

<https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-3-2519>
<https://elibrary.ru/QMRYTN>

Оригинальная статья
<https://fptt.ru>

Анализ компонентного состава масла какао методом дифференциальной сканирующей калориметрии



С. А. Бредихин^{1,*}, В. Н. Андреев¹,
А. П. Назарова¹, И. А. Короткий²

¹ Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К. А. Тимирязева^{ROR}, Москва, Россия

² Кемеровский государственный университет^{ROR}, Кемерово, Россия

Поступила в редакцию: 20.02.2024

Принята после рецензирования: 22.04.2024

Принята к публикации: 07.05.2024

*С. А. Бредихин: Sbredihin_kpia@rgau-msha,

<https://orcid.org/0000-0002-6898-0389>

В. Н. Андреев: <https://orcid.org/0000-0002-4890-379X>

И. А. Короткий: <https://orcid.org/0000-0002-7623-0940>

© С. А. Бредихин, В. Н. Андреев, А. П. Назарова,
И. А. Короткий, 2024



Аннотация.

Оценка качества масел и жиров, используемых в производстве шоколадных масс, играет важную роль в определении потребительских свойств этих продуктов. Особое значение имеют характеристики масла какао, которые существенно влияют на технологические процессы производства шоколадных изделий. Целью работы являлась количественная оценка полиморфных форм масла какао на основе математического моделирования кривых дифференциальной сканирующей калориметрии.

Исследовали образцы масла какао разных производителей методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Результаты экспериментальных исследований обработали в виде совокупности распределений по температуре типа Гауссовой кривой.

Предложили подход к разработке метода оценки качества масла какао. Метод основан на обработке экспериментальных данных зависимостей распределения отдельных полиморфных форм масла какао. Определили полиморфные формы образцов масла какао: легкоплавкая составляющая с интервалом температур плавления ~10–18 °С; полиморфная форма α , с интервалом температур плавления ~17–24 °С; метастабильная форма β' с интервалом температур плавления 27–29 °С и полиморфная форма β со средней температурой плавления порядка 28–30 °С. Рассчитали долевое содержание полиморфных форм масла какао по степени их плавления.

Предлагаемый подход значительно ускоряет процесс оценки качества масла какао, что является важным преимуществом в производстве шоколадных изделий. Полученные результаты исследований и разрабатываемый метод анализа представляют интерес для предприятий, занимающихся производством шоколадных изделий.

Ключевые слова. Калориметрия, шоколад, полиморфизм, хроматография, нагрев, охлаждение, кристаллизация, плавление, триглицериды, качество

Для цитирования: Анализ компонентного состава масла какао методом дифференциальной сканирующей калориметрии / С. А. Бредихин [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2024. Т. 54. № 3. С. 452–460. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-3-2519>

Composition Analysis of Cocoa Butter by Differential Scanning Calorimetry



Sergey A. Bredikhin^{1,*}, Vladimir N. Andreev¹,
Anastasia P. Nazarova¹, Igor A. Korotkiy²

¹ Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy^{ROR}, Moscow, Russia

² Kemerovo State University^{ROR}, Kemerovo, Russia

Received: 20.02.2024
Revised: 22.04.2024
Accepted: 07.05.2024

*Sergey A. Bredikhin: Sbredihin_kpia@rgau-msha,
<https://orcid.org/0000-0002-6898-0389>
Vladimir N. Andreev: <https://orcid.org/0000-0002-4890-379X>
Igor A. Korotkiy: <https://orcid.org/0000-0002-7623-0940>

© S.A. Bredikhin, V.N. Andreev, A.P. Nazarova, I.A. Korotkiy, 2024



Abstract.

Consumer properties of chocolate depend largely on the quality of cocoa butter, which affects the technological processes of chocolate production. This article introduces a new method of calorimetry-based mathematical modeling applied to polymorphic forms of cocoa butter.

The authors studied various samples of cocoa butter from different manufacturers using the method of differential scanning calorimetry. The results of experimental studies were processed as a Gaussian distribution.

The new method of cocoa butter quality assessment relied on experimental data processed as distribution dependencies of polymorphic cocoa butter forms. The latter were identified as follows: 1) a low-melting form (10–18 °C); 2) polymorphic form α (17–24 °C); 3) metastable form β' (27–29 °C); 4) polymorphic form β (28–30 °C). The authors also calculated the proportion of polymorphic forms of cocoa butter according to their melting point.

The method facilitated the quality assessment of cocoa butter, which renders good prospects for the chocolate industry.

