

УДК 664.14:664.34

Процесс кристаллизации эквивалентов масла какао: механизм, факторы и новые аспекты

Всероссийский научно-исследовательский институт кондитерской промышленности – филиал ФГБУН «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, г. Москва, Россия

КОРРЕСПОНДЕНЦИЯ:

Мазукабзова Элла Витальевна
E-mail: ryabkovaella@mail.ru

ЗАЯВЛЕНИЕ О ДОСТУПНОСТИ ДАННЫХ:

данные текущего исследования доступны по запросу у корреспондирующего автора.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Мазукабзова, Э.В., & Руденко, О.С. (2023). Процесс кристаллизации эквивалентов масла какао: механизм, факторы и новые аспекты. *Хранение и переработка сельхозсырья*, (2), 103-117. <https://doi.org/10.36107/spfp.2023.443>

ПОСТУПИЛА: 07.06.2023

ПРИНЯТА: 17.07.2023

ОПУБЛИКОВАНА: 30.07.2023

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.



Э. В. Мазукабзова, О. С. Руденко

АННОТАЦИЯ

Введение: Глазированная кондитерская продукция традиционно пользуется высоким спросом у потребителей. Производство шоколадной глазури в России в 2022 году увеличилось на 8,6%. Масло какао является дорогостоящим сырьем. Использование эквивалентов масла какао (ЭМК) позволяет обеспечить стабильное производство шоколадных глазурей. ЭМК в основном аналогичны по триацилглицеридному составу (ТАГ) с маслом какао, но часто не идентичны. Характеристики кристаллизации масла какао и ЭМК, такие как температура и продолжительность, во многом определяют процесс структурообразования глазури.

Цель исследования: Изучить влияние жирнокислотного и триглицеридного состава ЭМК на их процесс кристаллизации. Объектами исследования являлись образцы масла какао и ЭМК различных производителей.

Материалы и методы: Характеристику кристаллизации жиров определяли калориметрическим методом, триглицеридный и жирнокислотный состав исследовали методом газожидкостной хроматографии.

Результаты: Сравнение результатов измерения температуры кристаллизации, полученных на приборе Дженсена и на приборе «MultiTherm», показало необходимость введения коэффициентов корреляции. Установлена взаимосвязь между содержанием триглицеридов POS и POP и температурой застывания жиров. Наблюдалась корреляция времени кристаллизации и содержания суммы триглицеридов SOS и POP, с увеличением которой в образцах ЭМК продолжительность кристаллизации сокращалась.

Выводы: Предложено для более полной оценки процесса кристаллизации жиров наряду с температурой застывания $T_{\max}$, учитывать и температуру начала кристаллизации $T_{\min}$, продолжительность достижения температурных минимума и максимума $\tau_{\min}$ и $\tau_{\max}$.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

эквиваленты масла какао, кристаллизация жиров, полиморфизм, температура застывания, кривая охлаждения, жирнокислотный состав, триацилглицеридный состав

The Crystallization Process of Cocoa Butter Equivalents: Mechanism, Factors and New Aspects

All-Russian Research Institute of the Confectionery Industry – branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution "Federal Research Center of Food Systems named after V.M. Gorbатов" RAS, Moscow, Russia

CORRESPONDENCE:

Ella V. Mazukabzova

E-mail: ryabkovaella@mail.ru

FOR CITATIONS:

Mazukabzova, E.V., & Rudenko, O.S. (2023). The crystallization process of cocoa butter equivalents: Mechanism, factors and new aspects. *Storage and Processing of Farm Products*, (2), 103-117 <https://doi.org/10.36107/spfp.2023.443>

RECEIVED: 07.06.2023

ACCEPTED: 17.07.2023

PUBLISHED: 30.07.2023

DECLARATION OF COMPETING

INTEREST: none declared.



Ella V. Mazukabzova, Oksana S. Rudenko

ABSTRACT

Background: Glazed confectionery products are traditionally in high demand among consumers. Production of chocolate icing in Russia in 2022 increased by 8.6%. Cocoa butter is a costly raw material. The use of cocoa butter equivalents (CBE) enables the stable production of chocolate glazes. CBE are mostly similar in triacylglyceride composition (TGS) to cocoa butter, but often not identical. The crystallization characteristics of cocoa butter and CBE, such as temperature and duration, largely determine the structuring process of the glaze.

Purpose: To study the influence of the fatty acid and triglyceride composition of CBE on their crystallization process. Purpose of the study: to investigate the influence of fatty acid and triglyceride composition of CBE on their crystallization process. The objects of the study were samples of cocoa butter and CBE from different manufacturers.

Materials and Methods: Characteristics of fat crystallization were determined by colorimetric method, triglyceride and fatty acid composition were studied by gas-liquid chromatography.

Results: A comparison of the results of crystallization temperature measurements obtained on the Jensen device and on the MultiTherm device showed the necessity of introducing correlation coefficients. The relationship between the content of triglycerides POS and POP and the solidification temperature of fats was established. We observed a correlation of crystallization time and the content of the sum of triglycerides SOS and POP, with the increase of which the duration of crystallization decreased in CBE samples.

Conclusion: For a more complete assessment of the process of crystallization of fats, along with the solidification temperature $T_{\max}$ it was proposed to take into account the temperature of the beginning of crystallization $T_{\min}$, the duration of reaching the temperature minimum and maximum $\tau_{\min}$ and $\tau_{\max}$.

KEYWORDS

cocoa butter equivalents, fat crystallization, polymorphism, solidification temperature, cooling curve, fatty acid composition, triacylglyceride composition

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно высоким спросом у потребителей пользуется глазированная кондитерская продукция. Ассортимент глазированных изделий включает конфеты, составляющие 43 % от общего количества, пастилу, зефир, сбивные конфеты — 31 %, мучные кондитерские изделия — 19 %, хлебобулочную и молочную продукцию — 5 %, орехи и сухофрукты — 2 %^{1,2}. Согласно данным Росстата производство шоколадной глазури в 2022 году увеличилось на 8,6 %³. Глазурь представляет собой дисперсию твердых частиц сахара и какао продуктов в матрице кристаллизованного жира (Ewens et al., 2021). Жировая фаза шоколадной глазури согласно ГОСТ Р 53897–2010⁴ может быть представлена маслом какао, эквивалентами масла какао (ЭМК) и улучшителями масла какао SOS-типа.

Масло какао является дорогостоящим сырьем, цены на которое постоянно растут⁵. В связи с тем, что плоды какао растут в узкой климатической зоне, их доступность и цена во многом зависят от урожайности, стабильности поставок и геополитической ситуации в регионах их произрастания (Линовская & Мазукабзова, 2017; Castro-Alayo et al., 2023; Velásquez-Reyes et al., 2023). Использование ЭМК, имеющих близкий к маслу какао жирнокислотный состав, позволяет обеспечить стабильное производство шоколадных глазурей.

Производство эквивалентов и заменителей масла какао в 2022 году в России по оценкам ID-Marketing⁶ выросло на 8,5 %, до 63,6 тыс. тонн, при этом импорт эквивалентов масла какао в Россию вырос на 75,5 %. Основной объем эквивалентов и заменителей масла какао в стране производится в Белгородской области. Разработка новых видов эквивалентов масла какао остается актуальной задачей.

