

月桂酸类代可可脂巧克力脂霜组成及形态学研究

王风艳¹ 刘元法¹ 胡 鹏² 常桂芳² 徐振波² 王兴国¹

(江南大学食品学院¹, 无锡 214122)

(上海益海嘉里粮油研发中心², 上海 200137)

摘 要 通过气相色谱分析和显微镜观察对起霜前后月桂酸类代可可脂巧克力的脂肪酸组成以及形态学特征进行了研究。结果表明,与新鲜巧克力相比,脂霜中 C12 0、C18 0、C18 1含量明显增加,而 C14 0含量相对减少;原子力显微镜结果显示,新鲜巧克力表面相对平滑,起霜后平滑表面破坏,形成明显凹凸面;扫描电镜观察发现新鲜巧克力表面结晶网络结构疏松,起霜巧克力表面油脂晶体形成致密网络结构;偏光显微镜显示脂霜中晶体颗粒明显大于新鲜巧克力晶体颗粒,发生了向更稳定晶体的转变。

关键词 月桂酸类代可可脂 脂霜 脂肪酸组成 形态学

中图分类号: TS274 **文献标识码**: A **文章编号**: 1003 - 0174(2010)03 - 0065 - 04

月桂酸类代可可脂(cocoa butter substitutes, CBS)是可可脂(cocoa butter, CB)代用品中的一大系列,它以棕榈仁油、椰子油等为原料,通过氢化、酯交换、分提或几种方式相结合等处理而得到,其脂肪酸组成中40%~50%是月桂酸。加氢到接近饱和的月桂酸型脂受热熔化相当迅速和彻底,并且不饱和脂肪酸(如油酸和亚油酸)含量很低,使这些脂肪具有很好的氧化稳定性。再加上CBS配方的灵活性以及成本较低,因此广泛用于制作代可可脂巧克力及各种复合型涂层料。相对于CB巧克力而言,CBS巧克力在加工过程中无需调温,简化了生产工艺。但是,严重的起霜现象却是CBS巧克力的一大缺陷。这是由于CBS与CB的相容性很差,稍有不慎就会导致油脂迁移并在表面重结晶造成起霜。

巧克力起霜是指巧克力在加工、贮存、销售过程中表面发白或者起凹凸不平的花斑点,甚至全部变为灰白色而失去光泽。起霜分为两种:糖霜和脂霜。糖霜是由于巧克力表面湿度过大形成露珠使巧克力中糖份被溶出,当水分蒸发后糖再析于表面而呈现霜花^[1],只要严格控制加工和贮存过程中的湿度就可防止糖霜,本文对此不做详细研究。而脂霜的形成是一个非常复杂的过程,如何解决起霜问题已经成为一个世界性难题。多年来,众多学者对巧克力起霜机理进行了大量的研究,发现许多因素都对起

霜有影响,但是到目前为止对起霜的机理仍未达成一致。Lonchamp等^[2]对此做了详细的综述。然而,这些研究大都是针对成本较高的黑巧克力以及牛奶巧克力等,而对于CBS巧克力起霜却研究甚少。Smith等^[3]对CBS巧克力脂霜的组成及热力学性质进行了研究,认为起霜过程中油脂向表面迁移并伴随着不稳定晶型向稳定晶型的转变。但他们对于巧克力体系中油脂如何发生迁移这一关键问题却没有研究,而这正是起霜的重要内在原因。因此,针对这一问题,采用了扫描电镜、原子力显微镜以及偏光显微镜对CBS巧克力本身的微观形态结构做了详细的研究分析,对于明确和解决起霜问题具有一定的指导意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

月桂酸类代可可脂(CBS)、可可粉、脱脂奶粉、糖粉、磷脂:市售,食品级。

岛津GC-14B气相色谱仪:日本岛津公司;偏光显微镜(PLM):上海长方光学仪器有限公司XP-203型;Quanta-200型扫描电镜(SEM):荷兰FEI公司;原子力显微镜(AFM):广州本原纳米仪器有限公司。

1.2 试验方法

巧克力采用常规工艺配方制成,在20℃恒温室贮存,5个月后表面出现霜花。小心刮下巧克力表面的白霜备用。为了避免油脂的熔化,刮霜过程必需

收稿日期:2009-03-17

作者简介:王风艳,女,1985年出生,博士,专用油脂的研究与开发
通讯作者:王兴国,男,1962年出生,教授,博士生导师,油脂加工与深加工研究与开发

在低温条件 ($<25^{\circ}\text{C}$) 下进行,采用绝热的塑胶把手小刀,小心地将白霜刮下。为了方便表述,将刮去脂霜后的起霜巧克力称为巧克力基质。

