

## 천연 항산화제와 포장재질이 Waffle의 산화 안정성에 미치는 영향

신 언 환 · 한 규 흥\*

울산과학대학 호텔조리과

\*경희대학교 식품공학과

## Effect of Natural Antioxidant and Packaging Material on the Oxidative Stability of Waffle

Eon-Hwan Shin and Gyu-Hong Han\*

*Department of Hotel Culinary Arts, Ulsan College*

*\*Department of Food Engineering, Kyunghee University*

### ABSTRACT

This study was conducted to evaluating the antioxidative activities of waffle by natural antioxidants combination (tocopherol, rosemary extract and tea polyphenol) and packaging. Waffle stored at 25°C and 35°C for 70 days were evaluated for acid value, peroxide value and Q<sub>10</sub> value. Tocopherol, either alone or with rosemary and tea polyphenol, was highly effective in inhibiting lipid oxidation of waffle at 25°C and 35°C. Especially among them, rosemary extract exhibited the best synergistic effect, as determined by peroxide value measurement. Waffle was then packaged under the following packing materials (OPP/DL/VMCPP, PET/DL/VMCCP). As the temperature condition, the modified atmosphere decrease in waffle package and increase peroxide value. This result indicated that the PET package was more effective in reducing oxidation than the OPP package.

Key words : waffle, natural antioxidant, packaging, rosemary.

### I. 서 론

Waffle은 벌집 무늬, 격자 무늬가 새겨진 2장의 철판 사이에 반죽을 흘려 붓고 구운 과자로 크림이나 잼을 충전해서 먹는 프랑스의 Gaufre에 해당한다<sup>1)</sup>. 일반적으로 waffle은 화학적 팽창제에 의해 팽창되는 batter형과 yeast에 의해 팽창되는 dough형으로 구분되며, 풍부한 맛을 부여하기 위하여 버터가 첨가된다<sup>2)</sup>. 그러나 waffle은 170°C 전후의 고온에서 baking이 되고, 장시간에 걸쳐 상온에서 유통되기 때문에 waffle내에 존재하는 유지의 산패로 인하여 품질 저하가 일어난다. 이러한 품질변화의 원인은 자

유 라디칼에 의해 시작되는 불포화 지방 성분의 산화반응인데<sup>3)</sup>, 지방이 공기, 빛과 온도 등의 외부환경 요인에 접하게 될 때, 산화반응이 시작되고 식품의 단백질, 탄수화물, 색소, 비타민 등과 결합하여 향미, 조직, 영양분들의 원하지 않는 품질변화를 일으키는 것이다<sup>4)</sup>. 즉, 식품중의 지방이 산패되면 산패취(off-flavor)를 내어 식품의 관능적인 품질이 저하되고, 생체에 필요한 필수지방산 함량도 낮아지며, 지용성 비타민의 운반체로서의 역할을 상실할 뿐 아니라 산화로 인하여 생성된 생성물들은 식품중에 잔류하여 계속적으로 산패를 촉진시키게 된다<sup>5)</sup>.

식품에서의 유지 산패를 억제시키는 방법은 식품내의 유지 함량 자체를 낮게 유지하고, 고도 정제된 유지를 사용하여 산패 발생 유도기간을 연장하거나, 산화방지제를 사용하고, 포장에 의하여 산소와의 접촉을 차단하는 방법이 있다. 최근에는 식품의 물성을 조절하여 줄 수 있는 지방대체제를 사용하여 유지 산패에 의한 관능적인 품질 열화를 제거하는 방법도 이용되고 있다<sup>6,7)</sup>. 현재 식품의 산패를 억제하기 위하여 식품에는 일반적으로 산화방지제를 사용하고 있는데 합성 항산화제인 butylated hydroxyanisole(BHA), butylated hydroxytoluene(BHT) 그리고 tertiary butylated hydroquinone(TBHQ)이 많이 이용되고 있다<sup>8)</sup>. 그러나 합성 항산화제의 발암성 및 안전성 등의 문제로 인하여 tocopherol, ascorbic acid 등의 천연 항산화제를 비롯하여 rosemary, thyme, cloves, cinnamon, black pepper, tumeric, ginger, provencal herbs, garlic, onion 등과 같은 여러 식물 및 향신료에서 추출한 항산화 물질에 관한 연구가 진행되고 있다<sup>9-11)</sup>. 특히 천연 항산화제로서 rosemary(*Rosemarinus officinalis* Labiatae) 추출물은 탁월한 열저항성과 강한 항산화력을 가지고 있어<sup>12)</sup> 새로운 산화방지제로서 각광을 받고 있다. Wu 등<sup>13)</sup>은 동·식물유에 rosemary 추출물을 첨가하여 항산화 효과를 검증하였고, turkey sausage에 적용하였을 때에도 높은 항산화 효과를 볼 수 있었다고 하였다.

