

당 알코올을 첨가한 저열량 Single Origin Bean-to-Bar 다크 초콜릿의 품질특성

김소영 · 주진윤¹ · 김병기*
단국대학교 식품공학과, ¹초콜릿 박물관

Quality Characteristics of Single Origin Bean-to-Bar Dark Chocolate Prepared with Sugar Alcohols

So Young Kim, Genuine Zu¹, and Byong Ki Kim*

Department of Food Engineering, Dankook University
¹Chocolate Museum

Abstract

Some sugar alcohol sweeteners such as maltitol, sorbitol, and xylitol were tested as a sucrose substitute in a low-calorie dark chocolate. The Arriba cacao bean, grown in Ecuador, was adapted to cope with a single origin bean-to-bar chocolate. The cocoa mass was prepared by roasting (160°C, 20 min), dehulling, and grinding of the bean. The chocolate paste containing all the ingredients was conched at 45°C for 36 h and was tempered at 27°C. The functional nutrients including total polyphenol (1,100 mg%), total flavonoid (17 mg%), and crude fiber (9.89%) were identified from the chocolates. The water activities of the chocolates ranged from 0.23 to 0.26. Xylitol and sorbitol raised the spreadability of the chocolate pastes along with a lowered consistency. The appearance of pisiform fat globules appeared on the surface of the chocolate and became less frequent with added maltitol. Particle size of the chocolate ranged from 7.86 μm (maltitol) to 12.89 μm (sorbitol), predicting smooth mouthfeel in the products. The melting points (about 30°C) and bloom resistance of the chocolates were less affected by the kind of sweeteners used. Demolding properties of the solid chocolate were improved by adding maltitol or sorbitol sweeteners. Sensory acceptability of the chocolate sweetened with xylitol, which was comparable to that of sucrose, was the highest.

Key words: sugar alcohol, dark chocolate, low calorie, bean-to-bar chocolate, sweetener

서 론

최근 초콜릿이 가진 영양학적 가치와 함께 생리활성 기능이 알려지면서 초콜릿에 대한 인식이 긍정적으로 바뀌고 있는데(Yu et al., 2007) 초콜릿은 녹차, 홍차, 적포도주와 더불어 노화 및 생리적 장애를 유발하는 활성산소를 제거하는 항산화 기능을 가진 식품으로 알려지고 있다(Lee et al., 2012). 근래 정보에 대한 접근이 용이해지면서 대규모 시설이 필요했던 지금까지의 초콜릿 제조공정을 작은 시스템으로 해결할 길이 열리게 되었다. 이에 따라 대형의 초콜릿메이커들만의 생산방식을 대체하여 카카오 빈 본연의 향미를 그대로 온전히 전해보기 위해 빈으로부터(“from

cacao bean”) 바까지(“to chocolate bar”) 생산자가 직접 카카오 원두를 골라 생산하는 빈투바(bean-to-bar) 초콜릿 제조방식이 선진국에서 등장하였고 오늘날 세계 초콜릿업계에서 일고 있는 새로운 흐름이 되었다(Zu, 2012).

초콜릿의 건강 기능성이 새로운 평가를 받고 있으나 초콜릿의 고열량은 식이조절이 필요한 환자들은 물론 일반인들의 초콜릿 섭취를 망설이게 하는 원인으로 지적되고 있다. 이를 극복하기 위해 코코아버터의 대체지방, 설탕 대신 당알코올로 대체하여 저열량 초콜릿을 생산하는 방법들에 관한 연구결과가 보고되고 있다(Sokmen & Gunes, 2006; Winkelhausen et al., 2007).

초콜릿은 테오브로마 카카오(*Theobroma cacao*) 나무의 종실에서 얻은 카카오 빈에 다양한 식품원료 등을 가하여 가공한 것으로서 식품공전(MFDS, 2013)에서 초콜릿을 “코코아 매스, 코코아 버터, 코코아 분말 등의 코코아 가공품에 당류, 유지, 유가공품 및 식품첨가물 등을 혼합, 성형한 것으로 코코아 가공품을 20% 이상 함유한 제품”으로 정의하고 있다. 유럽에서 초콜릿을 카카오매스 35% 이상인 것

*Corresponding author: Byong Ki Kim, Department of Food Engineering, Dankook University, 119 Dandae-ro, Dongnam-gu, Cheonan-si, 330-714, Korea

Tel: +82-41-550-3564; Fax: +82-41-559-7868

E-mail: byongkim@dankook.ac.kr

Received February 15, 2014; revised May 1, 2014; accepted June 19, 2014

으로 높게 규정한 것에 반해 우리나라 초콜릿 제품의 카카오 함유량은 대체로 낮으며 당류, 유지류가 많이 포함된 초콜릿 가공품이 많은 실정이다.

설탕을 많이 첨가한 초콜릿을 과다 섭취하면 충치, 소아 비만, 성인의 당뇨병 위험성을 높이며 혈중 콜레스테롤이나 중성지방의 농도를 증가시키고 이것이 혈관 벽에 축적되면 심혈관계 질환을 일으키기도 한다(Ginsberg & Huang, 2000). 따라서 이러한 설탕의 과량섭취에 대한 우려가 증가하면서 감미료, 저열량 식품에 관한 관심이 더욱 증가하고 있으며(Kim & Chun, 2000; Moon & Jang, 2004), 국내에서도 가공식품에 대해 당알코올과 같은 대체 감미료를 응용하려는 시도와 함께 그 소비량이 증가하고 있다(Song et al., 2004). 한편 가공식품에서의 대체재를 적용하기 위해서는 단순한 양적 대체가 아닌, 최종 제품의 이화학적 특성 및 관능적 특성에 대한 검토가 필요하다(Kim et al., 2012).

건강 지향적인 소비자 요구를 충족시키고자 개발된 기능성 감미소재 당알코올은 천연 탄수화물로부터 유래한 소재로서 생리적 기능이 뛰어나고 이화학적인 면에서 식품에서의 응용 적성이 매우 우수하다(Shuey & Tipples, 1980; Kim & Walker, 1992; Hamano, 1997).

