

## 아몬드 크래커의 과산화 억제에 있어서 천연 항산화제의 활용

박기범 · 한규홍 · 김병용<sup>†</sup>

경희대학교 식품공학과

### Utilization of the Natural Antioxidants for the Anti-peroxidation of Almond Cracker

Kee-Bum Park, Gyu-Hong Han and Byung-Yong Kim<sup>†</sup>

Dept. of Food Science and Technology, KyungHee University, Gyeonggi 449-701, Korea

#### Abstract

This research was aimed to evaluate the inhibition of oxidative changes of almond crackers by natural antioxidants (tocopherol, rosemary, and tea polyphenol). Almond crackers stored at 25°C and 35°C for 70 days were evaluated with peroxide value, sensory and kinetic parameters. Results revealed that the antioxidative activity of rosemary was highly effective in inhibiting lipid oxidation at 25°C and tea polyphenol highly effective at 35°C. Sensory evaluation indicated that the properties of odor and taste of almond crackers tended to positive effect with the addition of rosemary and tea polyphenol. Kinetic study in lipid oxidation showed the first order reaction at 25°C and the zero order reaction at 35°C. It was found that the kinetic parameter of oxidation reaction predicted for the shelf-life of almond cracker.

**Key words:** almond cracker, natural antioxidant, rosemary, tea polyphenol

#### 서 론

식품의 품질저하를 일으키는 일반적인 원인 중 하나는 자유 라디칼에 의해 시작되는 불포화 지방의 산화반응이다(1). 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(2). 아몬드 크래커 역시 불포화 지방산을 많이 함유한 아몬드의 특성으로 인하여 지방의 산화반응이 일어났을 경우 크래커의 향미와 조직의 변화를 일으킨다. 이러한 식품의 산패를 억제하기 위하여 식품에는 일반적으로 산화방지제가 사용되는데 합성 항산화제인 butylated hydroxy anisole(BHA), butylated hydroxytoluene(BHT) 그리고 tertiary butylated hydroquinone(TBHQ)이 많이 이용되고 있다(3). 그러나 합성 항산화제의 발암성 및 안전성 등의 문제로 인하여 최근 들어 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(4-6).

특히 천연 항산화제로서 rosemary(*Rosemarinus officinalis* Labiatae) 추출물과 녹차 추출물인 tea polyphenol은 탁월한

열 저항성과 강한 항산화력을 가지고 있어(7) 새로운 산화방지제로서 각광을 받고 있다. Wu 등(8)은 동·식물유에 rosemary 추출물을 첨가하여 항산화 효과를 검증하였으며, turkey sausage에 적용하였을 때에도 높은 항산화 효과를 볼 수 있었다고 하였다(9). 또한 tea polyphenol은 케일, 시금치, 양파, 당근 등의 채소와 비교하여 훨씬 높은 항산화 효과를 지닌다고 하였다(10). 그러나 rosemary의 경우 강한 향미를 가지고 있고, tea polyphenol은 후미에 쓴맛을 지니고 있어 식품에 첨가하는 데는 항산화력과 관능적인 요소를 만족하여야 한다.

이에 본 연구에서는 천연 항산화제인 tocopherol, rosemary 추출물 및 tea polyphenol을 아몬드 크래커에 첨가하여 저장 기간에 따른 항산화 효과와 품질변화를 조사하여 아몬드 크래커를 위한 천연 항산화제의 특성을 살펴보고자 한다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

아몬드 크래커 제조에는 소맥분((주)대한제분, 인천), 백설탕((주)대한제당, 인천)을 사용하였으며, 아몬드(Blue Diamond, USA)는 얇게 썰어진 것을 사용하였다. 천연 항산화제는 tocopherol((주)롯데쇼핑 식품사업부, 서울), rosemary extract((주)롯데쇼핑 식품사업부, 서울), tea polyphenol ((주)

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: bykim@khu.ac.kr  
Phone: 82-31-201-2627. Fax: 82-31-202-0540

롯데쇼핑 식품사업부, 서울)을 이용하여 크래커에 200 ppm의 농도를 첨가하였다.

**아몬드 크래커 제조**

아몬드 크래커의 배합비는 전체 함량을 100%로 하였을 때, 일정온도(5°C)에서 소맥분 7%, 계란 36%와 백설탕 31%를 혼합하였다. 혼합물은 30 mesh에서 통과시켜 균일한 입자 크기를 갖도록 하였고, steel band에 균일한 크기(약 6×6×0.5 cm)로 도포한 후 26%의 sliced almond를 topping하였다. 최종적으로 200°C의 오븐에서 10분간 구워내었다(Fig. 1).

