

Propolis의 첨가가 식빵의 저장수명과 노화에 미치는 영향

김종태 · 이수정 · 황재관* · 김철진 · 안병학
한국식품개발연구원, *연세대학교 생물산업소재연구센터

Effect of Propolis Addition on the Shelf-Life and Staling of White Bread

Chong-Tai Kim, Soo-Jeong Lee, Jae-Kwan Hwang*, Chul-Jin Kim and Byung-Hak Ahn

Korea Food Research Institute

*Bioproducts Research Center, Yonsei University

Abstract

Propolis extract was added to white bread(P1-1.48%, P2-0.74%, P3-0.37%), prepared in the straight-dough method, and its effects on shelf-life, antimicrobial activity, staling and sensory evaluation of white bread were investigated. In all P1, P2 samples, added propolis inhibited the growth of fungi, and the more propolis extract was added, the higher degree of inhibition of fungal growth was observed. The staling rates of white breads with P1, P2 and P3 were retarded by 22.5%, 19.2% and 6.4% respectively compared to that of control, and the Avrami exponent was similar in all samples. As a result of sensory evaluation, flavor, off-flavor, texture and overall acceptability of P2 and P3 were not significantly different from that of control.

Key words: propolis, antimicrobial activity, staling, white bread

서 론

Propolis는 꿀벌들이 꽃봉오리나 나무(특히, 포플러와 살리네시아 나무)로부터 채취한 수지물질과 여기에 꿀벌의 타액 및 분비물이 섞여 이루어진 수지상 물질로서, 어원은 그리스어 Pro (before)와 Polis (city)의 합성어에서 유래되며, 고대의 양봉업자들은 꿀벌(bee)들이 벌집 입구에 propolis를 사용하여 벽을 세운다고 하여 propolis라고 명명하였다고 한다⁽¹⁾. Propolis의 성분은 여러 가지 복합물질로 구성되어 있고 생산지역에 따라서 다양한 차이를 보이고 있는데, 일반적으로 propolis의 주성분인 방향성 발삼(Balsam)류가 50~55%, 밀납(wax)이 30~40%, 지방질이 10%이며, 이외에 아미노산, 유기산, 화분, 미량원소(알루미늄, 칼슘, 규소, 철, 구리, 망간, 아연, 스트론튬), 비타민, 플라보노이드, 프로비타민, 향균물질, 효소(amylase, cathepsinase, lipase, trypsinase) 등의 다양한 성분이 5~10% 함유되어 있으며, 물리적 특성은 비중이 1.127이고 융점은 62.5°C가 된다⁽²⁾. 이들 물질을 정성적으로 분석하면 약 19가지의 다른 물질들로 이루어져 있는

데 대표적인 것을 살펴보면 cinnamic acid, cinnamic alcohol, chrysin, methyl protocatechic aldehyde, isovanillin, acacetin, pinostrobin, 5-oxy-7, 4-dimethoxyflavonone, 5, 7-dioxy-3, 4-dimethoxy-flavone, 3, 5-dioxy-7, 4-dimethoxy-flavone, 4-dimethoxy-flavone, 5-oxy-7, 4-dimethoxy-flavone 등이 있으며, 식물성 페놀인 caffeic acid를 분리정제한 결과, galangin, chrysin, tectochrysin, izalpinin, pinocembrin 등의 성분이 존재하는 것으로 보고 되었다^(3,4). 그리고 propolis의 알코올 용해성 분획은 순수한 수지성분 뿐만 아니라 필수 지방과 많은 양의 플라보노이드(flavonoids)를 함유하고 있으며, 필수 지방은 propolis 자체의 특성과 온화한 향을 부여하며, propolis 색깔에 있어서 밝은 노란색은 플라보노이드에서 오는 것으로 알려져 있다⁽⁵⁾. 한편, propolis내 함유되어 있는 플라보노이드는 구조상으로 당류와 결합되어 있지 않은 것으로 알려져 있으며, 반면에 식물체에서 얻는 플라보노이드는 당류와 결합된 배당체(glycosides)의 형태로 존재하는데 이러한 이유는 벌에 의하여 채취되어지는 과정의 차이에서 오며, 이러한 것이 propolis가 유일하게 약리학적 특성을 부여하게 되는 원인이라고 한다^(6,7).