1.2.1 脂肪酸组成

采用气相色谱法对刚脱模的新鲜巧克力、脂霜以及巧克力基质进行脂肪酸组成分析,样品采用三氟化硼甲酯化方法处理。色谱条件:CP-Sil88毛细管柱,100 m \times 0.25 mm \times 0.2 mm;程序升温,120 $^{\circ}\text{C}$ 保留 3 min,以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 175 $^{\circ}\text{C}$,175 $^{\circ}\text{C}$ 保温 28 min,以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 215 $^{\circ}\text{C}$,在 215 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 30 min;FD 检测器,检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$;进样温度 250 $^{\circ}\text{C}$;载气 N_2 ,压力 200 kPa; H_2 压力 60 kPa;空气压力 50 kPa。

1.2.2 表面形态

用原子力显微镜对起霜前后的巧克力表面形貌进行观察。观察室环境温度应低于 20 $^{\circ}\text{C}$,以免造成观察过程中巧克力融化以及探针对表面的破坏。扫描模式选择轻敲模式。采集巧克力的表面相图和形貌图。

1.2.3 组织结构状态

用扫描电镜对起霜前后的巧克力表面组织结构状态进行分析。采用双固定法对样品进行处理:取 1 g 左右巧克力样品在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下首先用戊二醛固定,然后用磷酸缓冲液洗去表面的戊二醛,再用四氧化锇固定,磷酸缓冲液洗去表面残留固定液后酒精梯度脱水,之后用醋酸异戊酯过渡至临界点干燥仪干燥,最后经离子溅射即可进行扫描电镜观察。

1.2.4 晶体形态

取新鲜巧克力、巧克力基质以及脂霜样品,用连接 Canon 数码相机的偏光显微镜对样品的晶体形态进行观察。为了避免样品中存在的糖晶体对油脂晶体形态的影响,样品需先经过去糖处理。取 2 g 左右样品,置于 500 mL 去离子水中,20 $^{\circ}\text{C}$ 下放置 4 h,然后真空抽滤获得去糖样品。

2 结果与分析

2.1 脂肪酸组成

从原料油的脂肪酸组成来看,CBS 以中碳链脂肪酸 C12:0 为主,而 CB 中绝大多数为长碳链脂肪酸,结晶性质大不相同,从而两种油脂的相容性很差^[4]。相容性差必然导致油脂分离,并向巧克力表面迁移。表 1 显示了三种巧克力样品的脂肪酸组成分析结果。这些结果显示,脂霜中月桂酸 C12:0、硬

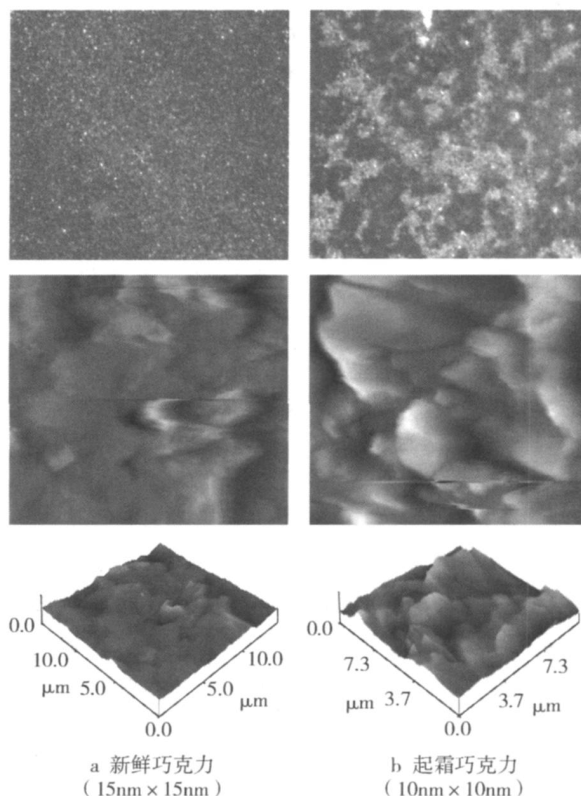
脂酸 C18:0、油酸 C18:1 的含量明显高于新鲜巧克力,而肉豆蔻酸 C14:0 的含量相对低于新鲜巧克力。巧克力基质的脂肪酸组成变化与脂霜恰恰相反,C12:0、C18:0、C18:1 的含量明显低于新鲜巧克力,而 C14:0 的含量相对高于新鲜巧克力。结果证实存放过程中发生了油脂之间的分离,富含 C12:0、C18:0、C18:1 的甘三酯组分向表面迁移。

