

На правах рукописи



Рябова Анастасия Евгеньевна

**ХРАНИМОУСТОЙЧИВОСТЬ МОЛОЧНЫХ КОНСЕРВОВ В
КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ АТИПИЧНЫХ УСЛОВИЯХ**

4.3.3 Пищевые системы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук

Москва, 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном научном учреждении «Всероссийский научно–исследовательский институт молочной промышленности» (ФГАНУ «ВНИМИ»)

- Научный консультант:** **Петров Андрей Николаевич**
доктор технических наук, академик РАН
- Официальные оппоненты:** **Гнездилова Анна Ивановна**
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологического оборудования ФГБОУ ВО «Вологодская государственная молочнохозяйственная академия имени Н.В. Верещагина»
- Евдокимов Иван Алексеевич**
доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий базовой кафедрой технологии молока и молочных продуктов ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
- Короткая Елена Валерьевна**
доктор технических наук, доцент, профессор кафедры общей и неорганической химии, Технологический институт пищевой промышленности, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»
- Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Защита состоится « 23 » мая 2024 г. в 10 часов 00 минут на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.092.02 при ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности», ФГБОУ ВО «Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ)» по адресу: 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, корп. А, Зал А-1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеках ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности», ФГБОУ ВО «Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ)» и на официальном сайте ФГБОУ ВО «РОСБИОТЕХ» <http://www.mgupp.ru/>.

Автореферат разослан « » 202 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук

Ю. В. Николаева

Актуальность темы. В соответствии со Стратегией научно-технологического развития РФ, Доктриной продовольственной безопасности РФ, Государственной программой «Социально-экономическое развитие Арктической зоны РФ» и др. одной из системных задач государства является обеспечение населения доступными и качественными продуктами питания. Это предполагает единую трансформацию науки и технологий в ключевой фактор развития России и поддержания способности страны эффективно отвечать на большие вызовы, сопутствующие процессам глобализации. С учетом национальных и стратегических интересов, социально-культурных аспектов и традиций потребления пищевых продуктов, а также территориальные особенности страны, особое место в структуре питания населения России занимают консервы, в том числе молочные.

Сгущенные и сухие молочные консервы (МК) – высокопитательные пищевые продукты, нашедшие широкое применение в сегментах рынка B2B и B2C. Востребованность данной группы продуктов обоснована множеством направлений их переработки, длительными сроками хранения, меньшими логистическими затратами по сравнению с жидким молоком. Наряду с этим МК – стратегически значимая продукция, которая входит в состав государственного продовольственного резерва, гуманитарной помощи, сухих пайков и т.д., а также нивелирует отсутствие цельномолочных продуктов в регионах с географическими особенностями, не позволяющими развивать молочное скотоводство.

В соответствии с действующим законодательством сроки годности и условия хранения МК устанавливает производитель. При этом в типовой технологической инструкции к действующим ГОСТам, письме Главгосторгинспекции РСФСР от 21 июля 1987 года № 23-1-6/52н и предыдущих итерациях нормативно-технических документов рекомендованы условия хранения, которые включают температуру (от 0 до 10 °С) и относительную влажность воздуха (не более 85 %). В то же время допускаются кратковременные повышения температуры хранения до 20-25 °С при более низкой относительной влажности воздуха. В части транспортирования сгущенных стерилизованных и сгущенных с сахаром консервов в изотермических условиях действует приказ Минтранса РФ от 4 марта 2019 г. № 66, однако на практике предприятия разрабатывают собственные правила и допускают перевозку без контроля температурно-влажностных характеристик. В международной практике также отсутствует жесткое нормирование условий хранения и транспортирования, при этом в иностранной научно-исследовательской литературе процессы абиогенной и биогенной деградации моделируются и исследуются при длительном хранении в диапазоне температур от 0 до 25 °С.

В то же время вопросы расширения условий хранения в область отрицательных температур закономерны, но систематизировано не изучены. Территориальные особенности России предполагают вероятность длительного транспортирования и/или хранения продукции в условиях отрицательных температур, обусловленных географическими особенностями регионов – в частности, при транспортировании продукция может пересекать несколько климатических зон со значительными перепадами температуры и влажности окружающего воздуха. Эта проблема существует как при транспортировании сырья внутри стран с

большой территорией, так и при трансконтинентальных перевалках. При этом замораживание продукта с одной стороны позволяет существенно снизить миграцию веществ и интенсивность реакций, а с другой – может инициировать деформацию макрокомпонентов, ухудшая качество продукции, и снижение барьерных свойств упаковки. Также существует пробел в исследованиях влияния условий паллетирования сухих продуктов в промышленной упаковке на самопрессование и образование агломератов. Отсутствует доказательная база по температуре замерзания сгущенных МК с сахаром, воздействию температурно-временных значений перепадов на потерю агрегатной устойчивости концентрированных систем, образование свободного жира, кристаллизацию лактозы и др.

Многолетний опыт хранения и совокупность экспертных мнений о современных технологических и методологических наукоемких производственных решениях позволили предположить наличие резервов в хранимоустойчивости традиционных МК в температурно-временном континууме в связи с глобальными положительными изменениями в технологиях, в том числе – повышенными требованиями к сырью. Соответственно, это позволит расширить условия хранения и повысить эффективность производства и логистики.

Степень разработанности. Значительный вклад в создание технологий производства и переработки МК, расширение области оценочных критериев показателей качества и разработку методов их контроля внесли отечественные и зарубежные ученые: Галстян А.Г., Гнездилова А.И., Голубева Л.В., Евдокимов И.А., Липатов Н.Н., Петров А.Н., Полянский К.К., Просеков А.Ю., Радаева И.А., Тарасов К.И., Тихомирова Н.А., Харитонов В.Д., Храмцов А.Г., Чекулаева Л.В., Червецов В.В., Duckworth R.B., Hunzinker O.F., Karel M., Labuza T.P., Scott W.J. и др. Множество научно-практических решений, предложенных учеными, стали основой для развития молочно-консервной отрасли, позволили в разы увеличивать сроки хранения скоропортящейся продукции и создавать стратегические запасы для страны.

Цели и задачи диссертационного исследования.

Цель работы: определить влияние условий внешней среды на показатели качества молочных консервов и закономерности формирования их хранимоустойчивости.

Задачами диссертационной работы являлись:

1. Провести анализ научно-технической информации в части принципов хранения МК, мировой практики продления их сроков годности, технологий производства и хранимоустойчивости во взаимосвязи с методологическими базами и идентификационными критериями качества.

2. Смоделировать процессы выравнивания температуры МК в зависимости от формы упаковки с их пространственно-временной детализацией в расширенном диапазоне внешних температур. Получить соответствующие температурные поля и распределения.

3. Исследовать влияние отрицательных температур на качественные характеристики сухого цельного молока при кратковременном хранении.

4. Установить закономерности фазовых переходов влаги при низких отрицательных температурах в моделях-аналогах и промышленных образцах МК промежуточной и высокой влажности.

5. Определить влияние многократного замораживания-оттаивания на функционально-технологические характеристики концентрированных молочных систем.

6. Исследовать влияние режимов промышленного хранения сухих, сгущенных с сахаром и сгущенных стерилизованных МК на показатели их качества в стандартных и квазиравновесных атипичных условиях.

7. Разработать алгоритм оценки оптимальной рядности мешков сухого молока в зависимости от внешних условий хранения.

8. Определить хранимоустойчивость МК в стандартных и квазиравновесных атипичных условиях.

9. Провести апробацию и разработать техническую документацию на МК низкой, промежуточной и высокой влажности с расширенным диапазоном температуры хранения и пролонгированными сроками годности. Определить затраты на замораживание и посттехнологические этапы жизненного цикла продукции в процессе хранения.

Научная новизна.

Предложена концепция расширения температурной области хранения МК во всем диапазоне влажности.

Разработана модель теплообменных процессов применительно к МК.

Развиты методологические основы и определены диапазоны адекватности применения термографического и ДСК способов детекции фазовых переходов применительно к МК.

Получены новые данные на моделях-аналогах и промышленных образцах молочных систем промежуточной и высокой влажности, которые позволили установить закономерности фазовых переходов влаги.

Выявлены закономерности изменения нормируемых и интегральных качественных характеристик МК при хранении в квазиравновесных атипичных условиях. Доказано снижение интенсивности процессов биогенной и абиогенной деградации в МК при низкотемпературном хранении.

Установлены изменения качественных характеристик сухих продуктов в процессе самопрессования при хранении и транспортировании.

Предложен алгоритм оценки влияния колебания температур промышленных условий хранения МК на срок годности.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Осуществлено комплексное развитие системы знаний и методологических подходов в области хранения МК различной влажности в зависимости от состава продукта, а также свойств внешней среды и геометрической формы упаковки.

Систематизирован существующий научно-технический материал по формированию принципов повышения сроков хранения МК в историческом контексте, объединенный в аналитическом материале «Молочная промышленность России: реалии в историческом контексте».

Развиты теоретические основы теплообменных процессов применительно к МК и разработана биоинформационная система, оформленная в виде программного обеспечения (ПО): Программа расчета времени охлаждения жестебанки сгущенного молока (2023); Программа расчета числа Фурье по номограмме для охлаждения объектов простых форм (2023); Программа для расчетов «точки росы» в хранении для сухого молока в промышленной упаковке (2022). Для оптимизации исследовательской работы дополнительно разработано ПО: Проектирование цельномолочных продуктов повышенной биологической ценности (2022); Программа для многокритериальной идентификации продукта (2018).

Обосновано расширение условий и продолжительности хранения МК. Разработаны Изменение №1 ТТИ ГОСТ 33629-001 «Консервы молочные. Молоко сухое»; Изменение №1 ТТИ ГОСТ 31688-001 «Консервы молочные. Молоко и сливки сгущенные с сахаром»; ТТИ ГОСТ 34254-001 «Консервы молочные. Молоко сгущенное стерилизованное», предусматривающие возможность хранения МК в расширенном диапазоне температур.

Научные положения и материалы исследований использованы в программах лекционных и практических занятий при обучении на кафедре Технология молока, пробиотических молочных продуктов и сыроделия ФГБОУ ВО «Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ)», а также в программах семинаров, организованных на базе института для специалистов пищевой отрасли.

Методология и методы исследования.

Основные этапы работы проведены в ФГАНУ «ВНИМИ» в период с 2015 до 2022 года в рамках бюджетных и хоздоговорных работ. Часть исследований проводилась с привлечением специалистов ФГБОУ ВО «РОСБИОТЕХ», ВНИИХИ-филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, МГТУ им. Н.Э. Баумана с четким разделением объектов интеллектуальной собственности. Апробация технологических решений осуществлена на базе производственных организаций России.

Методология работы построена на последовательном выполнении следующих этапов: формулирование масштаба проблемы, анализ научно-технической информации по предметному полю, определение цели и задач исследований, формулирование научной концепции, проведение теоретических и экспериментальных исследований, анализ материала с элементами статистической обработки, выводы по результатам работы.

В работе использовались общепринятые методы исследования физико-химических, органолептических, микробиологических и функционально-технологических показателей модельных и промышленных образцов МК.

Положения, выносимые на защиту.

1. Теоретические и практические аспекты теплообменных процессов применительно к МК во всем диапазоне влажности в квазиравновесных и неравновесных атипичных условиях.

2. Закономерности фазовых переходов влаги в моделях-аналогах и промышленных формах МК.

3. Закономерности изменения качества МК при хранении в квазиравновесных атипичных условиях.

4. Обоснованные сроки хранения МК с расширенным диапазоном условий хранения.

Степень достоверности. Работа построена на общепризнанных принципах и подходах, базирующихся на достижениях фундаментальной и прикладной науки. В экспериментальной части работы задействованы современные методы исследований и сертифицированное аналитическое оборудование. Математически обоснованная многократность проведенных анализов, высокая воспроизводимость и статистическая обработка результатов подтверждают их корректность и соответствие базовым представлениям в предметной области. Полученный теоретический и экспериментальный материал в полном объеме опубликован в значимых рецензируемых журналах.

Апробация результатов исследований. Основные результаты диссертационной работы докладывались и получили одобрение на международных и всероссийских конференциях, симпозиумах и конкурсах: Международная научно-практическая конференция «Биотехнология и качество жизни» (Москва, 2014); «Научное обеспечение молочной промышленности микробиология, биотехнология, технология, контроль качества и безопасности» (Москва, 2015); XIII Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов организаций в сфере сельскохозяйственных наук «Перспективные исследования и новые подходы к производству и переработке сельскохозяйственного сырья и продуктов питания» (Углич, 2019); Международная научно-практическая конференция «Инновационные процессы в пищевых технологиях: наука и практика» (Москва, 2019); Научно-практическая конференция с международным участием «Роговские чтения» (Москва, 2020); IX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Пищевые инновации и биотехнологии» в рамках III международного симпозиума «Инновации в пищевой биотехнологии» (Кемерово, 2021); Конкурс постерных (стендовых) докладов молодых ученых «Эстафета поколений», приуроченного к 80-летию со дня рождения академика РАН Харитонов В.Д. (Москва, 2021); Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы производства сыра, масла и другой молочной продукции» (Углич, 2022); X Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Пищевые инновации и биотехнологии» (Кемерово, 2022); VII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Молодые исследователи агропромышленного и лесного комплексов – регионам» (Вологда-Молочное, 2022); XV Международная научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов «Актуальные вопросы и современные решения в области пищевых систем» (Москва, 2022); Научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения академика Липатова Николая Никитовича (Москва, 2023); XI Всероссийская (национальная) научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Пищевые инновации и биотехнологии» (Кемерово, 2023).

Результаты работы отмечены дипломом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в номинации «Лучшая научно-исследовательская работа в рамках XIII международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Перспективные исследования и новые

подходы к производству и переработке сельскохозяйственного сырья и продуктов питания»; бронзовой медалью Золотая осень-2019 «За организацию комплексного информационно-консультационного обеспечения АПК для цели реализации государственной политики производства конкурентноспособной пищевой продукции, в т.ч. органической»; серебряной медалью Золотая осень-2019 «За разработку комплексного программного обеспечения для оптимизации технологических процессов в пищевом производстве».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 44 печатные работы, в том числе: 1 монография, 7 статей в журналах, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus, 15 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 16 статей в материалах конференций и журналах, индексируемых РИНЦ, получено 5 свидетельств о регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает в себя введение, литературный обзор, методологию исследований, результаты исследований и их анализ, выводы. Работа изложена на 227 страницах печатного текста, включает 38 таблиц, 126 рисунков, 322 литературных источника.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

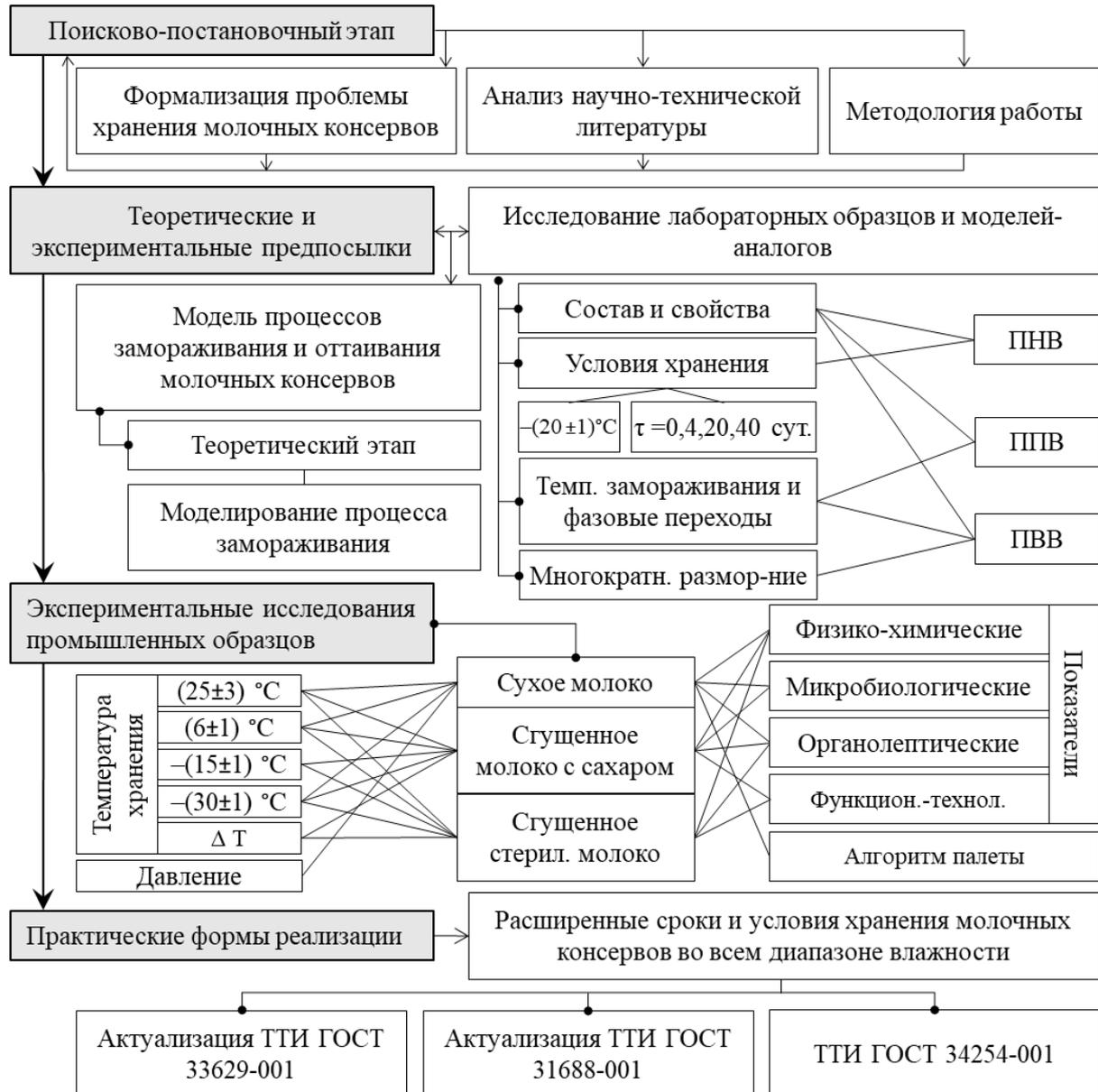
Во введении обоснована актуальность диссертационной работы; цель и задачи исследования; аргументированы научная новизна и практическая значимость работы; акцентировано внимание на апробации, реализации и публикации полученных результатов; представлены структура диссертации и выносимые на защиту научные положения.

В первой главе представлены результаты анализа рынка и ассортимента МК, показаны биологические принципы консервирования и принципиальные технологические схемы. Систематизирован материал по особенностям структуры и формам связи влаги в пищевых системах, а также приведены принципы продления сроков хранения, методологические базы оценки качества и безопасности МК. Показано сродство реакций биогенной и абиогенной потери качества при хранении МК во взаимосвязи с массовой долей влаги в продукте и биологическим принципом консервирования. Приведены современные данные о значимости агрегатного состояния воды на инициацию и интенсивность биологических процессов. Отмечен потенциал повышения хранимоустойчивости за счет снижения температуры хранения в область низких отрицательных температур.

Предложена концепция возможности расширения условий хранения молочных консервов в области отрицательных температур за счет разработки системы виртуальных и реальных моделей с введением в область оценочных критериев дополнительных показателей. Разработанная концепция базируется на гипотезе о наличии резервов в хранимоустойчивости традиционных молочных консервов в температурно-временном континууме в связи с глобальными положительными изменениями в технологиях, в частности – с повышенными требованиями к сырью. Совокупность приведенных факторов предопределила целесообразность анализа фактической хранимоустойчивости МК, в том числе – в квазиравновесных атипичных условиях.

На базе совокупной информации определены задачи исследования.

Во второй главе приведены методология исследования, схема организации поисковой, теоретической, экспериментальной и практической частей работы. Общая схема исследований диссертационной работы представлена на Рисунке 1.



ПНВ – продукты с низкой влажностью (сухое молоко), $a_w = 0,60 \div 0,01$;

ППВ – продукты с промежуточной влажностью (сгущенное молоко с сахаром), $a_w = 0,90 \div 0,60$;

ПВВ – продукты с высокой влажностью (сгущенное стерилизованное молоко), $a_w = 0,90 \div 0,99$.

Рисунок 1 – Общая схема исследований

Объектами исследования на разных этапах работы являлись: сахарные, сахарно-молочные и молочные растворы, в том числе восстановленные до различной концентрации; модели-аналоги молока сгущенного с сахаром и молока стерилизованного сгущенного; молоко сухое цельное и обезжиренное по ГОСТ 33629-2015; молоко цельное сгущенное с сахаром по ГОСТ 31688-2012; молоко цельное сгущенное стерилизованное по ГОСТ 34254-2017.

