



Doctoral Thesis

Impf- und Scherkristallisation von Schokoladen

Author(s):

Zeng, Yuantong

Publication Date:

2000

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004129080> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 13798

Impf- und Scherkristallisation von Schokoladen

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

YUANTONG ZENG

Dipl. Lm.-Ing. ETH

geboren am 12. Mai 1965

von Guangdong, China

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr.-Ing. E. J. Windhab, Referent

Prof. Dr. Dr. h.c. H.-D. Tscheuschner, Korreferent

Zürich, 2000

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues kontinuierliches Vorkristallisationsverfahren für Schokoladen bzw. schokoladenähnliche Massen durch Animpfen mit β_{VI} -Kakaobutterkristallsuspension entwickelt.

Die ca. 10-30% Kristallkeime enthaltende Kakaobutterkristallsuspension wird in Mengenteilen von 0.2 bis 2% (bezogen auf die Gesamtmasse) zu der auf Temperaturen von bis zu 34°C vorgekühlten Schokoladenmasse kontinuierlich zudosiert. Ein statischer Mischer dient dabei zur mikrohomogenen Mischung der beiden flüssigen Teilströme. Da die Schokoladenmasse direkt mit Kakaobutterkristallen der stabilen β_{VI} -Modifikation (Onset-Temperatur des DSC-Schmelzpeaks: ca. 34°C) angeimpft wird, liegt die mögliche Verarbeitungstemperatur deutlich höher als bei in herkömmlichen Temperiermaschinen vorkristallisierten Massen. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich der Temperiergrad der impfkristallisierten Schokoladenmasse erwartungsgemäss mit zunehmender Menge an Impfkristallen erhöht. Die mit gleicher Menge an Kristallsuspension impfkristallisierte dunkle Schokolade zeigt bei unterschiedlichen Impftemperaturen zwischen 31 und 34°C einen gleichbleibenden Temperiergrad. Sie ist somit gegen Temperaturschwankungen im Bereich $\leq 34^\circ\text{C}$ resistent, d.h. die Anzahl der Keime bleibt konstant. Die maximal erlaubte Impftemperatur ist von der Rezeptur der Schokoladenmassen, insbesondere der Fettzusammensetzung, abhängig.

Besondere Vorteile der Impfvorkristallisation zeigen sich für schokoladenähnliche Massen, deren kontinuierliche Fettphase neben Kakaobutter andere Fette/Öle (z.B. Haselnuss-, Mandelöl, gehärtete laurinsäurehaltige pflanzliche Fette/Öle u. ä) enthalten, weil die Animpfung mit Kristallkeimen aus reiner Kakaobutter erfolgt und damit die nachteilige, kristallisationsverzögernde Wirkung dieser Fette/Öle während des Vorkristallisationsprozesses ausbleibt. Bei Einsatz von β_{VI} -Kakaobutterkristallkeimen für Mischfettsysteme zeigte sich, dass sich die Schmelztempertur der angeimpften β_{VI} -Kristallkeime mit zunehmendem Anteil an oben genannten pflanzlichen Fetten /Ölen zu tieferen Temperaturen verschiebt. Die DSC-Schmelzpeak-Onset-Temperatur der angeimpften β_{VI} -Kristallkeime in einer schokoladenähnlichen Masse mit 50% Haselnussöl (bezogen auf das Gesamtfett) erniedrigt sich auf ca. 30.5°C. Dadurch können diese Massen bei einer Impftemperatur von 30.5°C mit einem Mengenteil von 1% β_{VI} -Kristallsuspension optimal impfkristallisiert werden. Mit herkömmlichen Temperierverfahren sind diese trotz niedrigerer Verarbeitungstemperatur (i.d.R. 26 - 27°C) nur unvollständig vorkristallisiert. Dort muss ein langer Kühl tunnel bzw. eine niedrige Kühltemperatur (mit meist nachhaltig negativen Folgen für die Fetteifbildung) bereitgestellt werden.

Die Verarbeitungstemperatur der impfkristallisierten Schokoladen oder schokoladenähnlichen Massen liegt im allgemeinen 3 bis 4°C höher als diejenige der mit herkömmlichen Temperiermaschinen vorkristallisierten Massen. Deswegen zeigen die impfkristallisierten Massen tiefere Verarbeitungsviskositäten. Bei gleichbleibender Verarbeitungsviskosität wie beim herkömmlichen Prozess kann somit durch Impfvorkristallisation Kakaobutter eingespart werden.

Bei Auskristallisation im Kühl tunnel verfestigen sich die mit β_{VI} -Kristallsuspension impfvorkristallisierten Schokoladen, insbesondere die schokoladenähnlichen Massen schneller als herkömmlich vorkristallisierte Schokoladenmassen. Durch die Kühlung im Kühl tunnel werden überwiegend β_V -Kristalle erzeugt. Damit weisen die impfvorkristallisierten Schokoladenmassen in der Regel kein signifikant zu höheren Schmelztemperaturen verschobenes

Schmelztemperaturspektrum auf. Das Schmelzverhalten bleibt vergleichbar mit der herkömmlich vorkristallisierten Schokolade.

