

## 聚甘油脂肪酸酯对可可脂结晶特性的影响

张露<sup>1,2</sup>, 陈俭春<sup>1,2</sup>, 黄宗森<sup>3</sup>, 邢磊<sup>1</sup>, 熊苗<sup>1,2</sup>, 李学红<sup>1,2</sup>

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 郑州 450001; 2. 食品生产与安全河南省协同创新中心, 郑州 450001; 3. 上海赢创食品发展有限公司, 上海 201806)

**摘要:**可可脂(CB)是巧克力及巧克力制品的主要成分,其热力学及结晶特性决定了产品的品质、加工特性和货架期。以聚甘油单硬脂酸酯 31S、61S 和聚甘油蓖麻醇酯(PGPR)为研究对象,利用差示扫描量热(DSC)和 X 射线衍射技术,研究乳化剂种类、添加量、变温条件对可可脂结晶特性的影响。研究发现:调温温度下,31S 和 61S 具有促进可可脂结晶从 IV 型向 V 型转变的效果;而 PGPR 在添加量大于 0.1% 的情况下,则表现出对 IV 型向 V 型转变的抑制效果;在变温条件下,31S 和 61S 具有促进可可脂热力学亚稳定态晶型的形成和晶型转换的效果,特别是促进了可可脂 II 型晶型的形成,而 PGPR 无显著影响。

**关键词:**聚甘油单硬脂酸酯;聚甘油蓖麻醇酯;可可脂;结晶

中图分类号:TS225.6;TQ641 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)04-0042-06

### Effects of polyglycerol fatty acid esters on crystallization properties of cocoa butter

ZHANG Lu<sup>1,2</sup>, CHEN Jianchun<sup>1,2</sup>, HUANG Zongsen<sup>3</sup>,  
XING Lei<sup>1</sup>, XIONG Miao<sup>1,2</sup>, LI Xuehong<sup>1,2</sup>

(1. School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China; 2. Collaborative Innovation Center of Food Production and Safety, Henan Province, Zhengzhou 450001, China; 3. Shanghai Intron Food Co., Ltd., Shanghai 201806, China)

**Abstract:** Cocoa butter (CB) is the main component of chocolate and chocolate product, and its thermodynamic properties and crystallization properties contribute to the quality, processing characteristics and shelf life of chocolate products. Polyglycerol monostearate 31S, 61S and polyglycerol polyricinoleate (PGPR) were chosen as the objects, and the effects of emulsifier type, dosage and variable temperature conditions on the crystallization properties of cocoa butter were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction. The results showed that 31S and 61S could promote the cocoa butter polymorphic transition from type IV to type V under the variable temperature, whereas PGPR retarded the cocoa butter polymorphic transition from type IV to type V when PGPR dosage was more than 0.1%. Under the variation temperature, crystallization and transition of metastable crystal form of cocoa butter were promoted by 31S and 61S, especially type II, whereas PGPR had no significant influence.

**Key words:** polyglycerol monostearate; polyglycerol polyricinoleate; cocoa butter; crystallization

收稿日期:2017-08-11;修回日期:2018-01-19

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(31401661);教育部留学回国人员科研启动基金资助项目;郑州轻工业学院博士基金资助项目

作者简介:张露(1975),女,副教授,博士,研究方向为食品物性学(E-mail) lulu@zzuli.edu.cn。

可可脂是巧克力配方中最为重要的组分,是由 98% 的甘三酯以及少量的游离脂肪酸、甘二酯、甘一脂、磷脂等组成的复杂混合物。巧克力硬脆而不油腻的质构、优良的保藏性能,以及接近体温时迅速熔化的特性,皆源于可可脂独特的物理化学性质。然而,巧克力产品储存过程中出现的起霜问题也与可可脂密切相关<sup>[1]</sup>。

按照 Lutton 的命名方法,天然可可脂具有 I、II、III、IV、V、VI 6 种晶型<sup>[2]</sup>,熔点依次升高,从 I 型到 VI 型的熔点分别为 17.3、23.3、25.5、27.5、33.8℃和 36.3℃。巧克力的最佳品质需要保持在可可脂的 V 型晶型。在一定时间内, V 型最终变成 VI 型,此时巧克力制品常会出现表面起霜的现象,很难达到入口即化的效果<sup>[3]</sup>。