이에 본 연구에서는 waffle의 품질저하를 일으키는 산패를 억제하고자 천연 항산화제를 첨가하고, 포장재질에 따른 waffle의 품질 특성을 분석 고찰하였다.

## II. 재료 및 실험방법

### 1. 실험재료

#### 1) 실험재료

Waffle의 제조에는 밀가루(대한제분, Seoul, Korea), 물, 효모(La parisienne, DSM Bakery Ingredients, Felixstowe, United Kingdom), 설탕(제일제당, Seoul, Korea), 식염((주)한주, 울산, Korea), 버터(서울우유, Seoul, Korea), 우유(서울우유, Seoul, Korea), Baking Powder(조흥화학, Seoul, Korea)를 각각 사용하였다.

## 2) 천연 항산화제 및 포장재

Waffle에 첨가하는 천연 항산화제는 tocopherol, rosemary extract, tea polyphenol를 (주)향원 스파이스로부터 구입하여 사용하였고, 포장재는 OPP(20 $\mu$ m/DL/VMCCO(20  $\mu$ m) 및 PET(16 $\mu$ m)/DL/VMCCP(25 $\mu$ m)를 사용하여 질소포장을 하여 25 $^{\circ}$ C와 35 $^{\circ}$ C에서 70일간 저장성 시험을 하였다.

## 2. 실험방법

### 1) Waffle의 제조

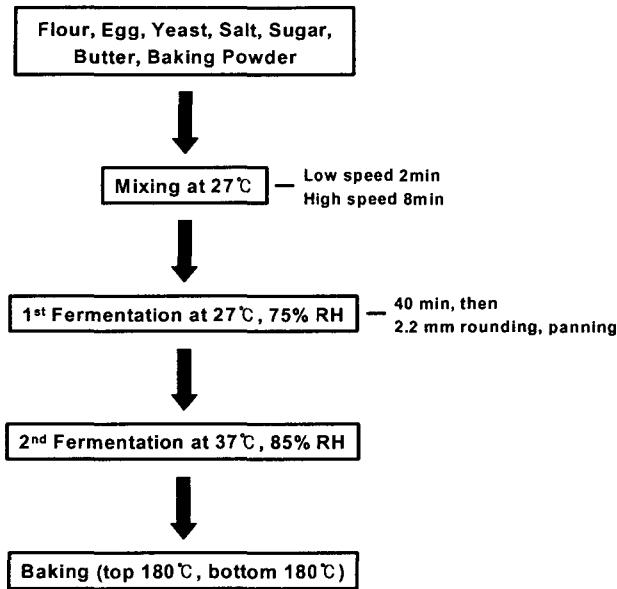
Waffle의 배합비는 <Table 1>에 나타내었다. 밀가루를 기준으로 하여 중력분 80%, 강력분 20%, 전란 30%, yeast 4%, 우유 40%, 소금 1.7%, 설탕 10%, 버터 50%, baking power 2.5%를 혼합하였다. 반죽은 spiral mixer(Maximat, Germany)에 혼합물을 넣은 후 저속에서 2분, 고속에서 8분간 반죽하였으며, 반죽온도는 27 $^{\circ}$ C로 맞추었다. 완성된 반죽은 온도와 상대습도를 27 $^{\circ}$ C, 75%로 설정된 발효실에서 40분간 1차 발효를 하였으며, 생지를 50 g씩 분할하여 2.2mm의 두께로 성형한 후 37 $^{\circ}$ C, 상대습도 85% 2차 발효실에서 20분간 후발효를 하였다. 발효가 완료된 후 전기오븐(대영, Korea)에 넣고, 상부온도 180 $^{\circ}$ C, 하부온도 180 $^{\circ}$ C에서 40초간 구워내었다(Fig. 1).

### 2) 일반성분 측정

Waffle의 일반성분은 AOAC(1990)<sup>14)</sup>의 방법에 따라 조단백질은 micro-Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 조회분은 건식회화법으로 측정하였다.

