

Microwave Roasting에 의한 Cocoa Bean의 Methyl Pyrazine류의 변화

이주희 · 김석신*

(주)참맛 연구개발실, *가톨릭대학교 식품영양학과

Changes in Methyl Pyrazines of Cocoa Beans during Microwave Roasting

Joo-Hee Lee and Suk-Shin Kim*

Harvest Charm Foods

*Department of Food Science and Nutrition, The Catholic University of Korea

Abstract

Flavor components focused on the methyl pyrazines(2,3-dimethyl pyrazine, 2,3,5-trimethyl pyrazine, tetramethyl pyrazine) of microwave-roasted cocoa beans were determined and compared with those of conventionally-roasted cocoa beans. Domestic microwave oven was modified to design the microwave roasting system. Temperature measurement technique using thermocouple probes was developed to determine the center temperature of cocoa beans during microwave roasting. Microwave roasting was carried out under two different conditions. Under the first condition, roasting time was fixed to 30 min, while roasting temperature was varied to 110°C, 120°C, 130°C, 140°C, and 150°C. Under the second condition, roasting temperature was fixed to 130°C, while roasting time was varied to 5 min, 10 min, 20 min, and 30 min. Conventional roasting was done at 120°C for 15 min as a reference. Amount of methyl pyrazines and their ratios were influenced by microwave roasting temperature and roasting time. The most suitable methyl pyrazine ratio of cocoa beans was obtained at 140°C for 30 min of microwave roasting.

Key words : microwave, roasting, cocoa beans, flavor components, methyl pyrazines

서 론

Cocoa bean은 수확 후 발효, 건조, roasting, 탈피, 분쇄의 과정을 거치면서 독특한 풍미를 형성하게 된다^(1,2). Roasting한 cocoa bean은 약 300가지의 향기 성분을 갖는데 이는 발효 공정에서 생성된 향의 전구체들이 roasting 기작을 거치면서 Maillard reaction, Strecker reaction, caramel화 등 여러 반응에 의해 향기 성분으로 발현된 결과이다. 뿐만 아니라 roasting을 거치면서 바람직하지 않은 휘발성 향기 성분은 손실되므로 roasting은 향 발현에 있어 중요한 단계라 할 수 있다⁽³⁾.

이 때 생성된 많은 향기 성분은 크게 pyrazine류, ketone류, hydrocarbon류, furan류, ester류, lactone류로 나누어진다. 이 중 alkyl pyrazine류는 여러 가지 식품의 향미에 관여하는 중요한 성분들로 밝혀졌으며 roasting 기작과 연관이 깊다. Pyrazine 유도체들은 furfural 유도체와 마찬가지로 Maillard reaction의 생성물로 알려져 있는데 cocoa bean에 함유되어 있던 상당량의 아미노산과 환원당의 상호작용에 의해서 형성된다. Tetramethyl pyrazine(TMP)은 roasting하지 않은 생 cocoa bean에서 발견되는 유일한 pyrazine이다⁽⁴⁾. Roasting하는 동안 dimethyl pyrazine, trimethyl pyrazine이 생성되면서 roasting 정도에 따라 methyl pyrazine간의 함량비에 차이가 발생하게 된다. Bauermeister⁽⁵⁾와 Ziegleder⁽⁶⁾는 cocoa roasting 정도의 지표로서 이와 같은 함량 비를 사용하고자 시도하였다.

본 연구에서는 cocoa bean을 대상으로 microwave roasting을 수행하고 roasting에 의한 methyl pyrazine함

Corresponding author : Suk Shin Kim, Department of Food Science and Nutrition, The Catholic University of Korea, Puchon City, Kyonggido 420-741, Korea
Tel : 82-32-340-3316
Fax : 82-32-340-3766
E-mail : kimss@www.cuk.ac.kr

량의 변화를 측정하고 이를 전통적인 방법으로 roasting 한 경우와 비교하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

Malaysia산 cocoa bean을 관련업체로부터 공급받았으며 수작업을 통해 선별하여 크기가 고르며 껍질이 벗겨지지 않은 것만을 시료로 사용하였다. 사용한 cocoa bean의 대략적인 크기는 길이 25 ± 1 mm, 나비 14 ± 12 mm, 두께 10 ± 1 mm였다.

