

## L-BTC 공정에 의한 Cacao Nib Reaction과 Roasting의 특성

이신영 · 유승석\* · 김관필\*\* · 이만중\*\* · 권익부\*\* · 변유량\*\*\*

강원대학교 환경생물공학부, \*호남대학교 조리과학과  
\*\*롯데그룹 중앙연구소, \*\*\*연세대학교 생물산업소재연구센터

### Charcteristics of Nib Reaction and Roasting of Cocoa Bean Processing by L-BTC Process

Shin-Young Lee, Seung-Seok Yoo\*, Kwan-Pil Kim\*\*, Man-Jong Lee\*\*,  
Ik-Boo Kwon\*\* and Yu-Ryang Pyun\*\*\*

*Division of Environmental and Biological Engineering, Kangwon National University*

*\*Department of Culinary Science, Honam University*

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

*\*\*\*Bio-Research Center, Yonsei University*

#### Abstract

To evaluate the characteristics of cocoa mass production by L-BTC process, changes of moisture content, TBA(2-thiobarbituric acid) value, reducing sugar ratio, volatile flavor component, free amino acid, free sugar and organoleptic properties of nib at reaction and roasting stages of L-BTC process were examined. Contents of free sugars and amino acids which are used as a substrate of Maillard reaction during nib treatment (reaction) had slightly changed indicating that there was no Maillard reaction in the nib treatment of L-BTC process. However, contents of free sugars and amino acids during the roasting stage significantly decreased due to Maillard reaction. According to Maillard reaction during roasting, flavors exhibiting the specific taste to roasted cocoa bean were developed and, especially, significant changes of the flavor components such as pyrazines were observed. From the organoleptic testing for acidity/astringency, burnt/nutty and aroma/bitterness, effects of acidity decreasing and deodorizing were observed at reaction stage. By roasting, astringency was changed to mild feeling. Bitter taste and aroma were increased, whereas tastes of acidity and nutty were decreased.

Key words: L-BTC process, cocoa mass production, quality characteristics, nib reaction and roasting process

## 서 론

코코아 매스(cocoa mass)는 초콜릿의 주 원료로, 이의 가공공정은 카카오 콩의 발효 공정과 함께 초콜릿의 가장 중요한 판단 지표의 하나인 향미에 영향을 미치는 중요 인자가 된다(Hancock, 1994; 中西喜次, 1964). 따라서 코코아 매스의 가공법은 초콜릿 품질과 관련한 핵심 공정이라 할 수 있는데, 최근에 와서 카카오 니브(nib)를 균일한 작은 조각으로 만들어 처리하는 니

브 처리 공법인 LBCT(Low Bacteria Color Treatment) 공법이 코코아 매스 제조의 최신 공법의 하나로서 그 산업적 생산 체제가 점차 증가하고 있는 실정이다(Kleinert, 1994; Buhler, 1988, 1997).

국내에서도 L-사가 이를 다소 개량하여 BTC(Better Taste & Color) 공법으로 개명하고, 이에 의해 코코아 매스를 생산하고 있는 실정인데(Buhler, 1997), 이 L-BTC 공정에서는 whole bean roasting이나 mass roasting 공정과는 달리, 니브를 수증기로 세정하고, pressure/vacuum 등의 반응 처리를 거친 후 roasting하게 된다(Hui, 1991; Lee et al., 2000). 이 공법에서는 roasting 전에 반응 용기에서 니브를 수분-열 가공하기 때문에

\*Corresponding author : Shin-Young Lee, Division of Environmental and Biological Engineering, Kangwon Nat.l University, Chunchon 200-701, Korea

그 동안 수증기에 의한 살균효과나, 물 또는 당 용액에 의한 향 전구체의 향상 및 바람직하지 못한 휘발성 성분의 휘산 효과를 얻을 수 있음이 잘 알려져 왔다(Ziegleder와 Overparleiter, 1996a, 1996b). 그러나 이 L-BTC 공정의 반응 및 roasting 과정 중 이화학적 성분이나 관능의 변화에 대한 자료는 미흡하고, 불분명한 점이 많다.

따라서 본 연구에서는 L-BTC 공정의 반응 및 roasting 처리 전후의 수분 함량, 유리 아미노산, 유리 당 함량, 휘발성 향 성분 및 향미의 관능 등을 분석하고 특성화하여 카카오 니브의 반응 및 roasting 효과를 이해하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료 및 시료의 조제

