

表2 不同粉磨时间马铃薯淀粉糊凝沉前后抗酶解淀粉含量

样品号	球磨时间(h)	凝沉前抗酶解淀粉含量(%)	凝沉后抗酶解淀粉含量(%)
1	0	0.33	1.65
2	5	0.20	1.39
3	10	0.13	1.35
4	25	0.10	1.31
5	50	0.10	1.21
6	75	0.09	1.39
7	100	0.10	1.28
8	200	0.11	1.22

破坏而变得可被酶水解,故抗酶解淀粉的含量减少。

淀粉糊放置一段时间后会出凝沉现象,其原因是糊中的链粉分子通过羟基生成分子间氢键,重新排列和缔合成结晶度较高的结构,或是相互形成局部紧密聚集状的不溶于水的非结晶状凝胶,这些重结晶物或凝胶都难被酶水解。表2的数据说明不同粉磨时间的马铃薯淀粉糊经凝沉处理后,抗酶解淀粉含量都有较大增加,这也表明凝沉淀粉主要是抗酶解淀粉(R3)。

3 结论

马铃薯淀粉经过粉磨处理后,其颗粒发生破碎的同时,机械力化学效应也破坏了淀粉的层状结构并使得双螺旋结构变得松散,同时引起晶格畸变,导致非晶化。随着粉磨时间越长,机械力化学效应越明显,从而影响了马铃薯淀粉的消化性能和抗酶解性能。微细化后的马铃薯淀粉颗粒的消化速度远远大于原淀粉,粉磨时间越长,微细化程度越高的淀粉颗粒越易被消化,当粉磨时间达到75h后的淀粉颗粒的消化性能与相应的淀粉糊的消化性能接近。机械力化学效应能使淀粉分子中的一些天然抗酶解淀粉颗粒和不易被酶

水解的异变结构发生改变,变得能被酶作用,导致马铃薯淀粉的抗酶解淀粉含量降低。而经凝沉处理后样品的抗酶解淀粉含量都有显著增加。微细粉碎虽然引起了淀粉颗粒的结晶结构和理化性质发生变化,但并没有改变淀粉的化学结构,因此马铃薯粉及微细化产物的糊的消化性能基本相同。总而言之,机械力化学效应使得马铃薯淀粉颗粒对酶的敏感性增强,生物反应活性大大提高。

参考文献

- 1 久保辉一郎. 无机物のメカノクミストリー. 东京: 综合技术出版, 1987.
- 2 李晓玺, 温其标. 抗酶解淀粉的研究进展及其在食品工业中的应用. 食品工业科技, 2000, 3: 72~74.
- 3 [日]二国二郎主编. 淀粉科学手册. 北京: 轻工业出版社, 1990.
- 4 Englyst H N, and Cummings J H. Resistant starch, a new food component: a classification of starch for nutritional purposes. In Cereal in a European Context, 1st European Conference on Food Science and Technology. Morton I D ed, Ellis Horwood Ltd. Chichester, England. 1987, 221~2333.

香菇和茶叶对调温型巧克力结晶行为影响研究

高荫榆 游海 熊春红 刘梅森 陈才水 南昌大学食品科学与工程系 330047

摘要 前期研究表明香菇和茶叶有很好的抗霜效果,为进一步研究香菇和茶叶在调温巧克力中对乌柏类可可脂结晶行为的影响,分别用XRD和DSC对乌柏类可可脂的香菇巧克力(LC)、茶叶巧克力(TC)和对照样巧克力(CC)在调温过程中的结晶行为进行了测试,结果表明降温 and 回温二阶段结晶行为差异显著,而且,LC和TC在浇模时所形成晶相熔点分别为29.62℃和27.84℃,明显比对照组CC熔点(21.93℃)高,说明香菇和茶叶在浇模时有助于形成对照组更

国家自然科学基金资助项目(29772013)

