

# 纯脂巧克力用脂及其分析、应用研究进展

池娟娟, 陈云波, 张亚飞, 徐振波, 张虹

(丰益(上海)生物技术研发中心有限公司, 上海 200137)

**摘要:**近年来纯脂巧克力日渐受欢迎,但可可原料面临产量有限且不稳定的制约因素,限制了纯脂巧克力的发展。作为与可可脂组分及特性最为接近的可可脂替代品,类可可脂的原料来源广泛,产品稳定性有提升空间,并且在提升纯脂巧克力品质方面有改善作用,因此类可可脂的相关研究也获得国内外广泛关注。通过对可可脂及类可可脂的组成、结晶特性、分析方法及纯脂巧克力的耐霜、抗热品质改善等方面进行综述,以期对纯脂巧克力用脂、巧克力品质改善等提供相关参考。

**关键词:**可可脂;类可可脂;结晶;起霜;抗热

中图分类号:TS246.5;TS207 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)08-0131-09

## Chocolate fats and its analysis, application research: a review

CHI Juanjuan, CHEN Yunbo, ZHANG Yafei, XU Zhenbo, ZHANG Hong

(Wilmar(Shanghai) Biotechnology R & D Center Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

**Abstract:** Recently chocolate has become popular, however the production of cocoa raw materials faces the issues about limited and unstable supply, and that effects the development of chocolate. As the cocoa butter alternative, cocoa butter equivalent is the most similar to cocoa butter in terms of compositions and characteristics. Cocoa butter equivalent has extensive sources of raw materials and improvement in product stability, besides that, it plays an important role in improving the quality of chocolate. Therefore, the research on cocoa butter equivalent has gained extensive attention in the worldwide. The aspects of composition, crystallization, analytical methods and quality improvement such as bloom resistance, heat tolerance about cocoa butter and cocoa butter equivalent were reviewed so as to provide some references for the chocolate fats and chocolate quality improvement.

**Key words:** cocoa butter; cocoa butter equivalent; crystallization; bloom; heat tolerance

巧克力蕴含着情谊、浪漫等人文信息,其营养价值也被逐渐发现和认同,因此巧克力日益受到消费者青睐。在一些非传统巧克力消费国家和地区,随着人们消费水平的不断提升,掀起了一场“巧克力革命”,消费目标由代可可脂巧克力转向纯脂巧克力。纯脂巧克力的灵魂来自于可可制品,如可可脂、可可液块、可可粉,而世界范围内可可制品的供应受到病虫害、气候变化、政局动荡及其他经济作物竞

争等诸多因素的影响,不能满足日益增长的需求,这将导致可可制品的短缺及价格上涨<sup>[1]</sup>。目前,缓解可可制品短缺的可行途径之一是应用最接近可可脂的替代品类可可脂。二者在分析和应用上具有极高的相似性,由此可见对于可可脂及类可可脂的原料、制备、分析及应用等研究进行有机的结合显得尤为必要。

### 1 可可脂

可可脂(CB)是巧克力中的关键组分,可可产地、品种及加工方式均会对巧克力的品质产生影响。尤其是可可脂的组成及结晶行为,对于能否获得只融在口、不融在手的理想产品至关重要。

#### 1.1 可可脂的组成

可可主要产区在西非、中南美洲及东南亚,不同产地可可脂的脂肪酸组成和甘三酯组成如表1所

收稿日期:2020-08-19;修回日期:2021-04-05

作者简介:池娟娟(1986),女,硕士,主要从事巧克力专用油脂产品研发及应用工作(E-mail)chijuanjuan@cn.wilmar-intl.com。

通信作者:张虹,特聘教授,博士(E-mail)zhanghongsh@cn.wilmar-intl.com。

示<sup>[2]</sup>。科特迪瓦作为主要产地,供应全球约33%的可可,紧随其后的是加纳、印度尼西亚<sup>[1]</sup>。巴西可可脂中棕榈酸(C16:0)、硬脂酸(C18:0)含量较低,而油酸(C18:1)含量偏高,甘三酯组成中熔点偏低

的SUU型含量较高(见表1)。通常业内认为巴西可可脂固脂曲线偏低,对产品抗热不利;而印度尼西亚、马来西亚等东南亚地区可可脂的固脂曲线偏高,巧克力硬度偏高,化口性略逊色。

表1 不同产地可可脂的脂肪酸及甘三酯组成

产地	脂肪酸				甘三酯				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	POP	POSt	StOSt	POO	StOO
科特迪瓦	25.6	36.5	34.1	2.8	18.3	41.7	25.2	2.4	2.9
尼日利亚	26.5	37.1	33.1	2.3	18.3	43.0	25.7	1.8	2.1
印度尼西亚	26.1	37.3	33.3	2.4	17.5	41.8	25.8	2.4	2.7
马来西亚	25.7	37.1	33.7	2.4	17.8	40.7	25.9	2.4	2.8
厄瓜多尔	27.1	35.4	33.7	2.6	18.9	41.0	25.2	2.4	2.9
巴西	24.9	32.9	37.6	3.7	16.6	38.6	23.1	6.0	7.0

注:P. 棕榈酸;O. 油酸;St. 硬脂酸。下同

## 1.2 可可脂的结晶行为

可可脂结晶与巧克力产品的调温、感官及质构特性息息相关。可可脂中约含98%的甘三酯及少量甘二酯、甘一酯和游离脂肪酸。其中主要甘三酯POP、POSt、StOSt均为对称型,均有不同多晶形态而为可可脂的结晶带来复杂性<sup>[3]</sup>,POP、POSt、StOSt的晶型和熔点如表2所示。

