

Федеральное государственное автономное научное учреждение  
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»  
(ФГАНУ «ВНИМИ»)

На правах рукописи



Рябова Анастасия Евгеньевна

ХРАНИМОУСТОЙЧИВОСТЬ МОЛОЧНЫХ КОНСЕРВОВ В  
КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ АТИПИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Специальность 4.3.3 Пищевые системы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант

доктор технических наук, академик РАН

Петров Андрей Николаевич

Москва, 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1 Молочные консервы. Классификация и их ассортимент.....	15
1.2 Состояние и анализ современного рынка молочных консервов.....	17
1.3 Биологические принципы консервирования и принципиальные технологические схемы .....	21
1.4 Особенности структуры и формы связи влаги в пищевых системах .....	25
1.5 Технологические принципы продления сроков годности .....	32
1.6 Специфические реакции потери качества молочных консервов .....	37
1.7 Методологические базы оценки качества и безопасности молочных консервов.....	46
1.8 Классические представления о процессах замораживания и оттаивания.....	55
Заключение .....	58
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	60
2.1 Структура, организация и схема исследований.....	60
2.2 Объекты исследования .....	61
2.3 Лабораторные экспериментальные стенды .....	62
2.4 Подготовка образцов и закладка на хранение.....	63
2.5 Алгоритмы моделирования времени термокомпенсации и точки росы .....	68
2.6 Методы исследования.....	72
2.6.1 Стандартизованные методы исследования .....	72
2.6.2 Общеизвестные методы исследования .....	75
ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ НА КАЧЕСТВО МОЛОЧНЫХ КОНСЕРВОВ.....	89
3.1 Модели охлаждения и замораживания молочных консервов .....	90
3.1.1 Расчетно-геометрическая модель.....	90
3.1.2 Математическая модель .....	93
3.1.3 Обработка результатов расчета .....	94

3.1.3.1 Моделирование банки .....	94
3.1.3.2 Моделирование коробки .....	99
3.1.3.3 Моделирование мешка с сухим молоком .....	107
3.1.3.4 Моделирование палеты с мешками сухого молока .....	111
3.1.3.5 Моделирование палеты с коробками .....	115
3.1.4. Выбор алгоритма для создания программы расчета времени охлаждения единичной банки .....	119
3.1.4.1 Оценка времени охлаждения .....	119
3.1.4.2 Динамический расчет охлаждения продукта .....	121
3.2 Предварительные исследования низкотемпературного хранения молочных консервов.....	124
3.2.1. Исследование влияния низкотемпературного хранения на показатели качества сухого молока .....	124
3.2.2 Исследование фазовых переходов в сгущенном молоке с сахаром .....	130
3.2.3 Исследование свойств размороженного молока различной концентрации.....	156
Заключение .....	160
<b>ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ ФОРМ СУХОГО МОЛОКА ПРИ ХРАНЕНИИ В РАСШИРЕННОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР.....</b>	<b>162</b>
4.1 Температура как фактор продления срока годности сухого молока .....	164
4.1.1 Изменение физико-химических и технологических показателей .....	165
4.1.2 Изменение микробиологических показателей .....	177
4.1.3 Изменение органолептических показателей .....	179
4.2 Самопрессование как фактор изменения хранимоустойчивости порошкообразных продуктов.....	182
4.3 Моделирование процесса рациональной укладки мешков сухого молока в зависимости от внешних условий хранения .....	193
Заключение .....	200

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА МОЛОКА ЦЕЛЬНОГО СГУЩЕННОГО С САХАРОМ ПРИ ХРАНЕНИИ В РАСШИРЕННОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР .....	202
5.1 Температура как фактор продления срока годности сгущенного молока с сахаром .....	202
5.1.1 Изменение физико-химических показателей .....	203
5.1.2 Изменение микробиологических показателей .....	206
5.1.3 Изменение органолептических показателей .....	207
5.1.4 Исследования перепадов температур в хранении на качество сгущенного продукта с сахаром .....	208
Заключение .....	210
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА МОЛОКА СГУЩЕННОГО (КОНЦЕНТРИРОВАННОГО) СТЕРИЛИЗОВАННОГО ПРИ ХРАНЕНИИ В РАСШИРЕННОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР .....	211
6.1 Температура хранения как фактор изменения хранимоустойчивости сгущенного стерилизованного молока .....	212
6.1.1 Изменение функционально-технологических показателей при хранении продукта в расширенном диапазоне температур .....	214
Заключение .....	217
ГЛАВА 7. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	218
7.1 Разработка изменений к типовой технологической инструкции по хранению сухих молочных консервов .....	218
7.2 Разработка изменений к типовой технологической инструкции по хранению сгущенного молока с сахаром .....	220
7.3 Разработка типовой технологической инструкции по хранению сгущенного (концентрированного) стерилизованного молока .....	222
ГЛАВА 8. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	225
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	232
СПИСОК ТЕРМИНОВ .....	232

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	233
Приложение А. Титульные листы разработанной документации .....	256
Приложение Б. Акты апробации .....	260
Приложение В. Расчет затрат на охлаждение и поддержание в продукте целевой температуры.....	279
Приложение Г. Свидетельства о Государственной регистрации программ для ЭВМ .....	283
Приложение Д. Дипломы .....	288

## ВВЕДЕНИЕ

**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», ВНИХИ-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.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Молочные консервы. Классификация и их ассортимент

Регламентированное в ТР ТС 033/2013 определение однородных терминов – «молочные консервы», «молочные составные консервы», «молокосодержащие консервы», «молокосодержащие консервы с заменителем молочного жира» – сухие или концентрированные (сгущенные), упакованные молочные, молочные составные, молокосодержащие продукты, молокосодержащие продукты с заменителем молочного жира, дано в очень общей формулировке и не отражает особенностей этой группы продуктов. Более полное представление о сущности термина «молочные консервы» дает трактовка Радаевой И. А.: продукты из натурального молока или молока и пищевых наполнителей (компонентов), которые в результате специальной обработки (стерилизации, высушивания, сгущения, добавления осмотически деятельных веществ) и упаковки могут длительное время сохранять свои свойства без изменений [1–3]. Позже Галстян А. Г. интерпретировал термин «молочные консервы» следующим образом: продукты переработки молока со сроком годности 181 сутки и более, при температуре хранения выше 0 °С, в течение которого регламентирована их безопасность и пищевая ценность [4]. Последнее определение термина позволяет выделить две основополагающие характеристики молочных консервов: минимально необходимая продолжительность хранения и ограниченные температурные условия. При этом указанные характеристики несколько сужают функционал данной группы продукции.

В настоящий момент молочные консервы на рынке представлены широким ассортиментом. Отличительной особенностью технологий консервирования молока и молочных продуктов является концентрирование сухих веществ [5]. Соответственно в зависимости от содержания влаги и, как следствие, технологии производства их можно разделить на две большие группы – сгущенные (концентрированные) и сухие продукты [5, 6]. Товароведческая классификация предполагает дальнейшее деление групп на подгруппы: молочные консервы без

пищевых наполнителей (приготовленные из натурального сырья), с пищевыми наполнителями и молочные консервы для детского и диетического питания. Наполнение подгрупп видами готовой продукции возможно с учетом их химического состава, технологии, биологических свойств, целевого назначения [5, 7, 8]. Данная система классификации представляет собой сложную структуру с большим количеством интерпретаций.

Упрощенная классификация молочных консервов представлена на Рисунке 1.1. Основными принципами систематизации приняты: способ производства, вид продукции.

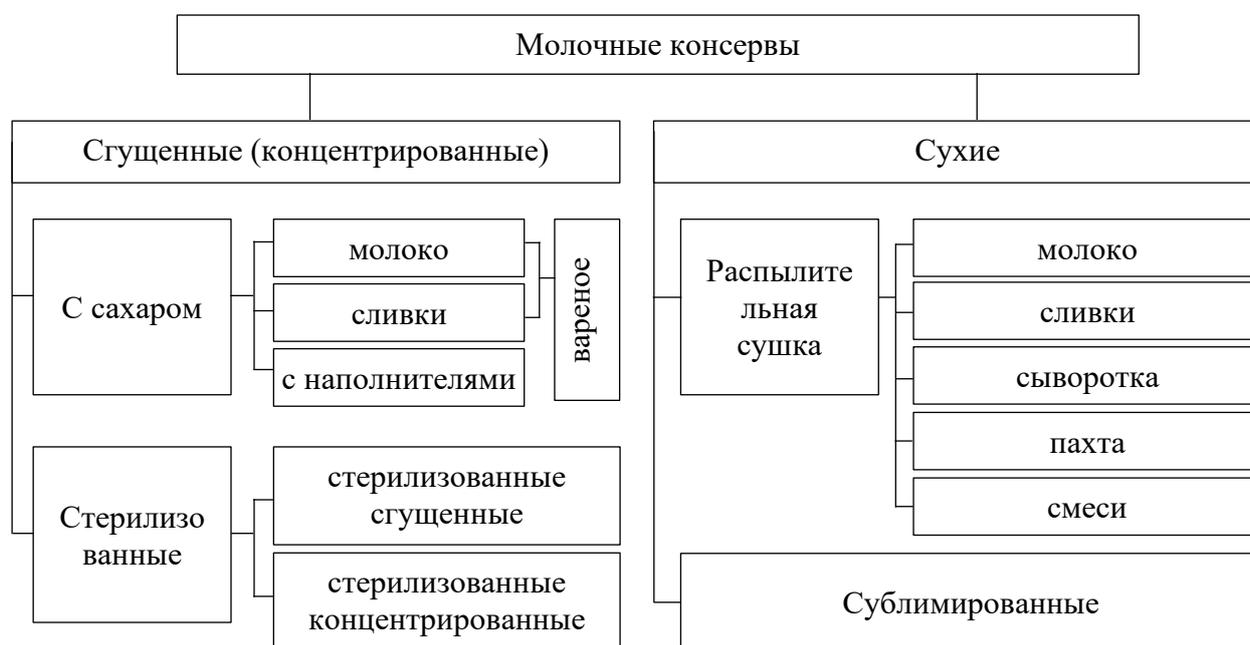


Рисунок 1.1 – Классификация молочных консервов

К сухим молочным продуктам относятся продукты с массовой долей влаги не более 10%, активностью воды менее 0,6 и длительными сроками хранения (не менее 181 суток) [4], полученные путем высушивания молока, сливок, пахты, сыворотки и молочных продуктов на распылительных или сублимационных сушилках. По структуре они относятся к сыпучим порошкам [9–11].