**일반성분 및 과산화물가 측정**

일반성분은 AOAC(11)의 방법에 따라 조단백질은 micro-kjeldahl법, 조지방은 soxhlet법, 조회분은 건식회화법으로 측정하였다. 시료의 지방산 분석은 시료 10 mg에 0.5 N NaOH/MeOH 4 mL를 가해 환류 냉각기로 60°C에서 10분간 추출한 후, Metcalfe 등(12)의 방법에 따라 GC법으로 분석하였다. 과산화물가는 AOCS(13)의 방법에 따라 분석하였다.

**Active oxygen method (AOM) test**

AOM test는 Metrohm Rancimat(Oxidative Stability Instrument, USA)에 의하여 측정하였다(14). 즉, 가열처리한 시료 2.5 g을 reaction vessel에 취하여 130°C의 oil bath 상에서 시간당 20 L의 공기를 주입하면서 산화시켰을 때 생산되는 산화 생성물을 증류수에 흡수시켜 이의 conductivity를 자동 기록한 곡선으로부터 유도기간을 계산하여 표시하였다.

**관능검사**

시료분석을 하기 위해 4가지의 시료를 흰 용기에 담아 제

시하였다. 각 시료의 사이는 무과당 과자를 제공하여 입안의 남은 잔미를 제거하도록 하였고, 시료와 시료 사이는 입안을 행구는 것을 원칙으로 하였다. 30명의 엄선된 패널에게 냄새 기호도, 맛 기호도, 조직감 및 종합적 기호도에 대해 9점 척도법(hedonic scale)을 이용해서 측정하였다. 기호도의 한계점수는 일반소비자가 먹을 수 있는 기호점수인 6점으로 하였다. 결과에 대한 통계처리는 SAS(15)를 이용하였으며, 처리구 평균간의 유의성 검정은 Duncan's multiple range test로 5% 수준에서 적용하였다.

**아몬드 크래커의 반응속도와 통계처리**

온도별로 과산화물가의 변화량을 지표로 하여 아몬드 크래커의 품질 변화에 따른 저장기간을 결정하고자 하였다. 즉, 서로 다른 저장온도에서 저장한 아몬드 크래커의 저장시간에 따른 과산화물가를 각각 0차, 1차, 2차 반응에 적용하였고, 상관계수를 통하여 반응속도식을 검증하였다(16).

**결과 및 고찰**

**일반성분 및 아몬드의 지방산 조성**

아몬드 크래커의 일반성분 조성은 Table 1과 같다. 일반성분에서 당이 45.19%로 높게 나타났고, 그 외 단백질과 지방, 탄수화물 및 회분은 각각 14.74%, 19.77%, 17.44%과 1.06%로 나타났다.

지방산 조성은 지방의 산패반응과 밀접한 관계를 갖는다. 이에 아몬드의 지방산 조성을 검사하여 Table 2에 나타내었다. Martin-Carratala 등(17)은 각 지역에서 재배한 아몬드의 조성비교를 하여 본 결과 공통 성분(84%이상) 외에 불포화 지방산이 다량 함유되어 있다는 것을 밝혔는데, 이와 유사하게 본 연구에 사용된 아몬드의 조성에서도 불포화지방산 중

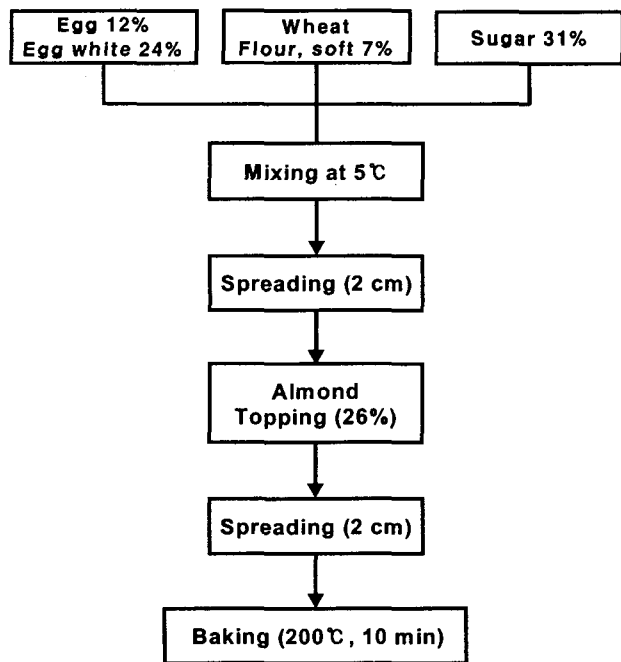


Fig. 1. Flow diagram for almond cracker making.

