

Potato Chip 제조시 TBHQ와 Silicone 첨가유에 의한 저장 연장 효과

정병두 · 이순재*

농협 농산물가공기술연구소, *대구효성카톨릭대학교 식품영양학과

Storage Effectiveness of Deep-Fried Potato Chip Prepared with Canola Oil Fortified with TBHQ and Silicone

Byoung-Doo Jung and Soon-Jae Rhee*

Institute for Agricultural Food Technology, National Agricultural Cooperative Federation

**Department of Food and Nutrition, Taegu Hyosung Catholic University*

Abstract

The oxidative stability of the potato chip prepared with canola oil fortified with antioxidants was studied to explore the possibility of substituting it for imported frying fats and oils. BHT, BHA, TBHQ and silicone were added to the oil at a level of 0.02% and 10 ppm, respectively. Potato chip samples were prepared in a commercial scale and stored at $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ for 5 months. The oxidative stability of the extracted oils from potato chips during storage was estimated on the basis of some their physico-chemical changes, such as acid values, peroxide values, iodine values, anisidine values, fatty acid composition of the oils. An organoleptic test for the flavor of the samples was also performed. The oxidative stability of the samples was estimated on the basis of the changes of the parameter values. The effectiveness of the antioxidants was in the order of canola oil+TBHQ (0.02%)+silicone (10 ppm) > canola oil+TBHQ (0.02%) > canola oil+BHA (0.02%)+silicone (10 ppm) > canola oil+BHT (0.02%)+silicone (10 ppm) > canola oil+BHA (0.02%) > canola oil+BHT (0.02%) > canola oil. The antioxidant effect of canola oil+TBHQ (0.02%)+silicone (10 ppm) was more salient than any other antioxidant used in the potato chip.

Key words: canola oil, frying oil, potato chip, antioxidants, silicone

서 론

Snack foods인 potato chip의 저장 안정성은 frying 과정중 frying oil의 유리 지방산, 카보닐화합물 형성과 가열 중합^(1,2) 등에 의해 영향을 받게 되며, 저장 중에 일어나는 자동 산화에 의한 과산화물의 형성과 그 분해 등이 가장 큰 문제가 되고 있다. 튀김시 산화 안정성을 개선하고 저장 안정성을 보다 안전하게 관리하기 위해서 국내에서 사용이 허가되어 있는 항산화제들로는 토크페롤류, butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT), tertiarybutyl hydroquinone (TBHQ), isoamyl gallate, ascorbic acid⁽³⁾ 등이 있다. 본 연구에서는 potato chip 제조 과정에서 발생하는

potato chip의 기름 함량이 40%정도까지 흡수하게 되는데 이 흡수된 기름이 저장과 유통되는 동안 potato chip의 품질을 유지⁽⁴⁾하는데 결정적인 영향을 준다.

따라서 관능검사 결과 맛이 가장 우수하다고 판단되는 canola oil을 선정하였으나 이 기름은 불포화 지방산이 높아 산화 안정성이 낮아서 potato chip을 장기간 저장시 산패의 발생율이 증가하는데 항산화제를 첨가하지 않은 제품과 식품 항산화제인 BHA, BHT, TBHQ와 소포제인 silicone⁽⁵⁾(dimethylpoly siloxane)을 첨가한 canola oil의 산화 안정성을 검토하기 위하여 저장 기간별 potato chip에서 추출한 유지 산화 안정성에 관한 것을 일부 화학적, 물리적 특성의 변화와 potato chip의 관능 검사 결과를 통해서 산패 정도를 조사하고자 하였고 저장 중의 변화를 조사함으로써 potato chip의 저장 수명 연장 및 제품 품질의 향상을 가져와 결과적으로 양질의 고급 제품을 개발하려는 데 그 목적을 두었다.

