

## Термический анализ в исследовании качества шоколада и кондитерских изделий

А. Л. Верещагин<sup>1,\*</sup>, И. Ю. Резниченко<sup>2</sup>, Н. В. Бычин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО Бийский технологический институт (филиал)  
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет  
им. И. И. Ползунова»,  
659305, Россия, г. Бийск, ул. Трофимова, 27

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»,  
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6

Дата поступления в редакцию: 25.02.2019  
Дата принятия в печать: 21.06.2019

\*e-mail: [val@bti.secna.ru](mailto:val@bti.secna.ru)



© А. Л. Верещагин, И. Ю. Резниченко, Н. В. Бычин, 2019

**Аннотация.** Высокие и нестабильные цены на какао-продукты являются причиной поиска заменителей масла какао и какао-продуктов. В связи с этим обстоятельством необходима разработка методов идентификации подлинности шоколада – одного из наиболее востребованных кондитерских товаров. Методами термического и термомеханического анализа исследованы образцы шоколада, произведенного в странах Евразийского экономического сообщества (Российской Федерации, Республики Казахстан и Республики Беларусь), и сладких плиток, содержащих заменители масла какао. При изучении системы масло какао (МК) – сахара установлено, что образцы, содержащие МК от 10 до 30 %, 60 и 90 %, характеризуются одной полиморфной модификацией глицеридов МК –  $\alpha$ -форму с температурой плавления 21–23 °С, а для образцов, содержащих 40, 50, 70 и 80 % МК, обнаружена более термостойкая модификация ( $\beta'$ -модификация) с температурой максимума плавления 27,0–27,5 °С. При этом следует отметить, что положение максимумов пиков плавления глицеридов не постоянны, что не исключает наличия эвтектического эффекта в системе сахара-масло какао. Изученные образцы шоколада РФ и РК прошли стадию темперирования и представляют собой наиболее термостойкую  $\beta$ -модификацию масла какао, но в тоже время образцы шоколада отличаются по температуре плавления:  $T_{\max} = 33,9$  °С у образцов шоколада РФ и  $T_{\max} = 34,8$  °С для образцов шоколада РК. Ряд образцов шоколада РБ не прошли темперирования и содержат термодинамически неустойчивой  $\alpha$ -фазу МК, другие образцы РБ содержат дополнительно  $\beta'$ -фазу МК. Кривые ДСК сладких плиток отличаются от кривых ДСК масла какао и образцов шоколада, что может быть использовано для их идентификации. Установлено, что метод ДСК применим для распознавания индивидуальных особенностей производителя шоколада и его аналогов по параметрам кривой плавления жировой фазы и формы кривой. Метод ТМА дополняет идентификацию определением массовой доли жидкой фазы. Совместное применение методов ДСК и ТМА позволяет оценить качество шоколада, его рецептуру, а также выявить наличие заменителей какао-продуктов в образцах при наличии эталонного образца.

**Ключевые слова.** Шоколад, термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, масло какао, аналоги масла какао, сахара

Для цитирования: Верещагин, А. Л. Термический анализ в исследовании качества шоколада и кондитерских изделий / А. Л. Верещагин, И. Ю. Резниченко, Н. В. Бычин // Техника и технология пищевых производств. – 2019. – Т. 49, № 2. – С. 289–300. DOI: <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2019-2-289-300>.

Original article

Available online at <http://fppt.ru/eng>

## Thermal Analysis in the Quality Study of Chocolate and Confectionery Products

A.L. Vereshchagin<sup>1,\*</sup>, I.Yu. Reznichenko<sup>2</sup>, N.V. Bychin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Biysk Technological Institute (branch) of the  
Polzunov Altai State Technical University,  
27, Trofimova Str., Biysk, 659305, Russia

<sup>2</sup> Kemerovo State University,  
6, Krasnaya Str., Kemerovo, 650000, Russia

Received: February 25, 2019  
Accepted: June 21, 2019

\*e-mail: [val@bti.secna.ru](mailto:val@bti.secna.ru)



© A.L. Vereshchagin, I.Yu. Reznichenko, N.V. Bychin, 2019

**Abstract.** High and unstable prices on such cocoa products as cocoa butter have triggered a search for substitutes. Thus, it is necessary to develop identification methods for chocolate authenticity, since chocolate is one of the most popular confectionery products. The present research employed the methods of thermal and thermomechanical analysis to study samples of chocolate produced in the countries of the Eurasian Economic Community (the Russian Federation, the Republic of Kazakhstan, and the Republic of Belarus) and chocolate bars with cocoa butter substitutes. An analysis of the sucrose – cocoa butter (CB) system revealed that samples with CB = 10–30%, 60%, and 90% demonstrated a single polymorphic modification of glycerides CB  $\alpha$ -form with a melting point of 21–23°C. The samples with CB = 0%, 50%, 70%, and 80% showed a more heat-resistant modification ( $\beta$ '-modification) with a maximum melting point of 27.0–27.5°C. In addition, the melting peaks of glycerides were found not constant, which may indicate a eutectic effect in the sucrose – CB system. The samples of chocolate produced in the Russian Federation and the Republic of Kazakhstan passed the tempering stage and demonstrated the most heat-resistant  $\beta$ -modification of CB. However, the samples differed in the melting temperature:  $T_{\max} = 33.9^\circ\text{C}$  for the Russian chocolate and  $T_{\max} = 34.8^\circ\text{C}$  for the samples from Kazakhstan (the Rakhat brand). The samples from Belarus did not pass the tempering and were found to contain a thermodynamically unstable CB  $\alpha$ -phase (the Kommunarika factory). The samples produced by the Spartak factory (Gomel, the republic of Belarus) contained an additional CB  $\beta$ '-phase. The differential scanning calorimetry (DSC) curves for chocolate bars with CB substitutes differed from the DSC curves for cocoa butter and chocolate samples. The fact can be used for identification. The DSC method can be used to identify the individual characteristics of the producer of chocolate and its analogues since the parameters of the melting curve of the fat phase and the shape of the curve are individual. The thermomagnetic analysis (TMA) method complemented the identification by determining the mass fraction of the liquid phase. Joint application of DSC and TMA methods allowed the authors to evaluate the quality of chocolate, its formulation, as well as to reveal the presence of cocoa products substitutes in the samples as compared to the reference sample.

**Keywords.** Chocolate, thermal analysis, differential scanning calorimetry, cocoa butter, cocoa butter analogs, sucrose

**For citation:** 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.). DOI: <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2019-2-289-300>.

### Введение

Большинство жиров растительного происхождения жидкие по природе. Они отражают ненасыщенную природу образующих их органических кислот. Только некоторые из них являются твердыми. Наиболее известным и наиболее важным представителем этого класса является масло какао (МК). Это основной жировой компонент в шоколаде.

Согласно определению, данному в ГОСТ 31721. «Шоколад. Общие технические условия», шоколад – кондитерское изделие, получаемое на основе какао-продуктов и сахара, в составе которого не менее 35 % общего сухого остатка какао-продуктов, в том числе не менее 18 % МК и не менее 14 % сухого обезжиренного остатка какао-продуктов. В ГОСТ Р 53041-2008. «Изделия и полуфабрикаты кондитерского производства. Термины и определения» дано пояснение к термину «шоколад»: в кондитерских изделиях группы «Шоколад» может быть использо-

вано до 5 % растительных жиров – эквивалентов МК и/или улучшителей какао SOS-типа к общему весу шоколадной массы (без крупных добавок), не изменяя минимальное количество масла какао.