말티톨(maltitol)은 뛰어난 단맛을 지니면서도 충치를 일으키지 않으며 포도당과 소르비톨로 구성되어 있는데 높은 열 안정성(200°C 이상)과 함께 Maillard 갈색화 반응을 일으키지 않는 특성이 있다. 감미도는 설탕의 80-90% 정도이며 설탕과 비슷한 낮은 수분흡습 특성을 나타내는데 다른 향과 잘 어울리며 향미 지속성도 뛰어나고 결정 말티톨의 녹는 특성 및 감미도는 설탕과 유사하다(Oh & Choi, 2002). 또한 말티톨은 구강미생물에 의해 발효되지 않아 충치 예방 효과가 있으며 소화관 내 흡수가 어려우며 생체 내 에너지 이용률이 낮다. 소르비톨(sorbitol)은 흡습성 결정 분말이며 높은 열안정성(180°C 이상)을 가졌고, 흡습성이 커 식품의 수분활성 저하기능이 있다. 상쾌한 단맛이 나고 감미도는 설탕의 60%이며 열, pH 변화 등에 안정하다. 녹는점은 93-97°C이고, 금속이온과 킬레이트 변성력이 강하고 금속이온의 scavenger 기능이 있어 색소의 퇴색방지제로도 사용된다. 자일리톨(xylitol)은 xylose에서 유래한 polyhydric alcohol로서 무흡습성 결정 분말로 감미도는 설탕과 매우 유사하다. 92-96°C에서 녹으며 이때 일어나는 흡열반응은 입안 청량감을 느끼게 한다. 구강 내 류탄스(*Streptococcus mutans*)균이 산을 생성하는 것을 억제, 치아 표면의 플러그 형성을 감소시켜 충치억제가 매우 높아 추잉검에서 많이 쓰이며 수분활성도 저해 효과가 있어 미생물 번식을 억제하여 제품의 수명을 연장한다(Oh & Choi, 2002; Winkelhausen et al., 2007).

이상과 같은 특징을 지닌 당알코올을 이용하여 저열량 다크 초콜릿을 생산하기 위한 국내의 연구결과는 다양하지

않은 편이다. 또한 국내에서의 빈투바 초콜릿 제조과정 및 제조조건에 관한 본격적인 연구는 이제 막 시작한 단계에 있다. 본 연구에서는 대체 감미료인 당알코올 중 말티톨, 소르비톨, 자일리톨을 사용하여 Arriba 빈으로부터 시작하여 최종제품에 이르는 single origin bean-to-bar 저열량 다크 초콜릿을 제조하였으며 설탕 첨가 초콜릿과 비교하여 제품의 이화학적 · 관능적 특성을 평가하였다.

재료 및 방법

실험재료

주재료는 에콰도르(Guayaquil, Ecuador) 산(2010년) Arriba 카카오 빈과 카카오 버터(벨기에 산)를 사용하였다. 카카오 빈은 후지로알 커피로스터(R-105, 5 kg-capacity; Fuji Royal Co., Osaka, Japan)를 160°C로 예열한 후 생두 1 kg 씩 약 20 min 로우스팅하여 실온에서 냉각시켰다. 부재료는 유기농 설탕(Goiasa Goiatuba Alcool Ltda, Goiânia, Brazil) 과 설탕 대체재 당알코올인 말티톨(SweetPearl Roquette Freres Co., Lestrem, France), D-소르비톨(Samyang Co.,

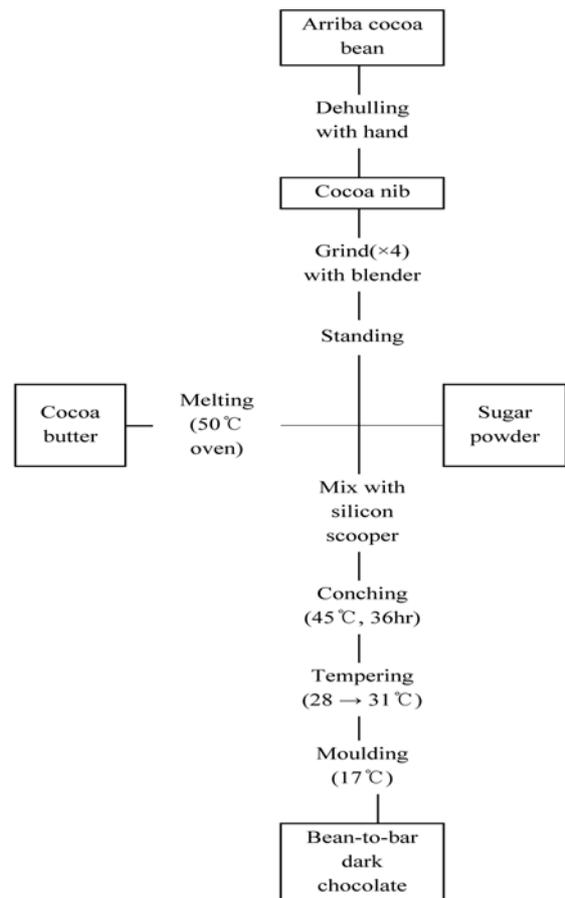


Fig. 1. Schematic diagram for manufacturing of the bean-to-bar dark chocolate.

Seoul, Korea), 자일리톨(Danisco Finland Oy, Espoo, Finland)을 사용하였다.

초콜릿 제조

Fig. 1과 같이 로우스팅 한 탈피 카카오 빈을 녹즙기(DD-502, HUROM Group Corporation, Gimhae-si, Gyeongnam, Korea)를 이용하여 연속 4번 분쇄하여 반고체 상태의 페이스트를 만든 후 카카오 버터와 잘 섞은 다음 45°C의 drying oven에 20 min 두었다. 설탕과 당알코올은 blender를 이용하여 곱게 갈아 체질(30 mesh)한 다음 사용하였다.

초콜릿 제조용 원료는 중량비(w/w)로서 카카오 페이스트(cocoa paste) 60%, 당(설탕, 말티톨, 소르비톨, 자일리톨) 30%, 카카오 버터(cocoa butter) 10%로 조성되었으며 소형 콘칭기(Spectra 10 chocolate stone melanger, Spectra Co., Coimbatore, India)를 이용하여 초콜릿 페이스트를 콘칭(conching)한 후 템퍼링(tempering), 성형 그리고 냉각과정을 거쳐 굳어진 초콜릿을 밀봉용기에 담아 4°C 항온 냉장고에 보관하였다.

카카오 빈의 일반성분

AOAC법(2012)에 따라 수분(31.1.02), 조단백질(31.1.08), 조지방(31.4.01), 조회분(31.1.04)을 정량(%)하였으며 전체(100%)에서 위의 성분을 제외한 계산치를 탄수화물 함량(%)으로 표시하였다.

흡습성(hygroscopicity) 및 수분활성도(water activity, aw)

당알코올의 흡습성은 데시게이터(desiccator)의 상대습도를 75%로 맞춘 후 설탕, 말티톨, 소르비톨, 자일리톨 각각 3.0 g씩 넣어 24시간 뒤 원래 무게에 비해 늘어난 정도를 흡습성(%)으로 표시하였다. 당알코올 및 초콜릿의 수분활성도는 20°C에서 3.0 g을 대상으로 hygrometer(HygroPalm AW1, Rotronic AG, Bassersdorf, Germany)를 사용하여 각 3회 측정 후 평균값을 나타내었다.

