

烛果油的组成特征及其对巧克力抗霜性影响的研究

周沁颖, 金俊, 王颖琪, 王雨昕, 金青哲, 王兴国

(江南大学食品学院, 江苏省食品安全与质量控制协同创新中心,
国家功能食品工程技术研究中心, 江苏无锡 214122)

摘要: 烛果油富含 1,3-硬脂酸-2-油酸甘油三酯(StOSt), 是可可脂的理想改良剂。为探究烛果油在巧克力中的应用效果, 以市售烛果油为研究对象, 分析其组成特征, 并研究其与可可脂复配的相行为及复配体系在经典黑巧克力中的抗霜性能。结果显示: 烛果油中的 StOSt(57.1%) 和甘油二酯(6.65%) 含量显著高于可可脂的(23.8%、4.48%), 且烛果油中低熔点甘油三酯含量也高于可可脂的; 烛果油在室温下的固体脂肪含量比可可脂低 10~20 百分点; 当烛果油与可可脂按质量比 9:1 复配时, 其相应的巧克力抗霜性显著强于可可脂基巧克力, 其中, 合适的 StOSt、POST、POP 三者比例(10:3:1) 提高了油基的相容性, 而适当的甘油二酯含量有助于保持相的均一性。综上, 烛果油可应用于巧克力中以延缓巧克力起抗霜。

关键词: 烛果油; StOSt; 相容性; 巧克力; 抗霜性

中图分类号: TS225.1; TS274 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2024)03-0116-05

Composition characteristics of kokum fat and its effects on bloom resistant abilities of chocolates

ZHOU Qinying, JIN Jun, WANG Yingqi, WANG Yuxin,
JIN Qingzhe, WANG Xingguo

(National Engineering Research Center for Functional Food, Collaborative Innovation Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Kokum fat is rich in StOSt and is an ideal modifier for cocoa butter. In order to explore the effect of its application in chocolate, commercial kokum fat was taken as the research object, its composition characteristics were analyzed, and the phase behavior of the compound with cocoa butter and the bloom resistance abilities of the compound system in classic dark chocolate were studied. The results showed that the contents of StOSt (57.1%) and diglycerol (6.65%) in kokum fat were significantly higher than that in cocoa butter (23.8%, 4.48%), and the content of low-melting triglyceride in kokum fat was also higher than that in cocoa butter. The solid fat content of kokum fat at room temperature was 10 to 20 percentage point lower than that of cocoa butter. Chocolate formulated with the binary fat containing 90% of kokum fat and 10% of cocoa butter exhibited desirable bloom resistance compared with cocoa butter based-chocolate. It was suggested that when the ratio of StOSt/POST/POP was 10:3:1, the compatibility of fat phase could be improved, and desirable levels of diglycerides contributed to maintain phase homogeneity. In conclusion, kokum fat can be applied in the production of chocolate to delay the bloom of chocolate.

Key words: kokum fat; StOSt; compatibility; chocolate; bloom resistant ability

收稿日期: 2023-01-12; 修回日期: 2023-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(32001653)

作者简介: 周沁颖(2002), 女, 在读本科, 油脂加工专业
(E-mail) zqy_jndx@163.com。

通信作者: 金俊, 副研究员(E-mail) junjin@jiangnan.edu.cn。

烛果(Kokum, *Garcinia indica*), 俗称印度山竹, 主要生长在印度西部, 其种子中提取的脂肪即为烛

果油^[1]。历史上,印度居民将烛果油作为烹调用油和药用油^[2];随着食品工业的快速发展,至20世纪,烛果油的使用价值被进一步挖掘,开始作为食品专用油、化妆品用油;欧盟在2000/36/EC中,将烛果油作为类可可脂的指定原料之一^[3]。可可脂作为巧克力的连续相,是产品具有良好口感和质构的关键,但可可脂在25~30℃时易融化,其所制得的巧克力在炎热和缺乏冷链等地区会出现变软、起霜等严重的质量问题^[4]。因此,改善油基的耐热性是解决巧克力在高温地区产生质量问题的首选方案。

