

## Cocoa Mass의 마이크로파 Roasting 중 향기성분의 변화

이은정\* · 윤상현\*\* · 노희진\*\* · 박덕철\*\* · 김상용\*\*\* · 정명섭\*\*\*\* · 오상석\*\*\*\*\* · 김석신†

가톨릭대학교 식품영양학과, \*MDS Korea 연구개발실

\*\*동양제과 기술개발연구소, \*\*\*동천컨설팅

\*\*\*\*보건산업진흥원, \*\*\*\*\*이화여자대학교 식품영양학과

## Changes in Flavor Components during Microwave Roasting of Cocoa Mass

Eun-Jung Lee\*, Sang-Hyun Yoon\*\*, Hoe-Jin Roh\*\*, Duck-Chul Park\*\*, Sang-Yong Kim\*\*\*,  
Myung-Sub Chung\*\*\*\*, Sang-Suk Oh\*\*\*\*\* and Suk-Shin Kim†

Dept. of Food Science and Nutrition, The Catholic University of Korea, Puchon 420-741, Korea

\*MDS Korea, R&D Lab, Paju 413-806, Korea

\*\*Tong Yang Confectionery Co., R&D Center, Seoul 140-715, Korea

\*\*\*Dong Cheon Consulting, Seoul 110-521, Korea

\*\*\*\*Korea Health Industry Development Institute, Seoul 156-050, Korea

\*\*\*\*\*Dept. of Food and Nutrition, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea

### Abstract

This study was to determine the changes in flavor components focused on the pyrazines during the microwave roasting of cocoa mass and to compare the changes with those during a conventional roasting. The cocoa mass was roasted with microwave at 110 to 150°C for 20 and 30 min or conventionally roasted at 140°C for 30 min. Flavor components in the roasted sample was extracted using the simultaneous steam distillation and extraction method and analyzed using GC and GC/MS. Microwave-roasted sample reached 140°C in 5 min and stayed at the temperature; however, conventionally-roasted sample reached the temperature after 25 min. Flavor components in the roasted sample included 2,6-dimethyl pyrazine, 4-ethyl pyrazine, 2,3,5-trimethyl pyrazine, 5-methyl furfural, 2-methyl-6-propyl pyrazine, 2,6-dimethyl-5-isopentyl pyrazine, and 2,3,5,6-tetramethyl pyrazine. The dimethyl pyrazine, trimethyl pyrazine, and tetramethyl pyrazine increased with increasing temperature. The tetramethyl pyrazine rapidly increased at 150°C for 20 min roasting; however, it decreased at 150°C for 30 min roasting. The roasting index, ratios of dimethyl(trimethyl) pyrazines and dimethyl(tetramethyl) pyrazines were below 1.0, implying the insufficient flavor formation resulting from the microwave roasting of cocoa mass.

**Key words:** cocoa mass, microwave, roasting, flavor, pyrazines

### 서 론

Cocoa는 발효, 건조 후 roasting을 하여야 빌효시 생성된 여러가지 전구물질들이 초콜릿 특유의 향미로 변화된다(1). Roasting 중 cocoa 내부의 환원당과 아미노산이 반응을 일으켜 수백개의 향미 성분들이 생성됨으로써 특유의 향미 발현에 기여하게 되는데 향미성분 중에서 특히 pyrazine류(2)에 관한 연구가 가장 많이 보고되고 있다.

Cocoa roasting은 cocoa의 형태에 따라 cocoa bean roasting, cocoa nib roasting 그리고 cocoa mass roasting으로 나누어진다(1,3). Cocoa bean roasting의 경우 bean의 표면과 중심부위의 온도가 다른데다가 bean의 크기가 불규칙하기 때문에 때로는 over-roasting되거나

under-roasting됨으로써 품질의 불균일을 초래할 수 있다. Cocoa nib roasting의 경우 whole bean과 달리 외피가 없는 nib 상태이기 때문에 bean보다는 크기가 균일하다고 할 수 있지만, 향미의 발현에 있어서는 개체간의 수분함량 차이와 크기 차이 때문에 cocoa mass를 원료로 한 roasting보다 열전달 속도도 느리고 향미의 손실이나 바람직하지 못한 알데하يد 및 케톤류 기타 다른 이취에 쉽게 노출되기 때문에 초콜릿 발향에 도움을 주지 못한다. 이에 반해 cocoa mass roasting(4,5)의 경우 입자크기가 100 µm 이하로 균질화된 상태이므로 균일한 roasting을 행할 수 있으며 열과 물질전달이 더 빠르게 진행될 수 있는 이점이 있다. Thin/spray film roasting(5)은 일반적으로 사용되고 있는 cocoa mass roasting 방법으로서 균

\* To whom all correspondence should be addressed

일한 열전달과 풍부한 향 발현을 위해 이용되고 있다.