Corresponding author: Byoung-Doo Jung, Institute for Agricultural Food Technology, National Agricultural Cooperative Federation, 38-27 Wondang-dong Dukyung-gu, Goyang-si, Kyongki-do 412-707, Korea

재료 및 방법

재료

Potato chip 제조에 사용한 frying oil은 오뚜기(주)에서 항산화제가 첨가되지 않은 canola oil로서 탈색, 탈취를 거친 정제 유지였으며 frying oil 시험을 위하여 canola oil+BHT (0.02%), canola oil+BHA (0.02%), canola oil+TBHQ (0.02%), canola oil+BHT (0.02%)+silicone (10 ppm), canola oil+BHA (0.02%)+silicone (10 ppm), canola+TBHQ (0.02%)+silicone (10 ppm)를 사용하였다. BHT, BHA (Sigma Chemical Co., U.S.A.), TBHQ (Aldrich Chemical Co., Inc., U.S.A.)와 식용 유지용의 silicone (dimethyl poly siloxane)는 信越化學工業(주)의 KF-96 ADF를 사용하였다. 이 canola oil의 실험전 물리적, 화학적 성질은 Table 1과 Table 2 같았다.

Potato chip의 제조

본 실험에서 potato chip의 가공 적성에 맞는 Nor-chip 감자를 선별하여 이물질을 제거하고 박피하여 1.2~1.3 mm 두께로 제조하여 시료 처리를 행한 후 물기를 마른휴지로 충분히 제거하고 canola oil에 온도는 $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 로 slices 10 g을 넣어 2분 30초간 stainless steel제 fryer에 튀겨 제조하였다.

Potato chip의 저장

Table 1. The fatty acid compositions of the canola oil before experiment

지방산 조성	Canola oil
C14:0	0.6
C16:0	4.2
C16:1	0.2
C18:0	1.4
C18:1	59.5
C18:2	21.7
C18:3	9.2
C20:1	1.2
C22:1	0.7

Table 2. Some physico-chemical characteristics of canola oil before experiment

분석 항목	Canola oil
Acid value	0.07 ± 0.0
Peroxide value	10.22 ± 0.02
Iodine value	119.2 ± 0.13
Anisidine value	3.72 ± 0.04
Refractive index	1.470 ± 0.05
Dielectric constant	0.72 ± 0.02

각 batch에서 frying한 potato chip 50 g을 상온에서 냉각시킨 후 polyethylene bags (OPP 20/PE 15/AL 중 PE 12/SURLYN 18)에 넣어 저장 안정성을 측정하기 위하여 온도는 25°C , 습도 70%의 항온기에 저장하여 30일 간격으로 일부 물리적, 화학적 성질을 측정하였고 기준 제품은 질소충진을 하고 온도 -18°C 의 냉암소에 보관하여 동시에 측정하였다.

Potato chip의 유지의 추출

유리 지질은 각 potato chip을 50 g에 ethyl ether 160 mL를 사용하여 Soxhlet 추출장치에 의하여 16시간 추출하여 여과한 후 감압 농축기로 60°C 에서 ethyl ether를 제거하여 얻은 것을 각 추출 유지 시료로써 사용하였다.

Canola oil의 화학적, 물리적 특성의 측정

산가는 Pearson의 방법⁽⁶⁾에 따라 측정하였고 과산화물가는 AOCS법 Cd 8-53⁽⁷⁾에 의하여 측정하고 AOCS법 Cd 1-25⁽⁷⁾에 따라 측정하였고 IUPAC method II. D. 26⁽⁸⁾으로 측정하였다.

지방산 조성의 분석

Canola와 항산화제 첨가유의 지방산 조성은 AOCS 방법⁽⁷⁾에 의하여 BF3를 촉매로 methylation시킨 다음 gas chromatographic method (Hewlett packard 5890A, U.S.A.)로 칼럼은 SP2330, carrier gas는 질소 (30 mL/min), 칼럼 온도는 195°C 로 하였고 FID검출기 온도는 240°C 로 하여 분석하였다.