Сгущенные (концентрированные) молочные продукты представляют собой пищевые продукты со сроком хранения не менее 8 месяцев, полученные путем выпаривания части влаги с дальнейшим внесением консервирующего компонента

(сахарозы) или стерилизацией. Для расширения ассортиментной линейки продукта могут использовать различные наполнители (кофе, какао, цикорий и др.) [9, 12].

Большее распространение у потребителей получили молоко и сливки сгущенные с сахаром, молоко сгущенное стерилизованное, молоко и сливки сухие [2, 3, 13].

Помимо товароведческой классификации в мировой практике принято разделять молочные консервы по значению показателя «активность воды» ( $a_w$ ):  $a_w = 0,99-0,90$  – продукты с высокой влажностью (ПВВ);  $a_w = 0,90-0,60$  – продукты с промежуточной влажностью (ППВ);  $a_w = 0,60-0,01$  – продукты с низкой влажностью (ПНВ). Каждой группе соответствует содержание влаги ( $W$ ) в продукте:  $W_{ПВВ} \geq 40\%$ ;  $W_{ППВ} = 7-40\%$ ;  $W_{ПНВ} \leq 7\%$  [4, 14, 15].

## **1.2 Состояние и анализ современного рынка молочных консервов**

На состояние рынка молочных продуктов влияют объемы получения молока-сырья и потребления продуктов его переработки, объемы экспорта и импорта, состояние перерабатывающих предприятий, характер спроса на готовые продукты [16]. По данным аналитических центров [17] в последние годы в РФ производство молока составляло порядка 32,2 млн. т, существенно изменились принципы и подходы оценки качества.

Объемы производства молочных консервов (молоко и сливки сухие, молоко и сливки сгущенные) неустойчивы в связи со значительной волатильностью рынка. Например, в 2016 г. из-за увеличения импорта сухого молока с низкой ценой, на рынке предложения превысили спрос, что вынудило отечественных производителей сократить его производство [16]. Если фрагментировать производство по территориальному признаку, то основную массу сухого молока (44%) производят в Приволжском федеральном округе, 27% – в Центральном федеральном округе, 14% – в Сибирском федеральном округе [18, 19]. Динамика производства сухого молока представлена на Рисунке 1.2. Основной спрос на сухие молочные консервы отмечается в Центральном федеральном округе [20].

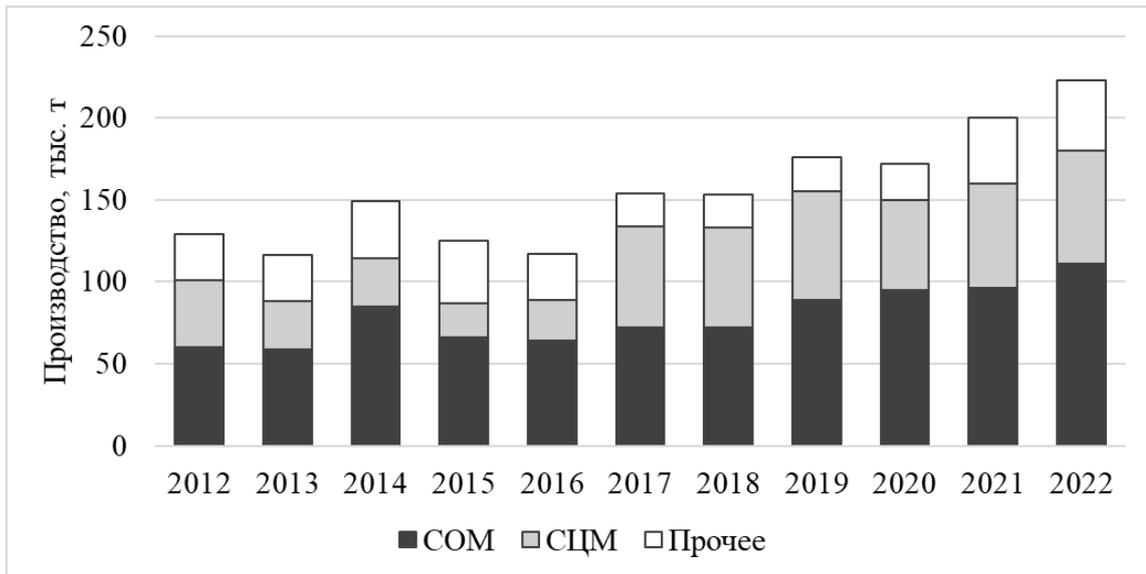


Рисунок 1.2 – Динамика производства сухого молока. (СЦМ с 2017 г. – молоко (частично обезжиренное, цельное) сухое и сублимированное от 1,5 % до 41,9 % жирности)

Динамика производства различных ассортиментных форм сгущенного молока по данным Росстата представлена на Рисунке 1.3 [21]. Стоит отметить, что для сгущенного молока характерно снижение объемов производства [22], несмотря на то, что возрастает его потребление со стороны кондитерских предприятий [23, 24]. В структуре производства и потребления превалирует Центральный федеральный округ – 65% [22].

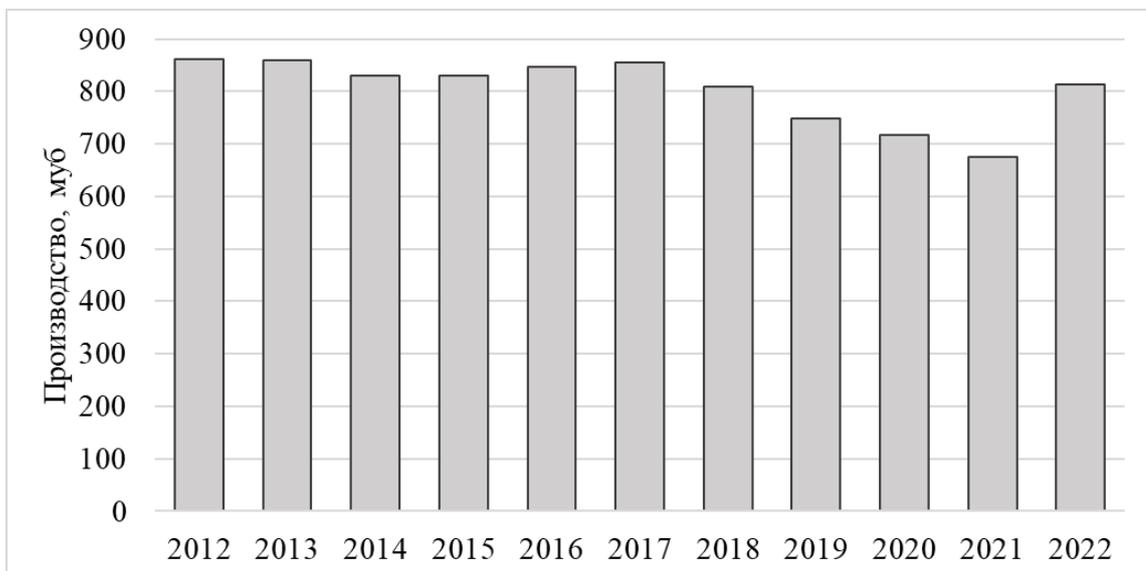


Рисунок 1.3 – Динамика производства сгущенного молока (\*муб – миллион условных банок)

Несмотря на внушительные объемы производства молочных консервов, внутренняя потребность рынка покрыта лишь на 80%. Оставшийся часть спроса

покрывается за счет импорта продукции, основной в структуре которого является сухое молоко [16]. Большая часть поставляется из Республики Беларусь (96%) [25–27].

В то же время по данным других источников [16, 28, 29] в последние годы наметилась стабильная тенденция к снижению импорта сгущенного и сухого молока, что объясняется реализацией программы импортозамещения, запрет ввоза молочной продукции из США, Канады и стран ЕС и повышением их стоимости (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Показатели импорта молочных консервов, тыс. т

Показатель	Год						
	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Молоко и сливки сгущенные							
страны дальнего зарубежья	7,06	42,11	48,41	17,22	35,63	14,72	6,6
страны СНГ (без России)	197,76	193,88	194,32	147,76	143,33	131,82	123,9
Молоко сухое							
страны дальнего зарубежья	7,06	42,11	48,40	17,22	35,60	14,72	6,6
страны СНГ (без России)	139,34	142,49	126,25	104,19	99,82	76,60	86,7

Экспорт российских молочных консервов сокращается, что взаимосвязано со снижением объемов производства сгущенных продуктов, т.к. они составляют значимую его часть (Таблица 1.2). Например, в 2020 г. на 57% снизились их поставки в Казахстан [30]. В тоже время растут отгрузки молочной сыворотки. Основными потребителями молочных консервов остаются страны СНГ, в том числе Казахстан, Армения, Азербайджан и др. [27].

Таблица 1.2 – Показатели экспорта молочных консервов, тыс. т

Показатель	Год						
	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Молоко и сливки сгущенные							
страны дальнего зарубежья	1,15	1,14	1,01	1,02	0,96	1,11	1,29
страны СНГ (без России)	23,92	25,37	19,89	18,48	17,58	16,81	15,3

В то же время по данным ФАО ежегодная мировая торговля молочными консервами имеет положительную тенденцию (Таблица 1.3). Среди основных молочных продуктов СОМ, СЦМ и сухая сыворотка показывают высокий рост экспорта, который ежегодно прирастает на: СОМ – 5,9%, СЦМ – 2,2%. Основная часть экспортных поставок приходится на ЕС, Океанию, Северную Америку, Азию. Мировой импорт обеспечивают страны Азии, Африки, Северной и Центральной Америки за счет увеличения количества населения, урбанизации и роста благосостояния населения. В целом 90% мирового рынка молочной продукции обеспечивают 60 стран [31–36].

