물, 설탕, 초콜릿, 피넛밀 혼합물의 리올로지 및 물리적 특성 연구

이 부 용
특용작물이용팀

1. 서론

캔디나 캐러멜 등은 매우 단순하면서도 가장 대중적인 제과제품중의 하나이다. 일반적으로 캔디는 설탕이나 초콜릿, 피넛 등을 기본적인 성분으로 포함하고 있다. 캐러멜은 포도당과 설탕, 단백질 및 다른 미량성분들을 과포화상태로 함유한 층과 지방입자들의 분산층과 에멀젼을 형성하고 있는 시스템이다(McMaster and others 1987). 따라서 캐러멜을 기본 성분으로 하는 제품들은 대개 초콜릿이나 설탕, 피넛 등을 함유하고 있다.

일반적인 제과제품의 생산에서 품질관리와 표준화가 매우 중요하지만, 특히 캐러멜의 경우에는 품질관리와 표준화가 제품의 품질을 결정하는 더욱 중요한 요소가 된다. 이러한 품질관리 요소중에서 가장 주목해야할 부분은 캐러멜 이전상태의 혼합물(premix)의 조직감이다. 이러한 조직감은 주로 혼합물의 구조적 상태와 혼합물을 구성하는 성분들 사이의 반응으로부터 결정된다. DeBruin and Keeney (1973)는 단순화시킨 캐러멜 시스템의 구조를 전자현미경(SEM)으로 관찰하였고, Heathcock (1985) 은 전자현미경으로 캐러멜의 물성적 시스템에 우유단백질이 어떻게 영향을 미치는지 관찰하기도 하였다. 또한 레오미터와 같은 기종을 사용하여 캐러멜의 압축 및 관통시험을 실시한 연구보고들도 많다(Dakin 1968, De Bruin and Keeney 1969). 캐러멜의 점도는 입안에서 느끼는 점도와 매우 밀접한 관계에 있어서 잘 검증된 측정방법을 사용하여야만 한다. Chavalley(1975 and 1991)는 초콜릿의 겉보기 점도와 항복력에 대해서 보고하였으며, Wilson 등(1993)은 용융된 상태의 초콜릿에 대한 항복력을 연구하였다. 한편 Lees(1973)는 캐러멜을 구성하는 성분중 단백질의 변성과 설탕과 우유단백질의 마이얄반응이 캐러멜의 점도에 미치는 영향 등을 조사하였다. 이와 같이 여러 연구보고들이 있지만 캐러멜 혼합물의 가공중 물성학적 변화를 측정한 연구보고는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 물, 설탕, 초콜릿, 피넛이 캐러멜 혼합물의 물성에 미치는 영향을 조사해 보기 위하여 원통형 점도계를 이용하여 혼합물의 여러 가지 유동특성을 측정하였다. 측정된 초콜릿혼합물의 물성학적 특성은 제과산업에서 생산되는 여러 가지 초콜릿 제품들의 품질관리와 생산공정의 효율화에 크게 기여할 것으로 생각된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

증류수, 설탕, 초콜릿(Hershey's unsweetened baking chocolate), 피넛밀(peanut meal) 등이 사용되었다.

2.2. 피넛밀의 제조

일부 지방을 제거시킨 피넛(Partially defatted peanut)을 먼저 핀밀(Thomas-Wiley Laboratory Mill Model 4, Philadelphia, PA)로 입자크기가 2000 um 이하가 되도록 조분쇄하였다. 그 다음 콜로이드밀(Model M-MS3, Morehouse Industries, Anaheim, CA)을 사용하여 2단계로 피넛을 정밀분쇄하였는데, 1차로 127 μm 이하로 분쇄후 다시 76.2 μm 이하로 분쇄하였다. 제조된 피넛밀의 수분함량은 5.77% 이었다.

2.3. 피넛밀의 입도분포

피넛밀의 입도분포는 0.5% 수용액, 0.5% 에탄올(95%)용액, 0.5% 수용액을 60℃에서 10분간 가열시킨 용액 등의 3가지 용액에 대하여 Malvern Mastersizer (Malvern Instruments, Inc., Southborough, MA)로 레이저 회절 방식으로 입도분포를 측정하였다. Volume mean diameter (D[4,3])와 mass median diameter(D(V,0.5))가 입도분포의 기준값으로 사용되었다(Devaux and others 1998).

2.4. 초콜릿과 피넛밀의 전분함량 분석

초콜릿과 피넛밀의 전분함량은 perchloric acid 추출방법으로 정량하였다(Nakamura and Suzuki 1977). 시료에 함유된 전분을 52% perchloric acid로 추출한 후 황산을 사용하여 glucose로 가수분해시킨다. 분해된 glucose를 0.2% anthrone 시약으로 염색시킨 후 발색된 청록색을 630 nm 흡광도로 측정한다.