添加可可脂改良剂可改善巧克力的耐热性,同时也会相应提高抗霜性^[5-7]。然而,随着各类可可脂改良剂的应用,其存在的问题逐渐显现,如部分产品在1,3-硬脂酸-2-油酸甘油三酯(StOSt)含量提高后,虽提高了耐热性,却加速了起霜。Ghazani等^[8]用改性藻油制成的巧克力在加速起霜试验中得到的白度指数与纯可可脂基巧克力相比明显偏高。分析发现,这类可可脂改良剂中除了含有高含量的StOSt外,还含有10%以上的StOO和POO(P为棕榈酸)等熔点相对较低的甘油三酯,这些低熔点甘油三酯在30℃时均已完全熔化,在温度逐渐下降到20℃过程中POO仍呈液态,StOO则开始凝固并在表面重结晶,导致霜斑出现。此外,可可脂改良剂中微量的甘油二酯也可能通过影响晶体排列而加速巧克力起霜,其程度主要受不同油脂中甘油二酯种类及含量的影响^[9]。

我国是新兴的巧克力市场,受温度和冷链缺乏的影响,亟须发展耐热巧克力制造技术。烛果油具有与可可脂一致的甘油三酯类型,即单不饱和对称型甘油三酯,其中StOSt占58%~81%,整体熔点可达38~42℃,而烛果油是可可脂改良剂的理想原料用油^[10-12]。但由于烛果油熔点高于人体温度,通常将其与可可脂复配使用,从而避免巧克力在口中出现嚼蜡感^[5,13]。由于烛果油同样含有一定量的StOO、POO和甘油二酯等成分,在温变环境中对巧克力品质的影响尚未明确,限制了烛果油的标准应用与产业化开发。本文系统研究了烛果油与可可脂复配体系的相行为,并考察其所制巧克力的抗霜性能,以期耐热、抗霜巧克力的油基研制提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

烛果油〔酸值(KOH)0.9 mg/g,过氧化值0.11 g/100 g,含棕榈酸8.9%、硬脂酸44.2%、油酸40.8%、亚油酸2.2%、花生酸3.9%〕,Better shea

Butter公司;可可脂(棕榈酸32.8%、硬脂酸32.2%、油酸31.7%、亚油酸2.4%、花生酸0.9%),绍兴启利兴光可可脂制品有限公司;可可粉,Navitas公司;冰糖粉,上海裕田农业科技有限公司;磷脂,郑州裕和食品添加剂有限公司;正戊烷、异丙醇、甲酸等,国药集团化学试剂有限公司。

MQC-23低场脉冲式核磁共振仪,英国Oxford公司;高效液相色谱仪(配示差折光检测器)、7820A气相色谱仪(配备氢离子火焰检测器),美国安捷伦科技有限公司;调温机,美国ChocoVision公司;电热恒温培养箱,上海坤天实验仪器有限公司;色度色差仪,深圳市三恩时科技有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 烛果油基巧克力油脂的制备

将烛果油与可可脂恒温加热,使其熔化后,分别按100:0、90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、40:60、30:70、20:80、10:90、0:100的质量比混匀,分别命名为烛果油、复配油I、复配油II、复配油III、复配油IV、复配油V、复配油VI、复配油VII、复配油VIII、复配油IX、可可脂。

1.2.2 巧克力的制备

参照文献[14]的方法制备排块黑巧克力。其中油脂39.6%、可可粉20%、糖粉40%、大豆卵磷脂0.4%,采用调温机进行调温处理(温度以1.34℃/min速率升至42.8℃,再以0.86℃/min速率下降至31.5℃),获得稳定的V晶型,注模冷却制得排块黑巧克力。

1.2.3 油脂脂质组成的测定

采用高效液相色谱法测定油脂的脂质组成。称取1g样品,用40mL正己烷溶解并充分混匀,过0.22μm有机滤膜,进高效液相色谱仪分析。高效液相色谱分析条件:硅胶色谱柱(5μm,4.6mm×250mm);流动相为正己烷-异丙醇-甲酸(体积比15:1:0.003),流速1.0mL/min;进样量10μL。

1.2.4 油脂甘油三酯组成的测定

采用气相色谱法测定油脂的甘油三酯组成。准确称取10mg油样于5mL离心管中,加异丙醇配制成质量浓度为5mg/mL的溶液,过0.22μm有机滤膜,进气相色谱仪分析。气相色谱分析条件:CP-TAP CB毛细管柱(0.10μm,0.25mm×25mm);载气为氦气,流速1.0mL/min;进样口温度360℃;氢火焰离子检测器(FID)温度375℃;分流比1:5;升温程序为初始温度300℃,以5℃/min升至350℃,保持50min;进样量1.0μL。各甘油三酯通过标品和总碳原子数进行定性与定量。