<Table 1> Composition of waffle

Ingredient	Flour basis (%)
Bread flour	80.00
Cake flour	20.00
Whole egg	30.00
Dry yeast	4.00
Milk	40.00
Salt	1.70
Sugar	10.00
Melted butter	50.00
Baking powder	2.50



<Fig. 1> Flow chart for waffle making.

### 3) Waffle의 산가측정

산가는 AOAC (1990)<sup>14)</sup>의 방법에 따라 시료 3 g을 100 mL 삼각 플라스크에 취하여 ethyl ether와 ethyl alcohol의 일정 비율로(1:1) 혼합한 용액 100 mL를 가하여 지방을 잘 용해하였다. 여기에 지시약인 1% phenolphthalein 용액 2~3방울을 가하여 0.1 N-KOH 용액으로 적정하였다. 지시약이 분홍색이 20~30초간 지속할 때를 종말점으로 적정하여 소비된 0.1 N-KOH 양으로부터 산가를 계산하였다.

$$\text{산가} = \frac{5.611 \times a \times F}{s}$$

$S$  : 시료의 양(g)

$a$  : 0.1N-KOH-ethanol의 소비량(ml)

$F$  : 0.1N-KOH-ethanol의 역가

### 4) Waffle의 과산화물가 측정

Waffle의 과산화물가는 시료 1 g을 플라스크에 취하고 chloroform 10 mL를 가하여 녹인 후, acetic acid 10 mL를 가하여 혼합하고 KI 과포화용액 1 mL를 가한 후 마개를 하고, 1분간 심하게 흔든 다음 10분간 냉암소에 방치한다. 그 후 증류수 30 mL를 가하여 심하게 흔들어 잘 혼합하였다. 1% starch 용액을 지시약으로 하여 0.01 N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액으로 무색이 되는 점을 종말점으로 적정하였다.

$$\text{과산화물가} = \frac{(C - B) \times F}{S} \times 100$$

$C$  : 본 실험에 사용한 0.01N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 사용량(ml)

$B$  : blank test의 0.01N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 사용량(ml)

$F$  : 0.01N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 역가

$S$  : 시료의 양(g)

### 5) Gas 투과성

포장재질에 따른 gas 투과성은 ASTM D1434-82의 dow cell 방법에 의거하여 측정하였다<sup>15)</sup>. Dow cell의  $9.30 \times 10^3$  Pa의 압력하에서 온도 22℃, 상대습도 65%인 조건에서 dow cell으로 하룻동안 필름을 통과하는 가스의 양을 측정하였다.

## Ⅲ. 결과 및 고찰

### 1. Waffle의 일반성분

Waffle의 일반성분은 <Table 2>와 같다. 일반성분에서 waffle내에 탄수화물이 37.77%로 가장 많이 함유되었고, 단백질 18.03%, 회분은 0.97%로 나타났다. 특히 산패와 관련된 지질의 함량은 28.37%의 함량을 보여주어 waffle내에 지질이 많이 존재함을 알 수 있었다.

<Table 2> Proximate composition of waffle

Contents	Composition (%)
Moisture	14.86
Protein	18.03
Lipid	28.37
Carbohydrate	37.77
Ash	0.97
Total	100

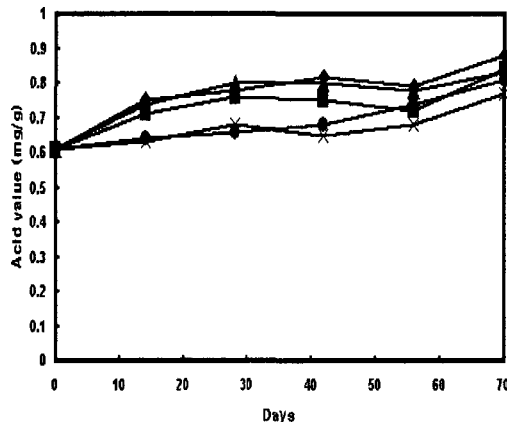
### 2. 천연 항산화제의 효과

천연 항산화제는 식품에 가장 널리 사용하는 tocopherol에 비교하여 제과류에 있어 열저항성과 좋은 향미를 가지고 있는 rosemary와 카테킨류의 항산화력이 우수한 tea polyphenol을 사용하였다. 또한 항산화제의 첨가는 단독으로 사용하는 것보다 2가지 이상의 항산화제를 혼합하여 사용함으로써 그 효과를 증대시킬 수 있어<sup>16,17)</sup>, 본 연구에서는 식품에서 가장 일반적으로 쓰이는 tocopherol를 기본으로 하여 rosemary, tea

polyphenol과 혼합하여 유지산패에 미치는 영향을 알아보았다.