Microwave Roasting System 설계 및 Roasting 실험

전자 렌지(삼성전자, RE-700W)의 외벽에 직경 1.5 mm의 구멍을 4개 뚫어 열전쌍(K type, 한영전자)을 꽂아 전자 렌지의 내부로 들어가게 한 후 바깥에서 알루미늄 테이프로 고정시켰다. 좌측 벽에 직경 8 mm 테프론 관을 통과시켜 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 물이 흐르게 하여 열조절장치(heat sink)로 사용하였다. 시료 150 g을 칭량하여 직경 140 mm 내외의 유리재질 멸균 접시에 편편하게 깔아 전자 렌지의 중앙에 오도록 한 후 cocoa bean 4개에 각각 구멍을 뚫어 열전쌍을 꽂아 온도 측정을 하였다. 이 중 3개는 data logger(Measurement Systems Ltd., Datascan 7000, UK)에 연결하여 cocoa bean의 내부온도를 PC로 수신하였고 한 개의 열전쌍은 온도 controller(한영전자, DX7-KMWRN)에 연결하여 전자 렌지를 on-off 조절하였다. 이 때 전자 렌지의 실제 출력은 최대 650 W였고 roasting 온도는 110°C , 120°C , 130°C , 140°C , 150°C 였으며 roasting 시간은 5분, 10분, 20분, 30분으로 하였다. Roasting이 끝난 시료는 알루미늄 적층 retort pouch에 밀봉한 채로 -3°C 로 신속히 냉각시킨 후 -75°C 의 냉동고(revco, ULT 2090-3-D12, USA)에 보관하며 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 microwave roasting system은 Fig. 1과 같다. 대조군으로 상법 roasting을 행하였으며 roasting 조건은 예비 실험을 통해 얻은 120°C 15분으로 실시하였다.

Methyl pyrazine류의 추출 및 농축

연속 수증기 증류 추출법(simultaneous steam distillation and extraction, SDE)에 의해 methyl pyrazine류의 추출을 행하였다. 분쇄한 cocoa bean 50 g과 증류수 1 L를 잘 혼합하여 2 L 둥근 플라스크에 옮겨 담았다. 액의 pH를 pH meter(DMS, Korea)로 측정하였

Fig. 1. Schematic diagram of microwave roasting system.

고, 1 N NaOH 수용액을 첨가하여 pH 6.5로 조절한 후 이를 pyrazine류의 추출용 시료로 사용하였다. Pyrazine류의 추출은 연속 수증기 증류 추출장치인 Niken & Nickerson type simultaneous steam distillation and extraction apparatus(Normschliff, Wertheim, Germany)로 상압에서 2시간 동안 추출하였다. 이때 pyrazine의 추출 용매로는 재증류한 n-pentane과 diethylether 혼합 용매(1 : 1, v/v) 200 mL를 사용하였으며 냉각수의 온도는 4°C 로 유지하였다. 추출이 끝난 후 추출 용매에 무수 Na_2SO_4 를 첨가하여 10°C 에서 하룻밤동안 방치하여 수분을 제거하였다.

연속 수증기 증류추출법에 의해서 얻은 추출액을 Vigreux column(250 mL, Normschliff, Wertheim, Germany)을 사용하여 2 mL까지 농축하고 GC용 vial에 옮긴 후 질소 가스 기류하에서 1 mL까지 농축하여 GC와 GC/MS의 분석 시료로 하였다. GC와 GC/MS의 분석 시료로 하기까지의 과정은 Fig. 2에 나타내었다.