Keywords. Calorimetry, chocolate, polymorphism, chromatography, heating, cooling, crystallization, melting, triglycerides, quality

For citation: Bredikhin SA, Andreev VN, Nazarova AP, Korotkiy IA. Composition Analysis of Cocoa Butter by Differential Scanning Calorimetry. Food Processing: Techniques and Technology. 2024;54(3):452–460. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-3-2519>

Введение

Масло какао является основным сырьем в производстве шоколада. Оно состоит на 98 % из триглицеридов и содержит 2 % других минорных липидов и гидрофобных природных соединений [1].

Качество шоколадных изделий существенно зависит от состава жировых компонентов и, в первую очередь, от природных свойств масла какао. Это какао-продукт, растительное масло, представляющее собой смесь триглицеридов жирных кислот и сопутствующих веществ, извлекаемую из какао тертого или какао-крупки.

Шоколад представляет собой густую взвесь твердых частиц, образующих сложную микроструктуру. Шоколад обычно состоит примерно на 70 % из мелких частиц, таких как сахар, какао-порошок и сухие вещества молока, которые диспергированы в непрерывной жировой фазе, в основном из масла какао, которое является ключевым ингредиентом в производстве шоколада и его структурирующим материалом [2].

В промышленности шоколад перерабатывают на технологических линиях в расплавленном состоянии, при определенных условиях сдвига и охлаждения, с целью затвердевания масла какао в упорядоченной кристаллической структуре [3]. В отличие от многих других жиров, масло какао представляет собой относительно простой триацилглицерин, в основном состоящий из 1,3-дипальмитоил-2-олеоил-глицерина, 1,3-дистеароил-2-олеоил-глицерина и гас-пальмитоил-стеароил-2-олеоил-глицерина [2]. Вследствие такого состава масло какао подвергается затвердеванию в нескольких кристаллических полиморфных формах.

Явление полиморфизма исследовано давно, и его сущность заключается в способности глицеридов образовывать при отвердевании различные кристаллические структуры (полиморфные формы), различающиеся характером построения элементарной кристаллической решетки, формой кристаллов, температурами плавления, другими свойствами. Триглицериды природных жиров,

и в их числе триглицериды какао-масла, способны к монотропным превращениям.

При кристаллизации монотропных веществ стабильная форма получается не сразу, вначале образуется самая неустойчивая форма, обладающая наибольшим запасом свободной энергии. Она переходит через ряд образующихся все менее неустойчивых полиморфных форм с постепенной деградацией энергии в конечную устойчивую форму. Таким образом, процесс монотропного полиморфного превращения протекает, согласно правилу Оствальда, с первоначальным образованием неустойчивых форм, которые Оствальд назвал метастабильными [6].

Физико-химические свойства у полиморфных форм триглицеридов неодинаковы: они различаются по кристаллической структуре, температуре плавления, плотности и другим свойствам. Начиная с низких температур плавления в порядке ее возрастания полиморфные формы обозначают греческими буквами: γ , α , β' и β . Первые три нестабильны. Вполне стабильна только β -форма, она наиболее высокоплавкая из всех. Температура плавления β' -формы триглицерида находится между температурами плавления β - и α -формы.

Вся совокупность потребительских свойств шоколада, таких как консистенция, вкус, аромат, цвет, определяется показателями качества масла какао (ГОСТ Р 70337-2022. Шоколад. Общие технические условия).

Важнейшим моментом в процессе производства шоколада является также обеспечение необходимых режимов тепловой обработки: нагревания шоколадной массы и охлаждения отформованных шоколадных изделий. В сущности, качество масла какао, его состав и свойства определяют режимные параметры технологических процессов переработки [1, 4–6].

Понимание образования различных полиморфных форм, т. е. понимание плавления и кристаллизации масла какао имеет первостепенное значение для производства шоколада, поскольку его состав напрямую влияет на конечные свойства шоколада, например, усадку, хруст, блеск, свойства плавления и устойчивость к поседению.

При приёме масла какао в производство необходима оперативная и достоверная его идентификация, количественная оценка состава, свойств и соотношения полиморфных форм масла какао.

Контроль качества масла какао в настоящее время осуществляется хроматографией, которая является одним из методов аналитической химии. Указанные методы достаточно продолжительны во времени и требуют значительных затрат, а в случае использования хроматографии требуется «библиотека» чистых веществ.

Температурным переходам и конечной морфологии масла какао посвящено множество работ последних лет. Обычно это исследование проводят с помощью термоаналитических методов, в основном дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), ядерного магнитного резонанса, микроскопии в поляризованном

свете, а также экспериментального метода температурно-модулированной оптической рефрактометрии [7–12].

В течение последних двух десятилетий можно отметить ряд работ по применению методов дифференциальной сканирующей калориметрии, расширяющих возможности приёмочного контроля масла какао и контроля шоколадных полуфабрикатов и готовой шоколадной продукции в целом [11, 12]. Исследователи И. А. Саранов, О. Б. Рудаков, К. К. Полянский выполнили достаточно полный количественный анализ полиморфных форм масла какао и шоколадной глазури с применением специальной программы NETZSCH Peak Separation. Однако представляется, что в указанной работе не в полной мере использованы возможности математико-статистического анализа свойств масла какао.