최근 Bonvhi 등은⁽⁸⁾ 15가지의 다른 수종에서 얻은 propolis의 분석과 활성물질 및 식이에 대한 연구에서

Corresponding author: Chong-Tai Kim, Korea Food Research Institute, San 46-1 Baekhyun-dong, Bundang-gu, Songnam-si, Kyonggi-do 463-420, Korea

propolis의 성분은 acacetin과 apigenin이 대부분을 차지하고 pinocembrin, quercetin, rutin, vanillin 등이 동시에 존재하며, *Bacillus subtilis*에 대하여 tetracycline보다 53배, *Escherichia coli*에 대하여는 400배 정도로 높은 항균효과가 있음을 보고하였다. 또 propolis로부터 추출한 성분의 *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Trichophyton mentagrophytes* 등에 대한 항균성은 propolis내 함유된 pinocembrin, galangin, pinobanksin, pinobanksin-3-acetate, p-coumaric acid의 benzyl ester, 카페인산 에스터 등과 같은 성분의 작용에 의한 것으로 밝혀 졌다⁹⁾. 한편, 식품에 있어서 미생물의 생육억제를 통하여 선도유지를 위한 목적의 이용에 대한 연구는 smoked-meat 제품을 propolis의 알코올 추출물로 전처리 하여 저장할 경우, *Aspergillus ochraceus*, *Aspergillus sulphureus*, *Bacillus sp.* 등의 균에 대하여 항균력을 보여 수개월 정도까지 신선도가 유지가 됨을 보고한 결과¹⁰⁾를 제외하고는 식품에 직접적 이용을 위한 적용연구는 국내외적으로 드문 실정이며, 1995년 국내에서도 식품공전¹¹⁾에 propolis식품이 정식으로 등재되어 건강보조식품으로 사용할 수 있도록 허가되었다.

따라서 본 연구에서는 생리적 기능성이 우수한 propolis 추출물을 식품첨가제로 폭넓게 사용하기 위한 응용연구로서 propolis를 첨가하여 식빵을 제조하고, propolis에 의한 식빵의 선도와 품질유지에 관계하는 항균성과 노화방지 효과를 살펴 보았다.

재료 및 방법

식빵의 제조

식빵은 강력분(대한제분) 밀가루를 사용하여 직접 반죽법에 의하여 제조하였으며, 처리구는 밀가루에 대하여 propolis의 함량이 1.48% (P1), 0.74% (P2), 0.37% (P3)가 되게 대조구(C) 반죽에 첨가하였으며, 자세한 원료조성은 Table 1과 같다.

균주의 접종 및 항균력

사용균주는 식빵에서 분리한 푸른 곰팡이를 사용하였으며, 포자의 접종은 PDA 평판배양후 포자를 멸균 생리식염수에 2×10^6 /mL 수준으로 현탁하여 대조구와 propolis를 첨가한 얇게 썰은 식빵에 접종하여 멸균된 비닐팩에 4조각씩 펼친 상태로 넣고 25°C로 유지되는 항온기에서 0, 2, 3, 4, 5, 및 6일간 저장하면서 곰팡이의 성장상태를 관찰하였다.

Table 1. Formula for white bread

Ingredients ¹⁾	%
Sugar	8
Butter	8
Salt	2
Yeast	3
Stabilizer	1
Water	30
Milk	30
Egg	8
Defatted milk	2

¹⁾All ingredient percentages based on wheat flour.

노화도 측정

제조된 식빵의 노화도는 25°C로 유지되는 항온기에 저장하면서 0, 2, 3, 4, 5, 및 6일간 마다 시료를 취하여 Texture analyzer (TA XT-2, Stable Micro System, Ltd., U.K.)를 사용하여 빵 절단면의 단단함을 10회 반복 측정하였으며, limiting modulus는 시료 식빵을 5°C의 냉장고에 6일간 저장후 단단함을 측정된 값으로 결정하였다. 이때 모든 측정조건은 TPA (texture profile analysis) test, pre-test speed는 5.0 mm/sec, test speed는 0.5 mm/sec, post test speed는 10 mm/sec, distance (strain)는 50%, trigger force는 20 g이었으며, 250 mm perspex cylinder probe를 사용하였다. 그리고 측정된 값으로부터 Kim과 D'Appolonia¹²⁾가 사용한 Avrami식에 의하여 Avrami 지수와 노화속도상수를 구하였다.

관능검사

식빵의 관능검사는 15명의 훈련된 관능요원의 시험을 거친후 채점 척도시험법에 의하여 품질이 우수한 경우는 1점, 매우 불량한 경우는 9점으로 하였다. 실험은 3회 반복 실시하였으며, 그 결과를 김 등¹³⁾의 방법에 따라 통계처리하였다.