МК является основным сырьевым компонентом шоколада, формирующим его отличительные вкусоароматические свойства. Именно содержание МК является одним из признаков классификации шоколада и определения его вида.

Классификация шоколада по видам и его отличительные особенности состава представлены в таблице 1.

Какао-продукты являются источником таких БАВ, как алкалоид теобромин, ответственный за стимулирующий эффект, а также полифенолов (12–18 масс.% в пересчете на сухое вещество), представленных тремя основными группами: катехины (37 %), антоцианы (4 %) и проантоцианидины (58 %) [2].

МК в шоколаде является непрерывной фазой, связывая нелипидные ингредиенты [3]. Эта непрерывная

Таблица 1. Виды шоколада

Table 1. Types of chocolate

Шоколад	Состав, %				
	Какао-продукты общего сухого остатка какао в пересчете на сухие вещества	Масло какао	Обезжиренного сухого остатка какао	Сухого молочного остатка	Молочный жир
Горький	$\geq 55,0$	$\geq 33,0$			
Темный	$\geq 40,0$	$\geq 20,0$			
Несладкий		50–58			
Молочный	$\geq 25,0$	$\geq 25,0^*$	$\geq 2,5$	$\geq 12,0$	$\geq 2,5$
Белый	–	$\geq 20,0$	–	14,0	$\geq 3,5$
В порошке –	$\geq 29,0$	$\geq 12,0$	$\geq$	$\geq$	$\geq$
С начинкой – шоколад, содержащий 20,0 % и более начинки и 25,0 % и более, отделяемой от начинки наружной части шоколада (оболочки), которая изготовлена из шоколадной массы					

\*В сумме с молочным жиром;

\*Combined with milk fat.

фаза определяет такие потребительские свойства шоколада, как блеск, хрупкость, термостабильность, вкус и выделение аромата. Используемый жир определяет срок хранения шоколада, а также влияет на появление дефектов в случае неправильного хранения – поседение и миграцию [4].

МК состоит на 98 % из триглицеридов, 1 % свободных жирных кислот, 0,55 % моноглицеридов или диглицеридов, 0,2 % стерола и от 150 до 250 частей на миллион токоферола. МК имеет точку плавления от 32 до 35 °С и содержание твердого жира (SFC, Solid Fat Content) от 71 до 88 % при комнатной температуре около 20 °С. Плавление начинается при температуре 30–32 °С. МК характеризуется высоким градиентом плавления твердой фазы в диапазоне температур от комнатной до температуры человеческого тела, что формирует у МК уникальные органолептические свойства. МК, как и все жиры, характеризуется монотропическим полиморфизмом, когда менее стабильные полиморфные модификации образуются первыми и затем последовательно трансформируются в более устойчивые состояния. Общепринято, что для жиров существуют три основных полиморфных формы, которые обозначают  $\alpha$ -,  $\beta'$ -,  $\beta$ - в порядке повышения стабильности. Так, МК может кристаллизоваться в следующих полиморфных формах:  $\gamma$ -форма ( $T_{пл.} = 17$  °С – при любых температурах сохраняется очень недолго);  $\alpha$ -форма ( $T_{пл.} = 21$ – $24$  °С – при любых температурах сохраняется недолго);  $\beta'$ -форма ( $T_{пл.} = 27$ – $29$  °С) при обычных температурах постепенно переходит в наиболее термодинамически устойчивую  $\beta$ -форму ( $T_{пл.} = 34$ – $35$  °С) [5].

МК состоит из пальмитиновой (P, C16:0), стеариновой (S, C18:0), олеиновой (O, C18:1) и линолевой (L, C18:2) кислот с небольшим количеством лауриновой (La, C12:0) и миристиновой (M, C14:0). МК является одним из наиболее простейших натуральных жиров с преобладанием трех ТГ, но даже оно содержит, по крайней мере, 20 различных ТГ [6].

Своим особым свойствам масло какао обязано строением его триглицеридов (ТГ), так как масло какао исключительно состоит из симметричных ТГ состава – 1,3-динасыщенный-2-ненасыщенный смешанных триглицеридов, таких как POS (36–41 %),

POP (18–23 %) и SOS (23–31 %) [7, 8]. Образующие масло какао глицериды плавятся в достаточно широком диапазоне температур [9]. Данные по температуре плавления глицеридов приведены в таблице 2.

По более поздним данным наиболее устойчивые  $\beta$ -полиморфные формы POP, POS и SOS плавятся при 36,4–36,7 °С, 34,9 °С и 40,8–43,0 °С, а энтальпия их плавления равна 174,4, 176,3 и 178,2 Дж/г [10, 11]. Из представленных выше данных следует, что порядка 15–25 % глицеридов масла какао находится в жидком состоянии при комнатной температуре. Вследствие этого исследовать образцы масла какао и шоколада методами термического анализа необходимо в диапазоне от –100 °С до +100 °С, чтобы изучить плавление всех глицеридов. Е. О. Afoakwa показал, что метод ДСК чувствителен к изменению состава жировой фазы на 3–5 % [12].

Вышеприведенные свойства МК характеризуют их как один из наиболее ценных тропических жиров. Но, несмотря на ряд уникальных свойств МК, использование его на сегодняшний день ограничено комплексом факторов. Среди них: нестабильность урожайности и, как следствие, поставок какао-бобов; сложность их переработки и нестабильность качества, состава и свойств МК, зависящих от климатических условий и ареала произрастания; высокая цена на какао-продукты, а также ее подверженность сильным рыночным колебаниям. Сочетание всех этих факторов и повышающий спрос определило интерес масложировой промышленности к разработке альтернатив МК. Цена на МК растет и из-за растущего спроса в странах Азии [13]. Складывающийся дефицит МК и других какао-продуктов привел к поиску альтернативных жиров с физическими и органолептическими свойствами, похожими на свойства МК, но более доступными по цене, такие как растительные жиры и низкоплавкие жиры животного происхождения (кроличий, куриный, гусиный, утиный, рыбий и свиной) [13–15].

Обычно шоколад содержит 50 % или менее сахарозы, от 30 до 50 % какао-массы и около 30 % жира, включая молочный жир. Содержание МК в жировой составляющей шоколада варьируется в зависимости от типа шоколада, но обычно составляет около 60 %. Например, в горьком шоколаде, согласно ГОСТу, содержание общего сухого остатка какао должно быть не менее 55 %, а количество МК в шоколаде должно быть не менее 33 %. Разрешены к применению и эквиваленты (заменители) МК – растительные твердые масла, но в количестве не более 5 % от общего содержания какао-продуктов (около 15 % жировой фазы). Таким образом, разрешенные аналоги МК – третьи по массовой доле компоненты шоколада после какао продуктов и сахарозы. Универсальным методом идентификации аналога МК является использование высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрологии.