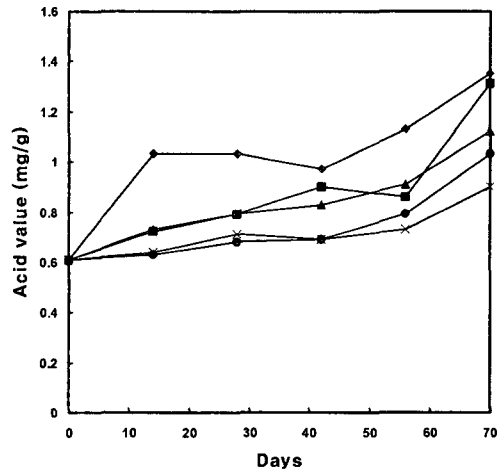
25°C에서 70일간 저장하는 동안 산가를 측정하여 혼합 항산화제가 산패에 미치는 영향을 조사한 결과 항산화제를 첨가하지 않은 control과 tocopherol 200 ppm, tocopherol에 rosemary를 100 ppm 첨가한 것에 비하여 tocopherol에 rosemary, tea polyphenol을 각각 200 ppm씩 첨가한 waffle에서 산가값이 낮게 나타났다(Fig. 2). 이로서 tocopherol에 rosemary와 tea polyphenol을 혼합하였을 때 항산화력의 상승작용을 일으킴을 알 수 있었다. 특히 rosemary와 혼합하였을 경우 가장 효과가 컸는데 이는 ascorbic acid와 rosemary가 beef patty의 상승작용을 일으킨 것과 유사하였다<sup>18)</sup>. <Fig. 3>에서는 35°C에서 저장한 waffle의 산가변화를 나타낸 것이다. 이 역시 25°C에서 저장한 결과와 유사하게 tocopherol을 단독으로 사용했을 때보다 rosemary 100 ppm을 혼합하였을 때 낮은 산가값을 가졌으며, 그 보다는 tea polyphenol, rosemary의 혼합 첨가가 더욱 더 낮은 산패 경향을 보여주었다. 천연 항산화제 중 rosemary는 자신이 함유하고 있는 높은 항산화력 외에 다른 항산화제(tocopherol, sage 등)와 혼합하여 사용하였을 때 상승작용을 일으킨다는 보고<sup>12)</sup>는 본 연구 결과를 잘 설명하고 있다.

Waffle에 있어 과산화물가를 측정하여 혼합 항산화제 첨가가 산패에 미치는 영향을 조사한 결과를 <Fig. 4, 5>에 나타내었다. 산가의 변화와 유사하게 과산화물가의 변화에서도 혼합한 항산화제의 경우가 낮은 과산화물가를 나타내었으며 60일이 지나서는 모두 한계치인 20을 넘어섰다. 그 외 Andreja 등<sup>3)</sup>은 항산화제의 상승효과에 tocopherol과 rosemary보다 rosemary와 ascorbic acid를 혼합하였을 때 유지 산패에



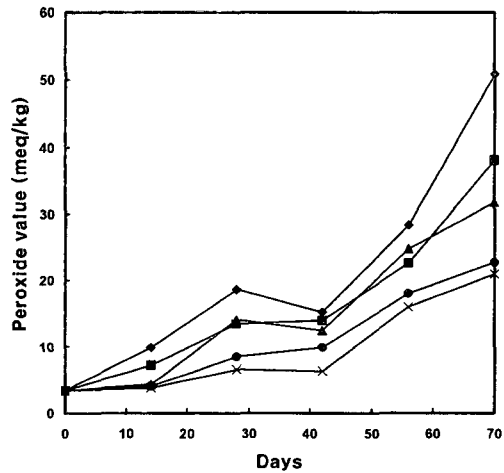
<Fig. 2> Acid values of waffle without antioxidant and with various antioxidants during storage at 25°C.

