

碱化条件对可可粉颜色的影响

胥多, 刘元法, 白雪, 孟宗

(江南大学食品学院, 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏无锡214122)

摘要:为了探究不同碱化条件对成品可可碱化粉颜色的影响, 采用 CIELAB 颜色参数系统比较了可可粉/仁碱化粉的颜色值。结果表明: 提高温度和压力均可以提高碱化粉的色差值(ΔE), 加深碱化程度。相同温度条件(120℃)下, 施加 0.1 MPa 压力时, 可可仁碱化粉比可可粉碱化粉的 ΔE 提高得多; 碱化时间越长, 碱化粉 ΔE 越大; 随着碱液质量浓度的增加, 碱化粉 ΔE 呈现增加的趋势, 且高质量浓度碱液有助于碱化粉形成红色色调; K_2CO_3 有助于增加可可仁碱化粉的 ΔE , $NaOH$ 、 $NaHCO_3$ 对增加可可粉碱化粉的 ΔE 有利; 随着碱液质量浓度增加, 可可粉/仁碱化粉的 pH 均增加。

关键词:可可粉; 碱化工艺; 颜色; 色差; 工艺条件

中图分类号: TS246.57; TS221 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-7969(2020)11-0036-05

Effects of alkalization condition on the color of cocoa powder

XU Duo, LIU Yuanfa, BAI Xue, MENG Zong

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: In order to investigate the effect of the alkalization condition on the color of the alkalinized cocoa powder, the color of the alkalinized cocoa powders prepared by cocoa powder and cocoa kernel were measured using CIELAB color parameter system. The results showed that the increases of temperature and pressure could increase the color difference (ΔE) of the alkalinized powder and deepen the degree of alkalization, and at the same temperature (120℃), when 0.1 MPa was applied, the increase of ΔE of the alkalinized cocoa powder from cocoa kernel was higher than that from cocoa powder. The longer the alkalization time, the larger the ΔE . With the increase of lye mass concentration, the ΔE increased, and the high mass concentration of lye help the alkalinized powder to form a red hue. K_2CO_3 was beneficial to increase the ΔE of the alkalinized powder from cocoa kernel, and $NaOH$, $NaHCO_3$ were favor to increase the ΔE of alkalinized powder from cocoa powder. The pH of alkalinized powder from cocoa powder and kernel increased with the increase of mass concentration of lye.

Key words: cocoa powder; alkalization process; color; color difference; process condition

可可粉是可可豆经过发酵、干燥、焙烤、杀菌、压榨去脂、粉碎得到的, 是生产巧克力的主要原料和可可饮料及烘焙制品的主要配料。可可粉具有抗氧化、调节血糖与免疫力、降低血胆固醇、防治心血管疾病等多种生理活性^[1-2]。

碱化是控制可可粉颜色和风味的必要手段, 指在天然可可 (pH 5 ~ 5.6) 中加入碱液调整酸性环境, 中和酸度, 去除可可涩味, 促进可可粉颜色从浅棕色到红色或者更深颜色的改变, 从而使得可可粉品质得到改善, 该过程相当于美拉德反应的深入^[3]。碱化方式有可可液块碱化、可可粉碱化、可可仁碱化。

目前我国关于可可碱化相关的研究较少, 而国外对可可碱化研究较多。Van Houten 首次发现在可可中加入 K_2CO_3 可中和可可酸味^[4], Bonvehí 等^[5]对可可碱化粉焙烤后的风味物质进行了分析。对可

收稿日期: 2019-09-23; 修回日期: 2020-02-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31471678, 31972112)

作者简介: 胥多 (1995), 女, 在读硕士, 主要从事油脂加工与开发的研究工作 (E-mail) xuduo0123@163.com。

通信作者: 孟宗, 教授, 博士 (E-mail) mengzong@jiangnan.edu.cn。

可粉的研究主要集中在风味与营养成分方面,对颜色方面的研究较为匮乏。Rodríguez 等^[6]对可可液块进行碱化,研究该过程碱类型与浓度对碱化粉颜色品质的影响,但可可液块碱化^[7]在碱化过程中温度不宜超过 115℃,且易致液块黏稠,目前国内企业采用较少。

影响可可碱化粉品质的参数主要有原料性质、碱化温度、碱化时间、碱化压力、碱液类型与浓度等,但工业上单纯依靠经验来控制碱化参数,并且在颜色的控制上主要采用肉眼观察,其结果因实验员、环境差异而不同,缺乏一定的理论数据基础,难以保持碱化粉的一致性与稳定性。成品可可碱化粉的 pH 是评判碱化程度以及其是否适合在某一制品中应用的重要指标^[8]。因此,研究碱化因素与可可粉颜色、pH 的关系具有一定的工业指导意义。