可可脂晶核的形成、晶体成长速率及晶型转变对巧克力及巧克力制品的加工过程和储存稳定性十分重要<sup>[4]</sup>。在巧克力及巧克力制品加工中最值得关注的是如何促进 IV 型向 V 型的转变,以及抑制 V 型向 VI 型的发生。乳化剂在巧克力制品中的使用主要是为了改变巧克力物料的流动性。此外,乳化剂可通过改变脂肪表面特性,引发脂肪晶体尺寸和结晶特性改变,被称为“晶体结构改良剂或同质多晶抑制剂”<sup>[4-5]</sup>。

聚甘油脂肪酸酯(PGFE)是食品添加剂的主要品种,HLB 值在 2~16,范围大,兼有亲水与亲油的双重特性,不同聚合度、酯化度的 PGFE 对同一产品的结晶有抑制或促进作用,其和单甘油脂肪酸酯在食品乳化剂中的比重占 60%~70%。PGFE 的聚合度越高、脂肪酸碳链越短、酯化度越低,PGFE 的亲水性就越强。在巧克力生产中,PGFE 比大豆磷脂具有更有效地降低黏度等作用<sup>[6]</sup>。20 世纪 90 年代末国内开发了三聚甘油单硬脂酸酯和六聚甘油单脂肪酸酯两种产品,具有很好的实用性<sup>[7]</sup>。蔡云升<sup>[8]</sup>指出聚甘油单硬脂酸酯 31S 不仅可以在添加量很少时延长产品的保质期,还可以降低物料比,这对糖果和巧克力的复合外衣及其夹心物料带来很大的变化;同时还指出其在抑制或促进油脂结晶方面的应用前景。聚甘油蓖麻醇酯(PGPR)被广泛应用于降低巧克力浆料的黏度从而提高流动性<sup>[7]</sup>。王风艳等<sup>[9]</sup>采用 Oxford MQC 核磁共振仪测定固体脂肪含量和结晶速率的方法,研究了单甘酯、卵磷脂、PGPR、山梨醇酐单硬脂酸酯(Span60)和聚乙氧基硬脂酸山梨糖醇(Tween60)5 种乳化剂对可可脂结晶行为的影响,指出 PGPR 可以延长可可脂的半结晶时间。以上关于 PGFE 在油脂中应用的研究,大多集中于形态学及流变学特性,缺乏对相关油脂结晶特性和晶型转换的研究数据。

如何使用乳化剂促进目标晶型 V 型的生成并保持稳定,是巧克力及其制品生产中的关键技术。目前关于乳化剂延缓起霜的研究已有不少报道<sup>[10-12]</sup>,然而乳化剂添加后对可可脂晶型转换和调温效果的影响鲜有报道。本文利用差示扫描量热(DSC)和 X

射线衍射技术,研究比较了酯化度较低的聚甘油单硬脂酸酯 31S、61S 和巧克力生产中常用的 PGPR 在不同变温条件下对可可脂结晶特性的影响。由于可可脂复杂的同质多晶特性,本研究主要关注乳化剂、温度变化和变温速率的影响,剪切力的影响暂不予讨论。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

可可脂(CB)为 100% 纯可可脂,产于厄瓜多尔,由 Chocolates Finos 生产。3 种乳化剂聚甘油单硬脂酸酯 31S(以下简称 31S)、聚甘油单硬脂酸酯 61S(以下简称 61S)和 PGPR 均由上海赢创食品发展有限公司提供。

Q20 差示扫描量热仪:美国 TA 公司;D8 ADVANCE X-射线衍射仪:德国 Bruker 公司;MINIC-100 迷你金属浴:深圳南北仪器设备有限公司;VORTEX-6 旋涡混合器。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品的制备