관능 검사의 방법

본 검사에 panel요원 20명을 선정하여 각각의 potato chip의 품질 평가를 위하여 튀김공정에서 항산화제 종류에 따라 overall (9), texture (9), crispness (5), flavor (9), freshness (9), aftertaste (9)의 종합 평가를 위한 관능 검사를 9점 기호척도법으로 실시하였다. 시료 간의 유의차 검증을 하기 위하여 NCSS (T-test)를 실시하였다. 표준품과 5%의 유의 수준에서 유의 차가 생겼을 때를 potato chip의 산패취 발현 시기로 하였다.

결과 및 고찰

Potato chip의 저장 안정성에 미치는 항산화제의 효과

산가의 변화: 유지는 산화될수록 가수분해에 의한 유리 지방산의 증가와 과산화물에서 생성되는 카아보닐류 산화로 인한 산의 형성 때문에 산가는 증가한다.

Potato Chip 제조시 TBHQ와 Silicone 첨가유에 의한 저장 연장

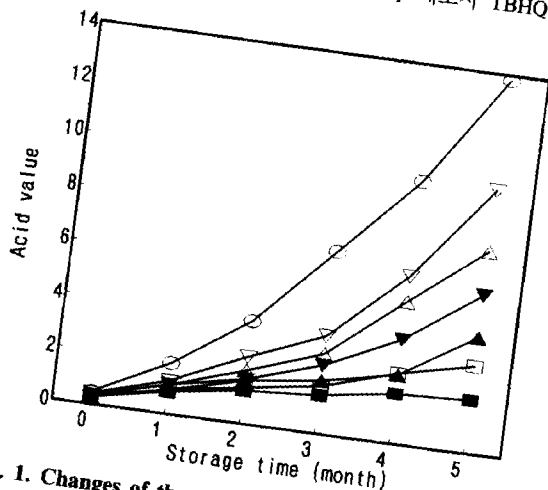


Fig. 1. Changes of the acid values in the extracted oils from the potato chips during storage time. ■—■: TBHQ+Silicone, □—□: TBHQ, ▲—▲: BHA+Silicone, ▼—▼: BHT+Silicone, △—△: BHA, ▽—▽: BHT, ○—○: CANOLA.

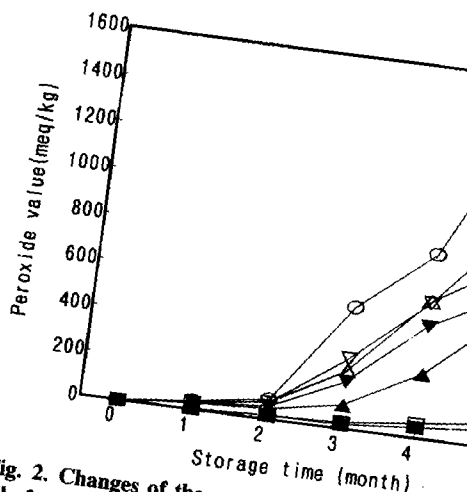


Fig. 2. Changes of the peroxide values in the extracted oils from the potato chips during storage time. ■—■: TBHQ+Silicone, □—□: TBHQ, ▲—▲: BHA+Silicone, ▼—▼: BHT+Silicone, △—△: BHA, ▽—▽: BHT, ○—○: CANOLA.

Fig. 1에서 나타난 바와 같이 chips은 온도 25°C, 습도 70%의 항온기에 저장중 canola oil로 가공한 potato chip에서 추출한 oil의 2개월째 AV는 3.82로 나타났으며, canola oil+TBHQ (0.02%)에서 추출한 oil의 2개월째 AV는 1.34로 나타났다. Canola oil+TBHQ (0.02%) +silicone (10 ppm)에서 추출한 oil의 2개월째 AV는 1.22로 나타났다. 저장 초기에는 산가의 변화가 적었으나 유효 기간이 끝난 후인 2개월 이후에는 급격한 증가를 보였다. 2개월 이후의 산가의 증가 속도는 canola oil+TBHQ+silicone > canola oil+TBHQ > canola oil+BHA+silicone > canola oil+BHT+silicone > canola oil+BHA > canola oil+silicone 첨가유의 산가는 초기에서는 거의 변화가 없었다. 이러한 경향은 오카다[®] 등의 즉석 라면의 보존 시험에서 저장 초기에는 거의 변화가 없다가 유효 기간이 끝난 후에서야 급격한 증가를 보인 결과와 일치하였다.