При выполнении работы применялись стандартизованные и общепринятые методы, используемые при контроле физико-химических, микробиологических и органолептических показателей молока и молочной продукции. В частности *активность воды* (a_w) определяли сорбционно-емкостным методом с помощью

анализатора HydroLab 3 (Rotronic, Франция) с цифровой вентилируемой станцией «AwVC-DIO»; *состояние жировой фракции сухого молока* – методом окрашивания суданом III; *криоскопическую температуру* определяли двумя методами: методом термического анализа с использованием разработанного экспериментального стенда и с помощью осмометра-криоскопа ОСКР-1 (КИВИ осмометрия, Россия); *изменение удельной изобарной теплоемкости и энтальпии фазовых переходов* исследовали на дифференциальном сканирующим калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) в температурном диапазоне от 40 до -115 °С; *гранулометрический состав* образцов сухого молока определяли методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц LS 13 320 XR (Beckman Coulter, США) с модулем Dry Powder System; *краевой угол* определяли методом лежащей капли на анализаторе формы капли DSA25 (Krüss, Hamburg) с пробоподготовкой предложенной V. Puri, заключающейся в нанесение образца сухого молока тонким слоем на двустороннюю клейкую ленту, приклеенную к предметному стеклу, и последующем удалении излишков постукиванием; *термоустойчивость* восстановленного молока и моделей-аналогов сгущенного стерилизованного молока (12,5%) определяли тепловой пробой при 140 °С, образцы С2 и сгущенного стерилизованного молока – при 118 °С на устройстве контроля термоустойчивости УКТ-150 с модулем покачивания пробирок (Инжиниринговый центр БиоПищеМаш, Россия), оснащенном циркуляционным термостатом LOIP LT-316a (Лабораторное Оборудование и Приборы, Россия); *текучесть* моделей аналогов и промышленных образцов сгущенного молока с сахаром определяли в диапазоне температур от минус 25 до минус 50 °С путем их замораживания с последующей оценкой возможности извлечения зондов и осмотром состояния шупа; определение количества образовавшегося *нерастворимого осадка* в моделях-аналогах и промышленных образцах сгущенного стерилизованного молока: образцы после оттаивания доводили до содержания сухих веществ равного 12,5 %, термически обрабатывали при температуре 75 °С в течение 30 секунд и центрифугировали при 1000 мин^{-1} в течение 5 минут, определяли количество осадка (следовое количество – $0,05 \text{ см}^3$ сырого остатка); *эффективность гомогенизации* определяли методом центрифугирования; *оценку устойчивости жировой фазы* осуществляли методом, разработанным Петровым А. Н.

Компьютерное моделирование производилось на языке программирования Wolfram Language с использованием распределенной системы хранения вычислимых данных Wolfram Data Repository. Открытый доступ к облачным версиям программ обеспечивается облачной средой Wolfram Cloud.

Обработку экспериментальных данных и тестирование гипотез проводили методами математической статистики, в том числе тестом Крускалла-Уоллиса, одно-, двух- и трехпараметрическим дисперсионным анализом с post-hoc ранжированием с использованием теста Тьюки. Если не указано иное уровень значимости полагался равным 0,05. Соответствие гранулометрического состава распределению Вейбулла устанавливалось методом максимального правдоподобия. Динамику органолептических показателей сгущенных молочных продуктов с сахаром при хранении в условиях перепада температур оценивали с применением математического аппарата функции желательности Харрингтона. Статистическую

обработку и визуализацию экспериментальных данных проводили с применением методов матричной алгебры с помощью программ «Microsoft Excel», «StatGraphics», «Wolfram Mathematica», «MatCad», «CurveExpert», «MatLab» и др.

В главе 3 приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований МК в неравновесных термодинамических условиях. Последовательно решены задачи: проектирование базовых термодинамических моделей МК; разработка прикладной модели на основе критериев подобия и экспериментальное подтверждение разработанных моделей.

Проектирование базовых термодинамических моделей МК. Вариабельность условий внешней среды предопределила необходимость разработки теоретических моделей термодинамических процессов в МК при хранении. При расчете изменений температурных полей центральной точки рассмотрены следующие модели: сгущенное молоко с сахаром (СГ) и сгущенное молоко стерилизованное (СТ) - единичная банка → банки в коробке → коробки на палете; сухое молоко (СМ) - мешок → мешки на палете. В расчетах начальная температура продукта задана 20 °С, температура окружающей среды – от минус 50 до 50 °С при наличии и отсутствии конвекции. Для упрощения расчетов введен ряд допущений: домен продукт – твердое тело вне зависимости от наличия областей с различными свойствами; коробки – эквивалентные простые тела; зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры окружающей среды, сопротивление теплопередачи упаковочного материала и конвекция воздуха в сыпучих материалах не учтены.

Расчет температурных полей осуществлен методом конечных объемов в программном комплексе (ПК) ANSYS CFX 2020R1. Серия расчетов разбита на несколько этапов: подготовка расчетно-геометрической модели и создание сетки конечных объемов; численное моделирование; обработка результатов расчета. Все исследуемые системы рассмотрены как геометрические тела, которые разбиты на конечные малые объемы в форме тетраэдров и гексаэдров с объемом от 1 до 10 мм³. Для домена твердого тела ANSYS Solver осуществлял итеративное решение уравнения теплопроводности (1):

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (1)$$

где ρ – плотность материала, кг/м³; C_p – теплоемкость, Дж/(кг·К); T – температура, К; k – теплопроводность, Вт/(м·К); $\frac{\partial}{\partial \tau}$ – производная по времени; $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ – производные по осям координат.

В результате получен усредненный коэффициент теплоотдачи от воздуха к банке, равный 5 Вт/(м²·К) при условии наличия конвекции и 0,04 Вт/(м²·К) – ее отсутствия. Значения коэффициентов использовали в расчете тепловых полей.

Расчет в моделях СГ и СТ, упакованного в банку № 7. Изменение температуры центральной точки геометрического тела (банки) от температуры окружающей среды для СГ показано на Рисунке 2.

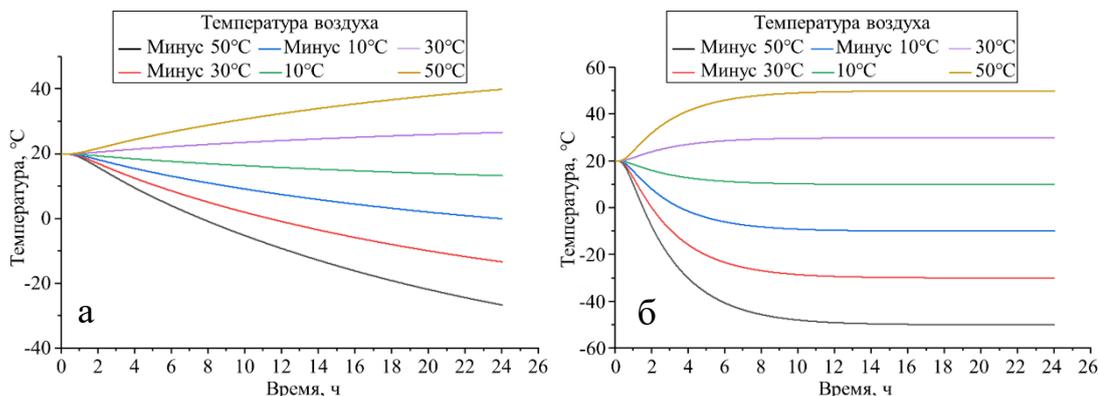


Рисунок 2 – Температура СГ в центральной точке банки при отсутствии (а) и наличии (б) конвекции

В условиях отсутствия конвекции (Рисунок 2а) достижение центральной точкой геометрического тела равновесных значений температуры предполагает кратное повышение продолжительности процесса, что обосновало дальнейшие исследования только при наличии конвекции.

На Рисунке 3 приведены данные по распределению температур банки СГ. Рассчитано, что при $\alpha=5$ для охлаждения ($\Delta T=40$ °С) банки СГ потребуется порядка 270 минут, а для нагревания ($\Delta T=20$ °С) – 215 минут.

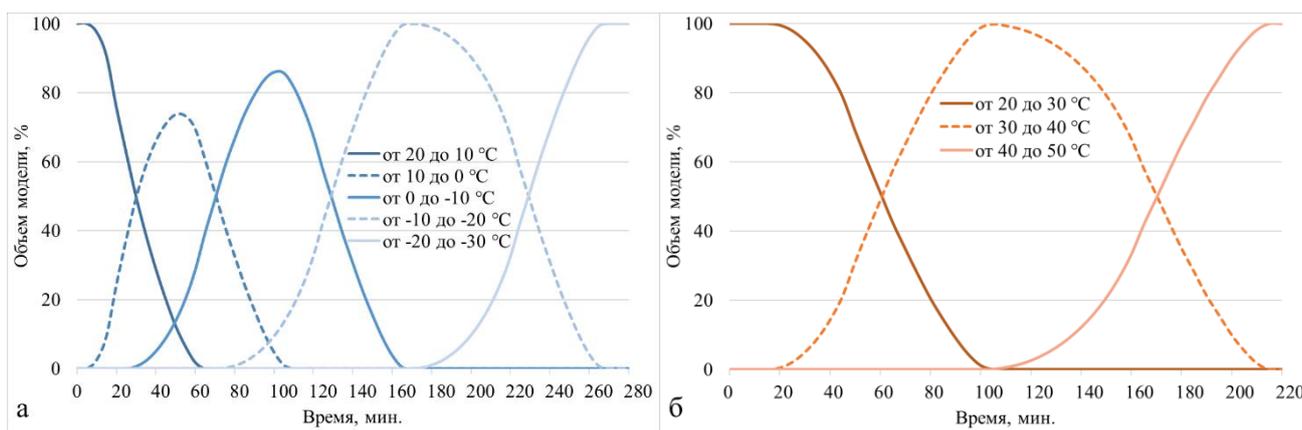


Рисунок 3 – Распределение температур СГ в единичной банке при охлаждении (а) и нагревании (б)

При расчете единичной коробки введено упрощение: воздушные пустоты внутри коробки – домен твердого тела. Плотность и теплоемкость домена пустот совпадали со свойствами воздуха. Теплопроводность домена полостей была увеличена для корректного учета конвективных процессов, происходящих в данных пустотах. Изменение теплопроводности рассчитано по формуле (2). Для этого использован эквивалентный коэффициент ($k_{\text{ЭКВ}}$) теплопроводности (с учетом характеристик воздуха), при этом величину поправочного коэффициента определяли уравнением (3).

$$k_{\text{ЭКВ}} = \epsilon_K k, \quad (2)$$

$$\epsilon_K = 0.18(Gr \cdot Pr)^{0,25}, \quad (3)$$

где ϵ_K – коэффициент конвекции (поправка, учитывающая увеличение теплового потока вследствие свободной конвекции в пустотах); Gr – Число Грасгофа; Pr – Число Прандтля.

В дальнейших расчетах эквивалентная теплопроводность при температуре воздуха минус 50 °С составила 0,11 Вт/(м·К), а при температуре 50 °С – 0,08 Вт/(м·К).

Воздушный зазор между банками (2 мм с каждой стороны), обусловленный конструкцией загиба, также учитывался в расчетах. Данное сопротивление учитывалось решателем при решении уравнения (1) и сведении баланса энергии по поверхности контакта. Продолжительность теплового воздействия на единичную коробку было принято равным 48 ч.

Расчетные данные визуализированы по аналогичной схеме с единичной банкой. Секущие плоскости (серый цвет), по которым построены температурные контуры и центральная точка (черный цвет), расположена в центральной части банки верхнего ряда, показаны на Рисунке 4а, а графики для центральной точки показаны на Рисунке 4б. Температурные контуры плоскости XZ для СГ приведены на Рисунке 5. Рассчитано, что при $\alpha=5$ для охлаждения ($\Delta T=40$ °С) коробки СГ потребуется порядка 20,5 часов, а для нагревания ($\Delta T=20$ °С) – 16,25 часа.

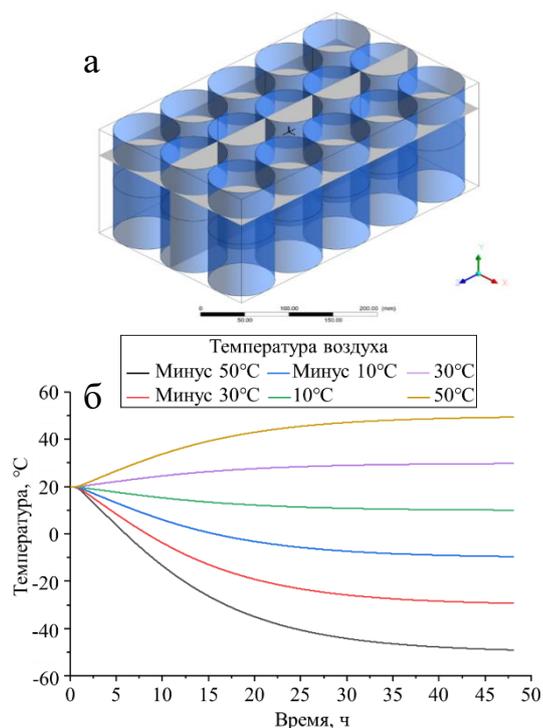


Рисунок 4 – Центральная точка (а) и ее температура (б) в коробке СГ

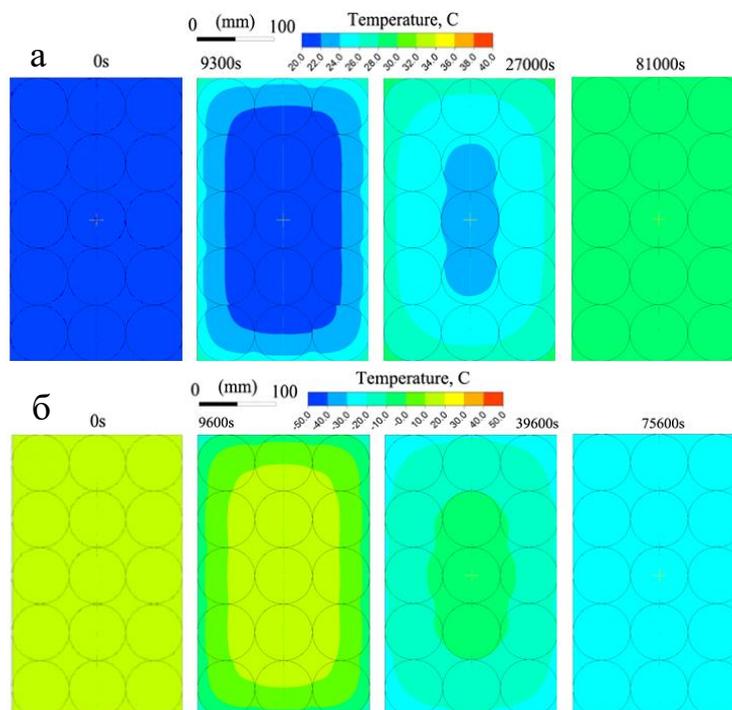


Рисунок 5 – Изменение температурного поля коробки СГ при нагревании (а) и охлаждении (б)

Секущая плоскость и центральная точка палеты коробок СГ показаны на Рисунке 6. Результаты моделирования приведены на Рисунке 7. Рассчитано, что при $\alpha=5$ для охлаждения ($\Delta T=40$ °С) палеты СГ потребуется порядка 80,0 часов, а для нагревания ($\Delta T=20$ °С) – 59,75 часа.

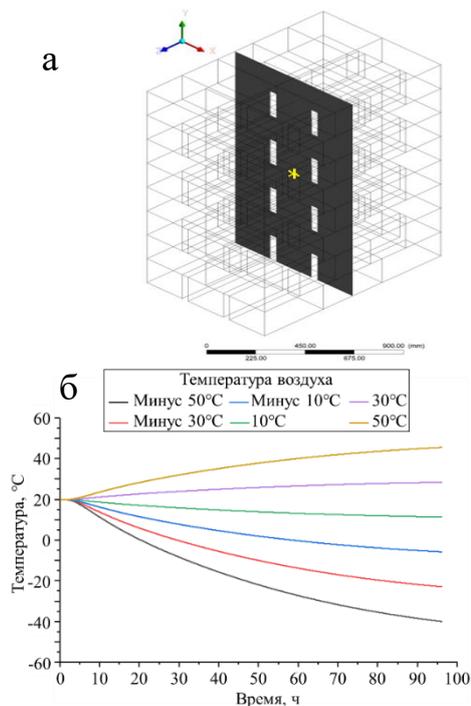


Рисунок 6 – Центральная точка (а) и ее температура (б) в палете СГ

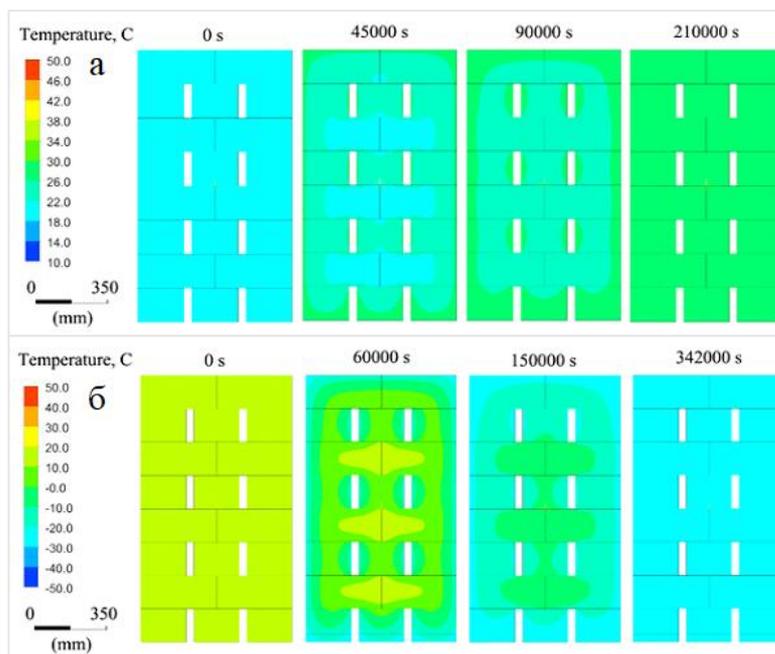


Рисунок 7 – Изменение температурного поля палеты СГ при нагревании (а) и охлаждении (б)

Расчет модели СМ. Моделирование единичного мешка СМ со временем охлаждения 24 ч осуществлено по аналогичному СГ алгоритму. Центральная точка и секущие плоскости приведены на Рисунке 8а, а результаты моделирования для центральной точки показаны на Рисунке 8б. Температурные контуры приведены на Рисунке 9. Рассчитано, что при $\alpha=5$ для охлаждения ($\Delta T=40$ °C) мешка СМ потребуется порядка 13,0 часов, а для нагревания ($\Delta T=20$ °C) – 8 часов.

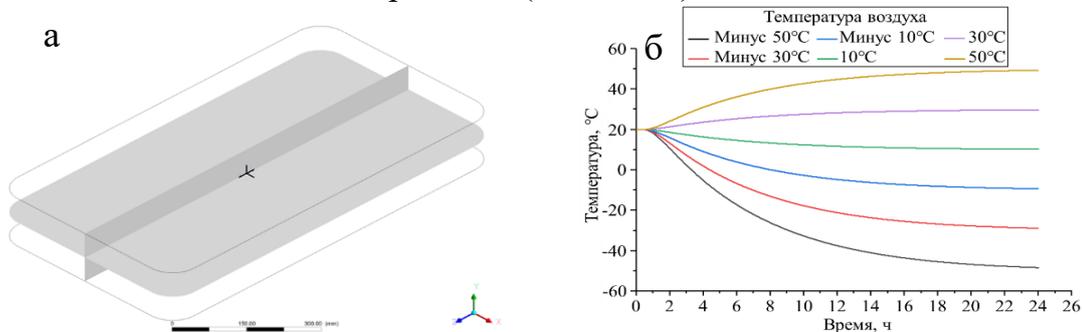


Рисунок 8 – Центральная точка (а) и ее температура (б) в мешке СМ

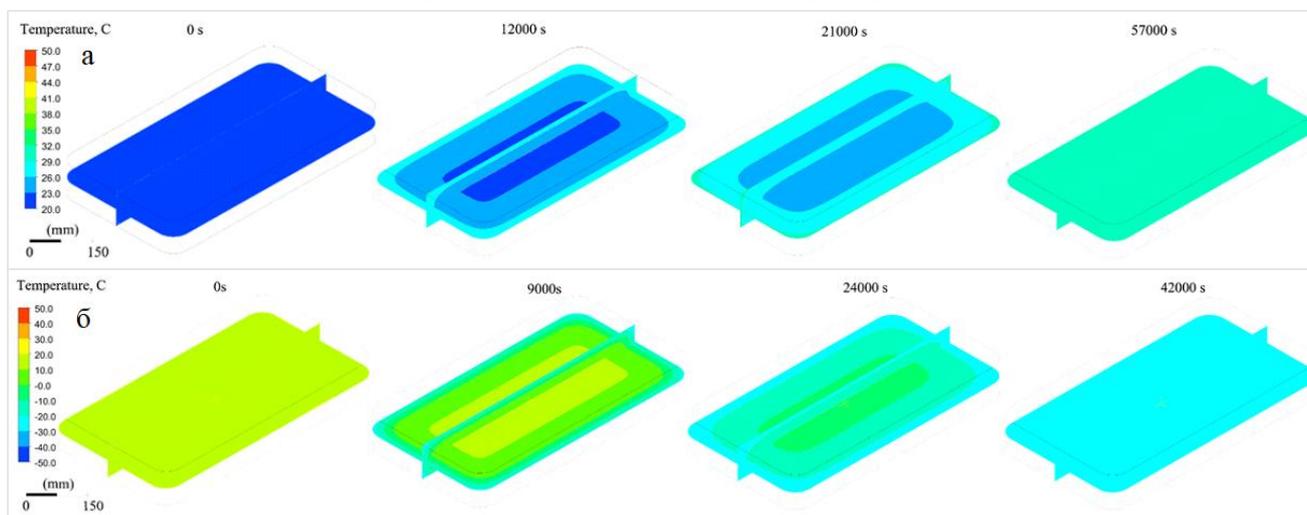


Рисунок 9 – Изменение температурного поля мешка СМ при нагревании (а) и охлаждении (б)

В связи с тем, что деформация мешков при укладке носит случайный характер, палеты с мешками СМ при моделировании заменяли эквивалентной моделью. Расположение центральной точки и сечения показаны на Рисунке 10а. Изменение температуры центральной точки от времени показано на Рисунке 10б, распределение температур приведены на Рисунке 11. Расчеты показали, что неравновесность температур при охлаждении палеты сохраняется более 150 часов.