Methyl pyrazine류의 분석

SDE에서 추출하여 농축한 시료를 gas chromatography를 이용하여 분석하였다. 이 때 GC는 FID가 부착된 Hewlett Packard 5890II Plus를 사용하였으며, column은 Carbowax 20 M(HP, $50 \text{ m} \times 0.2 \text{ mm i.d.}$, $0.1 \mu\text{m}$)를 사용하였고, 온도 program은 50°C 에서 3분간 유지한 후, 230°C 까지 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 승온시켜 20분간 유지하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250°C

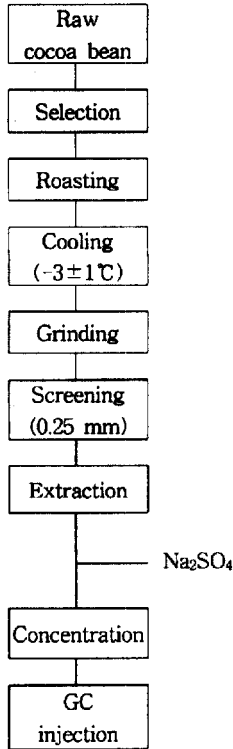


Fig. 2. Extraction and concentration of methyl pyrazines in roasted cocoa beans.

및 300°C이었으며, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min^o로 하였고 시료는 1 µL를 주입하였으며 split ratio는 1:20으로 하였다. 정량분석을 위해 FKA(French·Korea Aromatics)에서 구입한 2,5-dimethyl pyrazine, 2,3,5,-trimethyl pyrazine, tetramethyl pyrazine을 사용하여 external standard법으로 분석하였다. 질량분석을 위해 Shimadzu GC/MS QP-5000을 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization (EI) 방법으로 행하였다. GC/MS 분석시 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source 온도는 230°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 41~450으로 설정하였다. 다른 분석 조건들은 GC의 분석 조건과 동일한 조건으로 하였다. Total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분 분석을 mass spectrum library(WILEY 139와 NIST 62)와 mass spectral data book^(7,8)의 spectrum과의 일치 및 GC-FID분석에 의한 retention index와 문헌상의 retention index^(9,10)와의 일치 및 표준 물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다.

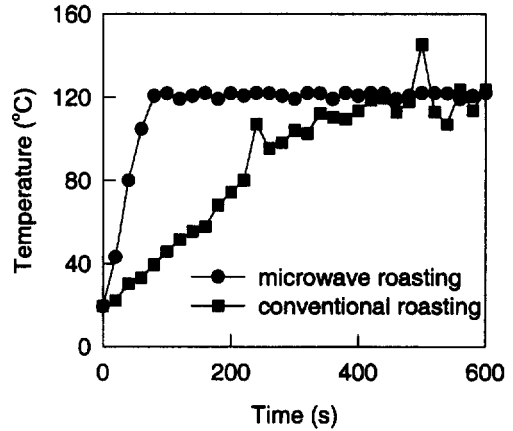


Fig. 3. Comparison of temperature vs. time profiles obtained by different roasting methods.

결과 및 고찰

마이크로파 roasting시 품온의 변화

Cocoa bean의 마이크로파 roasting시 그리고 대조군에서의 시간에 따른 온도 상승은 Fig. 3과 같았다. 마이크로파로 roasting한 경우 110°C까지 도달하는 데는 70초, 120°C까지는 80초, 130°C까지는 80초, 140°C까지는 90초, 150°C까지는 90초로 거의 직선적 온도 상승을 나타내었다. 마이크로파로 roasting을 한 경우 110°C까지 도달하는 데는 70초, 120°C까지는 80초, 130°C까지는 80초, 140°C까지는 90초, 150°C까지는 90초로 거의 직선적 온도 상승을 나타내었다. 상법으로 roasting한 대조군의 경우 예비실험을 통해 결정한 120°C를 목표로 가열할 때 온도 상승이 직선형보다는 포물선에 가까웠고 120°C까지 480초 걸려 6배의 시간이 필요한 것으로 나타났으며 120°C에서 10분 이상 경과하자 표면이 타기 시작했고 더우기 일정 품온을 유지하기도 어려운 것으로 나타났다. 그러므로 마이크로파를 이용한 경우 원하는 온도까지 신속하게 가열할 수 있고 일정 품온의 유지도 쉽기 때문에 상법 roasting보다 유리한 것으로 판단되었다.