本文分别从碱化温度、碱化压力、碱化时间、碱液种类与质量浓度出发,以天然可可粉与一次焙烤后的可可仁为原料,分别考察各因素对可可碱化粉颜色(ΔE^* 、 L^* 、 a^* 、 b^* 值)及 pH 的影响规律,为碱化工艺的优化提供理论基础与数据支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

天然可可粉(pH 5.8)、可可仁(一次焙烤后,焙烤条件:110~120℃,30 min),无锡太湖可可有限公司提供;碳酸钾、碳酸氢钠、氢氧化钠均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

YXQ-LS-50G 立式压力蒸汽灭菌器,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;九阳 JYL-C002E 料理机;烘箱,德国 BINDER 公司;UltraScan 1166 高精度分光测色仪,美国 Hunter Lab 公司;分析天平、pH 计,美国 Mettler Toledo 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 可可粉/仁的碱化

参考文献[9]方法制备可可粉/仁碱化粉,工艺流程如下:

天然可可粉/仁→加入碱液搅拌均匀→在一定温度、压力下反应一段时间→烘箱中干燥(130℃,30 min)→研磨→过 200 目网筛→碱化粉。

1.2.2 不同碱化条件对可可粉/仁碱化粉颜色的影响

1.2.2.1 碱化温度的影响

称取 50 g 可可粉/仁与 40 mL 质量浓度为 1

g/mL K_2CO_3 溶液充分混匀,分别在 100、110、120、130、140℃ 条件下反应 30 min,130℃ 烘 30 min 后研磨,过 200 目网筛得碱化粉。测量颜色参数 L^* 、 a^* 和 b^* ,计算总色差值(ΔE)。

1.2.2.2 碱化压力的影响

称取 50 g 可可粉/仁与 40 mL 质量浓度为 1 g/mL K_2CO_3 溶液充分混匀,将其置于立式压力蒸汽灭菌器中,分别在 0.04 MPa(109℃)、0.06 MPa(113℃)、0.08 MPa(116.5℃)、0.10 MPa(120℃) 下反应 30 min,130℃ 烘 30 min 后研磨,过 200 目网筛得碱化粉。测量颜色参数 L^* 、 a^* 和 b^* ,计算总色差值(ΔE)。

1.2.2.3 碱化时间的影响

称取 50 g 可可粉/仁与 40 mL 质量浓度为 1 g/mL K_2CO_3 溶液充分混匀,分别在常压 120℃ 与 0.10 MPa(120℃) 下反应 10、20、30、40、50 min,130℃ 烘 30 min 后研磨,过 200 目网筛得碱化粉。测量颜色参数 L^* 、 a^* 和 b^* ,计算总色差值(ΔE)。

1.2.2.4 碱液类型与质量浓度的影响

称取 50 g 可可粉/仁分别与 40 mL 质量浓度分别为 0.01、0.02、0.03、0.04 g/mL K_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 与 NaOH 溶液充分混匀,于 120℃、0.10 MPa 下反应 30 min,130℃ 烘 30 min 后研磨,过 200 目网筛得碱化粉。测量颜色参数 L^* 、 a^* 和 b^* ,计算总色差值(ΔE)。

1.2.3 颜色的测定及 ΔE 的计算

采用 CIELAB 颜色参数系统比较碱化粉的颜色值,采用高精度分光测色仪测量颜色参数 L^* 、 a^* 和 b^* 。在测量之前,仪器用两个参考(标准的黑色和白色瓷砖)校准。 L^* 值代表亮度(0~100,黑-白), $+a^*$ 代表红色, $-a^*$ 代表绿色, $+b^*$ 代表黄色, $-b^*$ 代表蓝色。以天然可可粉作为对照。按下式计算 ΔE 。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

式中: $\Delta L^* = L_{\text{样品}}^* - L_{\text{天然粉}}^*$; $\Delta a^* = a_{\text{样品}}^* - a_{\text{天然粉}}^*$; $\Delta b^* = b_{\text{样品}}^* - b_{\text{天然粉}}^*$ 。

使用 EasyMatch QC 软件读取颜色指标。测定可可粉颜色时,每个可可样品重复测定多个位置的颜色值取平均值。对于人眼来说, $\Delta E < 1$,色差并不明显; $1 < \Delta E < 3$,可以观察到细微的色差; $\Delta E > 3$,可以观察到明显色差^[10]。