Известно, что полиморфное состояние жира является важным показателем качества липидной фазы в пищевом продукте. Следовательно, какао-масло в шоколаде следует кристаллизовать в полиморфной форме β (которую обозначают как β') – для получения желаемого хруста, блеска и диапазона плавления, а также во избежание дефектов качества из-за поседения жира на поверхности шоколада [13].

В маргарине, напротив, предпочтение отдается небольшим кристаллам β' , поскольку они позволяют формировать хорошую кристаллическую сеть по всей непрерывной липидной фазе, что связано с хорошими сенсорными и текстурными свойствами [14, 15]. Полиморфизм жировых кристаллов характеризуется способностью молекул триацилглицерина располагаться в различных структурах кристаллической решетки, но при этом иметь идентичный состав триацилглицерина. Три основные структуры упаковки субъчейки ацильных цепей триацилглицерина представляют собой гексагональную, орторомбическую и триклинную субъчейку, известную как α , β' и β -упаковка, соответственно. Термодинамическая стабильность, плотность, температура плавления и энтальпия плавления такой упаковки увеличиваются в последовательном порядке [16]. Впоследствии эти различия в физических свойствах можно использовать для выяснения полиморфной формы с использованием различных аналитических методов, например, дифференциальной сканирующей калориметрии, ядерного магнитного резонанса, рентгеновской дифракции или инфракрасной спектроскопии.

Цель работы заключается в количественной оценке полиморфных форм масла какао на основе математического моделирования кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-кривых).

Объекты и методы исследования

Комплекс исследований был проведен на базе Технологического института Российского государственного аграрного университета – МСХА имени К. А. Тимирязева в лаборатории «Аддитивные технологии в пищевой

и перерабатывающей промышленности», созданной в рамках Гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации «Приоритет-2030».

Исследования проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 204F1 (NETSCH, Германия) с системой охлаждения и встроенным программным обеспечением для сбора, хранения и расчётов под MS-WINDOWS и встроенным графическим интерфейсом DSC 204 F1.

Прибор был откалиброван по тепловому потоку, температуре и базовой линии с использованием стандартной технологии Tzero. Калибровку по температуре проводили с использованием таких стандартов, как сапфир.

Эксперименты проводили со скоростью охлаждения 10 К/мин. и нагрева – 5 К/мин. в условиях продувки измерительной ячейки инертным газом – азотом.

Образцы жировых компонентов кондитерских изделий (табл. 1) от разных производителей были представлены анонимно, т. е. никакой информации о наименовании, составе и свойствах представлено не было.

Калориметрический анализ указанных образцов масла какао с учётом температурных интервалов фазовых переходов компонентов был проведён, основываясь на известных исследованиях кондитерских жиров [6, 12].

Результаты данного исследования представлены в виде кривых дифференциального калориметрического сканирования (ДСК-кривых) образцов масел какао в процессе нагревания с плавлением. Экспериментальные кривые (рис. 1–5) представляют собой зависимости удельного расхода энергии от температуры. Важной особенностью полученных экспериментальных ДСК-кривых являются точки перегиба, которые характеризуют фазовые изменения, происходящие в исследуемом образце. ДСК-кривые приведены далее. На данных рисунках приведены кривые, аппроксимирующие ДСК-кривые, полученные как результат математического моделирования процесса плавления жиров масла какао. Основные параметры полученных математических моделей представлены далее в таблицах 2–4.

Масло какао, как и все жиры, характеризуется мезотропическим полиморфизмом, когда менее стабильные полиморфные модификации образуются первыми и затем последовательно трансформируются в более устойчивые состояния [13].

Для количественной оценки полиморфных форм (структурных форм) масла какао использовали его свойство полиморфизма. Это свойство масла какао характеризует структуру охлаждённого какао-масла и определяется наличием четырёх полиморфных форм кристаллов [6–13, 17]:

- γ -полиморфная форма масла какао, представляющая собой наименее стабильную низкоплавкую форму (температура плавления ~10–18 °С);
- α -метастабильная форма масла какао, (плавление в интервале 23,5–25,5 °С и 21–24 °С [1, 4, 5];
- β' -полиморфная форма масла какао, интервал плавления 25–28 °С и 27–29 °С [1, 4, 6], так же, как и

предыдущая форма, служащая переходной формой к наиболее стабильной следующей форме;

– β -форма, которая формируется в процессе длительного охлаждения в диапазоне температур 28–30 °С и 34–35 °С [1, 4, 5].