Разрабатываемые ЭМК должны быть полностью совместимы по физическим и сенсорным свойствам с маслом какао (Aumpai et al., 2022; Lipp et al., 2001;

Jin et al, 2019). ЭМК в основном аналогичны по триацилглицеридному составу (ТАГ) с маслом какао, но часто не идентичны (Castro-Alayo et al., 2023). ЭМК получают смешиванием экзотических масел и их фракций, таких как эллипе, борнео, пальмового, сал, ши, кокум, из ядер манго. Для того чтобы получить ЭМК с триглицеридным составом, близким к маслу какао, для модификации смеси тропических масел иногда используют sn-1,3-специфическую липазу. В исследовании (Bahari & Akoh, 2018) ЭМК из масла иллипе и средней фракции пальмы был синтезирован путем ферментативной реакции переэтерификации с использованием иммобилизованного Lipozyme® RM IM, что позволило получить переэтерифицированный продукт с очень похожим на масло какао триглицеридным профилем. Поскольку триглицеридный профиль ЭМК может не быть идентичен с маслом какао, важно учитывать его влияние на физические свойства глазури.

Кристаллизация жиров — это ключевой процесс, который влияет на структуру и свойства продуктов на жировой основе: шоколада, маргарина, спредов, жиров для хлебобулочных и кондитерских изделий, молочных продуктов и шортенингов общего назначения (Devos et al., 2020; Pirouzian et al., 2020). Особенности кристаллизации жиров зависят от композиции триглицеридов. Известно, что масло какао и его эквиваленты в основном состоят из композиций симметричных триглицеридов, тип которых определяет свойства жира — поведение при кристаллизации и твердость (Кондратьев, 2015; Aumpai et al., 2022).

Характеристики кристаллизации масла какао и эквивалентов масла какао, такие как температура и продолжительность, будут во многом определять процесс структурообразования глазури, что подтверждено в ряде исследований (Линовская & Мазукабзова, 2017; Мазукабзова & Зайцева, 2022; Chen et al., 2021; Ewens et al., 2021; Liu et al., 2022).

¹ Рынок шоколада и шоколадных изделий в России 2016–2022 гг. Цифры, тенденции, прогноз. <https://tk-solutions.ru/russia-rynokshokoladai-saxaristyx-izdelij>

² Промышленное производство в России: Статистический сборник. (2021). М.: Росстат.

³ Федеральная служба государственной статистики. https://rosstat.gov.ru/enterprise_industrial

⁴ ГОСТ Р 53897–2010. (2013). Глазурь. Общие технические условия. М.: Стандартинформ.

⁵ Cocoa Market Review. (2019). <https://www.icco.org/wp-content/uploads/ICCO-Monthly-Cocoa-Market-Review-December-2019.pdf>

⁶ Российский рынок маргарина и специальных жиров по итогам 2019–2022 гг. <https://foodmarket.spb.ru/archive/2023/222751/222757/>

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Различия между жирами по длине цепи, степени ненасыщенности и упорядоченности триглицеридов обуславливают разницу в физико-химических свойствах этих жиров и, в частности, в характеристиках процесса кристаллизации (Yao et al., 2020a; Yao et al., 2020b; Chen et al., 2022).

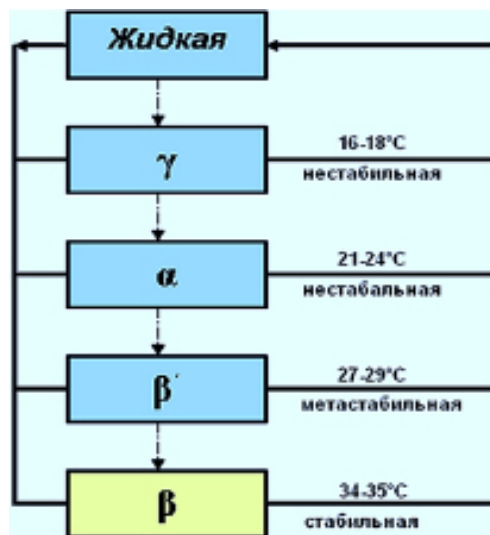
Кристаллизация жиров определяет комплекс показателей качества готовых изделий (Рисунок 1).

Полиморфизм — это способность молекулы жира кристаллизоваться в различных кристаллических формах с разной «упаковкой» кристаллов. Полиморфизм присущ большинству жиров, однако высокополиморфными являются соединения с высоким содержанием моновенасыщенных триглицеридов симметричной структуры (типа SaUnSa, где Sa — насыщенная жирная кислота, Un — ненасыщенная жирная кислота). Такая степень полиморфизма присуща не только маслу какао, но и другим жирам с высоким содержанием SaUnSa — эквивалентам масла какао (Sato, 2001; Yao et al., 2020a).

Жиры проявляют так называемый монокристаллический полиморфизм, при котором сначала образуются менее стабильные полиморфы, а потом они переходят в более стабильные состояния. Для масла какао

Рисунок 2

Схема перехода полиморфных форм кристаллов масла какао и эквивалентов масла какао



и эквивалентов масла какао свойственно превращение полиморфных форм по схеме $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ (Рисунок 2).

Наименьшую температуру плавления имеет γ-форма. Эту форму можно получить при резком охлаждении до 18 °C. Масло какао, находясь в γ-модификации, обладает наименьшей плотностью и хрупкостью, β-форма наиболее устойчива (высокостабильна) и поэтому без расплавления в другие формы не переходит. Переход в эту модификацию

Рисунок 1

Показатели качества готового продукта, на которые оказывает влияние кристаллизация жиров



наблюдается при 30 °C (Castro-Alayo et al., 2022; Bresson et al., 2011).

У нестабильных полиморфов α молекулы триглицеридов располагаются в относительно простой кристаллической решетке. В такой кристаллической структуре молекулы не прилегают плотно друг к другу. И наоборот, в наиболее стабильном полиморфе β молекулы триглицеридов расположены максимально плотно в самом низком энергетическом состоянии (Declerck et al., 2021). Такое различие полиморфов в «упаковке» означает наличие у них разных физических свойств. Различия в «упаковке» обуславливают разницу в величине скрытой теплоты, высвобождаемой при кристаллизации, причем у наиболее стабильного β -полиморфа эта скрытая теплота больше.

Многочисленные исследования полиморфных форм кристаллов масла какао методами рентгенографии и электронной микроскопии установили, что в наиболее стабильной β -конфигурации молекулы триглицеридов упакованы в двойные или тройные цепи, расстояния в которых между концевыми метильными группами жирных кислот примерно равны длине двух или трех жирных кислот. Характерный изгиб, обусловленный наличием двойной связи в олеиновой кислоте, приводит к тому, что для плотной упаковки кристаллов ненасыщенные кислоты в кристаллической структуре должны прилегать друг к другу, образуя цепь, наподобие ряда ложек, либо, как предполагают авторы (Peschar et al., 2004), они примыкают друг к другу концевыми группами, связанными двойной связью с концевой метиловой группой.

Таким образом, на скорость полиморфных превращений влияют разные факторы: условия проведения (температура, перемешивание) и состав конкретного жира (триглицеридный профиль, состав минорных липидов, присутствие эмульгаторов и т.д.).

Температура застывания жира — это важнейший технологический фактор. Так, температура застывания жировой фазы глазури или шоколадной массы оказывает влияние на параметры темперирования, глазирования, и как следствие, дальнейшего хранения готовых глазированных изделий и шоколада. В настоящее время существует несколько методов определения температуры застывания жира, основанные на определении температуры жира, соответствующей максимальному выделению скрытой теплоты кристаллизации при определенных условиях охлаждения и при введении затравочных кристаллов:

- (1) на приборе Жукова по ГОСТ 32189–2013⁷;
- (2) на приборе Дженсена по Британскому стандарту BS 684-1.13⁸;
- (3) на приборе Дженсена по ГОСТ Р 54652–2011⁹;
- (4) на приборе «MultiTherm» по МВИ 065-00334675-18¹⁰.