Условно аналоги МК можно разделить на две основные группы: требующие темперирования (для превращения в наиболее устойчивую термодинамическую структуру) и не требующие темперирования

Таблица 2. Температура плавления глицеридов

Table 2. Melting point of glycerides

Глицерид	М.д., %	$T_{пл.}$ , °С
Диолеопальмитин (OPO)	4,0	Жидкие при комнатной температуре
Диолеостеарин (OSO)	4,5	
Олеолинолеопальмитин (OLP)	4,5	
Олеолинолеостеарин (OLS)	4,5	
Свободные жирные кислоты	1,1	
Неомыляемые и другие	0,4	
Дипальмитостеарин (PSP)	2,5	63–68
Олеодистеарин (SOS)	18,5	43,5
Олеодипальмитин (POP)	7,0	29,0
Олеопальмитостеарин (POS)	53,0	34,5

Таблица 3. Аналоги масла какао

Table 3. Analogues of cocoa butter

Группа	Подгруппа	Свойства	Основные глицериды
Масло какао			POP, POS, SOS
Температурируемые жиры	Эквиваленты масла какао (CBE)	близкий к маслу какао состав триглицеридов, смешиваются с ним в любых соотношениях без образования эвтектических смесей: фракционированное пальмовое масло, масло орехов ши и бессиа, плодов масляного дерева, манго, иллипе и др. масла, содержащие 2-олеодинасыщенных триглицеридов (POP, POS, SOS) не менее 65 %. Illipe, Borneo tallow or Tengawang ( <i>Shorea</i> spp.); Palm oil ( <i>Elaeis guineensis</i> , <i>Elaeis olifera</i> ); Sal ( <i>Shorea robusta</i> ), Shea ( <i>Butyrospermum parkii</i> ); Kokum gurgi ( <i>Garcinia indica</i> ); Mango kernel ( <i>Mangifera indica</i> ) по изменению к директиве EU Directive 2000/36/EC от 3 августа 2003. Добавление этих жиров не должно превышать 5 % в конечном продукте без снижения минимального содержания масла какао или сухих какао-продуктов.	POP, POS, SOS
	Улучшители масла какао (CBI) SOS-типа	имеют более высокое содержание твердого жира, чем масло какао, что повышает содержание твердого жира в смеси, твердость шоколада и устойчивость к поседению при повышенных температурах массовой доли симметричных (2-олеодинасыщенных) триглицеридов, %: от 50 до 70 %	POP, POS, SOS
	Улучшители масла какао (CBI) POP-типа	для производства заменителей масла какао POP-типа применяют масло пальмовое, гидрогенизированные растительные масла, растительные масла, перэтерифицированные растительные масла, их фракции или их смеси, разрешенные к применению в пищевой промышленности. Массовая доля триглицеридов (POP) не менее 50 %.	POP, POS, SOS
Не температурируемые жиры	На основе нелауриновых кислот (CBR)	CBR хорошо смешиваются с молочным жиром при его содержании 10–15 % к жировой фазе и ореховыми маслами. Характеризуются повышенным содержанием олеиновой кислоты (62–76 %) и высоким содержанием изомеризованных кислот (более 30 %).	PEE, SEE
	«Суррогаты» масла какао (CBS)	«Суррогаты» масла какао (CBS) вырабатываются из пальмового и кокосового масел, подвергнутых гидрогенизации и фракционированию. Достаточно сильно отличаются от масла какао и практически не смешиваются с ним из-за появления эвтектического эффекта, что вызывает смягчение и поседение шоколада. Они содержат до 50 % лауриновой кислоты в составе триглицеридов. Вследствие этого они могут использоваться только в продуктах, не содержащих фермент липазу, так как он отщепляет от триглицеридов лауриновую кислоту, которая придает продукту мыльный привкус.	LaLaLa, LaLaM, LaMM

(кристаллизующиеся в наиболее устойчивой термодинамической структуре). К первой группе относятся: эквиваленты и улучшители МК SOS- (ГОСТ Р 54054-2010. «Эквиваленты масла какао и улучшители масла какао SOS-типа») и POP-типов (ГОСТ Р 54658-2011. «Заменители масла какао POP-типа»). Ко второй группе относятся: заменители МК нетемпературируемые лауринового и нелауринового типов. Свойства аналогов МК приведены в таблице 3.

Из представленных данных следует, что идентифицировать подлинность шоколада с эквивалентами МК можно по составу стеринов, индивидуальных для каждого масла, при использовании нетемпературируемых жиров – по кривым плавления, так как эти добавки более существенно отличаются от масла какао по комплексу физико-химических свойств и способны к образованию эвтектических смесей.

Эвтектическое взаимодействие наблюдается во многих жировых смесях и определяется одним крите-

рием – степень совместимости жиров. Этот тип взаимодействия наблюдается, когда жиры отличаются по их молекулярному объему, форме или полиморфной модификации. Смесью с эвтектическим эффектом будет иметь более низкое содержание твердого жира (SFC), по сравнению с исходными компонентами, демонстрируя тем самым их несовместимость [16]. Совместимость CBSs с маслом какао низкая (менее чем 5 %). Эта низкая совместимость приводит к снижению механической прочности и ускорению процесса жирового поседения в случае использования суррогатов МК (CBS) из природного сырья [7, 17, 18].

При повышенных температурах хранения (21–24 °C) на поверхности шоколада образуется беловатый налет поседения. Добавление определенных жиров в шоколад может существенно замедлить образование налета. Наиболее известный из таких жиров – топленое масло, которое используют как ингредиент в странах, где применение жиров-замени-

телей какао-масла запрещено. Добавление около 4 % такого масла в шоколад обеспечивает максимальную защиту от поседения, а минимально необходимое его количество составляет 2 %. К заметному размягчению шоколада приводит добавление 4 % такого масла, но многие производители предпочитают добавлять 2 %, сохраняя рассыпчатую текстуру своих изделий [19].

Для замены какао-порошка в настоящее время используют какао-веллу, кероб и измельченные виноградные косточки. Какао-велла – оболочка зерна какао. По существующему стандарту ГОСТ 32615-2014. «Какао-бобы. Технические условия» содержание какао-веллы должно быть не более 1,5 %. Такой какао порошок имеет плохие микробиологические показатели и крупитчатую структуру. Его не рекомендуется использовать при производстве продуктов, не проходящих термообработку. Сейчас из какао-веллы производят какао-порошок, который проходит по формальным требованиям ГОСТа. Для сравнения: какао-порошок высшей категории качества сейчас стоит 300 рублей за килограмм. Цена какао-порошка из какао-веллы – 20 рублей за килограмм.

Второй распространенный фальсификат какао порошка – кэроб. Сладкий «кофейный» порошок кэроб получают из сушеных плодов (стручков) субтропического вечнозеленого растения семейства бобовых – рожкового дерева (*Cepatonia siliqua* L.) [20]. Кэроб по внешнему виду мало отличается от какао-порошка. Он имеет специфический сладкий вкус, мало похожий на какао, поэтому кэроб смешивают с какао порошком. Часто для маскировки специфического привкуса в такую смесь вводят ароматизатор. Побочным явлением использования кэроба при производстве кондитерских изделий является сокращение сроков хранения готового изделия, проявляющееся в изменении вкусовых характеристик продукта в процессе хранения.

Виноградные косточки сейчас все меньше используются как частичная замена какао. Присутствующие в них активные вещества вызывают быструю порчу кондитерского изделия [21].

Таким образом, в РФ происходит замена более дорогих какао-продуктов (МК, в первую очередь) в рецептуре продукции на более дешевые компоненты. Увеличение производства изделий с начинками и шоколадной глазурью. Сокращение производства непосредственно самого шоколада с сокращением импорта в Россию всех видов кондитерских изделий (импорт шоколада и шоколадных конфет, импорт печенья, вафель, рулетов и кексов).

Потребление заменителей МК в России с каждым годом увеличивается в условиях активного перехода на заменители и эквиваленты МК.

Таким образом, состав липидной фазы шоколада, выпускаемого в настоящее время, представляет собой комбинированный жировой продукт, содержащий не менее двух компонентов, которые, в свою очередь, состоят из более пятнадцати глицеридов переменного состава, что усложняет определение состава, происхождения и подлинности продукта.

Целью настоящей работы является изучение возможности оценки качества образцов шоколада, выпускаемого производителями Российской Федерации, Республики Казахстан и Республики Беларусь, методами дифференциальной сканирующей калориметрии, дифференциального термического анализа и термомеханического анализа.

### Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследований использовали:

1. Масло-какао производства Индонезии (расфасовано – ООО «Калатея», г. Москва) и сахарная пудра (ГОСТ 33222-2015) из свекловичного сахара-песка без антислеживающих агентов.

2. Образцы шоколада РФ и РК. Для испытаний в розничной торговле были приобретены образцы шоколада производства РФ (под номерами 6, 7, 11, 14) и РК (под номерами 8–10) с массовой долей какао продуктов (указана в скобках): РК – 8 (65), 9 (70), 10 (80); РФ – 6 (72), 7(40), 11 (55), 14 (55).

3. Образцы шоколада РБ. Объектами исследования явились образцы, произведенные в РБ: 1 – 48,9 %; 35,1/19,9; 2 – 67,6 %; 40,9/22,5; 3 – 67,6 %; 40,9/ 22,5; 4 – 72 %; 39/24,8; 5 – 90 %; 46/28,3. Рядом указаны соответственно массовые доли: какао-продуктов; жиров в т. ч. насыщенных жирных кислот.

4. Сладкие плитки. Объектами исследования явились: образец 12 – сладкая плитка десертная пористая (2,5 % – белки; жиры – 28 %, углеводы – 66 %, энергетическая ценность 530 ккал (2220 кДж)) и образец 13 – молочная кондитерская плитка, содержащая сахар и заменитель масла какао (рафинированное и дезодорированное пальмоядровое масло), соевый лецитин, сухую молочную сыворотку, какао-порошок, ароматизатор «Ваниль», соль. Пищевая ценность – 2,5 % – белки; жиры – 33 %, углеводы – 59 %, энергетическая ценность 540 ккал (2260 кДж).

В работе были использованы такие методы, как:

1. Дифференциальная сканирующая калориметрия. Процесс плавления образцов масла изучался методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC-60 (Shimadzu, Япония). Масса навески составляла  $10,0 \pm 0,5$  мг. Измерительная ячейка охлаждалась жидким азотом до температуры – 100 °С. Опыты проводили в температурном диапазоне – 100–50 °С при скорости нагревания 10 °С/мин. Опыты проводились в среде азота, расход газа составлял 40 см<sup>3</sup>/мин. Для балансировки системы использовался  $\alpha$ -кварц. Калибровка прибора была проведена по индию ( $T_{пл} = 156,6$  °С,  $H_f = 28,71$  Дж/г). Расчетные данные были получены с использованием программного обеспечения DSC-60.

2. Метод синхронного термического анализа ДТА-ТГА. Исследование фазовых переходов производилось методом ДТА-ТГА на приборе модели Shimadzu-60 фирмы Shimadzu (Япония) при следующих условиях. Использовался азот 99,999 % степени чистоты и пропускался со скоростью ~40 см<sup>3</sup>/мин. Масса навески составляла  $10,0 \pm 0,5$  мг. Опыты проводили в температурном диапазоне от 20 °С до 500 °С при скорости нагревания 10 °С/мин в среде

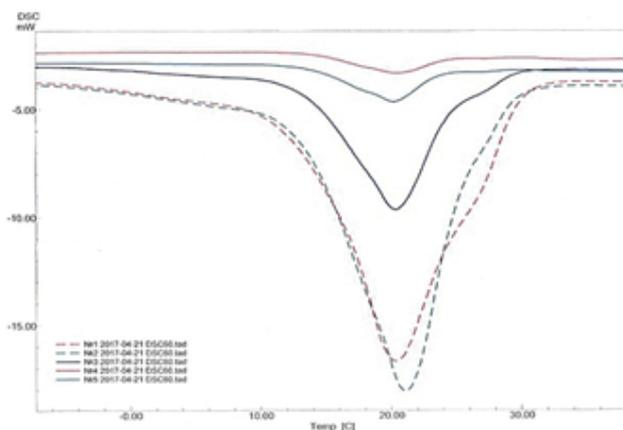


Рисунок 1. Кривые ДСК образцов системы сахара-масло какао: 1 – 10 % МК; 2 – 20 % МК; 3 – 30 % МК; 4 – 40 % МК; 5 – 50 % МК

Figure 1. DSC curves for the samples of the sucrose – CB system: 1 – 10 % CB; 2 – 20 % CB; 3 – 30 % CB; 4 – 40 % CB; 5 – 50 % CB

азота, расход газа составлял 40 см<sup>3</sup>/мин. Калибровка прибора была проведена по индию ( $T_{пл} = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_f = 28,71 \text{ Дж/г}$ ). Расчетные данные были получены с использованием программного обеспечения фирмы Shimadzu.

3. Термомеханический анализ. Исследование механических свойств проводилось методом пенетрации на термомеханическом анализаторе модели ТМА-60 (Shimadzu, Япония). Исследуемый образец помещался в чашечку диаметром 15 мм и высотой 2 мм. Пенетрация проводилась индентором диаметром 5 мм со скоростью нагружения индентора 10 г/мин до максимальной нагрузки 400 г. Опыты проводились в атмосфере азота (расход газа 40 см<sup>3</sup>/мин) при температуре  $20 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Расчетные данные были получены с использованием программного обеспечения ТМА-60.

### Результаты и их обсуждение

1. Система масло какао – сахара. Какао-масло и сахара являются основными компонентами шоколада. Для исследования их возможного взаимодействия было изучено плавление образцов системы масло-какао – сахара, шаг – 10 мас. %.

Образцы массой 10 г были получены термоциклированием по следующему режиму – 50 °C/30 мин – охлаждение до температуры 20 °C.

Кривые ДСК образцов системы масло-какао – сахара приведены на рисунках 1 и 2.

Из представленных данных следует, что образцы, содержащие МК от 10 до 30 %, 60 % и 90 % характеризуются одной полиморфной модификацией глицеридов МК –  $\alpha$ -форму с температурой плавления 21–23 °C, а для образцов, содержащих 40, 50, 70 и 80 % МК, обнаружена более термостойкая модификация ( $\beta'$ -модификация) с температурой максимума плавления 27,0–27,5 °C. При таком режиме терпирования образуются устойчивые низкотемпературные модификации масла какао. Следует отметить, что положение максимумов пиков плавления глицеридов не имеет постоянного значения, что свидетель-

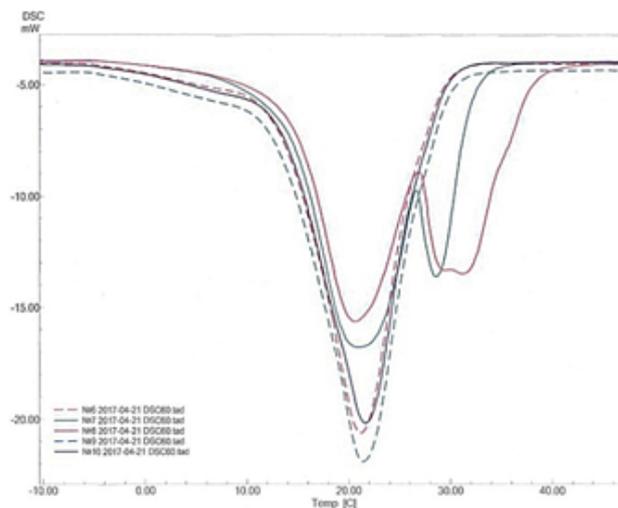


Рисунок 2. Кривые ДСК образцов системы сахара-масло какао: 6 – 60 % МК; 7 – 70 % МК; 8 – 80 % МК; 9 – 90 % МК; 10 – 100 % МК

Figure 2. DSC curves for the samples of the sucrose – CB system: 6 – 60 % CB; 7 – 70 % CB; 8 – 80 % CB; 9 – 90 % CB; 10 – 100 % CB

ствует о наличии эвтектического эффекта в системе сахара – масло-какао.