Table 1. Proximate composition of almond cracker

Contents	Composition (%)
Moisture	1.80
Protein	14.74
Lipid	19.77
Carbohydrate	17.44
Ash	1.06
Sucrose	45.19

Table 2. Fatty acid composition of total lipid extracted from the almond

Contents	Fatty acid composition (%)
C <sub>16:0</sub>	6.47
C <sub>16:1</sub>	0.57
C <sub>17:0</sub>	0.05
C <sub>17:1</sub>	0.11
C <sub>18:0</sub>	1.06
C <sub>18:1</sub>	66.15
C <sub>18:2</sub>	25.03
C <sub>18:3</sub>	0.08
T.G.	91.86

에서 1개의 이중결합을 가진 oleic acid(C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>)와 2개의 이중결합을 가진 linoleic acid(C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>)가 각각 66.15%, 25.03%으로 나타났다. 일반적으로 이러한 불포화지방산은 산소와의 결합력이 강하여 산화를 더욱 촉진시키는데(18), 이는 아몬드 크래커의 저장 기간을 단축시키는 가장 큰 요인이라고 사료된다.

저장기간에 따른 아몬드 크래커의 산화

천연 항산화제는 식품에 가장 널리 사용하는 tocopherol에 비교하여 제과류에 있어 열저항성과 좋은 향미를 가지고 있는 rosemary와 카테킨류의 항산화력이 우수한 tea polyphenol을 사용하였다. 그 사용량은 각각의 천연 항산화제 200 ppm과 500 ppm을 첨가한 후 AOM 검사를 통하여 결정하였다(Table 3). 항산화제의 첨가량이 많아짐에 따라 우수한 항산화 효과를 보여주었지만, 본 연구에서는 사용량을 200 ppm으로 결정하였다. 이는 항산화제의 가격에 대비하여 항산화 효과가 월등하지 않고 비슷한 수준을 보여주어 결정한 것이다.

천연 항산화제를 첨가한 아몬드 크래커를 25°C와 35°C에서 70일간 저장하면서 살포본 과산화물가의 변화는 Fig. 2와 3과 같다. 25°C에서 저장한 아몬드 크래커의 과산화물가의

변화는 초기 1.86~2.28 meq/kg에서 저장기간이 늘어날수록 증가하여 70일이 경과하였을 때에는 20.90~50.80 meq/kg의 범위를 보여주고 있다(Fig. 2). 이 때 천연 항산화제의 과산화물 억제활성을 보면 rosemary>tea polyphenol>tocopherol의 순으로 나타났는데, 억제활성이 가장 우수하였던 rosemary의 경우 항산화제를 첨가하지 않은 blank에 비하여 2배 이상의 산패억제 효과를 볼 수 있었다. 이는 Yaakob과 Irwandi (19)의 감자에 첨가한 rosemary와 sage extract가 frying하는 동안에 물리화학적으로 변하지 않아 지질산화 억제에 효과가 있었다는 것과 유사하게 크래커를 200°C에서 baking하는 동안 tocopherol에 비하여 tea polyphenol과 rosemary의 항산화력이 손실되지 않고 남아 작용했던 것으로 사료된다. Tea polyphenol의 경우 이러한 지질산화 억제에는 polyphenol 화합물인 catechin류가 항산화 효과에 작용하는데, Matsuzaki와 Hara는 돈지에 catechin류, BHA 및 tocopherol을 첨가하였을 때 tocopherol과 BHA에 비하여 catechin류의 항산화 효과가 월등하게 높았다고 보고하였다(20). 저장기간 동안 과산화물가의 변화를 통하여 Duncan's multiple range test로 항산화제간의 차이를 검증한 결과에서는 처음 14일을 제외하고 모든 저장기간에서 항산화제를 첨가하지 않은 blank와 tocopherol, tea polyphenol 및 rosemary를 첨가한 것 간의 과산화물가 값이 유의적으로 나타났다(p<0.05).

35°C에서 저장한 아몬드 크래커의 천연 항산화제에 대한 효과는 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 과산화물의 생성은 온도의 영향을 크게 받기 때문에 25°C에서 저장한 아몬드 크래커의 과산화물가(Fig. 2)보다 35°C에서의 과산화물가가 더 큰 수치를 보였다. 즉, 70일 동안 저장하였을 때 항산화제를 첨가하지 않은 blank의 경우 과산화물가가 66.01 meq/kg로

Table 3. Comparative effects of natural antioxidants at different concentration by the AOM test

	Natural antioxidant	AOM (hrs)
Almond cracker	Blank	10.3
	Tocopherol 200 ppm	14.9
	Tocopherol 500 ppm	18.1
	Rosemary 200 ppm	20.7
	Rosemary 500 ppm	23.9
	Tea polyphenol 200 ppm	20.1
	Tea polyphenol 500 ppm	23.0

