

Fettmigration und Fetteif in gefüllten Schokoladen

Die dominierenden Einflussgrößen

Zum breiten Angebot an Schokoladeprodukten tragen im Wesentlichen gefüllte Artikel bei, deren Vielfalt sich in Zukunft durch innovative Ausform- und Fülltechniken noch deutlich erweitern wird. Bei aller Attraktivität haben gefüllte Produkte aber ihre Problematik, da sie besonders zu Fettmigration und Fetteif neigen und daher schlechter haltbar sind als massive Schokoladen.

Ölige Bestandteile aus Nougat-, Marzipan- oder Cremefüllungen sowie aus Nuss-, Crisp- oder Gebäckeinlagen wandern langsam in den Schokoladenüberzug, umgekehrt migriert etwas Schokoladenfett in die Füllung. Daraus folgen zunächst unerwünschte Veränderungen von Textur und Geschmack und später in den meisten Fällen auch noch Fetteif. Um dieses Problem der gefüllten Schokoladen besser in Griff zu bekommen, ist es wichtig, alle denkbaren Einflüsse auf die Fettmigration grundlegend verstehen zu lernen. Das Fraunhofer-Institut IVV führt seit einigen Jahren im Rahmen industrieller Gemeinschaftsforschung Arbeiten durch, in denen wesentliche Einflussgrößen der Fettmigration aufgezeigt und Messmethoden entwickelt wurden, um die Migration zu verfolgen und Probleme zu lokalisieren. Ausgewählte Ergebnisse werden hier beschrieben.

VERSUCHSMATERIAL

Die Untersuchung der Fettmigration an handelsüblichen Schokoladen lässt wenig Flexibilität zu, da man sehr eng an spezifische Produktionsparameter gebunden ist. Besser eignen sich Modellsysteme. Ein ideales Modell stellen Schokoladenhohlkugeln dar, die man mit ölhaltigen Massen oder Testmischungen befüllen kann, um die Entwicklung von Fettmigration und Fetteif zu verfolgen. Bild 1 zeigt einige Varianten mit Bitter-, Milch- und weißer Schokolade, jeweils im frischen Zustand und mit Fetteif, der hier als Folge von Fettmigration auftrat. In diesem flexiblen Modell lassen sich sowohl die Art und Zusammensetzung von Schokolade und Füllung als auch die Lagerbedingungen beliebig variieren.

MESSMETHODEN

Temperierte Füllungen werden in die Hohlkugeln dosiert und gegebenenfalls kristalli-



Bild 1: Hohlkugeln aus Bitter-, Milch- und weißer Schokolade, jeweils frisch und nach Entwicklung von Fetteif.

siert. Nach definierten Lagerzeiten werden die gefüllten Schokoladekugeln in ihre Bestandteile zerlegt und Schokolade und Füllung einzeln untersucht. Folgende Messmethoden bieten sich an, um Füllungsöl in den Schokoladenhüllen nachzuweisen.:

- Messung des Festfettgehalts im NMR gemäß (1): Aus dem Festprotonenwert, zuerst gemessen bei Lagertemperatur und dann in der Schmelze bei 40 °C, lässt sich der Festfettgehalt der Schokolade bei Lagertemperatur berechnen. Mit zunehmender Migration wird die Schokolade weicher, der Festfettgehalt sinkt; bei entsprechender Kalibrierung kann man aus den Festfettgehalt der Schokolade die Menge an eindiffundiertem Öl quantifizieren.
- DSC-Thermoanalyse gemäß (2): In die Schokolade migriertes Nussöl lässt sich im DSC messen, wenn die Probe zunächst auf -50 °C gekühlt und anschließend bis 40 °C aufgeheizt wird. Das erstarrte Nussöl zeigt sich als Schmelzpeak bei etwa -10 °C.
- Triglyceridanalyse im HPLC gemäß (3): Die Fettbestandteile des extrahierten Schokoladenfetts werden analysiert. Mit zuneh-

mender Migration steigt der Gehalt an Triolein, das in den meisten Füllungs- bzw. Nussölen in hoher Konzentration vorkommt.