Отметим также, что при плавлении шоколада будет образовываться не «чистая жидкость», а смесь твердых веществ, диспергированных в расплавленной жировой фазе, что вносит существенную погрешность в определение теплоты плавления. В температурном диапазоне 30–38 °C должно происходить плавление примерно 80 % глицеридов масла какао – олеодистеарина (SOS), олеодипальмитина (POP) и олеопальмитостеарина (POS).

2. Образцы шоколада РФ и РК. Кривая ДСК единственного образца шоколада 14, произведенного по ГОСТ, представлена на рисунке 3.

Кривая ДСК этого образца отражает многокомпонентный состав масла какао. Так кривая представляет

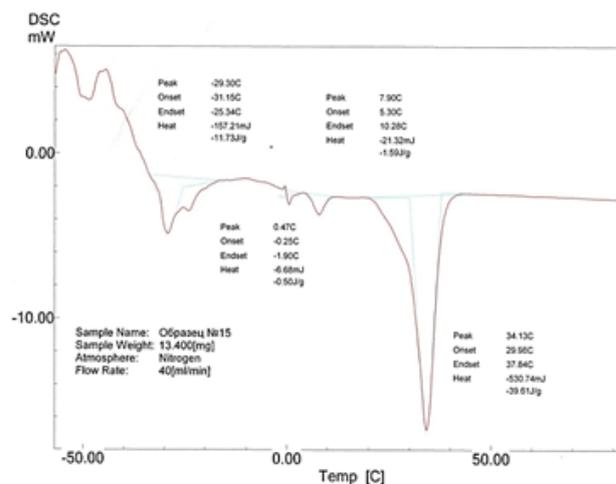


Рисунок 3. Кривая ДСК образца шоколада 14 по ГОСТ (эталон)

Figure 3. DSC curve for the reference sample 14 according to State Standard

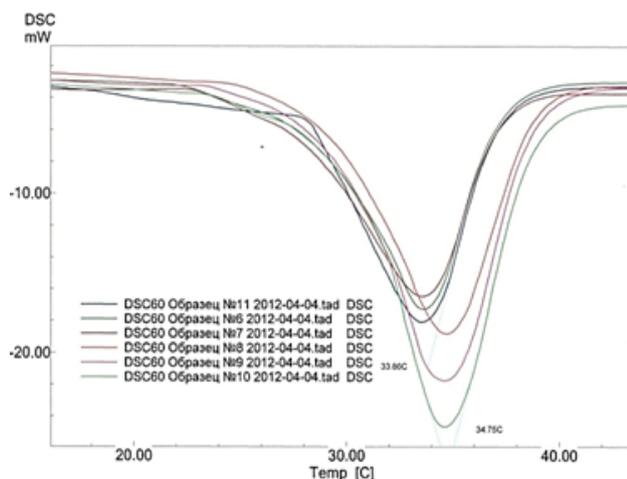


Рисунок 4. Кривые плавления образцов шоколада РФ (6, 7, 11) и РК (8, 9, 10)

Figure 4. Melting curves for the samples of chocolate made in Russia (6, 7, 11) and Kazakhstan (8, 9, 10)

собой композицию шести максимумов плавления групп глицеридов – моно- и диглицериды с максимумами при  $-29,3$ ;  $-24$ ;  $+0,5$ . Диненасыщенные триглицериды при  $7,9$  °С и динасыщенные триглицериды при  $34,1$  °С. Всего в масле какао двадцать глицеридов [6]. Наиболее интенсивный эндоэффект плавления с максимумом при  $34,1$  °С представляет собой суперпозицию двух эндоэффектов. Если допустить, что теплоемкости глицеридов близки между собой по величине, то доля SOS, POP и POS глицеридов в данном образце составляет  $66,4$  %.

Сопоставление кривых плавления образцов шоколада производителей РФ и РК представлено на рисунке 4.

Из представленных данных следует, что эти образцы представляют собой наиболее термостойкую  $\beta$ -модификацию масла какао, но в тоже время образцы шоколада делятся на две группы: 1) группа  $T_{max} = 33,9$  °С (шоколад российских фабрик 6, 7, 11); 2)

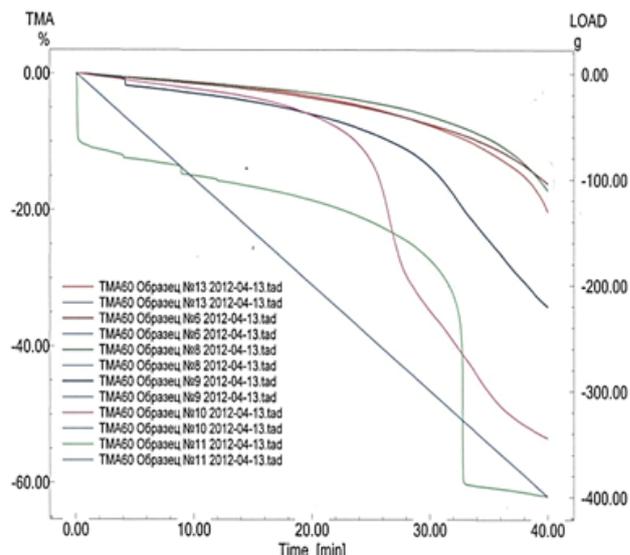


Рисунок 5. Термомеханические кривые образцов шоколада

Figure 5. Thermomechanical curves for the chocolate samples

группа  $T_{max} = 34,8$  °С (Казakhstan, шоколад 8, 9, 10). У эталона  $T_{пл.} = 33,1$  °С. Различия в температуре плавления обусловлено рецептурой образцов или режимом темперирования. На температуры плавления шоколада может оказывать состав глицеридов и содержание лецитина.

Был проведен статистический анализ данных кривых ДСК образцов (табл. 4).

Из представленных данных следует, что наименьшим коэффициентом вариации характеризуется положение максимума пика плавления, а максимальным – скрытая удельная теплота плавления образца. Можно предположить, что производители шоколада ориентируются при разработке рецептуры на этот показатель. Скрытая удельная теплота плавления образца несет больше информации о составе кондитерского изделия, а также технологии приготовления

Таблица 4. Статистический анализ параметров процесса плавления образцов шоколада РФ и РК

Table 4. Statistical analysis of the melting process parameters for the chocolate samples made in Russia Federation and Kazakhstan

Наименование образца, м.д. какао-продуктов	Параметры процесса плавления					Скрытая удельная теплота плавления, Дж/г
	температура, °С					
	максимума	начала	окончания	диапазон		
8 (65)	33,56	28,72	37,21	8,49		37,41
9 (70)	33,67	27,21	37,35	10,14		31,57
10 (80)	34,76	29,23	38,95	9,72		46,99
Среднее значение	$34,00 \pm 0,66$	$28,39 \pm 1,10$	$37,84 \pm 0,96$	$9,45 \pm 0,86$		$38,66 \pm 7,78$
коэффициент вариации, %	1,95	3,70	2,55	9,1		20,0
Наименование образца, м.д. какао-продуктов	Параметры процесса плавления					Скрытая удельная теплота плавления, Дж/г
	температура, °С					
	максимума	начала	окончания	диапазон		
11 (55)	34,65	29,76	38,84	9,08		49,48
6 (72)	34,70	30,66	38,79	8,13		54,59
7 (40)	33,46	27,92	37,33	9,41		40,56
Среднее значение	$33,91 \pm 0,51$	29,44	38,32	8,87		48,21
коэффициент вариации, %	1,52	4,74	2,24	7,49		14,73

