

# 1 Einleitung

Laut dem Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie (BDSI) bilden die Schokoladewaren mit Abstand das größte Segment innerhalb des Süßwarenssektors (BDSI, 2019). Die optische Beschaffenheit stellt dabei eines der wichtigsten Kriterien bei der Kaufentscheidung eines potentiellen Konsumenten dar. Der gewünschte Glanz und der von den Verbrauchern geschätzte „Knack“ der Schokolade setzt eine einwandfreie Kristallisation und Qualität der eingesetzten Kakaobutter voraus.

Als einer der qualitativ hochwertigsten Grundrohstoffe in der Schokoladenproduktion besitzt die Kakaobutter spezielle chemische und physikalische Eigenschaften: Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von Schokolade wird durch die polymorphen Eigenschaften der Kakaobutter bestimmt, welche für die Qualität des Endproduktes von maßgeblicher Bedeutung sind. Nur bei optimaler Kristallisation erhalten Schokoladenprodukte die gewünschten Qualitätsmerkmale, wie homogene Struktur, den bereits angesprochenen hohen Glanz und glatten Bruch, optimale Kontraktion, den charakteristischen Geschmacksablauf sowie ausreichende Festigkeit, Wärme- und Fettreifestabilität. Die Kakaobutterarten unterschiedlicher geographischer Herkunft können aufgrund zahlreicher Einflüsse, wie beispielsweise Klima, Reifegrad der Kakaobohnen, Fermentationsbedingungen und mikrobiologische Beschaffenheit Unterschiede in der Triglyceridzusammensetzung sowie den Anteilen an Minor Komponenten – zu denen vor allem die freien Fettsäuren zählen – aufweisen.

Der Einsatz von Kakaobutter in Schokoladen ist in der Richtlinie 2000/36/EG geregelt und bedingt einen Anteil an freien Fettsäuren von maximal 1,75 % (gemessen in Ölsäure) sowie an unverseifbaren Stoffen von höchstens 0,5 % (mittels Petroläther bestimmt). Außerhalb der Europäischen Union, wie beispielsweise in den USA, gelten solche verpflichtende Regelungen nicht. Obwohl im Codex Alimentarius (2001) die gleichen Grenzwerte festgehalten sind, liegt keine unmittelbare Rechtsverbindlichkeit vor, weshalb auch Kakaobutter mit höheren Gehalten an freien Fettsäuren eingesetzt werden. Freie Fettsäuren entstehen unter anderem aufgrund lipasekatalysierter Abbauprozesse von Triglyceriden während der Lagerung und des Transports verschimmelter Kakaobohnen oder können in unreifen Kakaofrüchten nachgewiesen werden. Der Grenzwert von 1,75 % stellt folglich einen Qualitätsfaktor für den Rohstoff dar. Es ist daher äußerst verwunderlich, dass besagter Grenzwert ausschließlich für zugesetzte Kakaobutter, jedoch nicht für Kakaomassen gilt, die wiederum einen Kakaobuttergehalt von bis zu 53 % aufweisen können. Höhere Konzentrationen an freien Fettsäuren können durch Reinigung und Behandlung der Kakaobutter entfernt werden, was jedoch nicht nur zu Produktverlusten

führt, sondern darüber hinaus einen enormen Kostenfaktor darstellt – was Kakaobutter zum teuersten Inhaltsstoff von Schokoladen macht.