초콜릿 페이스트의 점성(consistency) 및 퍼짐성(spreadability)

점성은 증탕하여 녹인 페이스트 90 g을 30°C의 water bath에 한 시간 정치시킨 후 Texture Analyzer(TA-XT2, Stable Micro System Ltd, Surrey, UK)에 부착된 modified back extrusion apparatus rig(Φ55 mm×70 mm)을 이용하여 cylinder probe가 용기 내에서 일정거리(5 mm) 이동할 때 필요한 일의 양을 점성값으로 표시하였다. 퍼짐성은 초콜릿 페이스트(30°C) 50 g을 modified Bostwick consistometer(29.0×8.0×4.0 cm)에서 30초 동안 진행되는 거리(mm/s)로 정의(Bourne, 2002)하였다.

표면 미세구조(surface morphology)

제조 직후의 초콜릿을 주사전자현미경(SEM S-4300,

Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, Japan)으로 관찰하였다. 초콜릿 시료(3×2×1 mm)를 coater(Ion Sputter, E-1030, Hitachi Science Systems, Ltd., Chiba, Japan)에서 150초 동안 gold-palladium 도금한 후 stub위에 부착, 가속 전압 9-10 kV에서 촬영하여 관찰(×500)하였다.

입자분포(PSD)

분쇄한 초콜릿 시료 0.05 g을 50°C, 95%-ethanol 100 mL에 2시간 정치한 후 particle size analyzer(Mastersizer 2000G, Malvern Instrument, Worcester, England)를 사용하여 2회 측정 후 평균입자크기와 입자분포(particle size distribution)로 나타내었다.

녹는점(melting point)

초콜릿 시료 3 mg을 시차주사열량계(DSC R-3603, TA Instrument Co., New Castle, DE, USA)를 이용하여 melting curve(thermogram)를 구하였다. 측정온도 범위는 10-60°C(test speed, 5°C/s), purging gas는 nitrogen이었으며 각 3회 측정하여 평균값으로 표시하였다.

초콜릿의 경도(hardness) 및 부서짐성(fracturability)

경도는 Texture Analyzer에 부착된 ball probe(Φ12 mm)를 0.5 mm 전진시켰을 때 받는 일의 양으로 표시하였다. 초콜릿 바의 'snap' 특성을 나타내는 부서짐성은 Texture Analyzer에 부착된 Three point bending rig(distance, 30 mm)에 고정된 초콜릿 바(45.0×40.0×3.0 mm)가 cutting blade에 의해 부러질 때까지 부하된 일의 양(g·m)으로 표시하였다. 측정은 시료당 각 8회 반복하였으며 최저, 최대값을 제외한 6번의 측정 평균치로써 나타내었다.

틀 부착성(chocolate-mold adhesion)

Keijbets et al.(2010)의 방법을 변형하여 Texture Analyzer에 부착된 probe(Φ21 mm, polycarbonate)가 초콜릿 표면에서 떨어질 때 받는 힘의 양(N·cm²)으로 표시하였다.

Bloom 내성

초콜릿 샘플을 20.0-28.5°C 범위에서 24시간 간격으로 온도를 변화시키면서 4주간 저장한 후 bloom이 형성된 초콜릿의 표면을 실체현미경(S3, BIMEINCE Co., Suwon, Korea)을 이용하여 ×20 배율로 관찰하였다.

관능특성

단국대학교 식품공학과 대학 및 대학원생 24명(남녀 각각 12명)을 선정하여 9점 척도법(매우 나쁨, 1점 - 매우 좋음, 9점)으로 초콜릿 기호도 특성에 주로 영향을 미치는 향, 맛, 경도, 전체적인 기호도(overall acceptance) 항목에 대해 평가하였다.

Table 1. Hygroscopicities of the sweeteners and water activities of the dark chocolates.

Sweetener	Sweetener		Chocolate
	Hygroscopicity (%)	Water activity (aw)	Water activity (aw)
Maltitol	0.13±0.00 ^c	0.42±0.00 ^a	0.24±0.00 ^a
Sorbitol	16.37±0.01 ^a	0.38±0.00 ^a	0.23±0.00 ^a
Xylitol	11.37±0.03 ^b	0.41±0.00 ^a	0.24±0.00 ^a
Sucrose (control)	3.27±0.00 ^c	0.42±0.00 ^a	0.26±0.00 ^a

Mean±standard deviation

^{ab}Values with different superscripts within the same column are significantly different by ANOVA with Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

결과 및 고찰

이화학적 특성

실험 재료로 사용한 Arriba 카카오 빈의 일반성분은 수분 1.7%, 조단백질 13.4%, 조지방 23.5%, 회분 3.1%, 탄수화물 58.3%이었다. 보고된 카카오 빈의 일반성분 함량은 연구자(Assemat et al., 2005; Aroyeun et al., 2006; Park, 2010)에 따라 수치가 다른데 이는 카카오 빈 품종 차이 및 서식환경에 기인한 것으로 해석된다.

흡습성 및 수분활성도

상대습도 75%의 습한 조건에서의 당 종류에 따른 수분 흡수율(Table 1)은 소르비톨(16.4%) 및 자일리톨(11.4%)이 말티톨(0.1%) 및 설탕(3.3%)에 비해 매우 높았는데 소르비톨을 제외한 나머지 당들 간에는 흡습성 차이에서 유의성($p<0.05$)이 없었다. 이는 Byun & Lee(1997)의 결과와 그 경향이 유사했다. 당의 수분활성도(AW, Table 1)는 설탕(0.42) 및 자일리톨(0.42) > 소르비톨(0.41) > 말티톨(0.38) 순이었는데 당 종류가 수분활성도 감소에 미치는 영향을 연구한 Lee et al.(1991)과 Oh & Choi(2002)의 보고와 그 경향이 유사하였다.

저열량 다크 초콜릿의 수분활성도(aw, Table 1)는 첨가한 당 종류에 따라 설탕 0.26, 말티톨 0.24, 자일리톨 0.24, 소르비톨 0.23이었다. 설탕과 알코올당 첨가구들 간 수분활성도 차이의 유의성($p<0.05$)은 없었다. 초콜릿의 낮은 수분활성도는 초콜릿 제조 원료의 수분이 매우 낮았고 장시간의 콘칭 공정을 통해 대부분의 수분이 증발된 결과인 것으로 보인다.

