

## L-BTC 공정에 의한 Cacao Bean Nib Treatment의 최적화

변유량 · 이신영\* · 유승석\*\* · 이정숙\* · 이만종\*\*\* · 권익부\*\*\*

연세대학교 생물산업소재연구센터, \*강원대학교 환경생물공학부,  
\*\*식품의약품안전청, \*\*\*롯데그룹 중앙연구소

Yu-Ryang Pyun, Shin-Young Lee\*, Seung-Seok Yoo\*\*, Jung-Suk Lee\*,  
Man-Jong Lee\*\*\* and Ik-Boo Kwon

Bio-Research Center, Yonsei University,

\*Division of Environ. & Biol. Eng., Kangwon National University,

\*\*Korea Food & Drug Administration

\*\*\*Lotte Group R & D Center

### Abstract

To obtain the high-quality cacao mass production by L-BTC process, nib treatment (reaction) condition of cacao bean was optimized by response surface methodology (RSM). Quality characteristics such as flavor (aroma index), taste (pH, titratable acidity and polyphenol content), color (brown color intensity and color difference) and sterilizing effect (total plate count and *E. coli*) as function of steam pressure (80~160 kPa) and reaction time (6~14 min) were examined. The optimum reaction conditions of quality characteristics by RSM were obtained at steam pressure of 109~113 kPa and reaction time of 12.1~12.6 min. The experimental and predicted values under these optimum reaction conditions were in good agreement in the range of 5% deviation. Sterilizing efficiency during the reaction treatment of L-BTC process was very effective due to moisture heat effect. Browning color intensity, polyphenol content, titratable acidity and aroma index during reaction decreased significantly. Especially, it was suggested that astringent taste decreasing and deodourizing effect was improved from the decrease of titratable acidity and aroma index during reaction.

Key words: cacao bean, nib treatment, L-BTC process, optimization, response surface methodology

## 서 론

Cacao bean은 껍질(shell or testa), 내부 열매(nib or cotyledon) 및 배아(germ)로 구성되어 있으며, 이중 니브를 갈아서 분쇄하여 초콜릿의 주원료가 되는 카카오 매스(cacao mass)를 얻게 된다(中西喜次, 1964; Hui, 1993; Kleinert, 1994).

현재 이용되는 카카오 매스의 가공법은 크게 whole bean roasting, mass roasting 및 nib roasting 공법의 3가지이다(Kleinert, 1994; Ziegleder, 1987). Whole bean roasting process는 원료콩을 처리없이 그대로 roasting 처리하는 무처리 공법이며, mass roasting process는 니브를 liquor type으로 만들어 roasting 처리하는 공법으로 PDAT (pasteurization deacidify alkalization treatment)가 대표적

이다. 반면, nib roasting process는 니브를 균일한 작은 니브 조각으로 만들어 roasting 처리하는 공법으로 LBCT (low bacteria color treatment)공법이 대표적이다.

이 중 LBCT 공법은 스위스의 Buhler사가 카카오 분말이나 초콜릿 제조용으로 개발한 카카오 매스 제조의 최신 공법의 하나인데, 국내에서도 L-제과가 이를 다소 개량하여 BTC(better taste & color) 공법으로 개명하고, 이에 의해 카카오 매스를 생산하고 있다(Kleinert, 1994; Buhler catalogue, 1997).

이 L-BTC 공정은 whole bean roasting이나 mass roasting process와는 달리, 카카오 매스 제조시 니브를 균일한 작은 조각으로 만들어 처리하는 nib treatment 공법이므로, Fig. 1에서와 같이, 니브를 수증기로 rinsing하고, 압력/진공 등의 반응(reaction) 처리를 거친 후 roasting 하게 된다(Kleinert, 1994; Ziegleder, 1987).

따라서 roasting 전에 니브를 반응 용기에서 습열 가공 하므로써 수증기에 의한 살균 효과나, 물 또는 당 용액에

Corresponding author: Shin-Young Lee, Division of Environ. & Biol. Eng., Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

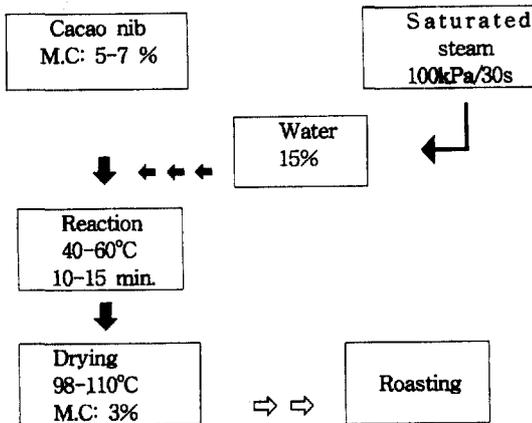


Fig. 1. Flowsheet for cacao nib treatment of L-BTC process.

의한 향 전구체의 향상 및 바람직하지 못한 휘발성 성분의 휘산 효과를 얻을 수 있음이 알려지고 있다(Ziegler와 Oberparleiter, 1996a, 1996b).

그러나 이 공정의 체계적이고 정량적인 효과에 대하여는 별로 보고된 바 없다. 특히, 공정조건에 따른 품질 변화에 대해서는 전혀 보고된 바 없다.