Neben den steigenden Rohstoffkosten erfordert die enorme Konkurrenzsituation der Mitbewerber am Süßwarenmarkt eine intensive Erforschung verschiedener Kakaobuttersorten und äquivalenter Kakaobutteraustauschstoffe, die insbesondere auch qualitative und technologische Vorteile bei der Schokoladenherstellung versprechen. Die Kenntnis des Einflusses von Minorcomponenten und besonders freier Fettsäuren auf die Kristallisation von Kakaobutter und Kakaobutteraustauschstoffen ist daher essentiell. Dadurch könnte die Einteilung der Fette für bestimmte Applikationen ermöglicht werden, um so eine ressourcenschonende alternative Verwendung für Kakaobutter mit höheren Gehalten an Minorcomponenten aufzuzeigen. Zudem könnte die Erfordernis für eine kostspielige Raffination des Fettes eindeutiger überprüft werden. Neben diesen Aspekten gewinnt das kundenspezifische Zuschneiden von Fettmischungen für bestimmte Anwendungen zunehmend an Bedeutung. Der Einsatz von Ersatzstoffen und enzymatisch veresterten Fetten zur Optimierung der Kristallisation wird kontrovers diskutiert und stellt aufgrund gesetzlicher Regelungen keine Option dar. Die Verwendung von freien Fettsäuren bietet hier einen vielversprechenden alternativen Ansatz, um auf natürlichem Weg durch die bereits enthaltenen Fettsäuren eine Qualitätssteigerung der Kakaobutter zu bewirken. Trotz deutlicher Fortschritte in den Kenntnissen der Vorkristallisation bleiben noch immer Unsicherheiten aufgrund unerforschter Einflussfaktoren. Auch die Rolle der freien Fettsäuren im Prozessschritt des Temperierens ist bislang nicht ausreichend geklärt.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Einflusspotential freier Fettsäuren zur Steigerung der Kakaobutterqualität zu untersuchen. Dabei soll die Wirkungsweise der hauptanteilig in Kakaobutter vorliegenden freien Fettsäuren – Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure – getrennt voneinander betrachtet und hinsichtlich positiver und negativer Auswirkungen auf die Kristallisationskinetik beurteilt werden. Durch Variation der physikalischen Parameter Temperatur und Konzentration sollen unterschiedliche Prozessbedingungen sowie Rohstoffschwankungen imitiert werden. Zusätzlich wird neben verschiedenen Kakaobuttern auch ein Kakaobutterersatzstoff in die Untersuchungen integriert, um im Hinblick auf die steigende Nachfrage an spezifischen Fettmischungen und Kakaobutteralternativen adäquate Aussagen treffen zu können.

Auch der Einfluss von freien Fettsäuren während des Prozessschritts der Temperierung soll untersucht werden und so den bisherigen Forschungsstand bezüglich der Vorkristallisation erweitern.

Um den Einfluss von freien Fettsäuren in Schokoladen zu simulieren werden zudem in einer ersten Annäherung Modellmischungen aus Kakaopulver und Kakaobutter hergestellt.

Hierbei soll beleuchtet werden, inwieweit die Anwesenheit von Kakaopartikeln die zuvor analysierten Wirkungsweisen der freien Fettsäuren möglicherweise verstärkt oder kompensiert.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Kakaobutter

Kakaobutter zählt neben Kakaomasse und Zucker mit einem Anteil von 25-36 % zu den Hauptbestandteilen von Schokolade und ist entscheidend für die physikalischen Eigenschaften (Textur, Glanz, Wärmestabilität, Kristallisationsneigung, Kontraktion, Geschmeidigkeit) sowie den sensorischen Eindruck aufgrund ihres spezifischen Schmelzverlaufes verantwortlich (Ziegleder, 1995; Lipp & Anklam, 1998). Aus ökonomischer Sicht repräsentiert sie ein Drittel der Kosten des finalen Produktes und ist damit der teuerste Inhaltsstoff in Schokolade (Dimick, 1999). Umso wichtiger ist eine detaillierte Kenntnis hinsichtlich physikalischer und chemischer Eigenschaften sowie der Qualität dieser Komponente, da sie die Produkteigenschaften während der Herstellung und Lagerung von Schokoladen erheblich beeinflusst. Aufgrund der hohen Kosten von Kakaobutter gewinnen Kakaobutteralternativen (CBA) zunehmend an Bedeutung. Durch Mischung mit Kakaobutter können diese gezielt im Hinblick auf Festfettgehalt, Schmelzverhalten sowie Kristallisationsfähigkeit je nach Applikation zugeschnitten werden.

#### 2.1.1 Chemische Eigenschaften

Wie auch andere pflanzliche Fette besteht Kakaobutter aus einem Gemisch verschiedener Triglyceride (TAG) (97-99 %) und sogenannter Minorkomponenten (1-3 %), zu denen Diglyceride, freie Fettsäuren, Phospholipide, Sterole und Sterolester, Lipidperoxide, Tocopherole und viele mehr zählen (Fincke, 2013; Pontillon, 1998; Metin & Hartel, 2005). Zusätzlich können ebenfalls Nichtfett-Bestandteile wie Mineralien, Metalle, Wasser und fettfreie Kakaopartikel enthalten sein (Lechter, 2012).