결과 및 고찰

Propolis의 항균성 및 식빵의 저장성

대조구와 propolis를 첨가한 식빵을 25°C에서 0~6일간 저장하면서 곰팡이가 성장하는 상태를 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. 저장일 3일까지는 대조구와 처리구 모두 곰팡이 생장이 관찰되지 않았으나 4일부터는 대조구(C-4)에 있어서 곰팡이 포자현탁액을 접종한 부위에 지름 7 mm 크기의 푸른 곰팡이가 형성되기 시작하였다. 그러나 처리구 P1-4과 P2-4는 곰팡이가 성장하지 않았고, P3-4는 지름 약 4 mm 크기의 곰팡

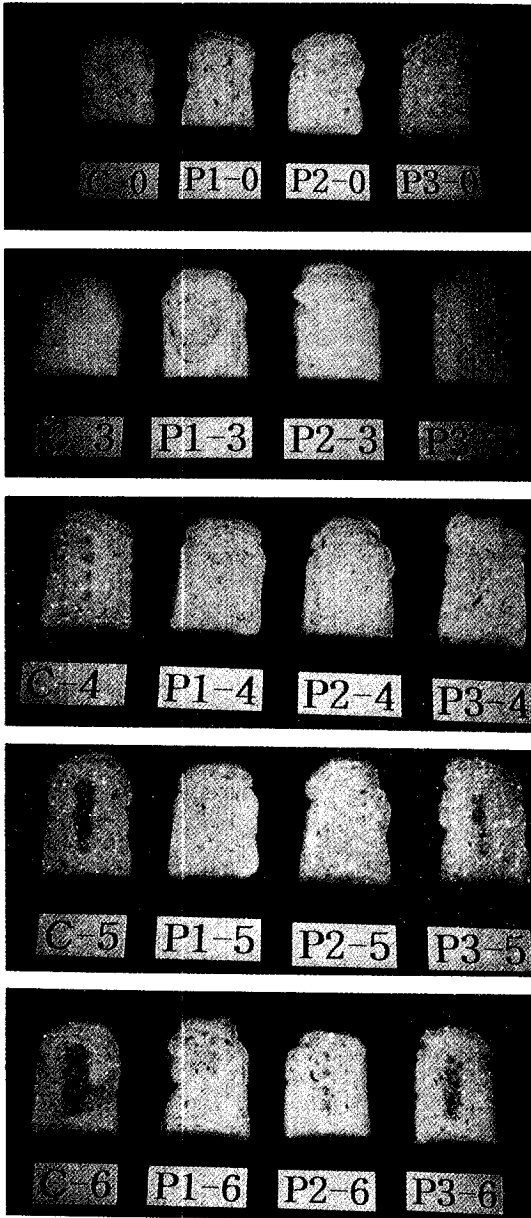


Fig. 1. Internal appearance of white breads to which were added 1.48, 0.74 and 0.37% of propolis extracts during storage from 0 to 6 days at 25°C. C: control, P1: white bread with 1.48% propolis, P2: white bread with 0.74% propolis, P3: white bread with 0.37% propolis, numbers that marked behind each abbreviation indicates the day of storage.

이 포자가 형성되었다. 저장 5일째에는 대조구와 P3-5가 각각 15 mm와 20 mm 크기의 곰팡이가 눈에 띄게 성장되었고, P1-5와 P2-5의 경우도 흰색포자가 조금씩 형성되기 시작하였다. 저장 6일째는 대조구와 P3-6는

곰팡이에 의하여 심하게 부패되었으며, P2-6도 5 mm 정도 크기의 푸른 곰팡이가 형성되었으나 P1-6는 곰팡이 생장이 크게 지연되었다.

이상과 같은 결과에 비추어 볼때, 첨가된 propolis는 식빵의 저장중 부패에 가장 크게 관여하는 곰팡이균에 대하여 항균능력이 있는 것으로 판단되며, P1, P2 및 P3의 순으로 곰팡이 성장저해효과가 큰 것으로 보아 propolis를 식품의 선도유지와 항균에 관련한 식품 첨가제로 사용할 경우 propolis의 첨가량의 결정도 중요한 요소로 작용함을 알 수 있다. 또한 본 연구에서 밀가루의 반죽과정에서 propolis를 첨가하여 오븐에서 구운후 식빵내에 함유된 propolis의 항균성을 살펴본 결과임을 고려할 때, 열에 매우 안정함을 알 수 있었으며, 이러한 사실은 빵류 및 과자류 제품에 기능성을 부여하기 위하여 propolis 첨가시, 가공중 열이 수반될 수 있는 propolis의 유용성분의 손실이나 파괴를 우려하지 않고 사용할 수 있는 큰 장점을 지닌 천연 식품소재임을 입증하는 결과라 할 수 있다.