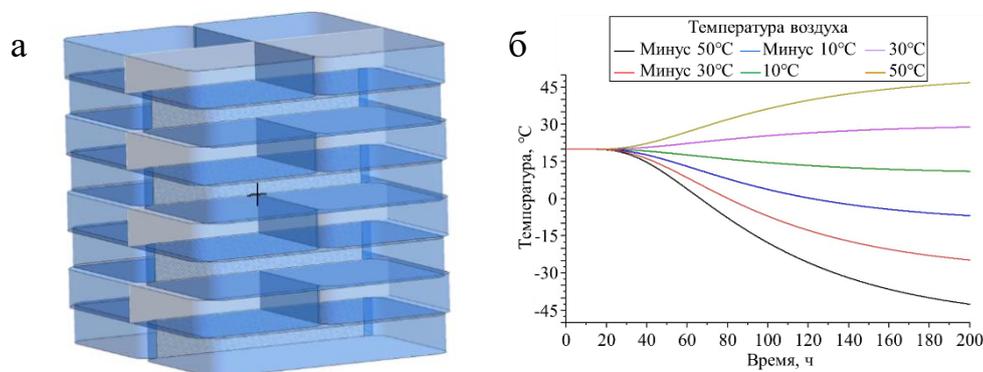


Рисунок 10 – Центральная точка (а) и ее температура (б) в палете СМ

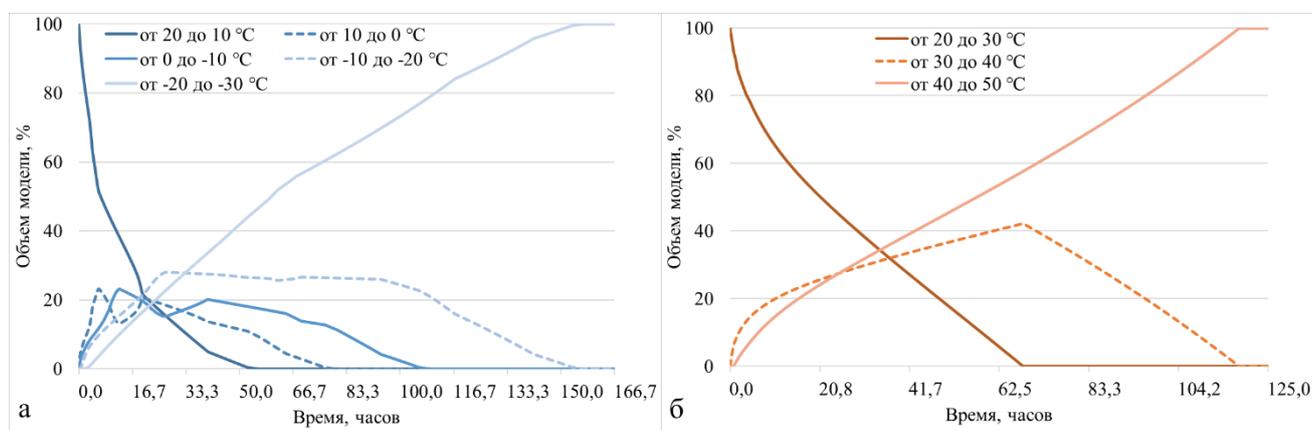


Рисунок 11 – Распределение температур палеты СМ при охлаждении (а) и нагревании (б)

Компьютерное моделирование температурных полей МК позволило получить распределение температур каждой области исследуемого пространства в любой момент времени. Решение таких фундаментальных задач теплопереноса в МК, являются ресурсоемкими. Для выполнения прикладных задач разработан ПК на основе критериев подобия.

Прикладная модель для определения времени охлаждения. Для практической реализации данных аналитических исследований разработан ПК с интегрированным алгоритмом обращения к ПО для определения числа Фурье, позволяющий рассчитать время охлаждения с учетом геометрии упаковки, свойств продукта и заданных показателей окружающей среды, в том числе наличия или отсутствия конвекции (Рисунок 12). Алгоритм расчета времени охлаждения одной банки приведен ниже:

$$a = \frac{\lambda}{R_0 \cdot C_p}, \quad (4)$$

где a – температуропроводность продукта, $\text{м}^2/\text{с}$; λ – теплопроводность продукта, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; R_0 – плотность продукта, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_p – теплоемкость продукта, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Для определения числа Bi_0 введен эквивалентный коэффициент теплоотдачи с учетом геометрии банки (α_{Ekv}):

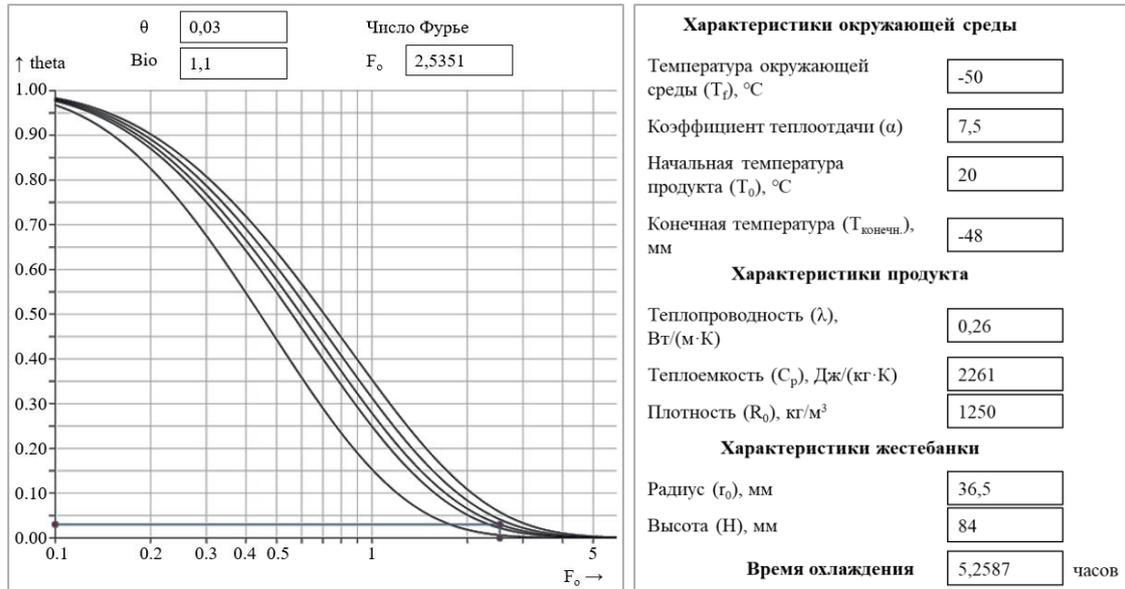


Рисунок 12 – Интерфейс комплекса ПО для расчета числа Фурье и времени охлаждения

$$\alpha_{Ekv} = \alpha \cdot \left(1 + \frac{S_t}{S_b}\right), \quad (5)$$

где $S_t = 2 \cdot \pi \cdot r_0^2$ – площади крышки и доньшка банки, м²; $S_b = 2 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot H$ – площадь боковой поверхности банки, м².

Данный коэффициент показывает, насколько существенно влияние крышки и доньшка на теплообмен. Чем выше эквивалентный коэффициент, тем быстрее охлаждаемая банка достигнет целевой температуры. С учетом этого число Bio определяется по формуле:

$$Bio = \frac{\alpha_{Ekv} \cdot r_0}{\lambda}, \quad (6)$$

где r_0 – радиус банки, мм.

Значения безразмерной температуры высчитывают по формуле:

$$\theta = \left| \frac{T_{\text{конечн}} - T_f}{T_0 - T_f} \right|, \quad (7)$$

где T_0 – начальная температура продукта, °C; T_f – температура окружающей среды, °C; $T_{\text{конечн}}$ – конечная температура, до которой необходимо охладить продукт.

По полученным значениям Bio и θ определяется число Фурье (F_0) и рассчитывается время охлаждения:

$$\tau = \frac{F_0 \cdot r_0^2}{a} \quad (8)$$

Переход от фундаментальных принципов термодинамики к модели, основанной на эмпирических критериях подобия (Bio , число Фурье), позволил разработать ПК с адекватной моделью охлаждения для реализации практических задач. Созданный ПК предполагает возможность его применения в рамках пищевой промышленности для продуктов, упакованных в жестяные банки.

Исследование СМ в хранении при низких температурах.

Учитывая полученные теоретические результаты проведены натурные исследования влияния хранения в течении 40 суток при минус (20 ± 1) °C на показатели качества СЦМ, упакованного в стерильные полимерные контейнеры.

Контрольный образец хранили при $(10\pm 1)^\circ\text{C}$. Образцы отбирали на 4, 20 и 40 сутки хранения. Время термокомпенсации при $(10\pm 1)^\circ\text{C}$ и $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ составляло 1 сутки.

Рассматривая продукт с позиции его микробиологической стабильности и компилируя данные о закономерностях роста микроорганизмов в системах с низкой влажностью и(или) низкой температурой хранения, оперировали относительными оценочными критериями.

Экспериментальные результаты (Рисунок 13) при различных условиях термокомпенсации оценивали в сравнении со средним значением КМАФАнМ контрольных образцов, принятым за 1. Результаты исследования не выявили существенного роста микроорганизмов в заданных условиях.

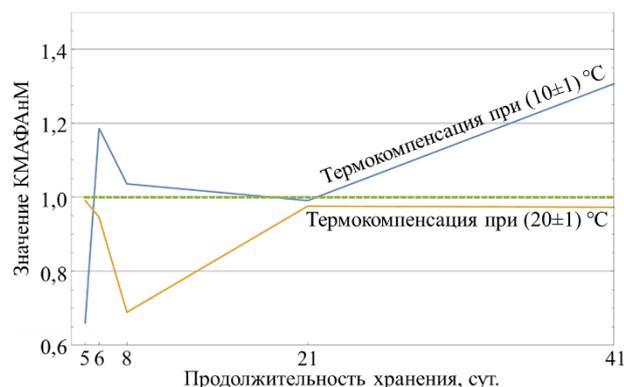


Рисунок 13 – Динамика КМАФАнМ в экспериментальных образцах относительно контрольного значения

Рассматривая точку росы как темпоральную область с относительно высокой концентрацией влаги и, как следствие, предвидя риски роста микроорганизмов на границе фаз, отдельным этапом проведены соответствующие исследования, с использованием разработанного ПО для расчета точки росы СМ. Для этого контейнеры с ранее расфасованным СМ укупоривали крышками, контаминированными расчетным количеством дрожжей и плесеней, обеспечивая отсутствие контакта продукта с крышкой и после перепада температуры в области точки росы определяли рост микроорганизмов на указанных поверхностях. Установлено отсутствие роста микроорганизмов. Полученный результат коррелирует с данными по формам связи влаги в СМ и подтверждает отсутствие рисков ухудшения микробиологических показателей при многократных перепадах температуры.

Визуальный анализ (Рисунок 14) показал, что образцы СЦМ уплотнились после низкотемпературного хранения более 4 суток. При выгрузке продукт сохранял форму контейнера (Рисунок 14а), дальнейшее механическое воздействие приводило к её разрушению с образованием комков (Рисунок 14б). Контрольные образцы не теряли сыпучести (Рисунок 14в и 14г) и рассыпались при выгрузке из контейнера.

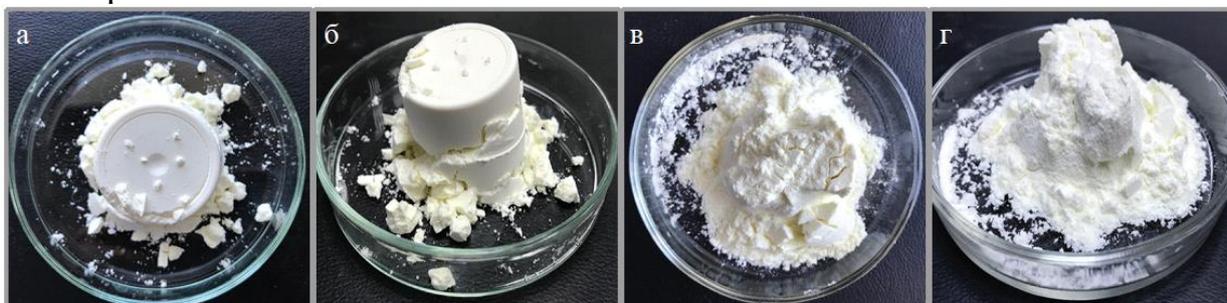


Рисунок 14 – Различия в консистенции образцов СЦМ после 4 дней хранения при минус $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ (а, б) и контрольного образца, хранящийся при $(10\pm 1)^\circ\text{C}$ (в, г)

Сравнительная микроскопия образцов до и после низкотемпературного хранения (Рисунок 15 а и б соответственно) показала отсутствие выделения свободного жира. Наблюдалась незначительная агломерация, что не способствовало снижению интенсивности растворения.

Последующие исследования пятикратных циклов замораживания-оттаивания СМ не выявили негативных изменений качества продукции.

Результаты проведенных исследований показали, что хранение СЦМ при минус (20 ± 1) °С в течение 40 дней не повлияло на эффективность восстановления СМ. Также на качество СЦМ не влияло формирование точки росы при колебаниях температуры. Остальные нормируемые показатели СМ не претерпевали значимых изменений. Таким образом результаты проведенных исследований создали предпосылки для пролонгированного хранения СМ в расширенном диапазоне температур.

Исследование фазовых переходов в СГ при низких температурах. Следующим этапом исследований являлось *определение кристаллизации влаги* в сахарных растворах, моделях-аналогах СС и СГ методом термического анализа. Для этого первоначально определяли продолжительность рационального низкотемпературного хранения. Кодировка и состав исследуемых растворов – Таблица 1. На Рисунке 16 представлены данные для сахарных растворов. При концентрации сахарозы 68 % фазового перехода системы не было зафиксировано.

Аналогично были проведены исследования молочных и сахарно-молочных растворов.

Полученные значения критериев, описывающих процесс замораживания, представлены в Таблице 2. В операторных моделях А4 и В4 (модель-аналог СГ) момента кристаллизации влаги не наблюдалось. Все образцы имели твердую консистенцию,

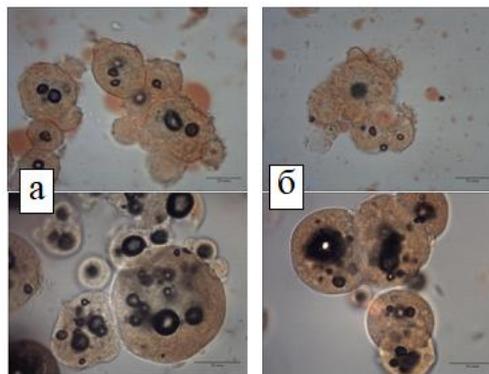


Рисунок 15 – Микрофотографии образцов СМ до замораживания (а) и после размораживания (б)

Таблица 1 – Рецептурный состав исследуемых растворов и их кодировка

Наименование компонента	Кодировка			
	Раствор сахарозы			
	A1	A2	A3	A4
Сахар, г	15	30	45	68
Дистиллированная вода, г	85	70	55	32
	Раствор сахарно-молочный			
	B1	B2	B3	B4
Сухое цельное молоко, г	28,5	28,5	28,5	28,5
Дистиллированная вода, г	85	70	55	32
Сахар, г	15	30	45	68
Сухое вещество, %	33,9	45,5	57,2	75,1
	Раствор цельного молока			
	C1	C2	C3	C4
Сухое цельное молоко, г	12,5	25	37,5	50
Дистиллированная вода, г	87,5	75	62,5	50

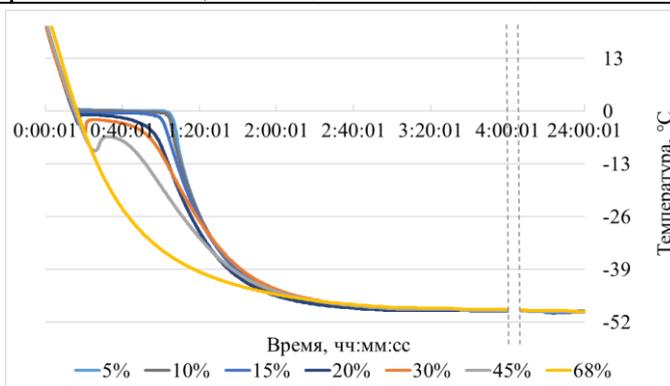


Рисунок 16 – Термограммы сахарных растворов

свойственную замороженным продуктам. Установлено, что температура нуклеации, криоскопическая температура и степень переохлаждения непосредственно зависели от концентрации и вида растворимого вещества. В частности, молочная составляющая оказывала значимое влияние на формирование указанных показателей. Время замораживания и период фазового перехода сокращались в соответствии с увеличением концентрации.

Таблица 2 – Критерии кристаллизации влаги в исследуемых образцах

Операторная модель	Наименование критерия				
	T нуклеации, °C	Криоскопическая T, °C	Степень переохлаждения	Время замораживания, с	Период фазового перехода, с
A1	-1,4±0,1	-0,4±0,1	1,0	2827	2922
A2	-5,3±0,1	-2,2±0,1	3,1	2308	2500
A3	-9,9±0,1	-6,4±0,1	3,5	1570	1885
A4	-	-	-	-	-
B1	-2,1±0,1	-2,1±0,1	0	2224	2224
B2	-5,9±0,1	-5,0±0,1	0,9	1579	1927
B3	-12,2±0,1	-10,9±0,1	1,3	1276	1635
B4	-	-	-	-	-
C1	-0,4±0,1	-0,4±0,1	0	2730	2730
C2	-1,2±0,1	-1,2±0,1	0	2850	2850
C3	-2,6±0,1	-2,6±0,1	0	2280	2280
C4	-4,6±0,1	-4,6±0,1	0	1740	1740

Визуализация типовых кривых замораживания и оттаивания сахарно-молочных и молочных растворов представлена на Рисунке 17.

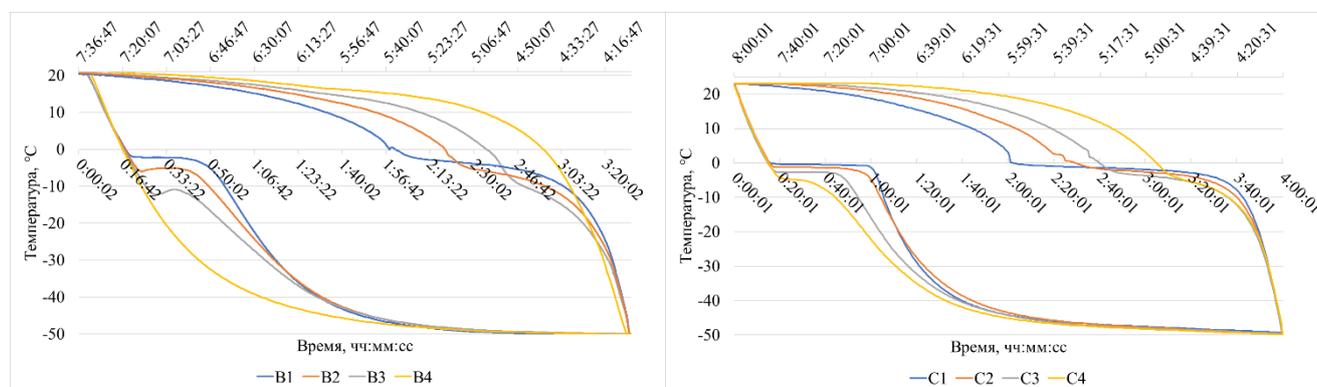


Рисунок 17 – Типовые кривые замерзания и оттаивания сахарно-молочных (а) и молочных растворов (б) различной концентрации

Взаимосвязь концентрации растворенных веществ и криоскопической температуры представлена на Рисунке 18. Растворы с содержанием сухих веществ (СВ) менее 20% не показали достоверных изменений значений криоскопической точки. Дальнейшее повышение концентрации приводило к существенным изменениям, связанным с природой растворенного компонента и его концентрацией.

В связи с тем, что термографическим методом не удалось зафиксировать криоскопическую температуру моделей-аналогов СГ, определен диапазон температур, при котором происходит переход образцов из жидкого в твердое состояние. Установлено, что при температуре минус 30 °C и хранении более двух часов эффект был сопоставим с хранением на протяжении 54 минут при температуре минус

35 °С. Характерной особенностью изменения структурных свойств продукта являлось появление твердых элементов и полная потеря текучести при механическом воздействии. Однако, независимо от температуры и продолжительности хранения, время оттаивания всех образцов не превышало 15 минут.

Используемый метод термографического анализа не позволил установить фазовые переходы в моделях аналогах СГ. В связи с этим применена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Рецептурные составы и кодировка растворов приведены в Таблице 3.

Таблица 3 – Рецептурный состав и кодировка образцов для ДСК-исследований

Кодировка	СГ, г	Вода, г	Кодировка	СЦМ, г	СОМ, г	Сахароза, г	Вода, г
СГ	100	0	СЦМ52	51,8	-	-	48,2
СГ96	96	4	СОМ43	-	43,1	-	46,9
СГ92	92	8	САХ65	-	-	65	35
СГ75	75	25					

Исследования образцов показали, что ДСК-кривые СГ75 аналогичны СОМ43 и СЦМ 52, а СГ92 и СГ96 – САХ65. Установлено, что значимая концентрация сахарозы составляет порядка 30%, а СГ фактически соответствует 65% раствору сахарозы.