Наиболее распространенный — метод определения температуры застывания по Дженсену. При этом метод определения в соответствии с ГОСТ Р 54652–2011 имеет некоторые отличия от метода определения по Британскому стандарту BS 684-1.13, но оба метода основаны на том, что анализ проводится оператором вручную. Поэтому конечный результат измерений существенно зависит от человеческого фактора. Исходя из этого, существуют постоянные дискуссии среди специалистов отрасли вокруг данных, полученных этими методами.

Цель исследования: изучить влияние жирнокислотного и триглицеридного составов эквивалентов масла какао на их процесс кристаллизации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили во ВНИИКП — филиале ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В. М. Горбатова» РАН.

⁷ ГОСТ 32189–2013. (2014). *Маргарины, жиры для кулинарии, кондитерской, хлебопекарной и промышленности. Правила приемки и методы контроля*. М.: Стандартинформ.

⁸ BS 684–1.13. (2021). *Методы анализа жиров и жирных масел. Физические методы*. Британский институт стандартов (BSI).

⁹ ГОСТ Р 54652–2011. (2013). *Эквиваленты масла какао, улучшители масла какао SOS-типа, заменители масла какао POP-типа. Метод определения температуры застывания*. М.: Стандартинформ.

¹⁰ МВИ 065–00334675–18. (2018). *Методика определения характеристики кристаллизации продуктов переработки какао-бобов (какао тертое и масло какао) на приборе «MultiTherm»*. М.: ФНЦ пищевых систем им. В. М. Горбатова.

Материалы

Объектами исследования являлись образцы масла какао и эквивалентов масла какао различных производителей.

Методы

Характеристику кристаллизации жиров определяли по ГОСТ Р 54652–2011 «Эквиваленты масла какао, улучшители масла какао SOS-типа, заменители масла какао POP-типа. Метод определения температуры застывания» на приборе Дженсена и по МВИ 065–00334675–18 «Методика определения характеристики кристаллизации продуктов переработки какао-бобов (какао тертое и масло какао) на приборе «MultiTherm» на приборе «MultiTherm».

Исследования триглицеридного состава представленных образцов жира проведено в соответствии с ГОСТ Р ИСО 23275–1–2013 «Жиры и масла животные и растительные. Эквиваленты масла какао в масле какао и шоколаде. Часть 1. Определение наличия эквивалентов масла какао»¹¹ на газовом хроматографе GC-2010 AF с температурно-программируемым инжектором «SHIMADZU».

Исследование жирнокислотного состава проведено по ГОСТ Р 54686–2011 «Изделия кондитерские. Метод определения массовой доли насыщенных жирных кислот»¹² на газовом хроматографе GC-2010 AF с температурно-программируемым инжектором «SHIMADZU».

Процедура

Далее проведены экспериментальные исследования жирнокислотного и триглицеридного состава образцов масла какао и эквивалентов масла какао, предоставленных производителями масложировой промышленности. Сравнительные исследования по определению температуры застывания этих образцов были проведены на приборах Дженсена и MultiTherm.

Для описания процесса кристаллизации были построены зависимости температуры от времени. Проанализированы время кристаллизации и температура застывания жиров и содержание триглицеридов и их суммы. Установлены параметры кристаллизации эквивалентов масла какао.

Анализ данных

Информационной базой исследования были статистические и аналитические материалы^{13,14}. Обработку результатов исследований производили методом однофакторного дисперсионного анализа. Статистический анализ проводили путем корреляции количественных признаков с вычислением коэффициента корреляции знаков по Фехнеру (K).

$$K = (C - H) / (C + H),$$

где C — число случаев совпадения знаков отклонений вариант от средней факторного и результативного признаков; H — число случаев несовпадения знаков.

Статистический анализ данных проведен с помощью Excel 2013.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Проанализированы справочные и литературные данные из различных источников (Gresti et al., 1993; Lipp & Anklam, 1998; Sato, 2001) содержащие информацию о триглицеридном составе жиров, используемых в кондитерской отрасли. Результаты аналитических исследований обобщены и представлены в Таблице 1.

Различия триглицеридного состава жиров обусловлены территорией и условиями произрастания масличных культур и может составлять по отдельным триглицеридам от 0,6% (ООА масло какао) до 13% (LaMP кокосовое масло). При этом по некоторым жирам выявлено отсутствие справочных данных по триглицеридному составу.

¹¹ ГОСТ Р ИСО 23275–1–2013. (2013). *Жиры и масла животные и растительные. Эквиваленты масла какао в масле какао и шоколаде. Определение наличия эквивалентов масла какао*. М.: Стандартинформ.

¹² ГОСТ Р 54686–2011. (2011). *Изделия кондитерские. Метод определения массовой доли насыщенных жирных кислот*. М.: Стандартинформ.

¹³ International Cocoa Organization. <https://www.icco.org/icco-documentation/>

¹⁴ U.S. Department of Agriculture. <https://fdc.nal.usda.gov/index.html>

Положение насыщенных (Sa) и ненасыщенных (Un) жирных кислот в триацилглицеридах (ТАГ) обуславливает различие физических свойств жиров. Обобщены результаты аналитических исследований по содержанию жирных кислот в зависимости от степени их насыщенности в некоторых натуральных жирах, используемых в кондитерском производстве (Afoakwa, 2010). Расположение жирных кислот в молекуле триацилглицерида не учитывали (Таблица 2).

Для пальмового масла и масла какао характерна высокая концентрация триацилглицеридов при только одной ненасыщенной жирной кислоте, тогда как арахисовое характеризуется высоким содержанием триацилглицеридов с двумя и даже тремя ненасыщенными жирными кислотами.

Триглицеридный состав масла какао формирует уникальные физические и органолептические свойства шоколадных изделий. Некоторые различия триглицеридного состава масла какао обусловлены территорией произрастания и сортом какао-бобов. Наряду с маслом какао в производстве шоколадных изделий используют эквиваленты масла какао.

Проведены исследования жирнокислотного состава образца масла какао и 3-х образцов эквивалентов масла какао (Таблица 3).

Состав всех изученных образцов определялся в основном тремя жирными кислотами: пальмитиновой, стеариновой и олеиновой. Установлено, что характерной особенностью жирнокислотного

Таблица 1

Аналитический результат исследований по триглицеридному составу жиров

Масло какао		Пальмовое масло		Пальмоядровое масло		Кокосовое масло		Арахисовое масло		Молочный жир	
ТАГ	Содержание, %	ТАГ	Содержание, %	ТАГ	Содержание, %	ТАГ	Содержание, %	ТАГ	Содержание, %	ТАГ	Содержание, моль %
POS	34,6÷38,3	POP	24,1	LaLaLa, LaCaM	27	LaLaM, LaMLa	11÷15	LOO, OLO	19,4	BPO	4,2
SOS	23,7÷28,4	POO	18,9	LaLaM	25	LaMP	3÷13	OLL	18,3	BPP	3,2
POP	13,8÷16,4	PLP	7,8	LaLa P, LaMM	15	LaLaLa	5÷12	POL	12,9	BMP	3,1
SOO+ PPP	3,7÷8,4	POS	7,0	MMM	9	CyLaLa	2÷8	OOO	11,8	MPO	2,8
POO	2,2÷5,5	OOL, OLO, PPL	5,7	CaLaLa	6	CyLaM	5,5÷10	POO	6,7	POO	2,5
PSL	2,8÷3,6	MLO, PLO, SLO	5,4	LaPS, MPP, MMS	3	CaLaM	7,5÷9	PLP	5,3	BPS	2,5
SOA	1,6÷2,5	MOL, POL, SOL	4,8	MOP	3	LaLaP, LaPLa	4 ÷7,5	PLL	5,1	PPO	2,3
SSL	1,5÷2,1	PPP	4,3	PPO	1	CyLaO	2,5 ÷5,5	SOL	3,9	PSO	2,2
PPL	1,5÷1,9	PPO	3,6	POS	1	CaLaP	1,5÷ 5	PPL	2,9	CPO	2,0
OOA	1,0÷1,6	SOS	3,4	SOS	1	CaLaO	1,5÷4	POP	2,3	BMO	1,8

Примечание: В – масляная (C_{4:0}), Су – каприловая (C_{8:0}), Са – каприновая (C_{10:0}), La – лауриновая (C_{12:0}), М – миристиновая (C_{14:0}), Р – пальмитиновая (C_{16:0}), S – стеариновая (C_{18:0}), О – олеиновая (C_{18:1}), L – линолевая (C_{18:2}), А – арахидоновая (C_{20:4}).