식빵의 노화도

식빵을 25°C에서 저장하면서 빵표면 조직의 단단함을 측정하고 Avrami 분석을 하여 초기의 단단함(E_0), 저장 6일째의 단단함(E_6), limiting modulus (E_l), Avrami 지수(n) 및 노화속도상수($1/k$)를 Table 2에 나타내었다. 식빵의 단단함은 E_0 , E_6 , E_l 에 있어서 대조구보다 P1, P2, P3가 낮은 값을 보였고, Avrami 지수는 저장시간 $\log t$ 와 $\log[-\ln \frac{(E_l - E_t)}{(E_l - E_0)}]$ 와의 관계를 도시하여

Fig. 2의 직선식의 기울기로부터 구하였다. 이때 대조구와 propolis 첨가시료 모두 0.93~1.04의 범위로 정수 1에 가까운 값을 보였다. 이같이 저장중 식빵 조직의 단단함이 증가하는 현상은 일반적으로 전분성분중 아밀로오스보다는 아밀로펙틴의 노화에 의한 결과이며, 아밀로오스는 분자간 회합이 비교적 빨리 일어나 초기 빵 조직감의 굳기에 영향을 주는 반면에 아밀로펙틴은 저장중 계속적으로 회합이 진행되는 것으로 알려져 있다⁽¹⁴⁾. 본 연구의 결과 Avrami 지수가 일반적인 전분의 노화와 비슷한 정수 1에 가까운 값을 보이는 것은 첨가한 propolis가 식빵의 저장중 전분의 노화작용에 큰 영향을 미치지 않았음을 알 수 있다. 한편, 식빵의 노화속도상수는 Fig. 3에서와 같이 저장시간과 $\ln(E_l - E_t)$ 과의 직선 관계식에서 얻은 기울기의 역수로부터 구하여 Table 2에 나타내었다. 대조구에 비하여 P1, P2, P3가 각각 22.5%, 19.2% 및 6.4%의 노화속도 지연효과가 있음을 알 수 있었으며, 일반적으로 지질

Table 2. Firmness value, Avrami exponent and overall time constant of white bread stored at 25°C for 6 days

White breads	$E_0^{5)}$	$E_6^{6)}$	$E_L^{7)}$	$n^{8)}$	$1/k^{9)}$
C ¹⁾	389.23±12.16	1075.54±22.79	1615.41±374.3	0.96	8.73
P1 ²⁾	398.24±18.00	900.83±43.27	1432.34±21.22	0.93	10.83
P2 ³⁾	299.57±23.11	847.28±30.12	1365.85±24.63	1.04	10.43
P3 ⁴⁾	293.14±16.23	1079.11±52.59	1566.74±32.45	0.93	9.29

¹⁾Control.

²⁾White bread with 1.48% propolis.

³⁾White bread with 0.74% propolis.

⁴⁾White bread with 0.37% propolis.

⁵⁾Firmness of white bread at 0 time.

⁶⁾Firmness of white bread after 6 day storage.

⁷⁾Limiting modulus.

⁸⁾Avrami exponent.

⁹⁾Retrogradation time constant (day).

또는 계면활성제는 전분 특히, 아밀로오스와 작용하여 복합체를 형성함으로써 노화를 지연시키는 효과가 있다는 보고^(15,16)와 일치한다. Joensson과 Toernase⁽¹⁷⁾는 빵에 계면활성제의 함량을 0.5% 이상 첨가할 경우 빵속의 단단해지는 현상을 현저하게 감소할 수 있다고 하였으며, Krog 등⁽¹⁸⁾은 monoglyceride (MG)와 이것의 diacetyl tartaric acid ester (DATEM)를 빵에 첨가하여 전분의 노화현상을 살펴본 결과, MG는 밀가루 반죽의 유리 또는 용해성 아밀로오스와 주로 상호작용하여 아밀로오스-지질 복합체 함량이 증가된다는 반면, DATEM은 MG보다는 효과적이지는 못하였지만 아밀로펙틴의 노화를 지연시켰고 동시에 아밀로오스-지질 복합체를 형성함을 밝혔다. 따라서 식빵의 노화지연에 대한 propolis의 효과는 본 실험에 사용한 propolis의 특성을 살펴볼 때, 실험에 사용한 propolis가 함유