본 연구에 사용한 재료는 가나산의 카카오 콩이다. 니브의 반응처리는 L-제과(양산공장) BTC 공정의 니브 처리 공정에 따라 reactor(Buhler nib treatment vessel type SLT)를 사용하여 winnowing해서 얻어진 니브를 세정한 다음, 반응 압력(0.8~1.6 bar)과 시간(6~14 min)을 일정 간격으로 달리하여 반응시켰다. 0.5 ± 0.03 bar 진공 하에서 11분간 유지한 후 꺼내어 저온 보관하면서 각종 분석용 시료로 하였다. 한편, 니브의 roasting 처리는 역시 L-제과 BTC 공정의 니브 roasting 공정에 따라 nibs roaster (Buhler type STTE)를 사용하여 반응 처리한 니브를 pulse-bed 건조(Buhler type OTW)한 다음, 이 시료를 미리 소정의 온도(124~140°C)로 상승시킨 roaster에서 토출량 (900~1100 kg/hr)을 달리하면서 연속적으로 실시하였다. 이때 roasting 온도는 소정의 roasting 온도를 넘지 않도록 ±1°C 범위 내에서 조절하였다. Roasting이 완료된 시료는 냉각 후 밀봉하여 저온 보관하였고, 이를 각종 분석용 시료로 하였다.

### 이화학적 분석

#### 1) 유리 당의 분석

분쇄한 시료 5 g을 50 mL tube에 넣고 3배의 석유에테르를 가하여 10,000 rpm에서 15분간 원심분리하였다. 이를 2회 반복하여 상정액을 제거한 다음, 침전물에 2배의 물을 넣어 수조에서 30분간 가온(~75°C) 추출하였다. 10,000 rpm으로 10분간 원심분리한 후, 상정액을 여과하고, 다시 membrane filter (0.45 µm)로 재 여과하였으며, 활성화시킨 Sep-pak cartridge(C18)로 수용성 성분을 용출하여 Bio-LC (Dionex DX 500

chromatography system, Dionex Co., Suonyvale, CA, USA)의 분석용 시료로 하였다.

Bio-LC의 분석 조건은 칼럼: Carbo-pack PA-1(250×4 mm I.D.), 이동상: 80 mM NaOH, 유속: 0.7 mL/min., 검출기: ECD, 주입 용량: 50 µl이었다. 이 때, 분석 표준품으로는 glucose, fructose, maltose 및 sucrose (Sigma Chemical Co.)를 0.1~0.5%가 되도록 조제하여 사용하였다.

#### 2) TBA 값

코코아 추출물, TBA (2-thiobarbituric acid) 용액 (0.75 g/100 mL water) 및 TCA (trichloroacetic acid) 용액(40 g/60 mL water)의 각 5 mL씩을 시험관에 넣고 40°C에서 30분간 반응시켰다. 실온으로 냉각시킨 후 chloroform:dioxane(1:1, v/v) 10 mL를 가하였고, 마개를 한 다음, 20회 진동하였다. 시험관의 밀층을 취해 여과(Whatman No. 4)한 다음, 부유물질을 제거하였고, 노란색 색소의 흡광도를 430 nm에서 측정하였다 (Keeney *et al.*, 1971).

#### 3) 유리 아미노산 및 수용성 단백질의 분석

유리 아미노산 분석은 시료 1 g을 증류수 100 mL에 녹인 후, pH를 7.0으로 조절한 다음, Whatman filter paper No. 4로 여과하고 계속해서 cartridge C<sub>18</sub>로 여과하였다. 이 여액을 HPLC(Waters) 분석용 시료로 사용하였다. 분석은 조건은 칼럼: AccQ Tag (3.9×150 mm), 이동상: Eluent A: sodium acetate buffer(pH 5.02), Eluent B: acetonitrile:water(60:40, v/v), 유속: 1mL/min., 검출기: Waters 474 scanning fluorescence detector, 주입 용량: 50 l이었다. 한편, 수용성 단백질은 Biuret 법(Gornall *et al.*, 1949)에 의하여 정량하였다.

#### 4) GC에 의한 향의 분석

코코아 매스의 맛과 관련이 깊은 향기 성분을 다음과 같이 분석하였다. 즉 시료 40 g을 2000 mL round flask에 취하고 20배의 증류수(95°C)를 가하였다. 50 mL methylene chloride를 반대편의 flask에 넣고, 미리 냉각(5°C)시킨 연속 수증기 증류추출(SDE: simultaneous steam distillation and extraction) 장치에서 4시간 동안 수증기 증류하여 휘발성 flavor 성분을 추출하였다. 추출한 휘발성 flavor 성분은 Kuderna-Danish(K-D, Kwangjin Co., Seoul) 장치를 이용하여 농축하였고, N<sub>2</sub> gas를 이용하여 최종적으로 1 mL로 농축한 후, GC(HP 6890 GC System, Hewlett-Packard Co., Wilmington, USA)로 분석하였다. 이 때 GC 분석 조건은 칼럼: Ultra-2(25 m×0.2 mm ID×0.3 m film), 검출기: FID, carrier gas: He (1.0 mL/min), split ratio: 50/1, 주입

용량: 1 L이었다. 한편, 휘발성 성분은 GC/MS(Fisons HRGC 8000 gas chromatography coupled VG Platform II(Micromass Ltd., UK))에 의하여 분석하였고, 얻어진 모든 mass spectrum은 Wiley or NIST library (Micromass Ltd., Altrincham, UK)와 비교하여 동정하였다.

