

고형성분의 농도와 입도가 액상 초콜렛의 유동특성에 미치는 영향

김도언* · 유명식** · 변유량

연세대학교 식품공학과, 제일제당 식품연구소*, 해태제과**

Effect of Solid Content and Particle Size on the Flow Properties of Molten Chocolate

Do-Un Kim*, Myung-Shik Yoo** and Yu-Ryang Pyun

Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul

*Food Research Institute, Cheil Sugar Co., Kyonggi-do

**Hai-Tai Confectionary Co., Seoul

Abstract

The rheological properties of sugar and cocoa particle suspensions in cocoa butter under molten condition were analyzed with Haake rotary viscometer. Both suspensions had yield value and showed rheopexy at low shear rate and thixotropy at high shear rate. Flow behaviors of the suspensions were analyzed with modified Casson model. Casson viscosity and yield value increased with increasing the concentration of sugar and cocoa particles. There was an obvious dependence of the Casson viscosity and yield value on the particle size distributions that was represented by the Sauter mean diameter of the particles. Casson viscosity and yield value of cocoa butter-sugar suspension increased with increasing the fineness of sugar particle crystal. With increasing the fineness of cocoa particle a decreasing Casson viscosity of cocoa butter-cocoa particle suspension was achieved, but the yield value did not change significantly with cocoa particle size. Therefore, it was predicted that the best rheological properties of chocolate could be obtained with the combination of coarse ground sugar ($d=36.30\mu\text{m}$) and fine ground cocoa particle ($d=14.81\mu\text{m}$) within the studied range.

Key words: Chocolate, cocoa particles suspension, flow properties of chocolate.

서 론

초콜렛은 코코아 버터의 연속상에 설탕과 코코아 입자들이 분산되어 있는 고농도 현탁액으로 코코아 버터의 용융특성 때문에 상온에서는 고체 상태이고 34°C 이상에서는 액체 상태가 된다.

초콜렛의 용융상태에서의 유동특성은 초콜렛 제품의 제조공정과 품질에 영향을 미칠 뿐만 아니라 특히 코코아 버터는 가격이 비싸기 때문에 품질에 지장을 주지 않는 범위에서 코코아 버터의 함량을 줄이기 위하여 고체성분 함량과 점도 사이의 관계에 대하여 많은 연구가 행해지고 있다.

초콜렛의 유동특성에 영향을 미치는 인자에는 여러가지가 있으나 초콜렛중 60-70%를 차지하는 고체성분의 농도, 종류 및 입도 분포가 큰 영향을 미친다⁽¹⁾. Tsch-

euschner 등⁽²⁾은 설탕 입자는 가능한 큰 입도, 즉 Sauter 평균 직경 dst 가 35.9 μm , 코코아 입자는 가능한 미세한 입도, 즉 dst 가 10.9 μm 로 해 줌으로써 초콜렛의 유동특성을 개선할 수 있다고 하였으며 Heiss 등⁽³⁾도 역시 설탕 입자는 굵을 수록 코코아 입자는 미세할 수록 초콜렛의 유동특성이 개선된다고 하였다. 초콜렛의 용융상태에서 유동특성은 고체성분의 입도 분포에 크게 의존되므로 보다 근본적인 해명을 위해서는 초콜렛 고체성분 구성요소의 대부분을 차지하는 설탕 입자와 코코아 입자가 독립적으로 코코아 버터에서 어떻게 작용하는가에 대해 연구할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 설탕 현탁액과 코코아 현탁액의 고체성분 농도와 입도를 다르게 각각 따로 조제하여 각 입자의 크기와 농도가 각 현탁액의 유동특성에 미치는 영향을 연구하였다.

재료 및 방법

Corresponding author: Yu-Ryang Pyun, Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

재료

코코아 버터(prime pressed)를 60°C 항온조에서 용해시켜 사용하였고, 설탕은 시판 정백당을, 코코아 분말(Natural)은 지방함량이 10-12% 함유된 것을 사용하였다.