- ◆, control; ■, tocopherol 200ppm;
- ▲, tocopherol 200ppm + rosemary 100ppm;
- ✱, tocopherol 200ppm + rosemary 200ppm;
- , tocopherol 200ppm + tea polyphenol 200ppm



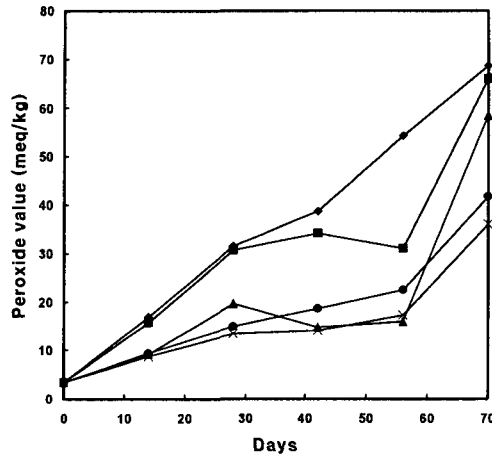
<Fig. 3> Acid values of waffle without antioxidant and with various antioxidants during storage at 35°C.

- ◆, control; ■, tocopherol 200ppm;
- ▲, tocopherol 200ppm + rosemary 100ppm;
- ×, tocopherol 200ppm + rosemary 200ppm;
- , tocopherol 200ppm + tea polyphenol 200ppm



<Fig. 4> Peroxide values of waffle without antioxidant and with various antioxidants during storage at 25°C.

- ◆, control; ■, tocopherol 200ppm;
- ▲, tocopherol 200ppm + rosemary 100ppm;
- ×, tocopherol 200ppm + rosemary 200ppm;
- , tocopherol 200ppm + tea polyphenol 200ppm



〈Fig. 5〉 Peroxide values of waffle without antioxidant and with various antioxidants during storage at 35°C.

- ◆, control; ■, tocopherol 200ppm;
- ▲, tocopherol 200ppm + rosemary 100ppm;
- ✱, tocopherol 200ppm + rosemary 200ppm;
- , tocopherol 200ppm + tea polyphenol 200ppm

더욱 더 큰 항산화 효과를 보여 주었다고 하였다.

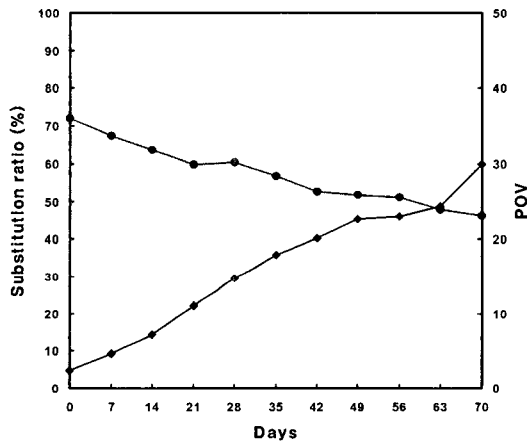
### 3. 포장재질에 따른 효과

혼합 항산화 효과에서 가장 우수하였던 tocopherol과 rosemary를 첨가한 waffle을 포장재질(OPP/DL/VMCCP, PET/DL/VMCCP)에 따라 질소포장하여 과산화물가 및 가스 치환율을 측정하였다. 우선 OPP(oriented polypropylene) 20  $\mu$ m과 VMCCP (vacuum metallized casted polyPropylene) 20  $\mu$ m 사이에 DL(dry lamination)를 붙인 포장재에 밀봉한 것을 25°C와 35°C에서 70일간 저장하여 품질변화를 측정하여 〈Fig. 6, 7〉에 나타내었다. OPP의 질소가스 치환율은 25°C에서 최종 46.17%를 보였고 그 때, 과산화물가 값은 30을 나타내었다(Fig. 6). 35°C에서는 최종 41.31%의 질소가스 치환율과 35의 과산화물가 값을 가짐으로써(Fig. 7) 온도 조건에 따라 포장재질의 가스 치환율이 감소하고 그에 따른 과산화물가 값의 증가를 확인할 수 있었다. 이는 가스 치환율에 의해 산소투과도가 늘어나 보다 많이 투과된 산소가 waffle의 과산화물가 값을 높이는 것으로 사료된다.