Таблица 1.3 – Основные показатели мирового рынка молока и молочных консервов, тыс. т

Показатель	год						
	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Молоко сырое							
Производство – всего	585907	595421	612104	627250	633008	642466	656721
В том числе:							
Коровье молоко	496845	498653	509971	519719	524306	532245	545196
Молоко др. видов животных	89062	96768	102133	107531	108702	110221	111525
Импорт	1038	1297	1256	1195	1390	1505	1582
Экспорт	1532	1799	1765	1736	1919	1944	2048
Сухое цельное молоко							
Производство	5099	4635	4809	4790	4869	4828	4621
Импорт	1009	1040	1041	1068	1203	1253	1143
экспорт	2106	2003	1957	1988	2058	2149	2111
Сухое обезжиренное молоко							
Производство	4760	4740	4728	4753	4768	4935	4759
Импорт	1131	1227	1337	1390	1441	1374	1267
Экспорт	2082	2002	2218	2377	2388	2398	2283

Увеличение мирового рынка фактически демонстрирует потенциал к производству молочных консервов в рамках мировой экономики. С учетом потенциальных возможностей по производству молока сырья Россия может занять значимое место в производстве молочных консервов и создать новое направление в импорте продукции.

### **1.3 Биологические принципы консервирования и принципиальные технологические схемы**

Промышленные технологии производства молочных консервов базируются на модификациях двух основных принципов: анабиоз и абиоз [37–39].

Методы консервирования, основанные на анабиозе, характеризуются замедлением или подавлением жизнедеятельности микроорганизмов при помощи различных физических и химических факторов [37, 39]. В основу технологии производства сухого молока (СМ) заложена модификация принципа анабиоз - ксероанабиоз, который заключается в доведении содержания влаги в продукте до минимального значения, позволяющего замедлять микробиологические и ферментативные процессы [1–3]. При содержании влаги в продукте на уровне до 10 % происходит плазмолиз микроорганизмов и прекращается их жизнедеятельность [1, 2, 40]. Модификация «осмоанабиоз», заложенная в технологию производства сгущенных молочных консервов с сахаром (СГ), базируется на аналогичном подходе – повышение осмотического давления и также приводит к плазмолизу микробных клеток. Для эффективного консервирования требуемое осмотическое давление в продукте должно составлять не менее 16 МПа. Его повышают путем частичного концентрирования сухих веществ и/или внесения осмотически активных веществ (сахароза, глюкозофруктозный сироп, фруктоза и др.) [1, 2, 41]. В основу технологии производства сгущенных (концентрированных) стерилизованных консервов (СТ) заложен принцип термоабиоза. Его сущность заключается в полном подавлении жизненных процессов и инактивации ферментов в продукте под действием высоких (выше 100 °С) температур [1, 2, 37, 39].

Технологии молочных консервов состоят из последовательно связанных, между собой операций. При этом часть из них общая: приемка, очистка, охлаждение, резервирование, нормализация, пастеризация, гомогенизация и сгущение молока, остальные же специфичны в зависимости от группы молочных консервов. Также параметры и способы проведения технологических операций могут различаться в зависимости от вида продукта [3, 12]. В то же время для

обеспечения качества продукции в большинстве технологий заложен принцип избыточности воздействия [4].

Молочные консервы допустимо вырабатывать из молока-сырья с кислотностью не более 18 °Т для СМ, от 16 до 20 °Т и не ниже второго сорта – для СГ и не более 19 °Т – для СТ [42–44]. Строгое соблюдение регламентированных значений кислотности позволяет избежать повышения вязкости сгущенных консервов, снижения термоустойчивости (особенно критично при производстве СТ) и снижения растворимости СМ [45–47].

Сырое молоко сразу после приемки и очистки направляют на переработку или термизацию и последующее хранение. Необходимость этих операций связана с наличием ферментов в сыром молоке, под действием которых в нем при длительном хранении инициируются процессы деградации макрокомпонентов [8, 44].

Режимы пастеризации подбирают так, чтобы добиться уничтожения микроорганизмов. Если пастеризация будет проходить при недостаточно высокой температуре, то при хранении в молочных консервах развиваются пороки вкуса и запаха (салистый, прогорклый, нечистый). Также от температурных режимов пастеризации зависит термоустойчивость сгущенного молока при стерилизации, вязкость СГ и СТ, стойкость СГ к загустеванию в хранении. Это обусловлено способностью частиц казеина увеличивать свои размеры за счет комплексообразования с фракциями сывороточных белков под действием высоких температур [1, 48].

Качество молочных консервов также зависит от степени сгущения молока и аппаратного оформления процесса. Так пониженная степень сгущения при производстве СМ способствует образованию мелких частиц с большим содержанием воздуха, тем самым ухудшая его смачиваемость и растворимость. При повышении степени сгущения частицы укрупняются, затрудняя охлаждение готового продукта, что в дальнейшем способствует быстрому слеживанию продукта, его комкованию и др. [45, 47, 49].

Молоко после сгущения гомогенизируют, однако при производстве СМ эту технологическую операцию проводят только при выработке СЦМ. Процесс гомогенизации позволяет снизить количество свободного жира в готовом продукте [45, 50]. Наличие свободного жира способствует его быстрому окислению и появлению салитого привкуса, а в СМ также снижает смачиваемость частицы, тем самым ухудшая процесс восстановления продукта [51].



Рисунок 1.4 –  
Технологическая схема  
производства сухого  
молока

Помимо типовых есть специфичные для различных видов молочных консервов процессы. Для СМ таковым является высушивание предварительно сгущенного молока (Рисунок 1.4). Качество СМ при распылительной сушке зависит от температуры и продолжительности нахождения частицы молока в потоке горячего воздуха [49]. Краткосрочное температурное воздействие на частицу молока позволяет сохранить его пищевую ценность. При этом длительное воздействие высоких температур приводит к образованию пригорелых частиц, потемнению продукта и наличию пригорелого вкуса и запаха. А несвоевременная выгрузка порошка из башни сушильной установки и/или недостаточное охлаждение негативно влияет на растворимость и его хранимоустойчивость за счет образования большого количества поверхностного жира [46, 49, 52]. При этом установлено, что основные процессы потери качества сухих молочных консервов связаны с абиогенной деградацией макрокомпонентов – окислением липидов и/или гидролизом белка.

При производстве сгущенного молока с сахаром (Рисунок 1.5) важной операцией является введение сиропа в вакуум-выпарной аппарат в процессе сгущения, от чего опосредованно зависит и длительность всего процесса [2]. От качества используемого сахара и момента внесения сахарного сиропа зависит качество готового продукта. Так, при внесении сахарного сиропа менее, чем за 15

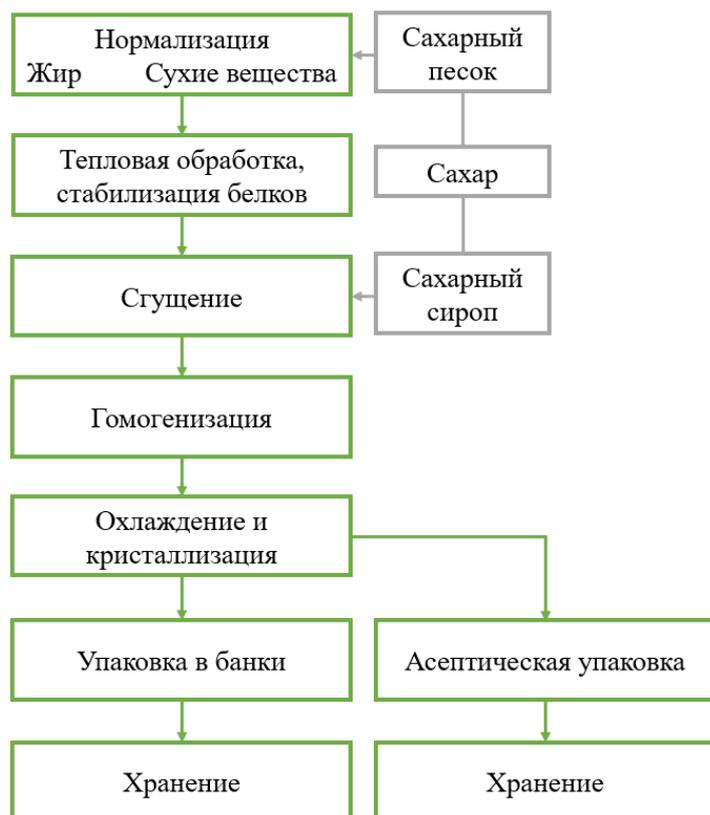


Рисунок 1.5 – Технологическая схема производства сгущенного молока с сахаром

образования пороков консистенции: мучнистость и песчанность [55]. Помимо этого, процессы потери качества продукта могут быть связаны с реакцией Майяра и/или окислением липидов и/или гидролизом белка [56].

Технология производства сгущенного молока стерилизованного (Рисунок 1.6) подразумевает наличие высокотемпературной обработки. Особое внимание в данных технологиях уделяют термоустойчивости сырья. Если термоустойчивость молока ниже требуемой, то происходит загустевание, свертывание или появление хлопьев белка в момент стерилизации или в готовом продукте при хранении [46, 57].

Технологические режимы стерилизации подбирают таким образом, чтобы уничтожить вегетативную и споровую микрофлору [57]. При несоблюдении режимов стерилизации происходит «сбраживание» продукта в процессе хранения. Также при повышенных температурах стерилизации или продолжительной выдержке может происходить карамелизация с образованием меланоидинов [8, 45].