식품을 roasting할 때 일반적으로 천연가스로 직화식 가열을 하던가 가열공기를 이용하게 되는데 어느 것이든 전도, 대류, 복사에 의해 외부에서 내부로 서서히 열이 전달되는 외부가열(external heating) 방식이기 때문에 표면과열 등 온도 불균일 현상이 일어나기 쉽다. 이에 비해 마이크로파로 roasting할 경우 내부가열(internal heating)로 식품 전체를 신속하게 가열하기 때문에 짧은 시간안에 원하는 온도에 도달하게 되고 식품 내외부의 온도차이도 적어지며 정해진 시간 동안 일정 온도를 유지하기 쉽다. 또한 마이크로파는 원적외선보다 침투깊이(penetration depth)가 깊어 유리하고, ohmic heating과 달리 수분함량이 부족한 전조식품에도 적용할 수 있으며, 다른 roasting 방법과 병용이 가능한 이점이 크다. 마이크로파를 이용한 roasting 연구로는 대두 roasting(6), 녹차 잎 roasting(7), hazlenut과 곰팡이 오염 땅콩(8) 등이 보고된 바 있으나 cocoa mass의 roasting에 마이크로파를 적용한 연구는 아직 시도된 바 없다. Cocoa mass roasting 시 마이크로파를 열원으로 적용할 경우 기존의 thin/spray film roasting보다 제품의 품온을 더욱 균일하게 유지할 수 있는 한편, 전체 제조공정시간을 단축시킬 수 있어 공정의 효율도 극대화할 수 있는 장점이 있다.

이에 본 연구에서는 마이크로파 roasting 시스템을 cocoa mass의 roasting에 적용하여 그 향기성분의 변화를 pyrazine류를 중심으로 살펴보는 한편 상법으로 roasting 한 경우와 비교하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

말레이지아산 cocoa bean을 관련업체로부터 제공받아 박피하여 미세하게 분쇄하였다.

### 마이크로파 roasting system 설계

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 가정용 전자렌지(삼성전자, RE-700W)의 외벽에 직경 1 mm의 구멍을 뚫어 4개의 K-type thermocouple probe(한영전자)를 삽입한 후 전자렌지의 cavity내로 들어가도록 설치하였다. 이때 probe가 들어간 부분을 내외부에서 알루미늄 테이프로 고정시켜 접지하고, cavity내부로 노출된 probe를 텤플론 테이프로 감싸준 후, 4개의 probe를 모두 텤플론 튜브(길이 80 mm × 직경 8 mm) 안에 넣었다. 또한 cavity 안에서 시료가 과열되는 것을 방지하기 위해서 circulator(Polyscience Corp, WB-15, USA)로부터  $20 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 의 물이 텤플론 튜브를 통해 cavity 내부를 흐르도록 하였다. Roasting을 실시하기 위해 150 g의 반고체 상태의 cocoa mass를 300 mL 비이커에 담아 전자렌지의 중앙에 놓고 probe를 꽂

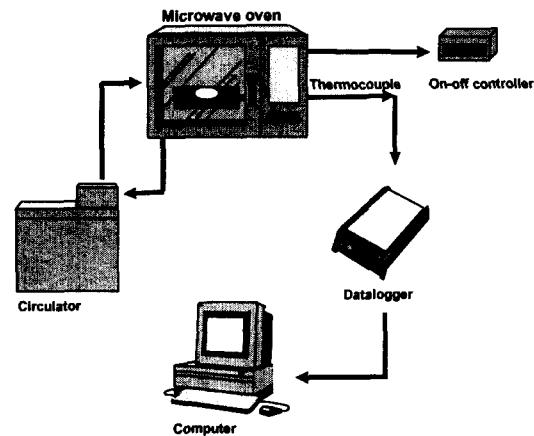


Fig. 1. Schematic diagram of microwave roasting system.