하고 있는 지방질과 왁스 및 당류 복합물질 등으로 이루어진 계면활성 물질의 작용에 의한 것으로 예측된다. 이러한 사실은 식빵에 첨가한 MG와 아밀로오스의 복합체는 다소 유연성(flexible)을 갖기 때문에 아밀로오스와 아밀로펙틴과의 작용이 감소함으로써 전분의 노화가 지연될 수 있거나, MG에 의한 전분의 팽윤 또는 용해도 감소가 효과적인 antifirming제로 작용할 수 있다는 다양한 계면활성제의 첨가효과 연구^(16,19)가 상관성 있는 결과로서 뒷받침하고 있다.

식빵의 관능검사

대조구와 propolis를 첨가하여 제조한 식빵을 구워낸 직후 향미, 이취, 조직감 및 전체적인 기호성에 대한 관능검사 결과를 Table 3에 나타내었다. 식빵의 향미와 이취는 propolis 함량이 많이 첨가된 P1이 prop-

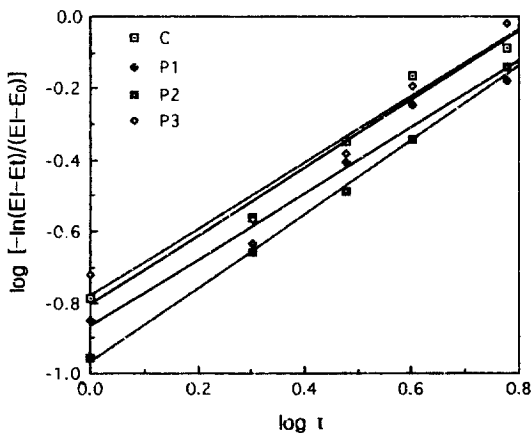


Fig. 2. Plot of $\log [-\ln(EI-Et)/(EI-E_0)]$ against $\log t$ of white bread stored at 25°C. C: Control, P1: White bread with 1.48% propolis, P2: White bread with 0.74% propolis, P3: White bread with 0.37% propolis.

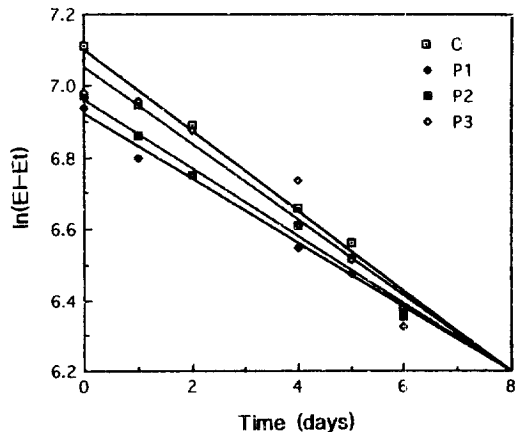


Fig. 3. Plot of $\ln(EI-Et)$ against time of white bread stored at 25°C. C: Control, P1: White bread with 1.48% propolis, P2: White bread with 0.74% propolis, P3: White bread with 0.37% propolis.

Table 3. Sensory evaluation of white bread after baking

White breads	Flavor	Off-flavor	Texture	Overall acceptance
C ¹⁾	5.4 ^{ab}	5.5 ^{ab}	5.3 ^a	5.5 ^b
P1 ²⁾	6.7 ^{ab}	7.1 ^{ab}	5.2 ^b	6.5 ^b
P2 ³⁾	5.8 ^a	6.6 ^a	5.4 ^a	5.6 ^b
P3 ⁴⁾	5.6 ^a	6.3 ^a	5.3 ^a	5.4 ^b

¹⁾Control, ²⁾White bread with 1.48% propolis, ³⁾White bread with 0.74% propolis, ⁴⁾White bread with 0.37% propolis.
^{a)}Mean scores are not significantly different at 5% level.

olis 고유의 향이 잔존하여 관능검사시 비교적 강하게 감지됨으로서 5% 수준에서 유의성을 보였으나, 조직감과 전체적인 기호도는 대조구와 P1, P2, P3의 식빵 모두가 유의적인 관계를 보이지 않았다. 따라서 식빵 제조시 propolis의 첨가량은 저장성 향상과 노화속도 지연에 효과적으로 작용하면서 관능검사에서도 좋은 기호성을 보인 P2 제품이 함유한 0.74%가 적절할 것으로 판단된다.