1.2.4 pH 的测定

根据 GB/T 20706—2006,取 1 g 可可粉/仁碱化粉于 9 mL 煮沸蒸馏水中搅拌均匀至无积块悬浮液,

快速过滤,待冷却至室温,用校正的 pH 计测定样品 pH。

1.2.5 数据分析

使用 SPSS 23 软件进行 ANOVA 差异显著性分析, $P < 0.05$ 代表结果具有显著性差异,结果表示为“平均值 \pm 标准偏差”。用 Origin 2014 软件进行数据处理与绘图。

2 结果与讨论

2.1 碱化温度对碱化粉颜色值的影响(见图 1)

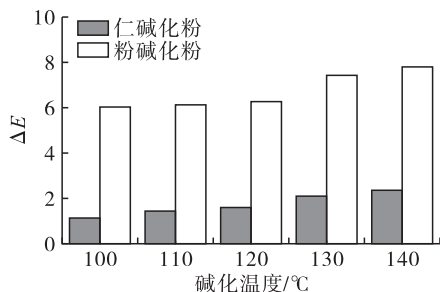


图 1 碱化温度对碱化粉 ΔE 的影响

由图 1 可以看出,当碱化温度从 100 °C 上升至 140 °C,仁碱化粉 ΔE 从 1.14 提高至 2.30,粉碱化粉 ΔE 从 6.03 提升至 7.80。仁碱化粉的 ΔE 明显小于粉碱化粉的 ΔE ,这可能是由于可可仁为较大固体颗粒,碱液难以渗透进入可可仁中,减少可可色素与碱液的接触,造成颜色变化小。当碱化温度为 100、110、120 °C,粉碱化粉 ΔE 差别不大,但是当碱化温度为 130 °C 时,粉碱化粉 ΔE 提高了 18.21%,说明适当升高碱化温度至 130 °C 有利于可可粉颜色的改变。

2.2 碱化压力对碱化粉颜色值的影响(见图 2)

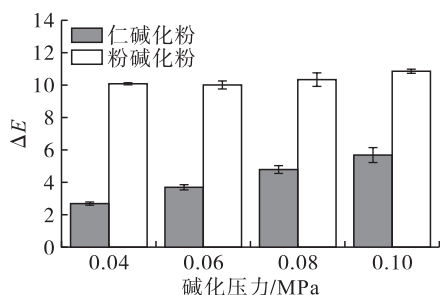


图 2 碱化压力对碱化粉 ΔE 的影响

由图 2 可以看出,在施加压力时,发现粉碱化粉 ΔE 变化很小,而仁碱化粉的 ΔE 变化较大。说明压力的提高有助于碱液渗透入可可仁,而粉碱化粉颗粒较为细腻,不需过高的压力便可与碱液充分接触,因而 ΔE 变化不大。

当常压碱化温度为 120 °C 时,仁碱化粉与粉碱化粉的 ΔE 分别为 1.61、6.27(见图 1),施加 0.1 MPa 压力时,仁碱化粉与粉碱化粉 ΔE 分别为 5.68、10.85, ΔE 分别提高了 253% 与 73%,表明相同温度

下,对可可仁碱化施加压力(0.1 MPa)可以显著提高碱化粉的 ΔE 。

2.3 碱化时间对碱化粉颜色值与 pH 的影响(见图 3、图 4)