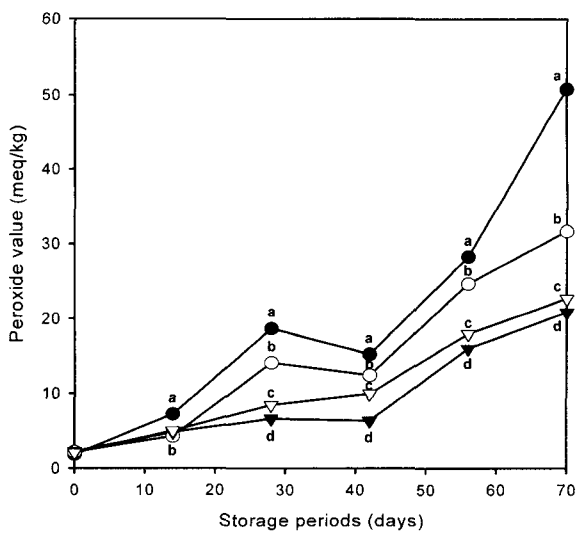


Fig. 2. Changes of peroxide value of almond cracker during storage at 25°C.

Peroxide mean value within the same storage periods was significantly different (p<0.05).

●-●, blank; ○-○, tocopherol; ▼-▼, rosemary; ▽-▽, tea polyphenol.

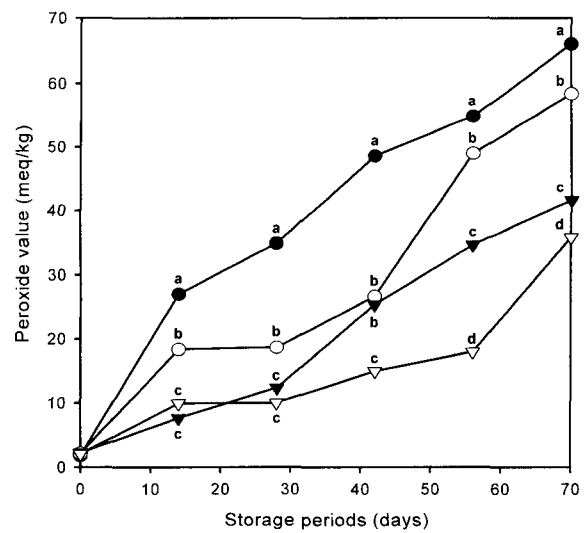


Fig. 3. Changes of peroxide value of almond cracker during storage at 35°C.

Peroxide mean value within the same storage periods was significantly different (p<0.05).

●-●, blank; ○-○, tocopherol; ▼-▼, rosemary; ▽-▽, tea polyphenol.

써 25°C에서 50.80 meq/kg에 비하여 높은 과산화물가를 보이고 있다. 하지만 25°C에서 rosemary가 높은 항산화력을 보였던 것과는 달리 35°C에서는 tea polyphenol이 유의적으로 ( $p < 0.05$ ) 더 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다.

**아몬드 크래커의 관능검사**

천연 항산화제를 첨가한 아몬드 크래커에 대하여 70일 저장하는 동안 냄새, 맛, 조직감 및 전반적인 기호도를 검사한 결과는 Table 4, 5와 같다. 천연 항산화제를 첨가하지 않은 아몬드 크래커는 25°C에서 저장할 때 냄새 기호도에서 초기

8.7에서 70일 경과 후 4.2의 값으로 현저한 차이를 보이고 있다. 각 저장 일별로 천연 항산화제의 냄새 기호도 특성에서는 28일부터 blank와 tocopherol이 rosemary와 tea polyphenol간의 유의적인 차이( $p < 0.05$ )를 보였으나 56일에 이르러 blank와 rosemary가 각각 5.5와 6.6으로 차이를 보였을 뿐, 천연 항산화제간에는 유의적 차이를 보이지 않았다. 다만 Irwandi 등 (21)이 rosemary의 강한 향미가 감자칩의 냄새에 좋은 영향을 주었다는 결과와 유사하게 아몬드 크래커에 있어서 rosemary의 냄새 기호도가 전반적으로 높게 나타났다는 것을 알 수