минут до окончания варки в продукте появляется привкус сахарного сиропа, еще его называют кормовым или свекольным [53]. Этот же привкус появляется при выдержке сахарного сиропа более 20 минут от момента начала его кипения до момента внесения в вакуум-выпарной аппарат [46, 54]. Не менее важным технологическим процессом, отвечающим за качество готового продукта, является охлаждение и кристаллизация лактозы. Нарушения при проведении этого процесса способствуют



Рисунок 1.6 – Технологическая схема производства сгущенного стерилизованного молока

Молочные консервы должны соответствовать требованиям ТР ТС 033/2013 и ГОСТ 33629-2015 или ГОСТ 31688-2012 или ГОСТ 34254-2017 в зависимости от вида продукта по органолептическим, физико-химическим и микробиологическим показателям, представленным в Таблицах 1.4-1.6 [42–44, 58].

Анализ литературных источников и экспертные мнения, собранные в ходе работы, показывают, что разработанные и совершенствуемые за многие годы практики технологии предполагают наличие резерва

хранимоустойчивости. В то же время из посттехнологических факторов на сроки годности существенное влияние оказывают условия хранения – температура и влажность.

#### 1.4 Особенности структуры и формы связи влаги в пищевых системах

Вода, как составная часть пищевых продуктов, участвует в формировании их функциональных, технологических и потребительских свойств [59, 60]. Вода представляет собой небольшую и динамичную молекулу, для которой характерно неоднородное пространственное распределение в пищевых продуктах [61]. На микроструктурном уровне вода играет важную роль в коллоидных явлениях: образование капель в эмульсиях, кристаллов льда, пены и т.д. На молекулярном уровне вода влияет на конформацию, подвижность, пластичность и функциональность других молекул. На ультраструктурном уровне она модулирует

Таблица 1.4 –Органолептические показатели молочных консервов [42–44]

Наименование показателя	Характеристика		
	Сухое молоко	Сгущенное молоко с сахаром	Сгущенное стерилизованное молоко
Вкус и запах	Чистые, свойственные пастеризованному молоку	Вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока. Допускается для молока обезжиренного сгущенного с сахаром недостаточно выраженный вкус молока. Допускается наличие легкого кормового привкуса.	Однородная, в меру вязкая жидкость. Допускается незначительный осадок на внутренней стороне упаковки
Внешний вид и консистенция	Однородный мелкий сухой порошок. Допускается незначительное количество комочков, рассыпающихся при легком механическом воздействии	Однородная, вязкая по всей массе без наличия ощущаемых органолептически кристаллов лактозы. Допускается мучнистая консистенция и незначительный осадок лактозы на дне тары при хранении.	Белый или белый со светло-кремовым оттенком, равномерный по всей массе
Цвет	Белый или белый со светло-кремовым оттенком, равномерный по всей массе	Равномерный по всей массе. Для молока цельного сгущенного с сахаром – белый с кремовым оттенком. Для молока обезжиренного сгущенного с сахаром – от белого до белого со слегка синеватым оттенком.	Чистый с характерным сладковато-солонватым привкусом

Таблица 1.5 – Физико-химические показатели молочных консервов [42–44]

Вид продукта	Наименование показателя										
	Массовая доля влаги, %, не более	Массовая доля жира, %	Массовая доля лактозы, %	Массовая доля белка в сухом обезжиренном молочном остатке, %, не менее	Группа чистоты, не ниже	Кислотность, °Т (% молочной кислоты)	Индекс растворимости, см сырого осадка, не более	Массовая доля сахарозы, %	Вязкость, Па*с	Допускаемые размеры кристаллов лактозы, мкм, не более	Массовая доля сухого молочного остатка, % не менее
Сухое молоко											
Обезжиренное	5,0	Не более 1,5	От 47,0 до 54,0	34,0	I	От 14 до 21 включ.	0,2	-	-	-	-
Частично обезжиренное	4,0	Более 1,5 и менее 26,0	От 39,0 до 52,0	34,0	I	(от 0,126 до 0,189 включ.)	0,2	-	-	-	-
Цельное	4,0	Не менее 26,0 и не более 41,9	От 31,5 до 40,0	34,0	I		0,2	-	-	-	-
Сгущенное молоко с сахаром											
Обезжиренное	30,0	Не более 1,0	-	34,0	I	60,0 (0,540)	-	От 44,0 до 46,0	-	15,0	26,0
Цельное	26,5	Не менее 8,5	-	34,0	I	48,0 (0,432)	-	От 43,5 до 45,5	От 3 до 15	15,0	28,5
Сгущенное молоко стерилизованное											
Обезжиренное	80,0	Не более 1,5	-	34,0	I	60,0 (0,54)	-	-	-	-	-
Частично обезжиренное	80,0	Более 1,5 и менее 7,5	-	34,0	I	60,0 (0,54)	-	-	-	-	-
Цельное	75,0	Не менее 7,5	-	34,0	I	50,0 (0,45)	-	-	-	-	-

Норма для продукта

Таблица 1.6 – Допустимые уровни содержания микроорганизмов в молочных консервах [58]

Вид продукта	Наименование показателя				
	КМАФАММ, КОЕ/см <sup>3</sup> (г), не более	Масса продукта (г/см <sup>3</sup> ), в которой не допускаются			
		БГКП (колиформы)	Патогенные, в том числе сальмонеллы	Стафилококки S.aureus	Листерии L.monocytogenes
Сухое молоко					
- для непосредственного употребления	5*10 <sup>4</sup>	0,1	25	1	-
- для промышленной переработки	1*10 <sup>5</sup>	0,1	25	1	-
Сгущенное молоко с сахаром					
- в потребительской таре	2*10 <sup>4</sup>	1	25	-	-
- в транспортной таре	4*10 <sup>4</sup>				
Сгущенное молоко стерилизованное					
Норма для продукта	а) после термостатной выдержки при температуре 37°С в течение 6 суток отсутствие видимых дефектов и признаков порчи (вздутие упаковки, изменение внешнего вида и другие), отсутствие изменений вкуса и консистенции;				
	б) после термостатной выдержки: не допускаются изменения титруемой кислотности в микроскопическом препарате не должны обнаруживаться клетки микроорганизмов				
- в транспортной таре	2*10 <sup>5</sup>	0,01	25	0,1	25

ассоциацию/расщепление макромолекул, а также образование естественных сборок [62].

Соответственно при проведении технологических процессов вода играет ключевую роль в обеспечении качества и стабильности продуктов [4, 14]. В первую очередь это связано с тем, что для молекул воды характерно неоднородное и широкое распределение подвижности в сложных системах. В «объемной воде» молекулы воды могут колебаться, вращаться и перемещаться относительно друг друга в зависимости от температуры и давления и (или) совместно с молекулами растворенного вещества [63, 64]. Степень взаимодействия воды с растворенным веществом зависит от его химической природы, расстояния между молекулами, микроструктурной конформации и др. [62, 64–66]. Таким образом для моделирования систем пищевых продуктов необходимо понимание распределения, доступности и диффузии воды в пищевых продуктах, что является сложной задачей. Для упрощения были введены понятия «свободная» и «связанная» вода [67]. Понятие свободной влаги подразумевает под собой воду, сохраняющую свои физические свойства, являющуюся диспергатором для коллоидов и растворителем для солей. В пищевых продуктах свободная влага является легкодоступной для микроорганизмов, в связи с чем для подавления их роста необходимо её перевести в связанное состояние введением влагосвязывающих компонентов или полностью удалить высушиванием [68]. Стоит отметить, что скорость ее испарения из продукта коррелирует с площадью свободной поверхности [69, 70]. Остальная часть влаги является связанной, т.е. ассоциированной. Она прочно связана с белками, жирами и углеводами за счет молекулярных связей и сложно удаляется из продукта. Однако при хранении и переработке пищевых продуктов может переходить в свободное состояние, изменяя их свойства [71].

Характер связи влаги с сухим веществом продукта определяется свободной энергией изотермического процесса, которую можно выразить через работу  $L$  (Дж/моль) согласно Формуле 1.1 [72, 73]:

$$L = -RT \log \varphi, \quad (1.1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К));  $T$  – температура, К;  $\varphi$  – относительная влажность воздуха.

Энергетический принцип был заложен П. А. Ребиндером в качестве основы классификации форм связи воды на: химическую, физико-химическую и механическую. Химически связанной называют молекулярно связанную воду в виде кристаллизационной воды или гидратов. Для химически связанной влаги характерна более низкая температура плавления и сжимаемость, более высокая точка кипения, плотность и теплота парообразования. При производстве пищевых продуктов (сушке) химически связанную воду удалить практически невозможно в отличие от физико-химически и физико-механически связанной воды [52, 67, 74].

К физико-химической форме связи относятся адсорбционно и осмотически связанная вода. В первом случае вода удерживается молекулярными силами, путем водородных связей, на внешней и внутренней поверхности мицелл (коллоидных частиц) [72]. Влага способна сорбироваться как в монослое, так и полислое за счет дальнедействующей адсорбционных сил. При этом выделение тепла и прочность связей при абсорбции уменьшается пропорционально удаленности слоя от поверхности частицы. Также изменяются свойства слоя в зависимости от энергии связи. Так первый монослой (наиболее прочно связанный) не способен растворять органические вещества и минеральные соли, замерзает при более низкой температуре и для него характерна меньшая диэлектрическая проницаемость. Менее прочно связанные слои обладают свойствами схожими со свойствами свободной воды, а также способны образовывать сольватную оболочку белковых молекул и гидрофильных гидроколлоидов. Удалить адсорбционно связанную влагу из продукта возможно только путем превращения воды в пар, т.е. сушкой [60, 73, 75].