参照 GB 2760—2011《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》,31S 和 61S 的最大用量为 10 g/kg,PGPR 的最大用量为 5 g/kg。按照 0.2%、0.4%、0.6%、0.8% 和 1.0% 的添加量分别将 31S 和 61S 添加到可可脂中混合,PGPR 则按照 0.1%、0.2%、0.3%、0.4% 和 0.5% 的添加量添加到可可脂中混合。然后,将添加了不同乳化剂的可可脂样品置于 60℃ 加热板加热使其完全熔化,并用旋涡混合器振荡均匀,密封保存待用。

#### 1.2.2 可可脂的调温

取出各样品适量于离心管中,然后置于迷你金属浴中模拟巧克力调温过程的温度变化进行程序控温。控温过程为:加热至完全熔化→冷却至 40℃ 保温 20 min→继续冷却至 26℃ 保温 30 min→加热至 29℃ 保温 30 min→冷却至 15℃。由于剪切力对于晶型的转变影响显著,为减少影响因素,本实验在调温过程中不采用任何形式的剪切,仅观察静态条件下温度变化和乳化剂对可可脂结晶的影响。

#### 1.2.3 DSC 测定条件

##### 1.2.3.1 调温后可可脂的 DSC 熔化曲线

按照 1.2.2 方法完成调温处理的样品取 3~10 mg 于 DSC 专用样品盘中压紧待测,DSC 测定程序为首先在 20℃ 平衡 5 min,然后以 2℃/min 升温至 45℃。为保证测定时样品的晶型保持在调温程序结束时的状态,待测样品置于冰箱中(4℃)冷藏以延缓晶型的转变,测定前先于室温下平衡 20 min,注

意室温应不高于 25 ℃,同一组样品应在调温结束后 2 h 内完成测定。

### 1.2.3.2 可可脂的热力学特性测定

取未进行调温的样品 3 ~ 10 mg 于专用铝盘中压紧,然后以 50 ℃/min 由室温升至 60 ℃,平衡 5 min,再以 50 ℃/min 降温至 50 ℃,接着进行冷却和熔化的循环,以 10 ℃/min 的速率冷却至 -20 ℃后保温 5 min,再以 10 ℃/min 升至 50 ℃,记录样品在 50 ~ -20 ℃, -20 ~ 50 ℃ 之间的 DSC 数据。

### 1.2.4 X 射线衍射测定可可脂晶型

将调温完成的样品置于 D8 ADVANCE X-射线衍射仪测定各样品的结晶晶型,该设备使用 Cu 靶 ( $\lambda = 1.54 \text{ nm}$ ),工作电压 40 kV,电流 40 mA,在 20 ℃ 条件下,扫描角度  $2\theta$  为  $5^\circ \sim 30^\circ$ ,步长为  $0.02^\circ$ 。

以上所有测试均平行重复 3 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚甘油脂肪酸酯对可可脂调温效果的影响