Таблица 2

Аналитический результат исследований по содержанию триацилглицеридов в некоторых натуральных жирах в зависимости от степени насыщенности (вне зависимости от расположения в триацилглицериде)

ТАГ	Масло какао	Пальмовое масло	Кокосовое масло	Арахисовое масло
SaSaSa	2,5÷3	8	81	0
SaUnSa	72÷85	50	12	1
UnSaUn	13÷20	36	7	49÷60
UnUnUn	1	6	0	40÷51

состава эквивалентов масла какао являлась массовой доля пальмитиновой кислоты более 30 %.

Провели исследования триглицеридного состава масла какао и эквивалентов масла какао, которые выявили их различия (Рисунок 3).

В триглицеридном составе масла какао преобладали POS, а в эквивалентах масла какао симметричные триглицериды SOS и POP.

Далее исследовали влияние состава жиров на процесс их кристаллизации. Были проведены сравнительные исследования по определению температуры застывания образцов масла какао и эквивалентов масла какао на приборах Дженсена и «MultiTherm» (Рисунок 4).

Значения температуры застывания образца масла какао на приборе Дженсена составляет 30,2 °С, а на приборе «MultiTherm» $T = 21,5$ °С, образцов эквивалентов масла какао температура застывания

Таблица 3

Жирнокислотный состав масла какао и эквивалентов масла какао

Наименование жирной кислоты	Обозначение	Жирнокислотный состав, % от суммы жирных кислот			
		Масло какао	Эквиваленты масла какао		
			1	2	3
Миристиновая	14:0	0,2 ± 0,01	0,8 ± 0,04	0,3 ± 0,02	0,6 ± 0,03
Пальмитиновая	16:0	27,1 ± 1,4	35,3 ± 1,8	32,7 ± 1,6	34,3 ± 1,7
Стеариновая	18:0	33,2 ± 1,8	25,7 ± 1,3	29,1 ± 1,5	29,3 ± 1,5
Олеиновая	18:1	35,0 ± 1,6	33,8 ± 1,7	35,0 ± 1,8	32,3 ± 1,6
Линолевая	18:2	2,9 ± 0,2	1,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,5 ± 0,1
Арахидиновая	20:0	1,0 ± 0,05	0,6 ± 0,03	0,7 ± 0,04	0,8 ± 0,04

Рисунок 3

Триглицеридный состав жиров

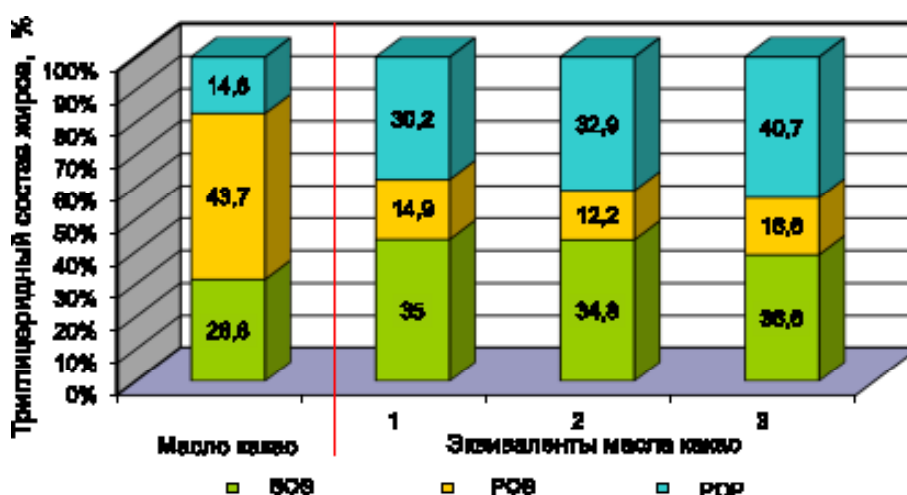
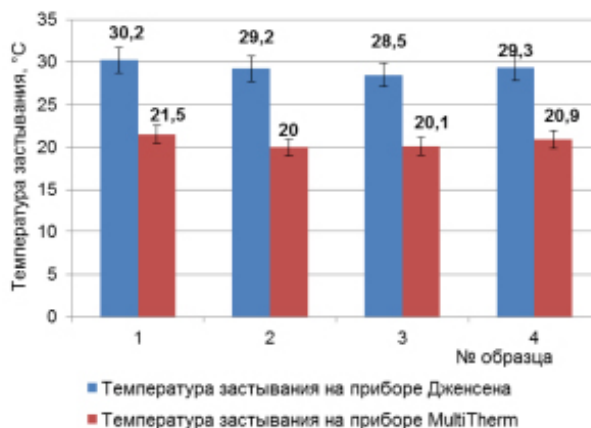


Рисунок 4

Сравнение температуры застывания масла какао (1) и эквивалентов масла какао (2–4) на приборах Дженсена и «MultiTherm»

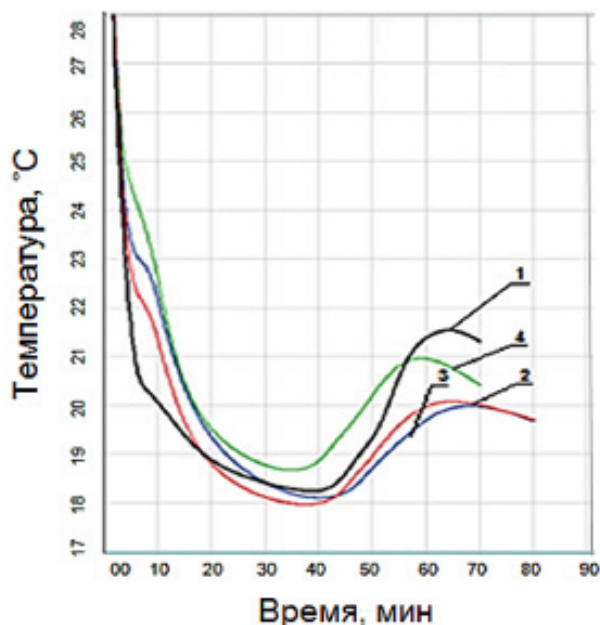


находилась в интервале $(28,5 \div 29,3)^\circ\text{C}$ на приборе Дженсена и $(20,0 \div 20,9)^\circ\text{C}$ на приборе «MultiTherm».

Наиболее полно описать процесс кристаллизации позволяет построение зависимости температуры от времени. Исследовали процесс кристаллизации масла какао и эквивалентов масла какао на приборе «MultiTherm» (Рисунок 5).