Под осмотически связанной влагой принято понимать воду, поглощенную растворенным веществом без выделения тепла и контракции системы, обладает весь малой энергией связи, поэтому ее свойства аналогичны свойствам свободной воды [73]. К ней же относится иммобилизованная вода, задерживаемая скелетом

геля при гелеобразовании, загустевании. Способность осмотически связанной влаги удерживаться в системе основана на диффузии воды через полупроницаемую мембрану из зоны высоко парциального давления в зону с меньшим парциальным давлением [69]. В процессе сушки удаляется раньше адсорбированной влаги [60].

Энергия механически связанной влаги самая слабая, в связи с этим свойства данного вида влаги практически не отличаются от свойств свободной воды. В продуктах такая влага находится в макро- и микрокапиллярах (средний радиус  $<10^5$  см) [76]. В макрокапилляры вода поступает при непосредственном контакте с водой, а в микрокапилляры – как при контакте, так и сорбируясь из влажного воздуха [69, 77]. Макрокапиллярную воду легко удалить из продукта механически, т.к. она наименее прочно связана с растворенным веществом. В процессе сушки макрокапиллярная вода перемещается в капилляры с меньшим радиусом и оттуда испаряется. Таким образом количество влаги в крупных капиллярах уменьшается, а в мелких – остается постоянным [67, 78].

Энергетический принцип как основа для классификации форм связи влаги является наиболее обоснованным, однако для характеристики состояния воды в продуктах больше подходит показатель активности воды ( $a_w$ ). Он позволяет понимать, насколько вода доступна для протекания химических и биохимических процессов, а также развития микрофлоры [14]. На Рисунке 1.7 показаны значения  $a_w$  при которых интенсифицируются различные процессы в пищевых продуктах [4]. Таким образом, чем ниже значение активности воды, тем меньше продукт подвержен процессам порчи.

В Таблице 1.7 приведены значения  $a_w$  для молочных консервов [2].

Таблица 1.7 – Значения  $a_w$  промышленных форм молочных консервов [2]

Наименование продукта	М. д. влаги, %	$a_w$
Сухое молоко	не более 5,0	0,23-0,33
Молоко сгущенное с сахаром	не более 26,5 (Ц) не более 30,0 (О)	0,82-0,85
Молоко сгущенное стерилизованное	не более 75,0 (Ц) не более 80,0 (О)	0,98-0,99

Ц – цельное, О – обезжиренное.

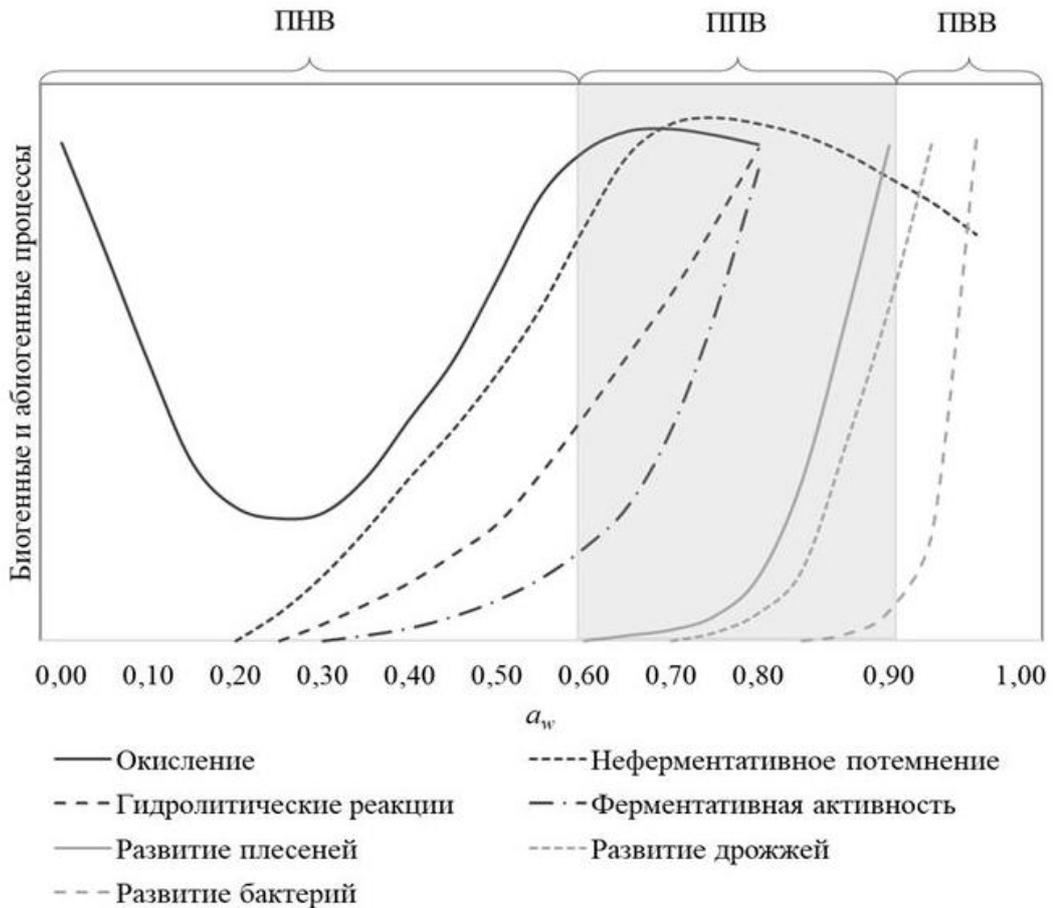


Рисунок 1.7 – Протекание химических и биохимических реакций в зависимости от значения  $a_w$ . Адаптировано из «Развитие научных основ и практические решения совершенствования технологий, повышения качества и расширения ассортимента молочных консервов», А. Г. Галстян, 2009, диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, с. 33. © 2009 Галстян А. Г.

### 1.5 Технологические принципы продления сроков годности

В пищевой промышленности используют различные методы и средства для увеличения сроков хранения продуктов [79].

Внесение **консервантов** в пищевые продукты позволяет минимизировать риски микробиологической порчи, тем самым повышая возможный срок хранения продукта [80, 81]. Механизм их воздействия на микроорганизмы различен и заключается в воздействии на клеточную мембрану и оболочку, обмен веществ, синтез белка, активность ферментов и др. По принципу действия консерванты можно условно разделить на две группы: консерванты и вещества, обладающие консервирующим действием. К первой группе относятся вещества, напрямую действующие на микробную клетку, а ко второй – вещества, оказывающие влияние

на среду (снижение активности воды, рН и др.), тем самым отрицательно влияя на микроорганизмы [82]. Применение консервантов при производстве молочных консервов не допускается согласно ГОСТ. Однако существует ряд исследований, посвященных изучению природных консервантов – бактериоцидов. Так, применение лизина при производстве сгущенного стерилизованного молока позволяет предотвратить развитие спорообразующих бактерий и снизить температуру и время выдержки при стерилизации, что позволяет избежать нежелательного эффекта карамелизации [83–86].

**Антиоксиданты** (антиокислители, ингибиторы окисления) замедляют процесс окисления пищевых продуктов и пролонгируют сроки годности, предотвращая прогоркание жиров в жиросодержащих продуктах, потемнение фруктов, овощей и продуктов их переработки, замедляя ферментативное окисление вина, пива и безалкогольных напитков [87–89]. Стоит отметить, что внесение антиоксидантов не оказывает негативного воздействия на вкусовые или питательные качества пищевых продуктов [90]. Эффективность применения и дозировки антиокислителей зависят от методов внесения в продукт. Внесение в виде концентрированного раствора позволяет обеспечить их полное растворение и распределение по всей массе продукта. Внесение антиокислителя дозировкой более 0,02% от массовой доли жира в продукте нецелесообразно по технологическим и экономическим соображениям [89, 91].

При анализе научно-технической литературы было выявлено, что для пролонгирования сроков годности молочных консервов в большинстве случаев используются флавоноиды, токоферолы, каротины и аскорбиновую кислоту [90, 92, 93].

Среди флавоноидов в роли антиокислителя широкое распространение в молочной промышленности получил дигидрокверцетин. В сухом молоке его применение снижает интенсивность хемилюминесценции в четыре раза после 6 месяцев хранения [94], затормаживает образование вторичных продуктов окисления ненасыщенных жирных кислот в 1,6 раза через два месяца хранения [95], повышает устойчивость молочного жира к окислению минимум в три раза [96, 97].

В целом, дигидрокверцетин позволяет продлить срок хранения сухого молока и сгущенного молока с сахаром в 1,5–3 раза (в зависимости от вида упаковки) [47, 91, 98, 99], повысить температуру хранения сгущенного стерилизованного молока до 15 °С [57].

Еще одним природным антиоксидантом является ликопин, на основе которого специалистами ВНИМИ была разработана БАД «Томатол». Внесение добавки при производстве сухого молока на стадии сгущения способствует стабилизации жировой фазы [92, 100, 101].

Применение токоферола в качестве жирорастворимого антиоксиданта молока, оказывает профилактическое действие [92]. Имеются данные по внесению антиоксиданта – токоферола в сухое цельное молоко путем миграции  $\alpha$ -токоферола из многослойной активной упаковки в сухое цельное молоко. Было установлено, что система доставки антиоксидантов замедляла окисление липидов сухого цельного молока и была более эффективной при 30 и 40 °С, поскольку скорость окислительных реакций при этих температурах была выше, чем при 20 °С [102].

Аскорбиновая кислота является сильным поглотителем свободных радикалов и способна подавлять разрушение витамина В<sub>2</sub>, что значительно увеличивает устойчивость продукта при хранении. Согласно Codex Stan 207-1999 аскорбиновую кислоту и ее соли допустимо использовать при производстве сухого молока и сливок [93]. Однако отечественные ученые отмечают, что применение аскорбиновой кислоты как моновещества именно к цельному сухому молоку малоэффективно [92].

Более эффективно применять смеси антиоксидантов, в которых они проявляют синергизм, и смеси антиоксидантов с синергистами [60, 82, 103].