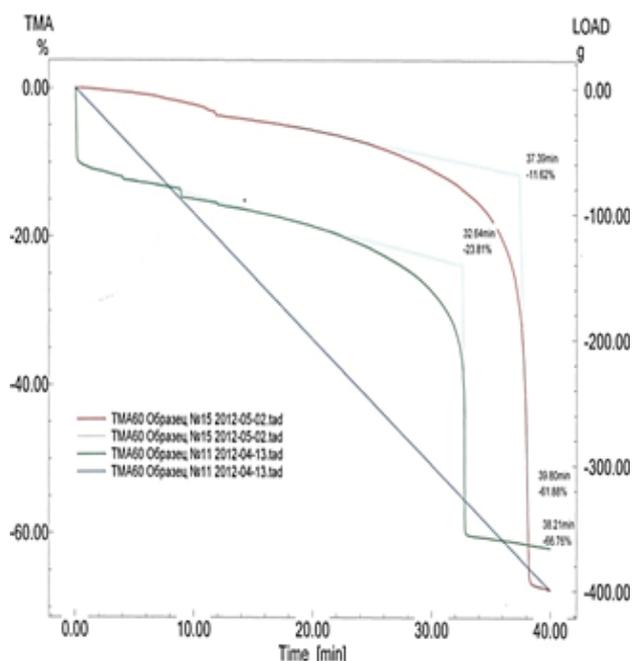


Рисунок 6. Термомеханические кривые образцов шоколада 11 и 14

Figure 6. Thermomechanical curves for chocolate samples 11 and 14

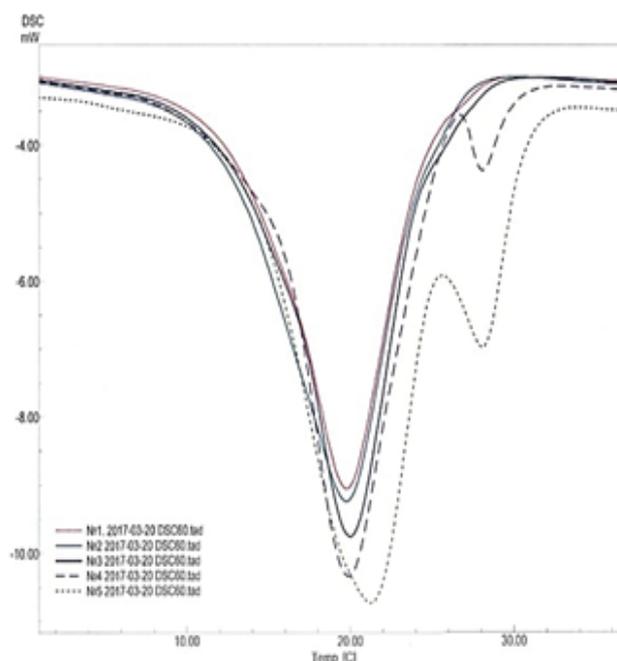


Рисунок 7. Кривые ДСК образцов белорусского шоколада

Figure 7. DSC curves for the Belarusian chocolate samples

и может предоставлять более достоверную информацию о подлинности образцов.

В результате проведения исследований методом ТМА получены кривые, представленные на рисунке 5.

Из рисунка видно, что наиболее пологие графики имеют образцы шоколада 7, 8 и 10, что свидетельствует о наименьшей массовой доле МК в данных образцах.

Сопоставление термомеханических кривых образцов шоколада 11 и 14 приведено на рисунке 6.

Наибольшая доля МК обнаружена у образцов шоколада 11 и 14. Метод ТМА показал, что эти образцы характеризуются повышенной долей МК. Также метод ТМА можно использовать для оценки массовой доли МК в образце шоколада. Из этих данных можно предположить, что в рецептуре образцов шоколада Республики Казахстан 8, 9, 10 используется одна и та же доля МК.

3. Образцы шоколада РБ. Кривые ДСК образцов белорусского шоколада представлены на рисунке 7.

Из представленных данных следует, что температура плавления всех образцов находится в области

20 °С и соответствует термодинамически неустойчивой  $\alpha$ -фазе масла какао. Причем образцы 4 и 5 характеризуются двустадийным плавлением. Второй фазой, если судить по максимуму температуры плавления (28,0 °С), является  $\beta'$ -фаза масла какао. Можно предположить, что такой фазовый состав считается недостаточно темперированным.

Был определен модуль сжатия образцов при 10 % деформации (табл. 5).

Из представленных данных следует, что образцы обладают достаточно высоким уровнем прочности. Возможно, это было достигнуто за счет увеличения массовой доли лецитина в составе.

Таблица 5. Модуль сжатия образцов шоколада РБ

Table 5. Compression module for the samples made in Belarus

Образец	$E_{10}$ %, кг/см <sup>2</sup>
1	17,8
2	14,8
3	17,7
4	16,4
5	13,2

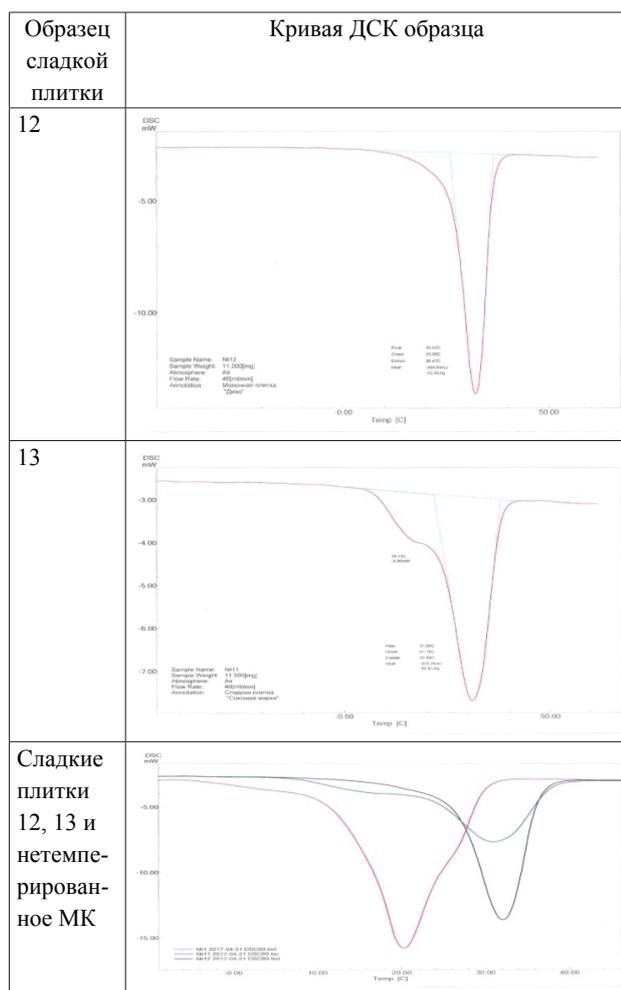
Таблица 6. Зависимость между массовой долей жира и теплотой плавления образцов шоколада РБ

Table 6. Effect of the mass fraction of fat on the melting heat for samples the samples made in Belarus

Образец	м.д. жира, %	Теплота плавления образца, Дж/г	Удельная теплота плавления жира, Дж/г
1	35,1	29,1	82,9
2	40,9	33,8	82,6
3	40,9	32,3	79,0
4	39	34,3	87,9
5	46	42,6	92,6

Таблица 7. Кривые ДСК образцов сладких плиток

Table 7. DSC curves for the samples of chocolate bars with cocoa substitutes



Связь между массовой долей жировой фазы в образцах белорусского шоколада и теплотой плавления представлена в таблице 6.