Table 1. Combination of water, sugar, chocolate and peanut meal mixtures

Components (%)				Sample I.D.
Water	Sugar	Chocolate	Peanut meal	
30	50	20	0	W30 S50 C20
30	45	25	0	W30 S45 C25
30	40	30	0	W30 S40 C30
30	35	35	0	W30 S35 C35
30	70	0	0	W30 S70
55	0	45	0	W30 C45
30	65	0	5	W30 S65 P5
30	60	0	10	W30 S60 P10
30	55	0	15	W30 S55 P15
30	50	0	20	W30 S50 P20
60	0	25	15	W60 C25 P15
60	0	27.5	12.5	W60 C27.5 P12.5
60	0	30	10	W60 C30 P10
60	0	32.5	7.5	W60 C32.5 P7.5
60	0	35	5	W60 C35 P5
60	0	40	0	W60 C40
50	20	10	20	W50 S20 C10 P20
50	20	15	15	W50 S20 C15 P15
50	20	20	10	W50 S20 C20 P10
50	20	25	5	W50 S20 C25 P5

2.5. 물, 설탕, 초콜릿, 피넛밀의 혼합물 제조

Table 1과 같은 여러 가지 배합비를 갖는 혼합물이 제조되어 측정되었다. 먼저 물이나 설탕용액을 측정하고자 하는 온도에 맞게 40, 50, 60℃로 가열한 후 초콜릿 조각들을 넣고 부드럽게 회전시키면서 완전히 녹인다. 완전히 녹은 것을 확인 후 피넛밀을 첨가하고 부드럽게 hand mixing 하여 첨가된 피넛밀이 충분히 수분을 흡수하여 팽윤되도록 20분간 정치시킨다.

2.6. 혼합물의 리올로지적 특성

혼합물들의 겉보기점도, 항복력, 유동지수(flow behavior index) 등은 각각 40, 50, 60℃에서

Brookfield Viscometer(Programmable DV-II model, Brookfield Engineering Laboratories Inc., Stoughten, MA)로 측정하였다. 측정하는 동안 혼합물의 온도유지는 circulator(RTE-100, NESLAB Instruments Inc., Newington, NH)를 사용하였다. 측정시 측정값은 10 15초후에 점도가 안정한 상태로 들어간 뒤의 값을 읽었으며, 이때 사용한 spindle은 No.31 이고 small sample adapter를 이용하였다. 점조도 지수(consistency index), 유동지수, 참전단속도(true shear rate), 전단속도(shear stress), 겉보기점도(apparent viscosity)등의 흐름특성은 Rao and Webb (1988)의 방법에 따라 계산되었다. 이와 같은 흐름특성은 낮은 전단속도(low true shear rate, <100 s^{-1})에서 측정되었다(Chevalley 1975, Chevalley 1991, Wilson and others 1993).

한편 점도(consistency indexes, η)와 활성화에너지(activation energy, E_a)의 온도의존성은 일정한 전단속도에서 아래와 같은 Arrhenius equation으로 계산하였다(Ibanoglu and Ibanoglu 1999).

$$\eta = \eta_0 \exp(-E_a/RT)$$

η_0 = 겉보기점도(an apparent viscosity index at a reference temperature, T =∞), E_a = 활성화에너지(activation energy for flow), R = 기체상수(universal gas constant, 8.314 J/mol.K), T = 절대온도(absolute temperature).

3. 결과 및 고찰

3.1. 피넛밀의 입도분포

0.5% 피넛밀 수용액의 volume mean diameter와 mass median diameter는 각각 80.19와 55.00 μm 이었다. 0.5% 피넛밀 95%에탄올용액의 volume mean diameter와 mass median diameter는 각각 78.50과 56.13 μm 이었다. 한편, 0.5% 피넛밀 수용액을 가열한 후에 측정한 입도분포는 volume mean diameter와 mass median diameter가 각각 61.97 및 40.69 μm로 나타나 가열에 의해서 피넛밀의 입자크기가 줄어드는 것으로 나타났다.

3.2. 초콜릿과 피넛밀의 전분함량

초콜릿과 피넛밀의 전분함량은 건물량 기준으로 각각 5.13 및 8.10% 이었다. 초콜릿 속에 함유된 전분은 제조공정중에 코코아 볶음공정을 통해서 이미 열처리를 한번 거친 것이므로 물과 어느 정도의 열만 공급된다면 즉시 다시 호화되어 혼합물의 점도를 증가시키는 것으로 판단된다.