Синергисты антиоксидантов - это добавки (кислоты или комплексообразователи), усиливающие активность антиоксидантов, но сами не обладающие антиокислительными свойствами [104–106]. Синергетический эффект базируется на различных типах взаимодействия компонентов. Так наиболее встречающимся, и соответственно изученным, является «восстановительный синергизм». Его суть заключается в восстановлении менее активным

антиоксидантом окисленной формы активного [107]. Примером такого взаимодействия является комбинация токоферолов с аскорбиновой кислотой (аскорбиновая кислота восстанавливает токоферильный радикал до токоферола) [108]. Помимо этого, синергетический эффект может достигаться путем сочетания антиоксидантов, обрывающих цепь окисления липидов с хелаторами металлов. По данному принципу работает сочетание фенольных антиоксидантов с лимонной кислотой [109, 110]. К третьему типу относится образование более сильного антиоксиданта при взаимодействии двух других компонентов. При этом антиоксидантная емкость, образовавшегося вещества, значительно выше суммарной емкости изначальных компонентов. Например, при реакции третбутилгидрохинона и пирогаллола образуется димер с выраженным антиоксидантным эффектом [60, 107].

Согласно ГОСТ 34142-2017 **антислеживающим агентом** (антикомкователем) называется «пищевая добавка, предназначенная для предотвращения слипания или комкования частиц порошкообразных и мелкокристаллических пищевых продуктов и сохранения их сыпучести». Принцип действия этих добавок основан на способности адсорбировать значительное количество воды за счет большой площади поверхности или образовании тонких гидрофобных слоёв между частицами продукта. Антислеживающие агенты представляют собой химически инертные порошки (силикаты, полисахариды, фосфаты, стеараты и соли железа) с размером частиц приблизительно 40-100 мкм [82, 111]. Следует отметить, что частицы агентов против слеживания должны быть меньшего размера, чем основного порошка [112]. Основным антислеживающим агентом в молочной промышленности считается силикат кальция.

Для понимания функции **инертных газов** применительно к продлению сроков годности пищевых продуктов стоит отметить понятие модифицированной активной упаковки, а также разграничить смежные понятия вакуумной упаковки и модифицированной активной упаковки [113].

Вакуумная упаковка заключается в простом удалении воздуха из упаковки перед ее герметизацией и не предполагает замены откачиваемого воздуха газовой

смесью [114]. Вакуумная упаковка снижает парциальное давление атмосферных газов внутри вакуумной упаковки и, следовательно, способна продлить сроки годности скоропортящихся продуктов. Вакуумная упаковка — это признанный метод упаковки охлажденных продуктов. Пролонгация срока годности продуктов осуществляется за счет удаления  $O_2$  и накоплении  $CO_2$  при наличии микробного дыхания, подавления роста микроорганизмов, вызывающих аэробную порчу, и снижения скорости окислительной порчи [115].

Упаковка с модифицированной атмосферой (УМА) - это все чаще используемый метод консервирования пищевых продуктов, который минимально влияет на характеристики свежих продуктов [115]. УМА, как и вакуумная упаковка, позволяет пролонгировать срок годности пищевых продуктов за счет удаления  $O_2$  и накопления  $CO_2$  при наличии микробного дыхания [116]. При использовании упаковки с защитным газом необходимо применять газонепроницаемые упаковочные материалы, например, полимерные пленки. Эта необходимость основывается на том, что пищевой продукт от воздействия окружающей среды защищают газы или их смеси [87].

Имеются данные [117] об использовании инертных газов в молочно-консервной промышленности. Добавление инертного газа обеспечивает удаление кислорода, имеющегося в воздушных ячейках сухого молока. Содержание конечного кислорода менее 2% в свободном пространстве упаковки считается удовлетворительным для большинства условий хранения. Это достигается путем вакуумирования и газовой упаковки инертным газом. Так, например, в работе Шихова С. С. [118] указывается, что в промышленных условиях срок хранения может быть увеличен путем специальной предварительной обработки молока, введения антиоксидантов, а при использовании металлических бочек — путем заполнения инертным газом, как и в исследовании [119].

Активная упаковка подразумевает включение определенных добавок в упаковочную пленку или внутрь упаковочных контейнеров с целью сохранения и продления срока годности пищевых продуктов. Упаковку можно назвать активной, когда она выполняет какую-то желаемую роль в сохранении пищевых продуктов,

помимо обеспечения инертного барьера для внешних условий. Активная упаковка включает добавки или «усилители свежести», которые способны поглощать или выделять  $O_2$  и  $CO_2$  [120–122].

Для пролонгирования срока годности молочных консервов проводятся исследования по изучению возможности применения **хранения в условиях низких температур**. Низкотемпературное хранение замедляет возможные биохимические реакции, вызывающие пороки органолептических свойств. Температурный режим выбирают исходя из желаемого срока годности и возможности сохранения качественных показателей [79].

К настоящему моменту в научно-технической литературе отсутствует достаточный массив данных по возможности применения отрицательных температур для хранения молочных консервов. В работе Мистри и Пульгар [123] отмечено, что при низкотемпературном хранении может происходить денатурация белка, кристаллизация лактозы и выделение свободного жира. Данные изменения в свою очередь приводят к снижению растворимости и прогорканию. В работах [124–126] отмечается высокая перспективность исследований, основанных на создании моделей транспортировки и хранения сухого молока при низких отрицательных температурах. Глубокая проработка данного направления позволит прогнозировать показатели качества сухого молока на основе различных климатических характеристик транспортных маршрутов [127].

В целом, анализируя классические представления технологических принципов продления сроков годности, оптимальным решением является исследование и разработка процессов хранения при низких температурах хранения. Этот принцип предполагает полное торможение микробиологических процессов и минимальную активность химических реакций и физических изменений.

### **1.6 Специфические реакции потери качества молочных консервов**

Являясь сложными биологическими системами молочные консервы имеют остаточную активность химических реакций и тропность к физическим трансформациям. Количество и виды возможных деградиационных процессов

достаточно многообразны, однако можно выделить ряд наиболее специфичных: неферментативное потемнение (реакция Майяра), окисление липидов и кристаллизация лактозы. В случае нарушения технологии производства сгущенного молока с сахаром также возможна потеря коллоидной стабильности системы и неконтролируемая кристаллизация лактозы. Для молока сгущенного стерилизованного наиболее часто встречается нарушение коллоидной стабильности [1, 4, 47, 96].

Реакция Майяра инициируется при высоких температурах как в технологическом цикле производства продукта, так и при высоких температурах во время хранения [128, 129]. Суть реакции заключается во взаимодействии лактозы с аминокруппами белков с образованием лактулозиллизина и последующим его разложением до конечных продуктов гликирования [60, 130].

На скорость лактолизирования значительное влияние оказывает температура хранения и содержание влаги в продукте [131–134]. Так, по данным Фэйрисла с соавторами [132] при 40 °С лактолизуется 70% общего лизина, а при 4 °С – 4%. Степень лактозилирования ниже в сухом молоке с влажностью 2,3%, чем в молоке с массовой долей влаги 5,4% [134]. Стоит отметить, что относительная влажность воздуха в хранении оказывает обратное действие. При влажности воздуха 65% содержание лактозилированного  $\beta$ -лактоглобулина на 42 день хранения было выше, чем при 85% [135].

Одним из индикаторов протекания реакций Майяра является потемнение продукта. Неферментативное потемнение молочных консервов во время хранения происходит из-за продуктов разложения с низким молекулярным весом (изолированные соединения Амадори) и высокомолекулярных молекул, называемых меланоидинами (соединения Амадори, полимеризованные или сополимеризованные с белками) [136, 137]. Степень потемнения зависит от содержания лактозы в молоке [123, 138].

Скорость протекания неферментативного потемнения ускоряют температура и  $a_w$ . На Рисунке 1.8 представлена степень потемнения как функция разницы температур хранения и стеклования в зависимости от температуры и влажности.

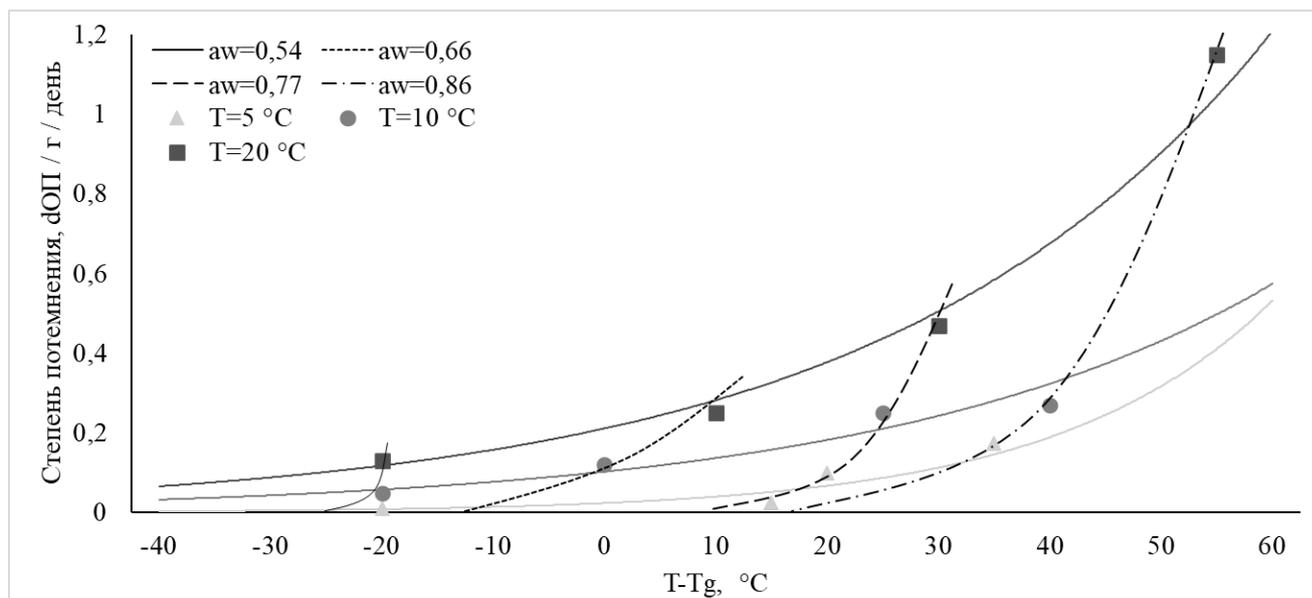


Рисунок 1.8 – Скорость потемнения модельной системы (мальтодекстрин с ксилозой и лизином) в зависимости от разности температур (T – экспериментальная температура, T<sub>g</sub> – температура стеклования).  
Адаптировано из «Nonenzymic Browning Behavior, As Related to Glass Transition, of a Food Model at Chilling Temperatures», Y. H. Roos & M. J. Himberg, 1994, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42, 4, с. 893-898  
(<https://doi.org/10.1021/jf00040a011>). © 1994 American Chemical Society

В результате неферментативного потемнения изменяется цвет продукта, ухудшает качество, происходит модификация белков, снижая тем самым пищевую ценность и повышая аллергенность некоторых белков.