Рисунок 5

Кривые кристаллизации масла какао и эквивалентов масла какао



Примечание: 1 — масло какао; 2 — ЭМК №1; 3 — ЭМК № 2; 4 — ЭМК № 3

Изучение полученных кривых кристаллизации позволило установить, что характер кристаллизации эквивалентов масла какао отличается от кристаллизации контрольного образца масла какао. Определили параметры кристаллизации исследуемых жиров: для масла какао температура застывания T_{max} составила $21,5^\circ\text{C}$, продолжительность кристаллизации τ_{max} — 64,3 мин, а для образцов ЭМК температура застывания и продолжительность кристаллизации находились в диапазонах $(20,0 \div 20,9)^\circ\text{C}$ и $(59,1 \div 65,8)$ мин соответственно. Процесс охлаждения в образце масла какао протекает при более высоких температурах и за меньший промежуток времени.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основным фактором, обуславливающим необходимое качество шоколадных полуфабрикатов, является создание особо благоприятных условий для полной и интенсивной кристаллизации жировой фазы. Все жиры имеют определенную температуру кристаллизации при охлаждении, с переходом из жидкого состояния в твердое. Эта температура определяется входящими в состав данного жира триацилглицеридами, их физическими свойствами, которые в свою очередь определяются составом жирных кислот и их распределением по отдельным позициям в молекулах триацилглицерида.

Результаты исследования подтвердили, что преобладающие в масле какао триацилглицериды являются мононенасыщенными, причем в центральной позиции молекулы находится олеиновая кислота, а стеариновая и пальмитиновая кислоты располагаются на двух внешних атомах углерода. Эти мононенасыщенные триглицериды в масле какао составляют примерно 70–85 % общего состава (Gresti et al., 1993; Lipp & Anklam, 1998; Sato, 2001).

Масло какао является дорогостоящим сырьем, поскольку деревья *Theobroma cacao* произрастают в узкой климатической зоне. От урожайности, стабильности поставок, геополитической ситуации в регионах их произрастания зависят доступность и цена продуктов переработки какао (Линовская & Мазукабзова, 2017; Castro-Alayo et al., 2023; Velázquez-Reyes et al., 2023). С экономической точки зрения эквиваленты масла какао зачастую не уступают маслу какао, при этом позволяют

нивелировать вышеперечисленные возможные трудности и обеспечить устойчивое производство кондитерских изделий. Известно, что масло какао и его эквиваленты в основном состоят из композиций симметричных триглицеридов, от типа которых зависят поведение жиров при кристаллизации и их твёрдость (Кондратьев, 2015; Aumprai et al., 2022).

Характеристики кристаллизации масла какао и эквивалентов масла какао, такие как температура и продолжительность кристаллизации, будут во многом определять кинетику процесса структурообразования глазури, что подтверждено в ряде исследований (Линовская и соавт., 2019; Мазукабзова & Зайцева, 2022; Chen et al., 2021; Ewens et al., 2021; Liu et al., 2022). В настоящей работе продемонстрировано, что результаты измерения температуры кристаллизации, полученные на приборе Дженсена и на приборе «MultiTherm», значительно отличаются друг от друга. Преимуществом работы на приборе «MultiTherm» является автоматизация процесса измерения, но результаты измерений температуры застывания жиров несопоставимы с данными, полученными в соответствии с общепринятым и законодательно закреплённым методом на приборе Дженсена, и требуют введения коэффициентов корреляции. Дальнейшим направлением исследований планируется расчет коэффициентов корреляции.

Изучение параметров кристаллизации жиров на приборе «MultiTherm» позволило установить,

что масло какао и ЭМК отличаются друг от друга. Температура застывания ЭМК меньше, а время кристаллизации больше по сравнению с маслом какао, что в дальнейшем потребует подбора параметров темперирования шоколадных глазурей, выполненных на данных жирах.

Эквиваленты масла какао, имея сходный жирнокислотный состав, значительно отличаются по триглицеридному составу, что согласуется с результатами, сделанными в исследованиях (Castro-Alayo et al., 2023; Chen et al., 2022; Lipp & Anklam, 1998; Yao et al., 2020b). Это оказывает влияние на их процесс кристаллизации. Наблюдалась корреляция времени кристаллизации и содержания суммы триглицеридов SOS и POP (Рисунки 6, 7).

С увеличением суммы триглицеридов SOS и POP в образцах ЭМК продолжительность кристаллизации сокращалась. Образец ЭМК № 3 кристаллизовался за 59,1 мин при содержании SOS и POP триглицеридов 77,3 %, образцы ЭМК № 1 и 2 имели сходное время кристаллизации 64,8 и 65,8 мин соответственно при содержании SOS и POP 65,2 и 67,7 % соответственно.

Установлена взаимосвязь между содержанием триглицеридов POS и POP и температурой застывания жиров. Так, например у ЭМК №1 и 2 температура застывания составляла (20,0–20,1) °C при содержании POS и POP 45,1 %. Температура застывания ЭМК № 3, при содержании POS и POP 57,3 %, была близка к температуре застывания 21,5 °C масла ка-

Рисунок 6

Содержание триглицеридов в образцах масла какао и ЭМК

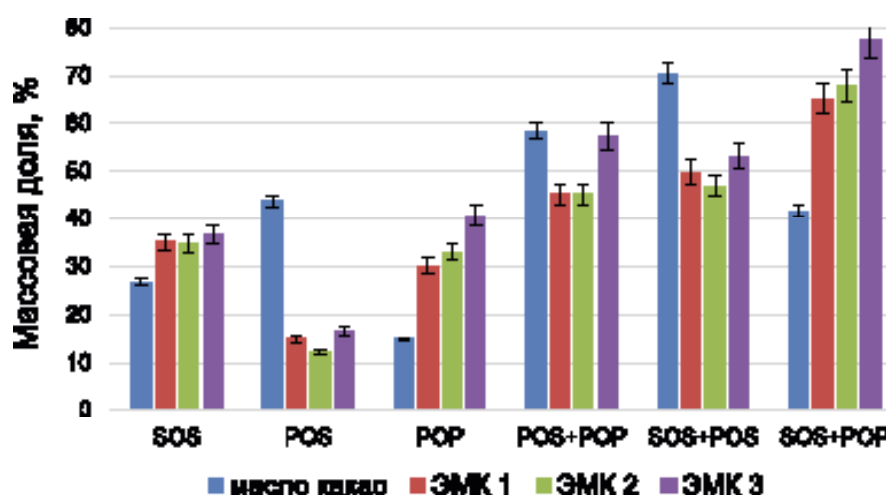
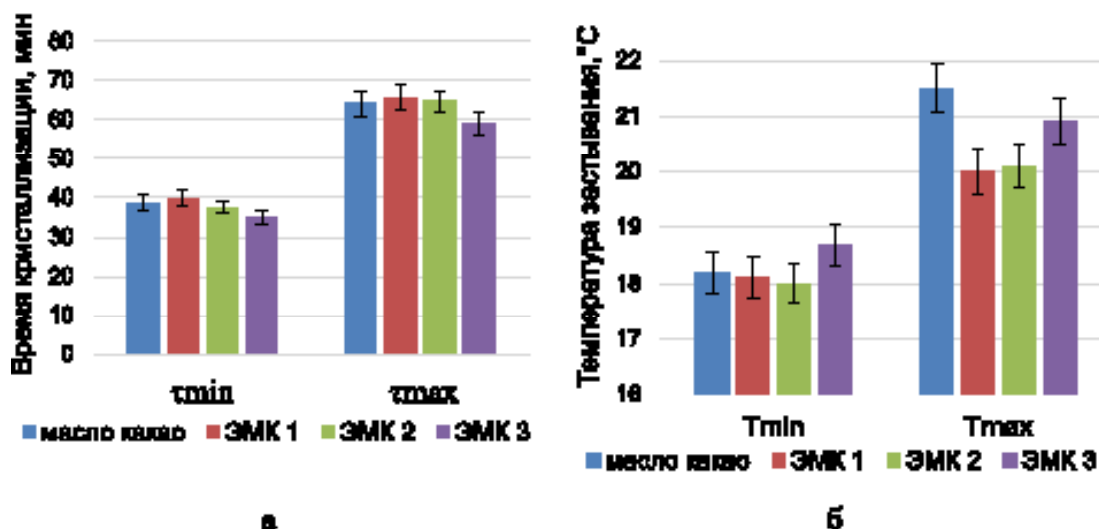