图 1 是添加不同量 3 种乳化剂的可可脂在调温后的 DSC 熔化曲线。

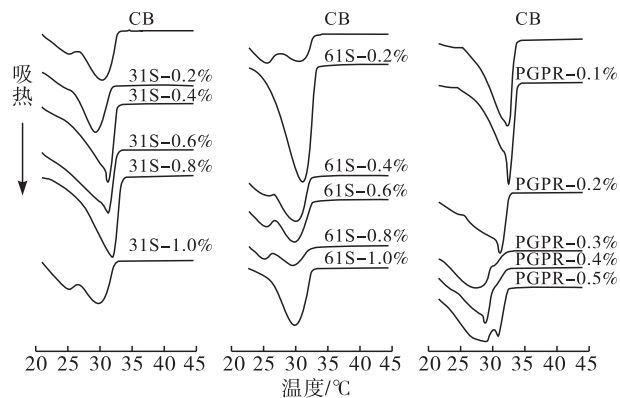


图 1 3 种乳化剂及其不同添加量对调温后可可脂 DSC 熔化曲线的影响

如图 1 所示,这些样品在调温后,DSC 熔化曲线主要为两个熔化峰,根据熔点判断,分别为可可脂的 IV 型和 V 型晶型。当添加 31S 时,DSC 曲线趋向于合并为 1 个大吸热峰,且随着添加量的增加,峰值温度呈增高趋势,即低熔点的 IV 型逐步减少,而高熔点的 V 型比例增大。当 31S 添加量为 0.8% 时,峰值温度达到最高值 32.04 ℃。这表明 31S 的添加,促进了调温过程中 V 型晶体的形成和成长。然而,当 31S 添加量为 1.0% 时,其 DSC 曲线却和纯可可脂 (CB) 几乎无异,没有表现出对 V 型晶体转化的促进作用。分析原因,可能是由于乳化剂达到一定浓度时更倾向于自身聚集在一起,没有和可可脂发生有效结合,从而无法发挥作用。

图 1 中添加了 61S 的样品和同条件下的纯可可

脂对比,高熔点部分峰面积比例增大,低熔点部分的峰面积相对减小。特别是添加量为 0.2% 的样品,出现了 1 个非常显著的高熔点熔化峰,且峰值温度和熔化结束温度也明显升高。在其他添加比例下,尽管高熔点部分峰面积增加的比例不如 61S 添加量为 0.2% 时的显著,但仍然可清晰看出对可可脂 IV 型到 V 型的转化具有促进作用。

由图 1 可见,PGPR 在添加量为 0.1% 时,调温后的可可脂熔化温度和熔化峰的峰值温度较同条件下的纯可可脂略升高,且峰型尖锐。然而,继续增大 PGPR 比例,却表现为熔点的降低以及熔化峰分裂为低熔点和高熔点两部分,低熔点部分所占面积逐渐增大,即可可脂的 IV 型比例增多。因此,当 PGPR 添加量大于 0.1% 时,表现出在调温过程中对 IV 型向 V 型晶型转换的抑制作用。

分析原因,可能是由于 31S 和 61S 含有硬脂酰,而可可脂也含有大量硬脂酰,因而相互之间更容易发生作用。且 31S、61S、PGPR 的 HLB 值分别为 7.5、10.5 和 12.5,即 PGPR 在可可脂中的溶解性相对最差,加之与可可脂结构性的差异,因而当其含量达到一定值时,倾向于发生自身聚集,一定程度上延缓或是抑制了可可脂结晶的转化。

分别对上述条件下调温效果较好的各样品进行同步调温,然后进行 X 射线衍射实验,图谱如图 2 所示。由图 2 可见,由于缺少剪切力的作用,在静态条件下,仅仅通过控温变化,所得可可脂样品的结晶均为以短间距值 4.37、4.18 Å 为特征峰的 IV 型和以短间距值 4.59、3.99、3.80 Å 为特征峰的 V 型<sup>[2]</sup>的混合物,尚未完全转变为 V 型。