Анализируя представленные данные можно отметить, что образцы достоверно отличаются по удельной теплоте плавления жира. Этот показатель можно будет использовать для идентификации образцов шоколада.

#### 4. Сладкие плитки.

Кривые ДСК образцов сладких плиток представлены в таблице 7.

Сравнение процесса плавления образцов масла какао и эталонного образца шоколада приведено в таблице 8.

Сопоставляя данные таблиц 6 и 7, можно отметить, что сладкие плитки плавятся при более низкой температуре, чем шоколад. Их скрытая теплота плавления отличается как от шоколада, так и от масла какао. Для идентификации их подлинности можно использовать эти показатели, а также форму кривой ДСК, наиболее полно отражающую их глициридный состав.

#### Выводы

Таким образом, метод ДСК применим для распознавания индивидуальных особенностей производителя шоколада и его аналогов по параметрам кривой плавления жировой фазы и формы кривой. Метод ТМА дополняет идентификацию определением массовой доли жидкой фазы. Совместное применение методов ДСК и ТМА позволяет оценить качество шоколада, его рецептуру, а также выявить наличие заменителей какао-продуктов в образцах при наличии эталонного образца.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Таблица 8. Сравнительный анализ процесса плавления образцов сладких плиток

Table 8. Comparative analysis of the melting process for chocolate bars with cocoa substitutes

Образец	Показатели процесса плавления				
	Максимум, °С	Начало, °С	Окончание, °С	Теплота плавления образца, Дж/г	Удельная теплота плавления жира, Дж/г жира
Сладкая плитка 12	32,02	25,96	36,47	43,3	131*
Сладкая плитка 13	31,0	21,75	37,93	32,4	118
Шоколад по ГОСТ – эталон	34,65	29,76	38,84	49,5	150
масло какао нетемперированное	22,30	12,98	29,36	84,4	112**

\*Теплота плавления пальмоядрового масла 124 Дж/г [22];

\*Melting point of palm kernel oil = 124 J/g [22].

\*\*Полагаем, что массовая доля твердой фазы в МК – 75 %;

\*\*Presumably, mass fraction of the solid phase in CB = 75%.

#### Список литературы

1. Lau-Cam, C. A. The Absorption, Metabolism, and Pharmacokinetics of Chocolate Polyphenols / C. A. Lau-Cam // Chocolate in Health and Nutrition / R. R. Watson, V. R. Preedy, S. Zibadi. – Totowa, NJ : Humana Press, 2013. – P. 201–246. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-1-61779-803-0\\_17](https://doi.org/10.1007/978-1-61779-803-0_17).
2. Smith, K. W. Cocoa butter and cocoa butter equivalents / K. W. Smith // Structured and Modified Lipids / F. D. Gunstone. – CRC Press, 2001. – P. 401–422.
3. Norberg, S. Chocolate and confectionery fats / S. Norberg // Modifying lipids for use in food / F. D. Gunstone. – UK : Woodhead Publishing, 2006. – P. 487–516. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845691684>.
4. Минифай, Б. У. Шоколад, конфеты, карамель и другие кондитерские изделия: пер. с англ. / Б. У. Минифай. – СПб. : Профессия, 2008. – 816 с.

5. Hartel, R. W. Fats, Oils and Emulsifiers / R. W. Hartel, J. H. von Elbe, R. Hofberger // Confectionery Science and Technology / R. W. Hartel, J. H. von Elbe, R. Hofberger. – Switzerland, Cham : Springer, 2018. – P. 85–124. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61742-8\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61742-8_4).
6. Schenk, H. Understanding the structure of chocolate / H. Schenk, R. Peschar // Radiation Physics and Chemistry. – 2004. – Vol. 71, № 3–4. – P. 829–835. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.04.105>.
7. Cocoa butter fats and possibilities of substitution in food products concerning cocoa varieties, alternative sources, extraction methods, composition, and characteristics / M. H. A. Jahurul, I. S. M. Zaidul, N. A. N. Norulaini [et al.] // Journal of Food Engineering. – 2013. – Vol. 117, № 4. – P. 467–476. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.09.024>.
8. Чубик, И. А. Справочник по теплофизическим характеристикам пищевых продуктов и полуфабрикатов / И. А. Чубик, А. М. Маслов. – М. : Пищевая промышленность, 1970. – С. 47.
9. Sato, K. Polymorphism in Fats and Oils. Part 1. Edible Oil & Fat Products: Chemistry, Properties, and P. Health Effects / K. Sato, S. Ueno // Bailey's Industrial Oil and Fat Products / F. Shahidi. – John Wiley & Sons, 2015. – P. 77–119. DOI: <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio020>.
10. Cebula, D. J. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Pure Triglycerides: Effect of cooling and heating rate variation / D. J. Cebula, K. W. Smith // Journal of the American Oil Chemist's Society. – 1991. – Vol. 68, № 8. – P. 591–595. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02660159>.
11. Cebula, D. J. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Part II: Effects of blends and minor components / D. J. Cebula, K. W. Smith // Journal of the American Oil Chemist's Society. – 1992. – Vol. 69, № 10. – P. 992–998. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02541064>.
12. Afoakwa, E. O. Chocolate science and technology / E. O. Afoakwa. – West Sussex : Wiley-Backwell, 2010. – 296 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781444319880>.
13. Sonwai, S. Blending of mango kernel fat and palm oil mid-fraction to obtain cocoa butter equivalent / S. Sonwai, P. Kaphueakngam, A. Flood // Journal of Food Science and Technology. – 2014. – Vol. 51, № 10. – P. 2357–2369. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13197-012-0808-7>.
14. Разработка биологически полноценной жировой смеси – заменителя масла какао животного происхождения / С. В. Шахов, И. А. Глотова, А. Е. Куцова [и др.] // «Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом» : сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции / Инновационный центр развития образования и науки. – Новосибирск, 2015. – С. 114–116.
15. Analysis of potential lard adulteration in chocolate and chocolate products using Fourier transform infrared spectroscopy / Y. B. Che Man, Z. A. Syahariza, M. E. S. Mirghani [et al.] // Food Chemistry. – 2005. – Vol. 90, № 4. – P. 815–819. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.05.029>.
16. Bigalli, G. L. Practical aspects of the eutectic effect on confectionery fats and their mixtures / G. L. Bigalli // Manufacturing Confectioner. – 1988. – Vol. 68. – P. 65–80.
17. Williams, S. D. Mixtures of palm kernel oil with cocoa butter and milk fat in compound coatings / S. D. Williams, K. L. Ransom-Painter, R. W. Hartel // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1997. – Vol. 74, № 4. – P. 357–366. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0091-3>.
18. Lonchamp, P. Fat bloom in chocolate and compound coatings / P. Lonchamp, R. W. Hartel // European Journal of Lipid Science and Technology. – 2004. – Vol. 106, № 4. – P. 241–274. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejlt.200400938>.
19. Lonchamp, P. Surface bloom on improperly tempered chocolate / P. Lonchamp, R. W. Hartel // European Journal of Lipid Science and Technology. – 2006. – Vol. 108, № 2. – P. 159–168. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejlt.200500260>.
20. Loullis, A. Carob as cocoa substitute: a review on composition, health benefits and food applications / A. Loullis, E. Pinakoulaki // European Food Research and Technology. – 2018. – Vol. 244, № 6. – P. 959–977. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00217-017-3018-8>.
21. Заменители и фальсификаты какао-порошка. Какао-порошок НМЖК [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nmgk.ru/blog/ingredient-v-fokuse/choosing-cocoa-powder>. – Дата обращения: 20.01.2019.
22. Noor Lida, H. M. D. DSC study on the melting properties of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification / H. M. D. Noor Lida, K. Sundram, N. A. Idris // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2006. – Vol. 83, № 8. – P. 739–745. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-006-5032-z>.