- Messung der Festigkeit im Texture Analyser: Gelagerte Produkte werden unter einer Platte zerdrückt und maximale Kraft, Strukturzerstörungsarbeit oder Eindringtiefe gemessen.
- An anderer Stelle wurden weitere Messmethoden beschrieben (4, 5).

MIGRATIONSVERLAUF

Es konnte gezeigt werden, dass die Fettmigration den bekannten Diffusionsgesetzen folgt (3). Sie lässt sich daher durch folgende Gleichung beschreiben und in ihrem Verlauf in Bild 2 graphisch darstellen:

$$m_t = \frac{m_s \cdot \sqrt{D \cdot t}}{d}$$

mit m_t = migrierte Ölmenge zur Zeit t , m_s = migrierte Ölmenge nach Sättigung bzw. am Ende der Migration, t = Zeit, D = Diffusionskonstante, d = Dicke der Schokoladenschicht. Nach dieser Gleichung entwickelt sich die Migration linear über der Quadratwurzel der Zeit, läuft also im frischen Produkt und in den ersten Tagen der Lagerung besonders schnell. Im frischen Produkt besteht noch ein hohes Konzentrationsgefälle zwischen den Fettphasen von Füllung und Überzug, sodass sich ein hoher Migrationsdruck aufbaut. Abnehmende Dicke d des Schokoladenüberzugs führt zu einem reziproken Anstieg der pro Zeiteinheit migrierten Ölmenge m_t . Die Diffusionskonstante D stellt eine für das jeweils vorliegende Produkt spezifische Größe dar, die über die Intensität der Migration entscheidet; weiche Konsistenz der Schokolade und hoher Ölgehalt der Füllung erhöhen die Diffusionskonstante D und damit die Migrationsgeschwindigkeit m_t/t .

Bei der Auswertung von Lagertests ist es sinnvoll, die Messdaten über der Quadratwurzel der Zeit darzustellen. Unsere Untersuchungen zeigten bei dieser Auftragung fast immer, dass die Migrationswerte linear über der Wurzel der Zeit anstiegen und die Qualitätsveränderung somit gut verfolgt werden konnte. Erst in einem fortgeschrittenen Stadium verlangsamt sich die Migration und schwenkt schließlich entsprechend Bild 2 auf ein konstantes Sättigungsniveau ein. In diesem späten Stadium erreichen die Produkte allerdings einen qualitativ desolaten Zustand, in dem sie ihre ursprünglichen Eigenschaften fast vollständig verloren haben. Im Rahmen der Mindesthaltbarkeit ist jedenfalls nur der relativ frühe, noch lineare Bereich interessant.

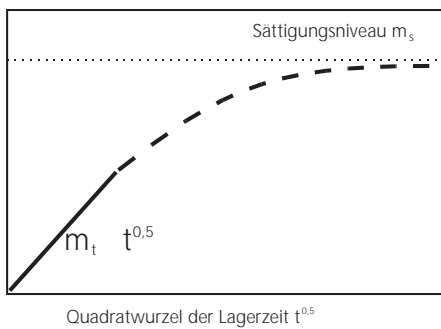


Bild 2: Migrationsverlauf, dargestellt als aufgenommenes Füllungsöl m_t über der Quadratwurzel der Lagerzeit $t^{0.5}$. Zunächst linearer Anstieg; späteres Sättigungsniveau m_s .

EINFLUSS DER LAGERTEMPERATUR

Dass die Haltbarkeit von gefüllten Schokoladen extrem stark von der Lagertemperatur abhängt, lässt sich auf Migrationsprozesse zurückführen. Die Temperatur hat dabei einen indirekten Einfluss. Die Schokolade wird bei erhöhter Temperatur weich und verliert dadurch ihre Widerstandskraft gegen das Eindringen von Füllungsölen. Das Erweichen der Schokoladenhüllen wird dann durch das aufgenommene Öl noch weiter verstärkt und führt rasch zum Qualitätsverlust.