На Рисунке 19 показаны результаты исследований СГ по стандартной и модифицированной (СГМ) температурным программам. При температуре минус 68,9 °С на диаграммах присутствовали изгибы с перепадом теплоемкости ($\Delta C_p = 0,4$ Дж/г) – расстеклование влаги. Значения площадей пиков кристаллизации (17,24 Дж/г) и плавления (19,23 Дж/г) показали, что в процессе замораживания выкристаллизовывалась незначительная часть влаги. При этом массовая доля влаги, способная к кристаллизации, составляла 5,8 %. Температура стеклования всех образцов была не ниже минус 80 °С, соответственно этим значением ограничен диапазон медленного (1 °С/мин) охлаждения. В связи с этим скорость охлаждения в диапазоне температур от минут 110°С до минус 80°С составляла 10 °С/мин, а в диапазоне от минус 80°С до 40°С – 1 °С/мин. Расчеты показали неполную кристаллизацию влаги, что предопределило применение циклической температурной программы для СГЦ (Рисунок 20). Заложенный в программу алгоритм способствовал кристаллизации большей части влаги в образце, за счет замены нагревания охлаждением в момент начала кристаллизации образца. Энтальпия пика плавления

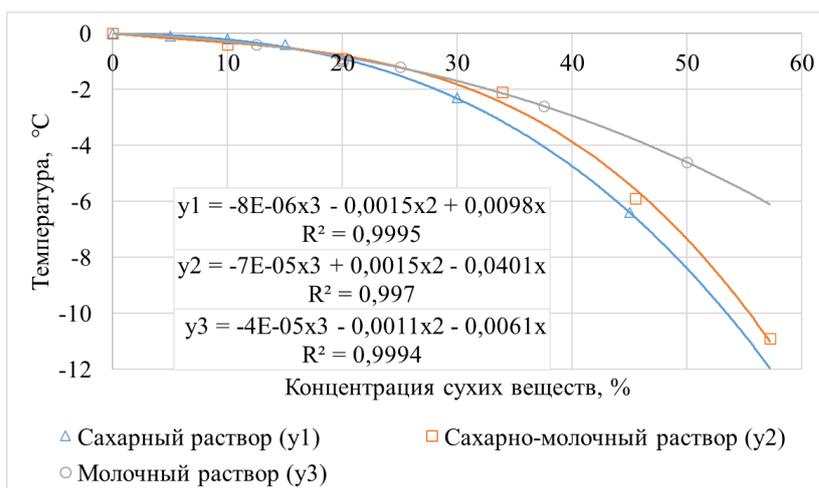


Рисунок 18 – Зависимость изменения криоскопической температуры от концентрации растворов

влаги в образце составляла 20,5 Дж/г, что соответствовало переходу в замороженное состояние 6,1 % массовой доли влаги, температура стеклования составила минус 47,3 °С.

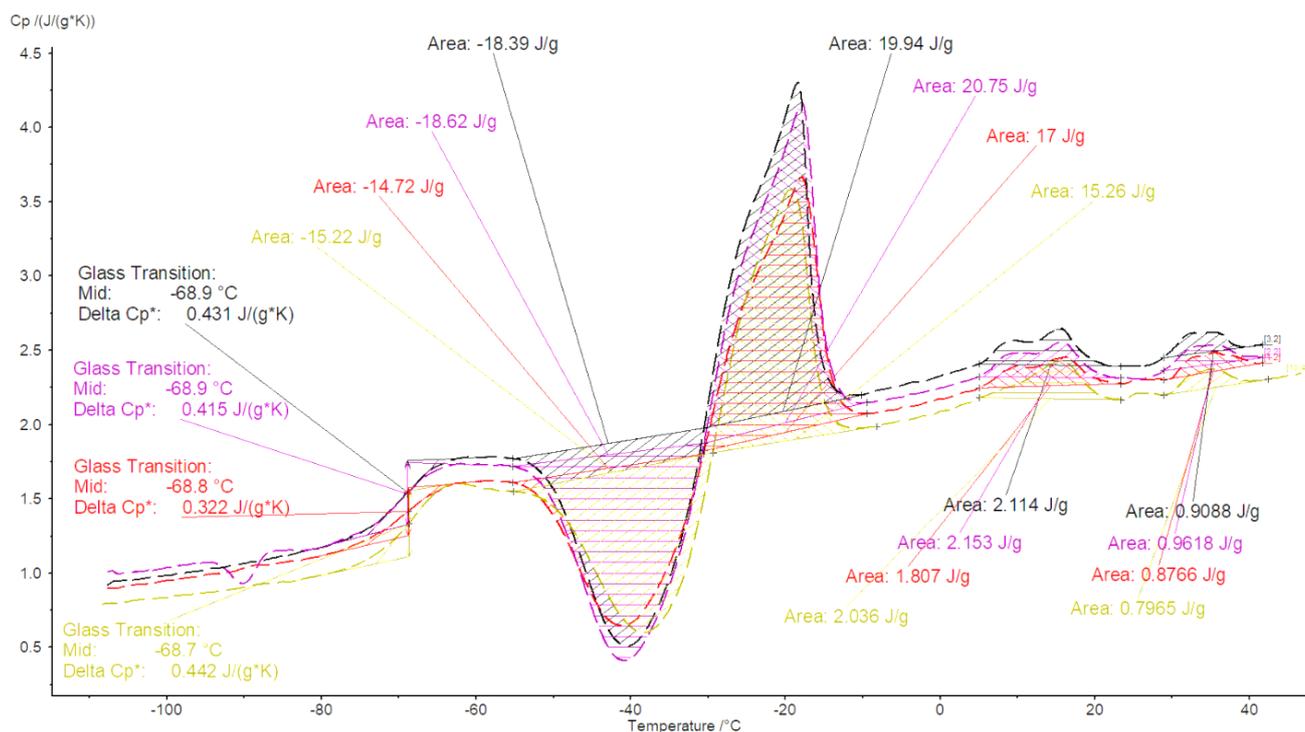


Рисунок 19 – Кривые ДСК СГ (стандартная температурная программа – красная, розовая, черная кривые) и СГМ (модифицированная температурная программа – желтая кривая)

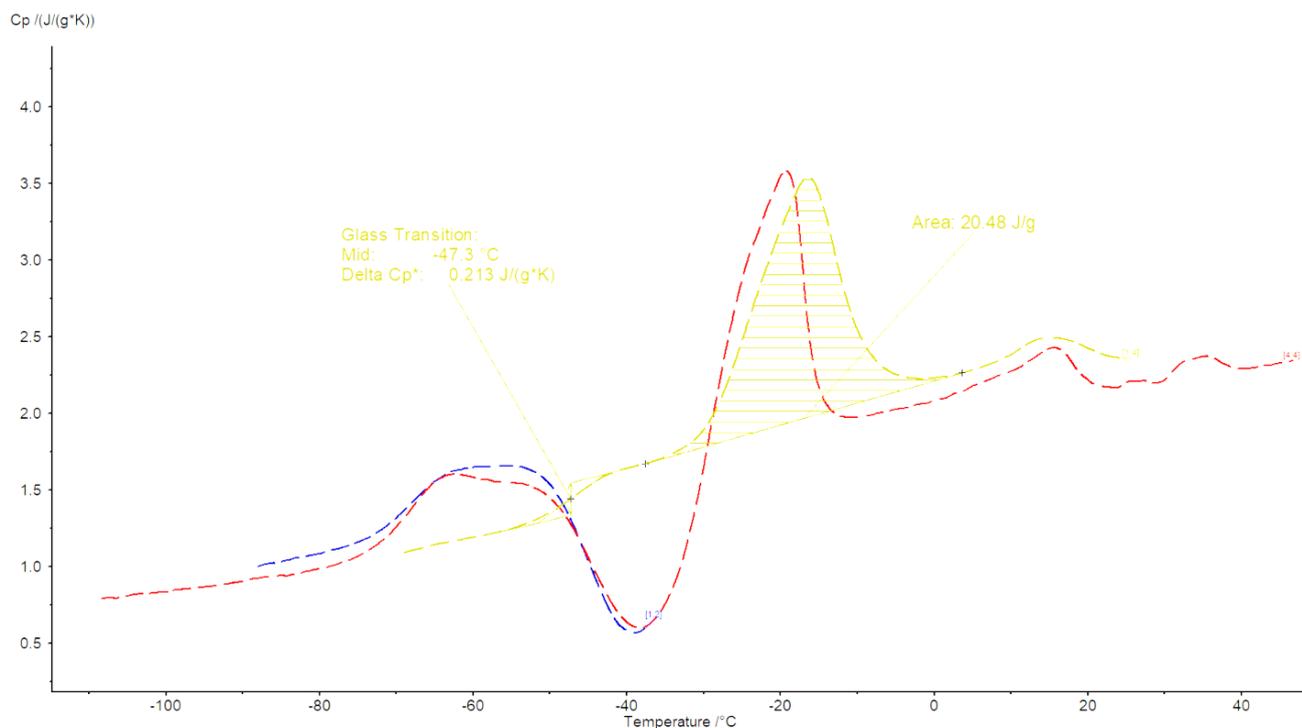


Рисунок 20 – Кривые ДСК СГМ и СГЦ при измерении модифицированной (красная кривая) и циклической (синяя и желтая кривые) температурными программами

В Таблице 4 систематизированы полученные экспериментальные данные всех образцов СГ в различном разведении. Анализируя влияние влагосодержания

на величину энтальпии плавления влаги в образцах, подтверждены значения пиков плавления влаги.

Таблица 4 – Температура стеклования, энтальпия плавления и количество замерзающей влаги

Операторная модель	Массовая доля влаги, %	Температура стеклования, t_g , °C	Энтальпия плавления, Δi , Дж/г	Массовая доля замерзающей влаги СВ, г/100г ¹
САХ65	35,0	-72,16	31,30	-
СГ75	51,3	-45,37	91,91	2,5
СГ92	34,3	-72,75	38,70	3,6
СГ96	30,3	-75,15	28,55	4,6
СГ	26,3	-68,87	19,23	5,8
СГМ	26,3	-68,70	15,26	4,6
СГЦ	26,3	-47,30	20,48	6,1

В результате проведенных измерений определена криоскопическая температура для всех исследованных растворов. Результаты исследований показаны в Таблице 5.

Таблица 5 – Результаты исследований криоскопической температуры

Операторная модель	Криоскопическая температура, °C	Операторная модель	Криоскопическая температура, °C
Эвтектика СГ ²	-35,1 ± 0,3	СГ92	-16,4 ± 0,2
СГ	-32,2 ± 0,2	СЦМ52	-5,1 ± 0,2
СГ75	-23,2 ± 0,2	СОМ43	-3,1 ± 0,1
СГ96	-20,8 ± 0,2	САХ65	не зарегистрирована

На основании проведенных измерений для СГ построена фазовая диаграмма системы «сухие вещества сгущенного молока с сахаром – вода» (Рисунок 21) и получена эмпирическая зависимость (9) с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,999$, описывающая криоскопическую температуру раствора СВ в зависимости от количества СВ.

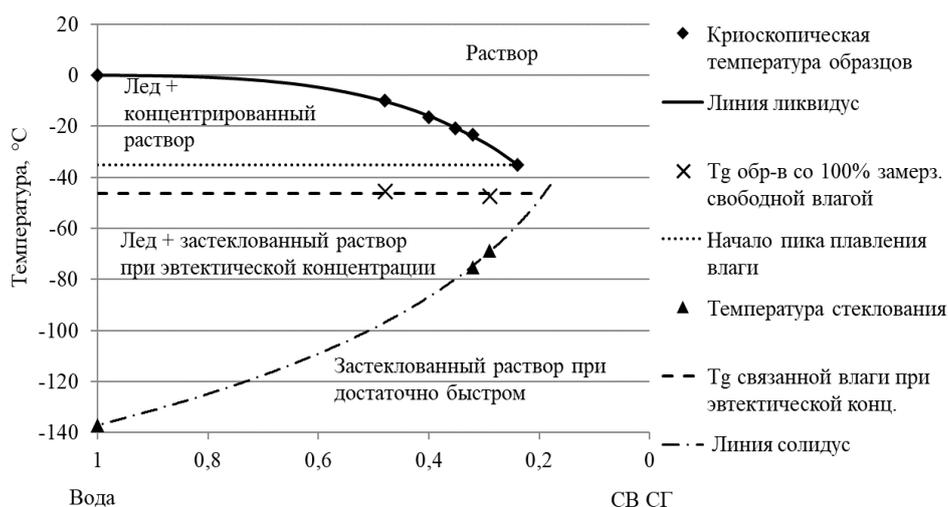


Рисунок 21 – Фазовая диаграмма системы сгущенное молоко с сахаром - вода

¹ Данные приведены без учета добавленной влаги

² Значение температурной точки на ДСК-кривой при котором система находится в инвариантном равновесии (получена на ДСК-кривой СГ75)

$$t_{кр} = -180,43 - 178,71 \cdot w' \cdot \ln w' + 66,38 \cdot e^{w'}, \quad (9)$$

где w' – доля влагосодержания системы (с учетом отсутствия жира).

Согласно формуле 9, минимальная температура для начала процесса кристаллизации является температура ниже минус 27,6 °С. На практике температура должна быть еще ниже ввиду способности образца к переохлаждению и стеклованию. При скорости охлаждения 10 °С/мин и более СТ стеклуется при температуре минус 45,5 °С. Кристаллизация влаги при этом может происходить частично или вообще отсутствовать, что опосредовано предполагает минимальное негативное влияние отрицательных температур на хранимоустойчивость продукта.

Исследование свойств размороженного молока различной концентрации. Образцы концентрированного молока с различным содержанием СВ (Таблица 1) с одно- двух- и трехкратными циклами замораживания-оттаивания кодировали как Сп₁...Сп₃ соответственно. В качестве контроля рассматривались восстановленные до концентраций 12,5 и 25 % образцы СМ. Образец С2 также исследовался при концентрации 25 % как модель-аналог СТ с кодировкой С2_{с1}...С2_{с3}.

Средняя продолжительность размораживания исследуемых образцов в зависимости от концентрации представлена на Рисунке 22. Время достижения образцами температуры (10±1) °С при размораживании зависело от концентрации их СВ и свойств среды. Так, при размораживании в воде для образца С1 количество затраченного времени составляло 46 минут, а для С4 – 33 минуты. При этом для размораживания в воздушной среде продолжительность увеличилась в 6,8 раза, что учитывалось в дальнейшей работе.

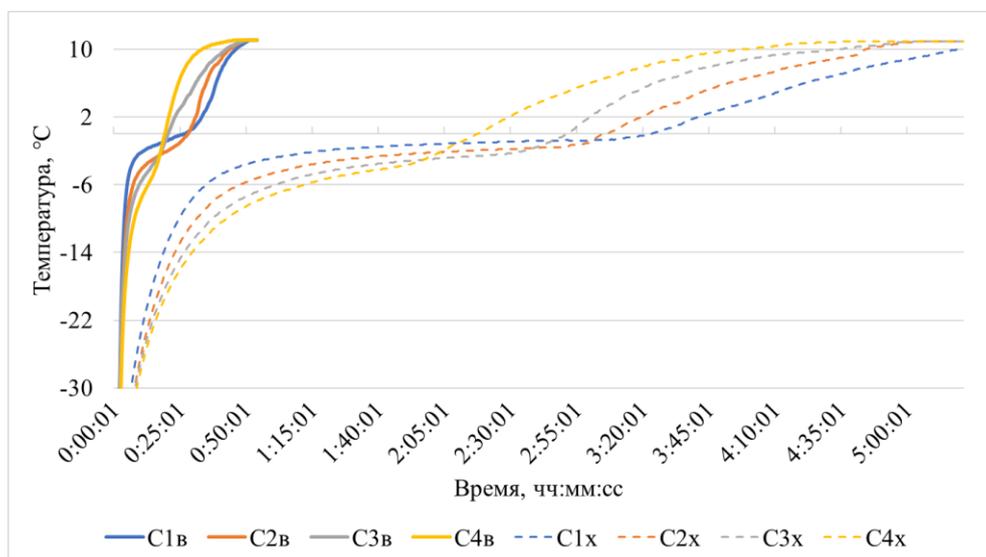


Рисунок 22 – Время размораживания исследуемых образцов молока в зависимости от способа размораживания (в – размораживание в воде при (10±1) °С, х – размораживание в холодильной камере при (10±1) °С)

Исследования титруемой кислотности размороженных образцов показали, отсутствие значимых изменений не зависимо от количества циклов размораживания, оттаивания.

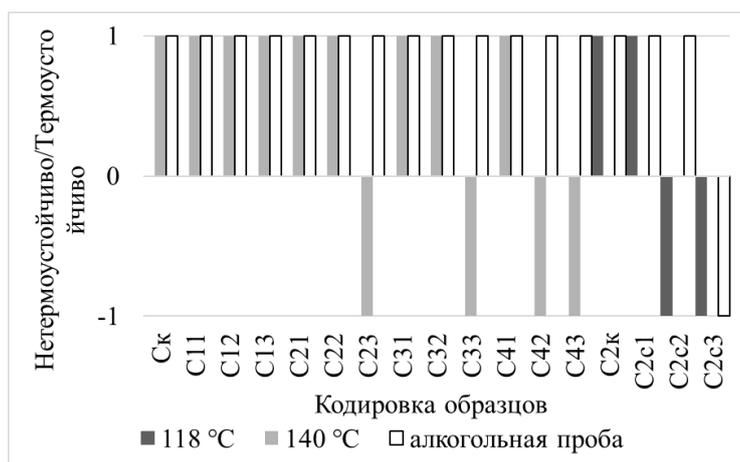


Рисунок 23 – Термоустойчивость размороженных образцов

данные термоустойчивости по алкогольной пробе. Принято, что единице соответствовала 3 и выше группа термоустойчивости, а ниже – (-1). Установлено, что термоустойчивость системы зависит от ее концентрации и количества циклов замораживания-оттаивания.

Следующим этапом исследований являлось определение влияния концентрации СВ и циклов замораживания-оттаивания на образование *нерастворимого осадка* в образцах C1₁...C4₃ (Рисунок 24). Установлено, что на его образование непосредственное влияние оказывает концентрация СВ замороженных образцов: в образцах с концентрацией 25 % после трехкратного цикла замораживания-оттаивания достоверно выявлено образование нерастворимого осадка.

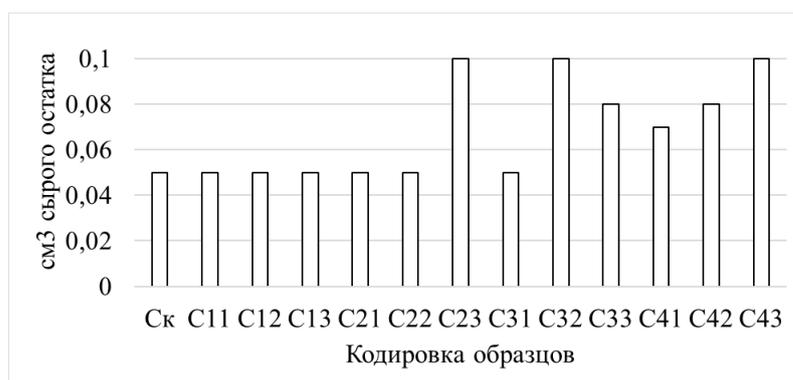


Рисунок 24 – Количество нерастворимого осадка размороженных образцов молока

Отдельным этапом рассмотрено изменение в *стабильности жировой фазы* для образцов C1₁...C4₃. Для этого в качестве критерия оценки задействован метод определения эффективности гомогенизации (Рисунок 25). Установлено, что эффективность гомогенизации контрольного образца составляла 87,2 %. После замораживания ее эффективность снижалась с увеличением концентрации СВ исходного раствора. Наибольшее изменение было отмечено в образце C4₃ – 77,8 %.

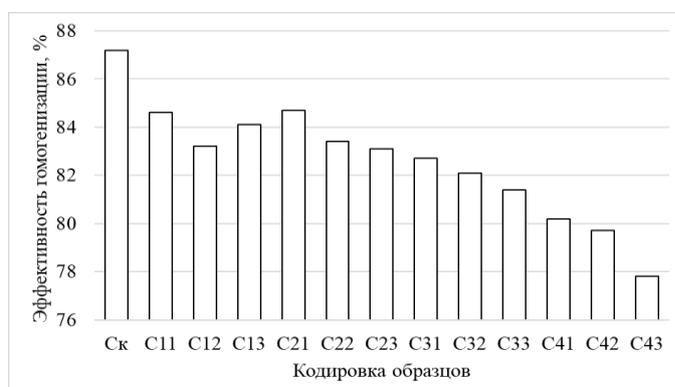


Рисунок 25 – Динамика эффективности гомогенизации в зависимости от концентрации и циклов замораживания, оттаивания молока

Установлено, что в процессе замораживания-оттаивания происходило образование свободного жира, что соответствует общим представлениям в данной области.

В работе исследована *коллоидная стабильность* размороженных образцов

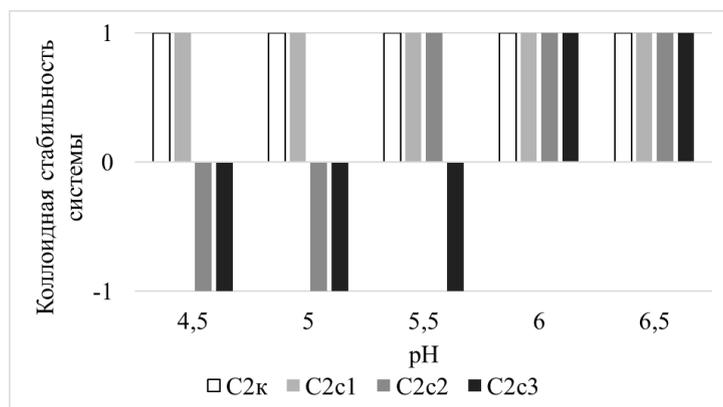


Рисунок 26 – Коллоидная стабильность системы молоко-водный раствор

концентрированного молока C2_{с1}-C2_{с3}. Образцы смешивали с безбуферными водными растворами с рН от 4,5 до 6,5 с шагом 0,5 (вода и молочная кислота) и температурой 90 °С в соотношении 25:75. Стабильность системы (отсутствие признаков коагуляции) оценивалось как единица, а наличие хлопьев – (-1) (Рисунок 26). Основное влияние на стабильность системы оказывало количество

циклов замораживания-оттаивания, что косвенно подтверждает дестабилизацию белка в результате механической компрессии при образовании льда.