같은 조건에서 PET(polyethyleneterephthalate) 재질로 밀봉한 waffle에서는 OPP보다 우수한 질소가스 치환율과 낮은 과산화물가 값을 보여주었다. 즉, 25°C에서 질소가스 치환율과 과산화물가는 각각 81.00%와 25를 나타내었으며(Fig. 8), 35°C에서는 79.86%의 질소가스 치환율과 31의 과산화물가를 나타내었다(Fig. 9). 높은 질소가스

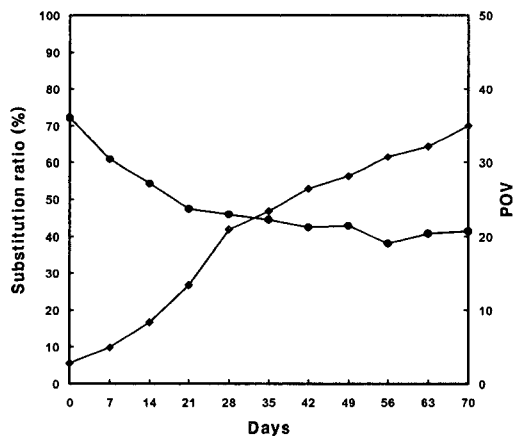


치환율은 낮은 산소투과도를 의미하고 그 결과 산패가 적게 일어난 것이다. Tawfik과 Huyghebaert<sup>19)</sup>는 식품 지방의 산패를 방지하기 위하여 포장재질과 항산화제에 따른 상호작용을 살펴보고, 특히 천연 항산화제와 함께 사용했을 때 더욱 우수한 효과를 보였다는 연구<sup>20)</sup>을 살펴볼 때, 본 연구 결과인 tocopherol과 rosemary를 혼합하여 waffle에 첨가하고, 포장재(PET/DL/VMCCP)에 질소포장하여 제품화하는 것이 waffle의 저장성을 높이는 가장 효과적인 방법이라 제시할 수 있겠다.



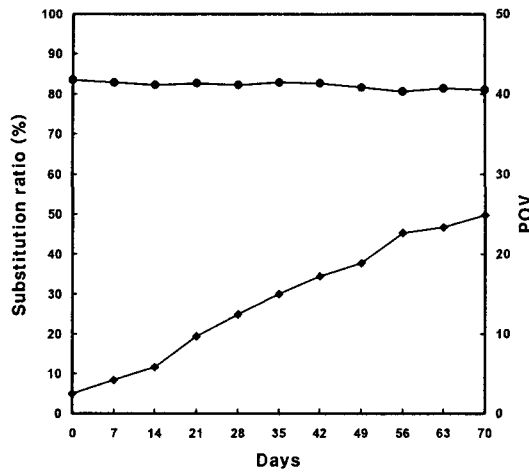
<Fig. 6> Change in nitrogen gas, and peroxide value in the OPP/DL/VMCCP package during storage at 25°C.

●, Substitution ratio (%); ■, POV



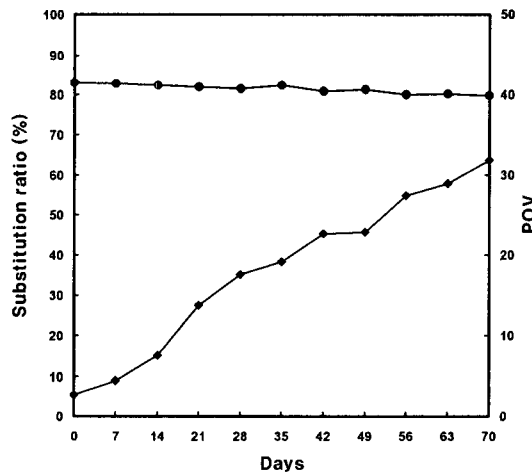
<Fig. 7> Change in nitrogen gas, and peroxide value in the OPP/DL/VMCCP package during storage at 35°C.

●, Substitution ratio (%); ■, POV



〈Fig. 8〉 Change in nitrogen gas, and peroxide value in the PET/DL/VMCCP package during storage at 25°C.

●, Substitution ratio (%); ■, POV



〈Fig. 9〉 Change in nitrogen gas, and peroxide value in the PET/DL/VMCCP package during storage at 35°C.