본 연구에서는 L-BTC 공법의 반응공정 전후 및 공정 조건에 따른 향, 맛, 색택, 살균 효과 등, 품질 지표의 변화를 중심합성 계획법에 의한 반응표면 분석법(Thompson, 1982)으로 조사하고, 이로부터 L-BTC 공정 중의 반응 효과 및 최적 반응 조건을 규명하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료 및 시료의 조제

본 연구에 사용한 재료는 가나산의 cacao bean이다. 니브의 반응처리는 L-제과(양산공장) BTC공정의 nib treatment process에 따라 reactor(Buhler nib treatment vessel type SLT)로, winnowing하여 얻어진 니브를 rinsing한 다음, 압력(80~160 kPa)과 시간(6~14 min)을 일정 간격으로 달리하여 반응시켰으며, 50±3 kPa 진공하에서 11분간 유지한 후 꺼내어 저온 보관하면서 각종 분석용 시료로 하였다.

### 실험 계획

L-BTC 공정에 의한 nib의 반응처리중 품질의 변화 탐색 및 이의 최적 조건의 규명을 위하여 중심합성 계획법(Thompson, 1982)에 의한 실험계획을 설계하였다.

중심합성 계획에서 반응 공정의 조건은 수증기압(80~160 kPa)과 처리시간(6~14 min)이었으며, 실험 조건은

각 경우 모두 -2~+2의 5수준으로 하였다(Table 1).

또 반응중의 반응변수로는 품질에 관여하는 향(aroma index 및 관능), 맛(pH, 적정 산도, 폴리페놀 및 관능), 색택(색도/색차 및 갈색도), 촉감(입도 및 입도 분포), 살균 효과(일반 세균수, 대장균)이었으며, 기타 수분 함량, TBA, 환원당 비, 향 성분, 유기산, 아미노산 및 유리당 함량 등을 분석하여 처리 전후의 차이를 해석하였다.

한편, 반응표면의 회귀분석은 SAS program(SAS, 1988)을 사용하였으며, 회귀모형은 2차 다항 회귀모형을 사용하였고, 회귀분석한 결과 임계점이 최대점이나 최소점이 아니고, 안장점일 경우에는 능선 분석하여 최적점을 구하였다. 또 등고선도(contour map) 및 3-D(dimension) 반응표면은 Matlab ver. 4.0(The Math Works Inc., 1993)을 사용하여 구하였다.

### 갈색도(brown color intensity)의 측정

갈색도 변화는 카카오 매스의 갈색 추출액을 UV/VIS spectrophotometer(Varian Cary 1E)를 사용하여 420 nm에서의 흡광도를 측정하여 나타내었다(Izzo와 Ho, 1992). 250 mL의 마개달린 삼각 플라스크에 카카오 매스 1g과 50% 에탄올 100 mL를 넣고 실온에서 초음파기로 용해한 후, 이를 Whatman No.2 여지로 여과하였다. 이 여액을 다시 50% 에탄올로 10배 희석한 다음, 420 nm에서 흡광도를 측정하였다.

Table 1. Variables and their levels of central composite design for reaction experiment

Variables	Levels					
	-2	-1	0	1	2	
Pressure(kPa)	(X <sub>1</sub> )	80	100	120	140	160
Time(min)	(X <sub>2</sub> )	6	8	10	12	14
Exp.No.	Coded value		Experimental value			
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>		
1	-1	1	100	12		
2	1	1	140	12		
3	1	-1	140	8		
4	-1	-1	100	8		
5	0	0	120	10		
6	-2	0	80	10		
7	0	2	120	14		
8	2	0	140	10		
9	0	-2	120	6		
10	0	0	120	10		
11	0	0	120	10		
12	0	0	120	10		

### Total polyphenol

총 폴리페놀 함량은 Burns(1971)의 Vanillin-HCl 법을 사용하여 측정하였다. 이 때, 시료 중 총 페놀성 화합물의 함량은 0.0~1.0 mg/mL 농도 범위의 catechin (Sigma Chemical Co.)을 사용하여 얻은 표준곡선으로부터 산출하였다.

### pH 및 적정 산도(titratable acidity: TA)의 측정

시료 5g을 채취하여 60°C의 온수 100 mL에서 15분간 진탕하면서 추출하고, 여액의 pH를 pH meter를 사용하여 측정하였다(Grace Cocoa Co., 1993). 한편, 여액 20 mL에 물 50 mL를 가해서 0.1% 페놀프탈레인 을 지시약으로서 0.1N KOH용액으로 적정하고, 그 mL 수를 측정하였으며(中西喜次, 1964), 카카오 니브 1 kg의 온수 추출액을 중화하는데 요하는 0.1N KOH의 량(equivalent KOH/kg)을 산도로 하였다.

### 유기산의 분석

유기산의 분석은 Baigrie와 Rumbelow의 방법(Baigrie와 Rumbelow, 1987)을 수정하여 Bio-LC(Dionex DX 500 chromatography system)로 실시하였다.

Bio-LC의 분석 조건은 column: Ion Pak ICE-AS6, eluent: 0.4 mM HFBA, flow rate: 0.7 mL/min., detector: conductivity detector, wave length: 230 nm, injection volume: 50 µL, suppressor: Anion-ICE micro membrane, reagent: 5 mM TBAOH, flow rate: 5 mL/min이었다. 이 때, 분석 표준품으로는 acetic acid, malic acid, succinic acid, lactic acid 및 oxalic acid(Sigma Chemical Co.)를 0.1~0.5%가 되도록 조제하여 사용하였다.

### Aroma Index 측정

Aroma index(AI)는 Buhler Lab course method (Buhler, 1997)에 따라 수증기 증류로 얻은 일정량의 응축액을 278 nm에서의 흡광도를 분광광도계(UV/VIS spectrophotometer, Varian Cary 1E)로 측정하고 다른 식에 의하여 구하였다(Buhler, 1997; Rostagno *et al.*, 1970).

$$\text{Aroma Index} = (E - e) \times 100$$

여기서, E = Extinction of the sample at 278 nm,

e = Extinction of bidistilled water at 278 nm.