Ihre jeweilige genaue Zusammensetzung hängt stark von der Herkunftsregion, den dort vorherrschenden klimatischen Bedingungen und dem Reifegrad zum Erntezeitpunkt der Kakaobohne ab (Lechter, 2012; Chaiseri & Dimick, 1987; Timms, 2003). So weisen Kakaobuttersorten aus Westafrika und Mittelamerika nach Ziegleder (1995) mittlere Festigkeiten auf, während Bahia-Kakaobutter für ihre auffällig weiche Struktur bekannt ist und südostasiatische Kakaobutter eher hart und spröde vorliegt. Diese Eigenschaften ergeben sich aus der Zusammensetzung der Triglyceride und den Gehalten an Diglyceriden sowie freien Fettsäuren (Ziegleder, 1995; Beckett, 2000). Besonders hohe Gehalte dieser beiden Minorkomponenten können in unreifen oder schimmelbefallenen Kakaobohnen auftreten und das Kristallisationsverhalten beeinflussen (Ziegleder, 1995).

### 2.1.1.1 Fettsäurezusammensetzung

Die Fettsäurezusammensetzung der Kakaobutter ist einfach aufgebaut: 95 % werden durch die drei Fettsäuren Palmitin- (P), Stearin- (S) und Ölsäure (O) gebildet. In geringeren Konzentrationen sind ebenfalls in aufsteigender Reihenfolge Myristin-, Linolen-, Arachin- und Linolsäure enthalten (Padley et al., 1994). Daraus resultiert auch eine spezifische Triglycerid-Zusammensetzung (Talbot, 2009a), auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

### 2.1.1.2 Triglyceridzusammensetzung

In der Kakaobutter dominieren die einfach ungesättigten Triglyceride des Sat-O-Sat-Typs (Sat = gesättigte Fettsäure, O = Ölsäure), wobei vorwiegend die Positionen 1 und 3 des Glycerolrestes mit den gesättigten Fettsäuren Palmitin- und Stearinsäure verestert und in 2. Position die einfach ungesättigte Ölsäure enthalten ist, sodass sich fast ausschließlich die Triglyceride Dipalmitoyloleoylglycerol (POP), Palmitoyloleoylstearylglycerol (POS) und Distearoyloleoylglycerol (SOS) bilden. Damit stellt die Kakaobutter eine Besonderheit dar. Die Summe der Haupttriglyceride POP, POS und SOS kann sich je nach Provenienz auf bis zu 84 % belaufen (Ziegleder, 1995; Chaiseri & Dimick, 1995; Podlaha et al., 1984).

Aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit und verwandten Struktur bilden diese Sat-O-Sat Triglyceride bereitwillig Mischkristalle aus (Ziegleder, 1995; Yano et al., 1993). Die übrigen Triglyceride sind asymmetrisch (POO, PLO, SOO, SLO, SOA; [A = Arachinsäure C20]), stärker ungesättigt (SLS, SLP, PLP, OOO; [L = Linolsäure C 18:2]) und kommen in geringeren Konzentrationen vor, weshalb sie weniger stark kristallisieren und damit die Geschmeidigkeit der Kakaobutter bei Raumtemperatur bedingen (Ziegleder, 1995; Ziegleder & Mikle, 1995a). Sie werden deswegen auch als flüssig-TAG bezeichnet. Ein Konzentrationsanstieg triglyceridgebundener ungesättigter Fettsäuren führt zur Erweichung der Matrix und zur Abnahme des Schmelzbereiches. So besitzt Bahia-Kakaobutter einen doppelt so hohen Gehalt an OOO, POO, SOO und SOL im Vergleich zu anderen Kakaobuttersorten (Ziegleder, 1995). Ursache ist das dort vorherrschende kalte Klima in den Monaten Juni bis September, welches die Synthese ungesättigter Fettsäuren anregt (Chaiseri & Dimick, 1989).

Das Verhältnis der Sat-O-Sat Triglyceride, die bei Raumtemperatur eine feste Struktur aufweisen, und den Sat-O-O Triglyceriden, die unter gleichen Bedingungen eine flüssige Konsistenz besitzen, beeinflusst den Festfettgehalt und lässt eine Einteilung in harte und weiche Kakaobutter zu. Beispielsweise zeigt eine Kakaobutter aus Brasilien mit einem hohen Gehalt an Sat-O-O Triglyceriden (POO + SOO) eine geringere Festigkeit und wird folglich als „weich (engl. soft)“ bezeichnet, während eine Kakaobutter aus Ghana oder

Malaysia, die als „hart (engl. hard)“ beschrieben wird, einen wesentlich größeren Anteil an Sat-O-Sat Triglyceriden beinhaltet (Talbot, 2009a).