**Table 4. Sensory test of almond crackers with various natural antioxidants stored at 25°C**

Characteristics	Treatment	Storage periods (days)					
		0	14	28	42	56	70
Odor	Blank*	8.7 <sup>a</sup>	8.1 <sup>ab</sup>	7.1 <sup>b</sup>	6.0 <sup>b</sup>	5.5 <sup>b</sup>	4.2 <sup>b</sup>
	Tocopherol*	8.6 <sup>a</sup>	7.8 <sup>b</sup>	7.2 <sup>b</sup>	6.3 <sup>b</sup>	5.8 <sup>ab</sup>	4.8 <sup>ab</sup>
	Rosemary**	8.8 <sup>a</sup>	8.5 <sup>a</sup>	8.2 <sup>a</sup>	7.4 <sup>a</sup>	6.6 <sup>a</sup>	5.6 <sup>a</sup>
	Tea polyphenol*	8.7 <sup>a</sup>	8.4 <sup>ab</sup>	8.2 <sup>a</sup>	7.3 <sup>a</sup>	6.1 <sup>ab</sup>	5.4 <sup>a</sup>
Taste	Blank*	8.8 <sup>a</sup>	7.8 <sup>a</sup>	7.1 <sup>a</sup>	6.2 <sup>b</sup>	5.7 <sup>a</sup>	5.2 <sup>a</sup>
	Tocopherol*	8.7 <sup>a</sup>	8.1 <sup>a</sup>	7.1 <sup>a</sup>	6.3 <sup>b</sup>	5.9 <sup>a</sup>	5.4 <sup>a</sup>
	Rosemary**	8.8 <sup>a</sup>	8.1 <sup>a</sup>	7.8 <sup>a</sup>	7.3 <sup>a</sup>	6.4 <sup>a</sup>	5.5 <sup>a</sup>
	Tea polyphenol*	8.6 <sup>a</sup>	8.1 <sup>a</sup>	7.8 <sup>a</sup>	7.0 <sup>ab</sup>	6.3 <sup>a</sup>	5.4 <sup>a</sup>
Texture	Blank*	8.3 <sup>a</sup>	7.8 <sup>a</sup>	6.8 <sup>ab</sup>	5.8 <sup>a</sup>	5.7 <sup>a</sup>	5.2 <sup>a</sup>
	Tocopherol*	8.5 <sup>a</sup>	7.8 <sup>a</sup>	6.5 <sup>b</sup>	6.0 <sup>a</sup>	5.7 <sup>a</sup>	5.3 <sup>a</sup>
	Rosemary*	8.7 <sup>a</sup>	8.0 <sup>a</sup>	6.9 <sup>ab</sup>	6.2 <sup>a</sup>	5.7 <sup>a</sup>	5.4 <sup>a</sup>
	Tea polyphenol*	8.6 <sup>a</sup>	8.2 <sup>a</sup>	7.3 <sup>a</sup>	6.2 <sup>a</sup>	5.8 <sup>a</sup>	5.5 <sup>a</sup>
Overall acceptability	Blank**	8.6 <sup>a</sup>	8.0 <sup>a</sup>	7.0 <sup>a</sup>	6.0 <sup>a</sup>	5.6 <sup>a</sup>	5.2 <sup>a</sup>
	Tocopherol**	8.5 <sup>a</sup>	8.0 <sup>a</sup>	6.9 <sup>a</sup>	6.1 <sup>a</sup>	5.7 <sup>a</sup>	5.2 <sup>a</sup>
	Rosemary**	8.4 <sup>a</sup>	8.1 <sup>a</sup>	7.6 <sup>a</sup>	6.6 <sup>a</sup>	6.1 <sup>a</sup>	5.6 <sup>a</sup>
	Tea polyphenol**	8.7 <sup>a</sup>	8.2 <sup>a</sup>	7.5 <sup>a</sup>	6.5 <sup>a</sup>	6.1 <sup>a</sup>	5.5 <sup>a</sup>

\*Rating scale: 1 (very bad) to 9 (very good).

\*Mean value of sensory scores followed by different alphabet in same row means significantly different at  $p < 0.05$ .

\*\* $p < 0.01$ .