았다. 3개의 probe는 data logger(Measurement Systems Ltd., DataScan 7000, U.K)에, 1개는 on-off controller(한영전자, DX7-KMWNR)에 연결하여 마이크로파 조사량을 조절하여 일정온도를 유지하였다. 모든 수치는 txt 파일 형태로 PC로 송신하였다.

### Cocoa mass의 roasting 조건과 분석용 시료의 제조

마이크로파를 이용한 cocoa mass의 roasting은 110, 120, 130, 140, 150°C의 온도에서 각각 20분 및 30분 동안 실시하였다. 또한 대조군으로서 공장규모의 thin/spray film roasting을 실험실 규모로 실시하기 위하여 직경 100 mm인 페트리 디ッシュ에 cocoa mass 10 g을 취하여 두께 5 mm로 조절한 후 일반 열풍오븐(Yamato, DN-61, Japan)에서 140°C, 30분간 roasting하였다(이하 상법이라 한다). Roasting된 시료는 방습포장재(polyester 12 μm/aluminum foil 9 μm/nylon 15 μm/polypropylene 60 μm)에 기밀포장하여 신속히 열음에 담가 냉각시킨 후, -75°C 냉동고(REVCO, ULT 2090-3-012, USA)에 보관하면서 분석에 사용하였다.

### 향기성분의 추출 및 농축(전처리)

Roasting한 cocoa mass는 연속수증기증류추출법(simultaneous steam distillation and extraction, SDE)을 이용하여 다음과 같이 향기성분을 추출하였다(2). Roasting한 후 분쇄한 cocoa mass 50 g을 200 mL 비이커에 넣고 준비된 증류수 1 L와 잘 혼합해 가면서 2 L 3구 환저플라스크에 담았다. 이때 pH를 측정한 후 1 N NaOH 수용액을 첨가하여 pH 6.5가 되도록 조절하였고, 내부표준물질로서 4-ethyl pyridine을 1 μL 첨가하였다. 추출용매는 특급시약인 n-pentane과 diethyl ether 혼합용매(1 : 1, v/v) 200 mL를 사용하였고 냉각수의 온도는  $3.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. 이렇게 준비된 시료와 추출용매는 추출장치에

연결하여 2시간동안 상암에서 추출하였다. 추출이 끝난 용액은 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 첨가하여  $2^\circ\text{C} \pm 2$ 의 냉장고에서 24시간동안 탈수시켰다. 탈수된 시료는 Whatman No. 2로 여과하여 용매만을 회수하였으며, 이 회수액은 마이크로 증류 장치(Cat. Ref. No.: 4. 807 340, Germany)를 이용하여 2 mL까지 농축하였고, GC vial에 옮긴 후 1 mL 이하 까지 농축하여 GC와 GC/MS의 분석시료로 이용하였다.

### 향기성분의 정량 및 정성

연속수증기증류추출법으로 추출한 후 농축한 시료를 gas chromatography를 이용하여 분석하였다. 이 때 GC는 FID가 부착된 Hewlett Packard 6890 II Plus를 사용하였으며, column은 INNOWax Polyethylene Glycol (HP,  $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm i.d.}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$ )를 사용하였고, 온도 program은  $50^\circ\text{C}$ 에서 4분간 유지한 후,  $220^\circ\text{C}$ 까지  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  속도로 승온시켜 20분간 유지하였다. Injector와 detector의 온도는 각각  $250^\circ\text{C}$  및  $300^\circ\text{C}$ 이었으며, carrier gas는 질소를 사용하여 유속은  $2.0\text{ mL}/\text{min}$ 으로 하였고 시료는  $1\text{ }\mu\text{L}$ 을 주입하였으며 split ratio는 1 : 20으로 하였다. GC/MS 분석시 시료의 ion화는 electron impact ionization (EI) 방법으로 행하였고 ionization voltage를  $70\text{ eV}$ 로 하였으며 다른 분석 조건들은 GC의 분석 조건과 동일한 조건으로 하였다.