Methyl pyrazine류의 변화

마이크로파 roasting을 실시한 결과 methyl pyrazine류의 구성비와 함량은 roasting 온도와 시간에 영향을 받는 것으로 나타났다. Fig. 4에 의하면 tetramethyl pyrazine의 경우 roasting온도가 올라갈수록 증가하다가 일정 온도 이상에서 감소하는 경향을 보였다. 130°C에서 30분간 roasting한 군에서 tetramethyl pyrazine의 함

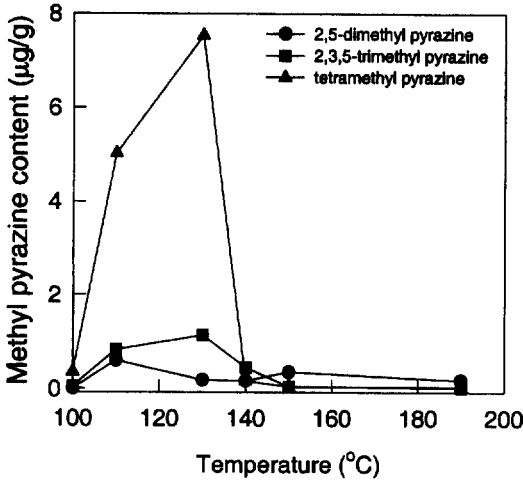


Fig. 4. Changes in methyl pyrazines of cocoa beans during microwave roasting for 30 min at different temperatures.

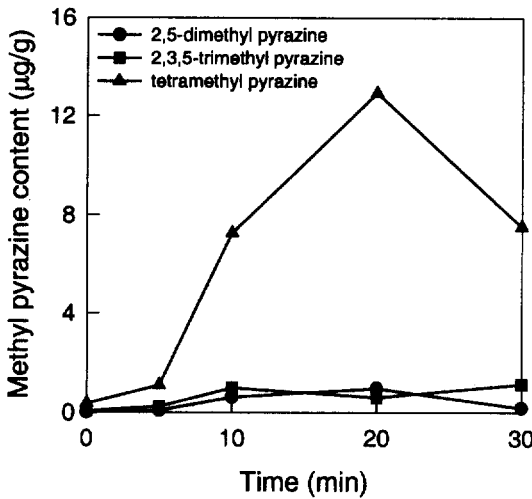


Fig. 5. Changes in methyl pyrazines of cocoa beans during microwave roasting at 130°C for different times.

량은 7.5335 µg/g으로 최고값을 나타냈다.

2,3-dimethyl pyrazine의 경우 raw bean에서는 GC-MS로 동정할 수 없었으며 110°C에서 0.5958 µg/g으로 최고값을 갖고 점차 감소하였으나 참고적으로 과도하게 roasting한 190°C 시료군에서는 0.1722 µg/g으로 tetramethyl pyrazine의 함량인 0.0322 µg/g보다 더 많이 잔존하였다. 2,3,5-trimethyl pyrazine의 경우 tetramethyl pyrazine함량 변화와 유사한 경향을 보였다. 또 roasting 온도를 130°C로 일정하게 하였을 때 시간이 길어짐에 따라 methyl pyrazine의 함량이 변화하였다(Fig. 5).