3.3. 물, 설탕, 초콜릿 혼합물의 리올로지적 특성

일반적으로 초콜릿의 함량이 증가할수록 일정 전단속도에서 혼합물의 전단응력이 크게 증가하는 경향을 보여주었다(Fig. 1, 2, 3). W30 S70 혼합물

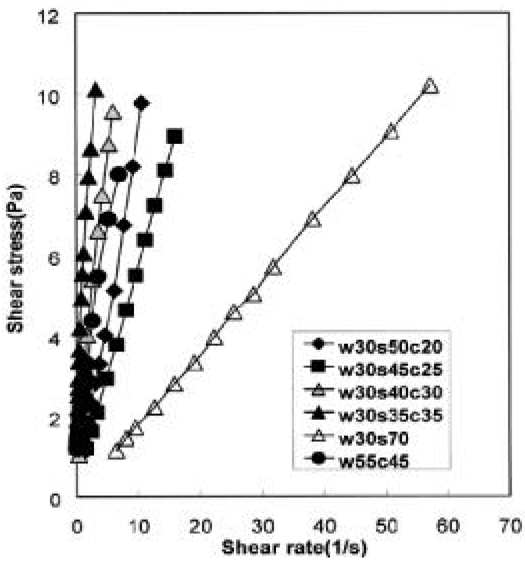

Fig. 1. Plot of shear stress vs true shear rate of water, sugar and chocolate mixtures at 40℃

Table 2. Effect of temperature(K) on $\ln\eta_a$ ($Pa.s^n$) of water, sugar and chocolate mixtures

1/K	Shear* rate(s-1)	Lnηa					
		W30S50C20	W30S45C25	W30S40C30	W30S35C35	W30S70	W30C45
		11.8440	16.9200	4.0608	0.4061	47.3759	6.7680
0.0030		-1.2050	-1.2331	0.8748	2.9081	-2.7272	-0.0071
0.0031		-0.8079	-0.9444	0.2081	2.7883	-2.3167	0.0479
0.0032		0.1936	-0.6390	0.6109	2.1959	-1.7850	0.1648

* Constant shear rate at which η_a is estimated

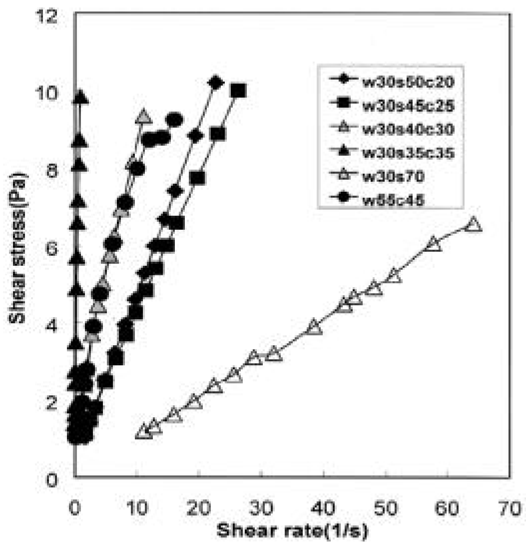

Fig. 2. Plot of shear stress vs true shear rate of water, sugar and chocolate mixtures at 50℃

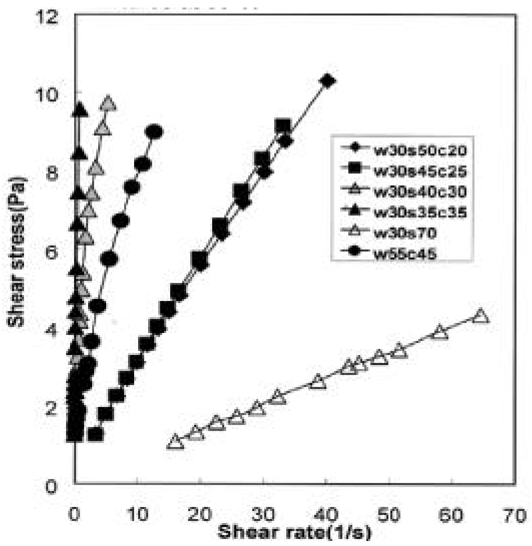

Fig. 3. Plot of shear stress vs true shear rate of water, sugar and chocolate mixtures at 60℃

Table 3. Activation energy(E_a) and Arrhenius constant(η_o) of water, sugar and chocolate mixtures

Mixture	Ea (KJ/mole.K)	ηo ($Pa.s^n$)
W30 S50 C20	42.044	0.000
W30 S45 C25	24.697	0.000
W30 S40 C30	-10.970	105.109
W30 S35 C35	-29.606	864580.762
W30 S70	39.167	0.000
W30 C45	7.146	0.075

은 대조구로서 가장 낮은 전단응력값을 나타내었고, W55 C45 혼합물의 전단응력은 W30 S40 C30 혼합물의 전단응력과 매우 유사하였다(Fig. 2). 혼합물들의 유동지수들은 대부분 1 이하의 값들을 나타내어 대부분의 혼합물들이 의가소성유체의 흐름특성을 보여 주었다. 한편 측정온도가 높아짐에 따라 혼합물의 유동지수는 감소하고 의가소성은 증가하는 경향을 나타내었다.