Таким образом, с учетом температурных полей и экспериментальных данных обоснованы дальнейшие исследования промышленных образцов МК.

В Главе 4 приведены результаты исследований хранимоустойчивости СМ в процессе промышленного хранения в расширенном диапазоне температур. Исследованы образцы СОМ и СЦМ, которые упаковывали и хранили, уложенными рядами на экспериментальном стенде, при минус (30±1) °С, (6±1) °С и (25±3) °С.

Массовая доля влаги и активность воды. Среднее содержание влаги на протяжении 18 месяцев хранения при указанных температурных условиях составляло в СОМ – 3,77...4,08 %, СЦМ – 3,42...3,76 %. Активность воды СОМ не превышала 0,315, а СЦМ – 0,278. Следовательно, температурные условия хранения не оказывали влияния на влажность и активность воды в продуктах.

Краевой угол смачивания (КУС) является интегральным показателем, который изменяется в зависимости от места и режима хранения. Данные по КУС исследуемых образцов на 18 месяцев хранения представлены в Таблице 6.

Таблица 6 – Значения среднего КУС для СОМ и СМЦ на 18 месяцы хранения

Т хранения, °С	№ ряда	Сухое обезжиренное молоко		Сухое цельное молоко	
		Образец	Средний КУС, °	Образец	Средний КУС, °
		СО0	16,87±1,96	СЦ0	53,33±1,86
минус (30±1)	0	СО0-30	22,42±1,78	СЦ0-30	57,14±2,02
	5	СО5-30	22,84±1,88	СЦ5-30	60,18±2,24
	10	СО10-30	23,78±2,15	СЦ10-30	61,82±1,84
(6±1)	0	СО0+6	19,80±2,39	СЦ0+6	58,84±2,17
	5	СО5+6	21,73±2,08	СЦ5+6	59,64±1,96
	10	СО10+6	22,80±1,65	СЦ10+6	60,61±2,47
(25±3)	0	СО0+25	25,82±1,51	СЦ0+25	66,15±1,73
	5	СО5+25	35,42±0,92	СЦ5+25	68,98±2,47
	10	СО10+25	39,92±1,37	СЦ10+25	71,35±2,07

СО0 и СЦ0 – Образцы СОМ и СЦМ на 0 месяц хранения

В процессе хранения исследуемых образцов максимальное увеличение КУС зафиксировано в 10 ряду при $(25\pm 3)^\circ\text{C}$ и составило для СЦМ – $71,35\pm 2,07^\circ$, СОМ – $39,92\pm 1,37^\circ$. Для СЦМ увеличение КУС косвенно подтверждает образования свободного жира в массе продукта и прогнозирует снижение эффективности растворения СЦМ.

Данные по *растворимости* СЦМ и СОМ в течение 21,6 месяцев хранения представлены на Рисунке 27. Индекс растворимости свежизготовленных СЦМ и СОМ составил менее $0,1\text{ см}^3$ сырого остатка. При этом растворимость СЦМ фактически не изменялась в течение первых трех месяцев независимо от температуры и места хранения. Начиная с шестого месяца хранения установлены значимые изменения для образцов СЦ0+25, СЦ5+25, СЦ10+25. Образцы СЦ10+25 на 18 месяцев хранения достигли значения $0,2\text{ см}^3$ сырого остатка, которое является верхним значением нормируемого предела. Образцы СЦ5+25 на 21,6 месяц превысили данное значение. Наименьшая динамика для СЦМ отмечена в образцах, хранившихся при $(6\pm 1)^\circ\text{C}$ и минус $(30\pm 1)^\circ\text{C}$. Образцы СОМ показали отличную от образцов СЦМ закономерность изменения растворимости, которая заключалась в меньшем разбросе значений в конкретный период измерений. С 15 месяца хранения отмечены критические изменения показателя для образцов СО10-30, СО10+25, что коррелирует с ранее полученными данными. На 21,6 месяц хранения значения $0,2\text{ см}^3$ сырого остатка не превысили образцы СО0+6 и СО5+6.

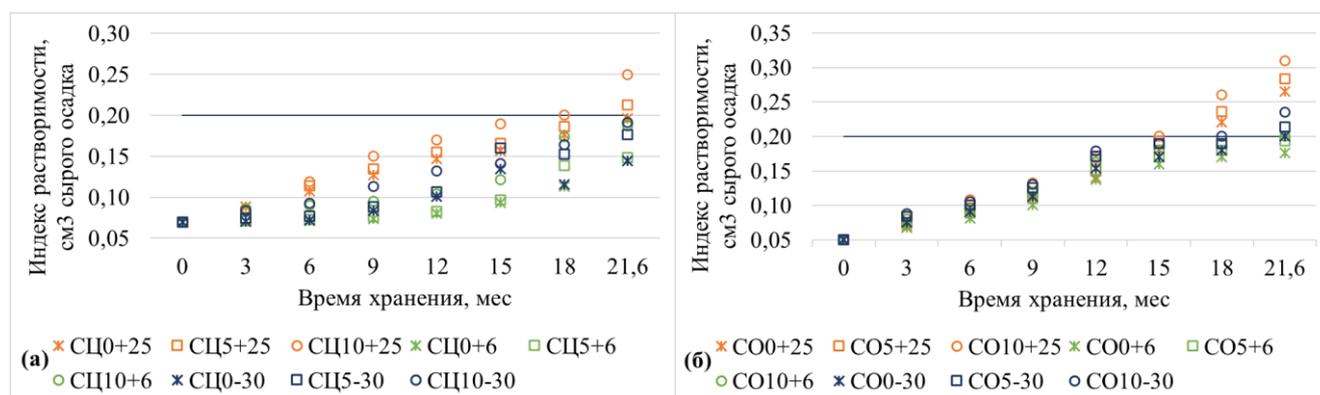


Рисунок 27 – Индекс растворимости СЦМ (а) и СОМ (б)

Начальная *кислотность* образцов, закладываемых на хранение, составляла $17,1$ и $17,3^\circ\text{T}$ для СОМ и СЦМ соответственно. Значимые изменения ($p=0,038$) для СЦМ отмечены на 12 месяцев хранения для образцов СЦ10+25 – $18,3^\circ\text{T}$. На 21,6 месяцев хранения только в образцах СЦ0+6 и СЦ0-30 не было отмечено значимых изменений. Максимальное изменение титруемой кислотности отмечено на 21,6 месяцев хранения в образце СЦ10+25, которое составляло $19,1^\circ\text{T}$. Для образцов СОМ значимые изменения титруемой кислотности отмечены на 15-й месяцев хранения. Наибольшие изменения кислотности зафиксированы при температурном режиме хранения $(25\pm 3)^\circ\text{C}$. Однако все образцы по показателю титруемая кислотность соответствовали требованиям ГОСТ 33629-2015.

Микробиологические исследования образцов не выявили значимой динамики уровня содержания микроорганизмов независимо от температуры хранения и расположения продукта в палете. По остальным микробиологическим показателям

(количество бактерий группы кишечных палочек, патогенных, в том числе сальмонеллы, стафилококков *S.aureus*) все показатели соответствовали требованиям ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции».

В рамках исследований определена динамика *термоустойчивости* СЦМ и СОМ в хранении (Рисунок 28). Установлено, что образцы СЦМ и СОМ имели схожие закономерности снижения показателя. Среднее его значение в момент начала исследования составляло для СЦМ – 41,6 мин и для СОМ – 52,2 мин. Самые низкие значения термоустойчивости были свойственны для образцов, хранившихся при (25 ± 3) °С. Так, диапазон значений показателя на 21,6 месяц хранения составлял для СЦМ 12,1...15,3 мин., а для СОМ 16,9...19,7 мин. Учитывая ранее представленные данные о снижении растворимости, аналогичная динамика термоустойчивости подтверждает деградиационные процессы, связанные с белковой фазой. В диапазоне температур (6 ± 1) °С, минус (30 ± 1) °С динамика показателя изменялась менее интенсивно.

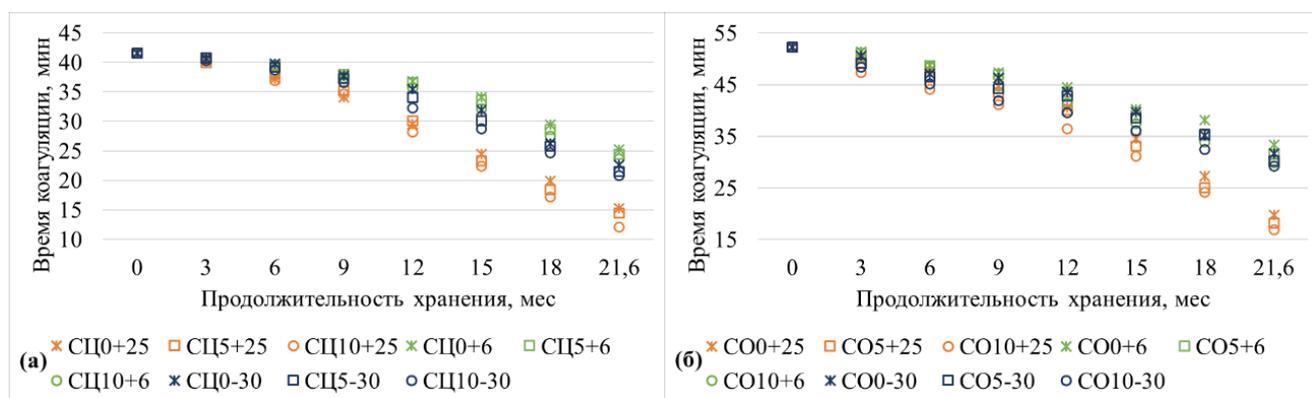


Рисунок 28 – Термоустойчивость восстановленных образцов СЦМ (а) и СОМ (б) в зависимости от условий хранения

Наибольшее снижение балльной оценки *органолептических показателей* зафиксировано в образцах СЦ10+25 и СЦ5+25 в большей степени по показателю «консистенция». Для образцов характерно массовое образование комков разных размеров, которые при механическом воздействии разрушались. При этом наибольшие изменения отмечены в образцах СЦ10+25 на 18-й месяц хранения, где средние размеры комков достигали 5-6 см и для их разрушения требовалось значительное усилие. В образцах СЦМ, хранившихся при (6 ± 1) °С и минус (30 ± 1) °С комки были значительно меньшего размера (для (6 ± 1) °С – до сантиметра, для минус (30 ± 1) °С – 2-3 см) и разрушались при легком воздействии. В образцах СОМ значимых изменений на всем периоде хранения не наблюдалось. При этом значимых для промышленной переработки (эффективности работы технологического оборудования) изменений выявлено не было.

По показателю «вкус и запах» для образцов СЦМ изменения не зафиксированы, а для образцов СОМ низкотемпературное хранение при минус (30 ± 1) °С существенно ухудшало качество продукта после 18-го месяца хранения. В частности, появлялись первые признаки салистого вкуса, наиболее выраженного в образцах СО10-30. Худшие результаты в хранении СОМ были получены для режима хранения (25 ± 3) °С. При этой температуре также было отмечено легкое потемнение исследуемых образцов.

Гранулометрический состав. В исследованных образцах средний размер частиц ($D[4,3]$) не превышал в СЦ0+6 – 133,18 мкм на протяжении всего срока хранения; СЦ5+6 – 148,83 мкм и СЦ10+6 – 159,05 мкм (Таблица 7). Снижение температуры хранения до минус (30 ± 1) °С способствовало увеличению среднего размера частиц только в СЦ10-30 – до 181,73 мкм. Хранение при температуре (25 ± 3) °С существенно активизировало процесс агломерации частиц: СЦ0+25 – 161,81 мкм, СЦ5+25 – 192,5 мкм и СЦ10+25 – 258,5 мкм. В последнем образце на 18-й месяц хранения 90 % частиц по размеру были ограничены величиной в 2,66 раза превышающей первоначальную. Следует отметить, что среди исследуемых условий хранения наибольшая агломерация была отмечена в образцах СЦ0+25, СЦ5+25 и СЦ10+25.

Аналогичные исследования показали кардинальную разницу размеров частиц образцов СОМ и СЦМ. В контрольном образце (СО0+6) размер частиц составлял 77,76 мкм в нулевой точке. Во всех исследуемых образцах СОМ динамика агломерации схожа с СЦМ. В частности, на 18 месяц хранения отмечено увеличение среднего размера частиц на 6,15 % и 9,55 % для образцов СО0+6, СО5+6, СО10+6 и СО0-30, СО5-30, СО10-30 соответственно. Наиболее выраженное изменение гранулометрического состава отмечено в образцах СО0+25, СО5+25 и СО10+25, в которых 90 % частиц по размеру ограничены величиной на 12,4 % превышающей первоначальную. Таким образом, с применением *post-hoc* теста Тьюки были выявлены различия в распределениях частиц по размерам в образцах, хранившихся в 5 и 10 рядах. Во всех образцах СМ было подтверждено статистическое различие в гранулометрическом составе при хранении.

При анализе кривых распределения частиц по размерам образцов СОМ и СЦМ (Рисунок 29) выявлено, что все контрольные образцы СМ, а также образцы СЦ5-30 и СЦ5+6 соответствовали распределению Вейбулла на всем периоде хранения. Образцы СЦМ, хранившиеся на нижнем ряду и СО10+25 не соответствовали этому распределению начиная с 3 месяца хранения, а СО5-10, СО10+6, СО5-30, СО10-30 – с шестого месяца. В целом наблюдался сдвиг кривых распределения частиц по размерам вправо и вниз с увеличением времени хранения. Наибольшее видоизменение кривых распределения наблюдалось в образцах СЦМ, хранившихся в нижнем ряду, при всех заданных температурах. Так, в образцах СЦ10+6 и СЦ10-30 пик кривой смешался вправо и вниз со значения 128 мкм (0 мес.) до 140 мкм и 169 мкм (18 мес.) соответственно. Также начиная с 3 месяца хранения на кривых образцов формировался еще один небольшой пик при значении размера частиц 429 мкм. При (25 ± 3) °С для всех образцов СЦМ отмечены аналогичные изменения. В образцах СЦ0+25, СЦ5+25 и СЦ10+25 со временем пики сместились со значения 128 мкм (0 мес.) до 169 мкм, 185 мкм и 204 мкм (18 мес.) соответственно. В образце СЦ10+25 формировался дополнительный небольшой пик при 684 мкм начиная с 12 месяца хранения. Все это указывает на увеличение размера частиц, предположительно за счет их агломерации.

Для установления влияния температуры хранения на изменение гранулометрического состава был использован трехпараметрический дисперсионный анализ (*three-way ANOVA*), где факторами служили категориальная переменная ряда (0, 5, 10), время и температура хранения. Образцы СОМ и СЦМ тестировались отдельно.

Таблица 7 – Гранулометрический состав исследованных образцов СЦМ и СОМ в процессе хранения на различных рядах палеты (5 и 10 ряд).

	Начало эксперимента		3 месяца		6 месяцев		9 месяцев		12 месяцев		15 месяцев		18 месяцев	
	D[4,3]	D90	D[4,3]	D90	D[4,3]	D90	D[4,3]	D90	D[4,3]	D90	D[4,3]	D90	D[4,3]	D90
Хранение при (6±1) °С														
СО0+6	77.76	129.38	77.87	129.52	78.50	130.48 ¹	78.92	130.82 ¹	79.37	131.28 ¹	79.83	131.64 ¹	82.55	136.05 ¹
СО5+6	77.76 ^a	129.38	78.78 ^a	130.10	79.52 ^b	129.83²	79.46 ^b	128.66²	78.97 ^b	127.04²	79.98 ^b	128.59²	82.97 ^b	134.42²
СО10+6	77.76 ^a	129.38	78.55 ^a	130.10	79.33 ^b	129.83²	79.12 ^b	127.96²	79.31 ^b	127.72²	79.23 ^b	127.83²	80.78 ^b	131.47²
Хранение при -(30±1) °С														
СО0-30	77.77	129.38	77.76	129.63	78.44	130.76 ¹	79.18	131.91 ¹	79.68	132.88 ¹	79.16	132.07 ¹	78.33	130.69 ¹
СО5-30	77.77 ^a	129.38	79.52 ^b	130.09	79.52 ^b	130.09²	79.47 ^b	128.96²	78.98 ^b	127.36²	80.00 ^b	128.96²	83.20 ^c	135.42²
СО10-30	77.76 ^a	129.38	78.55 ^a	130.10	79.31 ^b	127.72²	79.23 ^b	127.83²	81.73 ^c	133.27²	84.09 ^c	137.72²	85.19 ^c	138.00²
Хранение при (25±3) °С														
СО0+25	77.76	129.38	77.76	129.34 ¹	79.11	131.91 ¹	79.44	132.48 ¹	78.32	130.44 ¹	79.55	132.67 ¹	79.14	131.86 ¹
СО5+25	77.76 ^a	129.38	79.11 ^a	131.91 ¹	78.32	130.44 ¹	79.44	132.53 ¹	80.90	134.79 ¹	82.26 ^b	137.03²	83.31 ^b	138.83²
СО10+25	77.76 ^a	129.38	79.09 ^b	130.83²	80.90 ^b	134.79²	83.04	138.00²	85.38 ^c	140.21²	86.79 ^c	143.78³	87.78 ^c	145.42³
Хранение при (6±1) °С														
СЦ0+6	120.27 ^a	209.81	120.19 ^a	210.22 ¹	122.47 ^a	214.88 ¹	127.43	224.83 ¹	130.71 ^b	231.71 ¹	132.27 ^b	235.54 ¹	133.18 ^b	237.08 ¹
СЦ5+6	120.27 ^a	209.81	124.32 ^b	217.35 ¹	127.41 ^b	222.80 ¹	131.25 ^b	229.96	139.11 ^b	243.04 ²	145.01 ^c	255.85 ²	148.83 ^c	262.20 ²
СЦ10+6	120.27 ^a	209.81	133.50 ^b	234.82²	141.61	248.18²	142.75	252.35²	147.79	262.44²	154.30 ^c	275.78³	159.05 ^c	287.04³
Хранение при -(30±1) °С														
СЦ0-30	120.27 ^a	209.81	120.18 ^a	210.41 ¹	122.46 ^a	214.87 ¹	127.42	224.45 ¹	129.63 ^b	229.97 ¹	131.30 ^b	233.14 ¹	132.46 ^b	234.55 ¹
СЦ5-30	120.27 ^a	209.81	124.32 ^a	217.35 ¹	127.67 ^a	223.81 ¹	131.82	232.62 ¹	136.61 ^b	242.73 ¹	139.46 ^b	249.33 ¹	142.71 ^b	255.72 ¹
СЦ10-30	120.27 ^a	209.81	141.61 ^b	248.18²	146.73 ^b	258.96²	154.76 ^b	278.40²	167.84 ^c	308.98²	175.28 ^c	323.20²	181.73 ^c	339.12²
Хранение при (25±3) °С														
СЦ0+25	120.27 ^a	209.81	127.19 ^b	222.69 ¹	132.98 ^b	232.91 ¹	140.47 ^b	244.54 ¹	151.95 ^c	265.27 ¹	155.95 ^c	273.71 ¹	161.81 ^c	282.62 ¹
СЦ5+25	120.27 ^a	209.81	138.81 ^b	241.12	146.49 ^c	256.04	161.30 ^c	279.67²	176.53 ^d	310.56²	184.97 ^d	325.32²	192.50 ^d	341.58²
СЦ10+25	120.27 ^a	209.81	155.24 ^b	272.49²	183.38 ^c	344.60²	203.09 ^d	382.88³	231.49 ^e	462.07³	245.35 ^e	512.67³	258.50 ^e	559.80³

Столбец D[4,3] – средний размер частиц, мкм;

Столбец D90 - 90% составляют частицы указанного диаметра и меньше, мкм;

Полужирным начертанием обозначена существенная агломерация частиц (гранулометрическое распределение уже не соответствует распределению Вейбулла);

Буквы в строке обозначают выявленное статистическое различие между гранулометрическими составами в процессе хранения (ранжирование по тесту Крускала-Уоллиса, группы с разной литерой существенно различаются друг от друга);

Цифры от 1 до 3 в столбце обозначают выявленное статистическое различие между хранением на разных уровнях палеты (применялся однопараметрический дисперсионный анализ с post-hoc тестом Тьюки)

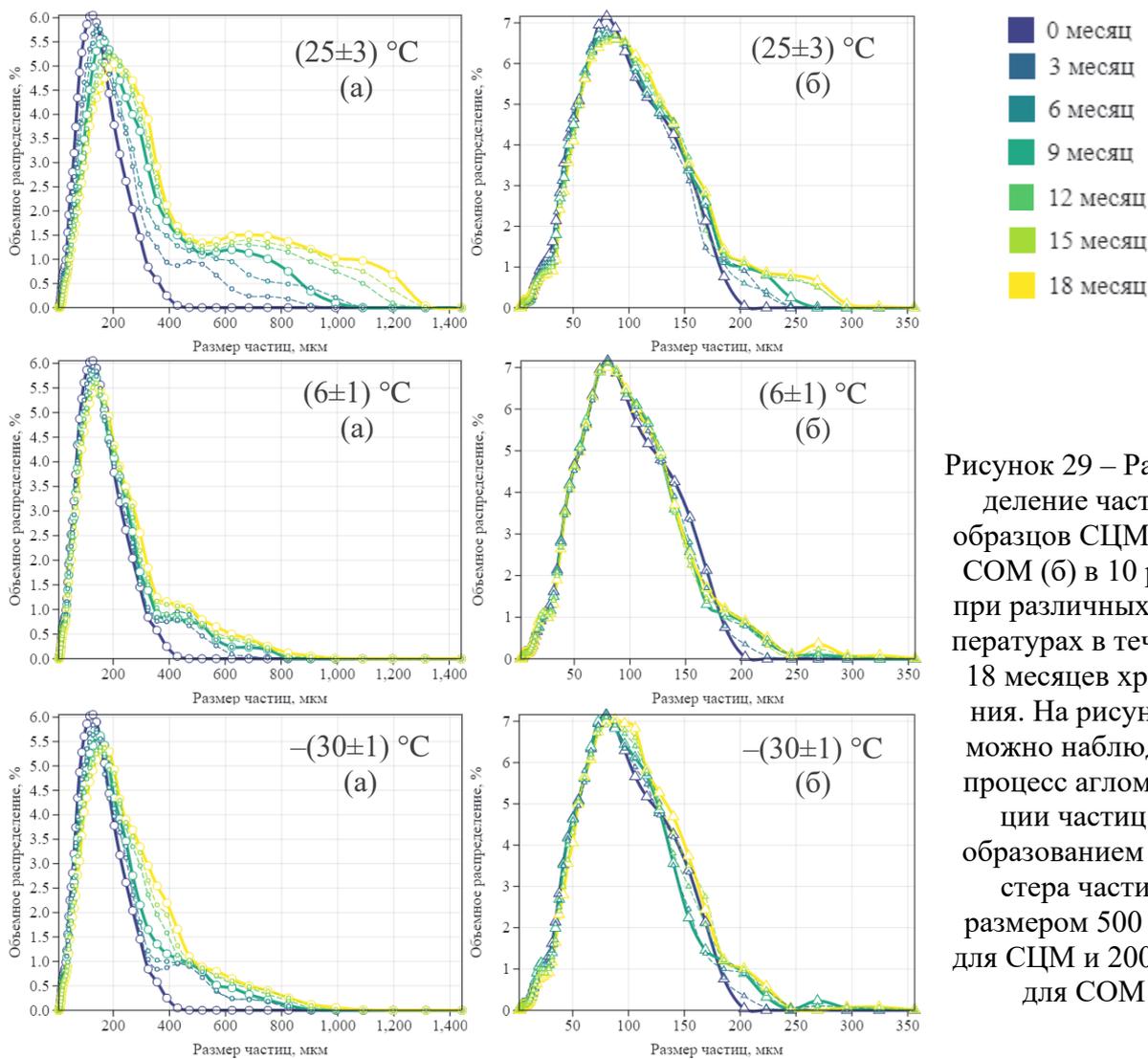


Рисунок 29 – Распределение частиц образцов СЦМ (а) и СОМ (б) в 10 ряду при различных температурах в течение 18 месяцев хранения. На рисунках можно наблюдать процесс агломерации частиц с образованием кластера частиц размером 500 мкм для СЦМ и 200 мкм для СОМ

Хранение при температуре $(25\pm 3)^\circ\text{C}$ существенно влияло на гранулометрический состав всех образцов СЦМ (наибольшее $p=0,003$ Рисунок 30а). При этом при температурных режимах минус $(30\pm 1)^\circ\text{C}$ и $(6\pm 1)^\circ\text{C}$ статистически значимая ($p=0,041$, $p=0,013$) динамика гранулометрического состава наблюдалась только в образцах, хранившихся на нижних уровнях. Для образцов СОМ статистически значимое влияние параметра температуры отмечалось только для образцов СО5+25 и СО10+25 начиная с девятого месяца хранения (наибольшее $p=0,38$ Рисунок 30б).