Штапельфельдт с соавторами [139] связывают снижение растворимости сухого молока с увеличением гидроксиметилфурфузола – продукта реакции Майяра. Во время хранения свободные сульфгидрильные группы на поверхности белка могут окисляться до дисульфидной формы (образуются внутрцепочечные и межцепочечные дисульфидные связи), что вызывает полимеризацию белка или образование перекрестных связей с продуктами реакции Майяра [130, 131, 140]. Все это приводит к образованию высокомолекулярных агрегатов, которые негативно влияют на растворимость сухого молока [141–143].

Окисление липидов – это реакция свободных жиров и жирных кислот с молекулярным кислородом, протекающая в две стадии. Продуктами первичной реакции являются свободные радикалы, которые в дальнейшем образуют гидропероксиды [60]. На второй стадии продукты распада (пероксиды, альдегиды, кетоны, оксикислоты и др. соединения) вызывают окисленный привкус и

полимеризуются с белками [60, 90, 96]. Пороки вкуса и полимеризация белков наблюдаются в сухом молоке после 6 месяцев хранения, т.к. в первые полгода в продукте преобладают первичные продукты окисления жиров [144].

В присутствии кислорода скорость окисления липидов значительно возрастает [91, 145]. Для минимизации окислительной порчи во время хранения сухое молоко стоит упаковывать в среде инертных газов (смесь углекислого газа и азота), которые не вступают в реакции с продуктом [121, 146, 147]. Однако полностью удалить кислород из мешка невозможно. Его остаточные количества содержатся в свободном пространстве мешка и между сухими частицами. При этом Чаповда с соавторами в своей работе [148] теоретически посчитали, что скорость проникания кислорода через упаковочным материал составляет 5% в год от первоначального его содержания.

Высокие температуры хранения способствуют окислению жиров. Согласно Маккласки с соавторами [144] окислительные реакции ускоряются в десять раз при увеличении температуры на 10 °С, поскольку увеличивается молекулярная подвижность.

Скорость окисления липидов также зависит от показателя активности воды в продукте. Оптимальное значение активности воды составляет  $0,2 < a_w < 0,4$  [4, 98, 145].

На хранимоспособность и качество сухого молока в значительной степени влияет физическое состояние лактозы. В продукте она находится в аморфном метастабильном состоянии [2, 47]. В исследованиях, проведенных Кимом и др. [149], было показано, что лактоза в промышленных образцах сухого молока оставалась в аморфной форме на 6-й месяц хранения при нерегулируемой температуре от 10 до 30 °С. Однако в данной работе был исключен фактор колебания содержания влаги в продукте.

При хранении в условиях повышенных температур и влажности инициируется фазовый переход от твердого тела к стеклообразному состоянию (не является ни твёрдым телом, ни очень вязкой жидкостью). Для обозначения границы перехода фаз используют такой показатель как температура стеклования ( $T_g$ ), выше

которой вещество находится в пластичном состоянии, а ниже – в стеклообразном [150]. Повышение влажности снижает температуру стеклования сухого молока и приводит к образованию межчастичных жидкостных мостиков – слипанию. Дальнейшее увлажнение приводит к слеживанию, кристаллизации порошка и образованию твердой массы, т.к. снижается поверхностная вязкость и значительно увеличивается молекулярная подвижность [143, 151, 152]. На Рисунке 1.9 представлена  $T_g$  сухого молока в зависимости от значения активности воды.

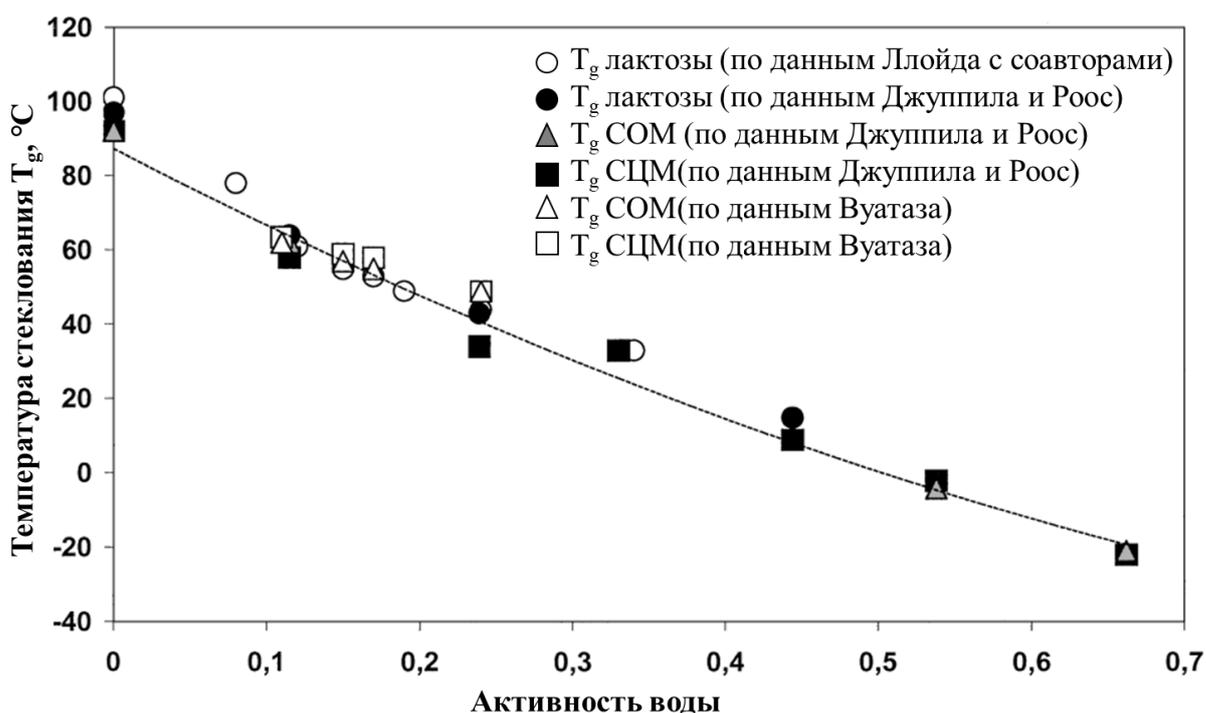


Рисунок 1.9 – Температура стеклования сухого молока в зависимости от активности воды [153–155]

При достижении температуры стеклования в сухом молоке инициируется кристаллизация лактозы (начинается процесс зародышеобразования), однако рост самих кристаллов не происходит из-за высокой вязкости и низкомолекулярной диффузии. При дальнейшем повышении температуры хранения скорость молекулярной диффузии увеличивается, что способствует росту кристаллов, а по достижению температуры плавления вязкость понижается, диффузия возрастает и зародышеобразование прекращается [153, 154, 156].

На процесс кристаллизации лактозы в сухом молоке оказывает влияние относительная влажность окружающей среды. Так кристаллизация начинается при влажности воздуха более 50%, достигая своего максимума при 70%, а при 87% –

подавляется, т.к. лактоза начинает растворяться [153]. Стоит учитывать, что аморфная лактоза более гигроскопична, чем ее кристаллические формы. В следствие этого в процессе кристаллизации выделяется абсорбированная вода, которая увеличивает скорость кристаллизации и снижает температуру стеклования, тем самым усиливая процесс [153, 157, 158]. В исследованиях Джуппила и Рооса [153] приводятся критические значения содержания влаги в сухом молоке 6-8,5%, по достижению которых начинается процесс кристаллизации лактозы. Согласно ГОСТ 33629-2015 массовая доля влаги в СОМ – не более 5%, а СЦМ и частично обезжиренного – не более 4%.

В связи с тем, что кристаллизация лактозы не происходит мгновенно, необходимо учитывать ее кинетику во времени для предотвращения фазовых переходов и прогнозирования стабильности сухого молока [159, 160]. На Рисунке 1.10 представлена упрощенная динамическая фазовая диаграмма кристаллизации  $\beta$ -лактозы в модельной системе сухого молока. Из диаграммы видно, что кристаллизация происходит быстрее при повышении температуры и массовой доли влаги в продукте. Так, в сухом молоке с влажностью 6% кристаллизация инициируется через 1 день при температуре 35 °С, через 1 час при 52 °С и через 10 минут при 74 °С [143, 155].

Время кристаллизации лактозы также связано с разницей между температурой хранения и температурой стеклования ( $T-T_g$ ). Время релаксации кристаллизации при температуре выше  $T_g$  можно смоделировать уравнением Вильямса-Ландела-Ферри (Формула 1.2):

$$\log \tau - \log \tau_g = \frac{-C_1 \times (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}, \quad (1.2)$$

где  $\tau$  – время релаксации при температуре хранения,  $\tau_g$  – время релаксации при температуре стеклования,  $T$  и  $T_g$  – температуры хранения и стеклования соответственно,  $C_1$  и  $C_2$  – постоянные.