Рисунок 7

Параметры кристаллизации образцов масла какао и ЭМК



Примечание: а – время кристаллизации; б – температура кристаллизации

као, содержащего 58,5 % POS и POP триглицеридов, и составляла 20,9 °C. Возможно, это связано с конфигурацией упаковки молекул. Так, авторы Peschar et al., 2004 полагают, что ненасыщенные олеиновые кислоты, имеющие угол из-за наличия двойной связи и находящиеся в центральном положении триглицерида, примыкают друг к другу концевыми группами (связанные двойной связью с концевой метиловой группой) в кристаллической структуре. За счет этого обеспечивается более плотная упаковка триглицеридов и большая термодинамическая стабильность масла какао. Основываясь на результатах вышеуказанного исследования, авторы считают правдоподобным объяснением влияние различной длины жирных кислот (пальмитиновой и стеариновой), находящихся в 1 и 3 позициях молекулы триглицерида, на плотность упаковки кристаллической решетки (Рисунок 8).

По своим характеристикам кристаллизации ЭМК должны быть наиболее приближены к маслу какао. Для более полной характеристики процесса кристаллизации целесообразно учитывать не только температуру застывания и продолжительность кристаллизации, но и температуру и время начала кристаллизации. Например, температура застывания ЭМК № 3 была наиболее близка к температуре застывания масла какао, при этом имелись различия в их температурах начала застывания:

18,7 °C и 18,2 °C соответственно. В то же время у ЭМК № 1 и 2 температура начала застывания практически совпадала с температурой застывания масла какао — (18,0÷18,2) °C, но процесс кристаллизации у них заканчивался при более низких температурах.

Наиболее полно описать процесс кристаллизации позволяет построение зависимости температуры от времени (Рисунок 9). Процесс кристаллизации включает в себя три основные стадии: переохлаждение до достижения температуры зарождения центров кристаллизации T_n при времени τ_n , нуклеация (образование зародышей кристаллов) до достижения температурного минимума T_{min} при времени τ_{min} , стадия активного роста кристаллов до достижения температурного максимума T_{max} при времени τ_{max} .

Рисунок 8

Схематическое представление упаковки кристаллов триглицеридов

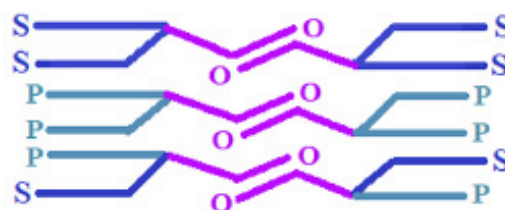
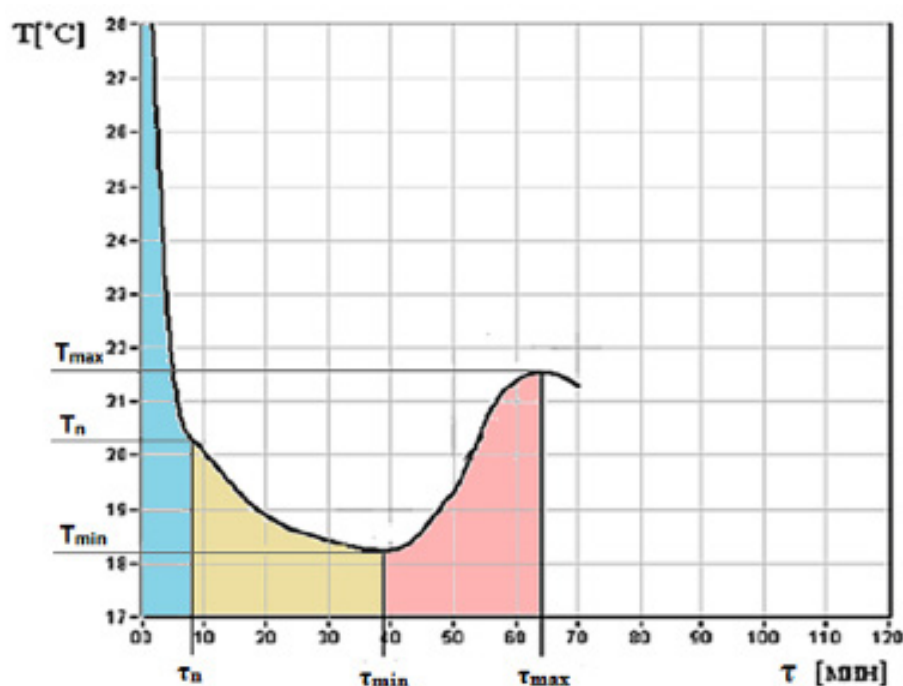


Рисунок 9

Общий вид кривой застывания жира



Авторы предлагают для более информативной оценки процесса кристаллизации жиров наряду с температурой застывания $T_{\max}$, определяемой как температурный максимум на кривой охлаждения, учитывать и температуру начала кристаллизации $T_{\min}$, определяемую как температурный минимум. А также учитывать продолжительность достижения температурных минимума и максимума $\tau_{\min}$ и $\tau_{\max}$. Оценка выше указанных параметров кристаллизации каждой партии жиров эквивалентов масла какао в лабораторных условиях предприятия позволит управлять технологическими режимами глазирования кондитерских изделий глазурями на основе этих жиров.

ВЫВОДЫ

Уникальный триацилглицеридный состав масла какао формирует всеми любимые физические и органолептические свойства шоколадных изделий. Наряду с маслом какао в производстве кондитерских изделий используют эквиваленты масла какао, имеющие близкий к маслу какао жирнокислотный состав, что позволяет обеспечить стабильное производство шоколадных глазурей.

Основным фактором, обуславливающим необходимое качество шоколадных полуфабрикатов, является создание особо благоприятных условий для полной и интенсивной кристаллизации жировой фазы. Процесс структурообразования глазури во многом определяют характеристики кристаллизации масла какао и эквивалентов масла какао, такие как температура и продолжительность.

Сравнение результатов измерения температуры кристаллизации, полученные в соответствии с общепринятым и законодательно закрепленным методом на приборе Дженсена и на приборе «MultiTherm», преимуществом которого является автоматизация процесса измерения, показало значительные отличия и необходимость введения коэффициентов корреляции. Для того, чтобы исключить влияние человеческого фактора и для повышения объективности результатов, целесообразна разработка методов с использованием автоматизации процесса измерения с установленными критериями оценки процесса кристаллизации.

Изучение параметров кристаллизации жиров позволило установить, что масло какао и ЭМК отличаются друг от друга по своим свойствам, поскольку

они, имея сходный жирнокислотный состав, отличаются по триглицеридному составу. Наблюдалась корреляция времени кристаллизации и содержания суммы триглицеридов SOS и POP, с увеличением которой в образцах ЭМК продолжительность кристаллизации сокращалась. Возможно, это связано с конфигурацией упаковки молекул, поскольку разная длина пальмитиновой и стеариновой жирных кислот, находящихся в 1 и 3 позициях молекулы триглицерида, будет оказывать влияние на плотность упаковки кристаллической решетки, что является темой дальнейших исследований.

Предложено для более полной оценки процесса кристаллизации жиров наряду с температурой застывания $T_{\max}$, учитывать и температуру начала

кристаллизации $T_{\min}$, продолжительность достижения температурных минимума и максимума $\tau_{\min}$ и $\tau_{\max}$.