과산화물가의 변화

Fig. 2에서 나타난 바와 같이 chips를 온도 25°C, 습도 70%의 항온기에 저장하여 저장 중 POV의 변화를 살펴본 결과 canola oil을 이용하여 조제한 potato chip에서 추출한 oil의 2개월째 POV는 86.5로 나타났으며 3개월째는 528.6으로 급격한 변화가 나타났으며, canola oil+TBHQ에서 추출한 oil의 2개월째 POV는 19.67로 나타났으며 3개월째 POV가 26.87로 나타났다. Canola oil+TBHQ+silicone을 이용한 potato chip에

서 추출한 oil은 2개월째 POV가 15.72로 나타났으며 3개월째 POV가 19.48로 나타났다. Canola에 TBHQ 첨가한 경우에는 3개월 저장하는 동안 그 과산화물가는 전반적으로 월등히 낮은 것으로 나타났다. Silicone은 잔 거품 발생을 억제시키고 oil이 급속히 검은 색으로 변하는 것과 연기 발생을 완화시키는 효과가 있는 것으로 사료된다. Sherwin[™]은 식물성유에서 TBHQ는 그 어떤 다른 항산화제보다도 항산화력이 현저하다고 하였고 또 이[®]는 methyl silicone은 튀김 안정성을 증가시킨 반면 TBHQ는 저장 안정성을 증가시켰다고 하였다. 본 실험에서 TBHQ가 뛰어난 항산화력이 있음을 보여준 결과는 이상의 연구 보고들의 결과와 일치하는 것이었다. Silicone 첨가한 경우가 저장 안정성이 첨가 하지 않은 경우 보다 탁월한 효과가 있는 것으로 나타났다.

오오드가의 변화

Fig. 3에서 나타난 바와 같이 chips를 온도 25°C, 습도 70%의 항온기에 저장하여 저장 중 IV의 변화를 살펴본 결과 potato chip에서 추출한 oil의 2개월째 IV는 102.3으로 나타났으며 3개월째는 93.1로 급격한 변화가 나타났으며 canola oil+TBHQ을 이용한 potato chip에서 추출한 oil의 2개월째 IV는 115.2로 나타났으며 3개월째 IV가 114.3으로 나타났다. Canola oil+TBHQ+silicone을 이용한 potato chip에서 추출한 oil은 2개월째 IV가 116.1로 나타났다. 위에서 보는 바와 같이 canola oil+TBHQ+silicone에서 friving치는

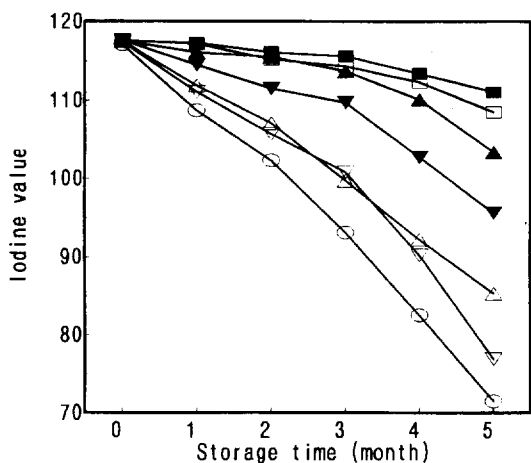


Fig. 3. Changes of the iodine values in the extracted oils from the potato chips during storage time. ■—■: TBHQ+Silicone, □—□: TBHQ, ▲—▲: BHA+Silicone, ▼—▼: BHT+Silicone, △—△: BHA, ▽—▽: BHT, ○—○: CANOLA.