현탁액의 조제

정백당과 코코아 분말을 각각 적당량의 코코아 버터와 혼합한 후 5-roll refiner에서 refining 시킨 다음 진공 혼합기에서 60°C, 진공도 60cmHg로 16-17시간 동안 콘칭시키고 냉각, 성형하여 입도가 다른 고체 상태의 현탁액 시료를 조제하였다. 이 고상시료를 테시케이터에서 14일 이상 방치한 후 측정할 때 마다 코코아 버터를 첨가하여 일정한 농도로 희석하여 시료 현탁액을 조제하였다.

유동특성 측정

현탁액의 유동특성은 Haake 회전점도계(Haake Co., Model R V-12)를 사용하여 측정하였다⁽⁵⁾. Sensor는 M V-cup(내경 4.201cm) 및 M VII-bob(외경 3.68cm)를 사용하였고, 측정온도는 항온수조와 연결하여 40°C로 조절하였다.

측정온도까지 냉각시킨 시료를 M V-cup에 넣어 진공 chamber에서 기포를 제거하고 점도계 본체와 연결하였다. History effect를 없애기 위해 1시간 동안 정지한 후 3.6-26.8s⁻¹ 사이의 각 전단속도에서 평형에 이른 값을 사용하여 변형된 Casson model⁽⁴⁾에 따라 Casson viscosity와 Casson yield value를 구하였다.

$$(1+a)\sqrt{\tau} = 2\tau_{CA} + \eta_{CA}(1+a)\sqrt{D} \quad (1)$$

여기에서 $a = \gamma_1/\gamma_2$ (γ_1 은 bob의 외경, γ_2 는 cup의 내경)이고, τ 와 D 는 각각 전단응력(dyn/cm²)과 전단속도(s⁻¹)이다.

$(1+a)\sqrt{\tau}$ 와 $(1+a)\sqrt{D}$ 를 plot 하면 직선이 되는데 기울기를 p로부터 Casson viscosity와 절편 q로부터 Casson yield value를 다음 식에 의하여 구할 수 있다.

$$\eta = p^2 \quad (2)$$

$$\tau = (q/2)^2 \quad (3)$$

수분 및 지방함량의 분석

시료의 수분 함량은 70°C에서 진공 혼산건조법에 의해, 지방함량은 Soxhlet 법에 의해 측정하였다.

입도 측정

입도 분포는 Coulter counter(Coulter Ltd., Model TA II)를 사용하여 측정하였다⁽⁵⁾. 전해질 용액은 5% ammonium thiocyanate/isopropyl alcohol을 사용하였으며 전해질 용액에 함유되어 있는 미량의 수분을 설탕으로 포화시키기 위해 설탕을 전해질 용액에 첨가하여 상온에서 24시간 동안 혼합한 후 paper filter로 여과시킨 전해질 용액을 다시 glass microfiber filter(Whatman Co., GF/F)와 membrane filter(Whatman Co., 0.45μm)로 여과시켜 설탕으로 포화된 전해질 용액을 조제하였다. 입도를 측정하기 전에 시료는 다음과 같이 탈지하였다. 원심분리관에 약간의 시료와 석유 에틸을 넣고 5분간 잘 혼합한 후 15,000rpm에서 10분간 원심분리하여 상등액을 제거하고 다시 석유 에틸을 첨가, 위와 같은 조작을 여러번 반복하였다. 이 탈지 시료를 미량의 cyclohexanol과 함께 포화 전해질 용액에 현탁하여 현탁액 상태로 입도 측정시료를 조제하였으며, 입도를 측정하기 전에 이 현탁액을 60초 동안 소니케이터에서 초음파 처리한 후 입도를 측정하였다.