АВТОРСКИЙ ВКЛАД

Мазукабзова Элла Витальевна: методология, руководство и проведение исследования, верификация данных, создание рукописи и её редактирование, формальный анализ, визуализация.

Руденко Оксана Сергеевна: концептуализация, методология, проведение исследования; создание рукописи и её редактирование, визуализация.

ЛИТЕРАТУРА

- Кондратьев, Н. Б. (2015). *Оценка качества кондитерских изделий. Повышение сохранности кондитерских изделий*. М.: Перо.
- Линовская, Н. В., & Мазукабзова, Э. В. (2017). Комплексная оценка показателей качества какао-бобов. *Технология и товароведение инновационных пищевых продуктов*, (6), 90–93. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2018-4-213-218>
- Линовская, Н. В., Мазукабзова, Э. В., & Руденко, О. С. (2019). Научно обоснованные критерии производства шоколадных полуфабрикатов с использованием фруктово-овощных порошков. *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*, 81(3), 151–157. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2019-3-151-157>
- Мазукабзова, Э. В., & Зайцева, Л. В. (2022). Органолептические, реологические и кристаллизационные свойства кондитерской глазури с порошком из свеклы. *Пищевые системы*, 5(2), 132–138. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-2-132-138>
- Afoakwa, E. O. (2010). *Chocolate science and technology*. Wiley-Blackwell: West-Sussex, UK. <https://doi.org/10.1002/9781444319880>
- Aumpai, K., Tan, C. P., Huang, Q., & Sonwai, S. (2022). Production of cocoa butter equivalent from blending of illipé butter and palm mid-fraction. *Food Chemistry*, 384, Article 132535. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132535>
- Bahari, A., & Akoh, C. C. (2018). Texture, rheology and fat bloom study of 'chocolates' made from cocoa butter equivalent synthesized from illipe butter and palm mid-fraction. *LWT — Food Science and Technology*, 97, 349–354. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.07.013>
- Bresson, S., Rousseau, D., Ghosh, S., Marssi, M. E., & Faivre, V. (2011). Raman spectroscopy of the polymorphic forms and liquid state of cocoa butter. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(8), 992–1004. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201100088>
- Castro-Alayo, E. M., Balcázar-Zumaeta, C. R., Torrejón-Valqui, L., Medina-Mendoza, M., Cayo-Colca, I. S., & Cárdenas-Toro, F. P. (2023). Effect of tempering and cocoa butter equivalents on crystallization kinetics, polymorphism, melting, and physical properties of dark chocolates. *LWT — Food Science and Technology*, 173, Article 114402. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114402>
- Castro-Alayo, E. M., Torrejón-Valqui, L., Medina-Mendoza, M., Cayo-Colca, I. S., & Cardenas-Toro, F. P. (2022). Kinetics crystallization and polymorphism of cocoa butter throughout the spontaneous fermentation process. *Foods*, 11(12), Article 1769. <https://doi.org/10.3390/foods11121769>
- Chen, J., Ghazani, S. M., Stobbs, J. A., & Marangoni, A. G. (2021). Tempering of cocoa butter and chocolate using minor lipidic components. *Nature Communications*, 12(1), 5018. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25206-1>
- Chen, Y., Wang, W., Zhang, W., Tan, C.-P., Lan, D., & Wang, Y. (2022). Characteristics and feasibility of olive oil-based diacylglycerol plastic fat for use in compound chocolate. *Food Chemistry*, 391, Article 133254. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133254>
- Declerck, A., Nelis, V., Danthine, S., Dewettinck, K., & van der Meeren, P. (2021). Characterisation of fat crystal polymorphism in cocoa butter by time-domain NMR and DSC deconvolution. *Foods*, 10(3), Article 520. <https://doi.org/10.3390/foods10030520>
- Devos, N., Reyman, D., & Sanchez-Cortes, S. (2020). Chocolate composition and its crystallization process: A multidisciplinary analysis. *Food Chemistry*, 342, Article 128301. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128301>
- Ewens, H., Metilli, L., & Simone, E. (2021). Analysis of the effect of recent reformulation strategies on the crystallization behaviour of cocoa butter and the structural properties of

- chocolate. *Current Research in Food Science*, 4, 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.02.009>
- Gresti, J., Bugaut, M., Maniongui, C., & Bezard, J. (1993). Composition of molecular species of triacylglycerols in bovine milk fat. *Journal of Dairy Science*, 76(7), 1850–1869. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(93\)77518-9](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(93)77518-9)
- Jin, J., Jin, Q., Wang, X., & Akoh, C. C. (2019). Improving heat and fat bloom stabilities of “dark chocolates” by addition of mango kernel fat-based chocolate fats. *Journal of Food Engineering*, 246, 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.10.027>
- Lipp, M., & Anklam, E. (1998). Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate — Part A. Compositional data. *Food Chemistry*, 62(1), 73–97. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(97\)00160-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(97)00160-X)
- Lipp, M., Simoneau, C., Ulberth, F., Anklam, E., Crews, C., Brereton, P., Greyt, W., Schwack, W., & Wiedmaier, C. (2001). Composition of genuine cocoa butter and cocoa butter equivalents. *Journal of Food Composition and Analysis*, 14(4), 399–408. <https://doi.org/10.1006/jfca.2000.0984>
- Liu, W., Yao, Y., & Li, C. (2022). Effect of tempered procedures on the crystallization behavior of different positions of cocoa butter products. *Food Chemistry*, 370, Article 131002. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131002>
- Peschar, R., Pop, M., De Ridder, D. J. A., Mechelen, J. B., Driessen, R. A. J., & Schenk, H. (2004). Crystal structures of 1,3-distearoyl-2-oleoylglycerol and cocoa butter in the $\beta(V)$ phase reveal the driving force behind the occurrence of fat bloom on chocolate. *Journal of Physical Chemistry*, 108(40), 15450–15453. <https://doi.org/10.1021/jp046723c>
- Pirouzian, H. R., Konar, N., Palabiyik, I., Oba, S., & Toker, O. S. (2020). Precrystallization process in chocolate: Mechanism, importance and novel aspects. *Food Chemistry*, 321, Article 126718. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126718>
- Sato, K. (2001). Crystallization behaviour of fats and lipids — A review. *Chemical Engineering Science*, 56(7), 2255–2265. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00458-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00458-9)
- Velásquez-Reyes, D., Rodríguez-Campos, J., Avendaño-Arrazate, C., Gschaedler, A., Alcázar-Valle, M., & Lugo-Cervantes, E. (2023). Forastero and criollo cocoa beans, differences on the profile of volatile and non-volatile compounds in the process from fermentation to liquor. *Heliyon*, 9(4), Article e15129. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15129>
- Yao, Y., Liu, W., Zhang, D., Li, R., Zhou, H., Li, C., & Wang, S. (2020a). Dynamic changes in the triacylglycerol composition and crystallization behavior of cocoa butter. *LWT — Food Science and Technology*, 129, Article 109490. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109490>
- Yao, Y., Liu, W., Zhang, D., Li, R., Zhou, H., Li, C., & Wang, S. (2020b). Dynamic changes in the triacylglycerol composition and crystallization behavior of cocoa butter. *LWT — Food Science and Technology*, 129, Article 109490. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109490>
- Yoshikawa, S., Watanabe, S., Yamamoto, Y., & Kaneko, F. (2020). Binary phase behavior of 1,3-Distearoyl-2-oleoyl-snglycerol (SOS) and trilaurin (LLL). *Molecules*, 25(22), Article 5313. <https://doi.org/10.3390/molecules25225313>
- Kondrat'ev, N. B. (2015). *Otsenka kachestva konditerskikh izdelii. Povyshenie sokhrannosti konditerskikh izdelii [Evaluation of the quality of confectionery products. Improving the safety of confectionery products]*. Moscow: Pero.
- Linovskaya, N. V., & Mazukabzova, E. V. (2017). Kompleksnaya otsenka pokazatelei kachestva kakao-bobov [Comprehensive assessment of cocoa bean quality indicators]. *Tekhnologiya i tovarovedenie innovatsionnykh pishchevykh produktov [Technology and Commodity Science of Innovative Food Products]*, (6), 90–93.
- Linovskaya, N. V., Mazukabzova, E. V., & Rudenko, O. S. (2019). Nauchno obosnovannye kriterii proizvodstva shokoladnykh polufabrikatov s ispol'zovaniem fruktovo-ovoshchnykh poroshkov [Scientifically based criteria for the production of chocolate semi-finished products using fruit and vegetable powders]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologii [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies]*, 81(3), 151–157. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2019-3-151-157>
- Mazukabzova, E. V., & Zaitseva, L. V. (2022). Organolepticheskie, reologicheskie i kristallizatsionnye svoistva konditerskoi glazuri s poroshkom iz svekly [Organoleptic, rheological and crystallization properties of confectionery glaze with beet powder]. *Pishchevye sistemy [Food Systems]*, 5(2), 132–138. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-2-132-138>
- Afoakwa, E. O. (2010). *Chocolate science and technology*. Wiley-Blackwell: West-Sussex, UK. <https://doi.org/10.1002/9781444319880>
- Aumpai, K., Tan, C. P., Huang, Q., & Sonwai, S. (2022). Production of cocoa butter equivalent from blending of illipé butter and palm mid-fraction. *Food Chemistry*, 384, Article 132535. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132535>
- Bahari, A., & Akoh, C. C. (2018). Texture, rheology and fat bloom study of ‘chocolates’ made from cocoa butter equivalent synthesized from illipe butter and palm mid-fraction. *LWT — Food Science and Technology*, 97, 349–354. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.07.013>
- Bresson, S., Rousseau, D., Ghosh, S., Marssi, M. E., & Faivre, V. (2011). Raman spectroscopy of the polymorphic forms and liquid state of cocoa butter. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(8), 992–1004. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201100088>
- Castro-Alayo, E. M., Balcázar-Zumaeta, C. R., Torrejón-Valqui, L., Medina-Mendoza, M., Cayo-Colca, I. S., & Cárdenas-Toro, F. P. (2023). Effect of tempering and cocoa butter equivalents on crystallization kinetics, polymorphism,