1.2.5 油脂固体脂肪含量的测定

采用低场脉冲式核磁共振仪测定固体脂肪含量。按 AOCS Cd 16b-93 方法,将样品在 80℃ 充分熔化后加入核磁管,先在 0℃ 保温 2 h,然后在 26.5℃ 保温 40 h,最后在 0℃ 保温 2 h 进行稳定化处理(前期研究证实,对于富含单不饱和对称型甘油三酯的油脂,经稳定化处理后形成 V 晶型^[15])后,在 0~35℃ 温度区间内,测定其固体脂肪含量,并绘制等固曲线相图,分析二元复配体系的相容性。

1.2.6 巧克力加速起霜试验

将巧克力置于 20、30℃ 环境中各 12 h 波动储存 25 d。每隔 24 h 进行色度色差测量,记录 L^* (白度)值、 a^* 值、 b^* 值,并用公式(1)计算白度指数(I_w)。白度指数值越大,表明巧克力霜变程度越严重。同时观察巧克力外观变化。

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

1.2.7 数据处理

所有数据利用 Excel 软件分析标准差,采用 Origin 2021 和 Excel 作图。

2 结果与讨论

2.1 脂质组成

烛果油、可可脂及其二元复配体系的脂质组成见表 1。

由表 1 可知,烛果油和可可脂都以甘油三酯为主要成分,分别占 89.16% 和 95.53%。烛果油含甘油二酯 6.65%,高于可可脂的 4.48%。在类似油脂

体系中,仅 0.7% 的甘油二酯含量就可以延缓脂肪晶体晶型的转换^[16],而当其含量达到 2%~3% 时,晶型转换则需要更长的时间^[17],但经过科学地调温也可获得稳定的晶体结构,且此时不影响油基的固体脂肪含量^[9,18]。本研究中烛果油与可可脂复配后,二元复配体系含 4.68%~6.35% 的甘油二酯,可能会在一定程度上影响巧克力的调温和稳定性,需进一步考察。

表 1 烛果油、可可脂及其二元复配体系的

样品	脂质组成				%
	甘油三酯	1,3-甘油二酯	1,2-甘油二酯	总甘油二酯	
烛果油	89.16±2.69	2.32±0.04	4.33±0.05	6.65±0.01	
复配油 I	91.28±0.14	2.23±0.08	4.13±0.01	6.35±0.07	
复配油 II	91.88±0.48	2.20±0.03	3.70±0.09	5.90±0.07	
复配油 III	91.72±0.21	2.58±0.36	3.53±0.17	6.11±0.18	
复配油 IV	92.42±0.24	2.15±0.01	3.24±0.01	5.39±0.01	
复配油 V	92.49±0.05	2.43±0.14	3.13±0.16	5.56±0.01	
复配油 VI	93.12±0.24	2.55±0.15	2.84±0.05	5.39±0.10	
复配油 VII	91.85±1.99	2.47±0.06	2.48±0.16	4.96±0.22	
复配油 VIII	90.61±0.27	2.80±0.13	2.20±0.12	5.00±0.26	
复配油 IX	89.70±0.02	2.49±0.07	2.19±0.29	4.68±0.22	
可可脂	95.53±0.19	2.59±0.07	1.89±0.13	4.48±0.06	