결과 및 고찰

시료의 일반성분과 입도분포

입자의 크기를 다르게 조제하여 성형, 저장하였던 희석하기 전의 고체 상태의 설탕 현탁액과 코코아 현탁액의 지방과 수분함량 및 입도분포 곡선을 이용하여 식(4)에 따라 구한 Sauter mean diameter⁽⁶⁾, $dst(\mu m)$ 를 Table 1에 나타내었다.

$$dst = \frac{\sum D^3 N}{\sum D^2 \Delta N} \quad (4)$$

여기서 D 는 입자의 직경(μm)이고, N 은 각 입도에서 측정된 입자수이다. Table 1을 살펴보면 코코아 현탁액의 dst 는 14.81-18.54μm로서 설탕현탁액의 22.72-36.30μm 보다 미세한 입도를 갖고 있다. 설탕 현탁액의 지방

Table 1. Fat and moisture contents/and Sauter mean diameter of originally prepared suspension(not diluted)

| | Sugar suspesion | | | Cocoa suspension | | |
|------------------------|-----------------|-------|-------|------------------|-------|-------|
| | sc1 | sc2 | sc3 | cc1 | cc2 | cc3 |
| Fat content (Wt %) | 29.58 | 28.84 | 29.04 | 40.57 | 41.80 | 38.72 |
| Moisture content (wt%) | 0.35 | 0.33 | 0.32 | 1.88 | 1.81 | 1.85 |
| d_{ST} (μm) | 22.72 | 28.50 | 36.30 | 14.82 | 17.25 | 18.54 |

함량은 28.84-29.4%이고 코코아 현탁액의 지방함량은 38.72-41.8%로서 설탕 현탁액과 코코아 현탁액의 지방함량이 약 10% 정도 차이가 나는 것은 시료를 콘칭할 때 유동이 시작되는 농도까지 코코아 버터를 첨가하였기 때문이다. 이로 미루어 보아 유동성을 갖기 위해서는 코코아 입자가 설탕 입자보다 더 많은 코코아 버터를 필요로 함을 알 수 있었다.

현탁액의 유동특성

각 현탁액의 유동특성을 살펴보기 위하여 여러 전단속도에서 전단시간에 따른 전단응력의 변화를 측정하였으며 대표적으로 $d_{ST}=28.5\mu\text{m}$ 인 67.60% 설탕 현탁액과 $d_{ST}=18.54\mu\text{m}$ 인 56.99% 코코아 현탁액의 전단응력의 시간 의존성은 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다. Fig. 1, 2를 보면 설탕 현탁액과 코코아 현탁액 둘다 낮은 전단속도 3.6s^{-1} 에서는 초기에 전단시간에 따라 전단응력이 약간 증가하는 경향, 즉 전단을 받음으로써 구조가 형성되는 rheopexy를 나타내었다. 그러나 전단속도 7.2s^{-1} 이상에서는 전단을 받음으로써 구조가 파괴되는 thixotropy를 나타내었다. 이러한 경향은 Heiss 등⁽⁷⁾의 연구결과와 잘 일치하고 있다.

한편 각 전단속도에서 전단응력이 평형에 도달하는 시간은 측정농도, 측정 전단속도에 따라 달랐다. 7.2s^{-1} 에서

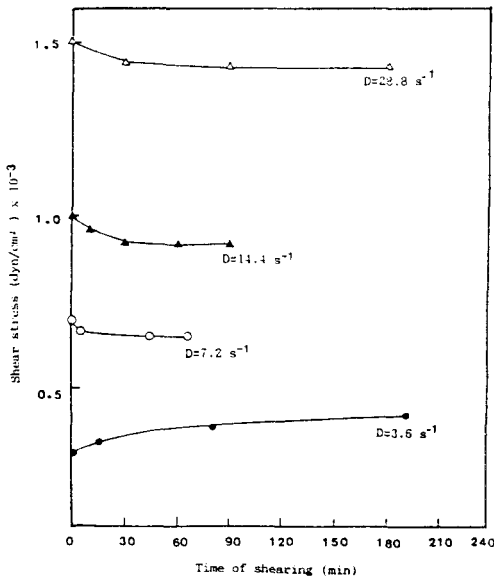


Fig. 1. Time dependence of shear stress at different shear rates for 67.62% sugar suspension($d_{ST}=28.50\mu\text{m}$).