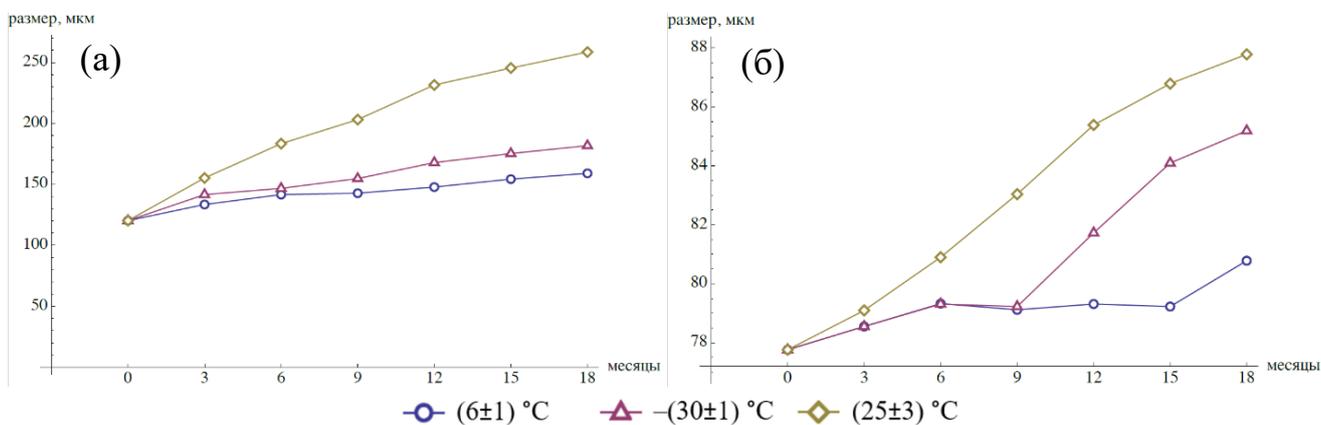


Рисунок 30 – Влияние температуры хранения СЦМ (а) и СОМ (б) на гранулометрический состав

Выявлено значимое влияние совокупности температуры и нагрузки на изменение гранулометрического состава СЦМ во время хранения. Для СО10+25 выраженные изменения гранулометрического состава отмечены для СО10+25. Остальные образцы претерпевали минимальные изменения, не предполагающие какого-либо влияния на эффективность процесса растворения. Следует отметить, что для всех образцов основным негативным фактором являлось повышение температуры до (25 ± 3) °С.

Алгоритм для определения оптимальных условий хранения СМ. Для дальнейшего моделирования процесса самопрессования был выбран нормируемый показатель – индекс растворимости.

Графическое отображение влияния температуры хранения и рядности расположения на срок хранения СЦМ при максимуме критерия оптимальности представлены на Рисунке 31. Установлено, что оптимальном хранении СМ является температура хранения ≤ 6 °С. При этом в диапазоне температур от 0 до 6 °С максимальная загрузка не должна превышать 11 рядов, а при температуре < 0 °С – 12 рядов. При этом предельная продолжительность хранения находится в пределах 21 месяца.

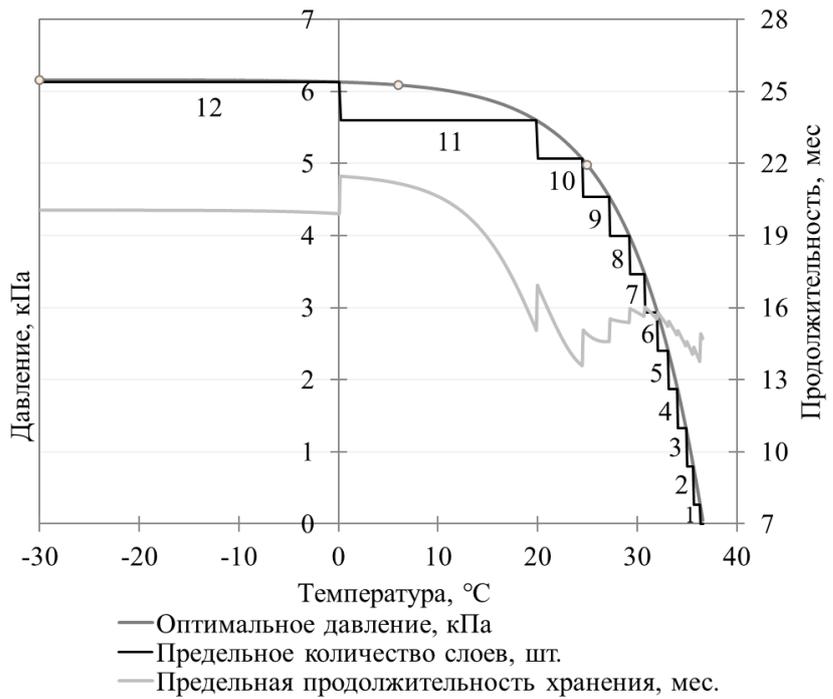


Рисунок 31 – Влияние температуры хранения на предельные параметры хранения при максимуме критерия оптимальности

Таким образом, результаты исследований процесса хранения СМ в расширенном диапазоне температур показали их высокую хранимоустойчивость, а также ее потенциал, заложенный в технологии производства.

В Главе 5 приведены результаты исследований хранимоустойчивости цельного СГ в процессе хранения в расширенном диапазоне температур. В работе исследовали 53 промышленных образца, упакованных в сборные круглые банки №7. Образцы хранили в течение 28,8 месяцев при температурах минус (30 ± 1) °С (СГ-30), минус (15 ± 1) °С (СГ-15), (6 ± 1) °С (СГ+6) и (25 ± 3) °С (СГ+25). Если значение показателя превышало нормируемый технической документацией предел, то дальнейшее исследование образца прекращалось.

Определение потери текучести. Результаты исследования показали, что потеря текучести при температуре минус (26 ± 1) °С наступала в 31,4 % образцов; при минус (28 ± 1) °С – 98,7 % образцов; при минус (30 ± 1) °С – 100 % образцов. При этом выдержка образцов до момента потери текучести при температуре минус (30 ± 1) °С составляла не менее 198 минут ($\Delta t \approx 35-38$ °С), а при минус (35 ± 1) °С – не менее 94 минут ($\Delta t \approx 40-43$ °С). Разные температурные значения момента потери

текучести допустимо объяснить физико-химическими особенностями исследуемых образцов, в частности массовых долей сахарозы, белка и др. Соответственно в дальнейших исследованиях нижний предел температуры хранения был принят как минус (30 ± 1) °С.

Динамика *титруемой кислотности* образцов СГ представлена на Рисунке 32. Установлено, что хранение образцов при низких отрицательных температурах способствовало увеличению их сохранности с минимальной динамикой титруемой кислотности. В образцах СГ+6 значение титруемой кислотности превысило нормируемое на 24-й месяц хранения, а в образцах СГ+25 – на 15-й месяц. Соответственно, можно предположить, что образцы СГ+25 характеризовались наименьшей хранимостойчивостью.

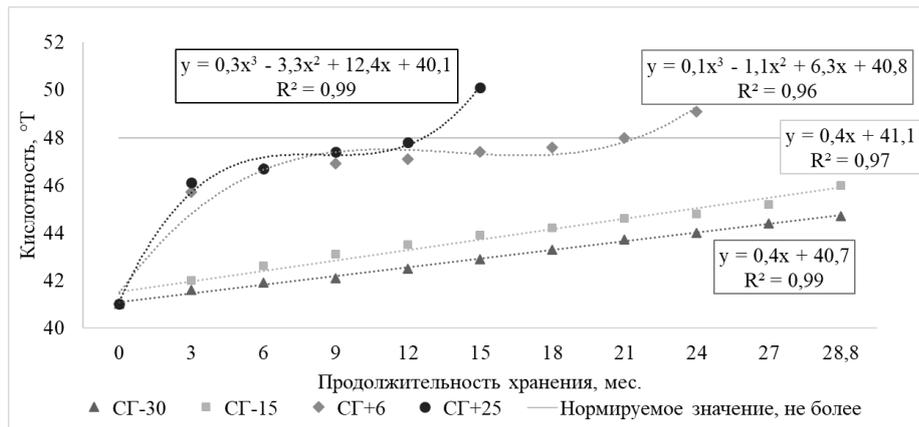


Рисунок 32 – Динамика титруемой кислотности СГ при различных температурах

Изменение *динамической вязкости* СГ в процессе хранения представлено на Рисунке 33. Данный интегральный показатель косвенно характеризует стабильность системы и зависит от интенсивности процессов биогенной и абиогенной деградации. Результаты исследования показали, что хранение при низких отрицательных температурах минимизировало процессы инициации свободных гидрофильных группировок и/или конгломерацию и структурирование макрокомпонентов продукта. Критические изменения для образцов СГ+6 отмечены на 24-м месяце хранения, а для СГ+25 – на 15-м месяце.

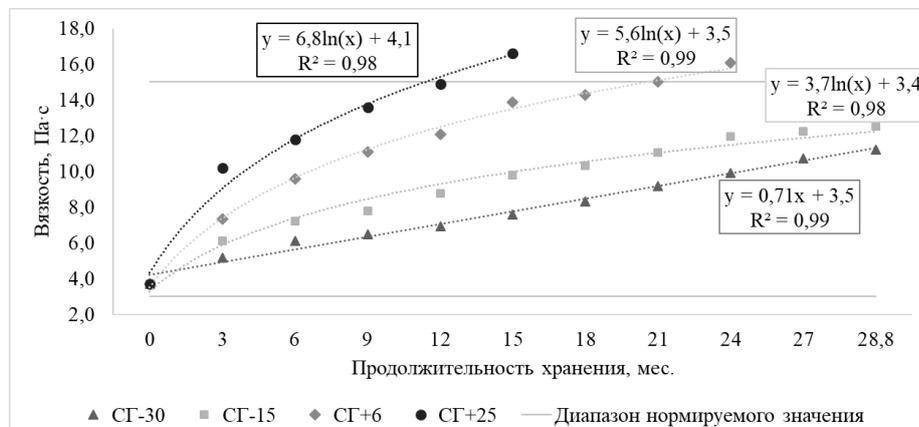


Рисунок 33 – Динамика вязкости СГ при различных температурах

Размеры кристаллов лактозы. Предполагая, что критические изменения температуры хранения могли способствовать спонтанной перекристаллизации

лактозы проведены соответствующие исследования. В исследуемых температурных режимах хранения значимых изменений размеров кристаллов лактозы, превышающих нормируемые 15 мкм, не было выявлено. Максимальный рост отмечался в образце СГ+25 – 14,6 мкм на 9-м месяце хранения.

На следующем этапе исследований был рассмотрен *коэффициент устойчивости* (K_y) жировой фазы. В соответствии с методикой предельные значения K_y не должны превышать 0,18. Полученные результаты представлены в Таблице 8. Установлено, что в образцах СГ-30 и СГ-15 рост коэффициента минимальный. При этом основная динамика отмечалась в первом триместре хранения, что опосредовано показывало лучшую стабилизацию системы белок-жир. В то же время хранение образцов СГ+25 показало более активную дестабилизацию жировой фазы, растянутую во времени. Традиционное хранение СГ+6 по инициации и интенсивности процессов соответствовало общепризнанным значениям.

Таблица 8 - Коэффициент устойчивости жировой фазы СГ в процессе хранения

τ , мес.	Значение K_y			
	СГ-30	СГ-15	СГ+6	СГ+25
0	0,04-0,06	0,04-0,06	0,04-0,06	0,04-0,06
3	0,07-0,09	0,06-0,08	0,04-0,05	0,07-0,09
6	0,09-0,10	0,07-0,10	0,06-0,07	0,13-0,16
9	0,09-0,10	0,10-0,14	0,08-0,09	0,15-0,17
12	0,09-0,10	0,10-0,14	0,10-0,11	0,16-0,18
15	0,09-0,10	0,10-0,14	0,11-0,12	0,19-0,21
18	0,09-0,10	0,10-0,14	0,11-0,12	-
21	0,09-0,10	0,10-0,14	0,13-0,14	-
24	0,09-0,10	0,10-0,14	0,14-0,15	-
27	0,09-0,10	0,10-0,14	-	-
28,8	0,11-0,12	0,10-0,14	-	-

Параллельно с проведением исследований физико-химических показателей изучали *микробиологические показатели* СГ. При этом исследовали 24 промышленных образца, которые в 1 и 25 г не содержали БГКП и патогенные микроорганизмы соответственно. Данные по динамике КМАФАнМ в процессе хранения представлены на Рисунке 34.

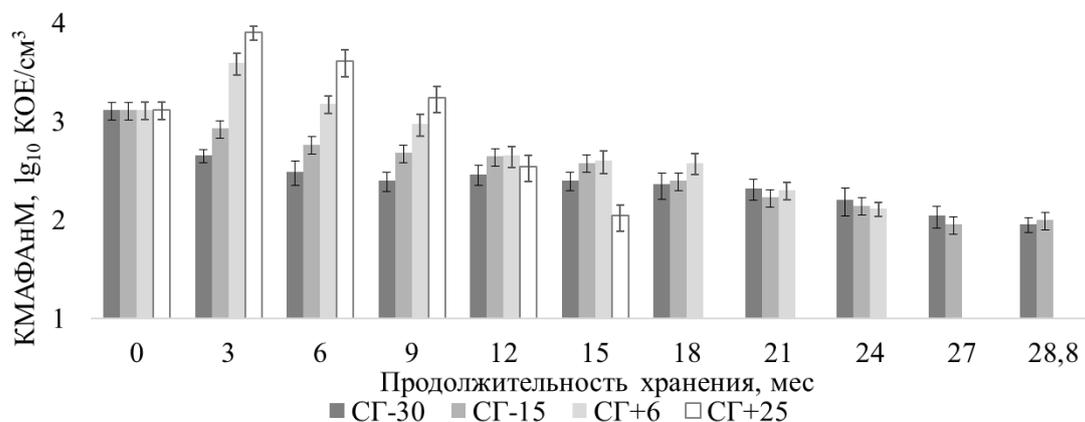


Рисунок 34 – Динамика КМАФАнМ молока цельного сгущенного с сахаром при различных условиях хранения

Результаты исследования показали снижение общего количества микроорганизмов. Для СГ-30 и СГ-15, начиная с третьего месяца, отмечена номинальная

динамика показателя. Изменение КМАФАнМ образцов СГ+6 и СГ+25 соответствовало общепринятым закономерностям. В частности, отмечался рост микроорганизмов на третий месяц хранения и последующее их отмирание. Результаты исследования показали, что с 12-го месяца хранения значения КМАФАнМ СГ+6 сравнялись в продукте с аналогичными данными образцов СГ-30 и СГ-15. Таким образом, было подтверждено, что замораживание способствует лучшей сохранности продукта, предположительно, в связи со снижением скорости биохимических реакций.

Длительные сроки хранения предполагают изменения *органолептических показателей*. На Рисунке 35 представлены соответствующие данные. При этом в используемой методологии 10-балльной оценки 1-балл соотнесен с внешним видом и упаковкой, соответственно оценку проводили по 9 баллам. Лучшие результаты в хранении получены для образцов СГ-30 и СГ-15. Образцы СГ+6 показали, что основные изменения в продукте связаны с излишним повышением вязкости. В то же время после 21-го месяца хранения отмечено незначительное потемнение. Для образца СГ+25 основным критерием отбраковки оказался «цвет». Начиная с 15-го месяца, продукт имел выраженный коричневатый оттенок и карамелизированный привкус.

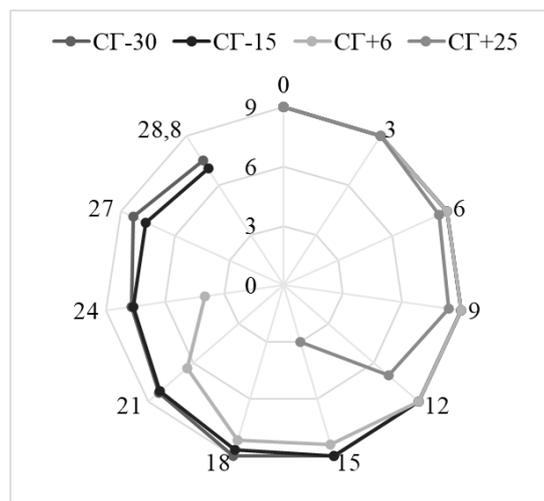


Рисунок 35 – Балльная органолептическая оценка образцов СГ при различных температурах хранения

Исследование влияния колебания температуры при хранении. С учетом ранее полученных результатов и возможности расширения традиционной области хранения МК смоделированы температурные колебания при длительном хранении. В качестве модели рассмотрены среднемесячные температуры для трех городов различных климатических зон с низкими температурами в зимний период. Учитывали, что в соответствии с рекомендуемой температурой хранения СГ должно храниться при температуре не выше 10 °С, исследуемый диапазон был ограничен данным значением. В области отрицательных температур были взяты три контрольные точки: минус 30 °С, минус 20 °С, минус 10 °С. При этом значения среднемесячной температуры конкретного месяца округлялись до ближайшего значения контрольной точки. В качестве оценочного критерия хранимоустойчивости продукта рассматривались органолептические показатели. Объединенную оценку вкуса и запаха, консистенции, цвета проводили путем использования функции желательности Харрингтона. Лингвистическо-числовая система оценки основана на рекомендуемой 10-балльной шкале органолептической оценки МК при производственном контроле и приведена в Таблице 9. Результаты представлены

Таблица 9 – Критерии и значения функции желательности

Баллы	Наименование показателя		
	Вкус и запах	Консистенция	Цвет
5	0,99	-	-
4	0,8	-	-
3	0,63	0,99	-
2	0,37	0,63	-
1	0,01	0,37	0,99
0	-	0,01	0,01

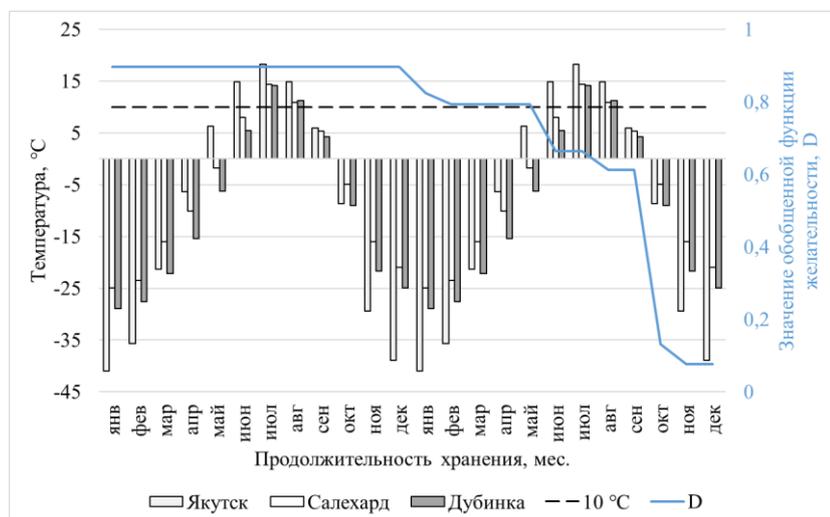


Рисунок 36 – Обобщенная функция желательности Харрингтона - интегральная оценка органолептических показателей СТ в хранении с перепадами температур хранимоустойчивость, а также ее потенциал, заложенный в технологию производства.