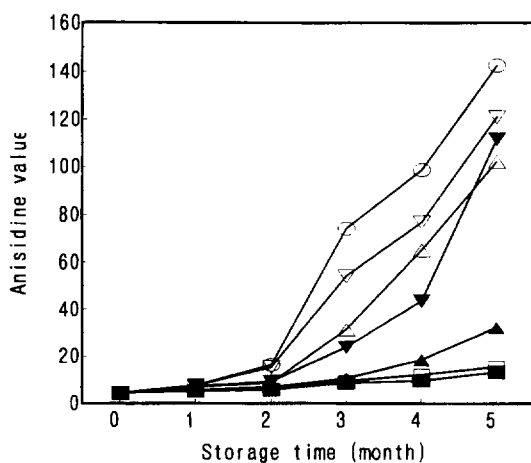


Fig. 4. Changes of the anisidine values in the extracted oils from the potato chips during storage time. ■—■: TBHQ+Silicone, □—□: TBHQ, ▲—▲: BHA+Silicone, ▼—▼: BHT+Silicone, △—△: BHA, ▽—▽: BHT, ○—○: CANOLA.

tato chip의 경우에는 항산화제와 소포제를 첨가하는 것이 요오드가의 변화를 줄여 줌으로써 식품에서 self life의 연장에 기여하는 것으로 나타났다.

아니시딘가의 변화

Fig. 4에서 나타난 바와 같이 chips를 온도 25°C, 습도 70%의 항온기에 저장하여 저장 중 아니시딘가의 변화를 살펴본 결과 potato chip에서 추출한 canola oil의 2개월째 아니시딘가는 16.4로 나타났으며 3개월째는 74.2로 급격한 변화가 나타났으며 canola oil+TBHQ를 이용한 potato chip에서 추출한 oil의 2개월째 아니시딘가는 6.2로 나타났으며 3개월째 아니시딘가가 9.5로 나타났다. Canola oil+TBHQ+silicone을 이용한 potato chip에서 추출한 oil은 2개월째 아니시딘가가 5.8로 나타났으며 3개월째 아니시딘가가 8.7로 나타났다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 canola oil+TBHQ+silicone에서 첨가하지 않은 기름보다 아니시딘가의 증가 속도가 월등히 완만한 곡선을 유지하는 것으로 나타났다. 실험 결과 silicone은 기름 표면에 얇은 막을 형성하여 공기와 기름의 접촉을 차단하고 튀김유의 대류를 억제하는 효과가 있는 것으로 사료되었다.

지방산 조성의 변화

Canola oil과 canola oil+TBHQ+silicone을 이용한 potato chip에서 추출한 oil의 처음과 저장후 월별 지방

산 조성의 변화는 Table 3과 4에서와 같이 온도 25°C, 습도 70%의 항온기에 저장하여 추출한 지방산 조성의 변화를 살펴본 결과 linoleic acid는 canola oil의 2개월째 14.9%로 나타났으며 4개월째는 12.2%로 급격한 감소하는 변화가 나타났으며 반면 oleic acid는 2개월째 68.6%로 나타났으며 4개월째는 68.8%로 급격한 증가하는 변화가 나타났으며 linoleic acid는 canola oil+TBHQ+silicone을 이용한 potato chip에서 추출한 oil의 2개월째 20.6%로 나타났으며 4개월째는 20.1%로 완만한 감소하는 변화가 나타났으며 반면 oleic acid는 2개월째 62.3%로 나타났으며 4개월째는 62.6%로 완만한 증가하는 변화가 나타났으며 실험 대조구의 불포화도 비율이 상당히 감소했고 canola oil+TBHQ+silicone의 첨가유에서는 완만하게 변화를 나

Table 3. Changes of the fatty acid compositions of the extracted oils from the potato chips deep-fried with canola oil during storage time

Fatty acid	Storage time (month)					
	0	1	2	3	4	5
C16:0	3.8	4.0	5.1	5.7	7.6	8.7
C16:1	0.5	0.5	0.8	0.7	0.9	1.1
C18:0	2.1	2.2	2.7	3.1	3.5	3.7
C18:1	61.9	62.1	64.3	66.5	70.4	72.1
C18:2	20.6	20.1	17.8	15.7	10.3	8.2
C18:3	8.4	8.5	6.6	5.3	4.8	3.4
C20:1	1.7	1.6	1.5	1.6	1.7	1.6
C22:1	1.0	1.0	1.2	1.4	1.5	1.2