表2 POP、POSt、StOSt的晶型和熔点

POP		POSt		StOSt	
晶型	熔点/°C	晶型	熔点/°C	晶型	熔点/°C
$\alpha$ -2	15.2	$\alpha$ -2	19.5	$\alpha$ -2	23.5
$\gamma$ -3	27.0	$\beta'$ -3	31.6	$\gamma$ -3	35.4
$\beta'$ -2	30.3	$\beta$ -3	35.5	$\beta'$ -3	36.5
$\beta$ 2-3	35.1			$\beta$ 2-3	41.0
$\beta$ 1-3	36.7			$\beta$ 1-3	43.0

关于可可脂的晶型及转化关系早有研究,目前常见分类方式是Sub- $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\beta'$  III、 $\beta'$  IV、 $\beta$  V、 $\beta$  VI,熔点依次升高,分别为17.3、23.3、25.5、27.5、33.8°C和36.3°C<sup>[4]</sup>。可可脂的多晶型转换途径见图1。最稳定的 $\beta$  VI型不能直接从液态结晶获得,只能通过 $\beta$  V型结晶的转变或者通过溶剂结晶获得<sup>[5]</sup>。纯脂巧克力往往通过调温获得稳定晶型,此过程中最值得关注的是促进 $\beta'$  IV型向 $\beta$  V型转变,利于产品形成硬脆质构及速融口感;还需要关注如何抑制 $\beta$  V型向 $\beta$  VI型转变,这与产品储存过程中的起霜相关<sup>[6]</sup>。乳化剂可促使 $\beta'$  IV型向 $\beta$  V型转变,或延缓 $\beta$  V型向 $\beta$  VI型转变,前者是因为乳化剂的存在可增加可可脂的液态馏分,而 $\beta'$  IV型向 $\beta$  V型转变正是通过液相来完成的;后者与乳化剂的物理结构有关,

高熔点乳化剂碳链排列紧密且不易弯曲,可阻碍油脂分子的微小运动,从而延缓只有通过固相才能进行的晶型转变<sup>[7]</sup>。

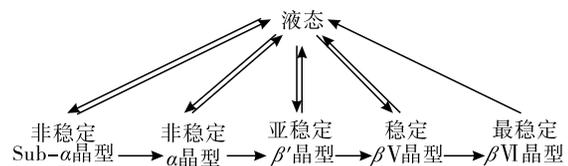


图1 可可脂的多晶型转变途径

## 2 类可可脂

类可可脂(CBE)是一类以非可可脂的食用油脂为原料加工而成,理化特性与可可脂相似的油脂混合物。类可可脂的主要脂肪酸也为棕榈酸、硬脂酸、油酸,但相比可可脂其组成变化范围更宽,可满足不同产品特性需求,可部分或全部替代可可脂。亚热带及热带地区的巧克力易出现不耐热、易起霜等缺陷,因此开发抗热型类可可脂(又称可可脂改良剂),可部分替代可可脂来改善巧克力的抗热性。类可可脂产品可由天然油脂经分提、调配等工艺获得,也可通过酶法途径进行合成。从纯脂巧克力的法规来看,欧盟对类可可脂的添加量限定为巧克力配方的5%以内,且对原料及工艺进行了限定;美国则不允许添加除可可脂以外的其他油脂;而其他国家如日本则对类可可脂的添加量及组成没有限制<sup>[8]</sup>。

### 2.1 天然油脂来源

欧盟法规 Directive 2000/36/EC 对类可可脂原料进行了限定:棕榈油、乳木果油、婆罗双树脂、雾衣草脂、烛果油和芒果仁油。随着对类可可脂研究的深入,近年来已有数篇关于类可可脂原料研究进展的综述<sup>[9-12]</sup>,具体见表3、表4<sup>[13]</sup>。

表3 类可可脂原料特性

项目	乳木果油	婆罗双树脂	雾冰草脂	烛果油	芒果仁油	棕榈油	
树种情况	属山榄科落叶乔木,于第15~20年结果,第45年成熟,此后能持续产果实达200年以上,果实一般含有1个仁,含油率40%~55%	属龙脑香科娑洛乔木,婆罗双树的种子犹带有羽翼,成熟后约含48%仁、30%壳和22%羽翼,其中仁含油率14%~16%	属龙脑香科乔木,雾冰草树的种子长1.5~6.0cm,重约45g,含油率40%~60%	属藤黄科,种植6~7年开始结果,在树龄达20~50年时产果量最大。烛果内含3~8个种子,约占果实质量的25%。仁约占种子质量的61%,其仁含油率40%~50%	属槭树科常绿乔木,芒果核占芒果质量的3%~25%,长4~7cm、宽3~4cm,其中的仁占59%~85%,仁含油率9%~36%(干基)	属棕榈科油棕属,油棕种下后3年开花,4~5年可收获,7~8年进入盛产期,经济寿命20~30年,自然寿命可长达80~100年。果肉含油率46%~50%,果仁含油率50%~60%	
法规及使用情况	欧盟,巧克力中添加限量为5%;英国、爱尔兰和丹麦等国,允许更多添加量;中国,2017年获批新食品原料	欧盟,巧克力中添加限量为5%;马来西亚、印度尼西亚、俄罗斯和中国台湾等,允许更多添加量;印度,食品标准中央委员会已批准将婆罗双树脂用于糖果产业	欧盟(Directive 2000/36/EC)和印度溶剂浸出协会先后对CBE原料来源的限定促进雾冰草脂高效发展	欧盟规定其在巧克力中添加限量为5%;印度知名的阿育吠陀医学的发展使得烛果及其各部分的药用价值深入印度人的理念中	欧盟和印度均将其划入CBE原料	全球各地广泛使用的食品原料	
特殊成分	不皂化物达8%~10%,其中20%左右的异戊二烯烃类会影响乳木果油的精炼;三萜烯醇和甾醇约占86%,是理想的护肤和化妆品原料	DHS-、ES-甘油三酯中这两种脂肪酸为婆罗双树脂所特有,且在甘油三酯的sn-2位上,会影响结晶稳定性	三萜烯醇的含量较普通植物油高	具有独特药理作用	对称型甘油三酯含量高,可作为可可脂改良剂		
常用工艺	分提,精炼	分提,精炼	精炼	精炼	精炼,分提	精炼,分提	
熔点/°C	32~45	30~36	37~39	38~42	29~36	34~39	
碘值(I)/(g/100g)	52~66	31~45	29~38	32~38	32~60	50~55	
甘油二酯/%	8.0~10.0	2.2~7.2	1.0~1.5	-	0.7~0.8	3~8	
主要甘油三酯/%							
POP	tr~3	5	9.9~13.1	tr~0.2	1.2~8.9	31.1	
POSt	6	11~16	40.4~43.2	4.6~6.0	5.7~19.8	5.1	
StOSt	21~42	36~42	35.0~40.6	72.8~78.0	5.7~55.4	0.5	