### 색도의 측정

색도는 chroma meter(Minolta CR-200, Japan)를 사용하여 표준 백색판 위에 시료를 놓고, L(lightness),

a(green-red), b(blue-yellow)를 측정하였으며, 다음 식에 따라 색차(color difference),  $\Delta E$ 를 산출하였다(O'Carroll, 1981).

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

이때, 사용된 표준 백색판의 L값은 97.75, a값은 -0.39, b값은 0.88이었으며, 시료를 담은 용기나 시료의 양이나 바닥의 색이 색차에 영향을 끼칠 수도 있으므로 사용 용기와 용기의 색, 측정 시료의 양과 두께는 항상 일정하게 하여 오차를 최소화하였다.

### 살균 처리 효과 및 수분의 측정

살균 처리 효과는 각 공정 시료의 일반 세균 및 대장균을 식품공전의 미생물 시험법(보건복지부, 1994a)에 따라 계수 측정하였고, 수분의 측정은 식품공정의 일반 시험법(보건복지부, 1994b)에 준하여 실시하였다.

### 통계 처리

각 실험 자료는 평균, 표준편차를 구하고, ANOVA로 유의적인 차이가 있는지를 검정하였다. 또 처리 전후의 각 군간의 비교는 Student's t-test를 이용하였다. 통계처리는 SAS(statistical analysis system)를 이용하였으며, 유의수준은  $p < 0.01$  또는  $p < 0.05$ 로 하였다.

## 결과 및 고찰

### 반응중 갈색도의 변화

카카오 콩은 post-harvest 및 product process를 거치는 동안 여러가지 화학 변화가 동반되며, 특히, 갈변화 또는 흑색미를 나타내는 변화가 일어나므로, 이때 갈색도는 이러한 착색도 변화나 정도를 나타내는 중요 항목으로 사용될 수 있다(中西喜次, 1964; Cros와 Jeanjean, 1995).

L-BTC의 반응 공정 중에도 이러한 어느 정도의 갈변화나지는 흑색미를 나타내는 변화가 일어나는 것으로 생각되므로, 서로 다른 반응 압력 및 시간에서 반응시킨 후 갈색도의 변화를 조사하였으며, 그 결과는 Table 2와 같다.

반응전 갈색도 값(OD)은  $0.331 \pm 0.027$ 이었으나 반응 조건에 따라 0.378~0.501 (평균  $0.422 \pm 0.055$ )로 증가하여, 반응중 갈변반응이 일어남을 보였다.

초콜릿의 색을 형성하는 갈변 반응에는 다음과 같은 것들이 알려져 있다. 아미노산과 탄수화물, 특히 아미노산과 당의 화합물은 roasting에 의해서 멜라노이딘 화합물을 만들어 갈변된다. 단백질도 아미노산 및 아민류와 같이 갈변반응에 관여하는데, 이 때, 단백질의 유리 아미

**Table 2. Changes of chemical properties during reaction process of L-BTC**

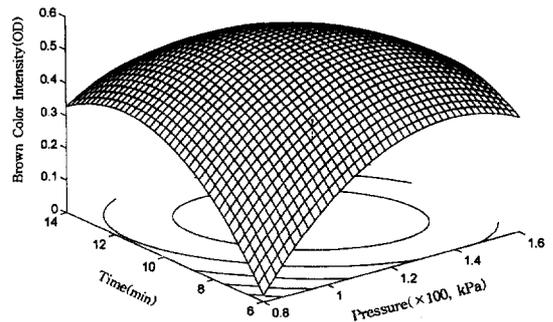
Reaction condition	pH	Acidity (equiv. KOH/Kg)	Brown color intensity (OD)	Polyphenol (OD)	Aroma index	Moisture content (d.b. %)	Microbial count (CFU/g)	Color value				
								L	a	b	Δ L	Δ E
Before Reaction	5.39±0.10	0.187±0.006	0.331±0.027	0.642±0.035	78.8±0.53	4.26±0.003	100,000	36.76±1.27	12.58±0.91	12.51±1.10		
N-1 120 <sup>kPa</sup> 0 <sup>min</sup> +Glu 2.5%	5.63	0.169	0.581	0.378	56.3	14.60	-	28.86	7.87	7.81	-7.90	10.33
N-2 160 <sup>kPa</sup> 10 <sup>min</sup> +Glu 2.5%	5.68	0.147	0.433	0.410	63.1	14.60	-	27.50	7.26	7.22	-9.26	11.92
N-3 80 <sup>kPa</sup> 10 <sup>min</sup> +Glu 2.5%	5.65	0.155	0.361	0.382	72.5	14.35	-	28.63	6.41	7.76	-8.13	11.26
N-4 100 <sup>kPa</sup> 12 <sup>min</sup> +Glu 2.5%	5.75	0.163	0.491	0.352	67.3	14.60	-	26.15	8.27	8.03	-10.61	12.30
N-5 140 <sup>kPa</sup> 12 <sup>min</sup> +Glu 2.5%	5.66	0.139	0.431	0.392	62.5	14.40	-	27.17	9.53	9.44	-9.59	10.52
N-6 100 <sup>kPa</sup> 8 <sup>min</sup> +Glu 2.5%	5.62	0.149	0.421	0.414	54.4	14.50	-	27.33	7.92	7.54	-9.43	11.63
N-7 140 <sup>kPa</sup> 8 <sup>min</sup> +Glu 2.5%	5.68	0.183	0.501	0.374	51.8	14.80	10	34.81	4.93	6.76	-1.95	9.77
N-8 120 <sup>kPa</sup> 14 <sup>min</sup> +Glu 2.5%	5.59	0.137	0.417	0.362	72.0	14.90	-	34.48	6.31	7.71	-2.28	8.22
N-9 120 <sup>kPa</sup> 6 <sup>min</sup> +Glu 2.5%	5.85	0.165	0.374	0.524	41.7	14.80	-	23.58	11.40	10.39	-13.18	13.40
N-10 120 <sup>kPa</sup> 10 <sup>min</sup> +Glu 2.5% +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5.68	0.150	0.433	0.479	59.6	14.80	-	26.36	9.48	9.21	-10.40	11.34
N-11 120 <sup>kPa</sup> 10 <sup>min</sup> +H <sub>2</sub> O	5.59	0.187	0.482	0.440	67.7	14.80	-	32.71	6.88	7.47	-4.05	8.62
After Reaction	5.67±0.08	0.16±0.12	0.446±0.069	0.399±0.051	60.8±9.3	14.65±0.18	-	29.34±3.81	7.64±1.86	8.01±1.11	-7.42±3.81	10.73±1.54