2.2 甘油三酯组成

油脂性质主要与甘油三酯的种类及含量相关。烛果油、可可脂及其二元复配体系的主要甘油三酯组成见表 2。

表 2 烛果油、可可脂及其二元复配体系的主要甘油三酯组成

样品	主要甘油三酯组成								%
	PPP	POP	PStSt	POSt	POO	StOSt	StOO	OOO	
烛果油	0.3±0.1	3.0±0.4	1.0±0.1	14.8±0.8	2.5±0.6	57.1±2.2	10.7±0.6	1.5±0.6	
复配油 I	0.3±0.1	5.1±0.1	1.1±0.2	17.3±1.2	2.4±0.5	53.6±1.9	9.8±0.5	1.4±0.6	
复配油 II	0.4±0.1	6.7±0.3	1.2±0.3	20.3±0.8	2.3±0.5	50.4±2.0	8.9±0.3	1.3±0.3	
复配油 III	0.5±0.1	8.4±0.1	1.3±0.3	22.8±1.2	2.2±0.5	47.4±2.3	8.0±0.2	1.1±0.1	
复配油 IV	0.6±0.1	10.0±0.4	1.4±0.4	25.9±0.7	2.0±0.4	43.8±1.8	7.1±0.1	1.2±0.3	
复配油 V	0.7±0.1	12.2±1.3	1.5±0.4	28.6±0.6	1.9±0.4	40.3±1.9	6.2±0.0	1.2±0.3	
复配油 VI	0.7±0.1	13.0±1.3	1.6±0.5	31.4±0.6	1.8±0.4	36.9±1.9	5.1±0.1	1.2±0.1	
复配油 VII	0.8±0.1	15.5±1.4	1.7±0.5	34.2±0.5	1.7±0.3	33.6±0.1	4.3±0.2	1.0±0.1	
复配油 VIII	0.9±0.2	17.0±1.1	1.8±0.6	37.0±0.5	1.6±0.3	30.0±2.1	3.4±0.3	0.9±0.1	
复配油 IX	1.0±0.2	18.7±1.3	1.9±0.7	39.7±0.5	1.5±0.2	26.8±1.8	2.5±0.5	0.9±0.1	
可可脂	1.1±0.2	20.5±1.5	2.0±0.7	42.5±0.4	1.4±0.2	23.8±1.2	1.6±0.6	0.8±0.1	

由表 2 可知,烛果油含 57.1% 的 StOSt,与可可脂复配后,各二元复配体系的 StOSt 含量在 26.8%~53.6% 之间,可可脂中的 StOSt 含量显著低于烛果油的。相比可可脂,烛果油中的 POSt 和 POP 含量较低,而 StOO 和 POO 等低熔点甘油三酯含量较高,这可能会影响巧克力的耐热性。

2.3 固体脂肪含量

烛果油、可可脂及其二元复配体系的固体脂肪含量如图 1 所示。

由图 1 可知,烛果油显示出与可可脂类似的熔化曲线,在 0~30℃ 固体脂肪含量随温度的升高逐渐下降,30℃ 后所有样品的固体脂肪含量骤降,

35℃时降至0,体现了室温下良好的固体性和口腔温度下理想的口融性。烛果油在室温下的固体脂肪含量比可可脂低10~20百分点,两者复配体系各温度下的固体脂肪含量介于两者之间,但总体上添加较高比例的烛果油会降低复配体系在各温度下的固体脂肪含量。例如,复配油I(含90%烛果油),在0~20℃的固体脂肪含量比复配油IX(含10%烛果油)低15~20百分点。

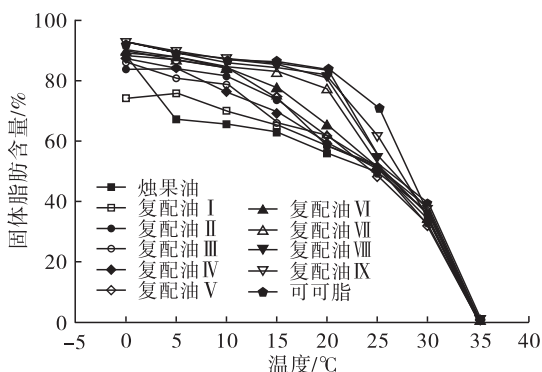
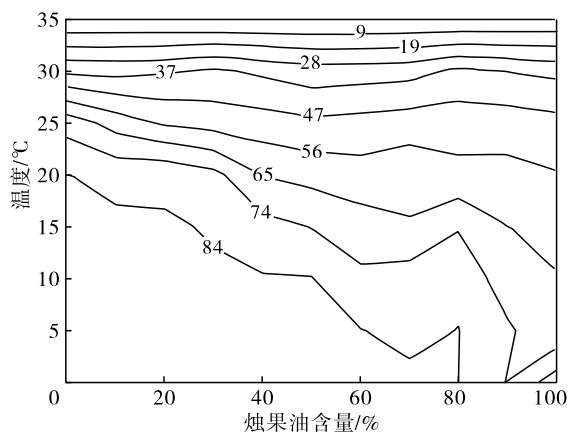


图1 烛果油、可可脂及其二元复配体系的固体脂肪含量

2.4 二元复配体系的相容性

烛果油与可可脂二元复配体系的等固曲线相图如图2所示。



注:曲线上数字表示固体脂肪含量

图2 二元复配体系的等固曲线相图

由图2可知,在30~33℃,二元复配体系的等固曲线基本呈平行直线,说明此时各配比下相容性理想^[6,19]。当复配体系处于低于30℃的环境时,相容性发生变化,尤其当烛果油占比为60%~70%时,等固曲线呈凹型,呈典型的共晶现象,说明这一配比范围时体系在储存过程中可能出现相分离并发展为新相,从而导致产品失光、失色。