### 관능검사

관능적 품질 평가는 De Zaan의 코코아 제품 관능평가 방법(De Zaan, 1991)에 따라 반응 전후, 또는 표준 및 대상 시료의 향미 차이를 신맛, 짠맛, 쓴맛, 탄맛, 두취(nutty), 향의 6개 항목에 대하여 0에서부터 6까지 7단계로 그 차이를 나타내고, 점수가 높아질수록 특성이 강해지는 것을 나타내도록 하였다. 이때 시료의 향(aroma)은 Cacao Extract V(Ogawa & Co., Ltd.)를 표준품으로 하여 비교하였다. 한편, 관능 검사는 패널 요원 15명을 선정하여 3회 훈련시킨 다음 실시하였고, 결과는 분산분석 방법으로 분석(SAS, 1988)하여 정량적 묘사분석 도표로 나타내었다.

## 결과 및 고찰

### 반응 중 단백질, 유리 아미노산 및 유리당의 변화

반응 전후 수용성 단백질의 함량을 조사한 결과는 Table 1과 같다. 처리전 시료는  $77.65 \pm 9.20$  mg/g이었으며, 반응처리에 따라  $51.03 \pm 2.66$  mg/g으로 되어 평균 약 34%가 감소하였다. 또 수증기 처리 압력을 0.8~1.6 bar로 증가시켜 일정 시간(10분) 동안 반응시키면 단백질의 양도 처리전의 81.74%에서 73.69%로 수준까지 감소하였고, 일정 압력하에서 시간을 8~12분으로 증가하면, 처리전의 84.26%에서 52.39% 수준

**Table 1. Changes in soluble protein content during nib reaction process**

Reaction condition	Protein (mg/g)	Relative content (%)
No reacted	$77.65 \pm 9.20$	100
Reacted		
0.8 <sup>bar</sup> 10 <sup>min</sup>	$54.02 \pm 2.42$	69.57
1.2 <sup>bar</sup> 10 <sup>min</sup>	$52.45 \pm 2.10$	67.55
1.4 <sup>bar</sup> 10 <sup>min</sup>	$49.00 \pm 2.23$	63.10
1.6 <sup>bar</sup> 10 <sup>min</sup>	$48.70 \pm 2.27$	62.72
Reacted		
1.4 <sup>bar</sup> 8 <sup>min</sup>	$65.43 \pm 2.64$	84.26
1.4 <sup>bar</sup> 10 <sup>min</sup>	$49.00 \pm 1.97$	63.10
1.4 <sup>bar</sup> 12 <sup>min</sup>	$40.68 \pm 2.46$	52.39

까지 감소하여, 수증기 처리 압력이 높아지거나 반응 시간이 길어질수록 수용성 단백질의 감소가 크게 영향을 받는 것으로 생각되었다.

한편, 유리 아미노산 조성을 분석한 결과는 Table 2와 같다. Cys 등 16종이 확인되었으며, 주요 아미노산으로는 Pro, His, Ile, Ser, Tyr, Gly, Ala, Val 등의 순서로 높은 함량을 나타내었다. His, Cys, Ile의 함량이 크게 감소하였으나, 나머지 아미노산은 증가하여 총 아미노산의 함량은 반응 후 오히려 증가하여 반응에 의해 아미노산의 용출이 일어난 것으로 생각되었다.

한편, 유리당 조성을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 반응전 니브 시료의 탈지물 중의 유리당 함량은

**Table 2. Contents of amino acids in cacao nib before and after the nib reaction of L-BTC processing**

Amino acid	Reaction process			
	Before		After	
	Content (mg %)	Composition (%)	Content (mg %)	Composition (%)
Asp	3.15	0.68	3.36	0.65
Ser	9.69	2.90	67.64	13.15
Glu	0.48	0.104	2.57	0.50
Gly	5.93	1.28	26.94	5.237
His	178.08	38.49	16.87	3.28
Arg	0.000	0.000	28.60	5.56
Thr	0.73	0.16	12.92	2.51
Ala	4.15	0.90	23.03	4.48
Pro	191.32	41.350	271.39	52.76
Cys	22.16	4.79	2.47	0.48
Tyr	7.79	1.68	16.29	3.17
Val	3.60	0.78	9.82	1.91
Met	0.000	0.00	1.94	0.38
Lys	2.42	0.52	11.68	2.27
Ile	32.77	7.08	2.08	0.40
Leu	0.04	0.01	9.59	1.87
Phe	0.88	0.19	7.21	1.40
Total	462.69	100.00	514.37	100.00

**Table 3. Changes in sugar contents during cacao nib reaction process**

	Sugar content (%)					
	Glucose	Fructose	Sucrose	Xylitol	Sorbitol	Total
	Before reaction	0.05	0.18	0.14	trace	0.03
After reaction	0.07	0.17	0.13	trace	0.03	0.40