Am Beispiel von Milkschokoladekugeln, die mit einer Mischung von 75 % Haselnussöl und 25 % Kakaobutter gefüllt waren, zeigt sich die extreme Wirkung der Lagertemperatur zwischen 20 und 28 °C (s. Bild 3). Im Vergleich zu 20 °C ist die Migrationsrate bei 23 °C fast verdoppelt, bei 26 °C bereits vervierfacht und 28 °C schließlich versechsfacht. Ursache sind die mit steigender Temperatur abnehmenden Festfettgehalte der frischen Schokoladen: 67 % (20 °C), 62 % (23 °C), 43 % (26 °C) und 26 % (28 °C). Da die Migration bei allen Lagertemperaturen linear verlief, war die Sättigungsstufe offenbar noch nicht erreicht, obwohl die Schokolade bis zu 10 % Öl (= etwa 30 % Öl / Schokoladenfett) aufgenommen hatte.

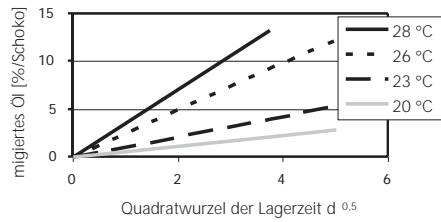


Bild 3: Migration in Milkschokoladekugeln, gefüllt mit Mischungen aus 75 % Haselnussöl und 25 % Kakaobutter und gelagert bei 20, 23, 26 und 28 °C bis ca. 25 Tagen. Ölgehalt in %, bezogen auf Schokoladengewicht.

KÜHLLAGERUNG UND MINDESTHALTBARKEIT

Einen ähnlich starken Temperatureinfluss fanden wir bereits früher für die Alterung von Milkschokoladetafeln mit Nougatfüllung (6, 7). Bild 4 zeigt als Maß der „Alterung“ dieser Produkte die Zunahme an Öl im Schokoladenüberzug über der Lagerzeit bei verschiedenen Temperaturen, auch im Kühlbereich.

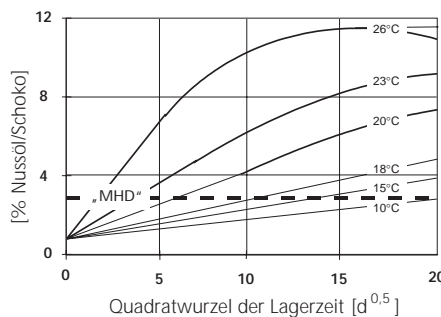


Bild 4: Migration in handelsüblichen nougatgefüllten Milkschokoladetafeln, gelagert bei Temperaturen zwischen 10 und 26 °C bis ca. 400 Tagen. Willkürliche Definition der Mindesthaltbarkeit MHD bei 3 % Öl in Schokolade.

Wieder ergibt sich zunächst der lineare Anstieg über der Quadratwurzel der Zeit. Hier wird aufgrund der langen Lagerzeit bei 26 °C sogar das waagrechte Sättigungsniveau erreicht und bei 23 °C eine Annäherung an dieses Plateau. Bereits frisch hergestellte Tafeln enthalten etwa 0,8 % Nussöl im Überzug. Während der Befüllung war die Schokoladenhülle nur partiell ausgehärtet und nahm daher rasch Öl aus Nougat auf. Aus diesem Bild lässt sich nun eine quantitative Abschätzung der Haltbarkeit als Funktion der Temperatur ableiten.

Würde man beispielsweise - willkürlich - 3 % Öl in Schokolade als vertretbares Maximum und damit das Ende der Mindesthaltbarkeit festlegen, so wäre dieser Zeitpunkt bei 18 °C nach 100 Tagen erreicht, bei 15 °C nach 180 Tagen, bei 10 °C erst nach 400 Tagen, bei 20 °C nach 36 Tagen, bei 23 °C bereits nach 9 Tagen und bei 26 °C nach nur 1 Tag. Dies verdeutlicht einerseits die extreme Wirkung kurzzeitiger Temperaturspitzen und bildet

andererseits eine Basis, um die Leistungsfähigkeit von Kühlttemperaturen miteinander zu vergleichen. Einschränkend sei erwähnt, dass hier Qualität ausschließlich über die Migration definiert wurde, während in der Praxis zusätzlich Fettreif als qualitätsmindernd auftritt. Fettreif wird zwar durch Migration ausgelöst, hat aber häufig eine abweichende Temperaturabhängigkeit (7): So zeigen gefüllte Milkschokoladen bei 26 °C trotz extremer Migration kaum Fettreif, da an die Oberfläche gedrängte Öle bei dieser hohen Temperatur nicht auskristallisieren.