- melting, and physical properties of dark chocolates. *LWT – Food Science and Technology*, 173, Article 114402. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114402>
- Castro-Alayo, E. M., Torrejon-Valqui, L., Medina-Mendoza, M., Cayo-Colca, I. S., & Cardenas-Toro, F. P. (2022). Kinetics crystallization and polymorphism of cocoa butter throughout the spontaneous fermentation process. *Foods*, 11(12), Article 1769. <https://doi.org/10.3390/foods11121769>
- Chen, J., Ghazani, S. M., Stobbs, J. A., & Marangoni, A. G. (2021). Tempering of cocoa butter and chocolate using minor lipidic components. *Nature Communications*, 12(1), 5018. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25206-1>
- Chen, Y., Wang, W., Zhang, W., Tan, C.-P., Lan, D., & Wang, Y. (2022). Characteristics and feasibility of olive oil-based diacylglycerol plastic fat for use in compound chocolate. *Food Chemistry*, 391, Article 133254. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133254>
- Declerck, A., Nelis, V., Danthine, S., Dewettinck, K., & van der Meeren, P. (2021). Characterisation of fat crystal polymorphism in cocoa butter by time-domain NMR and DSC deconvolution. *Foods*, 10(3), Article 520. <https://doi.org/10.3390/foods10030520>
- Devos, N., Reyman, D., & Sanchez-Cortes, S. (2020). Chocolate composition and its crystallization process: A multidisciplinary analysis. *Food Chemistry*, 342, Article 128301. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128301>
- Ewens, H., Metilli, L. & Simone, E. (2021). Analysis of the effect of recent reformulation strategies on the crystallization behaviour of cocoa butter and the structural properties of chocolate. *Current Research in Food Science*, 4, 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.02.009>
- Gresti, J., Bugaut, M., Maniongui, C., & Bezard, J. (1993). Composition of molecular species of triacylglycerols in bovine milk fat. *Journal of Dairy Science*, 76(7), 1850–1869. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(93\)77518-9](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(93)77518-9)
- Jin, J., Jin, Q., Wang, X., & Akoh, C. C. (2019). Improving heat and fat bloom stabilities of “dark chocolates” by addition of mango kernel fat-based chocolate fats. *Journal of Food Engineering*, 246, 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.10.027>
- Lipp, M., & Anklam, E. (1998). Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate — Part A. Compositional data. *Food Chemistry*, 62(1), 73–97. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(97\)00160-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(97)00160-X)
- Lipp, M., Simoneau, C., Ulberth, F., Anklam, E., Crews, C., Brereton, P., Greyt, W., Schwack, W., & Wiedmaier, C. (2001). Composition of genuine cocoa butter and cocoa butter equivalents. *Journal of Food Composition and Analysis*, 14(4), 399–408. <https://doi.org/10.1006/jfca.2000.0984>
- Liu, W., Yao, Y., & Li, C. (2022). Effect of tempered procedures on the crystallization behavior of different positions of cocoa butter products. *Food Chemistry*, 370, Article 131002. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131002>
- Peschar, R., Pop, M., De Ridder, D. J. A., Mechelen, J. B., Driessen, R. A. J., & Schenk, H. (2004). Crystal structures of 1,3-distearoyl-2-oleoylglycerol and cocoa butter in the $\beta(V)$ phase reveal the driving force behind the occurrence of fat bloom on chocolate. *Journal of Physical Chemistry*, 108(40), 15450–15453. <https://doi.org/10.1021/jp046723c>
- Pirouzian, H. R., Konar, N., Palabiyik, I., Oba, S., & Toker, O. S. (2020). Precrystallization process in chocolate: Mechanism, importance and novel aspects. *Food Chemistry*, 321, Article 126718. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126718>
- Sato, K. (2001). Crystallization behaviour of fats and lipids — A review. *Chemical Engineering Science*, 56(7), 2255–2265. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00458-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00458-9)
- Velásquez-Reyes, D., Rodríguez-Campos, J., Avendaño-Arrazate, C., Gschaedler, A., Alcázar-Valle, M., & Lugo-Cervantes, E. (2023). Forastero and criollo cocoa beans, differences on the profile of volatile and non-volatile compounds in the process from fermentation to liquor. *Heliyon*, 9(4), Article e15129. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15129>
- Yao, Y., Liu, W., Zhang, D., Li, R., Zhou, H., Li, C., & Wang, S. (2020a). Dynamic changes in the triacylglycerol composition and crystallization behavior of cocoa butter. *LWT – Food Science and Technology*, 129, Article 109490. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109490>
- Yao, Y., Liu, W., Zhang, D., Li, R., Zhou, H., Li, C., & Wang, S. (2020b). Dynamic changes in the triacylglycerol composition and crystallization behavior of cocoa butter. *LWT – Food Science and Technology*, 129, Article 109490. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109490>
- Yoshikawa, S., Watanabe, S., Yamamoto, Y., & Kaneko, F. (2020). Binary phase behavior of 1,3-Distearoyl-2-oleoyl-snglycerol (SOS) and trilaurin (LLL). *Molecules*, 25(22), Article 5313. <https://doi.org/10.3390/molecules25225313>