表4 可可脂及类可可脂原料油脂典型甘油三酯组成 %

项目	POP	POSt	StOSt	SUS
可可脂	16	37	26	79
棕榈油中熔点产物	66	12	3	81
雾冰草脂	7	34	45	86
婆罗双树脂	<1	10	60	81*
乳木果油硬脂	1	7	74	82
烛果油	<1	6	72	78
芒果仁油硬脂	1	16	59	76

注: \* 为含11%的StOA。S. 饱和脂肪酸; U. 不饱和脂肪酸。下同

对于类可可脂原料油脂,国内外学者展开了广泛研究。Rodriguez - Negrette 等<sup>[14]</sup>研究了可可脂、乳木果油、乳木果油与可可脂混合物在巧克力体系中的晶型转化,发现从等固曲线及甘油三酯分析上,乳木果油不适合直接作为类可可脂,但以一定比例(油脂中<30%)进行混合的巧克力在18℃储藏一年未观察到起霜,因此可考虑将乳木果油作为可可脂改良剂。研究表明,乳木果油的物化特性适合作为类可可脂和可可脂改良剂,且抗氧化成分对巧克力产品稳定性提高具有积极作用<sup>[15]</sup>。Talbot<sup>[13]</sup>研

究发现,经二氧化硅处理的乳木果油硬脂,结晶速率及转化为稳定晶型的速率均会增加。雾衣草脂的甘三酯组成与可可脂较相似,可直接作为类可可脂使用,也有对雾衣草脂与棕榈油中熔点分提物(PMF)进行酯交换后应用于白巧克力中,可提高融化结束温度至 39.4℃,并可延缓黑巧克力起霜<sup>[16]</sup>。对婆罗双树脂的研究相对较少,Reddy 等<sup>[17]</sup>混合 75%~85% 婆罗双树脂和 15%~25% 藏榄脂硬脂,发现结晶特性与可可脂相近。Maheshwari 等<sup>[18]</sup>研究表明,巧克力中添加 5% 烛果油不影响产品流变特性,但有抗热效果。对 PMF 与其他对称型油脂混合后的研究较多,通常多数方案的应用表现与可可脂相当,且与可可脂混合使用不会影响相容性及其他功能特性<sup>[11]</sup>。近期有研究对 3 种不同 PMF 分提产物进行分析,发现 PMF-C(67.1% POP, 31.8℃)适合作为抗热产品<sup>[19]</sup>。颜忠业<sup>[20]</sup>对芒果仁油的溶剂及微波辅助浸提工艺进行优化,发现微波辅助浸提的得率更高,并对浸提所得芒果仁油的干法及溶剂分提工艺获得类可可脂进行了优化研究。金俊<sup>[21]</sup>用聚类分析法研究了我国芒果仁油资源组成和特性,优选黄皮芒、扁桃芒、粤西芒、金煌芒和象牙芒等 5 种资源量丰富的芒果,其仁油适宜作为工业

化开发优质抗热型类可可脂的原料,采用物理调配和酯交换获得的产品可显著提高巧克力产品耐热性及抗霜性。

## 2.2 酶法合成

酶法酯交换是近年来发展的生物改性技术,可较大程度弥补乳木果油、雾衣草脂等野生油料资源的质量及价格易受气候影响而波动的劣势。而且相比于随机化学酯交换,具有独特优势:特异性强(包括脂肪酸特异性、位置特异性和立体特异性);反应条件温和且易于控制,催化活性高;酶易与产物分离,可重复利用;对环境污染小、安全性高<sup>[22]</sup>。按产物类型,可分为高含量 StOSt 适宜作为可可脂改良剂,以及 POP/POSt/StOSt 可直接作为类可可脂,其对应的反应底物详见表 5。万建春等<sup>[23]</sup>从影响酶法合成类可可脂的因素(脂肪酶、反应底物、反应介质、反应温度、水分、温度及反应器等)、反应路径等对酶法类可可脂进行了综述。Rohm 等<sup>[24]</sup>对近年来酶法酯交换制备类可可脂的底物、反应条件及应用进行了综述总结:低熔点甘三酯如 StOO 的存在会延缓晶型转化;酶法产品延缓巧克力起霜的同时会降低巧克力硬度;可可脂与辛酸进行定向酯交换可获得低热量类可可脂。

表 5 酶法酯交换类可可脂的反应底物

酶法酯交换产物类型	原料油脂类型及种类	酰基供体
StOSt	OOO 型:高油酸葵花籽油、高油酸高硬脂酸葵花籽油、高油酸菜籽油、油茶籽油、橄榄油	St
	StOO 型:乳木果液油、阿兰藤黄脂低熔点分提物	St
POP/POSt/StOSt	POO 型:棕榈液油	St
	StOO 型:乳木果液油、阿兰藤黄脂低熔点分提物	P
	OOO 型:高油酸葵花籽油、高油酸高硬脂酸葵花籽油、高油酸菜籽油、油茶籽油、橄榄油	P, St
	POP 型:棕榈油中熔点分提物、乌柏脂	St
	SUS 型:烛果油、婆罗双树脂、芒果仁油、雾衣草脂	PMF