혼합물들의 활성화에너지는 초콜릿함량 25% 이하에서는 모두 양(+)의 값을 나타내어 온도가 증가

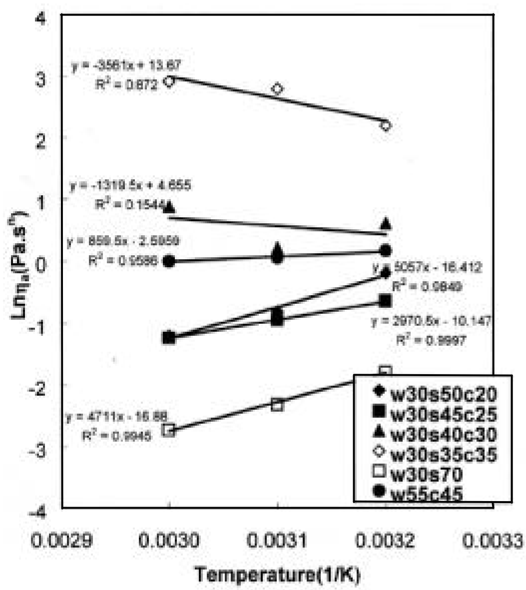

Fig. 4. Effect of temperature on apparent vicosity of water, sugar and chocolate mixtures

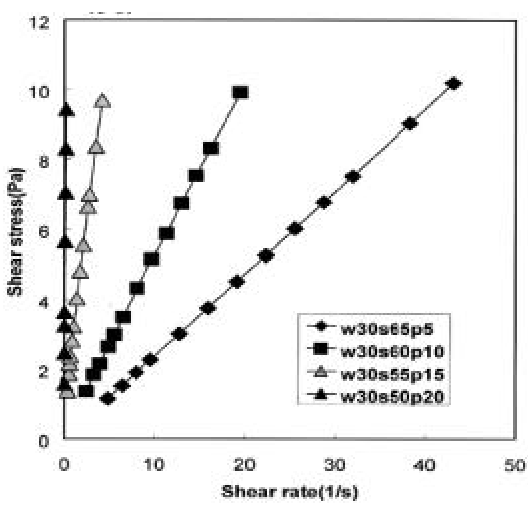

Fig. 5. Plot of shear stress vs true shear rate of water, sugar and peanut meal mixtures at 40℃

함에 따라 혼합물의 점도가 감소한다는 것을 보여주었다(Table 3). 그러나 30% 이상의 초콜릿함량에서는 음(-)의 활성화 에너지값을 나타내어 온도가 증

Table 4. Effect of temperature(K) on $\ln\eta_a$ ($Pa.s^n$) of water, sugar and peanut meal mixtures

1/K	Lnη$_a$				
	Shear* rate(s-1)	W30S65P5	W30S60P10	W30S55P15	W30S50P20
		45.6839	20.3040	4.0608	0.1692
0.0030		-2.1928	-1.5362	0.3106	3.4234
0.0031		-1.8585	-1.1530	0.6068	3.8282
0.0032		-1.4992	-0.7172	0.8697	4.0206

* Constant shear rate at which η_a is estimated

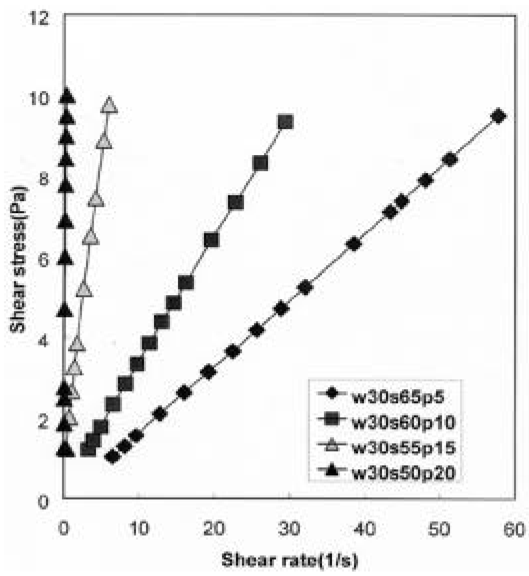

Fig. 6. Plot of shear stress vs true shear rate of water, sugar and peanut meal mixtures at 50℃

가함에 따라 혼합물의 점도가 증가한다는 것을 보여주었다(Fig. 4, Table 2). 이와 같은 현상은 초콜릿에 존재하는 전분의 호화현상 때문으로 해석된다.