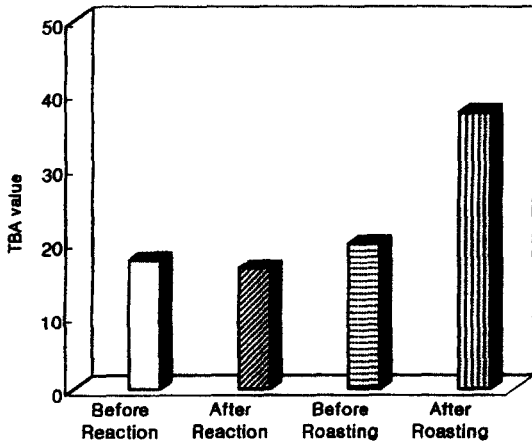


Fig. 1. Change of TBA value during reaction and roasting.

0.40%로 fructose, sucrose 및 glucose가 검출되었고, fructose>sucrose>fructose 순으로 높았다. 그러나 반응 후의 유리당은 fructose와 sucrose가 미미하게 감소하였고, glucose는 다소 증가하였지만 총 유리당 함량은 반응전과 마찬가지로 0.40%로 거의 변화가 없었다.

유리당과 아미노산은 Maillard 반응의 진행에 따른 melanoidin의 생성 기질로, Maillard 반응에 있어서 아미노산의 함량 감소는 유리당의 감소를 동반한다고 하였다(Lee et al., 1996). 따라서 유리당과 아미노산의 감소가 melanoidin 생성과 직접적으로 상관이 있음을 고려하면, 아미노산의 감소 및 유리당의 변화를 거의 나타내지 않은 본 실험의 결과는 반응 중에는 Maillard 반응이 일어나지 않는 것을 지적하는 사실로 볼 수 있다.

한편, Keeney 등(1971)은 roasting한 코코아의 물 추출물 중의 몇몇 화합물이 TBA 반응을 일으키며, 전체 흡광도의 약 40%가 formyl-2-pyrrole에 기인한다고 하였다. 따라서 TBA는 Maillard 반응 생성물인 5-(hydroxyl)-2-furfuraldehyde와 반응하여 황색 색소를 형성하고 이의 강도에 의해 Maillard 반응의 지표로 사용되고 있다.

본 실험에서도 반응 전후 및 roasting 전후의 TBA를 측정하고, Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 반응 중에는 TBA 값의 변화가 거의 없는 반면, roasting 후에는 약 2배나 증가하였다. 이는 유리 아미노산이나 유리당의 변화가 미미하였던 결과와 함께 반응 중에는 Maillard 반응이 일어나지 않는 것을 뒷받침하는 결과라 할 수 있다.

그러나 전보(Pyun et al., 1999)에서 살펴본 바와 같

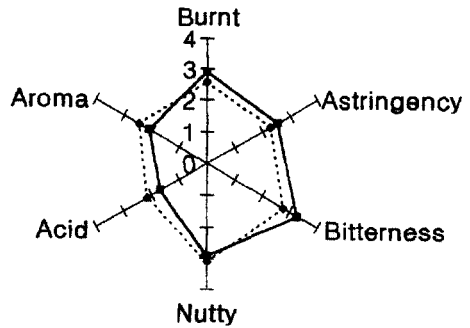


Fig. 2. Flavor profiles of nib before and after reaction. ◆ - before reaction - ● - after reaction, \*Intensity -: imperceptible, 1: weak, 2: little, 3: moderate, 4: moderate/strong, 5: strong, 6: very strong.

이 반응 중에도 갈색도가 변화하므로 반응 중의 갈변 현상은 역시 전보(Pyun et al., 1999)의 폴리페놀의 감소나 가용성 단백질 함량의 감소와 관련지어 볼 때, 발효 중에 생성된 폴리페놀, 특히 탄닌과의 반응에 의한 갈변반응 등에 기인한 것으로 생각되었다(中西喜次, 1964).

반응 중 관능적 품질의 변화

De Zaan의 코코아 제품 관능평가 방법(De Zaan, 1992)에 따라 반응 전후 시료의 향미 차이를 관능 평가한 결과는 Fig. 2와 같다.

0에서부터 6까지 7단계로 그 차이를 나타내고, 점수가 높아질수록 특성이 강해지는 것을 나타내도록 하였는데, burnt, astringency, bitterness는 증가하였고, nutty, acid, aroma는 감소하여 반응처리로 향미의 변화가 일어남을 알 수 있었다.

그러나 향미의 강도 변화는 little(2)~moderate/strong(4)내의 미미한 값 범위 이었다. 비교적 산미의 감소는 반응처리에 따라 적정산도(equiv. KOH/kg)가 2.18±0.713에서 1.69±0.668로 크게 감소한 전보(Pyun et al., 1999)의 결과와 잘 일치하였고, aroma도 역시 반응처리로 AI(aroma index) 값이 2.47±0.473에서 2.11±0.444로 감소한 전보(Pyun et al., 1999)의 결과와 잘 일치하였다.