노기는 환원당이나 carbonyl 화합물과 반응하며, 주로 유리 아미노기는 lysine 잔기의 ε-amino기 또는 N-말단의 아미노기이다. 이들 유리 아미노기의 50% 이상이 당과 결합하면 단백질은 갈색화되며, 분자량이 증가하여 불용성화된다(渡邊乾二와 加藤保子, 1984). 또 안토시아닌계 색소와 아미노산, 당 기타의 복합 화합물도 산화, 중합, 분해 등의 복잡한 변화를 거쳐 농색화되며, 온도가 매우 높아지면 전분도 가열에 의해서 화하고 가용성으로 되어 흑갈색화에 기여하기도 한다(中西喜次, 1964). 그러므로 반응중의 갈변도 이러한 반응들과 관련되는 것으로 보인다.

특히, Maillard 반응 기질인 포도당 용액(2.5%)을 첨가하였으므로, Maillard 반응에 의한 갈변 반응의 축적이 고려되었으나, 같은 조건(120 kPa, 10분)에서 포도당 대신 물만을 첨가한 경우의 갈변도는 포도당의 첨가구보다

도 더 큰 갈변도의 증가를 보여, 추가 검토의 필요성이 높은 것으로 판단하였다.

한편, 이들 갈변도가 반응 조건에 따라서 어떻게 변화



**Fig. 2. Contour map response surface for the effect of reaction pressure and time on change of brown color intensity.**

는 가를 보기 위하여 갈변도의 증감을 반응변수로 하여 반응표면 분석법으로 검토한 결과, 이들의 등고선도와 3차원 반응표면은 Fig. 2와 같다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 갈변의 정도는 낮은 반응압력에서는 반응압력이 증가할수록 증가하나 123 kPa 부근에서 가장 높은 갈색도를 나타내었고, 그 이상의 높은 반응 온도에서는 반응시간이 짧고, 반응압력이 높을수록 다시 감소하는 경향을 나타내었다.

따라서 정상점은 최대점으로서 반응 압력 123 kPa, 시간 10.05분의 중심점 부근에서 얻어졌고, 예측되는 갈변도(O.D.)의 최대값은 0.573이었다.

Roasting에서는 반응시간이 짧고, 반응온도가 아주 높은 조건에서 melanoidin의 축합 및 중합반응 등으로 생성된 melanoidin이 일부 침전되어 제거되기 때문에 갈색도가 감소한다고 보고되었는데(Lee et al., 1996), 반응압력이 높아지면 온도도 증가하므로 roasting의 온도/시간 경향과 일치하는 것으로 생각되었다.

이들 반응변수값에 대한 서로 다른 반응 압력( $X_1$ ) 및 시간( $X_2$ )에서의 반응표면 회귀식은 다음 식과 같았다.

$$Y = -3.411^{**} + 3.703X_1^{**} + 0.0334X_2^{**} - 0.0009X_1X_2^{**} - 1.150X_1^{2**} - 0.00001X_2^{2**}$$

( $p < 0.01$ ,  $R^2 = 0.9646$ )

갈색도에 대한 회귀식의  $R^2$ 은 0.9646이었고, 유의성은 1%이내의 수준에서 인정되었다. 회귀식 중의 \* 및 \*\*는 독립변수의 회귀계수가 각각  $p > 0.95$  및  $p > 0.99$ 에서 유의성이 있음을 나타낸다. 또 정준형식 회귀식의 반응 압력에 대한 고유값은 반응 시간에 대한 고유값보다 매우 커서 반응 압력이 시간보다 갈색도에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

### 반응중 총 폴리페놀 함량의 변화

폴리페놀 성분은 발효하지 않은 건조 카카오 콩의 10~15%(w/w)나 차지하며, 코코아의 떫은 맛을 주는 성분으로, 고미의 원인이 되는 최대 성분의 하나이다(中西喜次, 1964). 반응 처리한 카카오 시료의 총 폴리페놀 함량(OD)의 변화를 살펴본 결과(Table 2)에서는 반응전에는  $0.642 \pm 0.034$ 이었으나 반응후는 반응조건에 따라 감소 경향을 보여 평균  $0.443 \pm 0.081$ 로 감소하였고, 따라서 고미의 경감과 소멸로 유연한 맛이 증가되었을 것으로 예측되었다. 발효중에는 수용성 폴리페놀이 70~80%까지 감소하는데, 이러한 감소는 확산, tanning 및 산화 중합에 기인한다. 또 가열하면 공기 산화되고, 이에 따라 고미는 감소 소멸한다(中西喜次, 1964).