多的稳定晶相,进一步证明其抗霜效果与动力学结果一致。

关键词 巧克力 调温 结晶特性 香菇 茶叶

Abstract In our previous study, it was found that lentinus edodes and tea leaves had an excellent effect on resisting bloom of CTCBE chocolates. A further study was carried out on the effect of Lentinus edodes and tea leaves on the crystallization behaviors of CTCBE chocolates during tempering by means of XRD and DSC, as the results were with the control chocolate. These results showed that there were significant differences in crystallization behaviors between the two stages of decreasing and increasing temperatures. Furthermore, while molding, the melting points of crystal in lentinus edodes chocolate and tea leaves chocolate were 29.62°C and 27.84°C respectively, higher than the 21.93°C of the control chocolate. This indicated that lentinus edodes and tea leaves both had good effect of forming the stabilized crystal better than the control while molding. These anti-blooming effects also corresponded with the of kinetics study.

Keywords Chocolate Tempering Crystallization behavior Lentinus edodes Tea leaves

可可脂是生产巧克力的重要原料,而天然可可脂(Cocoa Butter, CB)只适宜于在赤道速度 20°C 以内种植,产量有限,供需矛盾突出,使得巧克力产品成本高。80 年代初,我国科技界兴起了一股寻找 CB 代用品的热潮。乌柏类可可脂(Chinese Tallow Cocoa Butter Equivalent, CTCBE)即是那一时代的产物^[1]。CTCBE 以(POP≥80%)为主,CB 则以(POS)和(SOS)两者为主,含量在 50%~70%^[2]。由于化学组成和三甘油酯结构的相似,使得 CTCBE 表现出与 CB 相似的理化特性,如熔点为 35~36°C,均具有同质多晶现象,能以任意比与 CB 混合而不改变混合物溶解特性^[3],可以完全替代 CB 用于巧克力工业生产,且巧克力口感好,但 CTCBE 巧克力易起霜花^[4]。我们在研究中发现,香菇和茶叶能有效地延缓 CTCBE 巧克力起霜花,而且其效果比 Span 和 Tween 等化学乳化剂高出 3~7 倍^[5]。这一研究成果对发展具有中国特色的巧克力工业和开辟以集营养、保健为一体的天然抗霜剂取代传统的化学抗霜剂新途径提供了新思维。

CTCBE 是我国特有的类可可脂。专门针对 CTCBE 巧克力酱料调温工艺过程中的结晶行为研究尚未见报道。调温工艺是巧克力生产过程中的重要工序,直接关系到巧克力的品质问题。本研究借助 XRD 和 DSC 对三种 CTCBE 巧克力在调温过程中的保温、降温、回温三个阶段形成的晶相及其熔点进行了研究,分析香菇和茶叶对 CTCBE 巧克力在调温过程中的结晶行为的影响。为进一步研究香菇和茶叶抗霜机理提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 材料

香菇和茶叶,市售;CTCBE 本室提供,POP≥

80%。

1.2 方法

1.2.1 香菇和茶叶适当加工之后经实验确定最佳比例添加入 CTCBE 巧克力酱料中,按常规工艺制作成巧克力(香菇,茶叶最佳添加量不会影响巧克力原有风味)。

1.2.2 调温时分为保温、降温、回温三步。酱料在恒温水浴锅中 40°C 保温 0.5h,适当搅拌;然后一边搅拌一边降温至 29°C 后再降至 28°C,降温时间各为 5min,降温用冷却水不低于 15°C;最后是回温,用 5min 时间将酱料温度升至 32°C,在降温和回温过程中搅拌速度为 16~18r/min。

1.2.3 将保温、降温和回温三个阶段的酱料分别浇模成型,脱模后取样分别用 XRD(RigaKu, D/max-2000 型)和 DSC(Dupont 910 型)对其中晶型进行衍射和热分析。三阶段的样品分别取为 40(保温)、28(降温)、32(回温)。对不同的巧克力其区分方法是在三个数字前加上巧克力的名称。三种巧克力的名称分别为香菇巧克力(Lentinus edodes chocolate LC),茶叶巧克力(Tealeaves chocolate TC)和空白对照巧克力(Control chocolate CC)。