### 2.1.1.3 Minorkomponenten

Kakaobutter besteht, wie bereits erwähnt, insgesamt zu etwa 97 % aus Triglyceriden. Die übrigen 3 % werden durch die sogenannten Minorkomponenten gebildet. Obwohl TAGs die Hauptkristallphase ausmachen, können Minorlipide die Kristallisation von Fetten beeinflussen (Metin & Hartel, 2005).

Zu den in Kakaobutter enthaltenen Minorkomponenten zählen Mono- (MOG) und Diglyceride (DAG), freie Fettsäuren (FFA), Phospholipide, Kohlenwasserstoffe, Sterole und Sterolester, Tocopherole und viele weitere. Nach Smith et al. (2011) besteht kein allgemeines Konzentrationslevel, das eine Minorkomponente als solche definiert. Ob und inwieweit die Minorkomponente die Kristallisation beeinflusst, hängt von ihrem Wirkmechanismus ab. Herrera und Rocha (1996) zeigten beispielsweise, dass der Einbau in den Kristall eine Konzentration von 0,5-5 w% erfordert, um das Kristallnetzwerk signifikant zu beeinflussen. Ist die Minorkomponente nur an der Nukleation beteiligt, genügen bereits 0,1 %, um eine Signifikanz aufzuzeigen. Nicht nur die Phase der Nukleation, auch das Kristallwachstum kann von Minorkomponenten durch ein Blockieren der Wachstumsstellen an der Kristalloberfläche behindert werden. Als Hauptbestandteil sind es vor allem die TAGs, die das Kristallisationsverhalten von Kakaobutter bestimmen. Trotzdem zeigen Fette mit identischem TAG-Profil Unterschiede in ihrer Kristallisationskinetik, im Gleichgewichts-Festfettgehalt sowie der Mikrostruktur (Lecher, 2012). Um diese Unterschiede zu erklären, muss das Spektrum an Minorkomponenten und deren Wirkungsweise genauer analysiert werden, was am Beispiel von freien Fettsäuren hier genauer thematisiert werden soll.

Kakaobutter wird in der Regel durch Pressen der Kakaobohnen bzw. -nibs gewonnen. Nach anschließender Filtration zur Entfernung von Partikeln kann sie bereits zur Schokoladenherstellung verwendet werden (Kleinert, 1990; Timms, 2003). Es können jedoch auch einige weitere Verarbeitungsschritte, die bei der kommerziellen Fett- und Ölproduktion üblich sind, angewendet werden, um die Kakaobutter hinsichtlich Geschmack, Farbe und Zusammensetzung zu modifizieren. Diese Verfeinerung kann durch Desodorierung, Bleichen und Entschleimen erreicht werden, wobei die Abtrennung von nicht-Triglycerid-Material im Vordergrund steht. Während die Desodorierung zur Entfernung von freien Fettsäuren sowie geruchs- und geschmacksintensiven Begleitstoffen dient, wird die Entschleimung zur Reduktion von Phospholipiden, Glycolipiden, freien Zuckern und Metallionen und die Bleichung zur Beseitigung des größten Teils der Farbstoffe sowie von Resten von Schleimstoffen, Seifen, Spurenmetallen und Oxidationsprodukten eingesetzt.

Im Gegensatz zu anderen in der Süßwarenindustrie verwendeten pflanzlichen Fetten, die meist vollständig raffiniert eingesetzt werden, stellt die Kakaobutter ein viel komplexeres System dar (Lechter, 2012).

Höhere Gehalte an Diglyceriden sowie freien Fettsäuren treten beispielsweise oft in Chargen auf, die beschädigte, gebrochene oder befallene Kakaobohnen enthalten. Dies könnte möglicherweise auf eine mikrobielle Aktivität sowie endogene Lipaseaktivitäten hindeuten (Dand, 2011; Fowler, 2017; Afoakwa et al., 2011), in der Triglyceride in Diglyceride und freie Fettsäuren abgebaut werden. Ähnliche Konzentrationen dieser letztgenannten beiden Minorkomponenten in Kakaobutter bestätigten diese These (Lechter, 2012; Ziegleder, 1995). Obwohl nach Guehi et al. (2008) noch keine Lipaseaktivität in fermentierten und getrockneten Kakaobohnen nachgewiesen wurde, wird diese dennoch stark vermutet: Da eine Aktivität der Pflanzenlipase meistens während der Samenkeimung nachweisbar ist (Wanasundara et al., 2001), folgerte Fowler (2017), dass hohe FFA-Gehalte in Kakaobohnen aus verrotteten Hülsen oder gekeimten Bohnen stammen. Diese können wiederum Schimmelpilze während der Lagerung verursachen (Hiol, 1999). In manchen Fällen werden daher hohe Mengen an freien Fettsäuren vereinfachend als Indikator für Bohnen schlechter Qualität herangezogen.