Robinson et al.(1961)은 roasting에 의하여 폴리페놀이 감소한다고 하였고, 그것이 d,l-epicatechin이라고 하

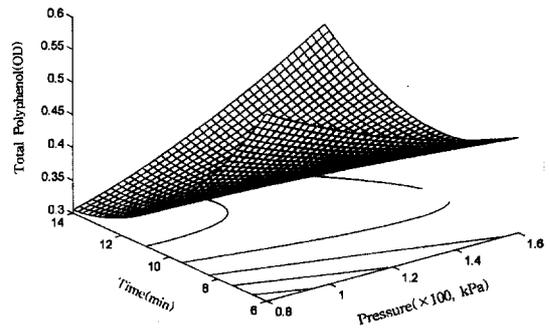


Fig. 3. Contour map response surface for the effect of reaction pressure and time on change of total polyphenol content.

였다. 그러나 l-형의 것은 conching 조작과 같은 후처리에 의해서 입체 이성체로 변화를 일으켜 d-형으로 되며, 기타 d-catechin도 roasting에 의해서 입체 이성화를 일으키지만 conching 조작에 의해서 d-형으로 변형되고 다시 정상으로 된다고 하였다. 따라서 제품중의 폴리페놀은 d-형으로 다수 존재하고 이들이 초코릿의 풍미가 되는데, 알칼리 처리에 의해서는 어떤 변화도 받지 않는 것으로 알려지고 있다(中西喜次, 1964).

한편, 반응조건에 따른 총 폴리페놀량의 증감을 반응변수로 하여 반응표면 분석하여 얻은 등고선도와 반응표면의 3-D를 도시한 결과는 Fig. 3과 같다.

그림에서와 같이, 반응표면의 정상점은 안장점으로 중심점으로부터 압력이 감소하고, 시간이 증가할수록 폴리페놀 함량은 감소하였다. 안장분석한 결과, 실험범위내에서 최소값은 반응 압력 94 kPa, reaction 시간 12.47분에서 얻어졌고, 반면, 중심점으로부터 압력이 감소하고, 시간도 감소하면 폴리페놀 함량은 증가하여 압력 106 kPa, 시간 6.25분에서 최대값을 얻을 수 있었다. 폴리페놀 함량의 차이가 클수록 반응의 정도가 높을 것이므로 최적점은 폴리페놀 함량이 최소값이 되는 반응 압력 94 kPa, 반응 시간 12.47분인 것으로 판단하였다.

또 반응 조건에 따른 페놀성 화합물에 대한 반응표면 회귀식은 다음 식과 같다.

$$Y = 1.666^{**} - 0.747X_1^{**} - 0.0016X_2^{**} + 0.0005X_1X_2^{**} + 0.113X_1^2 + 0.00001X_2^{2**}$$

( $p < 0.05$ ,  $R^2 = 0.8579$ )

페놀성 성분에 대한 회귀식의  $R^2$ 은 0.8579이었고, 유의성은 5% 이내의 수준에서 인정되었으며, 정준형식의 회귀식으로부터 반응 압력에 대한 고유값은 반응 시간에 대한 고유값보다 높게 나타나 반응 압력이 반응 시간보다 페놀성 성분의 변화에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

Table 3. Changes in organic acid content during reaction

	Organic acid content(%)						
	Oxalic	Citric	Malic	Lactic	Acetic	Succinic	Total
Before reaction	0.18	0.17	0.04	0.22	0.45	0.03	2.00
After reaction	0.18	0.15	0.05	0.23	0.33	0.03	1.97

### 반응중 pH와 적정 산도의 변화

반응에 따른 pH 변화(Table 2)는 다소 증가의 경향을 보였다. 즉 반응 전에는 cacao bean의 pH가  $5.39 \pm 0.10$  이었으나 반응 처리후의 pH는  $5.68 \pm 0.09$ 로 0.29 pH 단위의 증가를 보였다. 반면, 적정 산도(equiv. KOH  $\text{kg}^{-1}$ )는 반응 전에는  $1.87 \pm 0.027$ , 반응후에는  $1.60 \pm 0.070$ 으로 감소하는 경향을 보였다.

일반적으로 roasting에서는 cacao bean 산도의 감소가 roasting 효율의 지표로 사용된다(Jinap, 1994). Jinap과 Dimick(1991)은 long roasting 중 산도의 감소는 휘발성 및 총 비휘발성산의 감소에 기인한다고 하였다. Rohan과 Stewart(1965)도 코코아 콩의 높은 산도의 주 요인 성분은 휘발성 산인 acetic acid가 주이며, 비휘발성산은 유의성있는 영향이 없는 것으로 보고하였다.

본 실험에서도 Table 3에서 보는 바와 같이, 비휘발성산은 큰 변화가 없으나 아세트산의 변화가 커서 이와 잘 일치하였으며, 이는 반응으로 아세트산을 포함한 물에 수용성인 휘발성산이 증발에 의해 소실되었기 때문이라 볼 수 있다.

특히, 본 공법에서는 steam 처리함으로써 수용성으로 수증기상과 잘 혼합되는 저비점 휘발성 산들이 증류되어 이러한 산도의 감소가 더욱 큰 것으로 생각되었으며, 실제로 관능검사 결과에서도 산미가 적은 것으로 나타났다.