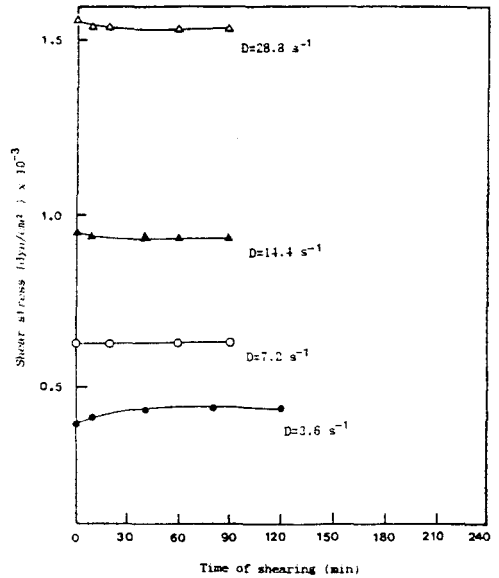


Fig. 2. Time dependence of shear stress at different shear rates for 56.99% cocoa suspension($d_{ST}=18.54\mu\text{m}$).

20-40분으로 가장 빨리 평형에 도달하였으며 다른 전단속도에서는 1-3시간 정도 소요되었다. 이상의 결과로 설탕 현탁액, 코코아 현탁액 모두 항복응력을 갖는 pseudoplastic fluid의 거동을 나타내며 전단속도 증가시 rheopexy에서 thixotropy로 시간 의존성이 변화하는 유체임을 알 수 있었다.

고체성분 함량과 입도의 영향

설탕 현탁액에서 고체성분의 농도와 입도에 따른 현탁액의 유동특성 변화를 살펴보기 위해 각 전단속도에서 측정된 전단응력의 변화를 측정하고 식 (1)로부터 Casson viscosity와 Casson yield value를 구하여 고체성분의 농도와 입도의 함수로 도식하면 Fig. 3 및 Fig. 4와 같다. Fig. 3을 살펴보면 입도가 다른 세가지 시료 현탁액 모두 고체성분 농도가 증가함에 따라 Casson viscosity는 점차 급격히 증가하는 경향을 보였다. 또한 동일 고체성분 농도에서는 입도가 감소할 수록 Casson viscosity는 증가하였다.

Sommer와 Niediek⁽⁸⁾는 Einstein 이론을 적용하여 유동현상을 에너지 측면에서 설명하였다. 즉, 현탁액이 유동하는 동안 연속상은 속도 구배를 갖게 되며 이 연속상의 속도차에 의하여 입자는 자신의 축에 따라 회전하게

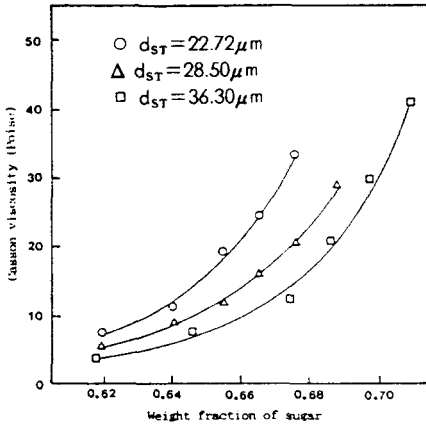


Fig. 3. Dependence of Casson viscosity on the weight fraction of sugar in sugar suspension of different fineness.

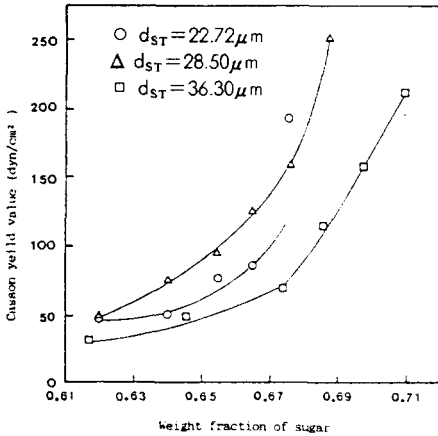


Fig. 4. Dependence of Casson yield value on the weight fraction of sugar in sugar suspension of different fineness.