●, Substitution ratio (%); ■, POV

#### IV. 요약

본 연구에서는 waffle의 제조에 있어 산패를 억제시키는 천연 항산화제를 첨가하여 항산화 효과를 조사하고 포장재질에 따른 품질변화를 측정하였다. 천연 항산화제를 waffle에 혼합하여 첨가하였을 경우 25°C와 35°C의 조건 모두 tocopherol에

rosemary 200 ppm을 혼합한 것이 저장기간에 유지의 산패를 효과적으로 억제하였다. 특히 선택되어진 tocopherol과 rosemary의 혼합 항산화제를 첨가하여 포장재별 가스치환율과 과산화물가를 측정 한 결과 OPP 재질보다는 PET 포장재질이 우수하였다. 결론적으로 waffle의 저장기간을 늘이기 위해서는 천연항산화제인 tocopherol과 rosemary를 혼합하여 사용하고 PET 포장으로 제품화하였을 때 가장 효과적이라 할 수 있겠다.

### 참고문헌

1. 장상원 (1992) : 빵, 과자 백과사전. pp.330~331, 민문사, 서울.
2. Friberg B (2002) : The Professional Pastry Chef, pp.696-697, John Wiley & Sons INC, New York.
3. Andreja RH, Majda H, Zeljko K, Davorin B (2000) : Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with  $\alpha$ -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. *Food Chem* 71:229-233.
4. Aruoma OI (1998) : Free radicals, oxidative stress and antioxidants in human health and disease. *J Amer Oil Chem Soc* 75:199-212.
5. King CG (1970) : Biological and medical aspects of fats. *J Amer Oil Chem Soc* 47: 418-420, 442-443.
6. Giese J (1996) : Fats, oils and fat replacers. *Food Tech* 50(4): 78.
7. Paula AL, Beverly JT (1994) : Fat replacers and functionality of fat in foods. *Trend in Food Sci & Technol* 5: 12-18.
8. Chang SS, Ostric-Matijasevic B, Hsieh OAL, Cheng LH (1977) : Natural antioxidants from rosemary and sage. *J Food Sci* 42: 1102-1106.
9. Cuvelier ME, Berset C, Richard H (1994) : Antioxidant constituents in sage (*Salvia officinalis*). *J Agric Food Chem* 42:655-669.
10. Caponio F, Allogio V, Gomes T (1999) : Phenolic compounds of virgin olive oil, influence of paste preparation techniques. *Food Chem* 64:203-209.
11. Ewald C, Fjelkner-Moding S, Johansson K, Sjöholm I, Akesson B (1999) : Effect of processing on major flavonoids in processed onions, green beans, and peas. *Food Chem* 64:231-235.
12. Houlian C, Ho CT (1985) : Natural antioxidant. In *Flavour chemistry of fats and oils*. Min D, Smouse T, eds. Champaign IL.
13. Wu JW, Lee MH, Ho CT, Chang SS (1982) : Elucidation of the chemical structure of natural antioxidants isolated from rosemary. *J Amer Oil Chem Soc* 59:339-345.

14. AOAC (1990) : Official Method of Analysis, 15th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC, USA.
15. Store AS (1990) : Standard Methods for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting. ASTM D1434-82 pp.611-626. Annual Book of ASTM Standards Section 8.01. American Society and Testing and Materials, Easton.
16. Baniyas C, Oreopoulou V, Thomopoulos CD (1992) : The effect of primary antioxidants and synergists on the activity of plant extracts in lard. *J American Oil Chem Soc* 69:520-524.
17. White PJ, Xing Y (1997) : Antioxidants from cereals and legumes. In F Shahidi pp. 25-63, *Natural antioxidants*. Champaign AOCS Press.
18. Armida SE, Djamel D, Gaston T, Jose AB, Pedro R (2001) : The effects of ascorbic acid, taurine, carnosine and rosemary powder on colour and lipid stability of beef packaged in modified atmosphere. *Meat Science* 58:421-429.
19. Tawfik MS, Huyghebaert A (1999) : Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. *Food Chem* 64:451-459.
20. Formanek Z, Kerry JP, Higgins FM, Buckley DJ, Morrissey PA, Farkas J (2001) : Addition of synthetic and natural antioxidants to  $\alpha$ -tocopherol acetate supplemented beef patties: effects of antioxidant and packaging on lipid oxidation. *Meat Sci* 58: 337-341.
21. Laubli MW, Bruttel PA (1986) : Determination of the oxidative stability of fats and oils: Comparison between the active oxygen method(ALCS Cd 12-57) and the Rancimat method. *J Amer Oil Chem Soc* 63(6):792.

---

(접수일: 2003년 8월 1일 / 채택일: 2003년 11월 25일)