表 1 不同巧克力样品的脂肪酸组成 /%

脂肪酸	新鲜巧克力	巧克力基质	脂霜
C8:0	1.3	1.5	1.3
C10:0	2.5	2.5	2.6
C12:0	48.1	45.7	52.5
C14:0	20.9	21.2	15.6
C16:0	10.3	11.1	7.9
C18:0	9.9	9.6	10.5
C18:1	3.9	3.8	5.8
其他	3.1	4.6	3.8

组成分析说明了油脂迁移的结果,但是不能充分说明这种迁移是如何发生的。为了进一步明确这种迁移的发生过程,采用原子力显微镜对巧克力的表面形态进行了观察。

2.2 表面形态观察



注:自上而下分别为相图、形貌图和三维形貌图

图 1 起霜前后巧克力的表面形态图

原子力显微镜是最近二十几年来刚刚发明的高分辨率的分析手段,并且样品无需特殊预处理,因此不会对巧克力样品造成损坏,还可以获得高分辨率的显微图像,分析可达纳米级水平。采用原子力显微镜对起霜前后的巧克力表面形态的观察结果如图 1 所示。新鲜巧克力表面相对平整,展现出光滑的外观。油脂均匀地分布在巧克力的表面,形成连续相,将其他非脂颗粒包围在连续相当中。从三维形貌图上可以看出,新鲜巧克力表面也有少许脂肪凸起和凹陷形成的孔洞结构。这种孔洞结构来自于巧克力的生产过程。巧克力的制作需要经过精磨、注模、冷却、脱模等过程,不可避免地存在缺陷,形成孔洞是很有可能。Smith 等^[5]的研究中也发现了这种孔洞结构。起霜巧克力表面大部分区域被厚厚的白霜覆盖,肉眼即可看出表面粗糙不平。从三维形貌图可以明显看出其表面粗糙程度远高于新鲜巧克力,晶体颗粒显著大于起霜巧克力,并且起初均匀一致的体系被打破,表面凸起和凹陷的程度明显增大,并以孔洞周围的凸起最为明显。Hodge 等^[6]将产生这种现象的原因归结为“泵吸效应”,即起初那些细小孔洞在贮存过程中逐渐连接,形成细小毛细管,体系中的液体成分在毛细管的泵吸作用下向表面迁移并重新结晶。

原子力显微镜将起霜前后体系的表面形貌直观地展现出来,但是不能清晰地展现各组分之间的组织结构状态,因此,采用扫描电镜对此进行探测。

2.3 组织结构状态

扫描电镜可以将垂直方向有几个毫米的粗糙表面的样品扫描成像,因此可以清晰地观测起霜前后巧克力表面的组织结构状态。巧克力起霜前后表面组织结构状态如图 2 所示。新鲜巧克力中油相形成疏松的结晶网络结构,将大部分分散相(可可粉、糖粉等)表面覆盖,但是这种结晶网络不均匀,彼此之间缺乏紧密的有机联系,部分区域还存在孔洞结

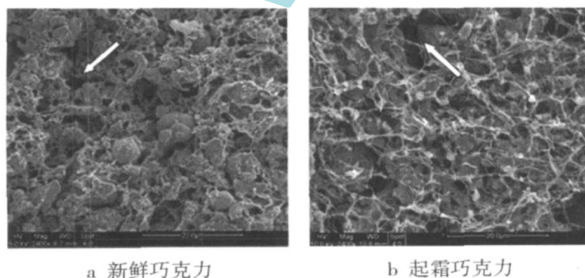


图 2 巧克力起霜前后的组织结构状态 (×2400)

构(如图 2 中箭头所指),为油脂向巧克力表面迁移提供了路径。起霜巧克力中,油相分布在巧克力的表面将分散相覆盖,并形成紧密的结晶网络结构,晶体颗粒也远远大于新鲜巧克力。但是晶体颗粒在扫描电镜图上并没有特别直观地显现,因此,采用偏光显微镜对晶体形态进行了进一步的观察。

2.3 晶体形态

偏光显微镜图片描述的是单个球晶或大的微晶的晶体形态。将新鲜巧克力、脂霜以及巧克力基质用偏光显微镜观察晶体形态,如图 3 所示。新鲜巧克力中在存放过程中脂肪晶体不断地成长并向更稳定的状态转变。新鲜巧克力脂肪晶体颗粒呈细小的针状,并且在显微镜视野中均匀分布,彼此之间形成结晶网络并呈现为图 3a 中的白色模糊区域。而巧克力基质图 3b 脂肪晶体颗粒呈较长的粗针状,相互之间的结晶网络也更加明显。迁移至巧克力表面的组分重新结晶形成的脂霜图 3c 中的晶体明显大于前两者,呈现出粗棒状,说明这些迁移的组分形成了更稳定、粗大的晶体。