### *Freie Fettsäuren (engl. Free Fatty Acids (FFA))*

Der Einfluss des FFA-Gehalts auf Fettsysteme wurde in den letzten Jahrzehnten beschrieben. Die Untersuchungen richteten sich dabei fast ausschließlich auf die Reduktion der bereits enthaltenen freien Fettsäuren und deren Auswirkungen auf die Kristallisationskinetik und den Festfettgehalt (SFC) von Kakaobutter. So wiesen Ayala et al. (2007) einen linearen Anstieg des SFCs mit Abnahme des FFA-Gehalts bei Temperaturen von 20, 25 und 30 °C nach. Der Unterschied im SFC entspricht dabei nicht der Menge an unkristallisierten freien Fettsäuren – vielmehr sind es, neben den freien Fettsäuren, zusätzliche unkristallisierte TAGs, die den geringeren SFC-Wert erklären. Jacobsberg und Ho (1976) bemerkten, dass ein Anstieg des FFA-Gehalts in Palmöl zu geringeren SFC-Werten und niedrigeren Schmelzpunkten führt. Sie erklärten dies mit der Bildung eines Eutektikums, was die Arbeiten von Calliauw et al. (2008) bestätigten. Neben der deutlichen Korrelation des SFC konnte eine lineare Abhängigkeit der Induktionszeit von der FFA-Konzentration beobachtet werden (Calliauw et al., 2008; Lechter & Widlak, 2011). Ein Übergang von  $\alpha$ - zu  $\beta'$ - Kristallen erfolgt ebenfalls früher, je geringer die FFA-Konzentration ist. Pontillon (1998) stellte fest, dass in Kakaobutter vorliegende freie Fettsäuren die Kristallisationszeit ab einer Konzentration von 2 % verlängern. Neuere Arbeiten von Foubert et al. (2004b) konnten diese Ergebnisse bestätigen.

Die meisten Studien verweisen lediglich auf den FFA-Gehalt als Mischung aus verschiedenen unbenannten Fettsäuren; Informationen bezüglich ihrer genauen Zusammensetzung fehlen jedoch. Nur wenige Untersuchungen zur Wirkungsweise von freien Fettsäuren als Additive sind bekannt.

Loisel et al. (1998) zeigten beispielsweise, dass höhere Mengen an freier Stearinsäure die Kristallisation von einfach ungesättigten Triglyceriden in Schokolade verlangsamt. Smith et al. (1994) schlossen aus ihrer Studie zum Einfluss von Laurinsäure-basierten Molekülen auf die Kristallisation von Trilaurin, dass freie Laurinsäure die Wachstumsrate von Trilaurin erhöht, Größe und Vielfalt der gebildeten Kristalle jedoch verringert. Der Einfluss von Minorkomponenten auf die Kristallisation von Kokosöl wurde von Gordon und Rahman (1991) untersucht. Sie fanden heraus, dass die Kristallisationsrate bei 15 °C mit steigendem freiem Fettsäuregehalt verlangsamt wird. Dabei wiesen die mit Laurin- oder Ölsäure versetzten Proben eine deutliche Verzögerung des Kristallisationsstarts auf, während Palmitinsäure nur einen geringen Effekt verursachte. Tietz und Hartel (2000) postulierten, dass sogar ein Optimum an Minorkomponenten hinsichtlich gewollter oder beobachteter Effekte während der Kristallisation von Fetten existiere. Es ist jedoch noch nicht ausreichend untersucht, ob diese These auch für aktiv hinzugefügte FFAs gelten könnte. Darüberhinaus zeigen diese Untersuchungen den Einfluss auf die Kristallisationskinetik unter isothermen Bedingungen und Temperaturen, die in dieser Höhe im Schokoladenprozess nicht erreicht werden. Inwieweit freie Fettsäuren die Temperierung von Kakaobutter beeinflussen, wurde bislang noch nicht ausreichend untersucht, wie auch Lechter (2012) feststellte.