1.2.4 XRD 测试条件为:Cu-Kα, 40kV, 100mA, 小角衍射狭缝为 1/6, 1/6, 0.05, 扫描范围 1°~5°,扫描速度 1°/min;广角衍射狭缝为 1/2, 1/2, 0.3, 扫描范围 18°~28°,扫描速度 2°/min。

1.2.5 DSC 测试条件为:测试温度范围 10°C~40°C,升温速度 2°C/min。

2 结果与分析

从表 1 可知,不同类型的巧克力在保温和回温阶段结晶行为既有相似之处,又有各自的特点。就 CC 而

表1 调温过程中巧克力晶相 X-衍射数据

样品. 长面间隔(A)		短面间隔(A)
CC	40	43.70m 4.82m, 4.67s, 4.50s, 4.33s, 4.23m, 4.00, 3.92, 3.76, 3.58vs, 3.51, 3.41, 3.45, 3.24
	32	39.41w 4.90, 4.72s, 4.53vs, 4.37, 4.27, 4.04, 3.95, 3.79, 3.70, 3.60m, 3.53m, 3.37, 3.24, 3.23
	28	42.85m 4.86, 4.69vs, 4.50s, 4.34, 4.24m, 4.02, 3.93, 3.76, 3.67, 3.58s, 3.52m, 3.53, 3.26
LC	40	39.76m 4.85, 4.68s, 4.50vs, 4.34, 4.24m, 4.02, 3.92, 3.76, 3.67, 3.58s, 3.52m, 3.42, 3.35, 3.25, 3.21
	32	4.91, 4.72s, 4.54m, 4.37, 4.27, 4.03, 3.95, 3.79, 3.70, 3.60, 3.54vs, 3.44, 3.37, 3.26, 3.23
	28	41.25m 4.85, 4.68s, 4.50s, 4.33, 4.24, 4.01, 3.93, 3.76, 3.57, 3.50vs, 3.35, 3.25
TC	40	41.64s 4.87, 4.70vs, 4.51s, 4.34m, 4.25, 4.02, 3.93, 3.76, 3.68, 3.58s, 3.52, 3.43, 3.36, 3.25, 3.21
	32	4.88, 4.72, 4.54, 4.36, 4.27, 4.03, 3.96, 3.78, 3.60, 3.53vs, 3.37, 3.26, 3.22
	28	40.12m 4.83, 4.65m, 4.48m, 4.31, 4.21, 3.99, 3.91, 3.74, 3.56vs, 3.49, 3.34, 3.23

注 S-强 ;m-中等 ;W-弱 ;V-非常 ;VS-非常强。

言,40℃保温时的晶相与降温至28℃时的晶相具有更多的相似之处,绝大多数的晶面间隔d值(d value)处于相同的XRD衍射位置。只是有些峰在强度上有差别,如CC28的最强峰为4.69A,而CC40时的最强峰为3.85A;CC28时的次强峰有二处分别为:4.50A和3.58A,CC40则有三处中等强度的峰,比CC28多了一个4.82A峰。除此之外,CC28比CC40多了如下几处衍射峰:4.86A,3.67A和3.35A,但他们的强度均很弱,而40又比28多了3.41A和3.45A二处衍射峰,不过,这二处峰强度也很弱。CC32时的衍射峰与CC40和CC28相比,特殊性更多些。主要表现在各晶面间隔d值衍射峰的位置及峰的强度上,最强峰为4.53A,次强峰为4.72A,中等强度的二处峰分别是3.60A和3.53A。各阶段晶相的晶面长间隔有差异,分别为43.70A(40℃),39.41A(32℃)和42.85A(28℃),其中39.41A强度相对较弱。