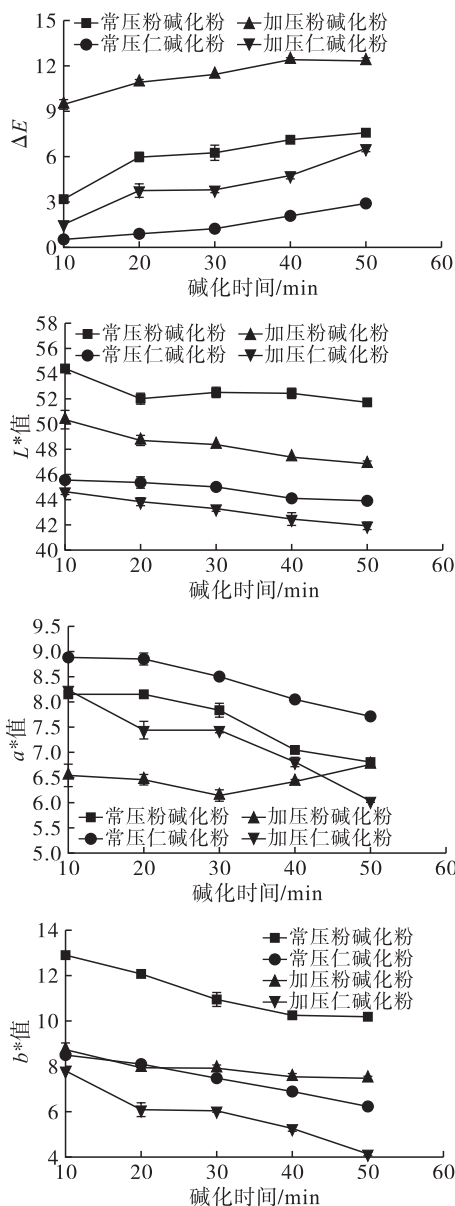


图 3 碱化时间对碱化粉 ΔE 与颜色值(L^* , a^* , b^*)的影响

由图 3 可以看出,随着碱化时间的延长,碱化粉的 ΔE 总体呈现上升的趋势,说明碱化时间越长,对于可可粉/仁碱化粉而言,碱液渗透越充分。常压条件下,仁碱化 10、20 min 时, $\Delta E < 1$,人眼感受色差并不明显。将常压碱化粉与加压碱化粉 ΔE 进行比较发现,以可可粉为原料时,加压碱化粉的 ΔE ($9.46 \pm 0.33 \sim 12.35 \pm 0.20$) 大于常压碱化粉 ($3.18 \pm 0.21 \sim 7.59 \pm 0.14$);以可可仁为原料时,加压碱化粉的 ΔE ($1.50 \pm 0.16 \sim 6.53 \pm 0.21$) 大于常压碱化粉 ($0.52 \pm 0.05 \sim 2.91 \pm 0.15$),说明在一定压力(0.1 MPa)下有助于碱液渗透,可以有效缩短碱化时间,提高生

产效率,使碱化粉颜色变化更加明显,从而改善碱化粉的颜色。

随着碱化时间的延长,不论是否加压, L^* 、 a^* 、 b^* 值均呈现降低趋势(除加压粉碱化粉 a^* 值),表明碱化粉颜色变深且颜色变化越来越明显。加压条件下可以显著影响粉碱化粉与仁碱化粉的颜色值,仁碱化粉的 L^* 、 b^* 值明显小于粉碱化粉,但是其 a^* 值大于粉碱化粉,这是由于可可仁中含有48%~58%的可可脂,而脂肪有助于形成可可红色色调。

可可产品的pH是评判可可碱化程度的重要指标。如图4所示,常压条件下,随碱化时间的延长,碱化粉的pH升高,这是由于碱化过程中中和了天然可可粉中存在的游离酸。加压条件下,在50 min时,碱化粉的pH略有降低,这可能是由于加压条件下,碱液部分挥发未能及时中和可可粉中游离酸所致。

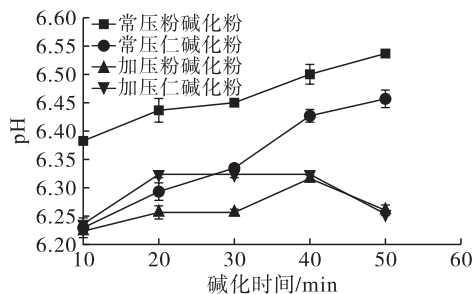


图4 碱化时间对碱化粉pH的影响

综上,在碱化过程中施加压力可促进碱化粉颜色改变。但是,Moser^[11]指出,过度的压力或搅动可能导致可可脂扩散到碎粒的表面,导致流动性发生变化等问题。因此,应结合生产寻求合适的压力条件进行加压碱化。