요 약

Propolis 추출물을 첨가하여(P1-1.48%, P2-0.74%, P3-0.37%) 식빵을 제조하고, 식빵의 선도와 품질유지에 관계하는 항균성과 노화방지 효과 및 관능특성을 살펴 보았다. propolis가 첨가된 P1, P2, P3 식빵시료 모두 곰팡이의 생장이 억제되었으며, propolis의 첨가량이 많을수록 저해효과도 증가하였다. 식빵의 저장중 노화속도는 P1, P2, P3가 대조구에 비하여 각각 22.5%, 19.2% 및 6.4%씩 지연효과가 있었으며, Avrami 지수는 정수 1에 가까운 값을 보였다. 관능검사 결과 P2와 P3가 대조구와 비교시 식빵의 향미, 이취, 조직감, 전체적인 기호성에 있어서 유의적인 차이를 보이지 않았다.

문 헌

1. MediHerb Newsletter: Propolis: A natural antibiotic. MediHerb Pty Ltd., Dec. (1988)
2. Ghisalberti, E.L.: Propolis : A review. *Bee world*, **60**, 59 (1979)

3. Schneidewind, E.M., Kala, H., Linzer, B. and Metzner, J.: Zur Kenntnis der Inhaltsstoffe von Propolis. *Pharmazie*, **30**, 803 (1975)
4. Cizmarik, J. and Matel I.: Examination of the chemical composition of propolis. I. Isolation and identification of the 3, 4-dihydroxycinnamic acid (caffeic acid) from propolis. *Experientia*, **26**(4), 713 (1970)
5. Cizmarik, J. and Trupl, J.: Propolis-Wirkung auf Hautpilze. *Pharmazie*, **31**, 55 (1976)
6. Popravko, S.A. and Gurevich, A. and Kolosov, M.N.: Flavonoid components of propolis. *Khimya Prir. Soedin.*, **5**(6), 476 (1969)
7. Go, K., Hayashi, M., Tsuruni, K. and Fujimura, H.: Action of flavonoids on increased vascular permeability and fragility. *Acta Sch. med. Gifu*, **22**(4), 582 (1974)
8. Bonvehi, J.S., Coll, F.V. and Jord , R.E.: The composition, active components and bacteriostatic activity of propolis in dietetics. *JAOCS*, **71**(5), 529 (1994)
9. Metzner, J., Bekemeier, H., Paintz, M. and Schneidewind, E.: On the antimicrobial activity of propolis and propolis constituents. *Pharmazie*, **34**, 97 (1979)
10. Pepeljnjak, S. and Jalšenjak, I.: Uses of propolis extract for preserving food against microbiological contamination. *Microbiologie-Aliments-Nutrition*, **2**, 301 (1984)
11. 보건복지부 : 식품공전, 한국식품공업협회, p.475 (1997)
12. Kim, S.K. and D'Appolonia, B.L.: Effect of pentosans on the retrogradation of wheat starch gels. *Cereal Chem.*, **54**, 150 (1977)
13. 김광옥, 김상숙, 성내경, 이영춘 : 관능검사 방법 및 응용, 신광출판사, 서울, p.250 (1993)
14. Schoch, T.J. and French, D.: Studies on bread staling. I. The role of starch. *Cereal Chem.*, **24**, 231 (1966)
15. Osman, E.M., Leith, S.J. and Fles, M.: Complexes of amylose with surfactants. *Cereal Chem.*, **38**, 449 (1961)
16. Legendijk, J. and Penning, H.J.: Relation between complex formation of starch with monoglycerides and the firmness of bread. *Cereal Sci. Today*, **15**, 354 (1970)
17. Joensson, T. and Toernase, H.: The effect of selected surfactants on bread crumb softness and its measurements. *Cereal Foods World*, **32**, 482 (1987)
18. Krog, N., Olesen, S.K., Toernases, H. and Joensson, T.: Retrogradation of the starch fraction in wheat bread. *Cereal Foods World*, **34**, 281 (1989)
19. Roach, R.R. and Hosoney, R.C.: Effect of certain surfactants on the starch in bread. *Cereal Chem.*, **72**(6), 231 (1966)

(1997년 7월 11일 접수)