

Impact de la cristallisation des corps gras sur les propriétés des produits finis

Maud CANSSELL

Laboratoire Milieux dispersés alimentaires ISTAB
Avenue des Facultés F-33405 Talence Cedex
Fax : 33 (0)5 40 00 24 72
<m.canssell@istab.u-bordeaux1.fr>

Abstract: In various food products, the fat phase which is almost essentially composed of triacylglycerols is found in a crystallized form at temperature of use or of storage. The fat physical characteristics influence the rheological properties and the stability of the products. In food, the fat phase is frequently found in a dispersed form either as oil in water emulsions (ice cream, whipped topping) or as water in oil emulsion (butter, margarine). The mechanism of fat crystallisation is different in the bulk phase and in emulsified systems so that the fat behaviour in emulsion can not simply be deduced from that in the bulk phase. In particular, crystallization in emulsion depends on various parameters such as the fat globule size and the presence of surfactants (proteins and low molecular weight emulsifiers). Moreover, fat crystals play a major role in the emulsion stability, i.e., by stabilizing water in oil emulsions and destabilizing oil in water emulsions. Conversely, crystals are implied in the formation of a fat network of partially coalesced droplets that participates to the foam stabilization in aerated food products based on oil in water emulsions.

Key words: fat, crystallisation, polymorphism, emulsion, partial coalescence

Dans de nombreux produits alimentaires, la matière grasse se trouve dans un état cristallisé ou semi-cristallisé aux températures de stockage ou d'utilisation. La cristallisation de la matière grasse influence les propriétés rhéologiques et texturales des produits finis. Par exemple, dans les produits foisonnés, la cristallisation des triglycérides participe à la stabilisation de la phase aérée. De plus, les corps gras dans les produits alimentaires se présentent rarement sous forme d'un système monophasique mais sont plus souvent dispersés dans la matrice alimentaire soit sous forme d'une émulsion eau dans huile (beurre, margarine), soit sous forme d'une émulsion huile dans eau (crème chantilly, crèmes glacées). Or, la matière grasse en émulsion peut présenter un comportement différent de celui de la matière grasse en phase continue. Si la cristallisation de la matière grasse en milieu continu commence à être bien comprise sinon maîtrisée, le comportement de la matière grasse en émulsion au cours de la cristallisation soulève encore de nombreuses questions tant au niveau des structures cristallines obtenues que des paramètres influençant le processus en lui-même. Ainsi, des paramètres tels que la présence d'émulsifiants (nature et concentration) à l'interface huile-eau, la taille des globules gras ou la composition en triglycérides de la matière grasse peuvent conditionner la cinétique de nucléation des germes cristallins et/ou la structure cristalline finale de la matière grasse émulsionnée.

Cristallisation en phase continue

Les corps gras comme la plupart des composés à longue chaîne peuvent exister, dans l'état solide, sous différentes formes cristallines. Ce polymorphisme résulte, d'une part, de l'organisation spatiale des chaînes aliphatiques contenues dans les molécules lipidiques et, d'autre part, de l'empilement en strates des molécules de triglycérides [1, 2]. L'arrangement des éléments de répétition entre les groupements méthyle des chaînes d'acides gras définit le concept de sous cellule cristalline. Ces sous cellules cristallines correspondent à des réseaux cristallins qui, dans le cas des corps gras, sont représentés par les réseaux de type triclinique, monoclinique, orthorhombique et hexagonal [2]. Pour les triglycérides, on utilise les termes de variété cristalline plutôt que de sous cellule cristalline. Ainsi, les triglycérides les plus simples cristallisent selon trois variétés cristallines principales : la forme β associée à une sous-cellule de type triclinique, la forme β' correspondant à une sous-cellule de type orthorhombique, et la forme α relative à la sous-cellule hexagonale. Toutefois, dans le cas de triglycérides mixtes saturés-insaturés, ce polymorphisme peut être particulièrement riche puisqu'à une même température, certains d'entre eux peuvent exister sous six à sept variétés cristallines différentes [3]. Les variétés cristallines peuvent être regroupées en deux catégories principales : celles qui correspondent à un arrangement dense et compact des