## 2.3 其他原料及技术

可可脂及类可可脂作为经济价值较高的原料,相关研究一直广泛且深入。除了天然油脂调配及酶法合成,也有相关研究聚焦区域性油种、育种及微生物技术上。

乌柏籽是一种野生油料作物,主要生长在我国湖南、湖北、江西、云南等地,年产量约 4 万 t。用乌柏籽表层榨出的油称乌柏脂。我国自 20 世纪 80 年代起,就有大量学者对乌柏脂制备类可可脂进行了研究,主要工艺是脱酸、脱色、脱臭后将高熔点组分 PPP 除去,分提工艺有 3 种,分别为两步干法分提、一步溶剂分提和干法加溶剂分提。目前存在的主要问题是产品

收率低、溶剂分提工艺待完善、应用脱模性能待提高,可从标准制定、改善包装及储存条件,提高原料质量、外加晶种、优选溶剂,调整工艺及设备参数、调配油脂等几个方面来进行改善<sup>[25]</sup>。有研究聚焦在酶法酯交换乌柏脂制备类可可脂来改善光亮度和脱模性、口感及发花<sup>[26]</sup>。南昌大学也有一系列对乌柏脂类可可脂改善结晶、抗霜、氧化稳定性提高的研究<sup>[27-29]</sup>。

Nutrisun 是通过传统育种技术获得的高油酸高硬脂酸葵花籽油。Bootello 等<sup>[30-31]</sup>研究了溶剂、干法分提高油酸高硬脂酸葵花籽油获得不同指标的硬脂,并进一步筛选 SUS 含量分别为 65%、80%、95% 的硬脂与 PMF 调配后形成类可可脂,SUS 含量

80%、95%的硬脂可作为热带油脂如乳木果油的替代物应用于抗热型类可可脂, SUS含量65%的硬脂可用在夹心、软质类可可脂产品中。

在微生物领域也有相关研究。曹健等<sup>[32]</sup>优化土生假丝酵母产类可可脂的条件,得率为10.2%,2位不饱和脂肪酸含量为93.4%。Ghazani等<sup>[33]</sup>对比了新型高StOst含量的两种藻油 Algal butter (ABA, ABB)及乳木果油硬脂的组成,应用于黑巧克力中的硬度、调温及抗霜等应用特性,发现其适合添加5%于巧克力中作为可可脂改良剂,与PMF调配作为类可可脂。近期 Algal butter 已获批 GRAS 用于烘焙、涂抹及巧克力产品中 (GRN No. 673, US food and Drug Administration, 2016 [South San Francisco, CA, USA])。

### 3 分析方法

#### 3.1 成分分析

关于可可脂及类可可脂中的主要成分定性及定

表6 巧克力用脂常用检测设备及方法

检测设备	检测方法	数据信息
NMR	AOCS Method Cd 16b-93 IUPAC Method 2.150	温度-固脂曲线
DSC	DSC方法较难标准化,可参考 AOCS Recommended Practice Cj 1-94	热流-时间/温度曲线、多晶型及其转变、熔点、比热、固液比等
XRD	AOCS Method Cj 2-95	晶型观测, SRXRD与DSC耦合使用同时观察晶型转化及热力学变化

Foubert等<sup>[36]</sup>采用DSC stop and return方法,在等温结晶温度19~23℃、冷却速率8℃/min、加热速率5℃/min条件下,对可可脂的结晶进行研究。结果发现:在等温期间,当温度高于21℃,等温结晶的放热会减少;α晶型的结晶速率以及其向β'晶型转化的速率均会在温度高于20.5℃之后有所下降;α晶型的产生未观测到诱导时间,且晶型转化的诱

量, Lipp等<sup>[34]</sup>综述了采用GC、HPLC及其他设备联用分析可可脂与类可可脂中的脂肪酸、甘三酯或不皂化物(如甾醇、三萜烯)的方法:通过挥发性风味成分判断可可脂产地来源及烘烤程度;通过色谱分析检测主要3种甘三酯对可可脂进行定性或指导类可可脂的调配,但是很难分析可可脂掺伪;通过分析不皂化物辨别掺伪可行性更高,如通过检测甾醇或三萜烯分别可以鉴别出5%及1%的雾冰草脂混合于可可脂中。Guyon等<sup>[35]</sup>用基质辅助激光解离-飞行时间质谱技术和气相色谱结合分析了可可脂和类可可脂的甘三酯组成,通过组分分析可确定二者混合物中类可可脂的掺入量,检测限达到4%。

#### 3.2 结晶特性

巧克力用脂的结晶与后续加工工艺及产品品质息息相关,常见的检测设备及方法见表6<sup>[3]</sup>。

导时间随温度的升高而增加。相比于传统方法,该方法可为多晶型的转化机制提供更多信息。

对于可可脂及对称型SUS型油脂,冷却曲线可以反映更多信息,可用于指导产品的应用。对称型SUS型油脂因其甘三酯的特殊性,需要特定程序来观察结晶曲线<sup>[3]</sup>,相关方法见表7。

表7 可可脂及SUS型巧克力用脂冷却曲线测定方法

检测设备	检测方法	具体步骤	数据信息
NMR	SFC冷却曲线	80℃融化,27.5℃或者30℃放置1h,然后放置在20℃,按所需时间间隔进行测量	时间-固脂含量曲线
Shukoff烧瓶,水浴及温度记录	SCC冷却曲线	25g油脂装入Shukoff烧瓶中,置于17℃水浴,按一定时间间隔记录温度随时间变化曲线,具体参见IUPAC Method 2.132、IOCCC Method 31	初始结晶温度及时间,温度最低时对应的时间,温度最高时对应的时间
Jensen apparatus (AutoJen)	JCC冷却曲线	75g油脂装入被夹套包裹的试管中,整个装置放置在17℃水浴中,记录油脂温度随时间的变化,具体参见British Standard Method 684:1.13	温度最低时对应的时间,温度最高时对应的时间
布勒调温检测仪	BCI冷却曲线	12g油脂装入测试铝盒中置于检测仪中,选用BCI测试程序并记录油样时间-温度曲线	记录数据与SCC和JCC相似,可直接获得BCI值判定结晶性质