된다. 입자 표면 근처에 있는 연속상은 입자 회전에 의해 입자와 함께 움직이게 되며 이러한 입자 주위의 첨가적인 연속상의 움직임으로 에너지가 소모되어 현탁액의 점도는 순수한 연속상의 점도에 비하여 증가하게 된다. 또한 고체성분 농도가 증가하여 입자수가 많아질 수록, 입도가 감소하여 비표면적이 증가할 수록 입자 회전에 따라 움직이는 연속상의 양이 많아져 점도는 증가하게 되며 고체농도 10% 이상에서는 입자의 접촉 확률이 증가하여 입자 상호작용에 의한 마찰로 첨가적인 에너지 흡수가 일어나게 된다. 따라서 Fig. 3에서 고체성분 농도 증가와 입도

감소에 따라 Casson viscosity가 증가하는 것은 연속상의 전단작용에 의한 에너지 소모와 입자 상호간 마찰에 의한 에너지 소모에 기인하는 것으로 설명할 수 있다.

고체성분 농도 증가에 따라 Casson yield value는 Fig. 4와 같이 농도가 증가할 수록 급격히 증가하였으나 설탕 입도에 따라서는 뚜렷한 상관성을 나타내지 않았다. 반경 \$r\$인 두개의 구형 입자의 단위 면적당 응집력 \$F_A\$는 입자 표면 사이의 평행거리 \$d\$와 입자의 반경 \$R\$에 반비례하게 된다⁽⁹⁾.

$$F_A = -A/12rd^2 \quad (5)$$

입자 표면 사이의 거리 \$d\$는 고체성분의 농도가 증가하면 감소하며, \$F_A\$는 현탁액의 항복응력의 척도로 사용될 수 있다. 따라서 Fig. 4에서 고체성분 농도가 증가할 수록 또한 입도가 감소할 수록 Casson yield value가 증가하는 것은 식 (5)에서 입자의 단위 면적당 응집력의 증가로 설명할 수 있으며 이러한 사실은 Niediek⁽¹⁰⁾의 연구 결과와 잘 일치하고 있다. 코코아 현탁액의 경우 코코아 입자의 농도와 입도에 따른 Casson viscosity와 Casson yield value의 변화는 각각 Fig. 5 및 Fig. 6과 같다. Casson viscosity는 코코아 농도 증가에 따라 급격히 증가하였다. 같은 농도에서는 설탕 현탁액과는 반대로 입도가 커짐에 따라 Casson viscosity가 감소하였는데, 이는 입도 감소에 따른 표면적 증가에 의한 점도 증가의 효과보다 코코아 입자에 함유되어 있는 코코아 버터가 분쇄할 때 유출되어 점도가 감소하는 효과가 더 크기 때문으로 예상된다.

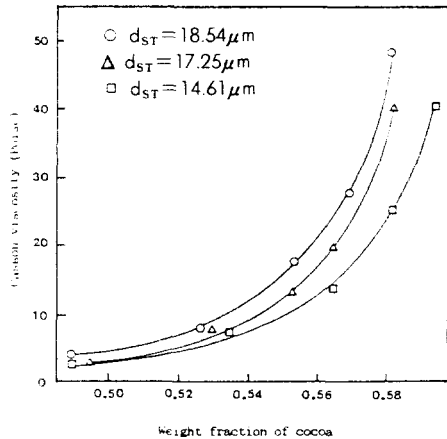


Fig. 5. Dependence of Casson viscosity on the weight fraction of cocoa in cocoa suspension of different fineness.

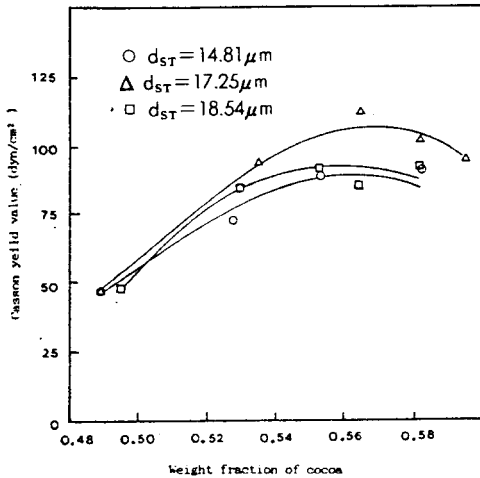


Fig. 6. Dependence of Casson yield value on the weight fraction of cocoa in cocoa suspension of different fineness.