chaînes hydrocarbonées avec des interactions spécifiques entre chaînes (formes β et β') et la forme α associée à un arrangement plus lâche des chaînes d'acides gras suite à une perte des interactions interchaînes. Cette notion de compacité est importante dans la mesure où les différences de compacité sont associées à des différences de stabilité, les variétés cristallines les plus stables étant généralement les plus compactes. Il est intéressant de noter que, pour un triglycéride pur, la variété cristalline stable observée n'est pas nécessairement la forme β . Ainsi, de par leur composition en acides gras, certains triglycérides mixtes insaturés cristallisent uniquement sous forme β' (tableau 1) [1, 4]. Les transitions polymorphiques permettant de passer des formes métastables α et β' des triglycérides à la forme stable β passent par l'état liquide, on parle de polymorphisme de type monotropique [2]. Les transitions à l'état solide ne sont pas exclues mais elles sont caractérisées par une cinétique très lente de sorte qu'elles sont souvent négligées pour expliquer l'évolution des corps gras. Parallèlement à l'arrangement latéral des chaînes hydrocarbonées (associé aux variétés cristallines α , β' et β), les molécules lipidiques s'empilent en strates dont l'épaisseur reflète le nombre de longueurs de chaînes présentes dans la couche (2, 3 ou 6 longueurs de chaînes (notées 2L, 3L ou 6L)). Si la longueur d'un des acides gras dépasse de plus de deux carbones (ou quatre carbones selon sa position sur le squelette glycérol) la longueur de ses voisins ou si l'une des chaînes possède une ou plusieurs insaturations, les tri-

Tableau 1. *Forme polymorphique stable de quelques triglycérides purs (d'après [1, 4]).*

β -2	β -3	β' -2	β' -3
LLL	POP	PSP	POS
PPP	SOS	PSO	PPO
SSS	OPO		SSO
OOO	OSO		SPO
PSS	OEO		POO
SPS	OVO		
PEP			
SES			
PEE			
EPE			
VVV			

Le symbole représente la variété cristalline. Le chiffre représente le type d'empilement des molécules de triglycéride. E : acide élaïdique (18:1, 9 trans) ; L : acide laurique (12:0) ; O : acide oléique (18:1, 9 cis) ; P : acide palmitique (16:0) ; S : acide stéarique (18:0) ; V : acide vaccénique (18:1, 11 trans).

glycérides présentent un empilement de type 3L ou 6L (tableau 1).

En conclusion, on peut dire que les triglycérides adoptent une variété cristalline et un type d'empilement qui répondent à la compensation des excès de matière ou des vides créés par les variations relatives des longueurs de chaînes.

Dans la mesure où chaque triglycéride est caractérisé par un polymorphisme complexe, les propriétés physiques des mélanges sont éminemment variables et imprévisibles car mal corrélées à leur composition en acides gras [1]. Le tableau 2 présente les variétés cristallines stables de quelques corps gras naturels [5]. Pour ces corps gras constitués d'un mélange de triglycérides très variés, l'adoption de la forme cristalline stable peut être estimée par la règle suivante : la cristallisation du corps gras sous forme β' est d'autant plus favorisée que la structure glycéridique des triglycérides à haut point de fusion est différente. Par exemple, pour la matière grasse laitière anhydre (MGLA) caractérisée par une composition en triglycérides très variée avec plus de 200 espèces molé-

culaires, les formes cristallines stables sont majoritairement des variétés β' [6]. Le polymorphisme du beurre de cacao est généralement décrit par six formes polymorphiques notées de I à VI dans l'ordre croissant des points de fusion [7, 8]. Au niveau de la fabrication du chocolat, c'est la forme V qui est recherchée car elle donne au produit fini ses propriétés de texture, de brillance et de cassant. Pour comprendre le comportement des mélanges de triglycérides, une approche consiste à modéliser les systèmes naturels par des mélanges binaires. De nombreux systèmes binaires ont été étudiés [1, 9, 10]. Il ressort de ces diagrammes de phases que l'obtention d'une variété cristalline pour un mélange de triglycérides peut résulter de différentes organisations cristallines à l'échelle microscopique. En fonction de la nature des triglycérides en présence, plusieurs cas de figure sont possibles [10] : i) une miscibilité totale des triglycérides. Cette miscibilité est observée, par exemple, pour les formes métastables α et β' des mélanges de SSS et PPP en toute proportion ; ii) une immiscibilité des cristaux de triglycérides pour la forme stable (forme β des mélanges PPP-SSS et POP-PPP) ou pour les formes instables (forme α du mélange POP-PPP). Dans ces cas, les formes cristallines observées se présentent sous la forme d'un enchevêtrement intime de cristaux des différents triglycérides ; iii) la formation de cristaux mixtes (pour un rapport équimoléculaire des deux triglycérides). Ce cas de figure concerne les triglycérides mixtes saturés-mono-insaturés (mélanges SOS-OSO, SOS-SSO, POP-OPO et POP-PPO). Ces cristaux mixtes résulteraient d'interactions attractives entre les chaînes d'acides gras insaturées et d'interactions répulsives entre les résidus saturés et insaturés des triglycérides. Les cristaux mixtes obtenus possèdent un comportement polymorphique qui leur est propre, notamment en termes de propriétés thermiques : générale-