2.4 碱液类型与质量浓度对碱化粉颜色值与pH的影响

碱液类型及质量浓度对可可粉/仁碱化粉 ΔE 的影响见图5。

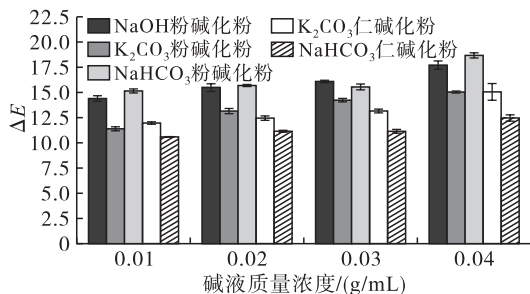


图5 碱液类型与质量浓度对碱化粉 ΔE 的影响

由于NaOH与可可仁中可可脂会发生皂化反应,因此仅对可可粉进行NaOH碱化。由图5可以看出,随着碱液质量浓度的提高,碱化粉的 ΔE 呈现

增加的趋势。由此可知,高浓度的碱液可以较大程度改变可可粉的颜色。用NaOH、NaHCO₃对可可粉进行碱化时,其 ΔE 大于K₂CO₃粉碱化粉,而当用K₂CO₃进行仁碱化时,其 ΔE 均大于NaHCO₃仁碱化,说明K₂CO₃有利于增加仁碱化粉的 ΔE ,NaOH、NaHCO₃对粉碱化粉的 ΔE 改变有利。

a^*/b^* 值越高,可可粉越红,大多数商业化可可碱化粉的 a^*/b^* 值为1.25左右。碱液类型与质量浓度对碱化粉 a^*/b^* 值的影响见图6。

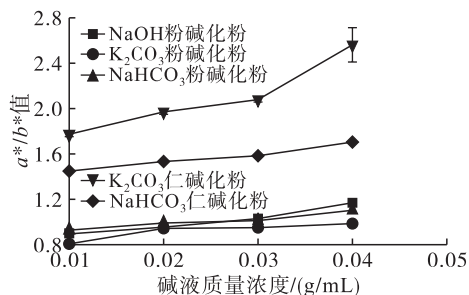


图6 碱液类型与质量浓度对碱化粉 a^*/b^* 值的影响

由图6可以看出:K₂CO₃仁碱化粉与NaHCO₃仁碱化粉的 a^*/b^* 值均大于1.25,较普通商业粉更红;随着不同类型碱液质量浓度的增加, a^*/b^* 值升高,表明随着碱液质量浓度的提高,碱化粉颜色红色色调增强,同时黄色色调减弱;仁碱化粉的 a^*/b^* 大于粉碱化粉,因此仁碱化后的可可粉颜色红色调更多。此现象与Pablo等^[12]研究的结果相符。

图7为碱液类型及质量浓度对碱化粉pH的影响。

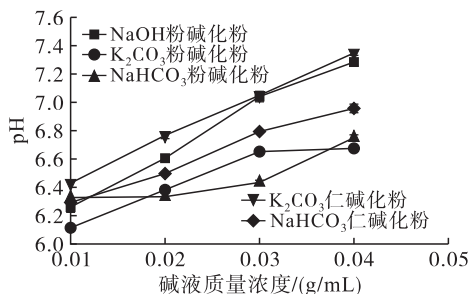


图7 碱液类型与质量浓度对碱化粉pH的影响

由图7可以看出,随着碱液质量浓度的增加,碱化粉pH均呈现上升趋势。高浓度碱液条件更加有利于花青素聚合参与美拉德反应从而形成更深的颜色。

3 结论

本文初步探讨碱化温度、碱化压力、碱化时间、碱液类型与质量浓度对可可粉/仁碱化粉颜色与pH的影响。结果表明:碱化程度越深,碱化粉的pH越高,色差值越大;温度的升高(100~140℃)有利于仁碱化粉与粉碱化粉色差值的提高;碱化时间越长,

(下转第67页)