### *Diglyceride (engl. Diacylglycerols (DAG))*

Da nach Lechter (2012) der Diglycerid- (DAG) mit dem FFA-Gehalt einer unbehandelten Kakaobutter korreliert, führt eine Desodorierung zwar zur Entfernung der freien Fettsäuren, der DAG-Gehalt bleibt davon jedoch unberührt. Hinzu kommt, dass der Abbau von Triglyceriden vermehrt in DAG resultiert als in Monoglyceriden (MAG) (Lechter, 2012). Es ist daher wichtig zu verstehen, ob und wie DAG die Kristallisation von Kakaobutter beeinflussen.

Untersuchungen von Cebula und Smith (1992) zeigten, dass DAG die Nukleation von Coberine – einem Kakaobutteräquivalent – begünstigen, jedoch zu reduzierten Kristallisationsgeschwindigkeiten und einer verzögerten Umwandlung in nächst höhere Polymorphe führt. Die Stabilisierung metastabiler Polymorphe stellten Smith et al. (1994) ebenfalls für Dilaurin in Trilaurin fest, wobei die Kristallisationsgeschwindigkeit nach Dilaurinzusatz reduziert wurde. Der negative Effekt von DAG auf die Kristallisationsgeschwindigkeit konnte von Foubert et al. (2004b), Shukla (1995) und



Ziegleder (1988) für Kakaobutter und von Vanhoutte (2002) für Milchfett bestätigt werden. Wähnel et al. (1991) fanden heraus, dass 1,2-Diglyceride eine stärkere Verzögerung der Kristallisation bedingten als 1,3-Diglyceride nach 10 % DAG-Zusatz in Kakaobutter. Die polare Natur der Hydroxylgruppe und die durch die fehlende Fettsäurekette hervorgerufene Unregelmäßigkeit verhindert durch Blockieren möglicher Wachstumsstellen einen weiteren Einbau von TAG in das Kristallgitter (Wright et al., 2000). Untersuchungen zum Einfluss von Stearinsäure, Distearin und Tristearin auf die Kristallisationskinetik von Schokolade ergaben, dass obwohl Stearinsäure und Distearin die Keimbildung und die anfängliche Kristallisation nicht beeinflussten, sie eine Verlangsamung der Kristallisationskinetik verursachten (Loisel et al., 1988). Nicht nur Smith et al. (1994), auch Siew und Ng (1996) sowie Wright und Marangoni (2002) wiesen darauf hin, dass die Wirkung von Diglyceriden von ihrer Kompatibilität zu den umgebenden Triglyceriden abhängt. Das bedeutet, dass Diglyceride in einer bestimmten Konzentration sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf verschiedene Aspekte der Kristallisation haben können (Lechter, 2012).

### *Monoglyceride (engl. Monoacylglycerols (MAG))*

Monoglyceride (MAG) beeinflussen die Kristallisation von Kakaobutter nach Chaiseri und Dimick (1995) nicht wesentlich, da sie in geringerer Konzentration vorliegen. Der Einfluss von Monostearin und Monoolein auf die Kristallisationskinetik von Milchfett wurde von Foubert et al. (2004a) untersucht: Sie postulierten, dass Monostearin bei hohen Konzentrationen oder niedrigen Kristallisationstemperaturen die Wachstumsrate und Keimbildungsrate erhöht, während bei niedrigeren Konzentrationen oder höheren Temperaturen die Kristallisation verlangsamt wird. Dagegen zeigt Monoolein mit steigender Konzentration in Milchfett höhere Kristallisationsgeschwindigkeiten, während die Induktionszeit weniger beeinflusst wird (Foubert et al., 2004a). Die Zugabe einer Mischung aus Monopalmitin und Monostearin verringert laut Sambuc et al. (1980) die Induktionszeit von Pflanzenfetten. Smith und Povey (1997) erkannten, dass Monolaurin die Wachstumsrate von Trilaurin unter nicht-isothermen Bedingungen erhöht, während Monoglyceride mit unterschiedlicher Kettenlänge die Wachstumsrate von Trilaurin nicht oder nur wenig beeinflussen.