ment, la vitesse de nucléation des cristaux mixtes est plus rapide que celle des triglycérides seuls et leur température de fusion est inférieure à celle des deux triglycérides qui constituent ces cristaux mixtes [10, 11]. Ainsi, les diagrammes de phases sont le reflet direct des compatibilités des triglycérides dans les différents états. C'est pourquoi des mélanges simples de triglycérides sont étudiés afin de comprendre les comportements des mélanges complexes que sont les produits naturels. La compatibilité des triglycérides dans les variétés stables β ou β' est gouvernée par deux paramètres principaux : la quantité de défauts que les cristaux de triglycérides purs peuvent accepter dans leur réseau cristallin et la formation de cristaux mixtes. Les paramètres d'interaction régissant l'obtention d'une structure cristalline donnée résultent de la différence entre longueurs de chaînes au sein d'un triglycéride et entre triglycérides, de l'organisation des plans des groupements méthyle terminaux et de la présence d'insaturation (nombre, position sur la chaîne, type *cis* ou *trans*).

Que ce soit pour les triglycérides purs ou en mélange, les différentes formes polymorphiques sont obtenues en jouant sur la méthode de cristallisation, la nature des solvants et des paramètres physiques tels que la température (notamment la cinétique de refroidissement), la pression ou la vitesse de cisaillement. Le comportement à la cristallisation du mélange de matières grasses est donc fortement dépendant de l'histoire thermique de l'échantillon (température de cristallisation, vitesse de cristallisation). Ainsi, plus la température de cristallisation est basse, plus la teneur en solide est élevée [12, 13]. La période d'induction et de nucléation des germes cristallins dépend aussi de la température : la cinétique de cristallisation est d'autant plus rapide que la température de cristallisation est faible [12, 13]. Enfin, une vitesse de cristallisation lente favorise l'apparition de cristaux de grande taille caractérisés par une distribution en taille plus large [14].

La cristallisation en émulsion

Le comportement polymorphique de la matière grasse en émulsion a fait l'objet de moins d'études que pour la matière grasse en phase continue. La plupart des études s'accordent sur le fait que l'émulsification modifie le comportement des matières grasses au cours de la cristallisation. La dispersion de la phase grasse dans des gouttelettes conduit à une redistribution des impuretés catalytiques ce qui modifie le mécanisme de nucléation du système. Ainsi, la cristallisation de la matière grasse en émulsion est souvent décrite par un mécanisme de nucléation homogène par

Tableau 2. *Forme polymorphique stable de quelques corps gras naturels (d'après [5]).*

β	β'
Arachide	Colza
Beurre de cacao	Coton
Carthame	Matière grasse laitière anhydre
Coprah	Palme
Maïs	Poisson
Olive	Suif
Palmiste	
Saindoux	
Sésame	
Soja	
Tournesol	