Roasting 중 아미노산의 변화

Roasting 전후 유리 아미노산의 조성을 분석한 결과는 Table 4와 같다. Pro 등 17종이 확인되었으며, 주요 아미노산으로는 Pro, Ser, Arg, Gly, Ala, His, Tyr, Lys, Val, Leu 등의 순서로 높은 함량을 나타내었다. His, Leu, Ile, Cys을 제외한 나머지 모든 아미노산들

**Table 4. Contents of amino acids in cacao nib before and after nib roasting of L-BTC processing**

Amino acid	Roasting process			
	Before		After	
	Content (mg %)	Composition (%)	Content (mg %)	Composition (%)
Asp	3.36	0.65	0.53	0.20
Ser	67.64	13.15	1.93	0.73
Glu	2.57	0.50	0.00	0.00
Gly	26.94	5.237	0.84	0.32
His	16.87	3.28	100.88	37.93
Arg	28.60	5.56	0.00	0.00
Thr	12.92	2.51	0.00	0.00
Ala	23.03	4.48	2.74	1.03
Pro	271.39	52.76	130.47	49.06
Cys	2.47	0.48	2.55	0.96
Tyr	16.29	3.17	1.65	0.62
Val	9.82	1.91	0.52	0.19
Met	1.94	0.38	0.00	0.00
Lys	11.68	2.27	0.97	0.37
Ile	2.08	0.40	2.98	1.12
Leu	9.59	1.87	19.33	7.27
Phe	7.21	1.40	0.55	0.21
Total	514.374	10.000	265.943	100.00

이 크게 감소하여서 총 아미노산 함량은 roasting 후 약 48.3%가 감소하였으며, 특히 Pro, Ser, Arg, Gly, Ala, Lys, Val, Tyr, Thr 등의 함량이 크게 감소하였다.

초콜릿의 aroma 생성 아미노산인 Thr, Val, Leu은 2/3가 roasting 중 초기에 다른 아미노산과 함께 분해된다고 하였는데(中西喜次, 1964), 본 실험에서는 Arg+Thr, Val은 크게 감소하였으나 Leu은 오히려 증가하여 다소 차이를 보였다.

한편, 아미노산은 Maillard 반응의 진행에 따른 melanoidin의 생성기질로, 아미노산의 감소가 melanoidin 생성과 직접적으로 상관이 있음을 고려하면(Lee et al., 1996), 이들 아미노산의 감소는 Maillard 반응 기질로 사용되었다고 생각되었다.

그러나 갈색도의 변화 및 폴리페놀의 감소와 관련 지어 살펴보면, 아미노산의 감소는 코코아 콩의 발효 과정 중 생성된 polyphenol 류와 반응하여 소비되었다고도 생각되었다.

#### Roasting 중 유리당의 변화

Roasting 전후 당 함량의 변화를 조사한 결과는 Table

**Table 5. Changes in sugar contents during nib roasting process**

	Sugar content (%)					
	Glucose	Fructose	Sucrose	Xylitol	Sorbitol	Total
Before roasting	0.054	0.222	0.143	0.001	0.034	0.454
After roasting	0.031	0.004	0.063	-	0.013	0.111

5와 같다. 유리 당 함량은 0.454에서 0.111%로 크게 감소하였으며, fructose(용점 129°C)가 가장 큰 감소를 보였다. 이는 microwave roasting시 카카오 콩의 구성 당 중 가장 민감하게 roasting 정도를 나타내는 것은 fructose였다고 한 이(1997)의 보고와 잘 일치하며, 반응속도는 당의 종류에 따라 달라서 일반적으로 이당류보다는 단당류, 6탄당보다는 5탄당, 그리고 aldose보다는 ketose가 빠르다는 일반적 경향과도 잘 일치한다(蜂屋 巖, 1992).

일반적으로 roasting에 의한 성분의 변화 중 당의 변화는 Maillard reaction 및 caramelization 등의 변화와 가장 밀접한 관계를 가지므로 이러한 유리 당의 큰 감소는 아미노산 함량이 크게 감소하였던 결과를 함께 고려하면 Maillard 반응의 기질로 소비된 것에 기인하는 것으로 생각된다.

Ziegleder와 Oberparleiter(1996a, 1996b)에 의하면 코코아에 다양하게 분포되어 있는 유리 아미노산과 포도당은 roasting하면 Amadori-전이를 거쳐 당과 아미노산이 크게 감소하면서 Maillard 반응으로 향이 생성되며, 이 때 약 25%의 포도당과 60% 정도의 아미노산이 소요된다고 하였는데, 본 결과에서는 포도당의 훨씬 더 큰 감소가 동반되었다.