### 3.3 产品品质

#### 3.3.1 起霜

起霜作为影响巧克力品质的三大因素之一,需

要对其进行量化分析便于找出应对之策。WI (Whiteness index)值( $I_w$ )是巧克力储藏过程中观察色泽参数应用最广泛的手段,通过色度仪测定L、a

和  $b$  值,采用下式进行计算<sup>[37]</sup>。

$$I_w = 100 \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (1)$$

Lonchamp 等<sup>[38]</sup>研究发现,视觉观察到巧克力表面有很多白斑的情况下 WI 值并未显著改变,显然仅靠 WI 值来判断巧克力起霜是不够敏感的。Nopens 等<sup>[39]</sup>采用人工感官评价小组及所开发的图像分析程序对夹心巧克力的起霜进行对比观测,其中所采用的 CVSIA (computer vision system combined with image analysis) 是将特定条件下全景图进行处理后与色度分析数据相结合的技术,图像分析发现对于不同夹心组成的巧克力,夹心中巧克力含量低的可接受度受光泽度的影响,而巧克力含量高的则是表面出现白斑会较大影响产品可接受度,相比于感官评价,图像分析技术对于起霜过程中变化的分辨率更高。Briones 等<sup>[40]</sup>也提出从 CVSIA 技术可衍生出其他两个参数,一是起霜背景中起霜面积占比,主要是依据灰度将其按像素分为 3 个主要区域,即白斑、灰白背景、原始背景;二是分析图像的傅里叶光谱可提取图片纹理的相关信号,比如傅里叶能,主要是基于整张图片而言的像素灰度值的空间变化。Pastor 等<sup>[41]</sup>采用光泽度仪对巧克力的光泽度进行分析,发现在光入射角较大的情况下有利于区别低光泽度的样品。

### 3.3.2 抗热

对于巧克力的抗热一直缺乏专业设备或标准方法进行考量。在热稳定性巧克力相关的专利中,有通过差示扫描量热法,对样品以 3 °C/min 速率自 20 °C 加热至 50 °C,从其熔化曲线中主吸热峰的温度提升程度来判定是否具有热稳定性<sup>[42]</sup>。也有专利中采用质构仪,选用 12.8 mm 圆柱形探头以 0.5

mm/s 下探速度下压 3 mm,巧克力在 40 °C 储存 3 h 后进行硬度测试来判断抗热能力<sup>[43]</sup>。Best 等<sup>[44]</sup>开发了一种巧克力保型指数 (SRI) 的测试方法,记录每块巧克力的宽度尺寸及质量,然后将其置于托盘上在 40 °C 烘箱中保持 1 h 后,将其从 46 cm 高度处掉落,重新测量宽度后采用公式 (2) 计算 SRI 值。SRI 值 ( $I_{SR}$ ) 越接近 100 说明保型性越好。

$$I_{SR} = 100 \times \left( 1 - \frac{d_2^s - d_1^s}{d_2^c - d_1^c} \times \frac{w^c}{w^s} \right) \quad (2)$$

式中:  $s$  和  $c$  分别对应测试样品和对照样品;  $w$  代表质量;  $d_1$  和  $d_2$  分别代表测试前后的宽度平均值。

## 4 功能改善

### 4.1 抗霜技术

关于巧克力抗霜的研究广受关注,除去糖霜及调温的影响,与油脂相关的起霜理论可分为晶型转化、共晶现象、结晶分层、油脂迁移 4 种<sup>[45]</sup>,起霜机理及改善措施见表 8。Juul<sup>[46]</sup>采用特殊脱臭工艺 (100 ~ 380 min, 240 ~ 280 °C) 对可可脂或类可可脂进行处理,再通过优化脱臭组分在巧克力配方中油脂占比 (10% ~ 35%) 等条件可达到应用于排块或涂层产品中的抗霜效果。Zhao 等<sup>[47]</sup>采用不同粒径分布的巧克力模型研究巧克力中非脂颗粒网络对脂霜的影响,结果发现较小的粒径尺寸颗粒结晶堆积密度更大,油脂在内部颗粒间迁移的通道尺寸相应减小,因此较慢出现起霜。最新研究表明,采用对称型及非对称型甘三酯混合物 (OSO/SSO) 与可可脂 1:1 混合,作为类可可脂用于黑巧克力形成稳定的双倍链长堆积的  $\beta$  晶型,可获得足够的硬度及良好的口感,且不需要调温<sup>[48]</sup>。

表 8 起霜机理及改善措施

起霜机理	具体情况	改善措施
晶型转化	多见于储藏期间, $\beta V$ 型向 $\beta VI$ 型的转变伴随着针状结晶的出现而表现为起霜	高 SUS 含量组分,可可脂高熔点分提物、StOSt 和 POP 或 StStO 和 PPO、BOB 月桂酸型油脂(代可可脂、棕榈仁油分提产物等);乳脂及其改性组分(乳脂、氢化乳脂、乳脂硬脂分提物);乳化剂(蔗糖酯、司盘 65、司盘 60 等);其他(Prestine、OSiO/CB 50/50)
共晶现象	单体油脂中高熔点的组分与低熔点的组分相分离;油脂混合物(可可脂+乳脂/棕榈仁油)	避免使用相容性差的油脂
结晶分层	油脂中液相部分因开裂或多孔结构对高熔点部分有溶解作用,与液油含量及温度相关	避免温度波动 关注微观结构
油脂迁移	多发生于高液油含量内芯的巧克力涂层产品中,主要是由于扩散及毛细作用,液油会发生迁移直至达到平衡,涂层表面形态及多孔结构均会对此有影响	内芯与外壳之间的阻隔层油脂(barrier fat) 内芯与外壳油脂相容性匹配 关注微观结构