Кривые дифференциального сканирования (ДСК) плавления всех образцов исследуемого какао-масла приведены на рисунке 1. Данные рисунка свидетельствуют, что все кривые фазовых переходов имеют одинаковый характер и практически полностью укладываются в интервал температур 10–30 °С.

Из рисунка 1 видно, что максимумы всех кривых расположены на интервале 21–22 °С. Это не может служить уверенным критерием различия образцов какао-масла.

Авторы предложили метод математического описания и выделения зависимостей распределения отдельных полиморфных форм масла какао, позволяющий выявить различия и характерные особенности структуры образцов какао-масла. Метод основан на применении предложенных математических зависимостей (1–4) для описания экспериментальных ДСК-кривых.

Параметры этих зависимостей описывают частные распределения полиморфных форм какао-масла таким образом, чтобы сумма ординат всех четырёх распределений равнялась ординате экспериментальной ДСК-кривой данного образца какао-масла.

Опыт аналогичных анализов соотношения различных компонентов в многокомпонентных веществах

Таблица 1. Образцы жировых компонентов кондитерских изделий

Table 1. Samples of fat components of confectionery products

Номер образца	Наименование
Образец № 1	Масло какао
Образец № 2	Масло какао
Образец № 3	Масло какао
Образец № 4	Масло какао

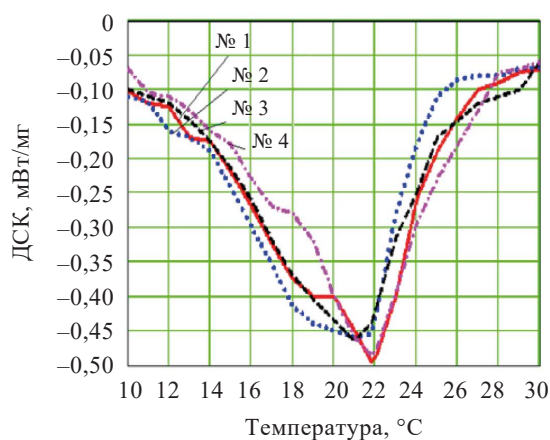


Рисунок 1. ДСК-кривые всех исследуемых образцов
Figure 1. Differential scanning calorimetry of all cocoa butter samples

позволяет полагать, что экспериментальные кривые, полученные в результате ДСК-сигнала при плавлении исследуемого материала, можно представить в виде совокупности распределений по температуре типа Гауссовой кривой.

Четыре полиморфные формы масла какао, указанные выше, обуславливают представление суммарного распределения ДСК-кривых плавления масла какао по функции $F(x)$ при помощи четырёх экспоненциальных функций, аналогов Гауссового распределения вида:

$$F(t) = \sum_1^4 f_i(t) \quad (1)$$

где $f_i(t)$ – функция распределения по температуре одной из четырёх, т. е. i -полиморфной формы масла какао при $i = 1 \dots 4$:

$$f_i(t) = c_i \times e^{-\left(\frac{t-d_i}{\sigma_i}\right)^2} \quad (2)$$

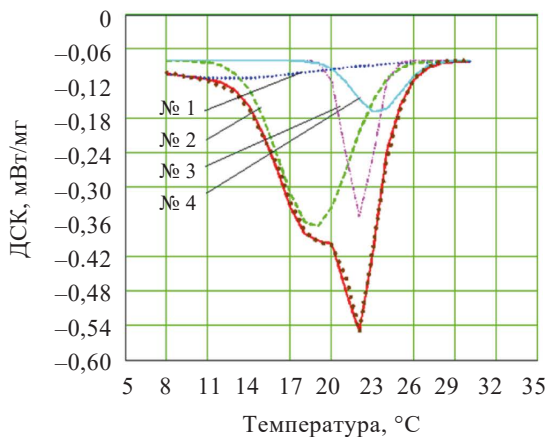
c_i – параметр, определяющий максимальное значение ДСК-сигнала выделенной i -полиморфной фазы ($\gamma, \alpha, \beta', \beta$); $i = 1 \dots 4$;

d_i – параметр, определяющий среднее значение температуры, при которой ДСК-сигнал данной полиморфной формы масла какао принимает максимальное значение; σ_i – параметр, характеризующий температурный диапазон распределения i -полиморфной фазы (табл. 2).

Площадь под ДСК-кривой каждой полиморфной формы масла какао соответствует массе данной полиморфной формы в данном образце.

$$S_i = \int_{10}^{30} f_i dt \quad (3)$$

где S_i – площадь под ДСК-кривой $f_i(t)$ – одной из полиморфных форм.