- dipeptidyl peptidase IV – inhibitory activity of peptides from bovine and caprine milk casein by in silico and in vitro analyses[J]. *Int Dairy J*, 2016, 53:37–44.
- [6] WANG F, YU G Y, ZHANG Y Y, et al. Dipeptidyl peptidase IV inhibitory peptides derived from oat (*Avena sativa* L.), buckwheat (*Fagopyrum esculentum*), and highland barley (*Hordeum vulgare trifurcatum* (L.) Trofim) proteins[J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63:9543–9549.
- [7] HATANAKA T, INOUE Y, ARIMA J, et al. Production of dipeptidyl peptidase IV inhibitory peptides from defatted rice bran[J]. *Food Chem*, 2012, 134:797–802.
- [8] ZHANG Y, CHEN R, CHEN X L, et al. Dipeptidyl peptidase IV – inhibitory peptides derived from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.) proteins[J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64: 831–839.
- [9] 珠娜,李勇. 核桃肽生物活性的研究进展[J]. *中国食物与营养*, 2018, 24(12):58–62.
- [10] SHENG J Y, YANG X Y, CHEN J T, et al. Antioxidative effects and mechanism study of bioactive peptides from defatted walnut (*Juglans regia* L.) meal hydrolysate[J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67: 3305–3312.
- [11] LIU M, DU M, ZHANG Y C, et al. Purification and identification of an ACE inhibitory peptide from walnut protein[J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61:4097–4100.
- [12] YANG X, SUN J, TAO J M, et al. The allergenic potential of walnuts treated with high pressure and heat in a mouse model of allergy[J]. *Innov Food Sci Emerg*, 2017, 39: 165–170.
- [13] LIU M C, YANG S J, YANG J P, et al. Neuroprotective and memory – enhancing effects of antioxidant peptide from walnut (*Juglans regia* L.) protein hydrolysates[J]. *Nat Prod Commun*, 2019, 14(7):1–13.
- [14] ADLER – NISSEN J. *Enzymic hydrolysis of food proteins* [M]. New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1986: 110–125.
- [15] SCHAGGER H. Tricine – SDS – PAGE[J]. *Nat Protoc*, 2006, 1(1): 16–22.
- [16] ZHANG Y, CHEN R, MA H, et al. Dipeptidyl peptidase IV – inhibitory peptides from trypsin/chymotrypsin – treated goat milk casein hydrolysates by 2D – TLC and LC – MS/MS [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63:8819–8828.
- [17] 王俊强,孔祥珍,华欲飞. 大豆肽钙螯合物的制备、稳定性及表征[J]. *中国油脂*, 2019, 44(10):46–50.
- [18] SONG W G, KONG X Z, HUA Y F, et al. Antioxidant and antibacterial activity and in vitro digestion stability of cottonseed protein hydrolysates [J]. *LWT – Food Sci Technol*, 2020, 118:108724.
- [19] FU Y, YOUNG J F, DALSGAARD T K, et al. Separation of angiotensin I – converting enzyme inhibitory peptides from bovine connective tissue and their stability towards temperature, pH and digestive enzymes [J]. *Int J Food Sci Tech*, 2015, 50:1234–1243.
- [20] MAHMOODANI F, GHASSEM M, BABJI A, et al. ACE inhibitory activity of pangasius catfish (*Pangasius sutchi*) skin and bone gelatin hydrolysate [J]. *J Food Sci Tech*, 2014, 51:1847–1856.

(上接第39页)

L^* 、 a^* 、 b^* 值均降低,仁碱化粉 a^* 值大于粉碱化粉;加压碱化可以大大提高碱化效率,在120℃下,施加0.1 MPa压力时,仁碱化粉与粉碱化粉的 ΔE 分别比未施加压力时提高了253%与73%;碱液质量浓度越高,碱化粉的 a^*/b^* 值越高,红色色调增加,高浓度的碱液有助于碱化粉增强红色色调。

参考文献:

- [1] 杨珊. 可可粉的质量标准研究[D]. 武汉:湖北中医药大学, 2013.
- [2] 余诗庆,杜传来. 我国可可粉的应用和生产现状、问题分析与对策[J]. *安徽科技学院学报*, 2005, 19(4):24–30.
- [3] GUTIÉRREZ T J. State of the art chocolate manufacture: a review[J]. *Compr Rev Food Sci Food Safety*, 2017, 16(15):1313–1344.
- [4] WELLS M A. Industrial chocolate manufacture and use [J]. *Trends Food Sci Technol*, 1999, 10(8):278.
- [5] BONVEHÍ J S, COLL F V. Factors affecting the formation of alkylpyrazines during roasting treatment in natural and alkalinized cocoa powder[J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(13):3743–3750.
- [6] RODRÍGUEZ P, PÉREZ E, GUZMÁN R. Effect of the types and concentrations of alkali on the color of cocoa liquor[J]. *J Sci Food Agric*, 2009, 89(7):1186–1194.
- [7] BECKETT S T. *Industrial chocolate manufacture and use* [M]. New York: Springer US, 1994.
- [8] 佚名. 可可粉的特性与应用[J]. *中国食品工业*, 1997(12):14,16.
- [9] 冯芸. 可可仁/粉碱化工艺的研究[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2008.
- [10] BODART M, DE PENARANDA R, DENEYER A, et al. Photometry and colorimetry characterisation of materials in day lighting evaluation tools[J]. *Building Environ*, 2008, 43(12):2046–2058.
- [11] MOSER A. Alkalinizing cocoa and chocolate[J]. *Manufacturing Confectioner*, 2015, 7:31–38.
- [12] PABLO R, ELEVINA P, ROMEL G. Effect of the types and concentrations of alkali on the color of cocoa liquor [J]. *J Sci Food Agric*, 2010, 89(7):1186–1194.