EINFLUSS DER FÜLLUNG

Um den Einfluss der Füllungskomponenten nachzuweisen, wurden Bitterschokoladekugeln mit Mischungen aus Haselnussöl (zwischen 25 und 100 %) und Kakaobutter befüllt und bei 26 °C gelagert. Mit zunehmendem Ölgehalt in der Füllung steigt die Migration stetig an und ist mit 100 % Haselnussöl doppelt so schnell wie bei einer 50:50-Mischung (s. Bild 5). Dieser lineare Anstieg mit der Ölkonzentration hat auch damit zu tun, dass Kakaobutter und Haselnussöl weitgehend kompatibel sind, d. h. der Festfettgehalt mit dem Mischungsverhältnis beider Komponenten korreliert. Füllungen sind also besonders kritisch, wenn sie hohe Ölgehalte oder generell niedrige Festigkeit aufweisen.

Füllungsfette, die zu Kakaobutter inkompatibel sind, bewirken eine überproportionale Erweichung der Hülle, wodurch sich die Migration noch zusätzlich beschleunigt.

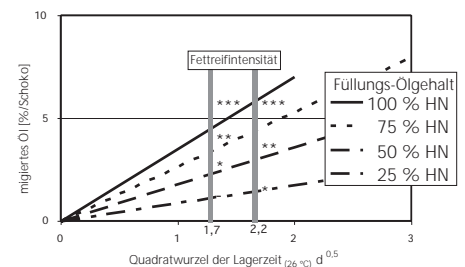


Bild 5: Migration in Bitterschokoladekugeln, gelagert bei 26 °C. Kugeln gefüllt mit Mischungen aus Haselnussöl (% HN) und Kakaobutter. Fettreif nach Entnahme der Kugeln nach 3 oder 5 Tagen bei 26 °C und Umlagerung auf 18 °C für 1 Woche. Fettreifintensität: - = keine, * = leicht, ** = stark, *** = extrem.

Im beschriebenen Lagerversuch (s. Bild 5) wurden nach 3 und 5 Tagen bei 26 °C jeweils Kugeln entnommen und für eine Woche auf 18 °C umgelagert, damit sich Fettreif entwickeln konnte. Diese Zeitpunkte sind im Bild 5 durch senkrechte Linien bei 1,7 (= 3 Tage) und 2,2 (= 5 Tage) gekennzeichnet. Der sich entwickelnde Fettreif ist je nach seiner Intensität im Bild durch Sterne markiert. Extremer Fettreif, markiert durch drei Sterne, entstand bei reinen Haselnussöl-Füllungen nach 3 Tagen / 26 °C bzw. bei Füllungen mit 75-prozentigem Ölgehalt nach 5 Ta-

gen / 26 °C Vorlagerung. Weniger intensiver Fettreif entstand bei geringerem Ölgehalt in der Füllung und der jeweils kürzeren Lagerzeit. Damit ließ sich der unmittelbare Zusammenhang zwischen Migration und Fettreif beweisen. Bei reiner Haselnussöl-Füllung war die Hülse nach 5 Tagen bei 26 °C durch Quellung so stark zerstört, dass Fettreif nicht mehr beobachtet werden konnte.

EINFLUSS DER KRISTALLFORM DER KAKAOBUTTER

In Bitterschokoladen steht Fettreif häufig in Zusammenhang mit dem Auftreten der stabilsten Kristallform $\beta(VI)$ der Kakaobutter. Diese hat nadelförmige Struktur und weist aufgrund ihrer hohen thermodynamischen Stabilität starkes Wachstum auf, sodass Kristallnadeln durch die Schokoladenoberfläche wachsen (8). Wenn sich in reinen Bitterschokoladen während der Lagerung - bei Temperaturen über 20 °C (9) - die ursprüngliche Kristallform $\beta(V)$ allmählich in die Form $\beta(VI)$ umlagert, scheint Fettreif unvermeidlich.