한편, roasting 중에 당의 변화로 부터 roasting 정도를 판단하고자 제안된 특성 값으로 D.R.(degree of reducing sugar) 값이 있다. 이 D.R. 값은 roasting 전 코코아 콩의 초기 환원당 량에 대한 roasting 후, 최종 환원당 량의 비율(%)로, roasting의 정도가 심해질수록 작은 값을 갖는다(Nimotto와 Ueno, 1974).

Roasting 전후 환원당 량(%)은 각각 1.26 및 1.16이었으며, D.R. 값은 약 92.06으로 이(1997)가 보고한 값 범위보다 다소 높았다. 이(1997)는 마이크로파로 130~150°C에서 30분간 roasting한 시료군의 D.R. 값은 87.92~81.69로, roasting 온도가 증가함에 따라 감소한다고 하였고, 이때 대조군(conventional roasting)의 D.R. 값은 95.83으로 마이크로파 roasting의 시료군보다 큰 값을 갖는다고 하였다. 그러나 카카오 콩을 구성하는

당은 환원당 이외에도 비환원당을 함유하므로 D.R. 값만으로 roasting 정도를 단정지을 수는 없고, 전체적인 당 함량과 그 구성을 고려하여 판단해야 한다고 하였다.

### Reaction 및 Roasting 중의 향기 성분 변화

코코아 니브를 roasting하는 제 1의 목적은 flavor의 발생이다. 즉 발효 건조의 공정으로 생성된 flavor 중간체로부터 점차 산화 및 기타의 변화에 의해서 flavor를 변화시키는데, roasting 중 aroma의 형성에는 Amino-carbonyl 반응이 주요한 역할을 한다. 우선 발효 및 건조 공정에서 코코아 콩에 생성된 0.3~0.6%

의 아미노산과, 1.4~1.8%의 환원당, 여기에 소량의 quinone류가 가열 반응에 의해서 각종 aroma 성분으로 변한다(蜂屋 巖, 1992).

반응 및 roasting 전후 aroma의 GC/MS로부터 이들 향기성분을 분석한 결과는 Table 6과 같다.

함량이 비교적 많은 aroma 화합물은 2-methyl butanol 등 21종이었으며, 특히 pyrazine 류가 가장 큰 변화를 나타내었다.

일반적으로 구수한 향이라고 판단되고 있는 pyrazine 류는 Maillard reaction에 의한 산물로, roasted cocoa bean의 대표적인 향기성분이다. 따라서 이는 roasting 처리로 당과 아미노산의 감소가 크게 일어나 Maillard 반응이 진행된 결과로 생성되었다고 생각된다.

한편, methyl pyrazine류의 조성은 roasting 조건에 따라 달라지므로 카카오 콩의 roasting 정도를 확인하는 보편적인 방법으로 많이 연구되고 있다(Hashim과 Chaveron, 1994). 특히, 카카오 콩에 함유된 methyl pyrazine류 중, tetramethyl pyrazine은 발효에 의해 생성되므로 원료 콩에서도 존재한다. 그러나 trimethyl pyrazine, dimethyl pyrazine은 카카오 콩을 가열하였을 때 열에 의해 생성되며, 특히 dimethyl pyrazine의 경우는 원료 콩에서는 거의 검출되지 않는 것으로 알려져 있는데(Reinccius *et al.*, 1994; Keeney, 1972), 본 실험의 결과도 이와 잘 일치하였다.

또 methyl pyrazine의 구성비와 함량은 roasting 온도와 시간에 영향을 받는데, 이 (1997)는 tetramethyl pyrazine의 경우 roasting 온도가 올라갈수록 증가하다가 감소하는 경향을 보이며, 감소는 140°C에서 30분간 roasting한 군에서 나타났다고 하였다. 아울러 roasting 온도를 130°C로 일정하게 하였을 때 시간이 길어짐에 따라 증가하여 20분에 최정점에 도달하였으며, 이후 감소하는 경향을 보였다고 하였고, 이러한 결과는 Hashim 과 Chaveron(1994), Reinccius 등(1972)의 보고와 유사한 경향이었다고 하였다.

본 실험에서도 roasting으로 dimethyl pyrazine, trimethyl pyrazine의 현저한 증가가 관찰되어 비슷한 결과를 얻었으나 tetramethyl pyrazine의 경우는 약간의 증가를 보였다.

Tetramethyl pyrazine/dimethyl pyrazine과 tetramethyl pyrazine/trimethyl pyrazine의 비는 약 33.23 및 4.65이었는데, 이 값은 이(1997)가 마이크로파로 130°C에서 30분간 roasting한 군에서 얻은 tetramethyl pyrazine/dimethyl pyrazine 및 tetramethyl pyrazine/trimethyl pyrazine 비인 41.74 및 6.64과 비슷하였다.