opposition au mécanisme de nucléation hétérogène reporté pour la matière grasse en phase continue [15]. En phase continue, les impuretés présentes dans le liquide servent de point de nucléation aux cristaux de triglycérides. En émulsion, l'huile étant finement divisée en globules gras, le nombre de gouttelettes est très largement supérieur au nombre d'impuretés de sorte qu'au sein d'une gouttelette, l'huile est considérée comme « pure ». Cependant, des paramètres autres que la dispersion sont à prendre en considération dans le système émulsionné. Ainsi, la cristallisation en émulsion ne peut pas être décrite par un simple mécanisme de nucléation homogène [16]. Les gouttelettes de matière grasse étant stabilisées par des tensioactifs, leur partie hydrophobe peut servir de point de nucléation pour la cristallisation des triglycérides. Cette nucléation hétérogène peut se produire soit à l'interface, soit au sein du globule gras si une partie du tensioactif se trouve dispersée en phase huileuse. Ces mécanismes de nucléation hétérogène ont été reportés pour des émulsifiants tels que les sucroesters à base d'acide stéarique et palmitique [17], des esters de polyglycérol et d'acides gras à longue chaîne [18], des diacylglycérols à longue chaîne [19]. Enfin, des gouttelettes sous forme solide peuvent induire la nucléation de triglycérides contenus dans des gouttelettes sous forme liquide suite à une collision de ces deux types de gouttelettes [16, 20]. Ces différences de mécanisme de cristallisation conduisent à des comportements distincts de la matière grasse en phase continue et en milieu dispersé, notamment en termes de température de cristallisation, voire de polymorphisme. Ainsi, on observe généralement des températures de cristallisation de la matière grasse inférieures dans le cas de systèmes émulsionnés par rapport aux systèmes continus [17, 20-24]. Néanmoins, l'amplitude des écarts de température de cristallisation est très dépendante de la nature et/ou de la concentration des tensioactifs utilisés dans les formulations [17, 22-26]. Certaines études reportent néanmoins un comportement thermique similaire pour la matière grasse émulsifiée et en phase continue [27, 28]. Ces résultats apparemment contradictoires pourraient correspondre à des localisations différentes des émulsifiants (à l'interface ou en phase huileuse) et/ou des interactions émulsifiant-matière grasse différentes. L'effet de l'émulsification de la matière grasse sur la modification du comportement polymorphique semble dépendant de la matière grasse et/ou des tensioactifs utilisés dans la formulation de l'émulsion. Ainsi, aucune différence dans le comportement polymorphique de la matière grasse en phase continue et en émulsion n'est reportée pour la MGLA [29], le lard, le mélange stéarine de palme-huile de canola

[13] et une huile de palme interestérifiée [28]. En revanche, les variétés α et β' sont observées, respectivement, en absence et en présence d'un sucroester à base d'acide stéarique utilisé pour stabiliser une émulsion à base d'une fraction d'huile de palme [17]. Outre l'effet des ingrédients de la formulation, la cristallisation en émulsion est dépendante de paramètres tels que la taille des globules gras [13, 30] ou la température (notamment si on se place au dessus ou en dessous de la température de cristallisation de l'eau) [23].

Une partie des cristaux de matière grasse formés est localisée à l'interface des globules, ce qui modifie les propriétés rhéologiques de ces interfaces [31, 32]. Ces propriétés seraient influencées, au moins en partie, par la morphologie des cristaux de matière grasse. Ainsi, des cristaux aplatis augmenteraient davantage la viscosité interfaciale que des cristaux sous forme de sphérulites [31]. Une meilleure couverture des globules gras serait obtenue avec des cristaux de l'ordre du micron [32]. Par ailleurs, les cristaux de matière grasse influencent la stabilité des émulsions et, notamment, la coalescence des gouttelettes. Les cristaux les plus rigides seraient les plus impliqués dans la déstabilisation des émulsions car ils sont les moins susceptibles à s'adapter aux variations de courbure des interfaces [29]. Quand les cristaux de matière grasse solide sont dispersés dans la phase continue et ont une taille plus petite que celle des gouttelettes dispersées, ils inhibent la coalescence. En revanche, quand ces cristaux sont préférentiellement mouillés par la phase dispersée, ils entraînent généralement une diminution de la stabilité du système en favorisant le phénomène de coalescence. Ainsi, les cristaux de matière grasse ont tendance à déstabiliser les émulsions huile dans eau et à stabiliser les émulsions eau dans huile. Néanmoins, dans le cas des émulsions huile dans eau, la présence de matière grasse cristallisée empêche la fusion totale des globules gras : c'est le phénomène de coalescence partielle. Ce phénomène est largement décrit dans la littérature [16, 20, 32-37]. Il est contrôlé par la rupture de l'interface de deux globules entrant en contact. En effet, les cristaux s'orientent à la surface du globule gras et percent l'interface séparant deux gouttelettes agglomérées. Il y a ensuite transfert d'une partie de la phase huileuse liquide d'un globule à l'autre. Cette étape est liée à la meilleure mouillabilité des cristaux de matière grasse par la phase huileuse que par la phase aqueuse. Cependant, les contraintes au sein du réseau cristallin de matière grasse sont suffisantes pour que les gouttelettes ne perdent pas totalement leur forme initiale. Les gouttelettes restent partiellement coalescées tant que le réseau solide est maintenu. Si on augmente la température, les

