06	0.62	0.68	0.71	0.65

지는 가열에 의하여 열중합과 산화를 받으며 또한 가수분해도 일어나 유지의 지방산조성의 변화를 예상하였으나 큰 변화는 없었으며 미지의 저급지방산이 생성됨을 Fig. 6에서 알 수 있는데 이는 지방산이 산화되어 분열이 생겨 생성되는 것으로 생각된다. GC법에 의한 지방산의 함량측정으로는 유리지방산 산화지방산 또는 중합지방산등이 다 함께 정량되므로 큰 변화를 볼 수 없음을 알았다. 앞으로 GC에 의한 열화변화를 측정할 수 있는 방법이 시도되어야 하겠다.

IV. 결 론

대두유로 Doughnut을 튀김하는 과정에서 무침

가유와 Silicone oil 0.5ppm, 1ppm 5ppm을 첨가한 유지에서의 AV, COV, TBA, 색상, 석유 ether 불용성 산화산, GC에 의한 지방산의 변화를 각각 측정된 결과 Silicone에의 첨가는 무침가유보다 모든 값에 있어서 유지의 열화를 억제하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 억제 효과에 대하여 i) 분자막 형성 ii) 유지의 대류를 억제 iii) silicone oil의 발수성등에 의한다는 諸說²⁶⁾이 있으나 어느 기능에 의한 것인지 알 수 없는 시점에서 본 실험을 기초로 하여 앞으로의 연구가 더욱 요구 된다. 본 실험에서는 silicone oil 1ppm 첨가유에서 가장 현저한 열화억제 효과를 측정할 수 있었다. 끝으로 본실험에서는 Doughnut을 튀김재료로 가열시간을 7시간 하였으나 그 외에 다른 튀김재료, 7시간

이상의 가열방법, 첨가 silicone에의 알맞은 농도²⁷⁾ 첨가시간의 변화와 재첨가시간의 변화와 재첨가, 또한 영양학적인 측면과 생리적인 측면등에 따른 문제에 대하여도 앞으로 많은 연구가 시도 되어야 하겠다.

참 고 문 헌

1. 신정균, 대한가정학회지, 11, 374, (1973)
2. 김영민, 안숙자, 대한가정학회지, 14, 655, (1976)
3. 노신애, 대한가정학회지, 14, 995, (1976)
4. Aitzetnüller, K., Fette, Seifen, Anstrichmittel., 78, 83, (1976)
5. Sedlack, B.A., Fette, Seifen, Anstrichmittel., 71, 133, (1969)
6. 湯木悅二, 油化學, 19, 644 (1970)
7. 島田惇子, 油化學, 28, 724(1979)
8. 吉松藤子, 油化學, 19, 627(1970)
9. 島田惇子, 家政誌, 25, 120(1974)
10. Perkins, E.G., Van Akkeren L.A., J. Am. oil chemists Soc., 42, 782(1965)
11. Sims, R.J. and Stahl, H.D., The Baker Digest, 44(5), 50(1920)
12. Thampson, T.A., Pawlose, M.M., Reddy, B.R., Krishnamurthy, R.G. and Chang, S.S., Food Technol., 21, 405(1970)
13. Poling, C.E., Warner, W.D., f. Am. oil Chemists's Soc., 39, 315, (1962)
14. Poling, C.E., Warner, W.D., J.Nutr, 72, 109 (1960)
15. 自台鴻, 金田尚志, 油化學, 27, 851(1978)
16. Frankelet al. J. Am. oil Chemists' Soc., 38, 134(1961)
17. 최홍식, 권태완, 한국식품과학회지 5, 1, (1973)
18. Martin, J.B., V.S. Pat. 2, 634, 213(1953)
19. 大田靜行, 油化學, 23, 259(1974)
20. Freeman, I.P., oil Chemists' Soc., 50, 101 (1973)
21. 吉富和彦, 油化學, 14, 730(1965)
22. 富田盛, 油化學, 23, 333(1974)
23. Official method of the of analysis of the association of official analytical chemists, 1980
24. 기본유지 분석시험법, 일본 유화학회지 1973
25. Arens, M., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 79, 310(1977)
26. 薄木理郎, 일본 식품공업학회지, 25, 6, 28(1978)
27. Rock, S.P., Fisher, L., and Roth, H., J. Am. Oil Chemists' Soc., 44, 102A (1967)