그러나 이들 값은 최적의 roasting 조건에서는

**Table 6. Components of aroma in cacao nib before and after nib reaction and roasting of L-BTC processing**

Components	Reaction		Roasting	
	Before	After	Before	After
Chloroform	109.9	36.5	37.3	33.6
Cyclopentenediol	1,116.6	531.2	486.5	880.0
2-methyl butanol	2,352.2	2004.0	2,039.3	1,782.6
Isoamyl acetate	25.0	11.4	9.8	3.5
Benzaldehyde	88.8	62.5	52.3	51.9
Phenyl acetaldehyde	435.5	368.6	325.2	445.2
1-phenyl ethanone	26.2	17.8	15.7	16.8
Tetramethyl pyrazine	111.5	76.0	73.1	86.4
Phenyl ethyl alcohol	58.0	40.6	30.8	44.2
I.S.(C12)	200.0	200.0	200.0	200.0
Phenyl ethyl acetate	27.7	20.6	19.5	20.8
Tetraatriacontane	19.1	14.4	13.9	16.9
Isoamyl benzoate	40.1	17.2	15.5	69.3
Ethyl laurate	14.4	17.3	10.5	12.9
Ethyl myristate	15.2	15.3	12.1	13.5
Butyl ester phthalic acid	175.4	48.5	15.4	77.6
Palmitic acid	27.5	27.3	18.9	22.3
Ethyl palmitate	24.3	19.9	16.4	19.2
Ethyl oleate	11.3	6.5	8.8	7.3
2,3-dimethyl pyrazine	-	0.4	0.6	2.6
Trimethyl pyrazine	-	6.9	7.2	18.6
2,3,5-trimethyl-6-ethyl	-	2.5	2.5	4.8
Tetramethyl pyrazine	111.5	76.0	73.1	86.4
Total	4,990.2	3,621.4	3,484.4	3,916.4

tetramethyl pyrazine/dimethyl pyrazine의 비가 1에 가깝다는 Ziegleder(1991)의 보고에 따르면 매우 높은 값이다.

140°C에서 30분간의 마이크로파 roasting에서 tetramethyl pyrazine/ dimethylpyrazine 의 비가 1에 가까운 값(0.96)을 얻은 이(1997)의 결과로 미루어 보면, 본 roasting의 효율을 더 높이려면 온도와 시간을 다소 높게 하는 것이 바람직할 것으로 판단되었다.

### Roasting 중 관능적 품질 변화

통상 코코아의 발효에 의해서 쓴맛과 떫은 맛은 감소되며, 신맛은 증가되는데, 이들 관능적 성질은 각각 methylxanthine (caffeine, theobromine), phenolic compound (flavan 3-ols) 및 acetic acid에 각각 기인한다고 알려져 있다(De Zaan, 1992).

Roasting 전후 시료에 대해서 6개 항목(aroma, bitterness, acid, astringency, burnt, nutty)에 대한 향미 차이를 관능 평가한 결과는 Fig. 3과 같다.

0에서부터 6까지 7단계로 그 차이를 나타내고, 점수가 높아질수록 특성이 강해지는 것을 나타내도록 하였는데, 6개 항목에서 roasting 전에는 little(2)~moderate(3)이었으나 roasting에 의해 대략 moderate(3)~moderate/strong(4) 범위로 각 향미의 강도가 다소 증가하는 경향이였다. Roasting으로 nutty가 다소 감소하면서 burnt가 크게 증가 하였으며, aroma와 bitterness도 증가하였으나 acid는 다소 감소하였고, astringency는 거의 변화를 나타내지 않았다.

Roasting에 의한 aroma의 증가는 전보(Lee et al., 2000)의 결과와 잘 일치한다. 또 산미의 감소도 roasting 처리에 따라 적정 산도(equiv. KOH/kg)가  $0.161 \pm 0.007$ 에서  $0.15 \pm 0.022$ 로 다소 감소한 것이나 유기산 함량

이 낮아진 전보(Lee et al., 2000)의 결과와 비교적 일치하였다.

그러나 폴리페놀의 감소로 bitterness가 감소될 것으로 예측하였지만 오히려 bitterness는 다소 증가하였다. Bitterness는 폴리페놀 이외에도 purines에도 기인하는데, roasting으로 purines compound가 생성되었기 때문이라 생각 되었다.