기계적 특성

초콜릿 페이스트의 점성은 소르비톨 > 자일리톨 > 말티톨 > 설탕 첨가 순으로 낮아져(Table 2) 초콜릿 제조과정 중의 원료혼합 및 콘칭과 같은 기계작업의 용이성이 판단되었다. 초콜릿 페이스트는 non-Newtonian 유체가 갖는 dilatant 유동적 흐름(rheological flow)을 나타내며(Bourne,

Table 2. Paste consistency and spreadability of the dark chocolates according to sweeteners.

Sweetener	Consistency (g · m)	Spreadability (mm/s)
Maltitol	2.60±1.18 ^a	2.83±0.20 ^c
Sorbitol	4.48±1.07 ^a	1.04±0.13 ^a
Xylitol	3.13±1.88 ^a	2.12±0.14 ^b
Sucrose (control)	2.07±0.93 ^a	2.55±0.27 ^b

Mean±standard deviation

^{abc}Values with different superscripts within the same column are significantly different by ANOVA with Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

2002) 항복응력(yield stress) 값이 낮아 저속의 혼합과정에서는 문제가 없으나 혼합속도(shear rate)를 높여 일정범위를 넘으면 shear stress가 급격히 증가, 동력장치에 걸리는 부하가 급증하여 기계에 무리를 가져올 수 있다. 당알코올 첨가 시 설탕첨가에 비해 초콜릿 페이스트의 점성이 다소 높아지는 경향이 있으나 유의적($p<0.05$) 차이는 없어 큰 문제가 되지 않을 것으로 판단된다.

초콜릿 성형 작업에서 초콜릿 페이스트가 틀 내에서 고르게 퍼져 균일한 외관을 형성할 수 있는 척도가 될 수 있는 페이스트의 퍼짐성은 당 종류에 따라 말티톨 > 설탕 > 자일리톨 > 소르비톨의 순으로 점성 정도와 상반되는 양상을 보이면서 감소하였다. 설탕(2.55 mm/s)과 가장 근접한 말티톨(2.83 mm/s) 첨가구는 설탕 첨가구와 더불어 균일한 형태의 제품을 생산하는데 가장 유리한 반면, 소르비톨 첨가는 초콜릿 페이스트의 점성을 높이고 퍼짐성을 감소시켜 균일한 제품형성을 방해하는 단점이 있는 것으로 판단된다. 설탕과 말티톨 페이스트가 비슷한 물성을 나타내는 것은 분자구조는 서로 다르지만 말티톨이 설탕과 유사한 분자 클러스터(molecular clusters)를 형성하여 분자간 인력에서 비슷한 영향을 받는 것으로(Gharsallaoui et al., 2008) 설명될 수 있다. 이와 같이 초콜릿 페이스트의 퍼짐성은 제품형성 능력에 영향을 미치기도 하지만 입 속에서 녹았을 때 촉각 수용체에 미치는 자극(Bourne, 2002) 과도 연관되어 초콜릿 중 말티톨 첨가는 제품의 관능적 조직감에도 기여할 것으로 해석된다.

표면 미세구조

제조 직후 bloom이 발생하지 않아 상대적으로 평평하며 광택이 나는(Smith and Dahlman, 2005) 초콜릿 표면형상(surface contour)을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 촬영한 결과는 Fig. 2와 같다.

모든 초콜릿 시료의 표면에서 내부로부터 유리된 무수한 미세지방구(fat globulet)가 관찰되었는데 자일리톨(Fig. 2-D) > 소르비톨(Fig. 2-C) > 설탕(Fig. 2-A) > 말티톨 첨가구(Fig. 2-B) 첨가구 순으로 그 수가 적었다. 그러나 말티톨 첨가구에서 나머지 시료에 비해 표면의 미세지방구의 수는 확연히 적은 반면 미세한 균열(crack)의 흔적이 관찰되었다.

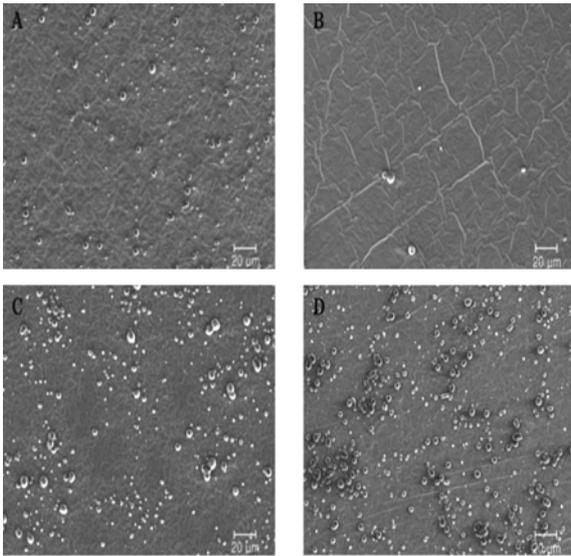


Fig. 2. Scanning electron micrographs showing surface contour of the chocolate added with sucrose (A), maltitol (B), sorbitol (C), and xylitol (D). Note, collection of the fat globules gathering on surfaces of the chocolate surface. Magnification ratios, $\times 500$.

초콜릿 내부의 지방입자가 내부성분과 결합하여 존재하지 않고 표면으로 유출되어 나오는 현상은 크게 콘칭 환경에 따라 영향을 받지만(Hodge & Rousseau, 2002; Pedreschi et al., 2002) 콘칭 조건을 동일하게 진행한 본 실험에서 첨가 당 종류에 따라 표면에 존재하는 미세 지방구의(fat globule) 수가 차이가 나는 것은 당의 결정특성, 지방성분과의 친화성 등의 영향에 의한 것으로 해석된다. 설탕 및 말티톨 첨가구의 표면은 대체로 고르지 않고 울퉁불퉁한 경향을 보인 반면 소르비톨 및 자일리톨 첨가구의 표면이 비교적 평평하였다.

입자분포

초콜릿의 입자 크기 및 분포 분석결과는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 첨가한 당알코올에 따라 차이를 보이고 있다.

첨가 당종류에 따른 초콜릿 입자의 평균크기는 솔비톨($12.89 \mu\text{m}$) > 자일리톨($12.80 \mu\text{m}$) > 설탕($7.95 \mu\text{m}$) > 말티톨($7.86 \mu\text{m}$) 순으로 감소하였으며, 입자분포 커브에 나타난 입자크기별 빈도에 있어서 처리구 모두 입자직경 $10 \mu\text{m}$ 에서 피크(Fig. 3)를 보였다. 그 중 설탕 및 말티톨 첨가구는 $0.1-100 \mu\text{m}$ 범위에서 정상분포(normal distribution) 양상을, 소르비톨 및 자일리톨 첨가구는 입자크기가 큰 쪽으로 치우친 비대칭 분포양상을 보였고 특히, 자일리톨 첨가구에서는 $200 \mu\text{m}$ 정도 크기의 입자도 다수 발견되었다.