In gefüllten Bitterschokoladen führt, wie Smith in einem Modellversuch zeigen konnte (4), das durch Migration in die Schokolade eindringende Öl zu einer beschleunigten Umlagerung von $\beta(V)$ nach $\beta(VI)$. Ergänzend hierzu wollten wir in unserem Modell untersuchen, welchen Widerstand diese bekannten Kristallformen gegen Fettmigration leisten. Dazu wurden Bitterschokoladekugeln mit der normalen Kristallform $\beta(V)$ so wärmebehandelt, dass sich die Kakaobutter in die Kristallform $\beta(VI)$ umlagerte. Die Temperierung erfolgte über 10 Tage im Wechsel zwischen 31 und 20 °C mit einer nachfolgenden Stabilisierung bei 20 °C für 2 Wochen. Die Form $\beta(VI)$ in der temperierten Schokolade wurde im Vergleich zu Literaturangaben (8) anhand ihres Schmelzverhaltens im DSC identifiziert; nach NMR-Messungen wiesen beide Schokoladen bei 20 °C einen etwa gleichen Festfettgehalt von 78 % auf. Beide Typen von Schokokugeln (in $\beta(V)$ - und $\beta(VI)$ -Form) wurden nun mit Haselnussöl befüllt und bei 23 °C gelagert.

Wie Bild 6 deutlich macht, nehmen die Hülsen in $\beta(VI)$ -Form wesentlich rascher Öl auf als die in $\beta(V)$ -Form, zeigen also verstärkte Migration. Dies könnte damit erklärt werden, dass Fettkristalle mit nadelförmiger Struktur ($\beta(VI)$) Öl weniger an der Diffusion hindern als solche in kugelförmiger, sphärolithischer Struktur ($\beta(V)$). Eine andere Erklärung wäre, dass durch die Umlagerung Hohlräume oder Kanäle entstehen, durch die Öl wandern kann.

Wie auch immer - in Kombination mit den Ergebnissen von Smith (4) erkennt man, dass sich in gefüllten Bitterschokoladen zwei für die Haltbarkeit kritische Effekte gegenseitig verstärken: Migration verstärkt die Umlagerung in $\beta(VI)$, und die Umlagerung in $\beta(VI)$

verstärkt Migration. Dies mag die Erklärung dafür sein, dass gefüllte Bitterschokoladen sehr rasch zu Fettreif neigen, da bekanntlich nur Bitterschokoladen eine $\beta(VI)$ -Form entwickeln.

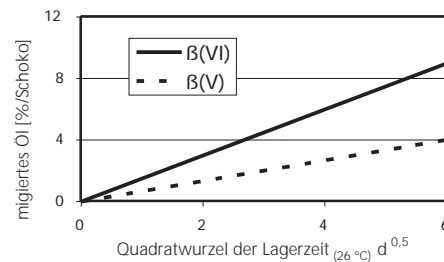


Bild 6: Migration in Bitterschokoladekugeln, gefüllt mit Haselnussöl und gelagert bei 23 °C. Vergleich von Kugeln in $\beta(V)$ - und $\beta(VI)$ -Kristallstruktur der Kakaobutter. 4

ZUSAMMENFASSUNG

Fettmigration und Fettreif wurden an gefüllten Schokoladehohlkugeln untersucht. Die Fettmigration ist in frisch hergestellten Produkten besonders intensiv. Sie verläuft im frühen Stadium linear über der Quadratwurzel der Lagerzeit und erreicht erst in einem späteren Stadium ein Sättigungsniveau. Migration wird stark von den Eigenschaften der Schokolade, der Füllung und deren Kombination beeinflusst. Eine zentrale Größe stellt dabei der Festfettgehalt dar. Schokoladen mit hohem Festfettgehalt bzw. hoher Festigkeit leisten besseren Widerstand gegen die Diffusion von Füllungsölen als solche mit niedrigerem Festfettgehalt. Die Lagertemperatur wirkt sich extrem auf die Haltbarkeit gefüllter Schokoladen aus, da sie entscheidend den Festfettgehalt und somit die Widerstandskraft der Schokoladenüberzüge beeinflusst. In Füllungen nimmt mit steigendem Ölgehalt die Migrations- und Fettreiftendenz zu. Der Festfettgehalt, gemessen über pulsed-NMR, stellt eine interessante Messgröße dar, um die bei der Migration abnehmende Festigkeit in Schokoladen zu verfolgen. Gefüllte Bitterschokoladen sind extrem anfällig, da sich hier zwei für die Haltbarkeit kritische Effekte überlagern und gegenseitig beschleunigen, die Fettmigration und die polymorphe Umlagerung der Kakaobutterkristalle.