注: B. 山嵛酸。

## 4.2 抗热技术

Stortz 等<sup>[49]</sup>综述了3种可获得抗热巧克力途径,分别为加固巧克力微观结构、添加可结合油脂的多聚物、添加高熔点油脂。巧克力的微观结构加固途径可以通过加入保湿剂或形成乳化体系引入水分发展糖的二级结晶网络,但是部分糖表面没有油脂的包裹,会增加巧克力黏度,后续储藏也容易出现糖霜,随后发展了除水技术,但会增加成本;添加高熔点乳化剂形成二级网络,所选择乳化剂的熔点为50~90℃,HLB值在2~10,巧克力中添加1%~6%,包括二乙酰酒石酸单甘酯、山梨糖醇酯、单甘酯、甘二酯等,在温度升高过程中乳化剂可包裹油脂来抵御热冲击,但需注意巧克力会有蜡感。常用多聚物包括燕麦粉(80%淀粉,6.8%蛋白质,0.5%β-葡聚糖),温度升高时脱脂奶粉和燕麦粉结合会吸收液油从而可以保型,但风味、黏度需改善。将调温后的巧克力与乙基纤维素-乙醇溶液进行混合,之后进行浇模、冷却及挥发乙醇处理,当温度高于86℃时仍可抵抗变形,但在法规层面存在局限,且乙醇的应用以及去除作为工业化生产不现实。提高油脂熔点可通过可可脂酶法酯交换和直接添加高熔点油脂组分如 Mahua 及烛果油,可增加熔点,不影响口感,但是酶法产品成本较高,且通过添加高熔点油脂来提升耐热性程度有限。对通过物理和化学交联的方式形成的海藻酸钠-果胶-柠檬酸亲水胶体,以50%(体积分数)分散至巧克力中,可保持其光泽度并可耐80℃高温<sup>[50]</sup>。

巧克力生产制造商也在加紧研究巧克力耐热良策。玛氏在巧克力组合物中添加熔点至少105℃的多元醇,并结合内层由薄片制成并覆有纤维层的多层包装,来提升产品整体的抗热性<sup>[51]</sup>;其也聚焦在控制脂基糖食预混物的粒径部分大于50 μm来提升产品的抗热性<sup>[52]</sup>。而吉百利则披露通过调整精炼工艺,把糖粒分解得更小,产生更连续的糖基质,从而减少脂肪包裹的糖粒数量来可耐40℃高温生产耐温巧克力<sup>[43]</sup>。亦有巧克力制造商公开了采用晶种和设备工艺相结合的技术从而达到抗热的效果,具体而言晶种的主要成分如 StOSt、AOA(A为花生酸)、BOB,可将其应用于由晶种给料输出、巧克力喂料输出及混合3个区域组成的巧克力加工系统来生产具有热稳定性的巧克力,其在37~25℃的5个温度波动循环下,仍然可以保持光泽未起霜表面<sup>[53]</sup>。

## 4.3 晶种

晶种可简化纯脂巧克力的调温过程。Mycryo

是百乐嘉利宝推出的一款以可可脂为主要成分的晶种,粉末状态适宜分散于巧克力中,一般添加量为巧克力的0.5%,添加温度在30℃左右即可达到较好的调温效果。Koyano 等<sup>[54]</sup>曾研究将 CB βVI、StOSt β1、BOB β'、BOB β2 和 SSS β 这5类晶种添加至黑巧克力的应用,发现除 SSS β 外,其余4类晶种均对巧克力的耐霜性有提升,晶种链长结构及晶型与可可脂的相似度是最大的影响因素,BOB β2 型是晶种的最佳选择。对于 BOB 晶种,早在专利中就有关于高含量 BOB(75.9%)晶种可省去或者简化巧克力的调温,并可使产品在经历37℃高温后仍可保持光泽状态的叙述<sup>[55]</sup>;也有专利披露较低含量的 BOB(60%~70%)晶种,先与液油混合急冷捏合得到晶种分散体系,后与特定乳化剂如蔗糖脂肪酸酯、山梨糖醇脂肪酸酯作用,可改善晶种为巧克力体系带来的分散不均且容易增黏的问题,还可提升产品至少在37℃以上的耐霜稳定性<sup>[56]</sup>。

## 5 结束语

纯脂巧克力因其更健康的特点而受市场欢迎,但随着气候、政治及经济等多重因素的影响,可可制品的质量及价格的稳定性一直制约着巧克力制造商,而类可可脂作为最适于纯脂巧克力体系中可可脂的替代品,可以预测其具有广阔的应用前景,因此可从以下几方面进行更为深入的研究:

(1)开展类可可脂原料组成与产品特性关联性的研究,并拓展我国自有类可可脂适用的油料资源,如乌柏脂、芒果仁油等资源,形成对原料油体系的补充。

(2)从产品及价格稳定性的角度来看,加强对酶法合成类可可脂的研究为优选,因为酶法产品有多种合成路径可选择,且原料价格及质量相对稳定,包括开发活力更高、更耐热的酶,更适用的反应器以及更优化的反应条件来进一步降低酶法产品的成本。

(3)欧美等巧克力成熟市场,纯脂巧克力多应用于节庆、排块、夹心巧克力等形式中,而我国及东南亚等市场则是较多会将巧克力与烘焙类、坚果类产品结合形成复合产品使用。因此,对纯脂巧克力传统应用中的抗热、抗霜功能性进行深入研究的同时,应对复合体系进行更全面的研究,解决可能出现的开裂、油脂迁移、起霜等问题。

## 参考文献:

- [1] BEG M S, AHMAD S, JAN K, et al. Status, supply chain and processing of cocoa: a review [J]. Trends Food Sci Technol, 2017, 66: 108-116.