**Table 5. Sensory test of almond crackers with various natural antioxidants stored at 35°C**

Characteristics	Treatment	Storage periods (days)					
		0	14	28	42	56	70
Odor	Blank*	8.6 <sup>a</sup>	5.6 <sup>b</sup>	4.5 <sup>b</sup>	3.8 <sup>c</sup>	3.5 <sup>b</sup>	2.9 <sup>b</sup>
	Tocopherol*	8.6 <sup>a</sup>	7.7 <sup>a</sup>	6.7 <sup>a</sup>	5.7 <sup>b</sup>	4.4 <sup>b</sup>	3.6 <sup>b</sup>
	Rosemary**	8.9 <sup>a</sup>	8.2 <sup>a</sup>	7.2 <sup>a</sup>	6.5 <sup>a</sup>	5.7 <sup>a</sup>	4.8 <sup>a</sup>
	Tea polyphenol**	8.7 <sup>a</sup>	8.0 <sup>a</sup>	6.7 <sup>a</sup>	6.3 <sup>a</sup>	5.7 <sup>a</sup>	4.6 <sup>a</sup>
Taste	Blank*	8.7 <sup>a</sup>	6.9 <sup>b</sup>	6.2 <sup>b</sup>	5.1 <sup>b</sup>	4.1 <sup>b</sup>	3.6 <sup>b</sup>
	Tocopherol*	8.7 <sup>a</sup>	6.9 <sup>b</sup>	6.3 <sup>b</sup>	5.7 <sup>b</sup>	5.3 <sup>a</sup>	3.8 <sup>b</sup>
	Rosemary**	8.6 <sup>a</sup>	7.8 <sup>a</sup>	7.2 <sup>a</sup>	6.8 <sup>a</sup>	6.1 <sup>a</sup>	5.2 <sup>a</sup>
	Tea polyphenol**	8.8 <sup>a</sup>	7.6 <sup>a</sup>	6.9 <sup>a</sup>	6.7 <sup>a</sup>	5.7 <sup>a</sup>	4.8 <sup>a</sup>
Texture	Blank*	7.4 <sup>a</sup>	6.5 <sup>a</sup>	6.0 <sup>a</sup>	5.5 <sup>a</sup>	4.7 <sup>a</sup>	3.6 <sup>c</sup>
	Tocopherol*	7.4 <sup>a</sup>	6.7 <sup>a</sup>	6.2 <sup>a</sup>	5.4 <sup>a</sup>	4.8 <sup>a</sup>	4.3 <sup>b</sup>
	Rosemary**	7.3 <sup>a</sup>	6.5 <sup>a</sup>	6.2 <sup>a</sup>	5.5 <sup>a</sup>	5.3 <sup>a</sup>	4.9 <sup>ab</sup>
	Tea polyphenol**	7.6 <sup>a</sup>	6.8 <sup>a</sup>	6.3 <sup>a</sup>	5.7 <sup>a</sup>	5.5 <sup>a</sup>	5.2 <sup>a</sup>
Overall acceptability	Blank*	8.7 <sup>a</sup>	6.8 <sup>b</sup>	6.3 <sup>a</sup>	5.3 <sup>a</sup>	4.7 <sup>ab</sup>	3.8 <sup>b</sup>
	Tocopherol*	8.6 <sup>a</sup>	6.9 <sup>b</sup>	6.4 <sup>a</sup>	5.4 <sup>a</sup>	4.6 <sup>b</sup>	4.2 <sup>b</sup>
	Rosemary*	8.6 <sup>a</sup>	7.3 <sup>a</sup>	6.6 <sup>a</sup>	6.1 <sup>a</sup>	5.5 <sup>a</sup>	5.1 <sup>a</sup>
	Tea polyphenol**	8.7 <sup>a</sup>	7.7 <sup>a</sup>	6.6 <sup>a</sup>	6.0 <sup>a</sup>	5.6 <sup>a</sup>	5.4 <sup>a</sup>

\*Rating scale: 1 (very bad) to 9 (very good).

\*Mean value of sensory scores followed by different alphabet in same row means significantly different at  $p < 0.05$ .

\*\* $p < 0.01$ .

Table 6. Calculated kinetic parameters of peroxide value using reaction rate

Temp.	Factor	0 order <sup>1)</sup>		1st order <sup>2)</sup>		2nd order <sup>3)</sup>	
		k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
25°C	Blank	-0.6212	0.8632	<b>-0.0417</b>	<b>0.8839</b>	-0.0059	0.6056
	Tocopherol	-0.4224	0.9171	<b>-0.0376</b>	<b>0.9290</b>	-0.0055	0.7533
	Rosemary	-0.2580	0.8630	<b>-0.0299</b>	<b>0.9340</b>	-0.0049	0.8099
	Tea polyphenol	-0.2927	0.9529	<b>-0.0324</b>	<b>0.9541</b>	-0.0053	0.7448
35°C	Blank	<b>-0.8527</b>	<b>0.9551</b>	-0.0414	0.6645	-0.0055	0.4648
	Tocopherol	<b>-0.7630</b>	<b>0.8054</b>	-0.0396	0.7807	-0.0047	0.5319
	Rosemary	<b>-0.5941</b>	<b>0.9792</b>	-0.0403	0.9248	-0.0049	0.6571
	Tea polyphenol	<b>-0.4038</b>	<b>0.8509</b>	-0.0333	0.8463	-0.0049	0.5856

<sup>1)</sup>  $C_0 - C = kt$ , <sup>2)</sup>  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt$ , <sup>3)</sup>  $\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) = kt$ .

있었다(Table 4). 제품의 품질만족을 6점으로 설정하였을 때 냄새 기호도를 보면 blank와 tocopherol은 42일이 경과 후에, tea polyphenol과 rosemary는 56일이 경과 후에 제품으로서의 가치를 상실한다고 볼 수 있다. 맛에 있어서는 42일에 blank와 tocopherol이 rosemary와 유의적 차이를 보였을 뿐, 저장 동안에 천연 항산화제 종류에 따른 차이를 보이지 않았고, 냄새 기호도에서와 같이 rosemary의 평가가 좋게 나타났다. 조직감 기호도는 28일을 제외한 모든 저장 동안에 항산화제가 조직의 변화를 현저하게 줄이지는 못하였다. 기호도 6점이 품질만족으로 설정되었을 경우 blank와 tocopherol은 42일 그리고 rosemary와 tea polyphenol은 56일이 지난 후에 제품으로서 품질을 잃는 것으로 나타났다.