초콜릿의 입자크기는 조직감이나 관능적 특성에 영향을 주는데(Ziegler & Hogg, 1999; Beckett, 2008) 우수한 관능적 특성을 나타내는 초콜릿의 최적 입자크기는 $20-33 \mu\text{m}$

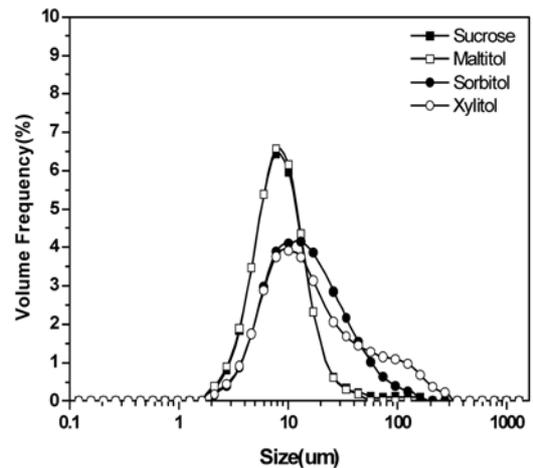


Fig. 3. Particle size distribution (PSD) curves of the dark chocolates according to sweeteners as measured by the laser diffraction particle size analyzer.

범위이다(Jeffery, 1993). 본 실험 결과에서 나타난 설탕 및 당알코올 첨가 초콜릿 시료의 평균 입자크기는 $7.86-12.89 \mu\text{m}$ 로 최적이라고 알려진 크기보다 작은 것으로 측정되었으며 입자가 굵기 때문에 입안에서의 느낌이 부드럽고, 녹는 특성이 우수할 것으로 기대된다.

초콜릿의 입자가 크면 표면적이 줄고 이로 인해 입자간의 내부 마찰력이 감소하며 연속매(continuous phase)인 지방상과의 접촉 면적도 줄면서 소성점도(plastic viscosity)가 감소한다(Sokmen & Gunes, 2006). 그러나 입자가 크더라도 입자분포가 넓으면 큰 입자 사이에 작은 입자들이 채워지게 되고 결과적으로 소성점도가 증가한다(Afoakwa et al., 2008a). 본 실험에서 소르비톨 및 자일리톨 첨가구의 경우 입자크기가 큰 동시에 입자분포도 넓어 자일리톨 및 소르비톨 첨가구에 비해 페이스트의 점성이 높았던(Table 2) 원인의 하나인 것으로 해석할 수 있다.

녹는점

초콜릿의 녹는점은 주로 코코아 버터의 영향이 큰데 $28-32^\circ\text{C}$ 에서 물러지며 입 속(37°C)에서 완전히 녹는 성질을 보인다(Beckett, 2008). 첨가 당을 달리한 초콜릿 시료의 녹는점은 Table 3과 같다.

초콜릿 시료의 녹는점(T_0)은 DSC thermogram 상에 표시되는 melting 개시온도(T_{onset})로써 정의하였는데, 말티톨(29.9°C), 자일리톨(29.5°C), 설탕(29.5°C)은 첨가 초콜릿의 녹는점은 비슷하였으나 소르비톨 첨가의 경우(28.2°C) 설탕 첨가구에 비해 초콜릿의 녹는점이 1°C 이상 낮았다. Afoakwa et al.(2008b)은 초콜릿의 입자분포와 용해종료온도(T_{end})는 반비례 관계에 있다고 하였는데 초콜릿 시료의 입자분포는 첨가한 당 종류에 따라 다소간의 변이(Fig. 3)가 있었으나 본 실험결과에서 나타난 용해개시온도(T_0)는

Table 3. DSC melting characteristic of the dark chocolates according to sweeteners.

Sweetener	T_o (°C) ¹⁾	T_p (°C) ²⁾	ΔH (J/g) ³⁾
Maltitol	29.89±0.02 ^a	33.12±0.02 ^a	46.89±0.01 ^a
Sorbitol	28.17±0.01 ^a	33.35±0.03 ^a	45.02±0.01 ^a
Xylitol	29.47±0.02 ^a	33.27±0.03 ^a	46.81±0.02 ^a
Sucrose (control)	29.53±0.02 ^a	33.49±0.01 ^a	40.98±0.03 ^b

Mean±standard deviation

^{ab}Values with different superscripts within the same column are significantly different by ANOVA with Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

¹⁾ T_o : onset temperature

²⁾ T_p : peak temperature

³⁾ ΔH : enthalpy

거의 차이가 없어 입자크기 분포가 용해개시온도에 미치는 영향은 크지 않음을 알 수 있었다.

초콜릿의 경도 및 부서짐성

초콜릿의 기계적 텍스처(texture) 중 소비자들이 느끼는 초콜릿의 대표적인 품질특성인 경도 및 부서짐성을 측정 한 결과는 Table 4와 같다.

설탕 및 자일리톨 첨가구가 말티톨 및 소르비톨 첨가구에 비해 경도가 높았는데 그 차이에서 유의성($p<0.05$)이 인정되었다. 한편 설탕과 자일리톨과 첨가구 간 및 말티톨과 소르비톨 첨가구 간의 차이는 유의성($p<0.05$)이 나타나지 않았다. 자일리톨이 머핀과 같은 식품의 경도를 상승시키는 예에서 나타난 것과 같이(An et al., 2010) 당 알코올 첨가가 초콜릿의 경도에 영향을 미치는 것이 확인되었다.

초콜릿의 부서짐성은 소르비톨 첨가구에서 가장 강했는데 이는 소비자들이 선호하는 초콜릿의 snap 특성이 가장 우수한 것을 의미한다. 소르비톨을 제외한 나머지 당 첨가구의 부서짐성 수치는 상대적으로 낮았으며 당 종류에 따른 유의성 있는($p<0.05$) 차이가 없었다.

틀 부착성

첨가 당 종류에 따른 초콜릿 표면의 틀 부착성 측정 결과는 Table 4와 같다.

Table 4. Textural hardnesses and fracturabilities and surface adhesions of the dark chocolates according to sweeteners.