3.4. 물, 설탕, 피넛밀 혼합물의 리올로지적 특성

전체적으로 볼 때 피넛밀의 함량이 증가하면 일정

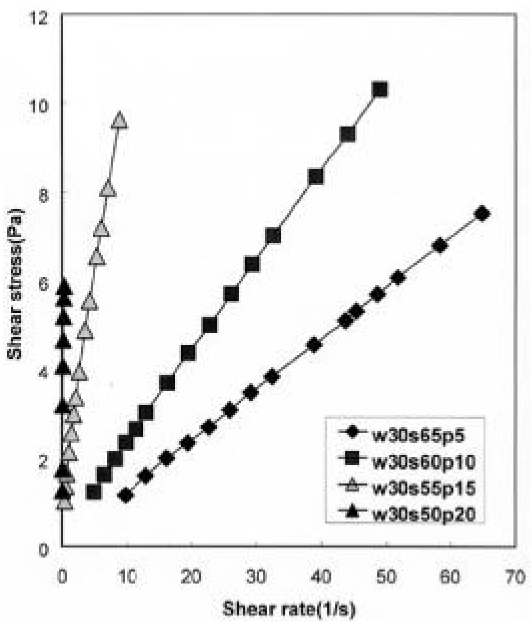

Fig. 7. Plot of shear stress vs true shear rate of water, sugar and peanut meal mixtures at 60℃

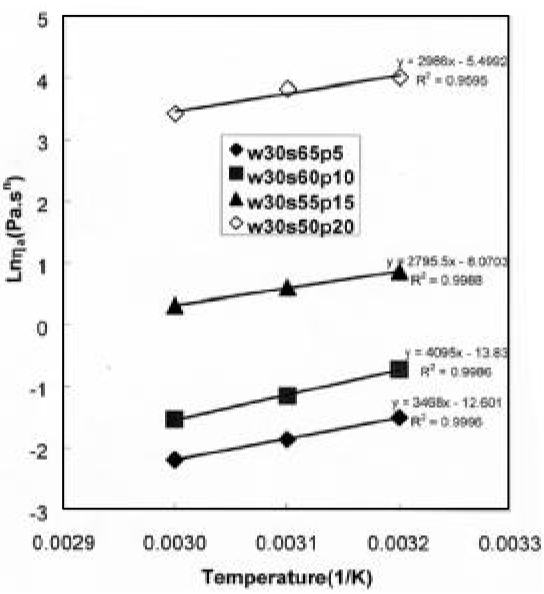

Fig. 8. Effect of temperature on apparent vicosity of water, sugar and peanut meal mixtures

Table 5. Activation energy(E_a) and Arrhenius constant(η_0) of water, sugar and peanut meal mixtures

Mixture	Ea (KJ/mole.K)	η_0 ($Pa.s^n$)
W30 S65 P5	28.833	0.000
W30 S60 P10	34.046	0.000
W30 S55 P15	23.242	0.000
W30 S50 P20	24.826	0.004

한 전단속도에서 혼합물의 전단응력도 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 5, 6, 7). W30 S65 P5 혼합물의 전단응력이 가장 낮은 값이었으며, 유동지수는 대부분의 혼합물들이 1이하로서 의가소성유체의 흐름특성을 나타내었다. 즉 혼합물의 온도가 증가함에 따라 유동지수는 감소하고 의가소성은 증가하는 전형적인 특성을 보여주었다.

한편 모든 혼합물들의 활성화에너지가 양(+)의 값을 나타내어(Table 5), 온도가 증가할수록 혼합물의 점도도 비례적으로 감소하였다(Fig. 8, Table 4).

3.5. 물, 초콜릿, 피넛밀 혼합물의 리올로지적 특성

전체 혼합물들의 전단속도에 따른 전단응력의 변화는 Fig. 9, 10, 11과 같다. 물과 초콜릿혼합물에다가 피넛밀을 첨가하면 전단속도에 따른 전단응력이 매우 급격하게 변화한다. 그러나 W60 C40에서 5-15%의 피넛밀함량을 갖는 혼합물에서는 급격한 변화는 관찰되지 않았다.

혼합물들의 활성화에너지는 5% 이하의 피넛밀함량이나 35% 이상의 초콜릿함량에서는 음(-)의 값을 나타내었다. 이것은 온도증가에 따라 혼합물의 점도가 증가한다는 것을 의미하는 것이다(Fig. 12, Table 6). 35% 이상의 높은 초콜릿함량에서 이러한 현상이 나타나는 것은 역시 초콜릿 내에 존재하는 전분의 호화현상 때문인 것으로 판단된다.