LC在调温过程中的结晶行为与CC相类似。40℃与28℃的晶相衍射峰谱图很接近。有相当一部分的d值峰位置完全相同。区别主要在于峰之强度。如LC40的最强峰d值为4.50A,次强峰为4.68A和3.58A,中等强度的峰为4.24A和3.52A。

当温度降为28℃时,40℃谱图中的最强峰4.50A变为次强峰,而中等强度的峰3.52A却衍变成最强峰3.50A,另一次强峰4.68A保持不变。另外,LC40比LC28多了3.67A和3.42A二处强度很弱的峰,就二者的晶面长间隔而言,在小角范围内均有衍射峰,分别为39.76A和41.25A。LC32的谱图更具有独特性。LC40和LC28谱图中的4.85A峰消失,取而代之的是4.91A,最强峰为3.54A,次强峰4.72A,LC40谱图中的最强峰4.50A在LC32中变为中等强度的4.54A。另外还有一个最明显的差别是LC32晶相中的晶面长间隔d值在小角范围内无衍射峰。

TC的小角衍射峰谱图与LC相似。TC32无衍射

峰,TC40和TC28的晶相之晶面长间隔分别为41.64A和40.12A,但比较而言41.64A的强度大。就TC的广角衍射谱图而言,TC40和TC32相近,差别主要表面在峰的强度不同以及TC40比TC32多了二个强度很弱的峰。TC32的最强峰则为3.53A,而此峰在TC40中却变得很弱。TC40中的最强峰4.70A和次强峰4.51A在TC32中却也同样变得很弱。TC28的谱图与TC40和TC32相比有很大的差异,无论是峰位置还是峰之强度均表现出很大差异。3.56A为最强峰,中等强度的峰分别为4.56A和4.48A,在峰的数量上也明显少于其它二个温度。

32℃是巧克力浇模温度,从表1可看出LC32和TC32时的XRD谱图具有很大共性,最强峰相同(3.54A/3.53A),只是LC32中的4.72A和4.54A二峰强度在TC32中变弱了。CC32谱图中最强峰为4.53A,与LC32和TC32相比相差很大。另外原来在LC32和TC32中的最强峰3.53A在CC32中却变为中等强度的峰了。

LC和TC在40℃和28℃的XRD谱图有相同的变化趋势,差别主要在峰的强度上,40℃时LC的最强峰为4.50A,TC则为4.70A,而这二个峰在彼此的对方均变弱。28℃时LC最强峰为3.50A,TC则为3.56A,同样此二峰在彼此的对方均变弱。CC和LC和TC相比,则有较大的差异,无论是峰的位置还是强度。

表2给出了三种巧克力在调温过程中不同温度

表2 调温过程中巧克力晶相熔点

样品	温度(℃)	熔点(温度℃)	热焓(J/g)
TC	40	25.07	28.03
	32	27.84	20.99
	28	26.05	28.31
LC	40	28.95	31.00
	32	29.62	26.72
	28	28.83	27.46
CC	40	22.00	12.43
	32	21.93	30.42
	28	21.40	33.36

段所形成晶相的熔点。巧克力酱料随温度的降低,而熔点变化不大,这是因为同质多晶衍变,并是自由能由高向低自发过程(热力学稳定性增强、晶体熔点也依次升高)。如回温到 32℃ 时晶体熔点较高,是因为消除了部分不稳定低熔点晶型。LC、TC 和 CC 在调温过程中的不同阶段所形成晶体之熔点在同样样品中彼此差别不明显,但 LC、TC 与 CC 之间熔点差别大,LC 在 29.62 左右,TC 熔点 27.84℃ 左右,CC 熔点 21.93℃。

在热焓方面 CC 三个温度的焓值极差为 20.93J/g,LC 和 TC 的极差分别为 4.28J/g 和 7.04J/g,变化最大的是 CC,其次是 TC,变化最小的是 LC,说明 LC 的晶相对热最稳定,TC 次之,CC 的晶相对热最不稳定,受温度变化而有较大影响。