Ingredient sweetener	Textural parameter		Surface adhesion (N·cm ⁻²)
	Hardness (g·m)	Fracturability (g·m)	
Maltitol	1.7±0.5 ^a	1,488.4±317.0 ^a	0.89±1.13 ^a
Sorbitol	2.6±0.6 ^a	2,012.2±275.1 ^b	0.55±0.17 ^a
Xylitol	5.5±0.9 ^b	1,288.8±107.0 ^a	2.32±2.77 ^b
Sucrose (control)	5.6±1.9 ^b	1,589.2±226.6 ^a	1.42±0.12 ^{ab}

Mean±standard deviation

^{ab}Values with different superscripts within the same column are significantly different by ANOVA with Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

초콜릿시료의 표면에 열 접촉된 polycarbonate cylinder probe를 분리하는데 드는 힘은 자일리톨 > 설탕 > 말티톨 > 소르비톨 순으로 감소하였는데 자일리톨과 설탕 첨가구 그리고 설탕, 말티톨, 소르비톨 첨가 구 간 유의성 있는 ($p<0.05$) 차이가 발견되지 않았다. 초콜릿시료의 표면 부착성이 낮다는 것은 초콜릿이 성형 후 틀에서 쉽게 분리 (demolding) 된다는 것을 말하며 그 반대의 경우 틀에서 굳어진 초콜릿의 제거가 힘들 뿐 아니라 제거된 이후에도 틀 벽면에 붙어 유실되는 부분이 생길 가능성이 크다는 것을 의미한다.

Keijbets et al.(2010)은 초콜릿의 틀 부착성을 수치화하여 초콜릿 제조 자동화 시스템을 설계하였는데 초콜릿이 냉각되면서 액상 지방이 결정지방으로 바뀌고 이때 강한 결정 네트워크(crystal network)가 형성되면 응집성이 증가하고 틀과 분리가 어려워진다고 하였다. 본 실험의 측정결과(Table 4)에서 보듯 초콜릿 경도와 틀 부착성은 그 경향이 거의 일치하였는데 설탕 및 자일리톨 첨가구에서 강한 결정 네트워크가 형성된 것으로 추측된다.

Bloom 내성

초콜릿의 저장성을 떨어트리는 중요한 요소인 bloom현상의 발생에 대해서는 여러 가지 이론이 있으나 대개 초콜릿의 부적절/불완전한 템퍼링, 냉각조건의 오류, 초콜릿코팅 제품 내부성분 중의 연질 지방성분의 존재, 저장온도 상승, 코코아 버터와 어울리지 않는(incompatible) 지방성분의 첨가 등이 원인인 것으로 알려져 있다(Wikipedia, 2014).

초콜릿 시료의 당 첨가에 따른 bloom발생 및 그 미세구조를 실험현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 4와 같다. 저장 4주째 들어 육안으로 확인 가능한 bloom이 급속도로 형성되

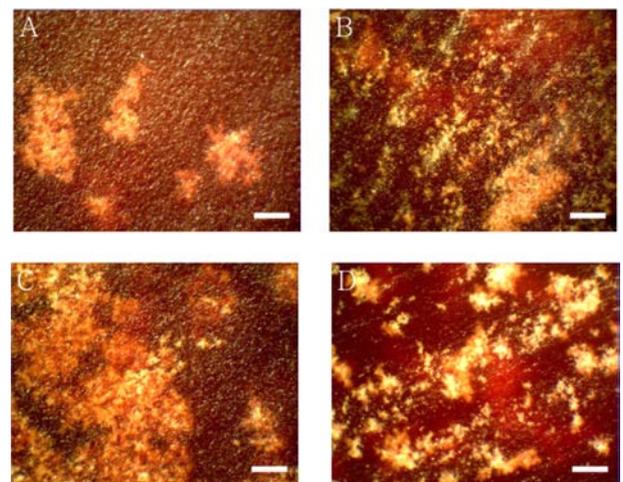


Fig. 4. Photomicrographs showing bloom formations on surfaces of the dark chocolates according to sweeteners after 4 wk of storage with repeated incubation (28°C) followed by standing (20°C) for 24 h. Dark chocolates added with sucrose (A), maltitol (B), sorbitol (C), and xylitol (D). Bar is 1.5 mm.

었는데 설탕 첨가구(Fig. 4-A)에서 bloom형성이 적었던 반면 당알코올 첨가구들(Fig. 4-B, C, D)은 상대적으로 bloom이 빈번하게 발생하였고, 당알코올 종류에 따른 경향은 발견되지 않았다. 초콜릿의 bloom은 코코아버터가 표면으로 분리되어 형성된다는 이론으로(Martin, Jr, 1987; Schlichter-Aronhime and Garti, 1988; Hartel, 1999; Sato & Koyano, 2001) 미루어 첨가된 당과 코코아버터의 친밀성(intimacy)에 따라 bloom정도가 달라진 것으로 추정된다. 초콜릿의 제조직후보다 저장기간이 증가하면서 표면이 매끈해진 말티톨 첨가 초콜릿(Fig. 4-B)은 제조 초기에 존재했던 거친 표면(Fig. 2-D)에 의해 bloom발생이 더 많이 유도된(Briones et al., 2006) 것으로 추정되며, 소르비톨 첨가 초콜릿의 표면(Fig. 4-C)은 제조직후보다 거칠어졌고 이로 인해 bloom 외관이 탁한 경향을 띠었다. 상대적으로 가장 매끈한 외관을 보인 자일리톨 첨가 초콜릿(Fig. 4-D)은 비교적 투명한 bloom을 보였다.

관능특성

초콜릿 시료의 소비자 평가를 위해 향, 신맛, 쓴맛, 단맛, 경도, 전체적인 기호도에 대한 관능검사 결과(Table 5), 초콜릿의 향(smell)에서 설탕, 자일리톨, 말티톨 첨가구에 대한 기호도가 소르비톨 첨가구에 비해 높았으며 그 차이의 유의성($p<0.05$)이 있었다. 말티톨은 식품의 향을 지속시키는 좋은 특징이 있지만(Oh & Choi, 2002) 본 실험의 결과에서 소르비톨을 제외한 자일리톨 및 말티톨이 향미에 미치는 영향은 크지 않았으며 자일리톨과 말티톨 간의 차이도 유의성($p<0.05$)이 없었다. 설탕은 단맛 뿐만 아니라 향미(flavor)를 위해서도 중요한데 콘칭 시 Maillard reaction과 caramelization 반응을 하며 40°C에서도 화학적 변화가 일어나 향미를 생성하는데(Talbot, 1999; Afoakwa, 2010) 실제로 설탕을 넣은 초콜릿의 향이 제일 좋은 것으로 평가되었다. 초콜릿의 향은 주로 카카오 빈으로부터 오며 품종, 성분, 가공 조건에 의해서도 영향을 받는데 첨가한 당 성분 역시 초콜릿의 향뿐만 아니라 이로 인해 초콜릿 제품의 기호성까지 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