Table 6. Effect of temperature(K) on $\ln\eta_a$ (Pa.s^n) of water, chocolate and peanut meal mixtures

1/K	Lnη$_a$						
	Shear*	W60C40	W60C35P5	W60C32.5P7.5	W60C30P10	W60C27.5P12.5	W60C25P15
	rate(s-1)	40.6079	10.1520	10.1520	5.7528	5.0760	4.0608
0.0030		-1.7339	-0.0920	-0.1350	0.3508	0.3468	0.3736
0.0031		-2.0843	-0.1954	-0.0748	0.4021	0.4941	0.4902
0.0032		-2.1103	-0.2623	-0.0343	0.5509	0.6140	0.8319

* Constant shear rate at which η_a is estimated

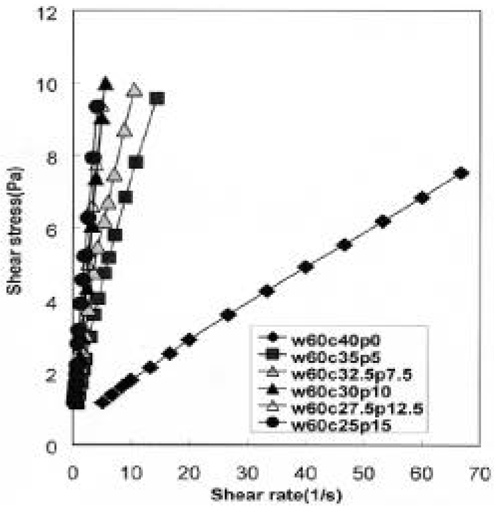

Fig. 9. Plot of shear stress vs true shear rate of water, chocolate and peanut meal mixtures at 40℃

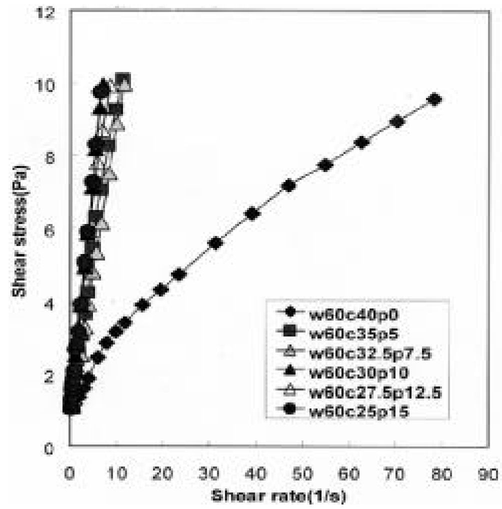

Fig. 11. Plot of shear stress vs true shear rate of water, chocolate and peanut meal mixtures at 60℃

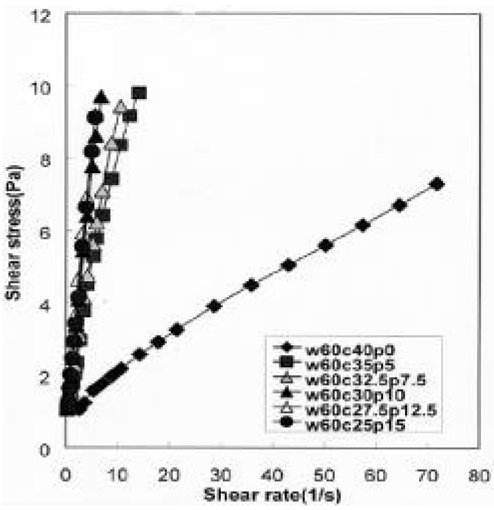

Fig. 10. Plot of shear stress vs true shear rate of water, chocolate and peanut meal mixtures at 50℃

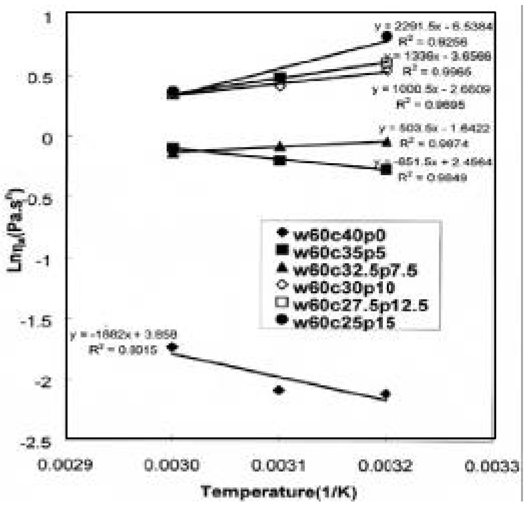

Fig. 12. Effect of temperature on apparent vicosity of water, chocolate and peanut meal mixtures