— Сплайнфункция, описывающая экспериментальные данные
 Математическое описание ДСК-кривой

Рисунок 2. ДСК-кривая образца № 1

Figure 2. Differential scanning calorimetry curve for sample 1

Долевое участие данной полиморфной формы масла какао в общем содержании жиров в масле какао определили как отношение:

$$\varphi_i = \frac{S_i}{\sum S_i} \quad (4)$$

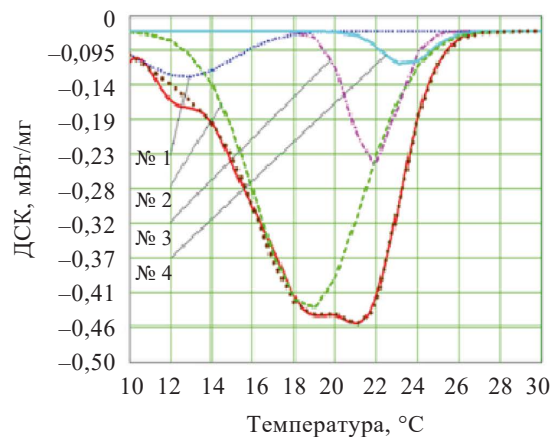
где $\sum S_i$ – сумма всех полиморфных форм.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные ДСК-кривые всех исследуемых образцов масла какао от различных производителей и аппроксимирующие их кривые представлены на рисунках 2–5. Аппроксимирующие кривые представляют собой суммарные функции четырёх экспоненциальных зависимостей, полученных по формуле (1).

Приведенные графики иллюстрируют возможность выделить кривые распределения, полученные на основе ДСК-сигналов и характеризующие каждую отдельную полиморфную форму масел какао, находящуюся в состоянии γ, α, β' или β , и оценить долю каждой из них в общем объеме какао-масла. Кривые распределения получены опираясь на известные свойства полиморфизма жиров и учитывая известные диапазоны плавления отдельных форм структуры. ДСК-кривые полиморфных форм данного образца масла какао: 1 – легкоплавкая составляющая (γ -форма) с интервалом температур плавления $\sim 10\text{--}18$ °С; 2 – полиморфная форма α , с интервалом температур плавления $\sim 17\text{--}24$ °С; 3 – метастабильная форма β' с интервалом температур плавления $27\text{--}29$ °С; 4 – полиморфная форма β со средней температурой плавления порядка $28\text{--}30$ °С.

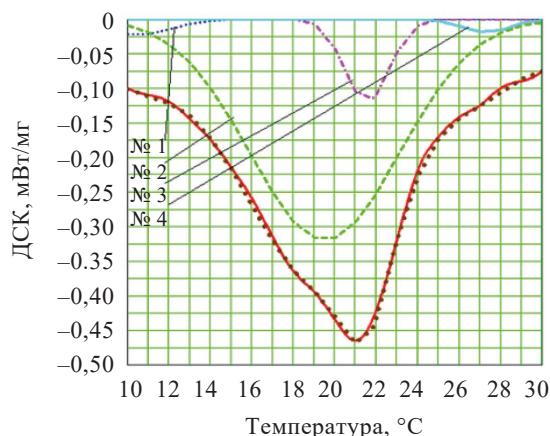
Долевое количество каждой из четырёх полиморфных форм масла какао можно определить путём вычисления отношения площади, находящейся под кривой распределения, данной полиморфной формы масла



— Сплайнфункция, описывающая экспериментальные данные
 Математическое описание ДСК-кривой

Рисунок 3. ДСК-кривая образца № 2

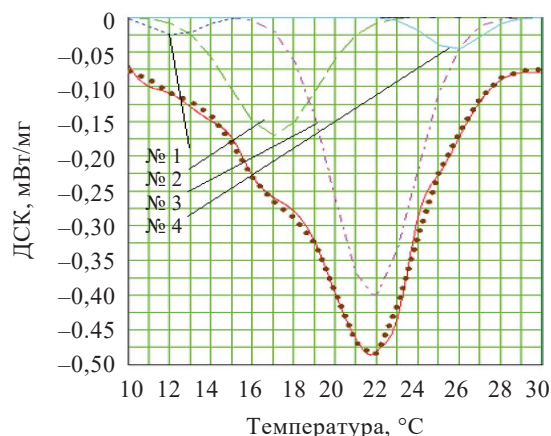
Figure 3. Differential scanning calorimetry curve for sample 2



— Сплайнфункция, описывающая ДСК-кривую
 Математическое описание ДСК-кривой

Рисунок 4. ДСК-кривая образца № 3

Figure 4. Differential scanning calorimetry curve for sample 3



— Сплайнфункция, описывающая ДСК-кривую
 Математическое описание ДСК-кривой

Рисунок 5. ДСК-кривая образца № 4

Figure 5. Differential scanning calorimetry curve for sample 4

к площади, ограниченной суммарной кривой ДСК-сигнала. Приведенные ниже таблицы 2–4 дают представление о проведенном по указанной методике расчете доли полиморфных форм жиров в исследуемых образцах.