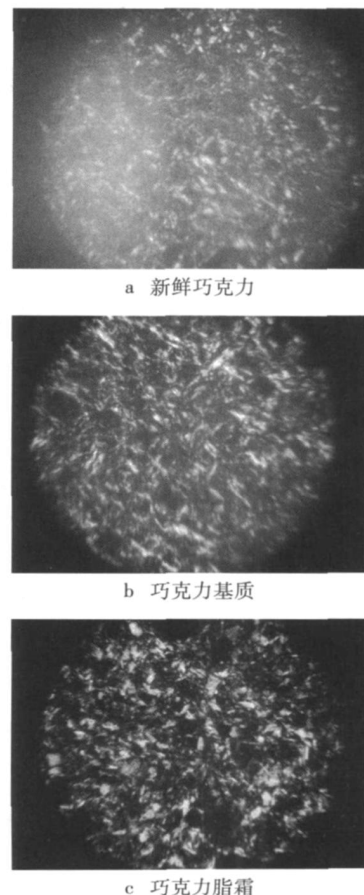


图 3 偏光显微镜观察到的晶体形态 (×400)

3 结论

脂肪酸组成分析发现脂霜中脂肪酸组成及晶体形态与新鲜巧克力存在很大差异,表明部分油脂组分向表面发生迁移并重新结晶成更稳定晶型。显微镜观察的结果为这种迁移提供了理论解释。起霜前后巧克力的表面形态以及组织结构状态研究表明,油脂组分向表面迁移的一个重要因素是巧克力中体系中缺乏紧密的有机联系以及由此导致的表面孔洞结构,因此在实际生产中采取措施增强组分间的相互联系防止油脂的迁移对于延缓起霜具有重要意义。巧克力起霜现象是一个复杂的物理变化过程,形态学研究只是其中的一个方面,对其形成的机理有待于进一步研究。

参考文献

- [1] 刘梅森,高荫榆,陈才水. 乳化剂在巧克力工业中的应用[J]. 食品工业, 1999, 6: 11 - 12
- [2] Pierre L, Richard W H. Fat bloom in chocolate and compound coatings[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2004, 106: 241 - 274
- [3] Smith K W, Cain F W, Talbot G. Nature and composition of fat bloom from palm kernel stearin and hydrogenated palm kernel stearin compound chocolates [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52: 5539 - 5544
- [4] Sabariah S, Ali Md A R, Chong C L. Chemical and physical characteristics of cocoa butter substitutes, milk fat and Malaysian cocoa butter blends[J]. Journal of American Oil Chemistry Science, 1998, 75 (8): 905 - 910
- [5] Smith P R, Dahman A. The use of atomic force microscopy to measure the formation and development of chocolate bloom in pralines [J]. Journal of American Oil Chemistry Science, 2005, 82 (3): 165 - 168
- [6] Hodge S M, Rousseau D. Fat bloom formation and characterization in milk chocolate observed by atomic force microscopy [J]. Journal of American Oil Chemistry Science, 2002, 79 (11): 1115 - 1121.

Composition and Morphology Study on Fat Bloom of Cocoa Butter Substitute Chocolate

Wang Fengyan¹ Liu Yuanfa¹ Hu Peng² Chang Guifang² Xu Zhenbo² Wang Xingguo¹

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University¹, Wuxi 214122)

(Kerry Oils & Grains (China) R&D Center², Shanghai 200137)

Abstract Fatty acid composition and morphology of fat bloom of cocoa butter substitute based chocolate were studied using gas chromatography and microscopes. Chemical analysis result show that compared with fresh chocolate, the contents of C12:0, C18:0 and C18:1 in the fat bloom significantly increase, while C14:0 content relatively decreases. Atomic force microscopy result shows that the fresh chocolate has relatively smooth surface, and after bloom formation the smooth surface is destroyed and becomes into roughness. Scanning electron microscope result shows a loose network structure of the fresh chocolate surface, and a dense fat crystal network structure of the bloomed chocolate surface. Polarizing microscope result demonstrates the crystal particles in the fat bloom are significantly larger than the fresh chocolate crystal particles, indicating more stable crystals are formed.

Key words cocoa butter substitute, fat bloom, fatty acid composition, morphology