Nach der Endkühlung im Kühltunnel weisen impfvorkristallisierte Schokoladen und schokoladenähnlichen Massen eine deutlich kompaktere Struktur auf. Bei der Lagerung zeigen die impfvorkristallisierten Schokoladen in der Regel eine bessere Fettreifbeständigkeit, insbesondere bei gefüllten Schokoladen, deren Füllung Haselnuss-, Mandelöle sowie laurinsäurehaltige Pflanzenfette enthält. Die deutlichste Verbesserung wird erreicht, wenn sowohl die Schale als auch die Füllung durch Animpfen mit β_{VI} -Kristallsuspension vorkristallisiert werden.

Beim herkömmlichen Vorkristallisationsverfahren wird die gesamte Schokoladenmasse durch die Temperiermaschine geführt und durchläuft dabei mindestens drei Temperaturstufen. Beim Animpfprozess hingegen wird eine wesentlich kleinere Teilmenge von reiner Kakaobutter (0.2 bis 2% bezogen auf die Gesamtmasse) zur Kristallisation benötigt. Die vorkristallisierende Schokoladenmasse wird in nur einer Temperaturstufe auf die Impftemperatur abgekühlt. Dabei kann ein technisch einfacher, aber effizienter Platten-Wärmetauscher eingesetzt werden. Eine erhebliche Einsparung an Investitions- und Betriebs-/Energiekosten wird deshalb mit dem Animpfprozess erzielt.

Die β_{VI} -Kakaobutterkristallsuspension kann einerseits durch Suspendieren von kaltgesprühtem Kakaobutterpulver in der vorgekühlten flüssigen Kakaobutter hergestellt werden. Das Kakaobutterpulver stellt dabei die Initialkeime für die Herstellung der Kakaobutterkristallsuspension dar. Um eine ausreichende Kristallkonzentration zu erreichen, soll die Kakaobutterpulversuspension nach dem Suspendieren von Kakaobutterpulver zunächst auf eine Temperatur $< 28^{\circ}\text{C}$ abgekühlt werden. Während dieser Abkühlung werden vor allem β_V -Kristalle aus der flüssigen Kakaobutter induziert. Bei anschließender Wiedererwärmung auf ca. 32°C wandelt sich die β_V -Kristallmodifikation zur β_{VI} -Modifikation um. Die so hergestellte Kakaobutterkristallsuspension hat einen Kristallgehalt von ca. 12%. Die Kakaobutterkristallsuspension kann aber auch direkt durch Scherkristallisation hergestellt werden, ohne dabei Kakaobutterpulver einsetzen zu müssen.

Bei Untersuchungen zur Kristallisationskinetik wurde Kakaobutter unter statischen und dynamischen (Scheren im Rheometer) Bedingungen zwischen 10 und 30°C kristallisiert. Der zeitliche Kristallisationsverlauf wurde mittels NMR, DSC und rheologischen Messungen ermittelt und mit dem Kinetikmodell nach Johnson, Mehl und Avrami beschrieben. Unter statischen Bedingungen kann die Kristallisationskinetik von Kakaobutter in drei Bereiche, nämlich Anlaufbereich (Keimbildung), Hauptbereich (Kristallwachstum) und Schlussbereich, unterteilt werden. Bei statischer Kristallisation von keimfreier flüssiger Kakaobutter sind die Modifikationen der gebildeten Kristalle und der Kristallisationsverlauf stark von der Kühltemperatur abhängig. Bei Kühltemperaturen zwischen 10 und 22.5°C werden instabile Kristallmodifikationen (α , III und β_{IV}) direkt gebildet. Durch Animpfen von stabilen Kristallkeimen (β_V -/ β_{VI} -Kakaobutterpulver) wird der Keimbildungsschritt übersprungen und die flüssige Kakaobutter kristallisiert (durch Kristallwachstum) bei 10 - 30°C beschleunigt direkt in β_V -Modifikation aus, da die Aktivierungsenergie für das Kristallwachstum von β_V -Modifikation durch das Animpfen herabgesetzt wird. Bei der Scherkristallisation von Kakaobutter kann die Kristallisationskinetik in Keimbildungs-, Kristallumwandlungs- und Kristallwachstumsbereich untergeteilt werden. Durch Kombination von Herabsetzung der Kühltemperatur und Erhöhung von Scherkräfte kann die Bildung von stabilen β_V -Kristalle beschleunigt werden.

Summary

In the present work, a new continuous precrystallization process for chocolates or chocolate-like masses was developed. The process is based on seed-crystallization with a β_{VI} cocoa butter crystal suspension.

The cocoa butter crystal suspension contains approximately 10-30% of seed crystals. 0.2 to 2% of suspension (as related to total chocolate mass) are added continuously to the chocolate that has been tempered at up to 34°C. A static mixer is used to perform the mixing of the two liquid product flows to ensure microhomogeneity. Since the chocolate mass is seeded directly with the cocoa butter crystals of the stable β_{VI} modification (onset temperature of the DSC melting peak: 34°C), the possible processing temperature is clearly higher than in masses precrystallized in conventional tempering machines. As expected, the results demonstrate that the temper grade of the seed-crystallized chocolate mass is increased when the amount of seed crystals is increased. Precrystallized dark chocolate containing the same amount of seeds added at 31 to 34°C does not change in temper grade due to the different seeding temperature. As a consequence, it is stable against temperature fluctuations between 31 to 34°C, i.e. the amount of seed crystals remains constant. The maximum seed temperature depends on the composition of the chocolate masses, particularly the fat composition.