В таблице 2 даны параметры « c », « d » и « σ » для всех полиморфных форм жиров, характерных для каждого образца масла какао. Оптимальные значения параметров находятся из условия минимизации выражения:

$$\min \Delta F(t) = F_D(t) - F(t)$$

где $\Delta F(t)$ – разность между значениями экспериментальной ДСК-кривой F_D и значениями функции (1), при тех же значениях температуры.

Далее приведены значения параметров, рекомендуемые как начальные в поиске оптимального значения:
 $1 - d_{i1}$ – среднее значение ДСК-кривой полиморфной формы γ для i -образца масла какао; может быть рекомендовано в первом приближении 12,3–12,7 °С;
 d_{i2} – среднее значение ДСК-кривой полиморфной формы α для i -образца масла какао; может быть рекомендовано 18,7–19,5 °С;

d_{i3} – среднее значение ДСК-кривой полиморфной формы β' для i -образца масла какао; может быть рекомендовано 21,5–22,1 °С;

d_{i4} – среднее значение ДСК-кривой полиморфной формы β для i -образца масла какао; может быть рекомендовано 23,3–27,3 °С.

$2 - \sigma_{i1}$ – среднее квадратическое отклонение ДСК-кривой i -образца полиморфной формы γ ; может быть рекомендовано 1,2–2,5 °С;

σ_{i2} – среднее квадратическое отклонение ДСК-кривой i -образца полиморфной формы α ; может быть рекомендовано 1,80–2,55 °С;

σ_{i3} – среднее квадратическое отклонение ДСК-кривой i -образца полиморфной формы β' ; может быть рекомендовано 0,7–0,8 °С;

σ_{i4} – среднее квадратическое отклонение ДСК-кривой i -образца полиморфной формы β ; может быть рекомендовано 0,80–1,2 °С.

c_{i1} – параметр, определяющий максимальное значение ДСК-кривой i -образца полиморфной формы γ ; рекомендуемое значение в первом приближении 0,02–0,03 °С;

Таблица 2. Параметры распределения жировых фракций образцов какао-масел

Table 2. Fat fractions of cocoa butter

Полиморфные формы	γ	α	β'	β	\bar{t}_γ	\bar{t}_α	$\bar{t}_{\beta'}$	\bar{t}_β	Δt_γ	Δt_α	$\Delta t_{\beta'}$	Δt_β
Параметры распределений	c_1	c_2	c_3	c_4	d_1	d_2	d_3	d_4	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4
Образец № 1	0,030	0,390	0,255	0,09	12,5	18,9	22,10	23,3	2,60	1,80	0,70	1,2
Образец № 2	0,060	0,362	0,172	0,045	12,7	18,7	21,75	23,4	1,60	1,82	0,80	0,8
Образец № 3	0,023	0,320	0,119	0,020	10,5	19,5	21,54	27,3	1,20	2,55	0,77	0,8
Образец № 4	0,036	0,169	0,400	0,055	12,6	17,0	21,80	25,7	0,75	1,45	1,38	0,9

Примечание. \bar{t} – среднее значение температуры плавления соответствующих полиморфных форм; σ – среднее квадратическое отклонение температуры плавления от среднего значения; S_i – площадь под ДСК-кривой i -образца; x_i – температура; $\gamma, \alpha, \beta', \beta$ – обозначения полиморфных форм жиров; c, d, σ – параметры распределений полиморфных форм по формуле (3).

Таблица 3. Значения площадей, ограниченных кривыми распределений фракций полиморфных форм

Table 3. Areas limited by distribution curves of fat fractions

Наименование образца	Сумма площадей, $\sum S$ (под кривой ДСК), мВт/мг	Площади, ограниченные фракциями полиморфных форм γ , α , β' , β			
		S_γ	S_α	$S_{\beta'}$	S_β
Образец № 1	3,193	0,311	1,829	0,67	0,383
Образец № 2	3,251	0,301	2,335	0,488	0,128
Образец № 3	3,31	0,06	2,875	0,325	0,056
Образец № 4	3,08	0,072	0,874	1,985	0,15

Таблица 4. Долевое содержание фракций масел по степени их плавления

Table 4. Fat shares by melting

Наименование образца	Площадь, ограниченная ДСК-кривой, $\sum S_p$, мВт/мг	Интервалы температур по степени плавления масла какао, °С			
		Легкоплавкие формы (γ), ΔT , 10–18	Среднеплавкие формы (α), ΔT , 21–25	Быстроплавкие формы (β'), ΔT , 25–29	Стабильные формы (β), ΔT , 28–30
Образец № 1	3,193	0,097	0,573	0,21	0,12
Образец № 2	3,251	0,093	0,718	0,15	0,039
Образец № 3	3,31	0,018	0,867	0,098	0,017
Образец № 4	3,08	0,023	0,284	0,644	0,049