### 결과 및 고찰

#### Cocoa mass의 마이크로파 roasting시 품온의 변화

Fig. 2는 data logger에서 2초마다 읽어들인 온도를 마이크로파 roasting법과 상법의 2가지 방법으로 구분하여

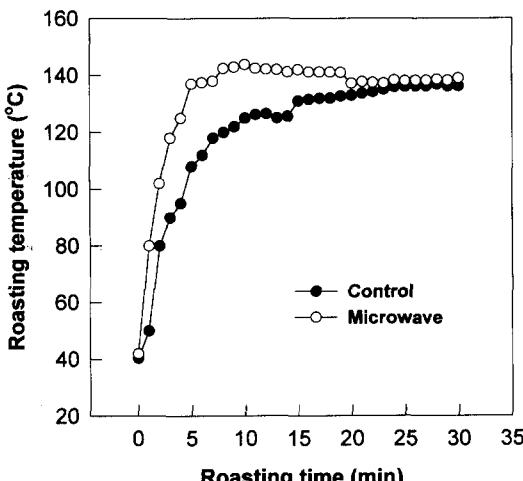


Fig. 2. Comparison of temperature vs. time profiles obtained by different roasting methods from  $40^\circ\text{C}$  to  $140^\circ\text{C}$ .

도시한 것이다. 초기 온도  $40^\circ\text{C}$ 인 cocoa mass를  $140^\circ\text{C}$ 조건에서 두가지 roasting법으로 가열하였을 때, 마이크로파 roasting법에서는 5분 경과시  $140^\circ\text{C}$ 에 도달한 후 그 온도를 잘 유지하였으나, 상법의 경우 5분 경과시  $108.0^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며 25분이 경과되어서야  $140^\circ\text{C}$ 에 도달되는 것으로 나타났다. 이로부터 마이크로파가 신속한 가열효과를 가진다는 것을 확인할 수 있었으며 Schiffmann(9)도 이러한 사실을 언급한 바 있다.

#### Roasting한 cocoa mass로부터 pyrazine류의 확인

Table 1은  $140^\circ\text{C}$ 에서 30분간 상법으로 roasting한 시료의 향기성분 중 GC/MS로 확인된 성분들을 나타낸 것이며 마이크로파 roasting 시료도 거의 유사한 성분을 지닌 것으로 확인되었다. 향기성분 중 2,6-dimethyl pyrazine, 2,3,5-trimethyl pyrazine, 2,3,5,6-tetramethyl pyrazine, 5-methyl fufural, 2-methyl-6-propyl pyrazine 등이 확인되었고, retention time 30분이후에 나타난 지방산들은 올레산(oleic acid), 스테아르산(stearic acid), 팔미트산(palmitic acid) 등 cocoa butter의 주성분인 것으로 확인되었다.

Fig. 3은 cocoa mass의 온도를 달리하여 20분동안 마이크로파 roasting하였을 때 생성되는 pyrazine류 함량을 온도별로 나타낸 것인데, 온도가 증가함에 따라 dimethyl-, trimethyl-, tetramethyl pyrazine류가 증가하였고 특히

Table 1. Tentative compounds in cocoa mass roasted by conventional roasting at  $140^\circ\text{C}$  for 30 min

No.	Scan No.	Retention time	Tentative compounds
1	163	1.341	3-methyl butanal
2	416	3.263	ethyl benzene
3	597	4.638	cyclopentasiloxane
4	632	4.904	n-propyl benzene
5	823	5.355	methyl pyrazine
6	1025	7.890	2,6-dimethyl pyrazine
7	1287	9.880	4-ethyl pyridine
8	1340	10.283	2,3,5-trimethyl pyrazine
9	1453	12.890	2,3,5,6-tetramethyl pyrazine
10	2026	15.495	5-methyl furfural
11	2047	15.654	propanoic acid
12	2174	16.619	2-methyl-6-propyl pyrazine
13	2306	17.622	2,6-dimethyl-5-isopentyl pyrazine
14	4125	31.422	hexadecanoic acid
15	4199	32.004	tricosane
16	4300	32.771	diethyl 1,2-benzendicarboxylic acid
17	4422	33.090	tetraatriaccontane
18	4422	33.698	octadecanoic acid
19	4445	33.873	9-octadecanoic acid
20	4470	34.063	hexatriacontane
21	4504	34.321	linoleic acid
22	4589	34.967	tetrateracontane
23	5145	39.191	palmitic acid
24	5786	44.061	stearic acid
25	5907	44.980	oleic acid