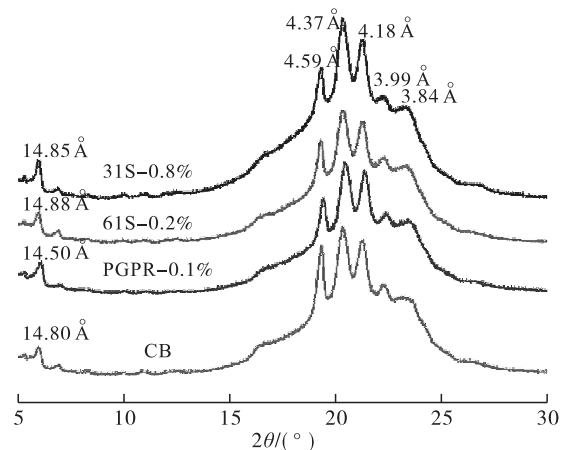


图 2 调温后各可可脂样品的 X 射线衍射图谱

### 2.2 聚甘油脂肪酸酯对可可脂热力学性质的影响

图 3 为 3 种乳化剂及其不同添加量对可可脂的 DSC 结晶曲线 (A) 和熔化曲线 (B) 的影响。热力学数据分别列于表 1、表 2、表 3。

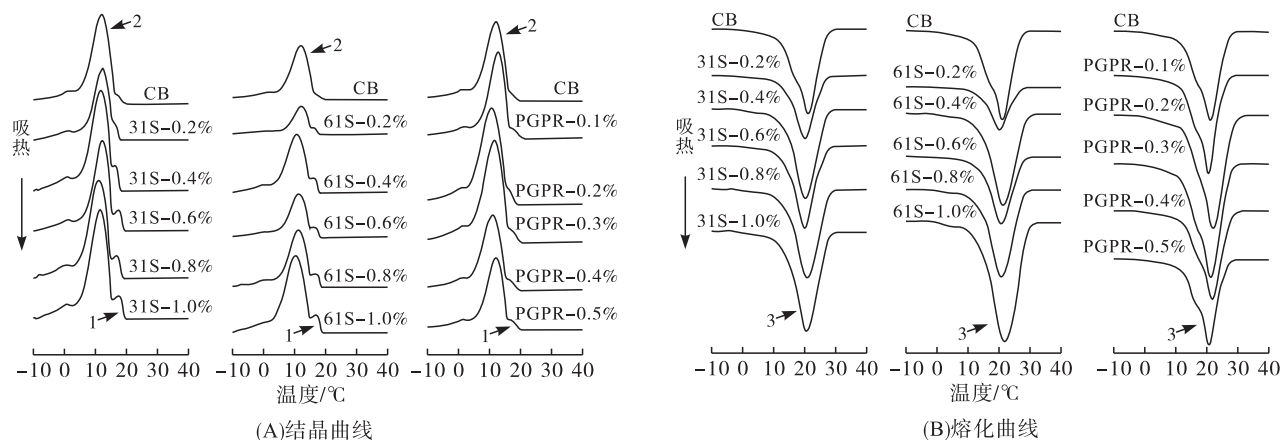


图3 3种乳化剂及其不同添加量对可可脂DSC曲线的影响(10℃/min)

表1 添加不同比例31S的可可脂样品的DSC曲线相关热力学参数

31S添加量/%	起始结晶温度/℃	结晶峰1峰值温度/℃	结晶峰2峰值温度/℃	熔化峰3峰值温度/℃	熔化峰3焓值/(J/g)
0	16.22	—	11.95	21.10	76.19
0.2	17.71	—	12.27	20.13	70.76
0.4	16.98	16.21	11.69	20.14	73.45
0.6	19.02	17.42	12.29	19.96	75.18
0.8	17.65	16.80	11.05	20.71	72.06
1.0	18.21	17.52	11.46	20.60	72.51

表2 添加不同比例61S的可可脂样品的DSC曲线相关热力学参数

61S添加量/%	起始结晶温度/℃	结晶峰1峰值温度/℃	结晶峰2峰值温度/℃	熔化峰3峰值温度/℃	熔化峰3焓值/(J/g)
0	16.22	—	11.95	21.10	76.19
0.2	17.55	—	12.14	20.20	59.01
0.4	16.91	16.04	10.63	21.20	71.99
0.6	17.13	16.30	11.27	20.70	66.72
0.8	18.49	16.67	11.19	20.69	72.01
1.0	17.71	16.87	10.22	21.83	68.60

表3 添加不同比例PGPR的可可脂样品的DSC曲线相关热力学参数

PGPR添加量/%	起始结晶温度/℃	结晶峰1峰值温度/℃	结晶峰2峰值温度/℃	熔化峰3峰值温度/℃	熔化峰3焓值/(J/g)
0	16.22	—	11.95	21.10	76.19
0.1	16.33	—	12.81	20.47	62.27
0.2	15.62	—	10.61	22.06	74.05
0.3	15.83	—	11.49	21.26	75.53
0.4	15.30	—	10.93	21.73	71.52
0.5	15.66	—	12.05	20.70	74.32