Table 4. Changes of the fatty acid compositions of the extracted oils from the potato chips deep-fried with canola oil and TBHQ+silicone during storage time

Fatty acid	Storage time (month)					
	0	1	2	3	4	5
C16:0	3.7	3.8	3.9	4.1	4.3	4.4
C16:1	0.5	0.5	0.6	0.6	0.7	0.8
C18:0	2.0	1.9	1.8	1.9	1.9	1.8
C18:1	61.4	61.8	62.7	62.9	63.2	63.7
C18:2	21.0	20.9	20.8	20.6	20.4	20.3
C18:3	8.6	8.1	7.2	7.0	6.8	6.5
C20:1	1.8	1.8	1.7	1.7	1.6	1.5
C22:1	1.0	1.2	1.3	1.2	1.1	1.0

타났다. Linoleic acid 함량이 감소함에 따라 oleic acid 함량은 증가했으며 이는 해당 유지의 자동 산화 초기에 linoleic acid 중의 이중결합이 공격받았거나 먼저 선택적으로 여러 반응에 참여했기 때문인 것으로 추정되며 Khattab 등⁽¹⁾의 결과와 일치하는 것이었다.

관능 검사의 결과

관능 검사는 가장 직접적이고 실제적인 산패 측정 방법이다. 산패가 관능 검사에 의해 감지될 때는 보통 상당한 산패로 산화와 과산화물의 분해반응이 일어나고 그 현상이 관능적으로 감지되는 시점부터 산패취의 정도가 매우 빠르게 증가하였다. Table 5에 의하면 canola oil은 2개월부터 overall, flavor, aftertaste의 항목에 약간의 유의 차를 나타내었으며 3개월부터 crispness를 제외하고는 모든 항목에서 유의 차가 나타났으며 4개월부터는 대부분 항목에 유의 차가 나타났으며 5개월에는 전 항목에서 유의 차가 심하게 나타났다. 본 실험에서는 canola oil은 제조일로 부터 2개월 이내에 potato chip을 먹는 것이 양질의 식품을 섭취할 수

Table 5. The shelf-life test of canola oil during storage time

class	Storage Time (month)					
	0	1	2	3	4	5
overall	NSD ⁽¹⁾	NSD	SD/L ⁽²⁾	SD/L	SD/L	SD/H ⁽³⁾
texture	NSD	NSD	NSD	SD/L	SD/L	SD/H
crispness	NSD	NSD	NSD	NSD	SD/L	SD/L
flavor	NSD	NSD	SD/L	SD/L	SD/L	SD/H
freshness	NSD	NSD	NSD	SD/L	SD/L	SD/H
aftertaste	NSD	NSD	SD/L	SD/L	SD/H	SD/H

NSD=no significant difference between test and control-95% CL.

SD/L=test significant difference lower score than control-95% CL.

SD/H=test significant difference higher score than control-95% CL.

Table 6. The shelf-life test of canola oil+TBHQ (0.02%)+silicone (10 ppm) during storage time

class	Storage Time (month)					
	0	1	2	3	4	5
overall	NSD	NSD	NSD	NSD	SD/L	SD/H
texture	NSD	NSD	NSD	NSD	NSD	SD/L
crispness	NSD	NSD	NSD	NSD	NSD	SD/L
flavor	NSD	NSD	NSD	SD/L	SD/L	SD/H
freshness	NSD	NSD	NSD	NSD	SD/L	SD/L
aftertaste	NSD	NSD	NSD	NSD	SD/L	SD/H

NSD=no significant difference between test and control-95% CL.

SD/L=test significant difference lower score than control-95% CL.

SD/H=test significant difference higher score than control-95% CL.