В Главе 6 приведены результаты исследований хранимоустойчивости СТ при температурах $(25\pm 3)^\circ\text{C}$ (СТ+25), $(6\pm 1)^\circ\text{C}$ (СТ+6), минус $(15\pm 1)^\circ\text{C}$ (СТ-15), минус $(30\pm 1)^\circ\text{C}$ (СТ-30).

Исследование влияния многократного замораживания. На первом этапе исследований по 10 банок каждой партии СТ закладывались на хранение при минус $(30\pm 1)^\circ\text{C}$ и минус $(15\pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Затем все банки изымали и выдерживались при $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Затем одну банку забирали на исследования, остальные – переносили в морозильный ларь на 24 часа и далее по аналогии. Исследования продолжались до момента фиксации значимых изменений качества у дефростированного продукта.

Результаты исследований *термоустойчивости* образцов СТ по тепловой пробе при 118°C с выдержкой 15 минут представлены на Рисунке 37. Из представленных данных на термоустойчивость продукта существенное влияние оказывает температура замораживания. Так при замораживании до минус $(30\pm 1)^\circ\text{C}$ продукт в 100% случаев выдерживал два цикла размораживания. В то время как при минус $(15\pm 1)^\circ\text{C}$ не более одного цикла. Вероятно, это связано с различной кинетикой образования кристаллов льда и сопутствующим процессом деформации биополимеров.

Параллельно оценивали образование *нерастворимого осадка* – Рисунок 38. Исследования проводили на восстановленных до $(12,5\pm 0,1)\%$ СВ образцах методом определения индекса растворимости. Установлено, что второй и следующие циклы замораживания способствуют повышению количества нерастворимого осадка. При этом наиболее выражен процесс при замораживании до минус $(30\pm 1)^\circ\text{C}$.

Полученные результаты обосновали целесообразность систематизированных исследований продукта в хранении при $(25\pm 3)^\circ\text{C}$, $(6\pm 1)^\circ\text{C}$ (контроль), минус $(15\pm 1)^\circ\text{C}$, минус $(30\pm 1)^\circ\text{C}$ в течение заявленного срока годности.

на Рисунке 36. Из представленного материала следует, что многократный перепад температур в диапазоне от 10°C до минус 30°C с шагом в 10°C не оказывал существенного воздействия на качественные показатели цельного СТ в течение 19 месяцев.

Таким образом, результаты исследований процесса хранения СТ в расширенном диапазоне температур показали их высокую

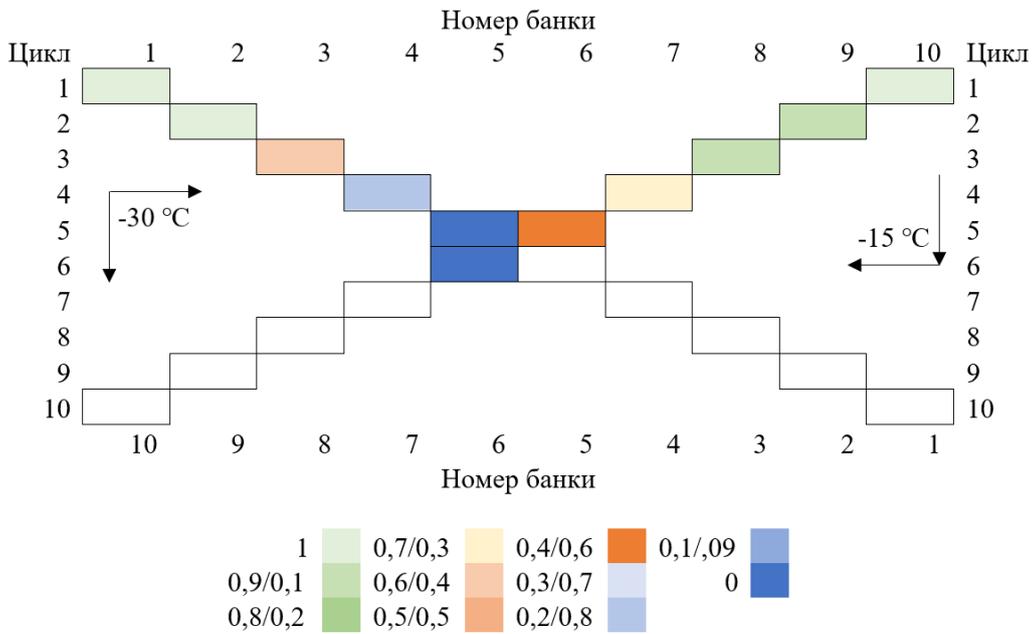


Рисунок 37 – Термоустойчивость образцов СТ с n-циклами размораживания. Кодировка цветом обозначает соотношения продуктов: термоустойчивого к нетермоустойчивому

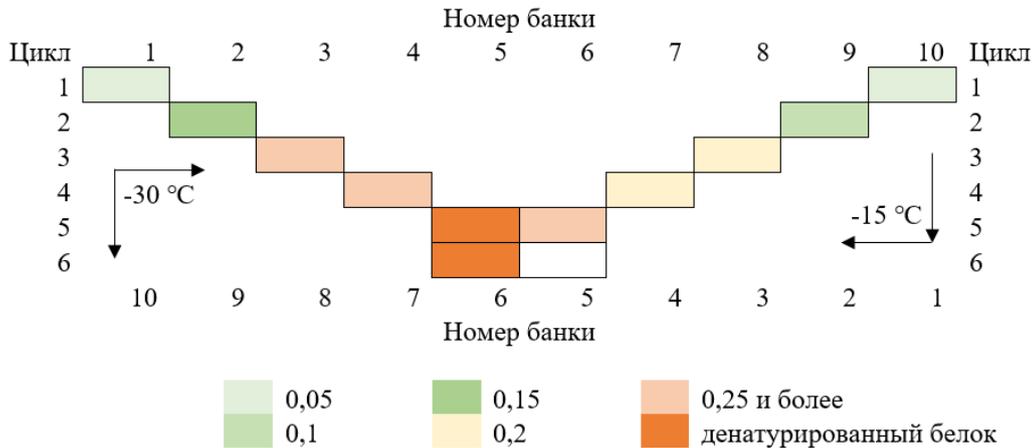


Рисунок 38 – Нерастворимый осадок образцов СТ с n-циклами размораживания. Кодировка цветом обозначает значение индекса растворимости восстановленных образцов

Исследование влияния длительного хранения СТ в течение 24 месяцев.

Выявлены изменения органолептических показателей – Рисунок 39. При переходе любого из показателей органолептической оценки в область неудовлетворительного значения (6 баллов) – продукт исключали из дальнейших исследований. Как показали результаты исследования изменения органолептических показателей отличались для разных условий хранения. Так если при минус (30±1) °С основные изменения связаны с появлением седиментации, то при минус (15±1) °С – установлено повышение вязкости продукта. В образцах СТ+6 и СТ+25 основные изменения в продукте связаны с изменением

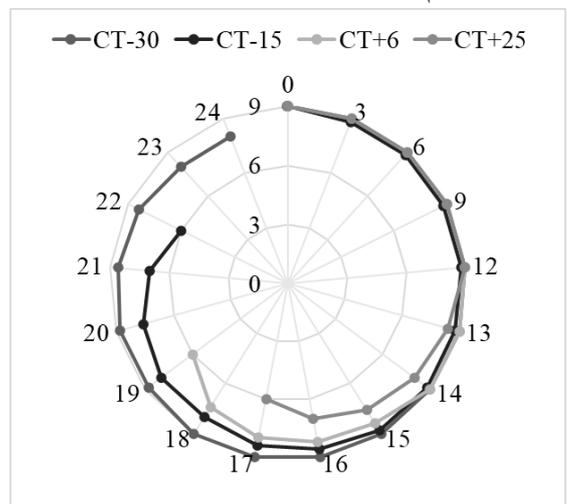


Рисунок 39 – Динамика органолептических показателей СТ при различных температурах хранения

показателя «консистенция» – повышение вязкости, незначительная седиментация, а также выраженное потемнение для СТ+25.

Параллельно анализировали

термоустойчивость исследуемых образцов (Рисунок 40). Установлено, что образцы СТ-30 термоустойчивы в течение всего периода хранения, СТ-15 потеряли термоустойчивость на 21 месяце, СТ+6 и СТ+25 на 18 и 15 месяцы хранения соответственно.

Образцы СТ+25, СТ+6, СТ-15 теряли термоустойчивость при сохранении удовлетворительных органолептических показателей.

Коэффициент устойчивости жировой фазы. Установлено, что минимальные изменения по отстою жировой фазы, отмечались в образцах СТ+6, а максимальные – СТ+25 (Таблица 11). Образцы, хранившиеся при низких отрицательных температурах, характеризовались существенным ростом коэффициента устойчивости на третий и шестой месяцы хранения с последующим относительно равномерным повышением значений. В целом значения коэффициента устойчивости для всех образцов не превышали значения 0,14 на последний месяц хранения. Наиболее неравномерная динамика отмечена для образцов СТ+25.

Таблица 11 – Коэффициент устойчивости жировой фазы СТ в процессе хранения

τ, мес.	Значение K_y			
	СТ-30	СТ-15	СТ+6	СТ+25
0	0,02-0,03	0,02-0,03	0,02-0,03	0,02-0,03
3	0,05-0,06	0,06-0,08	0,02-0,03	0,03-0,05
6	0,06-0,08	0,07-0,1	0,02-0,03	0,04-0,06
9	0,07-0,09	0,08-0,11	0,02-0,03	0,06-0,07
12	0,07-0,09	0,08-0,11	0,03-0,05	0,07-0,08
13	0,07-0,09	0,08-0,11	0,04-0,05	0,08-0,09
14	0,07-0,09	0,08-0,11	0,05-0,06	0,09-0,11
15	0,07-0,09	0,08-0,11	0,05-0,06	0,10-0,12
16	0,07-0,09	0,08-0,11	0,05-0,06	0,11-0,12
17	0,07-0,09	0,08-0,11	0,05-0,06	0,13-0,14
18	0,07-0,09	0,08-0,11	0,06-0,08	-
19	0,07-0,09	0,08-0,11	0,06-0,08	-
20	0,07-0,09	0,11-0,13	-	-
21	0,07-0,09	0,11-0,13	-	-
22	0,07-0,09	0,11-0,13	-	-
23	0,08-0,10	-	-	-

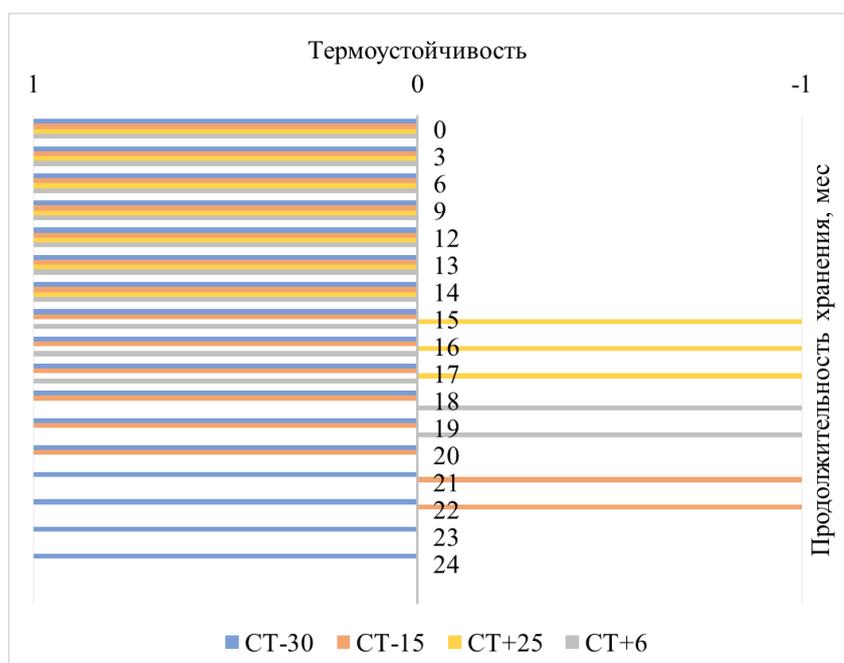


Рисунок 40 – Динамики термоустойчивости СТ при различных температурах длительного хранения

τ, мес.	Значение K_y			
	СТ-30	СТ-15	СТ+6	СТ+25
24	0,08-0,10	-	-	-

В целом, полученные результаты показали, что традиционные технологии производства СТ имеют существенные резервы в части хранимоустойчивости продукта. Это, вероятно, связано с существенными изменениями требований к сырью и новыми аппаратурно-технологическими решениями.

В Главе 7 осуществлена реализация результатов исследования в промышленные технологии. Проведенные исследования позволили существенно расширить условия хранения МК во всем диапазоне влажности (Таблица 12).

Таблица 12 – Сроки годности молочных консервов

Внешние условия		Продукт, срок годности, мес.			
Температура, °С	Влажность воздуха, %	СМ	СЦМ	СГ	СТ
от минус 30 до 0	нерегулируемая	15	18	24	-
от 0 до 10	≤85	12→18 (↑ 50 %)	8→18 (↑ 125 %)	15→18 (↑ 20 %)	12→18 (↑ 50 %)
от 10 до 25	≤50	3→12 (↑ 300 %)	3→15 (↑ 400 %)	6→9 (↑ 50 %)	2→12 (↑ 500 %)
от минус 30 до 25	≤50	12	15	-	-
от минус 30 до 10	≤85	-	-	18	-

рекомендуемый ранее срок годности → установленный срок годности

↑ – увеличение срока годности, %

Рассчитаны затраты на замораживание и хранение при температуре минус 30 °С в расчете на одну единицу упаковки: цельное СГ – 3,34 руб./год; цельное СТ – 3,61 руб./год; СМ – 253,11 руб./год. Расчеты проведены с учетом стоимости электроэнергии 6,5 руб. без НДС/кВт·ч.

Результатом работы стало обоснование новых параметров хранения консервов сгущенных с сахаром и стерилизованных, а также сухих в определенном ассортименте. Введены изменения в Приложение Е (справочное) к ТТИ ГОСТ 33629-001 «Консервы молочные. Молоко сухое»; в Приложение Е (справочное) к ТТИ ГОСТ 31688-001 «Консервы молочные. Молоко и сливки сгущенные с сахаром». Разработано ТТИ ГОСТ 34254-001 «Консервы молочные. Молоко сгущенное стерилизованное».

Основные результаты и выводы

Результаты исследований позволили определить влияние факторов внешней среды на показатели качества молочных консервов и выявить закономерности формирования их хранимоустойчивости в квазиравновесных атипичных условиях, тем самым способствуя пролонгации сроков хранения молочных консервов в 2 и более раза.

1. В рамках анализа научно-технической литературы рассмотрены базовые принципы хранения молочных консервов и способы продления их сроков годности, проанализированы традиционные технологии с позиции оценки хранимоустойчивости во взаимосвязи с методологическими базами и идентификационными критериями качества. Систематизирован существующий научно-технический материал по формированию принципов повышения сроков хранения молочных консервов в историческом контексте, объединенный в аналитическом

материале «Молочная промышленность России: реалии в историческом контексте». Показано, что многолетний опыт хранения с совокупностью экспертных мнений о современных технологических и методологических наукоемких производственных решениях позволили сформулировать гипотезу о наличии резервов в хранимоустойчивости традиционных молочных консервов в температурно-временном континууме. Предложена концепция о перспективности расширения условий хранения молочных консервов в области отрицательных температур за счет разработки системы виртуальных и реальных моделей с расширенной областью оценочных критериев.

2. Предложены методологические решения, моделирующие процесс теплопереноса с учетом конвекции в натуральных системах. Показано изменение температурных полей молочных консервов в потребительской, групповой и транспортной упаковке в процессе охлаждения и нагрева в зависимости от времени хранения при температурах окружающей среды минус 30 и 30 °С. Анализ температурных полей показал, что для достижения температуры от 20 до 29 °С средней точки банки сгущенного молока с сахаром необходимо порядка 3,4 ч, групповой упаковки – 22,5 ч, транспортной упаковки – 58,4 ч. Аналогично процесс охлаждения с 20 до минус 20 °С занимал: 5 ч, 21 ч, 95 ч, соответственно. Аналогичные данные для сухого молока: мешок 15,8 ч (+) и 11,7 ч (-), палета 46,7 ч (+), 45 ч (-). Разработано программное обеспечение для расчета времени охлаждения потребительской упаковки молочных консервов.

3. При низкотемпературном хранении сухого цельного молока выявлено отсутствие динамики физико-химических, функционально-технологических, термодинамических, микробиологических и органолептических показателей лабораторных образцов в хранении при температуре минус 20 °С в течение 40 дней. Установлено, что низкотемпературное хранение данного продукта не повлияло на количественный и качественный выход восстановленного молока. Показано, что на качество сухого цельного молока не влияли переход через точку росы и критические колебания температуры, независимо от того, соприкасается ли внутренняя поверхность упаковки с продуктом или отделена от него воздушной прослойкой. Установлено отсутствие роста микроорганизмов при принудительной контаминации поверхности упаковки дрожжами и плесневыми грибами с симуляцией последующего перехода через точку росы. Разработано универсальное программное обеспечение: «Программа для расчетов «точки росы» в хранении для сухого молока в промышленной упаковке».

4. Установлены закономерности фазовых переходов влаги в моделях-аналогах (сахарных, молочных и сахарно-молочных растворов) и промышленных образцах сгущенного молока с сахаром при замораживании и оттаивании в зависимости от природы и концентрации растворенных компонентов. Показано, что с увеличением концентрации сухих веществ криоскопическая температура понижалась, время замораживания и период фазового перехода сокращались для моделей-аналогов соответственно в 5, 1,7 и 1,4 раза. Применительно к моделям-аналогам было установлено, что потеря текучести продукта наступала при температуре минус (30 ± 1) °С при хранении более двух часов, что сопоставимо с их хранением на

протяжение 54 минут при температуре минус (35 ± 1) °С. Установлены закономерности фазовых переходов влаги при низких отрицательных температурах в молочных системах промежуточной влажности с различной концентрацией сухих веществ (73,5%, 69,5%, 65,5% и 48,5%) и 65-% сахарном растворе. Разработан протокол, включающий три температурные программы с различными скоростями охлаждения и последовательностью нагрев-охлаждение: стандартная, модифицированная и циклическая. Установлено, что применение циклической температурной программы позволило кристаллизоваться большей части слабосвязанной влаги в сгущенном молоке с сахаром, т.к. нагревание было заменено охлаждением в момент начала кристаллизации образца. Таким образом в замороженное состояние перешло 6,1% массовой доли влаги, точка замерзания была зарегистрирована при минус $(32,2 \pm 0,2)$ °С, температура стеклования – минус 47,3 °С, энтальпия плавления составляла 20,5 Дж/г. Получены значения криоскопических температур для всех исследованных растворов, определены значения температур стеклования и энтальпий плавления. На базе проведенных исследований построена диаграмма фазовой системы «сухие вещества сгущенного молока с сахаром – вода». Доказано, что теплофизические свойства сгущенного молока с сахаром аналогичны системе «сахароза – вода». Теоретически установлено, что процесс кристаллизации может начаться при температуре минус 27,6 °С и ниже. На практике температура должна быть еще ниже ввиду способности образца к переохлаждению и стеклованию. При быстром охлаждении ($\beta \geq 25$ °С/мин) сгущенное молоко с сахаром стеклует при температуре минус 45,5 °С. Кристаллизация влаги при этом может происходить частично или вообще отсутствовать. Практическая значимость данного этапа исследований заключается в определении температурных диапазонов кристаллизации влаги.

5. На моделях-аналогах сгущенного стерилизованного молока с содержанием сухих веществ 12,5 %, 25,0 %, 37,5 %, 50,0 % доказано, что количество циклов (до трех) замораживания-размораживания оказывает влияние на качественные характеристики восстановленного молока. Установлено, что процесс теплопереноса зависит от свойств теплоносителя и концентрации анализируемой модели. Выявлено, что трехкратный цикл замораживания не оказывает значимого влияния на титруемую кислотность. Термоустойчивость и нерастворимый осадок анализируемых моделей коррелировали с повышением концентрации и кратностью циклов замораживания. Установлено, что для аналогов сгущенного стерилизованного молока и концентрированных замороженных блоков молока-сырья три цикла замораживания оказывают негативное влияние на кинетическую устойчивость жировой фазы в 1,5 раза и более. Отмечено снижение показателя «эффективность гомогенизации» более чем на 11 %.

6. Исследовано влияние хранения сухих, сгущенных с сахаром и сгущенных стерилизованных молочных консервов на показатели их качества в квазиравновесных атипичных условиях.