由图3(A)可知,添加了31S和61S的样品与纯可可脂以及添加了PGPR的样品比较,明显的特征是在16~18℃之间增加了1个小的结晶峰(如图中箭头“1”所示),且随着31S和61S添加量的增加,结晶峰1面积逐渐增大。根据结晶温度判断,图3(A)中结晶峰1对应可可脂结晶的II型,结晶峰2(图中箭头“2”)对应可可脂结晶的I型。为了分析不同聚甘油脂肪酸酯影响可可脂结晶的机理,分别对PGPR、31S和61S进行了乳化剂自身

热物理特性的测定。DSC测定结果显示(DSC曲线略),PGPR在-20~80℃的范围内均为液态,31S和61S在冷却过程中形成晶体。31S和61S结晶的熔点分别为51.92℃和50.15℃,31S结晶的熔点略高于61S。图4是乳化剂31S和61S晶体的X射线衍射图谱。由图4可知,其短间距特征峰4.13Å和可可脂的II型<sup>[2]</sup>非常接近,因而判断其具有类似晶种的作用,促进了可可脂II型结晶的出现和成长。

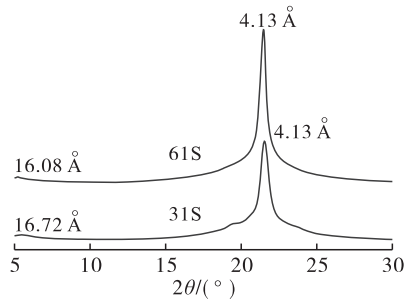
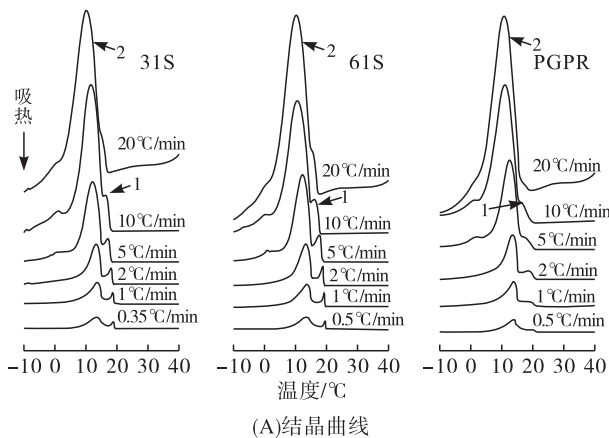


图4 31S和61S晶体的X射线衍射图谱

由图3(B)可见,该实验条件下可可脂样品呈现出跨度为13~33℃的1个不规则大熔化峰(图中箭头“3”),该熔化峰至少包含2~3种热力学亚稳定晶型。添加PGPR后对可可脂的熔化曲线的影响不显著,而添加了31S和61S后,熔化峰3更为平滑、



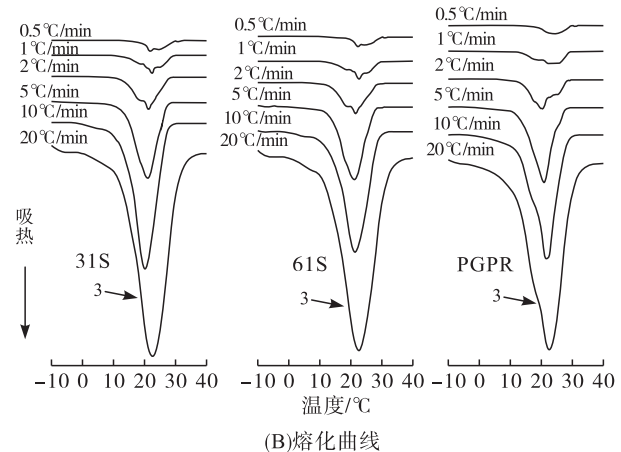
(A)结晶曲线

尖锐,低熔点部分峰面积有所减小,即低熔点晶型的比例在减少。结合表1、表2、表3可知,熔化峰3的峰值温度和熔化焓存在差异,但未表现出和乳化剂添加量间的相关性。

综上所述,添加31S和61S对可可脂样品的热力学性质的影响大于PGPR,有促进亚稳定晶型形成和晶型转换的效果。

### 2.3 变温速率对结晶和熔化曲线的影响

按照1.2.3.2所述方法的变温程序进行实验,DSC变温速率分别选取0.5、1.0、2.0、5.0、10℃/min和20℃/min进行对比。图5是添加0.4%的31S、61S和PGPR的可可脂在以上不同变温速率下获得的DSC结晶曲线和熔化曲线。