SUMMARY

Fat migration and bloom was studied at filled chocolate hollow balls. In fresh products the migration correlates to the square root of storage time and is influenced by properties of chocolate, of filling and of their combination. A high solid fat content of chocolate will guarantee a high resistance against migration of filling oils. So, the storage temperature has a very strong effect on migration because it influences the solid fat content of chocolate and filling fats. Investigations concerning fillings with increasing oil contents showed a clear

correlation of fat migration and fat bloom intensity. Fat migration may effectively be measured by the estimation of solid fat contents of chocolate coatings by means of pulsed NMR.

LITERATUR:

- (1) G. Ziegler, I. Schwingshandl, M. Brulheide: Beurteilung gelagerter Schokoladen anhand NMR-Kernspinresonanz. Süßwaren 42 (1998) 30-34
- (2) P. Beierl, H. Hornik, G. Ziegler: DSC-Thermoanalyse - Nachweis von Fettmigration in Schokoladen. ZSW (2000) 20-27, 35
- (3) G. Ziegler, C. Moser, J. Geier-Greguska: Kinetik der Fettmigration I. Fett/Lipid, 98 (1996) 196-199
- (4) K. Smith: The Fundamentals of Fat Migration. Chocolate Technology 98, Cologne, ZDS Proceedings
- (5) A. Ali, J. Selamat, Y.B. Che Man, A.M. Suria: Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate. Food Chemistry 72 (2000) 491-497
- (6) G. Ziegler: Fat Migration and Bloom. The Manufacturing Confectioner (2) 1997, 43-44
- (7) G. Ziegler, I. Schwingshandl: Fettreif - eine Frage der Lagertemperatur. Süßwaren 43 (1999) Nr. 4, 36-38
- (8) J.D. Hicklin, J.J. Jewell, J.F. Heathcock. Combining microscopy and physical techniques in the study of cocoa butter polymorphs and vegetable fat blends. Food Microstructure 4 (1985) 241-248
- (9) D. J. Cebula, G. Ziegler: Studies on bloom formation at chocolates after long-term storage. Fett Wissenschaft Technology 95 (1993) 340-343

Dank: Die Ergebnisse stammen aus dem AIF-Forschungsprojekt Nr. 11245N „Fettmigration“, das über den Forschungsbereich der Ernährungsindustrie FEI im Rahmen der industriellen Gemeinschaftsforschung aus Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft gefördert wurde. Wir danken der Firma Halba AG, CH Wallisellen, für großzügige Unterstützung mit Probenmaterial.

Autoren:

Dr. Dr.-Ing. habil. Gottfried Ziegler,
Abteilungsleiter,
Dipl.-Ing. Anja Petz, wissenschaftliche
Mitarbeiterin,
Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und
Verpackung (FHVV),
Giggenhauser Str. 35, 85354 Freising,
Tel. 08161 - 49 16 00, Fax 08161 - 49 16 66,
E-Mail: zie@ivv.fhg.de,
Dipl.-Chem. Heinz Mikle,
Leiter Qualität und Entwicklung, Halba AG,
Alte Winterthurer Str. 7, CH 8304 Wallisellen;
Tel. 0041 /18771010, Fax 0041/18771999;
E-mail: h.mikle@Halba.CH

Kennworte:

Fettmigration -
Fettreif -
gefüllte Schokoladen -
Messmethoden -
Lagertemperatur -
Migrationsverlauf