### *Phospholipide*

Davis und Dimick (1989) entdeckten, dass die Impfkristalle, die in der ersten Phase isothermer Kristallisation gebildet werden, einen höheren Schmelzpunkt aufwiesen als die Kakaobutter. Diese Impfkristalle enthalten einen höheren Anteil an Phospholipiden, insbesondere Phosphatidylethanolamin (PE) und Phosphatidylcholin (PC), im Vergleich zu der ursprünglichen Kakaobutter. Ein hoher Phospholipid-Gehalt in Kristallkeimen konnte für verschiedene Kakaobutter unterschiedlicher Herkunft bestätigt werden (Savage & Dimick,

1995; Gutshall-Zakis & Dimick, 1993). Eine Einteilung in langsam und schnell nukleierende Kakaobutter durch Savage und Dimick (1995) ergab, dass die langsamer kristallisierende Kakaobutter einen bis zu doppelt so hohen Phospholipidgehalt in den Impfkristallen aufwies (vermehrt Lyso-Phosphatidylcholin (LPC) und Phosphatidylinosit (PI)) als die schnell kristallisierende Kakaobutter (höherer PC-Gehalt). Untersuchungen von Smith (2000) hinsichtlich der Wechselwirkungen von Phospholipiden und Triglyceriden in Palmöl ergaben eine Abhängigkeit von der Art des Phospholipids sowie der Ähnlichkeit der Kettenlänge zwischen Phospholipid und Triglycerid. Er stellte außerdem fest, dass einige Arten von Phospholipiden die Keimbildung verzögern, während andere einen stärkeren Einfluss auf die Wachstumsrate haben. Ähnliche Ergebnisse veröffentlichte Vanhoutte (2002) für Milchfett.

### **2.1.2 Physikalische Eigenschaften**

Kakaobutter stellt aufgrund ihrer typischen chemischen Zusammensetzung und der daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften ein besonderes Fett dar. Neben einem engen Schmelzbereich von 32-35 °C und damit knapp unter Körpertemperatur ist eine weitere besondere Qualität der Kakaobutter das schnelle Schmelzen in einem engen Temperaturbereich, das einen kühlenden Effekt im Mund erzeugt und für eine angenehme Aromafreisetzung sorgt.

#### **2.1.2.1 Festfettgehalt**

Der Festfettgehalt von Fetten (engl. solid fat content (SFC)) bei unterschiedlichen Temperaturen wird maßgeblich von deren Triglyceridzusammensetzung bestimmt (s. 2.1.1.2). Da die chemische Zusammensetzung in den jeweiligen Anbaugebieten variiert, liegen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften und damit den SFC-Werten der Kakaobutter vor. Untersuchungen von Chaiseri und Dimick (1989) zeigten, dass für weiche Kakaobutter hohe Gehalte an POO und SOO sowie geringe Konzentrationen an SOS charakteristisch sind. Harte Kakaobutter hingegen weist geringe Mengen an zweifach ungesättigten Triglyceriden sowie höhere Gehalte an gesättigten Fettsäuren auf. Im Allgemeinen ist Kakaobutter aus Südamerika am weichsten, während solche aus Asien sowie Neuseeland am härtesten einzustufen sind. Kakaobutter aus Nord- und Mittelamerika sowie Afrika zeigen tendenziell eher mittlere Festigkeiten (Chaiseri & Dimick, 1989; Ziegleder, 1995).

SFC-Kurven, die den Festfettgehalt in Abhängigkeit der Temperatur zeigen, liefern wichtige Informationen hinsichtlich der Verwendung der Kakaobutter für bestimmte Applikationen. Klagge und Sen Gupta (1990) definierten bestimmte Bereiche, die sich auf spezifische Eigenschaften der Schokolade auf Basis der Kakaobutter beziehen, wie nachfolgend

dargestellt (Abb. 1). Bei Temperaturen < 25°C ist die Schokolade aufgrund hoher SFC-Gehalte nahezu voll auskristallisiert. Um die Bruchfestigkeit zu gewährleisten, sollte bei 25 °C ein SFC von mindestens 75 % vorliegen. Andernfalls kommt es zu gummiartigem Verhalten der Schokolade nach Verbiegen. Der Bereich zwischen 25 bis 30 °C ist ein Indiz für die Schmelzbeständigkeit bei hohen Umgebungstemperaturen, insbesondere im Sommer. Liegt der SFC bei 30 °C unter 48 %, zeigt die Schokolade eine geringe Wärmebeständigkeit und schmilzt in den Fingern. Der schnelle Abfall zwischen 25 und 35 °C liefert Informationen hinsichtlich des Abschmelzens der Schokolade auf der Zunge und der damit verbundenen Aromafreisetzung des Kakaos. Sinkt der SFC bei Temperaturen über 37 °C auf Null, bedeutet dies, dass die Kakaobutter bei Körpertemperatur vollständig geschmolzen ist und kein wachsartiges Gefühl im Mund hinterlässt (Klagge & Sen Gupta, 1990).