있을 것으로 사료된다. Table 6에 의하면 canola oil + TBHQ (0.02%)+silicone (10 ppm)에서 2개월까지는 전 항목에서 유의 차가 없고 self life에 문제가 없었으며 3개월에는 flavor에만 유의 차가 있어 canola oil+TBHQ (0.02%)+silicone (10 ppm)에서 산화 안정성이 있으므로 potato chip의 self life연장에 아주 효과가 있는 것으로 나타났고 4개월부터 overall, flavor, freshness, aftertaste의 항목에서 유의 차가 나타났으며 5개월부터는 전 항목에 유의 차가 심하게 나타났다. 따라서 canola oil+TBHQ+silicone를 첨가한 실험에서는 제조일로 부터 4개월 이내에 potato chip을 먹는 것이 양질의 식품을 섭취할 수 있을 것으로 사료된다.

요 약

Potato chip을 제조시 canola유를 선택하여 potato chip을 제조하는 과정에서 발생하는 potato chip의 기름 함량이 40%정도까지 흡수하게 되는데 이 흡수된 기름이 저장과 유통되는 동안 potato chip의 품질을 유지하는데 결정적인 영향을 주므로 항산화제인 BHA, BHT, TBHQ와 silicone유를 첨가한 첨가유의 항산화제 효과를 관능 검사와 함께 비교 고찰하였다. Potato chips에서 추출한 oil의 항산화제 효과는 canola oil+TBHQ (0.02%)+silicone (10 ppm)에서 가장 우수한 항산화 효과가 있었고 다음은 canola oil+TBHQ로 안정한 것으로 나타났으며 항산화제를 단독으로 사용한 것보다 silicone를 첨가한 것이 탁월한 안정성을 보였고 항산화제로서 TBHQ가 매우 효과가 있었고 silicone를 첨가한 유지에서 탁월한 저장 안정성을 유지하는 것으로 나타났다. 관능검사 결과 canola oil은 2개월부터 overall, flavor, aftertaste의 변화에 약간의

유의차를 나타내었으며 TBHQ과 silicone을 첨가한 oil는 2개월에서는 전 항목에서 변화가 없었고 4개월 부터 overall, flavor, freshness, aftertaste의 항목에서 유의차를 나타내었으며 따라서 2개월 정도 저장 안정성이 연장되는 효과가 있는 것으로 나타났다.

문 헌

1. Nawar, W.W.: Thermal degradation of lipids, *J. Agr. Food Chem.*, **17**, (1969)
2. Perkins, E.G.: Formation of non-volatile decomposition products in heated fats and oils. *Food Technol.*, **21**, 611 (1967)
3. 이준식: TBHQ, BHA, BHT 및 methyl silicone이 식용유의 저장성과 고온에서의 저장성과 고온에서의 안정성에 미치는 영향. 한국식품과학 회지, **10**(2), 250 (1987)
4. Gould, W.A.: *Quality Assurance Manual for the Manufacture of Potato Chips and Sanck Foods*. Potato Chip/Sanck Food Assoc., Columbus, Ohio 7, 23 (1976)
5. Lisinska, G. and Sobkowicz, G.: In *Control of Food Quality and Food Analysis*, ed. Birch G.G. and Parker K.J. Applied Science, London, p203 (1983)
6. Pearson, D.: *Laboratory Techniques in Food Analysis*. Butterworth & Co., Ltd., London, p125 (1970)
7. A.O.C.S.: AOCS Official and Tentative Method, 2nd ed., *Am. Oil Chem. Soc.*, Chicago, Method Ce 1-62 (1964)
8. I.U.P.A.C.: *Standard method for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, 6th ed., Pergamon press, p.143 (1979)
9. 岡田安司, 小山吉人: 即席 ラーメンの 保存試験, 日本食品工業學會誌, **16**(8), 341 (1969)
10. Sherwin, E.R.: Antioxidants for vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 430 (1952)
11. Khattab, A.H., A.H. El Tinay, H.A. Khalifa and S. Mirghani: Stability of Peroxidized Oils and Fats to High Temperature Heating, *J. Sci. Food Agric.*, **25**, 689 (1974)

(1996년 12월 16일 접수)