(B)熔化曲线

图5 变温速率对可可脂DSC结晶曲线和熔化曲线的影响

由图5(A)可见,随着变温速率的增大,峰面积增大,结晶点降低,结晶峰变宽。在较高的变温速率下,过冷度高,分子链活动性较差,结晶的完善程度较低,越容易形成热力学稳定性低的晶型,如可可脂的I型(图5中箭头“2”)<sup>[13]</sup>。而在较低的变温速率下,倾向于形成热力学稳定性较高的结晶II型<sup>[13]</sup>。如图中箭头所示,随着变温速率减小,结晶点较高的II型(峰1,见图5中箭头“1”)出现,结晶峰1和结晶峰2随变温速率减小而分化越明显,峰值温度也随变温速率的增大而逐渐降低。此外,较高的变温速率和高过冷度导致乳化剂吸附到结晶位点的概率降低<sup>[14-15]</sup>,而过冷度低时,乳化剂有更大概率可吸附在结晶位点上从而影响结晶过程。由图5(B)可知,随变温速率增大,熔点变低,熔化峰面积增大。同样,添加31S和61S的样品峰型与添加PGPR的样品DSC曲线差异较大。

图6是在0.5℃/min的变温速率下,各个样品的熔化曲线放大图。由图6可知,4条DSC曲线在10~25℃范围差异较大,即样品的低熔点晶型的比

例有所不同。而随着温度的继续升高,所有样品都在升温过程中出现了2个高熔点的小峰(如图中箭头所示),对应的熔点分别在27℃和33℃左右。即在足够低的变温速率下,伴随温度的升高和升温时间的延长,可可脂结晶自发地实现了由热力学亚稳定态晶型向热力学稳定态晶型V型的转变。

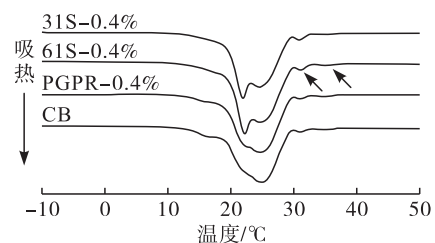


图6 添加0.4%乳化剂的样品和纯可可脂的DSC熔化曲线对比(0.5℃/min)

### 3 结论

在可可脂调温过程中,随温度变化,聚甘油单硬脂酸酯31S和61S具有促进可可脂结晶从IV型向V型转变的效果。而PGPR在添加量大于0.1%的情况下,则表现出对IV型向V型转变的抑制效果。在

变温条件下,熔点较高的31S和61S具有促进可可脂热力学亚稳定态晶型的形成和晶型转换的效果,特别是促进了II型晶型的形成。而PGPR由于自身熔点低、添加量少,在快速变温条件下,对可可脂的热力学特性无显著影响。变温速率对可可脂结晶特性影响显著,在不施加剪切力的条件下,缓慢的升温速率和足够的时间,可促使可可脂自发转换形成V型晶型。

#### 参考文献:

[1] 华聘聘. 巧克力制品起霜的主要原因[J]. 中国油脂, 1994,19(2):48-51.

[2] WHILE R L, LUTTON E S. Polymorphism of cocoa butter [J]. J Am Oil Chem Soc, 1966,43(9):491-496.

[3] GARTI N, ASERIN A. Cocoa butter and related compounds[M]. America:AOCs Press, 2012:275-305.

[4] 孟宗,耿温馨,王凤艳,等. 乳化剂对氢化棕榈仁油硬脂等热结晶行为影响研究[J]. 粮食与油脂, 2013,26(10):50-52.

[5] GONÇALVES E V, LANNES S C S. Chocolate rheology [J]. Ciênc Tecnol Aliment,2010, 30(4):845-851.

[6] 林军. 聚甘油酯在食品中的应用研究[D]. 济南:山东大学, 2006.