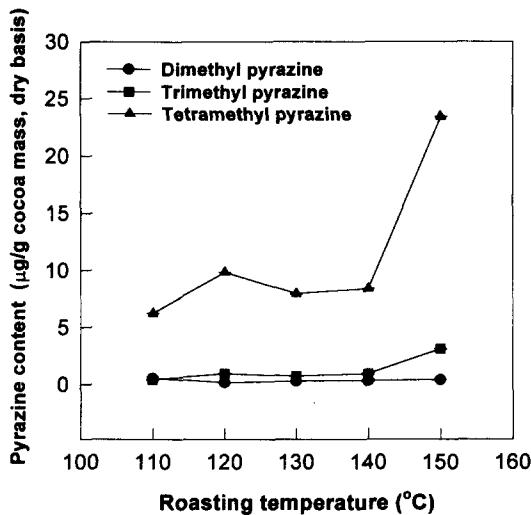


Fig. 3. Pyrazine content of cocoa mass after microwave roasting at different temperatures for 20 minutes.

tetramethyl pyrazine은 150°C에서 20분간 roasting한 경우 23.44 µg/g으로 현저하게 증가하였다. Fig. 4는 온도별로 30분 동안 roasting한 결과인데 tetramethyl pyrazine 양이 140°C에서 증가하였다가 150°C일 때는 감소하는 양상을 보였다. Chaveron 등(2)은 온도 105~110°C에서 15~20분간 roasting하면서 시간별로 pyrazine류의 양을 측정한 결과, tetramethyl pyrazine이 Fig. 3과 같은 증감을 보였음을 보고한 바 있다. Ziegleder(10)는 pyrazine류의 농도가 roasting 중에 증가하고, 세 가지 유도체 중 tetramethyl pyrazine이 볶지 않은 원료 cocoa bean에 가장 많으며, roasting함에 따라 급격히 최대 수준에 도달한다고 밝혔다. 또한 trimethyl pyrazine의 양은 서서히 증가하

고 dimethyl pyrazine의 경우는 아주 강한 roasting이 아니면 잘 생성되지 않는다고 하였으며, 이런 methyl pyrazine류의 증감이 roasting 정도를 나타내는 기준이 될 수 있다고 보고하였다. Fig. 3과 Fig. 4에서 나타난 methyl pyrazine류의 생성 경향은 Ziegleder의 연구 결과와 같은 경향임을 알 수 있고, 볶지 않은 cocoa mass에서 추출해낸 tetramethyl pyrazine 함량이 12.73 µg/g으로 dimethyl pyrazine이나 trimethyl pyrazine보다 많은 양을 차지하여 Ziegleder가 제안한 것과 일치하였다. 상법과 동일한 조건에서 마이크로파로 roasting한 실험군은 tetramethyl pyrazine의 양이 많은 것으로 확인되었다. 본 실험 조건 중 가장 높은 온도인 150°C에서 가장 오랜시간인 40분 동안 마이크로파로 roasting하였을 때의 chromatogram도 비처리군에서와 비슷한 양상으로 나타나 마이크로파 roasting은 cocoa mass 특유의 향발현에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. Di/tri, di/tetra pyrazine의 비율이 1에 가까울수록 정상적인 roasting이고, 1 이하이면 under-roasting, 1 이상이면 over-roasting이라는 일반적인 roasting 정도 판단기준(5)과 비교해 볼 때 본 연구결과는 1 이하인 것으로 나타나 마이크로파 roasting이 cocoa mass의 향기 발현에는 부족한 것으로 판단할 수 있었다. 따라서 원적외선 등 복사열이나 열풍 등을 병용한 연구가 수반될 경우 더 좋은 결과를 기대할 수 있으리라 생각된다.