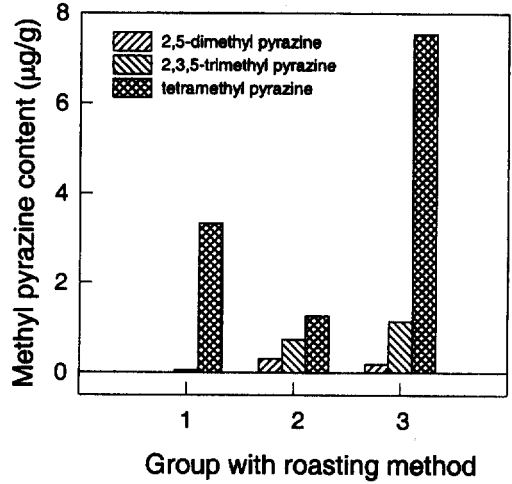


Fig. 6. Comparison of methyl pyrazines content of cocoa beans roasted by different methods.

- 1-raw cocoa bean
- 2-conventional roasting (120°C, 15 min)
- 3-microwave roasting (130°C, 30 min)

Tetramethyl pyrazine의 경우 20분간 roasting한 시료군에서 12.9164 µg/g으로 가장 많이 검출되었고 그 이상의 시간에서는 감소하였다. 이런 결과는 Reineccius 등⁽⁴⁾, Holm 등⁽¹¹⁾, Hashim과 Chaverson 등⁽¹²⁾에 의해 보고된 바와 유사한 경향이었다. 그러나 tetramethyl pyrazine을 제외한 2,3-dimethyl pyrazine, 2,3,5-trimethyl pyrazine의 경우 약간의 증가를 보이나 앞서의 보고처럼 뚜렷한 증가는 보이지 않았다. 2,3-dimethyl pyrazine은 20분 roasting을 한 시료군까지 0.9549 µg/g으로 증가하였으나 30분간 roasting한 시료군에서는 0.1805 µg/g으로 감소하였다. 2,3,5-trimethyl pyrazine은 dimethyl pyrazine과 대조되는 경향을 보였다. 한편 대조군의 경우 2,3-dimethyl pyrazine은 0.2984 µg/g, 2,3,5-trimethyl pyrazine은 0.7313 µg/g으로, tetramethyl pyrazine은 1.2493 µg/g으로 나타났다.

마이크로파로 130°C에서 30분간 roasting한 군의 2,3-dimethyl pyrazine, 2,3,5-trimethyl pyrazine 함량은 거의 대조군의 1/2이었고 tetramethyl pyrazine은 6배 가량 되었다(Fig. 6). 대조군(conventional roasting)의 경우 마이크로파 140°C와 150°C roasting의 중간 정도의 함량을 보였다. Hashim과 Chaverson⁽¹²⁾의 보고에 의하면 roasting 온도를 150°C와 160°C, roasting 시간을 40분과 30분으로 실시하였을 때 tetramethyl pyrazine의 함량은 4 µg/g으로 최고치에 도달하였으며 2,3-dimethyl pyrazine은 0.7 µg/g, trimethyl pyrazine은 2 µg/g로 나타났다. 이 수치에 비교하여 볼 때 이러한 차이가 발

Table 1. Changes in methyl pyrazine ratios of cocoa beans during microwave roasting

	Tetra/Di	Tetra/Tri
Fixed time (30 min)		
Raw	∞	7.09
110°C	8.43	6.08
120°C	6.40	52.71
130°C	41.74	6.64
140°C	0.96	0.36
150°C	0.36	25.95
Fixed temp. (130°C)		
0 min	∞	7.09
5 min	16.48	4.7
10 min	11.88	7.36
20 min	13.53	21.50
30 min	41.74	6.64
Conventional roasting (120°C, 15 min)	4.19	1.71
Over roasting (190°C, 30 min)	0.19	0.58

생한 것은 cocoa bean의 원산지가 달라 본 실험에서 사용한 cocoa bean보다 raw상태에서의 methyl pyrazine 류의 함량이 작았고 또한 roasting 방법도 전통적인 방법을 사용하여 열전달의 차이에 의해 발생한 것으로 생각된다. 즉 microwave roasting은 원하는 roasting 온도에 도달하는 시간이 짧기 때문에 같은 온도, 같은 시간으로 roasting을 실시한다해도 상대적으로 일반적인 roasting에 비해 methyl pyrazine류의 구성에 변화를 주는 시간이 짧으므로 생성된 methyl pyrazine 함량이 다른 것으로 생각된다. 그러므로 roasting 온도와 시간을 증가시키기에 따라 methyl pyrazine류의 변화가 유사한 경향을 갖는다는 것을 제외하고 다른 의미로 비교할 수 없었다.