[7] 凌关庭. 食品乳化剂及其进展(三)[J]. 粮食与油脂, 1999(2):42-46.

(上接第41页)

[6] YOKOTA T, MATSUZAKI Y, KOYAMA M, et al. Sesamin, a lignan of sesame, down-regulates cyclin D1 protein expression in human tumor cells [J]. Cancer Sci, 2007, 98(9):1447-1453.

[7] 戴洪平,王兴国,余春涛. 芝麻素的研究及开发[J]. 中国油脂,2003,28(6):52-54.

[8] 安建博. 芝麻素对高脂血症大鼠糖代谢的作用[J]. 营养学报,2010,32(2):145-148.

[9] MOAZZAMI A A, KAMALELDIN A. Sesame seed is a rich source of dietary lignans[J]. J Am Oil Chem Soc, 2006, 83(8):719-723.

[10] JIN H K, SEO W D, LEE S K, et al. Comparative assessment of compositional components, antioxidant effects, and lignan extractions from Korean white and black sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds for different crop years[J]. J Funct Foods, 2014, 7(2):495-505.

[11] XU J, CHEN S, HU Q. Antioxidant activity of brown pigment and extracts from black sesame seed (*Sesamum indicum* L.) [J]. Food Chem, 2005, 91(1):79-83.

[12] ZHOU L, LIN X, ABBASI A M, et al. Phytochemical contents and antioxidant and antiproliferative activities of

[8] 蔡云升. 新型冰淇淋乳化剂——三聚甘油单硬脂酸酯 [J]. 食品工业, 1998(1):15-16.

[9] 王凤艳,王兴国,孙小玲,等. 乳化剂对可可脂结晶行为的影响[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(1):53-56.

[10] DELBAEREL C, VAN DE WALLE D, DEYPERE F, et al. Relationship between chocolate microstructure, oil migration, and fat bloom in filled chocolates[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2016, 118:1800-1826.

[11] SONWAI S, ROUSSEAU D. Controlling fat bloom formation in chocolate - impact of milk fat on microstructure and fat phase crystallisation[J]. Food Chem, 2010, 119:286-297.

[12] AFOAKWA E O. Fat bloom formation and development in chocolates, in chocolate science and technology[M]. UK, Chichester:John Wiley & Sons Ltd., 2016:345-364.

[13] ARONHIME J S, SARIG S, GARTI N. Reconsideration of polymorphic transformations in cocoa butter using the DSC [J]. J Am Oil Chem Soc, 1988, 65(7):1140-1143.

[14] SONWAI S, PODCHONG P, ROUSSEAU D. Crystallization kinetics of cocoa butter in the presence of sorbitan esters[J]. Food Chem, 2017, 214:497-506.

[15] 陈寸红,张虹,毕艳兰,等. 人造奶油结晶影响因素的研究进展[J]. 中国油脂,2013,38(12):17-22.

selected black and white sesame seeds [J]. Biomed Res Int, 2016, 2016(2):1-9.

[13] SHAHIDI F, LIYANAPATHIRANA C M, WALL D S. Antioxidant activity of white and black sesame seeds and their hull fractions[J]. Food Chem, 2006, 99(3):478-483.

[14] 乔丽华,王美霞,王艺静,等. 烘焙条件对小粒黑豆中抗氧化组分及抗氧化活性的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(1):88-93.

[15] XU B J, CHANG S K C. A comparative study on phenolic profiles and antioxidant activities of legumes as affected by extraction solvents [J]. J Food Sci, 2007, 72(2):S159-S166.

[16] LI H, WANG Q. Evaluation of free hydroxyl radical scavenging activities of some Chinese herbs by capillary zone electrophoresis with amperometric detection[J]. Anal Bioanal Chem, 2004, 378(7):1801-1805.

[17] 陈凤香,曹文明,曹国武,等. 芝麻木脂素研究进展 [J]. 粮食与油脂, 2012, 25(6):1-6.

[18] 刘兵戈,汪学德,黄维,等. 原料脱皮和制油工艺对芝麻油品质的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2013, 34(6):32-36.