한편, 반응조건에 따른 산도의 증감을 반응변수로 하여 반응표면 분석하여 얻은 등고선도와 3-D 반응표면은

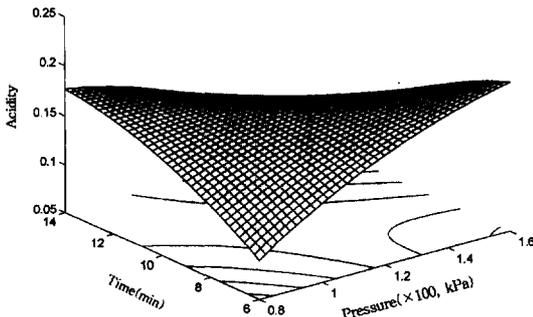


Fig. 4. Contour map response surface for the effect of reaction pressure and time on change of acidity.

Fig. 4와 같다.

그림에서 보는 바와 같이, 정상점(105 kPa, 10.89분)은 안장점을 나타내었으며, 반응압력과 시간을 길게 함으로써 산도는 감소하였고, 압력이 증가하고 시간이 감소하면 산도는 증가하였다. 따라서 중심점(120 kPa, 10분)으로부터 압력과 시간을 증가시키면 산도는 감소하여 반응압력 140 kPa, 반응 시간 12.46분일 때, 최소값 0.129를 나타내었고, 압력이 높아지고, 시간이 짧아짐에 따라 산도는 증가하여, 반응 압력 140 kPa, 반응 시간 7.51분에서 최대값 0.184를 나타내었다.

한편, 반응조건에 따른 산도 변화량에 대한 반응표면 회귀식은 다음 식과 같다.

$$Y = -0.502^{**} + 0.630X_1^{**} + 0.0006X_2^{**} - 0.0004X_1X_2^{**} - 0.113X_1^{2**} - 0.000001X_2^{2**}$$

( $p < 0.01$ ,  $R^2 = 0.9720$ )

산도 변화에 대한 회귀식의  $R^2$ 은 0.9720이었고, 유의성은 1% 이내의 수준에서 인정되었다. 또 반응 시간에 대한 고유값은 반응 압력에 대한 고유값보다 높게 나타나 반응 시간이 반응 압력보다 산도의 변화에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

### 반응중 Aroma Index의 변화

Aroma Index(AI)는 pyrazines과 pyrroles 등, 278 nm에서 흡수 피크를 나타내는 물질의 양을 측정함으로써 산출되는 값이다. Flavor의 비교 수치를 나타내는 값이며, 향미나 탈취의 정도의 간편한 지표로 사용된다(Buhler, 1997; Rostagno *et al.*, 1970).

L-BTC의 nib treatment 공정 중의 AI를 측정한 결과(Table 2)를 살펴보면, cacao bean의 nib treatment 전 AI는  $78.0 \pm 0.53$ 이었으나 반응 처리 후에는  $62.4 \pm 0.59$ 로 감소되었다.

반응 처리전의 높은 AI값은 예열 처리 효과에 의하는 것으로 보이며, 이러한 높은 AI값이 처리후 감소한 것은 반응중 용매(포도당 용액, 물)가 가열 증기압에 의해 니브세포 내부로 침투되었다가 진공 처리시 니브중의 내부 휘발성 또는 자극성 물질 등과 함께 휘발되어 제거되었기 때문이라고 볼 수 있다. 이러한 탈취 효과는 고온에 의한 증발이나 용매의 니브로의 침투 농도를 높임으로써 더 커질 것으로 생각되었다.

한편, 반응조건에 따른 AI값의 증감을 반응변수로 하여 반응표면 분석하여 얻은 등고선도와 3-D 반응표면은 Fig. 5와 같다.

그림에서 보는 바와 같이, 정상점은 최소값을 나타냈으나 실험범위를 크게 벗어났으며, 중심점으로부터 반응압력이 증가하고, 시간을 짧게하면 AI값의 차이는 크게

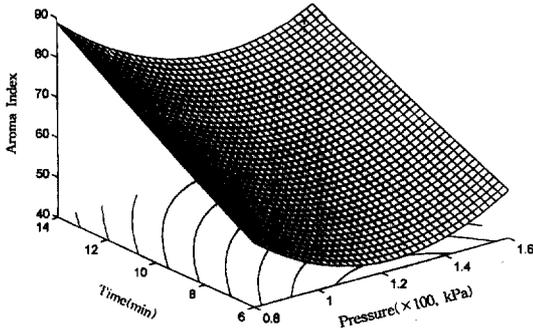


Fig. 5. Contour map response surface for the effect of reaction pressure and time on change of aroma index.

감소하여 반응압력 122 kPa, 반응시간 6.01분에서 최소값 41.37을 나타내었다. 반대로 중심값으로부터 압력을 감소시키고, 시간을 증가시키면 AI값도 점차 증가하여 압력 87 kPa, 시간 12.22분에서 최대값 76.76을 나타내었다.

반응조건에 따른 AI 변화량에 대한 반응표면 회귀식은 다음 식과 같다.

$$Y = 124.650^{***} - 169.667X_1^{**} + 0.0447X_2 - 0.0138X_1X_2 + 71.875X_1^{2***} + 0.00001X_2^2$$

( $p < 0.01$ ,  $R^2 = 0.9901$ )

AI값의 변화에 대한 회귀식의  $R^2$ 은 0.9901이었고, 유의성은 1% 이내의 수준에서 인정되었으며, 반응압력이 시간보다 AI값의 변화에 매우 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 최적 반응 조건은 AI값의 큰 감소로 탈취효과가 커지는 반응압력 122 kPa, 반응시간 6.01분으로 판단하였다.