globules gras fusionnent rapidement [20, 26]. Le phénomène de coalescence partielle et le degré d'instabilité des globules gras qui en résulte sont influencés par de nombreux paramètres tels que le taux de matière grasse cristallisée [21, 34, 38, 39], les cristaux de matière grasse à l'interface (taille, forme et orientation) [16, 21, 32, 40, 41], la présence d'émulsifiants (nature et concentration) [25, 27, 42-44], la taille des gouttelettes [34, 45] ou la vitesse de cisaillement [32, 34].

Conclusion

La première implication résultant du comportement à la cristallisation des corps gras au niveau industriel réside dans la cristallisation différentielle des triglycérides. Ceci permet la séparation de lipides spécifiques à haut et moyen points de fusion à partir de ressources naturelles. Les techniques de fractionnement des corps gras développées pour réaliser cette séparation aboutissent à l'obtention de fractions répondant à la demande industrielle en termes de fonctionnalité (point de fusion, texture, nutrition) ou de nouvelles réglementations. Néanmoins, le polymorphisme complexe des corps gras ainsi que la formation de cristaux mixtes rendent quelquefois la séparation des fractions délicate. En contrepartie, la présence de cristaux mixtes peut conférer aux fractions des propriétés rhéologiques particulières. La seconde implication de la cristallisation des corps gras réside dans les comportements différents de la matière grasse en milieu continu et en phase dispersée notamment en termes de cinétique de nucléation. L'un des rôles de la matière grasse cristallisée se situe au niveau de la stabilité des émulsions. Généralement, les cristaux de triglycérides stabilisent les émulsions eau dans huile. En revanche, dans les émulsions huile dans eau, les cristaux de matière grasse entraînent une diminution de la stabilité en favorisant la coalescence. Le comportement des cristaux de matière grasse est plus complexe quand des tensioactifs (protéines par exemple) sont présents dans la formulation. La connaissance du comportement des produits alimentaires contenant de la matière grasse cristallisée émulsionnée (margarine, beurre, crème chantilly, crèmes glacées...) est fondamentale pour la maîtrise des propriétés texturales et organoleptiques des produits finis. En particulier, dans les produits foisonnés (crèmes glacées, crème chantilly) dans lesquels la matière grasse se trouve dans un état cristallisé, la coalescence partielle est un élément déterminant de la stabilisation de la phase aérée. À l'heure actuelle, des avancées majeures dans la connaissance et la maîtrise des produits alimentaires ont été obtenues grâce à une approche macroscopique des systèmes. Notam-

ment, le couplage de techniques d'analyse thermique différentielle et de diffraction des rayons X aux petits et grands angles appliqué à un même échantillon de triglycérides purs ou en mélange a permis d'approfondir les processus cinétiques qui se produisent durant la cristallisation. Néanmoins, l'étude du comportement des corps gras en émulsion montre que les améliorations futures des produits passent par une connaissance approfondie des systèmes au niveau microscopique (morphologie des cristaux de matière grasse) et au niveau moléculaire notamment par la compréhension des interactions entre les différents ingrédients (émulsifiants de faible poids moléculaire, protéines et matière grasse) aux interfaces. C'est pourquoi, de plus en plus d'études s'orientent vers les relations entre la microstructure des aliments et les propriétés texturales et organoleptiques des produits finis.