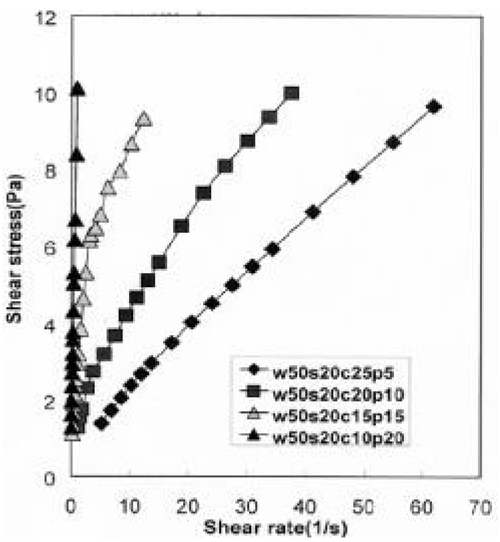

Fig. 13. Plot of shear stress vs true shear rate of water, sugar, chocolate and peanut meal mixtures at 40℃

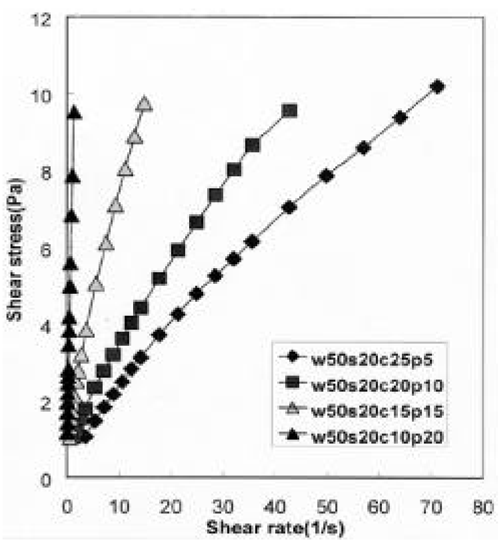

Fig. 14. Plot of shear stress vs true shear rate of water, sugar, chocolate and peanut meal mixtures at 50℃

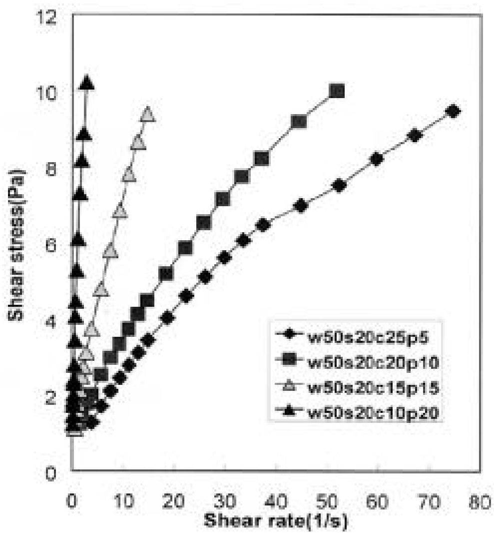

Fig. 15. Plot of shear stress vs true shear rate of water, sugar, chocolate and peanut meal mixtures at 60℃

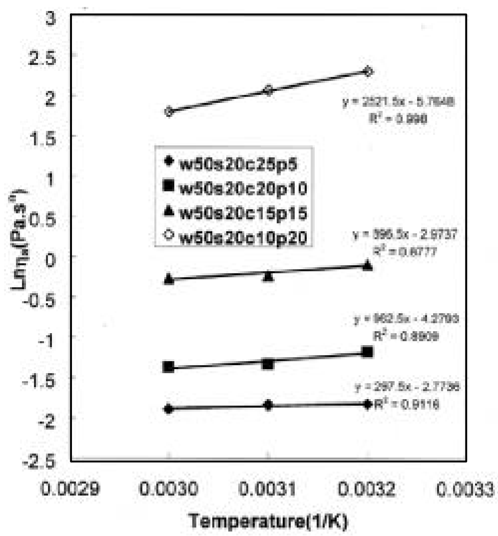

Fig. 16. Effect of temperature on apparent vicosity of water, sugar, chocolate and peanut meal mixtures

3.6. 물, 설탕, 초콜릿, 피넛밀 혼합물의 리올로지적 특성

전체적으로는 피넛밀의 함량이 증가함에 따라 혼합물의 전단응력도 증가하였다. 모든 혼합물들의 유동지수는 1이하로서 의가소성유체의 특성을 나타내었다. 혼합물의 온도가 증가할수록 유동지수는 감소하고 의가소성은 증가하는 현상을 보여주었다(Fig. 13