## 요 약

L-BTC 공법에 의한 cocoa mass 생산의 특성화 연구 일환으로, L-BTC 공정의 reaction 및 roasting 중 수분 함량, TBA(thiobarbituric acid), 환원당의 비, 휘발성 향 성분, 유리 아미노산 및 유리 당의 함량, 향미의 관능변화 등을 분석하여 해석하였다. L-BTC 공정의 반응 중 Maillard 반응 기질인 유리당이나 아미노산의 큰 변화는 없어서 Maillard 반응은 일어나지 않는 것으로 판단되었다. 그러나 roasting 공정 중에는 cacao bean(nib)에 함유된 유리당과 아미노산의 현저한 감소를 동반하고 Maillard 반응에 의한 갈변 반응을 일으켰으며, 특유의 맛과 향을 내는 각종 flavor 성분을 생성하였다. 특히 roasted cocoa bean(nib)의 대표적인 휘발성 향기 성분인 pyrazines류의 현저한 변화를 보였다. Acidity/astringency, burnt/nutty, aroma/bitterness 등, 6개 항목의 향미에 대한 관능 검사 결과, 반응 공정에 의해 산미의 감소 및 탈취 효과가 현저하였다. 특히, roasting으로 astringency는 mild하게 변화하였고, 깊은 bitter 맛과 aroma가 증가하였으며, 깨끗하고 부드러운 bitter 맛에 영향을 주는 산미 및 풍부하고 깊은 맛에 영향을 주는 nutty는 감소하였다.

## 감사의 글

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

## 문 헌

- Buhler catalogue Edition 87. 1988: Machines and Installations for the Cocoa and Chocolate Industry, Buhler AG, Uzwil, Switzerland
- Buhler catalogue. 1997. State-of-the-Art Cocoa Factory in Korea, Buhler AG, Uzwil, Switzerland
- De Zaan. 1992. Sensory Evaluation of Cocoa Products, Cacao De Zaan B.V., Amsterdam, Holland

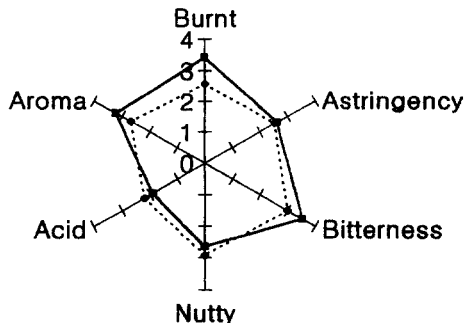


Fig. 3. Flavor profiles of nib before and after reaction. —◆— before reaction —●— after reaction, \*Intensity 0: imperceptible, 1: weak, 2: little, 3: moderate, 4: moderate/strong, 5: strong, 6: very strong.

- Gornall, A.G., C.J. Bardawill and M.M. David, 1949. Determination of serum proteins by means of the Biuret reaction. *J. Biol. Chem.*, **177**: 751-766
- Hancock, B.L. 1994. Cocoa bean production and transport. In: *Industrial Chocolate Manufacture and Use*, 2nd ed.(Beckett, S.T. ed.), Blackie Academic & Professional, London, pp. 8-24
- Hashim, L. and H. Chaveron. 1994. Extraction and determination of methyl-pyrazines in cocoa beans using coupled steam distillation-microdistillator. *Food Reseach 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
- Keeney, P.G., G.M. Arner and J.G. Parsons. 1971. Measurement of pyrrole and furan aldehyde in cocoa beans and chocolate products. *Rev. Int. Choco.(RIC)*, **26**: 210-212
- Keeney, P.G. 1972. Various interactions in chocolate flavor. *Journal of the American Oil Chemists, Society*, **49**: 567-572
- Kleinert, J. 1994. Cleaning, roasting and winnowing. In: *Industrial Chocolate Manufacture and Use*, 2nd ed. (Beckett, S.T. ed.), Blackie Academic & Professional, London, pp. 55-69
- Lee, G.D., Kim, J.S. and Kwon, J.H. 1996. Monitoring of dynamic changes in Maillard reaction substrates by response surface methodology, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**: 212-219
- Lee, J.H. 1997. Roasting of cocoa bean using microwave as a potential heating source. MS thesis, The Catholic University of Korea.
- Lee, S.Y., C.H. Kang, M.J. Lee, I.B. Kwon and Y.R. Pyun. 2000. Efficiency of L-BTC process for Cocoa mass production. *Food Engineering Progress*, **4**(2): 61-69
- Nimotto, H. and K. Ueno. 1974. *International Kongress uber Kakao-und Schokoladeforschung*, pp. 81-89
- Pyun, Y.R., S.Y. Lee, S.S. Yoo, J.S. Lee, M.J. Lee and I.B. Kwon. 1999. Optimization of nib treatment of cacao bean processing by L-BTC process. *Food Engineering Progress*, **3**(2): 81-89
- Reineccius, G.A., P.G. Keeney and W. Weissberger. 1972. Factors affecting the concentration of pyrazine in cocoa beans, *J. Agr. Food Chem.*, **20**(2): 202-206
- SAS, 1988: *Statistical Analysis System. Property Software* (Release 6.03 Ed.), SAS Institute Inc., Cary, NC, USA
- 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
- Ziegleder, G., 1991. Composition of flavor extracts of raw and roasted cocoas. *Z Lebensm Unters Forsch*, **192**: 521-525
- 蜂屋 巖. 1992. *チョコレートの 科學,ブルバックス*. 東京
- 中西喜次. 1964. *チョコレート・ココア 製造の 理論と 實際*, 光林書院, 東京