35°C에서 저장한 아몬드 크래커에서는 과산화물가에서도 보여주었듯이 산화반응이 빠르게 진행되는데, 산패가 일어나면서 아몬드 크래커는 이취를 발생시켜 14일 이전에 이미 그 가치를 잃는 것으로 나타났다(Table 5). 여기 35°C에서 저장한 아몬드 크래커에서는 천연 항산화제를 첨가한 것과 첨가하지 않은 blank간에 차이가 두드러졌다. 즉, blank와 천연 항산화제를 첨가한 것간의 차이가 14일부터 유의적으로 나타났다, 아몬드 크래커의 산화를 억제하는 rosemary와 tea polyphenol이 냄새 기호도에 영향을 주었다. 맛 기호도에서는 blank와 tocopherol이 70일 저장하는 동안 유사한 경향을 보여주었고, 역시 rosemary와 tea polyphenol이 상대적으로 높은 값의 기호도를 나타냈다. 그 외 조직감과 전반적인 기호도에서는 70일을 제외하고 유의적 차이를 보여주지 못했다(Table 5).

관능검사에 의한 냄새, 맛, 조직감 및 전반적인 기호도 검사 결과, 25°C에 비하여 35°C에서 저장한 아몬드 크래커가 비교적 빨리 가치를 잃는 것으로 나타났고, 유의적 차이로 검사해 보았을 때, rosemary와 tea polyphenol을 첨가한 아몬드 크래커에서 blank와 tocopherol을 첨가한 것보다 관능적 기호도에서 좋은 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이는 천연 항산화제인 rosemary와 tea polyphenol의 첨가가 아몬드 크래커의 산화반응을 억제하여 일으키는 효과로 사료되며, rosemary가 가지고 있는 강한 향미가 영향을 주는 반면 tea polyphenol의 후미에 쓴 맛은 아몬드 크래커에서는 영향을 주지

않는 것으로 생각된다.

#### 아몬드 크래커의 반응속도

천연 항산화제 종류에 따른 과산화물가의 변화를 반응속도식에 적용하여 Table 6에 나타내었다. 이러한 반응속도론은 온도에 따른 과산화물가의 변화를 반응계수로 나타냄으로써 아몬드 크래커의 품질변화를 쉽게 설명할 수 있다. Labuza(22)에 의하면 지방에 산패는 순수한 지방만이 존재할 때 1차 반응식에 의하여 일어나나 snack, dry foods, frozen foods과 같은 복합혼합물에서는 0차 반응에 의해 산패가 일어난다고 하였다. 즉, 산패반응에 있어 결정되는 식을 통해 품질손실 계수를 알 수가 있는데, 아몬드 크래커에 천연 항산화제를 첨가한 본 연구에서는 25°C에서의 과산화물가 변화가 1차식에 적용하였을 때 높은 상관관계를 보여주었다(0.8839~0.9541). 35°C에서의 경우에는 1차식에 적용하였을 때보다 0차식의 상관계수 값이 0.8054~0.9792로서 높게 나타남으로써 반응상수를 0차식으로 결정하였다(Table 6). Liang(23)은 우유 파우더를 37, 50, 60 및 70°C에서 저장하면서 과산화물가의 변화를 반응속도식으로 설명하였는데, 본 연구에서도 과산화물가 변화량이 반응속도상수 k값으로 결정되고, 25°C에서는 rosemary와 tea polyphenol이 blank에 비하여 1.39배와 1.28배 정도의 항산화 작용을 보이고, 35°C에서는 각각 1.43배와 2.1배의 항산화 효과를 보여주었다. 그러나 25°C에서는 rosemary의 항산화 효과가 35°C에서는 tea polyphenol의 효과가 우수하게 나타남으로써 아몬드 크래커의 과산화 억제를 위한 천연 항산화제의 선택에 있어 rosemary와 tea polyphenol의 synergy 효과에 대한 연구가 계속 이루어져야 할 것으로 사료된다.