## References

1. Lau-Cam CA. The Absorption, Metabolism, and Pharmacokinetics of Chocolate Polyphenols. In: Watson RR, Preedy VR, Zibadi S, editors. Chocolate in Health and Nutrition. Totowa, NJ: Humana Press; 2013. pp. 201–246. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-1-61779-803-0\\_17](https://doi.org/10.1007/978-1-61779-803-0_17).
2. Smith KW. Cocoa butter and cocoa butter equivalents. In: Gunstone FD, editor. Structured and Modified Lipids. CRC Press; 2001. pp. 401–422.
3. Norberg S. Chocolate and confectionery fats. In: Gunstone FD, editor. Modifying lipids for use in food. UK: Woodhead Publishing; 2006. pp. 487–516. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845691684>.
4. Minifie B. Chocolate, Cocoa and Confectionery: Science and Technology. St. Petersburg: Professija; 2008. pp. 816. (In Russ.).

5. Hartel RW, von Elbe JH, Hofberger R. Fats, Oils and Emulsifiers. In: Hartel RW, von Elbe JH, Hofberger R, editors. *Confectionery Science and Technology*. Switzerland, Cham: Springer; 2018. pp. 85–124. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61742-8\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61742-8_4).
6. Schenk H, Peschar R. Understanding the structure of chocolate. *Radiation Physics and Chemistry*. 2004;71(3–4):829–835. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.04.105>.
7. Jahurul MHA, Zaidul ISM, Norulaini NAN, Sahena F, Jinap S, Azmir J, et al. Cocoa butter fats and possibilities of substitution in food products concerning cocoa varieties, alternative sources, extraction methods, composition, and characteristics. *Journal of Food Engineering*. 2013;117(4):467–476. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.09.024>.
8. Chubik IA, Maslov AM. *Spravochnik po teplofizicheskim kharakteristikam pishchevykh produktov i polufabrikatov* [Manual on the thermophysical characteristics of foods and semi-finished products]. Moscow: Food industry; 1970. 47 p. (In Russ.).
9. Sato K, Ueno S. Polymorphism in Fats and Oils. Part 1. Edible Oil & Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects. In: Shahidi F, editor. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. John Wiley & Sons; 2015. pp. 77–119. DOI: <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio020>.
10. Cebula DJ, Smith KW. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Pure Triglycerides: Effect of cooling and heating rate variation. *Journal of the American Oil Chemist's Society*. 1991;68(8):591–595. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02660159>.
11. Cebula DJ, Smith KW. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Part II: Effects of blends and minor components. *Journal of the American Oil Chemist's Society*. 1992;69(10):992–998. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02541064>.
12. Afoakwa EO. *Chocolate science and technology*. West Sussex: Wiley-Backwell; 2010. pp. 296. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781444319880>.
13. Sonwai S, Kaphueakngam P, Flood A. Blending of mango kernel fat and palm oil mid-fraction to obtain cocoa butter equivalent. *Journal of Food Science and Technology*. 2014;51(10):2357–2369. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13197-012-0808-7>.
14. Shakhov SV, Glotova IA, Kutsova AE, Melikhov VA. Razrabotka biologicheskoi polnotsennoy zhirovoy smesi – zamenitelya masla kakao zhiivotnogo proiskhozhdeniya [Development of a biologically valuable fat mixture as a substitute for cocoa butter of animal origin]. 'Aktual'nye problemy tekhnicheskikh nauk v Rossii i za rubezhom': sbornik nauchnykh trudov po itogam mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii [Relevant Issues of Technical Sciences in Russia and Abroad': Proceedings of the international scientific and practical conference]; 2015; Novosibirsk. Novosibirsk: Innovation Center for the Development of Education and Science; 2015. p. 114–116. (In Russ.).
15. Che Man YB, Syahariza ZA, Mirghani MES, Jinap S, Bakar J. Analysis of potential lard adulteration in chocolate and chocolate products using Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*. 2005;90(4):815–819. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.05.029>.
16. Bigalli GL. Practical aspects of the eutectic effect on confectionery fats and their mixtures. *Manufacturing Confectioner*. 1988;68:65–80.
17. Williams SD, Ransom-Painter KL, Hartel RW. Mixtures of palm kernel oil with cocoa butter and milk fat in compound coatings. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1997;74(4):357–366. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0091-3>.
18. Lonchamp P, Hartel RW. Fat bloom in chocolate and compound coatings. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2004;106(4):241–274. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejlt.200400938>.
19. Lonchamp P, Hartel RW. Surface bloom on improperly tempered chocolate. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2006;108(2):159–168. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejlt.200500260>.
20. Loullis A, Pinakoulaki E. Carob as cocoa substitute: a review on composition, health benefits and food applications. *European Food Research and Technology*. 2018;244(6):959–977. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00217-017-3018-8>.
21. Zameniteli i fal'sifikaty kakao-poroshka. Kakao-poroshok NMZHK [Substitutes and counterfeit cocoa powder. Cocoa powder at the Nizhny Novgorod Oil and Fat Factory] [Internet]. [cited 2019 Jan 20]. Available from: <http://www.nmgk.ru/blog/ingredient-v-fokuse/choosing-cocoa-powder>.
22. Noor Lida HMD, Sundram K, Idris NA. DSC study on the melting properties of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2006;83(8):739–745. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-006-5032-z>.

#### Сведения об авторах

##### Верещагин Александр Леонидович

д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии и экспертизы товаров, ФГБОУ ВО «Бийский технологический институт» (филиал) ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», 659305, Россия, г. Бийск, ул. Трофимова, 27, e-mail: [vail@bti.secna.ru](mailto:vail@bti.secna.ru)

 <https://orcid.org/0000-0003-4510-720X>

#### Information about the authors

##### Alexander L. Vereshchagin

Dr.Sci.(Chem.), Professor, Head of the Department of General Chemistry and Examination of Goods, Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University, 27, Trofimova Str., Biysk, 659305, Russia, e-mail: [vail@bti.secna.ru](mailto:vail@bti.secna.ru)

 <https://orcid.org/0000-0003-4510-720X>

**Резниченко Ирина Юрьевна**

д-р техн. наук, профессор, заведующая кафедрой управления качеством, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, тел.: +7 (3842) 39-68-54, e-mail: Irina.Reznichenko@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-7486-4704>

**Irina Yu. Reznichenko**

Dr.Sci.(Eng.), Professor, Head of the Department of Quality Management, Kemerovo State University, 6, Krasnaya Str., Kemerovo, 650000, Russia, phone: +7 (3842) 39-68-54, e-mail: Irina.Reznichenko@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-7486-4704>

**Бычин Николай Валерьевич**

ведущий инженер, ФГБОУ ВО «Бийский технологический институт» (филиал) ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», 659305, Россия, г. Бийск, ул. Трофимова, 27, e-mail: vail@bti.secna.ru

**Nikolai V. Bychin**

Leading Engineer, Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University, 27, Trofimova Str., Biysk, 659305, Russia, e-mail: vail@bti.secna.ru