#### 반응 중 색도의 변화

반응전후의 색도 변화는 역시 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 반응전 카카오 매스의 명도 L값은  $36.76 \pm 1.27$ , 적색도 a값은  $12.58 \pm 1.10$ , 황색도 b값은  $12.51 \pm 1.10$ 이었으나, 반응후 카카오 매스의 L값은  $29.34 \pm 3.81$ 로 백색도가 감소( $\Delta L = -7.42 \pm 3.81$ )하였고, a 및 b 값은 각각  $7.6 \pm 1.86$  및  $8.01 \pm 1.11$ 로 감소하여 적색 및 황색은 감소함을 보였다. 특히, 반응전후의 색차( $\Delta E$ )를 비교해보면, 반응후에는 전보다  $\Delta E = 10.73 \pm 1.54$ 의 색차 증가를 보여 극히 현저한 차이를 보였다.

따라서 반응으로 색깔이 짙어짐을 알 수 있었으며, 갈색도의 증가와 잘 일치하는 경향이였다. 그러나 반응 처리에 따른 E값의 변화에 대한 반응표면분석의 결과에서는 유의성이 없었다.

#### 반응 중 살균 효과

Cacao bean은 발효 단계에서 껍질에 많은 미생물이 번식하게 되며, 건조 중에도 코코아 콩 자체의 풍부한 영양분으로 인하여 각종 균이 번식하여 부패되기도 한다. Roasting시 100°C 이상의 고온에서 처리되면서 살균이 이루어 지지만 건열 살균이므로 완전한 살균 효과를 기대하기는 어렵다.

반응전후 일반 세균수 및 대장균수를 계측한 결과 (Table 3)를 보면, 반응으로 일반 세균수는  $10^5$ 에서 0~50으로 감소되었고, 대장균은 음성이었다.

이것은 120°C에서 dry roasting 한 결과, 세균수가  $2 \times 10^6$ 에서  $8 \times 10^4$ 으로 감소하였다고 한 보고나 dry roasting에서 총균수가  $2 \times 10^5$  cfu/g에서  $7 \times 10^2$  cfu/g으로 감소하였다고 한 Schmidt(1987)의 보고와 비교할 때, 대등한 살균 효과라 할 수 있다. 또 수증기에 의한 nib treatment시 살균 효과는  $10^2 \sim 10^3$ 인 것으로 보고되고 있는데 (Hashim과 Chaveron, 1994), 본 실험의 결과는 이들 보다도 더 우수한 결과라 볼 수 있다. 본 공법의 이러한 우수한 살균 효과는 L-BTC 공정중 수증기 처리로 과열된 수증기가 니브 표면에 닿아 포화증기에 의한 습열 살균 효과가 크게 작용하였기 때문이라 생각된다. NARS(nibs alkalizing roasting sterilizing) process의 nib roasting에서는 니브사이로 빠르게 포화 증기를 투과시키는 습열의 효과로  $10^6$  이상의 속도로 미생물을 사멸시키고 거의 완전한 살균이 가능함을 보고하고 있다 (Anon., 1994).

이러한 우수한 살균 효과는 최근 미생물학적 안전성 확보를 위한 HACCP의 시행이나 일본의 경우 product limit law가 제정되어 최종 제품 1g당 총균수가 초코음

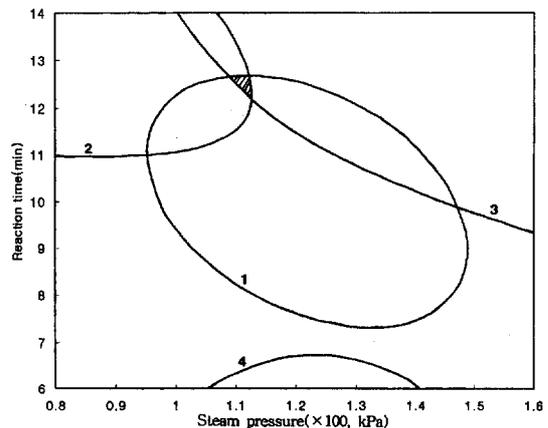


Fig. 6. Superimposed contour map for overall optimization of response variables in reaction efficiency. 1: Brown color intensity, 2: Polyphenol content, 3: Acidity, 4: Aroma index.

료에서는 0, 카카오 매스에서는 100 이하, 그리고 *Salmonella*는 음성이 되도록 규제하고 있음을 고려할 때, 매우 바람직한 결과라 할 수 있다.

### 반응 조건의 최적화

Fig. 2~5에서 살펴본 바와 같이, 반응조건에 대한 갈변도, 총 폴리페놀 함량, 적정산도 및 aroma index 등의 각 반응 변수들의 값은 조금씩 다른 양상의 등고선도를 나타내므로 이들 품질에 관련된 몇 가지 반응변수들의 높은 값을 다같이 충족시킬 수 있는 최적 조건을 얻기 위하여 이들 등고선도를 모두 겹쳐서 superimposed contour map을 작성하였다. 그 결과는 Fig. 6에서와 같이, 4개의 반응변수중 aroma index를 제외한 나머지(갈색도, 폴리페놀, 적정산도)가 동시에 겹쳐지는 빗금친 부분을 얻을 수 있었다. 따라서 이 부분은 반응중 카카오 시료의 품질 특성을 극대화시킬 수 있는 반응조건의 최적 범위로 볼 수 있으며, 이로부터 구한 최적 반응 조건은 반응압력 109~113 kPa, 시간 12.1~12.6분 범위이었다. 한편, 자료로서 나타내지는 않았으나 반응표면을 겹쳐 그려서 얻은 최적 반응조건 범위에서 카카오 반응 시료의 품질 인자들을 실험한 결과, 실험값과 예측값은 5% 편차 범위에서 일치하였다.