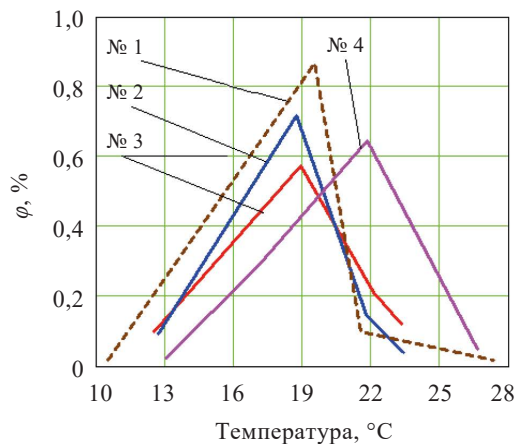


Рисунок 6. Зависимость доли полиморфных форм в общем объеме жиров масла какао от температуры

Figure 6. Effect of temperature on proportion of polymorphic forms in total cocoa butter volume

c_{i2} – параметр, определяющий максимальное значение ДСК-кривой i -образца полиморфной формы α ; рекомендуемое значение в первом приближении 0,29–0,36 °С; c_{i3} – параметр, определяющий максимальное значение ДСК-кривой i -образца полиморфной формы β ; рекомендуемое значение в первом приближении 0,20–0,27 °С; c_{i4} – параметр, определяющий максимальное значение ДСК-кривой i -образца полиморфной формы α ; рекомендуемое значение в первом приближении 0,020–0,090 °С.

В таблице 3 даны значения площадей, ограниченных кривыми ДСК-сигналов, рассчитанные по приведенной выше формуле (3) для каждого из распределений полиморфных форм исследуемых жиров.

В таблице 4 даны результаты расчётов отношения площадей под кривыми отдельных полиморфных форм к площади, ограниченной суммарной кривой ДСК-сигнала для каждого из жиров.

По данным таблиц 3 и 4 на рисунке 6 в виде ломаных линий представлены последовательности фазовых переходов $\gamma - \alpha - \beta' - \beta$, где вершины ломаных линий соответствуют значениям доли ϕ , определяемой по формуле (4) в общей массе масла какао при соответствующей температуре.

Оценка соответствия масла какао требованиям потребителя, может быть, проведена при наличии эталона. В рассматриваемом варианте в качестве такового можно принять по рекомендации потребителя образец № 1. Визуально по рисунку 6 очевидно выделение образца № 4, который подлежит более тщательному анализу.

Долевое содержание фракций масел по степени их плавления рассчитали по формуле (4), где значение S_i берётся из таблицы 3.

Выводы

Полученные результаты анализа кривых дифференциального сканирования температур плавления жиров (ДСК-кривых) путём выделения кривых плавления полиморфных форм масла какао и определения количественного соотношения указанных форм могут служить основой для идентификации масел, т. е. определению их принадлежности к тому или иному виду, а также определению соответствия требованиям по качеству. Полученные оценки компонентного состава представленных материалов могут служить данными для расчётов режимов их технологической термической обработки.

Следует отметить, что анализ кривых ДСК может помочь в определении степени стабильности и сохран-

ности жировых продуктов, а также служить для выявления возможных изменений в химическом составе в процессе хранения. Кривые плавления полиморфных форм жиров отображают различные переходы между кристаллическими структурами, что может быть полезным для изучения и исследования характеристик и свойств масла какао.

Анализ кривых ДСК может предоставить информацию о термической стабильности жировой матрицы. Полученные данные могут быть использованы для определения наиболее эффективных способов хранения масла какао и жиров в целом, а также продления их срока годности. Анализ кривых ДСК представляет собой инструмент для исследования и оценки теплофизических свойств жировых материалов, позволяя определить полиморфные формы жиров, количественное соотношение компонентов и их термическую стабильность. Такой подход может быть использован для разработки способа оценки стабильности жировых компонентов в различных отраслях промышленности, таких как пищевая, фармацевтика, косметология и другие. Полученные резуль-

таты анализа кривых ДСК могут помочь повысить качество вырабатываемых продуктов, улучшить технологические процессы и обеспечить безопасность потребителей.

Критерии авторства

В. Н. Андреев руководил работой. Все авторы принимали участие в исследованиях, обработке данных и написании текста.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

V.N. Andreev supervised the research. All the authors performed the experiments, processed the data, and wrote the manuscript.

Conflict of interest

The authors declared no conflict of interests regarding the publication of this article.