#### 요 약

천연 항산화제인 tocopherol과 rosemary, tea polyphenol을 아몬드 크래커에 첨가하여 25°C와 35°C에서 70일 동안 저장하면서 저장기간에 따른 항산화 효과를 살펴보았다. 과산화물가를 측정하여 품질평가를 한 결과 25°C에서는 rosemary가 가장 우수한 항산화력을 보여주었고, 35°C에서는 tea polyphenol이 우수하였다. 저장하는 동안 아몬드 크래커의 관능

검사에서는 rosemary와 tea polyphenol이 냄새와 맛에 좋은 영향을 주었고, 25°C에서 항산화제를 첨가하지 않은 blank와 tocopherol은 42일, rosemary와 tea polyphenol은 56일이 지난 후에 제품으로서 품질을 잃는 것으로 나타났다. 35°C에서는 25°C에 비하여 모든 기호도 면에서 저하가 빠르게 일어났고, rosemary와 tea polyphenol이 blank와 tocopherol간의 차이가 유의적으로 크게 나타났다. 천연 항산화제의 첨가에 따른 산화정도를 저장기간 동안 과산화물가의 변화를 이용하여 반응속도식을 구하였을 때, 25°C에서는 1차 반응식으로 나타났고, 35°C에서는 0차 반응식이 결정되었다. 이 때 반응속도 상수는 25°C에서 rosemary가 -0.0299, 35°C에서 tea polyphenol이 -0.4038로 가장 낮은 수치를 보여주었다. 그러나 아몬드 크래커를 위한 항산화제 선택에 있어서는 저장온도에 따라 각각의 다른 천연 항산화제가 영향을 주는 만큼 rosemary와 tea polyphenol을 함께 첨가하여 그 synergy 효과를 살피는 연구가 이루어져야 할 것이다.

## 문헌

- 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.
- Aruoma OI. 1998. Free radicals, oxidative stress and antioxidants in human health and disease. *J Amer Oil Chem Soc* 75: 199-212.
- Chang SS, Ostric-Matijasevic B, Hsieh OAL, Cheng LH. 1977. Natural antioxidants from rosemary and sage. *J Food Sci* 42: 1102-1106.
- Cuvelier ME, Berset C, Richard H. 1994. Antioxidant constituents in sage (*Salvia officinalis*). *J Agric Food Chem* 42: 655-669.
- Caponio F, Allogio V, Gomes T. 1999. Phenolic compounds of virgin olive oil, influence of paste preparation techniques. *Food Chem* 64: 203-209.
- Ewald C, Fjellkner-Moding S, Johansson K, Sjolholm I, Akesson B. 1999. Effect of processing on major flavonoids in processed onions, green beans, and peas. *Food Chem* 64: 231-235.
- Houlian C, Ho CT. 1985. Natural antioxidant. In *Flavour chemistry of fats and oils*. Min D, Smouse T, eds. Champaign IL.
- Wu JW, Lee MH, Ho CT, Chang SS. 1982. Elucidation of the chemical structures of natural antioxidants isolated from rosemary. *J Amer Oil Chem Soc* 59: 339-345.
- Barbut S, Josephson DB, Maurer J. 1985. Antioxidant properties of rosemary oleoresin in turkey sausage. *J Food Sci* 50: 1356-1363.
- Guohua C, Emin S, Ronald LP. 1996. Antioxidant capacity of tea and common vegetables. *J Agric Food Chem* 44: 3426-3431.
- AOAC. 1990. *Official Method of Analysis*. 15th ed. Association of official analytical chemists, Washington DC.
- Metcalfe LD, Schmitz AA, Pelka JR. 1966. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. *Anal Chem* 38: 514-520.
- AOCS. 1990. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*. 4th ed. American Oil Chemists' Society, Champaign, IL. Cd8-53.
- 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: 792-805.
- SAS Institute Inc. 1989. *SAS User's Guide: Statistical Analysis System*, Cary, NC.
- Han GH, Kim BY. 2001. The correlation between quality changes and skin thickness of the stored citrus fruit. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 30: 273-276.
- Martin-Carratala ML, Llorens-Jord C, Berenguer-Navarro V, Gran-Teruel N. 1999. Comparative study on the triglyceride composition of almond kernel oil. A new basis for cultivar chemometric characterization. *J Agric Food Chem* 47: 3686-3692.
- Labuza TP. 1971. Kinetics of lipid oxidation in foods. *CRC Critical Reviews in Food Technology* 2: 355-405.
- Yaakob BCM, Irwandi J. 2000. Effect of rosemary and sage extracts on frying performance of refined, bleached and deodorized (RBD) palm olein during deep-fat frying. *Food Chem* 69: 301-307.
- Matsuzaki T, Hara Y. 1985. Antioxidative activity of tea leaf catechins. *Biosci Biotechnol Biochem* 59: 129-134.
- Irwandi J, Yaakob BCM, David DK. 2000. Use of natural antioxidants in refined palm olein during repeated deep-fat frying. *Food Research International* 33: 501-508.
- Labuza TP. 1982. *Shelf-Life Dating of Foods*. Food & Nutrition Press, Westport, USA.
- Liang JH. 2000. Kinetics of fluorescence formation in whole milk powders during oxidation. *Food Chem* 71: 459-463.

(2002년 9월 30일 접수; 2002년 12월 10일 채택)