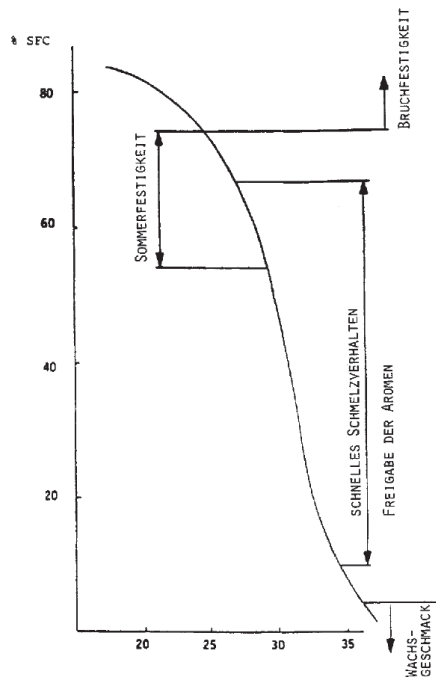


Abb. 1: Idealierte SFC-Kurve von Kakaobutter mit Interpretation der unterschiedlichen Zonen (Klagge & Sen Gupta, 1990) Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. Wiedergabe mit Genehmigung

Je nach Applikation finden unterschiedliche Kakaobutter Anwendung in der Schokoladenproduktion. Während harte Kakaobutter zur Herstellung von Tafelschokoladen

verwendet wird, eignet sich eine weiche Kakaobutter besonders in Überzugsmassen von Waffelprodukten. Die Flexibilität der Schokolade aufgrund ihrer weicheren Struktur verhindert mögliche Spannungsrisse, die durch Ausdehnung der Waffelkomponenten entstehen könnten.

### 2.1.2.2 Polymorphie

Wie alle natürlichen Fette besteht auch Kakaobutter aus einer Mischung verschiedener Triglyceride, die alle eine spezifische Polymorphie bzw. ein spezifisches Schmelzverhalten aufweisen. Die Betrachtungsweise geht nicht von den einzelnen Triglyceriden aus, sondern von deren Phasenunterschieden. Fette können folglich hinsichtlich ihres physikalischen und chemischen Verhaltens in der jeweiligen Phase beurteilt werden (Timms, 2003). Jede polymorphe Form besitzt ihren eigenen Schmelzpunkt, sodass eine spezifische Unterkühlung einer Schmelze bei gegebener Temperatur auf eine bestimmte Modifikation verweist (Ziegleder, 1995). Fette können durch Abkühlen aus der Schmelze oder durch monotrope Umlagerung in verschiedenen polymorphen Formen kristallisieren, die sich neben ihrem Schmelzpunkt u. a. in ihrer Kristallstruktur, ihrer Stabilität und ihren latenten Wärmewerten unterscheiden. Obwohl die Existenz verschiedener Polymorphe in Kakaobutter bereits seit Jahrzehnten bekannt ist, gibt es immer noch Kontroversen bezüglich ihrer genauen Anzahl und Nomenklatur (Schlichter-Aronhime & Garti, 1988). Während Chapman et al. (1971), Wille und Lotton (1966) sowie Huyghebaert und Hendrickx (1971) die Ausbildung sechs polymorpher Formen postulieren und diese durch römische Nummerierung kennzeichnen, verweisen Merken und Vaeck (1980) sowie Schlichter-Aronhime et al. (1988b) auf nur vier mögliche Konfigurationen, die durch griechische Buchstaben beschrieben werden. Die aktuellste Klassifizierung unter Verwendung der besten derzeit verfügbaren technischen Ausstattung wurde von van Malssen et al. (1999) durchgeführt und wird auch in dieser Arbeit verwendet. Mittels röntgengeographischer Daten in Echtzeit konnten die Autoren eine Nomenklatur ableiten, in der instabile Modifikationen als  $\gamma$  oder  $\alpha$ , metastabile als  $\beta'$  und stabile als  $\beta_V$  und  $\beta_{VI}$  bezeichnet werden. Deren Bildung und mögliche Phasenübergänge wie Schmelzen, Kristallisieren sowie polymorphe Umwandlungen unter isothermen und nicht-isothermen Bedingungen sind in Abb. 2 dargestellt.