RÉFÉRENCES

- TIMMS RE. Phase behaviour of fats and their mixtures. *Prog Lipid Res* 1984 ; 23 : 1-38.
- SMALL DM. *The physical chemistry of lipids. Handbook of lipid research*. New York : Plenum Press, 1986.
- UENO S, MINATO A, YANO J, SATO K. Synchrotron radiation X-ray diffraction study of polymorphic crystallization of SOS from liquid phase. *J Cryst Growth* 1999 ; 198/199 : 1326-9.
- KODALI DR, ATKINSON D, REDGRAVE TG, SMALL DM. Structure and polymorphism of 18-carbon fatty acyl triacylglycerols : effect of unsaturation and substitution in the 2-position. *J Lipid Res* 1987 ; 28 : 403-13.
- WONG DWS. *Mechanism and theory in food chemistry*. New York : An AVI Book, 1989.
- LAVIGNE F, OLLIVON M. La matière grasse laitière et ses fractions. *OCL* 1997 ; 4 : 212-9.
- WILLE RL, LUTTON ES. Polymorphism of CB. *JAOCs* 1966 ; 43 : 491-6.
- LOISEL C, KELLER G, LECQ G, BOURGAUX C, OLLIVON M. Phase transitions and polymorphism of cocoa butter. *JAOCs* 1998 ; 75 : 425-39.
- ROUSSET P, RAPPAZ M, MINNER E. Polymorphism and solidification kinetics of the binary system POS-SOS. *JAOCs* 1998 ; 75 : 857-64.
- SATO K. Crystallization behaviour of fats and lipids – a review. *Chem Eng Sci* 2001 ; 56 : 2255-65.
- MINATO A, UENO S, YANO J, *et al.* Thermal and structural properties of sn-1,3-dipalmitoyl-2-oleoylglycerol and sn-1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol binary mixtures examined with synchrotron radiation X-ray diffraction. *JAOCs* 1997 ; 74 : 1213-20.
- BREITSCHUCH B, WINDHAB EJ. Parameters influencing cocrystallization and polymorphism in milk fat. *JAOCs* 1998 ; 75 : 897-904.
- CAMPBELL SD, GOFF HD, ROUSSEAU D. Comparison of crystallization properties of a palm stearin/canola oil blend and lard in bulk and emulsified form. *Food Res Int* 2002 ; 35 : 935-44.
- HERRERA ML, HARTEL RW. Effect of processing conditions on crystallization kinetics of a milk fat model system. *JAOCs* 2000 ; 77 : 1177-87.
- WALSTRA P, VAN BERESTEYEN ECH. Crystallization of milk fat in the emulsified state. *Neth Milk Dairy J* 1975 ; 29 : 35-65.
- COUPLAND JN. Crystallization in emulsions. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2002 ; 7 : 445-50.
- AWAD T, SATO K. Acceleration of crystallization of palm kernel oil in oil-in-water emulsion by hydrophobic emulsifier additives. *Colloids Surf* 2002 ; B, 25 : 45-53.
- SAKAMOTO M, OHBA A, KURIYAMA J, MARUO K, UENO S, SATO K. Influences of fatty acid moiety and esterification of polyglycerol fatty acid esters on the crystallization of palm mid fraction in oil-in-water emulsion. *Colloids Surf* 2004 ; B, 37 : 27-33.
- AWAD T, HAMADA Y, SATO K. Effects of addition of diglycerols on fat crystallization in oil-in-water emulsion. *Eur J Lipid Sci Technol* 2001 ; 103 : 735-41.
- VANAPALLI SA, COUPLAND JN. Emulsions under shear – the formation and properties of partially coalesced lipid structures. *Food Hydrocolloids* 2001 ; 15 : 507-12.
- DAVIES E, DICKINSON E, BEE RD. Orthokinetic destabilization of emulsions by saturated and unsaturated monoglycerides. *Int Dairy J* 2001 ; 11 : 827-36.
- LOPEZ C, RIAUBLANC A, LESIEUR P, BOURGAUX C, KELLER G, OLLIVON M. Definition of a model fat for crystallization-in-emulsion studies. *JAOCs* 2001 ; 78 : 1233-44.
- THANASUKARN P, PONGSAWATMANIT R, MCCLEMENTS DJ. Influence of emulsifier type on freeze-thaw stability of hydrogenated palm oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids* 2004 ; 18 : 1033-43.
- RELKIN P, SOURDET S. Factors affecting fat droplet aggregation in whipped frozen protein-stabilized emulsions. *Food Hydrocolloids* 2005 ; 19 : 503-11.
- PALANUWECH J, COUPLAND JN. Effect of surfactant type on the stability of oil-in-water emulsions to dispersed phase crystallization. *Colloids Surf* 2003 ; A, 223 : 251-62.
- GRANGER C, SCHÖPPE A, LEGER A, BAREY P, CANSELL M. Influence of formulation on the thermal behavior of mixes and ice creams. *JAOCs* 2005 ; 82 : 427-31.
- PELAN BMC, CAMPBELL IJ, LIPS A, WATTS KM. On the stability of aerated milk protein emulsions in the presence of small-molecule surfactants. In : *Food Colloids – Proteins, lipids and polysaccharides*. 1999.
- KALNIN D, GARNAUD G, AMENITSCH H, OLLIVON M. Monitoring fat crystallization in aerated food emulsions by combined DSC and time-resolved synchrotron X-ray diffraction. *Food Res Int* 2002 ; 35 : 927-34.
- LOPEZ C, LESIEUR P, KELLER G, OLLIVON M. Thermal behaviour of milk fat : 1. Unstable species of cream. *J Colloid Interface Sci* 2000 ; 22 : 62-71.
- LOPEZ C, BOURGAUX C, LESIEUR P, BERNADOU S, KELLER G, OLLIVON M. Thermal and structural behaviour of milk fat : 3. Influence of cooling rate and droplet size on cream crystallization. *J Colloid Interface Sci* 2002 ; 254 : 64-78.
- OGDEN LG, ROSENTHAL AJ. Interactions between tristearin crystals and proteins at the oil-water interface. *J Colloid Interface Sci* 1997 ; 191 : 38-47.
- ROUSSEAU D. Fat crystals and emulsion stability – a review. *Food Res Int* 2000 ; 33 : 3-14.
- WALSTRA P. Physical properties of emulsion science. In : *Food structure and behaviour*. 1987 : 87-106.
- BOODE K, WALSTRA P. Partial coalescence in oil-in-water emulsions 1. Nature of the aggregation. *Colloids Surf A* 1993 ; 81 : 121-37.
- GOFF HD. Colloidal aspects of ice cream – A review. *Int Dairy J* 1997 ; 7 : 363-73.
- BERGER KG. Ice cream. In : Friberg S, ed. *Food emulsions*. New York : Marcel Dekker INC, 1976 : 141-213.
- DAVIES E, DICKINSON E, BEE RD. Shear stability of sodium caseinate emulsions containing monoglyceride and triglyceride crystals. *Food Hydrocolloids* 2000 ; 14 : 145-53.
- KROG N, LARSSON K. Crystallization at interfaces in food emulsions – A general phenomenon. *Fett Wiss Technol* 1992 ; 94 : 55-7.
- ABD EL-RAHMAN AM, MADKOR SA, IBRAHIM FS, KILARA A. Physical characteristics of frozen desserts made with cream, anhydrous milk fat, or milk fat fractions. *J Dairy Sci* 1997 ; 80 : 1926-35.