한편 Casson yield value는 고체성분 농도 57% 정도까지는 증가하였으나 그 이상의 농도에선 85-110 dyn/cm²로 거의 일정하였으며, 입도 변화에 따른 Casson yield value의 변화는 뚜렷한 경향을 나타내지 않는다. 이처럼 Casson yield value가 고체성분 농도가 증가함에 따라 증가하는 것은 설탕 현탁액과 마찬가지로 응집력 F가 입자 표면 사이의 거리 d에 반비례 한다는 사실로 설명할 수 있다.

이상의 결과로 볼 때 초콜렛에서 고체성분중의 설탕 분율과 코코아 분율에 따라 점도와 항복응력에 상당한 변화가 있을 것으로 예상된다. 또한 초콜렛의 유동성은 설탕 입자 크기가 클수록 코코아 입자 크기는 작을수록 개선되어질 것으로 예상되며 이러한 사실을 Tscheuschner⁽²⁾, Niediek⁽¹⁰⁾의 결과와 잘 일치하고 있다.

요 약

초콜렛의 주요 고체성분인 설탕과 코코아 현탁액의 용융상태에서의 유동특성을 Haake 회전점도계로 측정 분석하였다. 두 현탁액 모두 실험 농도에서 항복응력을 가졌으며 낮은 전단속도에서는 rheopexy, 높은 전단속도에서는 thixotropy 성질을 나타내었다.

현탁액의 유동특성은 변형된 Casson 식으로 분석되었으며 Casson viscosity와 yield value는 설탕과 코코아 입자의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며, Casson

viscosity는 고체성분의 입도가 커짐에 따라 설탕 현탁액에서는 감소하였고 코코아 현탁액에서는 증가하였다. Casson yield value는 고체성분의 입도가 커짐에 따라 설탕 현탁액에서는 감소하였고 코코아 현탁액에서는 변화가 거의 없었다. 따라서 초콜렛의 유동성은 관능적으로 바람직한 범위내에서 설탕 입도는 크게 하고 코코아 입도는 작게 함으로써 개선되어질 수 있을 것으로 판단되었다.

문 헌

1. Chevalley, J. : Rheology of chocolate. *J. Texture Study*, 6(2), 176(1975)
2. Tcheuschner, H.D. and Wünsche, D. : Influence of proportion, type and particle size of solid component on flow property of dark chocolate. *Die Lebensmittel Industrie*, 26, 116(1976)
3. Heiss, R. and Bartusch, W. : On the rheological properties of plain chocolate. *Rev. Intern. Chocolat.*, 12, 312(1957)
4. Fincke, A. : Technical application of viscosity measurements calculation of pipe lines for pumping liquid chocolate. *15th P.M.C.A Production Conference*, 13, 1(1961)
5. Malm, M. : Interrelation between Casson values and other properties of chocolate. *21st P.M.C.A. Production Conference*, 50(1967)
6. Friedrich, H.H., Heidenreich, E. and Schuldt, D.I.U. : Method of particle size analysis and characterization of sugar, cocoa, milk and chocolate masses. *Die Lebensmittel Industrie*, 22, 351(1975)
7. Heiss, R. : Recent technological research projects in the field of the treatment of chocolate by the institute of food technology and packaging. *16th P. M.C.A. Production Conference*, 8, 1(1962)
8. Niediek, Ing. E.A. : The characterization of flow properties of melted chocolate masses. *Review for Chocolate, Confectionery and Bakery*, 5, 3(1980)
9. Shaw, D.J. : *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 3rd ed., Butter worths, London(1988)
10. Niediek, Ing. E.A. : Effect of fineness of solid particles on flow behavior of suspensions illustrated by chocolate and cocoa mass. *Gordian*, 244(1970)

(1988년 8월 10일 접수)