## 요 약

본 연구는 cocoa mass를 마이크로파 roasting하여 그 향기성분의 변화를 pyrazine류를 중심으로 살펴보는 한편 상법으로 roasting한 경우와 비교하고자 하였다. 마이크로파 roasting은 110, 120, 130, 140, 150°C의 온도에서 20분 및 30분 동안 행하였고 상법의 경우는 140°C에서 30분간 roasting하였다. Roasting한 시료를 연속수증기증류추출법으로 추출하고 농축한 후 GC와 GC/MS로 향기성분을 분석하였다. 마이크로파 roasting의 경우 5분만에 140°C에 도달한 후 그 온도를 잘 유지하였으나, 상법의 경우 25분이 경과되어서야 140°C에 도달되었다. Roasting한 시료의 향기성분으로 2,6-dimethyl pyrazine, 2,3,5-trimethyl pyrazine, 2,3,5,6-tetramethyl pyrazine, 5-methyl fufural, 2-methyl-6-propyl pyrazine 등이 확인되었다. Roasting 온도가 증가함에 따라 dimethyl-, trimethyl-, tetramethyl pyrazine류가 증가하였고, tetramethyl pyrazine은 150°C 20분 roasting의 경우 현저하게 증가하였으나, 30분 동안 roasting한 경우 140°C에서 증가하였다가 150°C일 때는 감소하였다. 그러나 적정 roasting 지표인 di/tri, di/tetra pyrazine의 비율은 1 이하를 보임으로써 마이크로파 roasting이 cocoa mass의 향기 발현에는 부족한 것으로 나타났다.

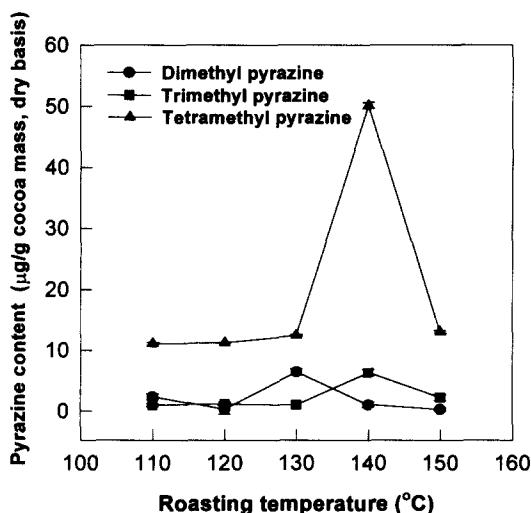


Fig. 4. Pyrazine content of cocoa mass after microwave roasting at different temperatures for 30 minutes.

## 문 헌

1. Minifie, B.W. : *Chocolate, Cocoa and Confectionery: Science and Technology*. 2nd ed., AVI Publishing Co., Inc., Westport, Connecticut, p.28-66 (1980)
2. Chaveron, H., Guyot, B., Hashim, L., Pezoa, H. and Pontillon, J. : Formation and evolution of methylpyrazines during cocoa roasting (study of methylpyrazines extraction methods). In *Flavors and Off-Flavors*. Charalambous, G. (ed.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, p.305-319 (1989)
3. Zak, D.L. : The development of chocolate flavor. *The Manufacturing Confectioners*, Nov., p.69-74 (1988)
4. Bauermeister, P. : Cocoa liquor roasting. *The Manufacturing Confectioner*, Oct., p.43-45 (1981)
5. Schmitt, A. : The spray/thin film process for roasting cocoa liquor. *CMM*, Nov., p.4-8 (1988)
6. Yoshida, H., Miéno, A., Takagi, S., Yamaguchi, M. and Kajimoto, G. : Microwave roasting effects on acyl lipids in soybeans (*Glycine max*. L.) at different moisture contents. *J. Food Sci.*, **60**, 801-805 (1995)
7. Mullin, J. : Microwave processing. In *New Methods of Food Preservation* Gould, G.W. (ed.), Blackie Academic & Professional, New York, p.113-134 (1995)
8. Thuery, J. : *Microwaves: Industrial, Scientific, and Medical Applications*. Artech House, Inc., Norwood, MA, p.231-257 (1992)
9. Shiffmann, R.F. : Microwave processing in the U.S. food industry. *Food Technol.*, **46**, 50-56 (1992)
10. Ziegleder, G. : Gaschromatographische Rostgradbestimmung Von Kakao Über unethylierte Pyrazine. *Deutsche Lebensmittel Rundschau*, **78**, 77-81 (1982)

(2000년 2월 28일 접수)