Methyl pyrazine류 사이의 비를 본 결과 Ziegleder⁽⁶⁾가 제안한 tetramethyl pyrazine/dimethyl pyrazine 비가 1에 가까운 값은 140°C에서 30분간 마이크로파 roasting 한 군에서 나타났다(Table 1). 이런 결과로 미루어 볼 때 마이크로파를 이용한 roasting의 적합한 온도는 140°C이고 시간은 최저 30분으로 생각되며 또한 마이크로파는 내부로부터 외부로의 가열방식이므로 마이크로파 단독 roasting 하는 것보다 열풍을 병행하는 것이 roasting의 효율을 더 높일 수 있는 방법이라고 생각된다.

요 약

Coca bean을 마이크로파로 roasting하고 그 향기성분의 변화를 methyl pyrazine류를 중심으로 살펴보고 이

를 상법으로 roasting한 경우와 비교해 보았다. 전자렌지를 개조하여 마이크로파 roasting system을 설계하여 실험에 사용하였고 열전쌍을 이용한 온도측정법으로 cocoa bean의 품온을 측정하였다. 마이크로파 roasting은 roasting 시간을 30분으로 고정하고 온도를 110, 120, 130, 140 및 150°C로 변화시킨 경우와 roasting 온도를 130°C로 고정하고 roasting 시간을 5, 10, 20 및 30분으로 변화시킨 경우로 구분하여 행하였다. 상법 roasting은 120°C에서 15분간 실시하였다. Methyl pyrazine 류의 함량과 함량비는 마이크로파 roasting 온도 및 roasting 시간에 영향을 받았으며 적절한 methyl pyrazine류의 비는 140°C 30분 roasting에서 얻을 수 있었다.

문 헌

1. Stauffer, M. B. Chocolate manufacturing: Critical process controls-An overview, *The Manufacturing Confectioner* 74(6): 92-94 (1994)
2. De Zaan. *The Cocoa Manual*. pp. 60-64 (1993)
3. Keeney, P. G. Various interactions in chocolate flavor. *J. Am Oil Chemists' Society* 49: 567-572 (1972)
4. Reineccius, G. A., Keeney, P. G. and Weissberger, W. Factors affecting the concentration of pyrazine in cocoa beans. *J. Agr. Food Chem.* 20(2), 202-206 (1972)
5. Bauermeister, P. Cocoa liquor roasting. *The Manufacturing Confectioner* October: 43-45 (1981)
6. Ziegleder, G. Gaschromatographische Roestgradbestimmung von Kakao ber Methylierte Pyrazine. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 78(3): 77-81 (1982)
7. Robert, P.A. Identification of essential oil components by gas chromatography. In: *Mass Spectral Data Book, Mass Spectroscopy* (1995)
8. The Wiley. *NBS Registry of Mass Spectral Data* (1995)
9. Davies, N.W. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and carbowax 20M phases. *J. Chromatography* 503: 1-24 (1990)
10. Sadtler Research Laboratories. *The Sadtler Standard Gas Chromatography Retention Index Library* (1986)
11. Holm, C. S., Aston, J. W. and Douglas, K. The effects of the organic acid in cocoa on the flavor of chocolate. *J. Sci. Food Agric.* 61: 65-71(1993)
12. Hashim, L. and Chaveron, H. Extraction and determination of methyl pyrazines in cocoa beans using coupled steam distillation-microdistillator. *Food Research International* 27: 537-544 (1994)

(2000년 3월 9일 접수)