초콜릿 시료의 신맛(sour taste)에 대한 평가에서 설탕 첨가 초콜릿에 대한 기호도가 다른 당알코올 첨가 초콜릿 보다 낮았으며 자일리톨 첨가구의 신맛을 가장 선호했다. 다크 초콜릿은 다른 초콜릿에 비해 신맛이 강한 특성이 있는데 설탕보다 상대적으로 단맛이 떨어지는 당알코올류가 다크 초콜릿의 신맛을 부각시켜 상품특성이 더 잘 느껴지도록 한 것으로 추정된다. 당알코올 첨가구 간에 나타나는 신맛의 차이는 유의성($p<0.05$)이 없었다. 초콜릿의 단맛(sweet taste)에 있어서 자일리톨, 말티톨, 설탕 첨가구에 대한 기호성이 우수하였고 당 종류 간의 차이는 유의성($p<0.05$)이 없었다. 그러나 소르비톨 첨가구는 나머지 당들에 비해 기호도가 낮았으며 그 차이의 유의성($p<0.05$)이 인정되었다. 첨가한 당에 따라 느껴지는 쓴맛(bitter taste)의 차이는 유의성($p<0.05$)이 없었다. 많은 당알코올류는 쓴맛이 다소 느껴져 첨가한 식품의 기호도를 낮추는 원인이 되기도 하는데 다크 초콜릿의 경우 제품 자체에서 느껴지는 강한 쓴맛이 오히려 특징이 되므로 당알코올 첨가구에 따른 기호도 저하가 덜 일어날 것으로 판단된다.

초콜릿의 경도는 설탕 및 자일리톨 첨가구가 높으며 말티톨 및 소르비톨 첨가구와의 차이에서 유의성($p<0.05$)이 있었다. 초콜릿의 전체적인 기호도(overall acceptance)는 자일리톨 첨가 제품이 다른 당들에 비해 높았으며 그 차이의 유의성($p<0.05$)이 인정되었으나 자일리톨을 제외한 나머지 당들 간에는 기호도 차이에서 유의성($p<0.05$)이 없었다. 특히 자일리톨은 입 속에서 녹을 때 청량감을 주며 설탕과 감미도도 유사하나 지속성이 떨어지는(Oh & Choi, 2002) 단점이 있으나 전반적으로 설탕과 가장 유사한 관능특성을 나타내어 우수한 것으로 판단된다.

요 약

당알코올(말티톨, 소르비톨 및 자일리톨) 첨가 저 열량 다크 초콜릿 제조에서 자일리톨 첨가가 설탕 첨가(대조구)에 가장 근접하는 제품특성을 보였으며 품질이 우수하였다. 당알코올 첨가는 초콜릿 페이스트의 점성 및 퍼짐성에도 영

Table 5. Sensory evaluation results of the dark chocolates according to sweeteners.

Sensory attribute	Ingredient sweetener				F-value
	Sucrose	Maltitol	Sorbitol	Xylitol	
Smell	8.00±1.54 ^a	7.47±1.83 ^{ab}	6.70±1.74 ^b	7.87±1.60 ^a	2.80
Taste					
sour	5.52±1.81 ^b	7.08±1.73 ^a	6.43±1.67 ^{ab}	7.30±1.61 ^a	5.06
sweet	6.61±1.62 ^a	6.61±2.04 ^a	5.35±1.70 ^b	7.39±2.19 ^a	4.56
bitter	6.57±1.90 ^a	6.96±2.25 ^a	6.48±1.86 ^a	7.65±1.50 ^a	1.83
Hardness	8.43±1.27 ^a	7.87±1.46 ^b	7.95±1.72 ^b	8.43±1.56 ^a	0.93
Overall acceptance	6.35±1.97 ^b	6.22±1.98 ^b	5.87±2.10 ^b	7.52±1.95 ^a	2.96

Like extremely: 9 ↔ Dislike extremely: 1

^{ab}Value with different superscripts within the same row are significantly different by ANOVA with Duncan's multiple range test at $p<0.05$.

향을 미쳐 초콜릿 제조 중의 페이스트 물성에 따른 작업용 이성이 평가되었다. 또한 당알코올 첨가는 초콜릿표면의 윤곽 및 표면으로 용출되는 미세 지방구에도 영향을 미쳤다. 초콜릿입자는 평균직경 10 μm 부근에서 peak distribution이 나타나 매우 우수한 mouthfeel을 나타내는 범위 내에 속했다. 초콜릿의 녹는점은 소르비톨(28.2°C) 첨가구를 제외한 나머지 처리구에서 거의 일치(29.5-29.9°C)하였으며 우수한 melting 특성이 확인되었다. 초콜릿의 경도는 설탕 및 자일리톨 첨가구가, snap 특성은 소르비톨 첨가구가 우수하였다. 초콜릿의 틀 부착성은 소르비톨, 말티톨 첨가구가 낮아 demolding 용이성이 평가되었다. 당알코올 첨가는 설탕 첨가에 비해 bloom 발생 빈도를 증가시켰으나 당알코올 간의 차이는 없었다. 자일리톨 첨가구가 향(smell)을 제외한 초콜릿의 전반적인 기호특성에서 우수하였으며 설탕첨가에 가장 가까운 관능특성을 보였다. 앞으로 생상품목의 다양화에 필요한 제조조건 최적화에 관한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