2.5 烛果油基巧克力的抗霜性能

烛果油、可可脂及各复配油制备的巧克力,在20、30℃温变环境中储存25 d,其白度指数变化见图3。

由图3可知,可可脂基巧克力白度指数从第7天开始快速增加,到第10天增至最大,随后趋于平稳,观察其外观,发现第10天可可脂基巧克力表面已被白霜覆盖。烛果油基巧克力在温变环境储存的25 d内白度指数均未出现明显变化,在第25天时巧克力的外表出现了少量白霜。对于二元复配体系,复配油I在储存的25 d内其白度指数最小,抗霜性最好,复配油II的次之,而复配油IX则表现出与可可脂基巧克力几乎一样的白度指数变化趋势和快速起霜现象。

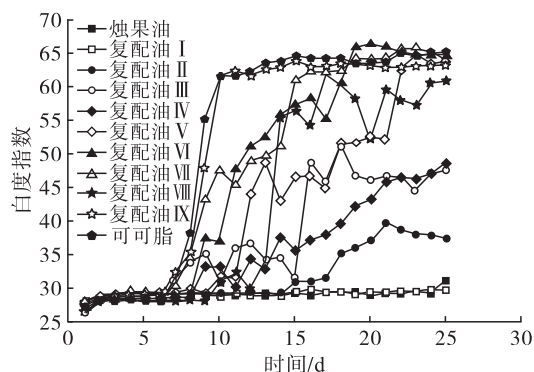


图3 巧克力的白度指数变化

上述研究结果与二元复配体系的熔化行为(图1)不匹配,即熔点较高的组别,其巧克力抗霜性能反而较弱。与通常认为的高熔点油基是提高巧克力抗霜性的物质基础,可减少因液油迁移和重结晶导致起霜^[6,20]的结论不一致。这可能是因为,巧克力霜变的成因复杂,还受StOSt、POSt、POP三者比例,甘油二酯含量和整体油基相容性的影响。

StOSt、POSt和POP作为巧克力油基的框架成分,可视为产品的结构基础。Wang等^[21]研究了三者不同比例所构框架的相行为,结果发现StOSt、POSt和POP含量分别约为45%、25%和8%(即三者比例接近6:3:1)时,复配体系相容性理想。类似地,Ghazani等^[22]也发现三者的理想比例为4:4:2。相反,当StOSt含量约为10%时,体系易出现共晶,易出现相分离^[23-24]。对于本研究中的二元复配体系,复配油I抗霜性最好,其对应的StOSt、POSt和POP的比例为10:3:1。

此外,烛果油的甘油二酯含量高于可可脂,可在一定程度上延缓经调温形成V晶型,以及油基晶型进一步转为VI晶型的进程,相的均一性较好。VI晶型通常认为与起霜相关,巧克力若能长期保持在V晶型,则对抗霜有积极的帮助^[6,9]。

3 结论

烛果油含57.1%的StOSt及近20%的低熔点甘油三酯和甘油二酯,使其室温下的固体脂肪含量低

于可可脂的,但相比可可脂其抗霜性能未降低。在可可脂中复配一定比例的烛果油可显著提高巧克力的抗霜性,推测原因:一是此时巧克力油脂的 StOSt、POSt 和 POP 三者比例恰当,体系相容性理想;二是适当提高了甘油二酯含量,有助于保持油基相的均一性。本文探明了烛果油与可可脂的相行为及在经典黑巧克力中的应用效果,可为烛果油及类似富含 StOSt 油脂的开发提供借鉴。

参考文献:

- [1] PATIL R V, PAWAR K D. DNA based molecular markers discriminate genders of commercially important dioecious tree Kokum, *Garcinia indica* (choicy) [J/OL]. *Biocatal Agric Biotechnol*, 2019, 21: 101319 [2023 - 12 - 10]. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101319>.
- [2] BALIGA M S, BHAT H P, PAI R J, et al. The chemistry and medicinal uses of the underutilized Indian fruit tree *Garcinia indica* Choisy (kokum): A review [J]. *Food Res Int*, 2011, 44(7): 1790 - 1799.
- [3] Directive 2000/36/EC of the European parliament and of the Council of 23 June 2000 relating cocoa and chocolate products intended for human consumption [EB/OL]. (2000 - 06 - 23) [2023 - 12 - 10]. <https://www.legislation.gov.uk/eudr/2000/36>.
- [4] 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,2019.
- [5] JIN J, JIN Q, AKOH C C, et al. StOSt - rich fats in the manufacture of heat - stable chocolates and their potential impacts on fat bloom behaviors [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2021, 118: 418 - 430.
- [6] 华聘聘. 巧克力制品起霜的主要原因[J]. *食品科学*, 1994(6): 20 - 23.
- [7] URAGAMI A, TATEISHI T, MURASE K, et al. The development of hard butter by solvent fractionation system [J]. *J Jpn Oil Chem Soc*, 1986, 35(12): 995 - 1000.
- [8] GHAZANI S M, ZOU L, RAKITSKY W G. Algal butter, a novel cocoa butter equivalent: Chemical composition, physical properties, and functionality in chocolate [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2018, 95(10): 1239 - 1251.
- [9] 陈昕玥,顾晓霞,王雨昕,等. 甘油二酯对可可脂类油脂结晶和巧克力起霜的影响研究进展[J]. *中国油脂*, 2023, 48(4): 46 - 50.
- [10] NAGAVEKAR N, KUMAR A, DUBEY K, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of kokum fat from *Garcinia indica* kernels and its application as a gelator in oleogels with oils [J/OL]. *Ind Crops Prod*, 2019, 138: 111459 [2023 - 12 - 10]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.06.022>.
- [11] 金俊, PEMBE W M, 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.
- [12] REDDY S Y, PRABHAKAR J V. Cocoa butter extenders from Kokum (*Garcinia indica*) and Phulwara (*Madhuca butyracea*) butter [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1994, 71: 217 - 219.
- [13] MAHESHWARI B, YELLA R S. Application of kokum (*Garcinia indica*) fat as cocoa butter improver in chocolate [J]. *J Sci Food Agric*, 2005, 85(1): 135 - 140.
- [14] JIN J, JIN Q, WANG X, et al. Improving heat and fat bloom stabilities of "dark chocolates" by addition of mango kernel fat - based chocolate fats [J]. *J Food Eng*, 2019, 246: 33 - 41.
- [15] JIN J, AKOH C C, JIN Q Z, et al. Preparation of mango kernel fat stearin - based hard chocolate fats via physical blending and enzymatic interesterification [J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2018, 97: 308 - 316.
- [16] RAY J, SMITH K W, BHAGGAN K, et al. Crystallization and polymorphic behavior of shea stearin and the effect of removal of polar components [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2013, 115(10): 1094 - 1106.
- [17] REDDY S Y, PRABHAKAR J V. Effect of diglycerides on the solidification properties of sal (*Shorea robusta*) fat [J]. *Lipid*, 1987, 89(10): 394 - 397.
- [18] RAY J, SMITH K W, BHAGGAN K, et al. Characterisation of high 1,3 - distearoyl - 2 - oleoyl - sn - glycerol content stearins produced by acidolysis of high oleic sunflower oil with stearic and palmitic acids [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2014, 116(5): 532 - 547.
- [19] ZHANG Z, SONG J, LEE W J, et al. Characterization of enzymatically interesterified palm oil - based fats and its potential application as cocoa butter substitute [J/OL]. *Food Chem*, 2020, 318: 126518 [2023 - 12 - 10]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126518>.
- [20] 王风艳. 月桂酸类代可可脂巧克力起霜机理及品质改善[D]. 江苏 无锡:江南大学,2012.
- [21] WANG Y X, JIN J, ZENG W, et al. Classification and feasibility of mango kernel fat and its stepwise fractionated stearins for use in heat - stable chocolate fats [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2023, 58(2): 557 - 566.
- [22] GHAZANI S M, MARANGONI A G. The ternary solid state phase behavior of triclinic POP, POS, and SOS and its relationship to CB and CBE properties [J]. *Cryst Growth Des*, 2019(2): 704 - 713.
- [23] JONES G V, HAMMOND E G. Analysis of the glyceride structure of cocoa butter by thermal gradient crystallization [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1961, 38: 69 - 73.
- [24] SMITH K W, BHAGGAN K, TALBOT G. Phase behavior of symmetrical monounsaturated triacylglycerols [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2013, 115(8): 838 - 846.