### 요 약

L-BTC 공법으로 고품질의 카카오 매스를 제조하기 위하여 반응표면 분석법으로 반응조건을 최적화하였다. 반응공정 중 수증기 압력(80~160 kPa)과 반응 시간 (6~14분)에 따른 향(aroma index), 맛(pH, 적정산도, 폴리페놀), 색택(갈색도/색차 및 갈변도), 살균효과(일반세균수, 대장균) 등의 카카오 매스 품질특성 변수의 변화를 조사하였으며, 반응표면분석한 결과, 갈색도, 폴리페놀 함량 및 적정산도를 극대화시킬 수 있는 최적 반응조건은 수증기 압력 109~113 kPa, 반응 시간 12.1~12.6분 범위이었다. 이들 최적 반응조건 범위내의 실험값과 예측값은 5% 편차범위에서 잘 일치하였다. 한편, L-BTC 공정의 반응중에는 습열 효과로 일반세균 및 일반세균의 사멸에 의한 살균효과가 매우 우수하였다. 또 반응중 갈변, 폴리페놀 함량, 적정산도 감소 및 aroma index의 감소가 현저하였고, 특히, 적정산도 감소 및 aroma index의 감소로 삼미의 감소와 탈취효과가 우수함을 보였다.

### 감사의 글

본 연구 수행을 위하여 BTC 시설의 사용 허가 및 일부 연구비 지원을 제공해주신 롯데제과 주식회사에 감사드립니다.

### 문 헌

- 보건복지부. 1994a. 식품공전(II). 제 8 미생물 시험법  
 보건복지부. 1994b. 식품공전(II). 제 7 일반 시험법  
 中西喜次. 1964. チョコレト・ココア. 製造の理論と實際, 光林書院, 東京  
 渡邊 乾二, 加藤 保子. 1984. 糖-タンパク質, -タンパク質系における アミノ-カルボニル 反應. 化學と生物 22: 319-325  
 Anon., Dec. 1994. Alkalizing roasting sterilizing of cocoa beans. *Food Marketing & Technology*. pp35-37  
 Baigrie, B.D. and S.J. Rumbelow, 1987. Investigation of flavor defects in Asian cocoa liquors. *J. Sci. Food Agric.* 39: 357-368  
 Buhler catalogue. 1997. State-of-the-Art Cocoa Factory in Korea. Buhler AG, Uzwil, Switzerland  
 Buhler. 1997. Choco-Training: Laboratory Course Methods. 10. Determination of the aroma index of cocoa, cocoa butter, chocolate and packaging materials. Buhler Ltd., Uzwil, Switzerland  
 Burns, R.E. 1971. Method for estimation of tannin in grain sorghum. *Agron. J.* 63: 511-512  
 Cros, E. and N. Jeanjean, 1995. Cocoa quality: effect of fermentation and drying. *Plantations, Recherche, Development*. pp 25-27  
 Grace Cocoa Company. 1993. The Cocoa Manual: A guide to De Zaan's cocoa products. Cacao De Zaan B.V., Holland  
 Hashim, L. and H. Chaveron. 1994. Extraction and determination of methyl- pyrazines in cocoa beans using coupled steam distillation-microdistillator. *Food Research International* 27: 537-544  
 Hui, Y.H. 1991. *Encyclopedia of Food Science and Technology* (vol. 1). John Wiley & Sons, Inc., New York. pp 394-405  
 Izzo, H.V. and C.T. Ho, 1992. Ammonia affects Maillard chemistry of an extruded autolyzed yeast extract: Pyrazine aroma generation and brown color formation. *J. Food Sci.* 57(3): 657-674  
 Jinap, S. 1994. Organic acids in cocoa beans- A review. *ASEAN Food Journal* 9(1): 3-12  
 Jinap, S. and P.S. Dimick. 1991. Effect of roasting on acidic characteristics of cocoa beans. *J. Sci. Food Agric.* 54: 317-321  
 Kleinert, J. 1994. Cleaning, roasting and winnowing. In *Industrial Chocolate Manufacture and Use* (2nd ed.). S.T. Beckett (ed.). Blackie Academic & Professional, London. pp55-69  
 Lee, G.D., J.S. Kim, and J.H. Kwon. 1996. Monitoring of dynamic changes in Maillard reaction substrates by response surface methodology. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28: 212-219  
 The Math Works Inc. 1993. Matlab User's Guide/ Reference Guide(Matlab 4.0 Release). Natick, Mass  
 O'Carroll, P. 1985. Defining chocolate color. *The World of Ingredients*. pp35-37  
 Robinson, T., A.W. Ranalli, and A.W. Phillip. 1961. *J. Agr. & Food Chem.* 9(4): 295  
 Rostagno, W., D. Reymond, and R. Viani. 1970. Characterization of deodorized cocoa butter. *Rev. Inst. Choc.* 25(10): 352  
 SAS. 1988. Statistical Analysis System. Property software (Release 6.03 Ed.). SAS Institute Inc., Cary, NC, USA  
 Schmid, H. 1987. Dry roasting of cocco nibs by the Lehmann

process. *Confectionary Manufacture and Marketing*. pp6-10

Thompson, D. 1982. Response surface experimentation. *J. Food Processing and Preservation* **6**: 155-188

Ziegleder, G. 1987. Highly-volatile cocoa-flavour constituents as indicators during cocoa processing, 2nd WART-BURG Aroma symposium, Rothem(ed.), Akademie- Verlag Berlin. pp17-22

Ziegleder, G. and S. Oberparleiter. 1996a. Aromaentwicklung in kakao durch feucht-thermische bendlung, I. Aromavorstufen in Rohkakao. *Süssaren. Heft 9*: 22-24

Ziegleder, G. and S. Oberparleiter. 1996b. Aromaentwicklung in kakao durch feucht-thermische bendlung, II. *Süssaren, Heft 10*: 60-63