6.1. Установлено влияние режимов промышленного хранения сухого молока на показатели качества продукции. Выявлено отсутствие значимой динамики массовой доли влаги и показателя «активность воды» в герметично упакованных

промышленных образцах сухого молока на протяжении всего срока хранения независимо от внешних условий. Краевой угол смачивания в образцах сухого молока увеличился с $16,87 \pm 1,96^\circ$ для обезжиренного и с $53,33 \pm 1,86^\circ$ для цельного до $39,92 \pm 1,37^\circ$ и $71,35 \pm 2,07^\circ$ соответственно. Значения титруемой кислотности всех образцов и индекс растворимости сухого цельного молока, хранившихся при минус $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ и $(6 \pm 1)^\circ\text{C}$, не превышали нормируемых значений на конец срока хранения. При хранении образцов сухого цельного молока в нижнем ряду палеты при температуре $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$ индекс растворимости вырос до регламентируемого значения $0,2 \text{ см}^3$ сырого остатка на 18-й месяц хранения. Для образцов сухого обезжиренного молока превышение значения $0,2 \text{ см}^3$ сырого остатка выявлено: при минус $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ – 18-й месяц в нижнем ряду, 21,6-й месяц в верхнем ряду; при $(6 \pm 1)^\circ\text{C}$ – 21,6-й месяц в нижнем ряду; при $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$ – 15-й месяц в нижнем ряду, 18-й месяц – в 5 и 0 рядах. Время, необходимое для появления первых признаков коагуляции, при $(140 \pm 1)^\circ\text{C}$ в образцах сухого молока обезжиренного и цельного сократилось в 2,6-3 и 2,7-3,4 раза соответственно. Микробиологические показатели соответствовали требованиям, установленным ТР ТС 021/2011 и ТР ТС 033/2013. При проведении органолептического анализа установлено значительное комкование только в образцах сухого цельного молока (комочки до 5 см, которые при физическом воздействии разрушались), коррелирующее с рядностью укладки и продолжительностью хранения. Наибольшие изменения гранулометрического состава отмечены в образцах сухого цельного молока в 10 ряду палеты при $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$: с 0 по 18-й месяц хранения средний размер частиц ($D[4,3]$) увеличился со 120 мкм до 258 мкм, D_{90} с 209 мкм до 559 мкм. Полученные данные позволили ранжировать факторы влияния в порядке: ряд-время-температура. Для критичных изменений в показателях решающим фактором являлась только температура $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$.

6.2. Установлено, что низкотемпературное хранение при минус $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ и минус $(15 \pm 1)^\circ\text{C}$ сгущенного молока с сахаром в течение 28,8 месяцев не оказывает значительного влияния на продукт. Значения титруемой кислотности и вязкости, размеры кристаллов лактозы, микробиологические и органолептические показатели, а также коэффициент устойчивости жировой фазы не выходили за пределы, установленные нормативной и технической документацией. Результаты исследования нормируемых показателей качества при хранении $(6 \pm 1)^\circ\text{C}$ и $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$ показали, что они не превышали регламентированных значений на 21 и 12 месяцы хранения соответственно. Основные изменения в продукте при $(6 \pm 1)^\circ\text{C}$ были связаны с излишним повышением вязкости, а при $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$ – с потемнением продукта и появлением карамелизованного привкуса. Для образцов, хранившихся при $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$, отмечена дестабилизация жировой фазы.

6.3. Определено, что цельное сгущенное стерилизованное молоко, замороженное при температуре минус $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$, выдерживает двухкратный цикл размораживания. В то время как при минус $(15 \pm 1)^\circ\text{C}$ – не более одного цикла, при этом отмечено менее резкое падение термоустойчивости в исследуемых образцах. Установлено, что второй и последующие циклы замораживания способствуют повышению количества нерастворимого осадка, наиболее выражен процесс при замораживании до минус $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$. Выявлено, что при температурах минус

(30±1) °С, минус (15±1) °С, (6±1) °С и (25±3) °С термоустойчивость образцов не меняется в течение всего периода хранения, 18 месяцев, 15 и 12 месяцев соответственно. Установлено, что минимальные изменения по отстою жировой фазы, отмечены в образцах сгущенного стерилизованного молока, хранившегося при (6±1) °С, а максимальные – сгущенного стерилизованного молока, хранившегося при (25±3) °С. Показано, что при низких отрицательных температурах образцы характеризовались существенным ростом коэффициента устойчивости жировой фазы. В целом значения коэффициента устойчивости для всех образцов не превышали значения 0,14 на последний месяц хранения.

7. Используя полученные данные по растворимости сухого молока в зависимости от температуры его хранения и расположения мешка в палете, разработан алгоритм оценки оптимальности укладки сухого молока. Граничным условием, на котором базируется алгоритм, является индекс растворимости. Разработанный аналитический подход может быть применим для оценки любых сыпучих продуктов при соответствующей замене оценочных критериев. При этом обеспечивается оптимум высоты загрузки и максимальная продолжительность хранения. Полученное математическое описание влияния продолжительности хранения при различных температурах на индекс растворимости позволило установить оптимальную температуру хранения сухого молока – ≤ 6 °С. В диапазоне температур от 0 до 6 °С максимальная загрузка не должна превышать 11 слоев, а при температуре < 0 °С – 12 слоев. При этом предельная продолжительность хранения не превышает 21 мес.

8. В результате исследований рекомендованы следующие сроки годности молочных консервов, учитывающие коэффициент резерва – 1,2:

Внешние условия		Продукт, срок годности, мес.			
Температура, °С	Влажность воздуха, %	СОМ ¹	СЦМ ¹	СТ ²	СТ ²
от минус 30 до 0	нерегулируемая	15	18	24	-
от 0 до 10	≤85	18	18	18	18
от 10 до 25	≤50	12	15	9	12
от минус 30 до 25	≤50	12	15	-	-
от минус 30 до 10	≤85	-	-	18	-

¹ упаковано в многослойные мешки;

² упаковано в металлические банки № 7.

9. Проведена промышленная апробация и получены соответствующие акты. По результатам работы разработаны и внедрены в промышленность: Изменение №1 ТТИ ГОСТ 33629-001 «Консервы молочные. Молоко сухое», Изменение №1 ТТИ ГОСТ 31688-001 «Консервы молочные. Молоко и сливки сгущенные с сахаром», ТТИ ГОСТ 34254-001 «Консервы молочные. Молоко сгущенное стерилизованное».

Рассчитаны затраты производства на замораживание до минус 30 °С и хранение продукции в расчете на одну единицу упаковки: молоко цельное сгущенное с сахаром – 3,34 руб./год; молоко цельное сгущенное стерилизованное – 3,63 руб./год; сухое молоко – 33,9 руб./год. Расчеты проведены с учетом стоимости электроэнергии 6,5 руб. без НДС/кВт·ч.

Список трудов, опубликованных по материалам диссертации

Монографии

1. Рябова, А. Е. Молочная промышленность России: реалии в историческом контексте / А. Е. Рябова, Н. С. Пряничникова, С. А. Хуршудян. – Москва : ФГАНУ «ВНИМИ», 2022. – 163 с. – ISBN 978-5-6046913-4-2. – DOI 10.37442/978-5-6046913-4-2. – EDN URBIVH.

Статьи в журналах, индексируемых в WoS/Scopus

2. Ryabova, A. E. Effects of storage conditions on milk powder properties / A. E. Ryabova, V. K. Semipyatniy, A. G. Galstyan // Journal of Dairy Science. – 2023. – Vol. 106. – No 10. – P. 6741-6758. – DOI 10.3168/jds.2022-23094. – EDN ASMZQY.

3. Ryabova, A. E. Phase transitions of sweetened condensed milk in extended storage temperature ranges / A. E. Ryabova, V. A. Tolmachev, A. G. Galstyan // Food Processing: Techniques and Technology. – 2022. – Vol. 52. – No 3. – P. 526-535. – DOI 10.21603/2074-9414-2022-3-2379. – EDN XIKMOP.

4. Oganesyants, L. Multi-criteria food products identification by fuzzy logic methods / L. Oganesyants, V. Semipyatniy, A. Galstyan, R. Vafin, S. Khurshudyan, A. Ryabova // Foods and Raw Materials. – 2020. – Vol. 8. – No 1. – P. 12-19. – DOI 10.21603/2308-4057-2020-1-12-19. – EDN BRQCOC.

5. Galstyan, A. G. Effects of critical fluctuations of storage temperature on the quality of dry dairy product / A. G. Galstyan, A. N. Petrov, E. E. Illarionova, V. K. Semipyatniy, S. N. Turovskaya, A. E. Ryabova, [et al.] // Journal of Dairy Science. – 2019. – Vol. 102. – No 12. – P. 10779-10789. – DOI 10.3168/jds.2019-17229. – EDN CCCGCK.

6. Galstyan, A. G. Technological additives as an element of dry milk properties directed formation / A. G. Galstyan, S. N. Turovskaya, A. E. Ryabova, E. E. Illarionova, V. K. Semipyatniy, I. A. Radaeva, A. N. Petrov [et al.] // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия геологии и технических наук. – 2019. – Vol. 4. – No 436. – P. 95-102. – DOI 10.32014/2019.2518-170X.102. – EDN VHKHNW.

7. Turovskaya, S. N. Water Microelement Composition Influence on the Efficiency of the Milk Powder Dissolution Process / S. N. Turovskaya, A. N. Petrov, I. A. Radaeva, E. E. Illarionova, V. K. Semipyatniy, A. E. Ryabova // Food Systems. – 2019. – Vol. 2. – No 1. – P. 9-15. – DOI 10.21323/2618-9771-2019-2-1-9-15. – EDN WMIGFS.

8. Oganesyants, L. A. Base matrices – invariant digital identifiers of food products / L. A. Oganesyants, S. A. Khurshudyan, A. G. Galstyan, V. K. Semipyatniy, A. E. Ryabova [et al.] // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия геологии и технических наук. – 2018. – Vol. 6. – No 432. – P. 6-15. – DOI 10.32014/2018.2518-170X.30. – EDN VRSSGA.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

9. Толмачев, В. А. Концентрированные молочные модельные системы: изменение качества в процессе низкотемпературного хранения / В. А. Толмачев, А. Е. Рябова // Молочная промышленность. – 2023. – № 5. – С. 94-96. – DOI. 10.21603/1019-8946-2023-5-18 – EDN THUJGE.

10. Рябова, А. Е. Исследование теплофизических свойств стуженного молока с сахаром / А. Е. Рябова // Пищевая промышленность. – 2023. – № 2. – С. 52-55. – DOI 10.52653/PPI.2023.2.2.012. – EDN UTVFVM.
11. Хуршудян, С. А. Качество и безопасность пищевых продуктов. Трансформация понятий / С. А. Хуршудян, Н. С. Пряничникова, А. Е. Рябова // Пищевая промышленность. – 2022. – № 3. – С. 8-10. – DOI 10.52653/PPI.2022.3.3.001. – EDN НТСКFL.
12. Рябова, А. Е. Влияние условий хранения на качество сухого молока / А. Е. Рябова // Молочная промышленность. – 2021. – № 7. – С. 56-57. – DOI 10.31515/1019-8946-2021-07-56-57. – EDN FKDENM.
13. Хуршудян, С. А. Качество продукции: проблема обобщенной модели / С. А. Хуршудян, А. Е. Рябова // Контроль качества продукции. – 2021. – № 5. – С. 50-53. – DOI 10.35400/2541-9900-2021-5-50-53. – EDN FAOOIO.
14. Хуршудян, С. А. Аналитические измерения в экспертизе пищевых продуктов / С. А. Хуршудян, Е. Г. Лазарева, А. Е. Рябова, И. Ю. Михайлова // Контроль качества продукции. – 2020. – № 6. – С. 38-41. – DOI 10.35400/2541-9900-2020-6-38-41. – EDN GTSDIN.
15. Радаева, И. А. Влияние неординарных условий гидратации сухих молочных продуктов на качество горячих напитков / И. А. Радаева, Е. Е. Илларионова, С. Н. Туровская, А. Е. Рябова // Молочная промышленность. – 2019. – № 7. – С. 38-41. – DOI 10.31515/1019-8946-2019-6-38-41. – EDN XNIVEO.
16. Семипятный, В. К. Экспериментальный критерий оценки энергоэффективности процессов растворения в пищевой промышленности / В. К. Семипятный, С. А. Хуршудян, А. Е. Рябова, Р. Р. Вафин, А. Н. Петров // Пиво и напитки. – 2019. – № 1. – С. 32-36. – EDN EWUZYS.
17. Рябова, А. Е. Совместимость пищевых продуктов. Термины и определения / А. Е. Рябова // Пищевая промышленность. – 2019. – № 10. – С. 47-50. – DOI 10.24411/0235-2486-2019-10156. – EDN UNLQFG.
18. Хуршудян, С. А. Применение оптических анализаторов в практике контроля качества сырья и пищевых продуктов / С. А. Хуршудян, В. К. Семипятный, А. Е. Рябова [и др.] // Пищевая промышленность. – 2019. – № 3. – С. 22-25. – EDN JKNHZZ.
19. Радаева, И. А. Принципы обеспечения качества отечественного сухого молока / И. А. Радаева, Е. Е. Илларионова, С. Н. Туровская, А. Е. Рябова [и др.] // Пищевая промышленность. – 2019. – № 9. – С. 54-57. – DOI 10.24411/0235-2486-2019-10145. – EDN EPADVS.
20. Хуршудян, С. А. Стуженное молоко: вкус детства / С. А. Хуршудян, С. Н. Туровская, А. Е. Рябова [и др.] // Контроль качества продукции. – 2019. – № 5. – С. 40-44. – EDN ZFCOPR.
21. Хуршудян, С. А. Мониторинг качества молочных продуктов / С. А. Хуршудян, А. Е. Рябова, Р. Р. Вафин [и др.] // Молочная промышленность. – 2018. – № 11. – С. 23-24. – EDN VLCUNC.
22. Рябова, А. Е. Совершенствование методологии оценки консистенции продуктов, склонных к спонтанной кристаллизации сахаров / А. Е. Рябова, С. А. Хуршудян, В. К. Семипятный // Пищевая промышленность. – 2018. – № 12. – С. 74-76. – EDN MKFEUX.

23. Галстян, А. Г. Интегрирование процесса гетерогенного кристаллообразования в технологию сгущенных молочных продуктов с сахаром / А. Г. Галстян, А. Е. Рябова, С. Н. Туровская, А. Н. Петров // *Хранение и переработка сельхозсырья*. – 2015. – № 11. – С. 11-15. – EDN VOSHIB.

Статьи в материалах конференций и журналах, индексируемых в РИНЦ

24. Рябова, А. Е. Актуализация сроков годности и условий хранения молочных консервов: изменения в действующие инструкции / А. Е. Рябова, А. Н. Петров, Н. С. Пряничникова // *Переработка молока*. – 2023. – № 8. – С. 37. – EDN: ZSZHOY.

25. Рябова, А. Е. Динамика нерастворимого осадка в концентрированных молочных системах после замораживания / А. Е. Рябова // *Пищевые инновации и биотехнологии : Сборник тезисов* – Кемерово: КемГУ, 2023. – С. 189-191. – EDN RVAGZK.

26. Рябова, А. Е. К вопросу о влиянии температуры хранения на потребительские качества сухого цельного молока / А. Е. Рябова // *Пищевые инновации и биотехнологии : Сборник тезисов* – Кемерово: КемГУ, 2022. – С. 310-312. – EDN NXBRWO.

27. Толмачев, В. А. Термоустойчивость как критерий абиогенной деградации дефростированных концентратов молока / В. А. Толмачев, А. Е. Рябова // *Актуальные вопросы производства сыра, масла и другой молочной продукции : Сборник материалов конференции* – Углич: ВНИИМС, 2022. – С. 131-134. – EDN UALNOU.

28. Толмачев, В. А. Влияние низкотемпературного хранения на молочные концентраты / В. А. Толмачев, А. Е. Рябова // *Молодые исследователи агропромышленного и лесного комплексов – регионам* – Вологда-Молочное: Вологодская государственная молочно-хозяйственная академия им. Н.В. Верещагина, 2022. – С. 142-146. – EDN QVLBKO.

29. Рябова, А. Е. Влияние температур хранения на консистенцию сухого молока / А. Е. Рябова, О. Е. Минибаева // *Пищевые инновации и биотехнологии : сборник тезисов* – Кемерово: КемГУ, 2021. – С. 240-242. – EDN VZXOQI.

30. Рябова, А. Е. Инстантный напиток - перспективная форма пищевого продукта / А. Е. Рябова, В. К. Семипятный // *Актуальные вопросы молочной промышленности, межотраслевые технологии и системы управления качеством*. – 2020. – Т. 1. – № 1(1). – С. 469-474. – DOI 10.37442/978-5-6043854-1-8-2020-1-469-474. – EDN USXRHJ.

31. Рябова, А. Е. Гетерогенная кристаллизация лактозы - технологическая совместимость сырьевых компонентов / А. Е. Рябова // *Перспективные исследования и новые подходы к производству и переработке сельскохозяйственного сырья и продуктов питания : Сборник научных трудов* – Углич: ФГБНУ "ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова" РАН, 2019. – С. 288-292. – EDN QUVHST.

32. Радаева, И. А. Обзор нормативной документации для производства молочных консервов / И. А. Радаева, Е. Е. Илларионова, С. Н. Туровская, А. Н. Петров, А. Е. Рябова // *Переработка молока*. – 2019. – № 10(240). – С. 12-17. – DOI 10.33465/2222-5455-2019-10-12-17. – EDN GKOEMD.

33. Радаева, И. А. К вопросу зависимости эффективности процесса гидратации сухого молока от качества пищевой воды / И. А. Радаева, Е. Е. Илларионова, С. Н. Туровская, В. К. Семипятный, А. Е. Рябова // *Переработка молока*. – 2019. – № 10(240). – С. 62-65. – DOI 10.33465/2222-5455-2019-10-62-65. – EDN LOROEB.

34. Туровская, С. Н. К вопросу расширения ассортимента сгущенных стерилизованных консервов / С. Н. Туровская, И. А. Радаева, Е. Е. Илларионова, А.Е. Рябова [и др.] // Переработка молока. – 2018. – № 11(229). – С. 12-15. – EDN VSUFZU.

35. Рябова, А. Е. Вода - компонент технологии и продукта / А. Е. Рябова, М. Н. Стрижко, И. Ю. Михайлова // Актуальные вопросы индустрии напитков. – 2018. – № 2. – С. 141-144. – DOI 10.21323/978-5-6041190-3-7-2018-2-141-144. – EDN XVАОИИ.

36. Рябова, А. Е. Экранирование активных зон кристаллов лактозы с применением имитационных зародышевых центров / А. Е. Рябова, А. Г. Галстян, Т. И. Малова [и др.] // Научное обеспечение молочной промышленности (микробиология, биотехнология, технология, контроль качества и безопасности, стандартизация) : Сборник научных трудов / ФГБНУ "ВНИМИ". – Москва : ООО "Франтера", 2016. – С. 207-213. – EDN DMRRCD.

37. Галстян, А. Г. К вопросу об усовершенствовании математического аппарата оценки коэффициента однородности кристаллов лактозы / А. Г. Галстян, С. Н. Туровская, И. А. Радаева, В.В. Карапетян, А.Е. Рябова [и др.] // Научное обеспечение молочной промышленности микробиология, биотехнология, технология, контроль качества и безопасности : Сборник научных трудов / ФГБНУ «ВНИМИ». – Москва: ВНИМИ, 2015. – С. 30-35. – EDN ZSFVLT.

38. Туровская, С. Н. Аспекты оценки коэффициента однородности кристаллизации лактозы / С. Н. Туровская, А. Е. Рябова, В. К. Семипятный, А. Г. Галстян, А. Н. Петров // Переработка молока. – 2015. – № 7(189). – С. 42-43. – EDN UNFCQX.

39. Семипятный, В. К. Развитие научных основ процесса растворения сухого молока / В. К. Семипятный, А. Е. Рябова, М. Н. Стрижко, А. Г. Галстян // Международная научно-практическая конференция "Биотехнология и качество жизни" : Материалы конференции – Москва: ЗАО "Экспо-биохим-технологии", 2014. – С. 355-356. – EDN STCTID.

Результаты интеллектуальной деятельности

40. Программа расчета времени охлаждения жестебанки сгущенного молока / А. Е. Рябова, И. А. Бурков, В. К. Семипятный [и др.] Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023663645 от 27.06.2023. – EDN: XZFNFG

41. Программа расчета числа Фурье по номограмме для охлаждения объектов простых форм / А. Е. Рябова, В. К. Семипятный, Н. С. Пряничникова [и др.] Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023663646 от 27.06.2023. – EDN: OFTYIN

42. Программа для расчетов «точки росы» в хранении для сухого молока в промышленной упаковке / А. Е. Рябова, В. К. Семипятный, Н. С. Пряничникова [и др.] Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022668889 от 13.10.2022. – EDN WSRUJV.

43. Проектирование цельномолочных продуктов повышенной биологической ценности / З. С. Зобкова, В. К. Семипятный, Е. Г. Лазарева, Н. С. Пряничникова, А. Е. Рябова [и др.] Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022680405 от 01.11.2022. – EDN KEVSSF.

44. Программа для многокритериальной идентификации продукта / В. К. Семипятный, С. А. Хуршудян, С. Н. Туровская, З.Ю. Беякова, А.Г. Галстян, А.Е. Рябова.

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018662200 от 01.10.2018. – EDN IKGOIH.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

КУС – краевой угол смачивания;

МК – молочные консервы;

ПК – программный комплекс;

ПО – программное обеспечение;

СВ – сухие вещества;

СГ – сгущенное молоко с сахаром;

СМ – сухое молоко;

СОМ – сухое обезжиренное молоко;

СТ – сгущенное стерилизованное молоко;

СЦМ – сухое цельное молоко;

ТТИ – типовая технологическая инструкция.

СПИСОК ТЕРМИНОВ

хранимоустойчивость: способность пищевой системы сохранять физико-химические, микробиологические, органолептические и функционально-технологические показатели в установленных диапазонах в течение определенного промежутка времени с учетом воздействия внешних условий;

квазиравновесные условия: незначительное постоянное отклонение температуры от равновесной;

атипичные условия: условия хранения молочных консервов, отличные от ранее рекомендованных;

промышленный способ хранения сухого молока: хранение сложенных мешков сухого молока на деревянных поддонах по три в ряд не более 10 рядов в высоту.