- [2] FOUBERT I, VANBOLLEGHEM P A, TAS O, et al. Influence of chemical composition on the isothermal cocoa butter crystallization [J]. *J Food Sci*, 2004, 69 (9): 478 – 487.
- [3] TIMMS R. Confectionery fats handbook, properties, production and application [M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2003.
- [4] WILLE R, LUTTON E. Polymorphism of cocoa butter [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1966, 43: 491 – 496.
- [5] BECKETT S T. Industrial chocolate manufacture and use [M]. 4th ed. Oxford: Wiley – Blackwell, 2009.
- [6] 张露, 陈俭春, 黄宗森, 等. 聚甘油脂肪酸酯对可可脂结晶特性的影响 [J]. *中国油脂*, 2018, 43 (4): 42 – 47.
- [7] 华聘聘. 可可脂的同质多晶型体的转变 [J]. *无锡轻工业学院学报*, 1988 (3): 116 – 125.
- [8] BECKETT S T, FOWLER M S, ZIEGLER G R, et al. Beckett's industrial chocolate manufacture and use [M]. 5th ed. Oxford: Wiley – Blackwell, 2017.
- [9] 池永清, 徐学兵, 毕艳兰, 等. 制备类可可脂原料用油的研究进展 [J]. *中国油脂*, 2017, 42 (5): 48 – 53.
- [10] 金俊, MWINYI P W, 郑立友, 等. 5 种亟待开发的类可可脂木本油料脂肪 [J]. *中国油脂*, 2017, 42 (4): 1 – 7.
- [11] AKANDA M J H, NORAZLINA M R, AZZATUL F S, et al. Hard fats improve the physicochemical and thermal properties of seed fats for applications in confectionery products [J]. *Food Res Int*, 2019 (2): 1 – 25.
- [12] CHE MAN Y B, HARYATI T, GHAZALI H M, et al. Composition and thermal profile of crude palm oil and its products [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1999, 76 (2): 237 – 242.
- [13] TALBOT G. Application of fats in confectionery [M]. London: Kennedy's Publications, 2006.
- [14] RODRIGUEZ – NEGRETTE A C, HUCK – IRIART C, HERRERA M L. Physical chemical properties of shea/cocoa butter blends and their potential for chocolate manufacture [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2019, 96 (3): 239 – 248.
- [15] GARTI N, WIDLAK N R. Cocoa butter and related compounds [M]. Urbana: AOCS Press, 2012.
- [16] BAHARI A, AKOH C C. Texture, rheology and fat bloom study of 'chocolates' made from cocoa butter equivalent synthesized from illipe butter and palm mid – fraction [J]. *LWT – Food Sci Technol*, 2018, 97: 349 – 354.
- [17] REDDY S Y, PRABHAKAR J V. Confectionery fats from sal (*Shorea robusta*) fat and phulwara (*Madhuca butyracea*) butter [J]. *Food Chem*, 1989, 34: 131 – 139.
- [18] MAHESHWARI B, REDDY S Y. Application of kokum (*Garcinia indica*) fat as cocoa butter improver in chocolate [J]. *J Sci Food Agric*, 2005, 85: 135 – 140.
- [19] JIN J, JIE L, ZHENG L Y, et al. Characteristics of palm mid – fractions produced from different fractionation paths and their potential usages [J]. *Int J Food Prop*, 2018, 21 (1): 58 – 69.
- [20] 颜忠业. 芒果核仁油及其类可可脂成分分离纯化工艺研究 [D]. 辽宁 大连: 大连工业大学, 2018.
- [21] 金俊. 芒果仁油基耐热型巧克力油脂的制备及其抗霜性能研究 [D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2018.
- [22] UNDURRAGA D, MARKOVITS A, ERAZO S. Cocoa butter equivalent through enzymatic interesterification of palm oil mid – fraction [J]. *Process Biochem*, 2001, 36 (10): 933 – 939.
- [23] 万建春, 李维瑶, 俞建国, 等. 酶法合成类可可脂研究进展 [J]. *粮食与油脂*, 2011 (11): 1 – 4.
- [24] ROHM H, SCHAPER C, ZAHN S. Interesterified fats in chocolate and bakery products: a concise review [J]. *LWT – Food Sci Technol*, 2018, 87: 379 – 384.
- [25] 彭立英. 试谈由乌柏脂制类可可脂过程中的几个问题 [J]. *湖南化工*, 1995, 25 (3): 16 – 18.
- [26] 张根旺, 胡晓中, 徐学兵. 酶促乌柏脂分子结构调整制类可可脂研究 [J]. *中国油脂*, 1996, 21 (2): 41 – 43.
- [27] 何小立, 高荫榆, 刘梅森, 等. 乌柏类可可脂及其巧克力结晶性质的研究 [J]. *食品科学*, 2004, 25 (8): 83 – 87.
- [28] 李彦萍. 乌柏类可可脂氧化稳定性机理的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2002.
- [29] 刘梅森, 高荫榆, 陈才水, 等. 香菇、茶叶抗类可可脂巧克力脂霜之形态学研究 [J]. *食品与发酵工业*, 2001, 27 (2): 1 – 4.
- [30] BOOTELLO M A, GARCÉS R, MARTÍNEZ – FORCE E, et al. Effect of solvents on the fractionation of high oleic – high stearic sunflower oil [J]. *Food Chem*, 2015, 172: 710 – 717.
- [31] BOOTELLO M A, HARTEL R W, GARCÉS R, et al. Evaluation of high oleic – high stearic sunflower hard stearins for cocoa butter equivalent formulation [J]. *Food Chem*, 2012, 134: 1409 – 1417.
- [32] 曹健, 董欣荣, 曾实, 等. 土生假丝酵母条件优化产类可可脂的研究 [J]. *中国油脂*, 2001, 26 (2): 32 – 35.
- [33] GHAZANI S M, ZOU L, RAKITSKY W G, et al. Algal butter, a novel cocoa butter equivalent: chemical composition, physical properties, and functionality in chocolate [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2018, 95: 1239 – 1251.
- [34] LIPP M, ANKIAM E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate—Part B. Analytical approaches for identification and determination [J]. *Food Chem*, 1998, 62 (1): 99 – 108.