The seed crystallization is particularly advantageous when applied to chocolate-like masses. Apart from cocoa butter, their continuous fat phase contains further fats or oils (e.g., hazelnut and almond oil, hardened vegetable fats containing lauric acid etc.). The reason for this is that the seeding is done with pure cocoa butter, which eliminates the crystallization-retarding effect of these fats/oils during precrystallization. When applying β_{VI} cocoa butter seed crystals in mixed fat systems, the melting temperature of the seeded β_{VI} crystals was shifted towards lower temperatures with increasing content of the above-mentioned vegetable fats or oils. The onset temperature of the DSC melting peak of the seed-crystallized β_{VI} seed crystals in a chocolate-like mass containing 50% of hazelnut oil as related to total fat content decreases to approximately 30.5°C. Such masses can thereby be ideally seed-crystallized by adding 1% of β_{VI} seed crystals at 30.5°C. Conventional tempering processes can not completely precrystallize such masses, even though they operate at cooling temperatures of 26 to 27°C. A long chilling / cooling tunnel or a low cooling temperature that affects fat bloom negatively must be provided for those processes.

The processing temperature of the seed crystallized chocolates or chocolate-like masses is generally 3 to 4°C higher than that of masses precrystallized in conventional tempering machines. Therefore, the seed crystallized masses exhibit lower viscosity at processing temperature. When the same viscosity as in the conventional process is aimed at, cocoa butter can be saved.

When crystallized in a cooling tunnel, the chocolates and especially chocolate-like masses precrystallized with β_{VI} seed crystals solidify faster than chocolate masses precrystallized in a conventional way. The cooling in the cooling tunnel initiates predominantly the formation of β_V crystals. Thus, the seed crystallized chocolate masses generally don't exhibit a melting range shifted towards higher temperatures. The melting behavior remains comparable to a conventionally precrystallized chocolate. After the final cooling in the cooling tunnel, seed crystallized chocolates and chocolate-like masses have a significantly denser structure. Upon storage, they are generally more resistant to fat bloom, particularly filled chocolates that contain hazelnut oil, almond oils and vegetable fats containing lauric acid. The most pronounced improvement is achieved by precrystallizing the shell as well as the filling of the product with β_{VI} seed crystals.

In the conventional precrystallization process, the complete chocolate mass passes the temperer and is exposed to at least three temperature steps. In contrast, a substantially smaller amount of pure cocoa butter (0.2 to 2% as related to total mass) is used for the crystallization in the seed crystallization process. The chocolate mass to be tempered is cooled down to seed temperature in one step. A simple, efficient plate heat exchanger can be used. A remarkable investment, operation and energy cost reduction can be achieved by applying the seed crystallization process.

The β_{VI} cocoa butter seed crystal suspension can be produced by suspending cold-sprayed cocoa butter powder in precooled liquid cocoa butter on one hand. The cocoa butter powder represents the seed crystals initiating crystallization to produce a cocoa butter crystal suspension. In order to achieve a sufficient concentration of seed crystals, the cocoa butter powder suspension should be cooled to temperatures below 28°C after suspending the cocoa butter powder in the liquid cocoa butter. During this cooling step, β_V crystals are predominantly induced in the liquid cocoa butter. Upon heating the suspension to 32°C again, the β_{VI} crystals are converted to the β_{VI} crystal modification. The produced cocoa butter crystal suspension contains approximately 12% of crystals. On the other hand, the cocoa butter crystal suspension can be produced directly by shear-crystallization, which eliminates the need for cocoa butter powder.

In experiments relating to crystallization kinetics, cocoa butter was crystallized under static and dynamic conditions between 10 and 30°C. The dynamic crystallization was performed under shear stress in the rheometer. The progress of crystallization was assessed with NMR, DSC and rheological measurements. It was described by applying the kinetics model by Johnson, Mehl and Avrami. The crystallization kinetics can be divided in an initiation step (formation of seeds), a main step (crystal growth) and a final step under static conditions. In the static crystallization of seed-free liquid cocoa butter, the modifications of the crystals formed and the crystallization kinetics depend strongly on cooling temperature. At cooling temperatures between 10 and 25°C, unstable crystal modifications (α , III and β_{IV}) are directly formed. By introducing stable crystal seeds (β_V -/ β_{VI} cocoa butter powder), the formation of seed crystals is eliminated and the liquid cocoa butter crystallizes faster and directly in the β_V modification by crystal growth. This is due to the fact that the activation energy for crystal growth in the β_V modification is reduced by the seeding. In the shear crystallization process, the crystallization kinetics can be divided in the steps seed formation, crystal conversion and crystal growth. By combining the reduction of cooling temperature and the increase in shear forces, the formation of stable β_V crystals can be accelerated.