14, 15). **측정된 전단속도 범위에서는 온도증가에 따라 혼합물의 점도가 감소하였으나, 가장 낮은 피넛밀함량(가장 높은 초콜릿함량)인** W50 S20 C25 P5 **혼합물의 경우에서는 온도가 40℃에서 50℃로 증가함에 따라 점도가 증가하는 현상을 보여주었다.**

Table 7. Activation energy(E_a) and Arrhenius constant(η_o) of water, chocolate and peanut meal mixtures

Mixture	Ea (KJ/mole.K)	η_o (Pa.s^n)
W60 C40	-15.646	47.371
W60 C35 P5	-7.075	11.663
W60 C32.5 P7.5	4.186	0.194
W60 C30 P10	8.318	0.070
W60 C27.5 P12.	11.107	0.026
W60 C25 P15	19.051	0.001

Table 8. Effect of temperature(K) on lnη_a (Pa.s^n) of water, sugar, chocolate and peanut meal mixtures

1/K	Shear* rate (s-1)	Lnη_a W50S20C25P5	W50S20C20P10	W50S20C15P15	W50S20C10P20
		54.1439	30.4559	10.1520	1.0152
0.0030		-1.8865	-1.3724	-0.2649	1.7932
0.0031		-1.8407	-1.3345	-0.2332	2.0647
0.0032		-1.8270	-1.1799	-0.0856	2.2975

* Constant shear rate at which η_a is estimated

Table 9. Activation energy(E_a) and Arrhenius constant(η_o) of water, sugar, chocolate and peanut meal mixtures

Mixture	Ea (KJ/mole.K)	η_o (Pa.s^n)
W50S20C25P5	2.473	0.062
W50S20C20P10	8.002	0.014
W50S20C15P15	7.454	0.051
W50S20C10P20	20.964	0.003

동일한 혼합물에 대하여 온도가 50℃**에서** 60℃**로 증가할 때** 40 s^{-1} **이하의 전단속도에서는 점도가 증가하였지만,** 40 s^{-1} **이상의 전단속도에서는 점도가 감소하는 현상을 나타내었다. 이러한 현상은 혼합물속에 형성되어 있는 호화전분겔의 구조가 파괴되면서 나타나는 현상으로 판단된다. 즉 낮은 전단속도에서는 호화전분겔의 구조가 유지되나 높은 전단속도에서는 구조가 쉽게 파괴되기 때문인 것으로 보인다.**

모든 혼합물들의 활성화에너지는 양(+)**의 값으로서**(Table 8), **온도가 증가함에 따라 비례적으로 점도가 감소하였다**(Fig. 16, Table 9).

참 고 문 헌

1. Chevalley, J. Rheology of chocolate. J. Texture Studies, 6 177-196 (1975)
2. Chevalley, J. An adaptation of the casson equation for the rheology of chocolate. J. Texture Studies, 22 219-229 (1991)
3. Dakin, J.C. The evaluation of food texture with the instron. Chem. and Ind., 23 7 Dec 1738 (1968)
4. DeBruin, E.J. and Keeney, P.G. Research finds milk fat influences compression values in caramel. Candy Ind. Confect. J. 133(1) 5,9,17-19, 31 (1969)
5. DeBruin, E.J. and Keeney, P.G. Electron microscope defines caramel fats. Candy Snack Ind., 138(1) 40-42, 44 (1973)
6. Devaux, M.F., Le Deschault de Monredon, F., Guibert, D., Novales, B. and Abecassis, J. Particle size distribution of break, sizing and middling wheat flours by laser diffraction. J. Sci. Food Agric. 78 237-244 (1998)
7. Heathcock, J.F. Characterization of milk proteins in confectionery products. Food

Microstructure, 4 17-27 (1985)
8. Ibanoglu, S. and Ibanoglu, E. Rheological properties of cooked tarhana, a cereal-based soup. Food Research International, 32 29-33 (1999)
9. Lees, R. Manufacture of caramel. Food Manufacture, 48(3) 45-47 (1973)
10. McMaster, T.J., Smith, A.C. and Richmond, P. Physical and rheological characterization of a confectionery product. J. Texture Studies, 18 319-334 (1987)
11. Nakamura, M. and Suzuki, S. Determination of starch content in plant tissue (in Japanese). in *Denpunkagaku Handobuku*, Nakamura, M. and Suzuki, S.(Ed.) 165- 166. Asakura Shoten press. Tyoko, Japan. (1977)
12. Rao, V.N.M. and Webb, K.S. Flow parameters for non-newtonian foods using a co-axial cylinder viscometer. J. Food Proc.and Preserv. 12 243-249 (1988)
13. Wilson, L., Speers, R.A. and Tung, M.A. Yield stresses in molten chocolates. J. Texture studies, 24 269-286 (1993)