无论从 XRD 谱图还是从 DSC 的熔解曲线均表明 LC 和 TC 有相似的变化趋势,但彼此又有各自明显的变化特性,这些特性又充分证实香菇和茶叶对 CTCBE 晶相的变化体现出有效的干扰作用。这也充分说明香菇和茶叶对晶相变化的良好影响作用。

传统的巧克力调温工艺是以 CB 为研究对象而制定的,一般认为调温之目的是为了尽可能地获得较高熔点的稳定晶型如同质多晶型的 IV、V、VI 晶体(三者熔点分别为 27.3℃、33.8℃ 和 36.3℃)尽可能消除较低熔点的晶相,如同质多晶型中的 I、II 和 III 晶体(三者熔点分别为 17.5℃、23.3℃ 和 25.5℃)。但本研究中三种巧克力在相同的浇模温度(32℃)下,所形成晶相之熔点分别为,27.84℃ (TC) 29.62℃ (LC) 和 21.93℃ (CC),LC 在浇模时能形成较高熔点晶相;TC

熔点处于 III 和 IV 晶型熔点之间;CC 形成的则是属于较低熔点晶型。这一 POP 型(CTCBE)巧克力(混合物)在调温中各晶型熔点与 Sato(1989)^[6]报道的纯 POP 油脂同质多晶型中的各晶型熔点相比,它们的趋势与关系是相符的。

3 结论

本研究结果从 LC、TC、CC 三种 CTCBE 巧克力酱料在调温过程中其晶相—X 衍射数据和其热力学数据都进一步证明香菇和茶叶的加入,对 CTCBE 巧克力酱料在调温过程中对促进稳定晶型形成确有明显效果,各晶型熔点均优于空白对照组,其抗霜效果与动力学结果一致^[7]。

参考文献

- 1 陈才水,高荫榆. CN8510005 CN8510006.
- 2 华聘聘. 可可脂同质多晶体的转变. 无锡轻工业学院学报,1988,(3):116~125.
- 3 陈才水,高荫榆,熊华. 判断可可脂代用品方法—冷却曲线法. 食品科学,1985,(9):45~48.
- 4 高荫榆,刘梅森,陈才水. 乳化性物质与抗巧克力起霜花. 食品工业科技,2000,(3):77~79.
- 5 高荫榆,熊春红,李胜. 营养功能性巧克力研制. 中国畜产与食品,1993,(3):9~10.
- 6 K. Sato, T. Arishima, Z. H. Wang et al. Polymorphism of POP and SOS. I. Occurrence and Polymorphic Transformation. JAOCS, 1989, 66, (5): 664~674.
- 7 刘梅森,高荫榆,陈才水. 香菇、茶叶抗乌柏类可可脂巧克力抗霜花的结晶动力学研究. 食品科学,2000,(12):8~10.

外加磁场强化磁性树脂提纯食品稀糖液的研究

吴雪辉 华南农业大学食品科学系 广州 510642
郭祀远 李琳 华南理工大学轻化工研究所 广州 510640

摘要 通过外加磁场对磁性树脂脱除食品稀糖液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和色素的效果进行了研究。结果表明,外加磁场可明显提高磁性树脂的交换能力,且当磁场强度为 160kA/m 时,效果最好。

关键词 磁性树脂 磁场 食品稀糖液 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 色素

Abstract It was studied that the magnetic resins could adsorb Ca^{2+} and Mg^{2+} and coloring matter of diluted sugar solution by certain intensified magnetic field. The results indicated that the capability of ion exchange was obviously increased by strong magnetic field. The adsorption was the best when the magnetic field intensity reached 160kA/m.

Keywords Magnetic resins Magnetic field Diluted sugar solution Ca^{2+} and Mg^{2+} Coloring matter

广东省自然科学基金资助项目(970505)