- [35] GUYON F, ABSALON C, ELOY A, et al. Comparative study of matrix – assisted laser desorption/ionization and gas chromatography for quantitative determination of cocoa butter and cocoa butter equivalent triacylglycerol composition[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2003, 17(20): 2317 – 2322.
- [36] FOUBERT I, FREDRICK E, VEREECKEN J, et al. Stop – and – return DSC method to study fat crystallization [J]. *Thermochimica Acta*, 2008, 471:7 – 13.
- [37] BRICKNELL J, HARTEL R W. Relation of fat bloom in chocolate to polymorphic transition of cocoa butter[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1998, 75(11): 1609 – 1615.
- [38] LONCHAMPT P, HARTEL R W. Surface bloom on improperly tempered chocolate[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2006, 108(2): 159 – 168.
- [39] NOPENS I, FOUBERT I, GRAEF V D, et al. Automated image analysis tool for migration fat bloom evaluation of chocolate coated food products [J]. *LWT – Food Sci Technol*, 2008, 41: 1884 – 1891.
- [40] BRIONES V, AGUILERA J M. Image analysis of changes in surface color of chocolate[J]. *Food Res Int*, 2005, 38(1): 87 – 94.
- [41] PASTOR C, SANTAMARIA J, CHIRALT A, et al. Gloss and colour of dark chocolate during storage[J]. *Food Sci Technol Int*, 2007, 13(1): 27 – 34.
- [42] ANDERSEN M D. Heat stable chocolate; WO 2015/088434A1[P]. 2015 – 06 – 18.
- [43] DE LA H S M, DICKERSON S T. Temperature tolerant chocolate; WO 2012/146921A1[P]. 2012 – 11 – 01.
- [44] BEST E, OAKENFULL D, MALADEN – PERCY M, et al. Tropicalizing agent, and methods for making and using the same; 2005/0118327 A1[P]. 2005 – 06 – 02.
- [45] LONCHAMPT P, HARTEL R W. Fat bloom in chocolate and compound coatings [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2004, 106: 241 – 274.
- [46] JUUL B. Method for obtaining bloom – retarding components for confectionery products; US 2015/0296830 A1 [P]. 2015 – 10 – 22.
- [47] ZHAO H H, BINGOL G, JAMES B J. Influence of non – fat particulate network on fat bloom development in a model chocolate[J]. *J Food Eng*, 2018, 225: 12 – 17.
- [48] WATANABEA S, YOSHIKAWAA S, SATO K. Formation and properties of dark chocolate prepared using fat mixtures of cocoa butter and symmetric/asymmetric stearic – oleic mixed – acid triacylglycerols: impact of molecular compound crystals [J/OL]. *Food Chem*, 2021, 339: 127808[2020 – 08 – 19]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127808>.
- [49] STORTZ T A, MARANGONI A G. Heat resistant chocolate [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2011, 22: 201 – 214.
- [50] FRANCIS F P, CHIDAMBARAM R. Hybrid hydrogel dispersed low fat and heat resistant chocolate[J]. *J Food Eng*, 2019, 256: 9 – 17.
- [51] GLAZIER B D, WILD K, WENTZEL J, et al. Heat resistant chocolate; WO 2014/052430A1 [P]. 2014 – 04 – 03.
- [52] WENTZEL J, GLAZIER B D, MAXIMILLENNE VAN DAMME I B. Heat resistant confections; WO 2015/138168A1[P]. 2015 – 09 – 17.
- [53] ANDERSON M D, JUUL B. Process for producing solid heat stable chocolate; WO 2016/200326A1 [P]. 2016 – 12 – 15.
- [54] KOYANO T, HACHIYA I, SATO K. Fat polymorphism and crystal seeding effects on fat bloom stability of dark chocolate[J]. *Food Struct*, 1990,9: 231 – 240.
- [55] KOYANO T, SAGI N, IZUMI T, et al. Chocolate and chocolate additive; US 4877636[P]. 1989 – 10 – 31.
- [56] NAOHIRO K, YOJIRO F, EIJI I. Chocolate and method for manufacturing same; WO 2020031539A1 [P]. 2020 – 02 – 13.

(上接第 122 页)

- [9] SHIGEURA H T, GORDON C N. The biological activity of tenuazonic acid [J]. *Biochemistry*, 1963, 2(5): 1132 – 1137.
- [10] 王硕, 孙灵利, 刘焯, 等. 超高效液相色谱 – 串联质谱法同时测定小麦制品中 4 种交链孢霉毒素[J]. *中国食品卫生杂志*, 2019(1): 35 – 40.
- [11] 罗毅, 刘峰, 冯建林, 等. 高效液相色谱和高效液相色谱 – 质谱法测定粮食中互隔交链孢霉醇, 互隔交链孢霉醇单甲醚及玉米赤霉烯酮[J]. *色谱*, 1994(5): 342 – 344.
- [12] 吴振兴, 程果, 肖西志, 等. 固相萃取 – 液相色谱 – 串联质谱法检测番茄酱中 6 种交链孢霉毒素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019(3): 700 – 704.
- [13] 刘大川. 中国油菜籽加工业的现状[J]. *中国油脂*, 2004, 29(5): 5 – 9.
- [14] 刘大川, 张麟, 刘金波, 等. 油菜籽脱皮、低温压榨、膨化浸出制油新工艺[J]. *中国油脂*, 2005, 30(2): 13 – 16.