References/Список литературы

1. Dos Santos DJ, Gouveia JR, Philipp M, Augusto AC, Ito NM, Krüger JK. Temperature modulated optical refractometry: A novel and practical approach on curing and thermal transitions characterizations of epoxy resins. *Polymer Testing*. 2019;77:105915.
2. Gouveia JR, Lixandrão KC, Tavares LB, Fernando PH, Saltarelli Garcia GE, Dos Santos DJ. Thermal transitions of cocoa butter: a novel characterization method by temperature modulation. *Foods*. 2019;8(10):449. <https://doi.org/10.3390/foods8100449>
3. Antipov ST, Bredikhin SA, Ovsyannikov VYu, Panfilov VA. Industrial technological complexes of food production. St. Petersburg: Lan Publishing House; 2020. 440 p. (In Russ.). [Индустриальные технологические комплексы пищевых производств / Антипов С. Т., Бредихин С. А., Овсянников В. Ю. [и др.]. СПб.: Лань, 2020. 440 с.].
4. Minifay B. Chocolate, candy, caramel, and other confectionery products. St. Petersburg: Professiya; 2005. 808 p. (In Russ.). [Минифай Б. Шоколад, конфеты, карамель и другие кондитерские изделия. Санкт-Петербург: Профессия, 2005. 808 с.].
5. O'Brien R. Fats and oils: Formulating and processing for applications. Boca Raton, FL: CRC Press; 2004. 616 p. [Р. О'Брайен. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / пер. с англ. В. Широкова, Д. Бабеиной, Н. Селивановой, Н. Магда. М.: Профессия, 2007. 762 с.].
6. Vereshchagin AL, Reznichenko IYu, Bychin NV. Thermal analysis in the quality study of chocolate and confectionery products. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2019;49(2):289–300. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2019-2-289-300>; <https://www.elibrary.ru/PRT00H>
7. Chen J, Ghazani SM, Stobbs JA, Marangoni AG. Tempering of cocoa butter and chocolate using minor lipidic components. *Nature communications*. 2021;12:5018. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25206-1>
8. Fanning E, Eyres G, Frew R, Kebede B. Linking cocoa quality attributes to its origin using geographical indications. *Food Control*. 2023;151:109825.
9. Bagnulo E, Scavarda C, Bortolini C, Cordero C, Bicchi C, Liberto E. Cocoa quality: Chemical relationship of cocoa beans and liquors in origin identification. *Food Research International*. 2023;172:113199. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113199>
10. Quispe-Sanchez L, Mestanza M, Oliva-Cruz M, Rimarachin N, Caetano A, Chuquizuta T, *et al.* Oxidative stability and physicochemical changes of dark chocolates with essential oils addition. *Heliyon*. 2023;9(7):e18139. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18139>
11. Joshi BL, Zielbauer BI, Vilgis TA. Comparative study on mixing behavior of binary mixtures of cocoa butter/tristearin (CB/TS) and cocoa butter/coconut oil (CB/CO). *Foods*. 2020;9(3):327. <https://doi.org/10.3390/foods9030327>

12. Mutovkina EA, Bredikhin SA. Analysis of coffee thermophysical changes during roasting using differential scanning calorimetry. *Food Science and Technology*. 2023;43:e119722. <https://doi.org/10.1590/fst.119722>
13. Saranov IA, Rudakov OB, Polansky KK. Differential scanning calorimetry of cocoa butter and chocolate glaze. *Proceedings of VSUET*. 2020;82(2):154–160. (In Russ.). <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2020-2-154-160>; <https://www.elibrary.ru/TNENKG>
14. Detry R, Van Hoed V, Sterckx J, Deledicque C, Sato K, Blecker C, *et. al.* Physicochemical properties of palm oil-based puff pastry model margarines related to their baking performance in long-term storage. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2020;123(1):2000155. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202000155>
15. Andreev VN, Bredikhin SA, Zhuravlev AV, Mutovkina EA, Makarova AA. The influence of the fat content of margarines on the temperature of phase transitions during freezing and heating. *Achievements of science and technology in agribusiness*. 2023;37(12):72–76. (In Russ.). https://doi.org/10.53859/02352451_2023_37_12_72; <https://www.elibrary.ru/CFGYPI>
16. Declerck A, Nelis V, Danthine S, Dewettinck K, Van der Meeren P. Characterisation of fat crystal polymorphism in cocoa butter by time-domain NMR and DSC deconvolution. *Foods*. 2021;10(3):520. <https://doi.org/10.3390/foods10030520>
17. Linovskaya NV, Mazukabzova EV, Kondratiev NB, Krylova EN. The study of the technological adequacy of raw materials used in the production of chocolate semi-finished product. *Vestnik of MSTU*. 2019;22(3):404–412. (In Russ.). <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2019-22-3-404-412>; <https://www.elibrary.ru/VQYHBE>