References

- Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M. 2008a. Effects of particle size distribution and composition on rheological properties of dark chocolate. *Eur. Food Res. Tech.* 226: 1259-1268.
- Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M, Vieira J. 2008b. Characterization of melting properties in dark chocolates from varying particle size distribution and composition using differential scanning calorimetry. *Food Res. Int.* 41: 751-757.
- Afoakwa EO. 2010. The Chemistry of Flavour Development During Cocoa Processing and Chocolate Manufacture. In: *Chocolate Science and Technology*. Wiley-Blackwell, Oxford, UK. pp. 58-71.
- An HL, Heo SJ, Lee KS. 2010. Quality characteristics of muffins with xylitol. *Korean J. Culinary Res.* 16: 307-316.
- AOAC. 2012. Official Method of Analysis. Association of Official Analytical Chemists. Washington DC, USA.
- Aroyeun SO, Ogunbayo JO, Olaiya AO. 2006. Effect of modified packaging and storage time of cocoa pods on the commercial quality of cocoa beans. *Brit. Food J.* 108: 141-151.
- Assemat S, Lachenaudl PH, Ribeyre1 F, Davrieux1 F, Pradon1 JL, Cros1 E. 2005. Bean quality traits and sensory evaluation of wild Guianan cocoa populations (*Theobroma cacao* L.). *Genet. Resour. Crop Ev.* 52: 911-917.
- Beckett ST. 2008. Controlling the Flow Properties of Liquid Chocolate: Particle Size. In: *The Science of Chocolate* (2nd edn.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. pp. 84-86.
- Bourne MC. 2002. Practice of Objective Texture Measurement: Distance Measuring Instruments. In: *Food Texture and Viscosity, Concept and Measurement* (2nd edn.). Academic Press Inc., San Diego, CA, USA. pp. 213-215.
- Briones V, Aguilera JM, Brown C. 2006. Effect of surface topography on color and gloss of chocolate samples. *J. Food Eng.* 77: 776-783.
- Byun SH, Lee CH. 1997. Studies on physicochemical properties of erythritol, substitute sugar. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 1089-1093.
- Gharsallaoui A, Roge B, Mathlouthi M. 2008. Solid-liquid equilibrium of maltitol aqueous solutions: Implications on the crystallization behavior and process. *Food Biophys.* 3: 16-24.
- Ginsberg HN, Huang LS. 2000. The insulin resistance syndrome: impact on lipoprotein metabolism and atherothrombosis. *J. Cardiovasc. Risk* 7: 325-331.
- Hamano H. 1997. Functional properties of sugar alcohols as low-calorie sugar substitutes. *Food Ind. Nutr.* 2: 1-6.
- Hartel RW. 1999. Chocolate: Fat bloom during storage, the influence of structural elements. *Manuf. Confection* 79: 89-99.
- Hodge SM, Rousseau D. 2002. Fat bloom formation and characterization in milk chocolate observed by atomic force microscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79: 1115-1121.
- Jeffery MS. 1993. Key functional properties of sucrose in chocolate and sugar confectionery. *Food Technol.* 47: 141-144.
- Keijbets EL, Chen J, Vieira J. 2010. Chocolate demoulding and effects of processing conditions. *J. Food Eng.* 98: 133-140.
- Kim CS, Walker CE. 1992. Effect of sugar and emulsifiers on starch gelatinization evaluated by differential scanning calorimetry. *Cereal Chem.* 69: 212-215.
- Kim DB, Lee KH, Son DS, Surh JH. 2012. Influences of sugar substitutes on the physicochemical and sensory properties and hardness of Baksulgi during storage. *Korean J. Food Sci. Technol.* 44: 568-576.
- Kim MY, Chun SS. 2000. The effects of fructo-oligosaccharide on the quality characteristics of strawberry jam. *Korea J. Soc. Food Sci.* 16: 530-537.
- Lee CH, Han BJ, Kim NY, Lim JK, Kim BC. 1991. Studies on the browning reaction of sugar derivative sweeteners. *Korean J. Food Sci. Technol.* 23: 52-56.
- Lee ES, Kum JY, Hwang YO, Tu OJ, Jo BB, Kim JH, Chae YZ. 2012. Comparative study on antioxidant capacities and polyphenolic contents of commercially available cocoa-containing products. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 41: 1356-1362.
- MFDS. 2013. Food Code ("5-3-1"). Ministry of Food and Drug Safety, Cheongwon-gun, Chungcheongbuk-do, Korea.
- Martin, Jr RA. 1987. Chocolate. In: *Advances in Food Research*. Chichester CO, Mrak EM, Schweigert BS. (eds). Academic Press Inc., San Diego, CA, USA. 31: 211-342.
- Moon SW, Jang MS. 2004. Effect of xylitol on the taste and fermentation of Dongchimi. *Korean J. Food Cookery Sci.* 20: 42-48.
- Oh SH, Choi HS. 2002. Sweetener Handbook. Hyoilbooks Publishing, Seoul, Korea, pp. 104-130.
- Park SY. 2010. Quality characteristics and processing optimization of chocolate with addition of mulberry fruit. MS thesis, Sookmyung Women's Univ., Seoul, Korea.
- Pedreschi F, Aguilera JM, Brown C. 2002. Characterization of the surface properties of chocolate using scale-sensitive fractal analysis. *Int. J. Food Prop.* 5: 523-535.
- Sato K, Koyano T. 2001. Crystallization Processes of Cocoa Butter. In: *Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems*. Garti N, Sato K. (eds). Marcel Dekker, New York, NY, USA. pp. 429-456.
- Schlichter-Aronhime J, Garti N. 1988. Solidification and Polymorphism in Cocoa Butter and the Blooming Problems. In: *Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids*. Garti N, Sato

- K. (eds). Marcel Dekker, New York, NY, USA. pp.363-393.
- Shuey WC, Tipples KH. 1980. The Amylograph Handbook. American Association of Cereal Chemists. pp. 3-6.
- Smith PR, Dahlman A. 2005. The use of atomic force microscopy to measure the formation and development of chocolate bloom in pralines. J. Am. Oil Chem. Soc. 82: 165-168.
- Sokmen A, Gunes G. 2006. Influence of some bulk sweeteners on rheological properties of chocolate. LWT. 39: 1053-1058.
- Song IS, Lee KM, Kim MR. 2004. Quality characteristics of pumpkin jam when sucrose was replaced with oligosaccharides during storage. Korean J. Soc. Food Cookery Sci. 20: 279-286.
- Talbot G. 1999. Chocolate Temper. In: Industrial Chocolate Manufacture and Use(3rd edn.). Beckett ST. (ed). Blackwell Publishing Ltd., pp. 218-230.
- Yu OK, Kim MA, Rho JO, Sohn HS, Cha YS. 2007. Quality characteristics and the optimization recipes of chocolate added with Bokbunja (*Rubus coreanus* Miquel). J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 36: 1193-1197.
- Wikipedia. Chocolate bloom. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Chocolate_bloom. Accessed Jan. 24, 2014.
- Winkelhausen E, Jovanovic-Malinovska R, Velickova E, Kuzmanova S. 2007. Sensory and microbiological quality of a baked product containing xylitol as an alternative sweetener. Int. J. Food Prop. 10: 639-649.
- Ziegler G, Hogg R. 1999. Particle Size Reduction. In: Industrial Chocolate Manufacture and Use(3rd edn.). Beckett ST. (ed). Blackwell Publishing Ltd., pp. 182-199.
- Zu G. 2012. Optimization of conching condition for the single-origin bean-to-bar chocolate with the Arriba bean. Ph.D. dissertation, Dankook Univ., Cheonan, Korea.