40. DICKINSON E. Properties of emulsions stabilized with milk proteins : overview of some recent developments. *J Dairy Sci* 1997 ; 80 : 2607-19.
41. EUSTON SR. Emulsifiers in dairy products and dairy substitutes. In : Hasenhuettl L, Hartel RW, eds. *Food emulsifiers and their application*. New York : Chapman & Hall, 1997 : 173-210.
42. GOFF HD, JORDAN WK. Action of emulsifiers in promoting fat destabilization during the manufacture of ice cream. *J Dairy Sci* 1989 ; 72 : 18-29.
43. BARFOD NM, KROG N, LARSEN G, BUCHHEIM W. Effects of emulsifiers on protein-fat interaction in ice cream mix during ageing 1 : quantitative analyses. *Fett Wiss Technol* 1991 ; 1 : 24-9.
44. BOLLIGER S, KORNBRUST B, GOFF HD, THARP BW, WINDHAB EJ. Influence of emulsifier on ice cream produced by conventional freezing and low-temperature extrusion processing. *Int Dairy J* 2000 ; 10 : 497-504.
45. THOMSEN M, HOLSTBORG J. The effect of homogenization pressure and emulsifier type on ice cream mix and finished ice cream. In : *International Dairy Federation, spec. issue : Ice Cream*. 1998 : 105-11.