Однако уравнение не учитывает изменение температур при фазовом переходе [161–163].

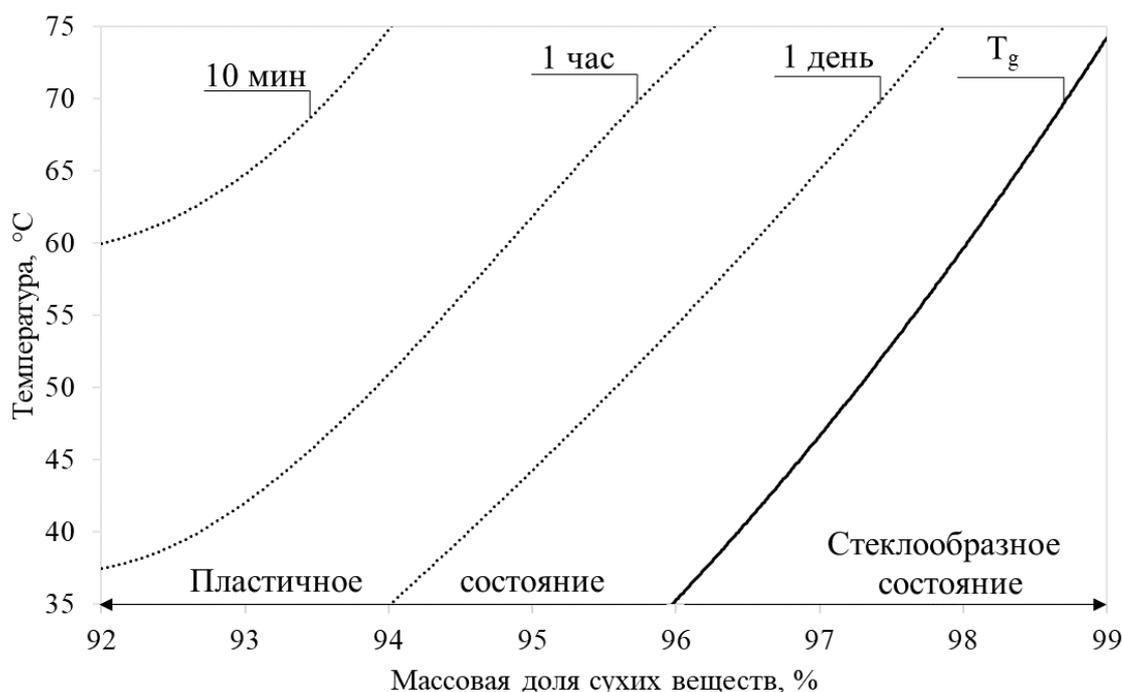


Рисунок 1.10 – Время начала кристаллизации безводной  $\beta$ -лактозы в модели сухого молока при различных температурах и массовой доли влаги [143, 155]

В хранении кристаллизация лактозы негативно сказывается на структуре, физических и функциональных свойствах единичной частицы сухого молока. Так, кристаллы лактозы деформируют поверхность частицы, способствуют усилению миграции жира на поверхность частицы, создают сеть капиллярных пустот [164–166]. Кроме того, при кристаллизации лактозы высвобождается влага, которая создает вязкий поверхностный слой, лактоза диффундирует и кристаллизуется между частицами, образуя твердые мостики. Это приводит к агломерации сухого молока, а иногда к созданию твердой массы [164, 167].

Агломерация частиц сухого молока увеличивает насыпную плотность продукта (самопрессование / коллапс частиц), способствует слеживаемости, комкованию и спеканию частиц [49]. На первом этапе частицы сжимаются и увеличивается количество межчастичных контактов – коллапс частиц, затем частицы начинают слипаться – слеживаемость, комкование, а на последнем этапе образовывать глыбы, которые нельзя разрушить механически – спекаемость [168].

Частицы сухого продукта сжимаются при недостаточной их твердости, происходит самопрессование, уменьшение их объема и пористости, увеличение плотности [154, 167–169]. Самопрессование обычно оценивают как функцию

разницы температур стеклования и хранения [168]. В литературных источниках отмечается, что самопрессование обычно проходит при температуре на 10-20 °С выше, чем  $T_g$ , повышенной влажности и  $a_w > 0,55$  [168, 170]. В связи с тем, что самопрессование связано с температурой стеклования, а его скорость увеличивается с разницей  $(T-T_g)$ , то для моделирования процесса допускается использовать Формулу 1.2 [168].

На степень слеживаемости и спекания основное воздействие оказывает влажность продукта [170]. Так, под действием влаги между частицами образуются жидкостные мостики, силы которых в пятьдесят раз превышают силы ван-дер-ваальсовых взаимодействий [167, 171]. Усиливается молекулярная диффузия и кристаллизация лактозы, что приводит к образованию твердых мостиков и способствует усилению слеживаемости – спекаемости [171, 172].

Наличие жира в продукте оказывает значительное влияние на его способность к слеживанию. Это связано с тем, что он остается в частично обезвоженном состоянии на поверхности частицы и способен образовывать жидкостные мостики в условиях повышенной влажности с дальнейшей кристаллизацией жира и «затвердеванием» мостиков [173, 174]. В исследованиях Ренни с соавторами [174] приведены следующие данные: при 30 °С цельное сухое молоко было более когезионным, чем сухое обезжиренное молоко, при увеличении температуры до 65 °С когезия СЦМ увеличилась в два раза, в то время как в СОМ изменилась незначительно.

Следует отметить, что слеживаемость и самопрессование оказывают негативное влияние на растворимость и диспергируемость сухого молока [165]. Так, Йетисмейен и Девечи в своей работе [175] исследовали сухое обезжиренное молоко. Было выявлено снижение растворимости на 0,3% на 6-й месяц хранения, при этом время диспергирования увеличилось в 2 раза. Авторы связывают это с разрушением структуры частицы, в связи с чем уменьшается площадь контакта на границе раздела вода-частица. Кроме того, уменьшение пористости ограничивает проницаемость воды внутрь.

Шульнис и Кляйншмидт [152] исследовали предрасположенность СОМ под нагрузкой (20 кПа) к слеживанию при относительной влажности 35% и различных температурах. Было выявлено, что повышение температуры хранения на 4 °С выше  $T_g$  значительно уменьшает время необходимое для слеживания продукта до 18 ч. При этом при температуре на 2,5 °С ниже  $T_g$  – увеличилось на 80% и составило 110 ч.

Следует отметить, что отсутствие стерильности в сухом молоке и сгущенном молоке с сахаром изначально предполагает активность системы. Указанные продукты содержат различную микробиоту, состоящую из аэробных и анаэробных спорообразующих бактерий [176]. В сухом молоке бактерии могут находиться только в форме спор, без метаболической активности, или вегетативных клеток, рост которых подавляется отсутствием воды [177–179]. Из микрофлоры сырого молока в готовом продукте остаются споры бактерий родов *Bacillus* и *Clostridium*, а также термоустойчивые клетки энтерококков, микрококков, стафилококков [180, 181]. При этом не стоит исключать возможность повторного обсеменения продукта в процессе упаковки и транспортировки. В самих сухих продуктах при строгом соблюдении режимов хранения споры не способны вызвать порчу, однако при гидратации создаются благоприятные условия для возобновления роста микроорганизмов [182, 183].

На стойкость молочных консервов в хранении влияют ферменты бактериального происхождения, которые являются одним из основных факторов, оказывающих негативное влияние на вкус и запах, а также на срок хранения [181, 184]. Под действием липазы происходит липолиз, в процессе которого ненасыщенные жирные кислоты подвергаются окислению с сопутствующим образованием альдегидов и кетонов, что приводит к появлению неприятного запаха и «прогорклого, маслянистого, горького, нечистого, мыльного и вяжущего» привкусов [6, 185]. Протеаза способна ускорять гидролиз пептидных связей белков молока и продуктов их распада [96]. Липазы и протеазы выделенные психотрофными бактериями обладают термостойкими свойствами и потенциально способны выдержать термическую обработку [186, 187]. Липазы бактерий рода

*Bacillus* также способны оставаться стабильными после прохождения всех технологических этапов производства сухого молока [188–190].

Активность ферментов в продуктах с низким показателем активности воды маловероятна, однако стоит учитывать данный фактор при производстве сухого молока, предназначенного для мест с повышенной влажностью, например тропических стран. При увлажнении продукта процесс бактериальной порчи значительно ускоряется [49, 102, 176].

В литературных источниках упоминается что, бактериальные ферменты сохраняли свою активность в восстановленном УВТ-молоке, произведенного из сухого цельного молока 8 месяцев хранения при 25 °С [191, 192]. Ряд исследований также подтверждают факт сохранения активности ферментов в продуктах переработки сухого молока во время хранения в широком диапазоне температур [186, 193–196].

### **1.7 Методологические базы оценки качества и безопасности молочных консервов**

Молочные консервы имеют длительные сроки годности. Любые исследования их качества и безопасности в зависимости от внесенных компонентных изменений и (или) условий внешней среды предполагают несколько алгоритмов: традиционные, ускоренные и методом математического моделирования. Традиционные и ускоренные алгоритмы предполагаются наличие соответствующей программы исследований нормируемых, а в некоторых случаях и дополнительных, показателей качества и безопасности [197].

Традиционные испытания подразумевают под собой хранение пищевых продуктов при установленных режимах окружающей среды на протяжении всего срока годности, заявленного изготовителем. Продукт с определенной периодичностью отбирается для проведения микробиологических, физико-химическим и органолептическим испытаний по репрезентативным показателям [198]. При этом согласно МУК 4.2.1847-04 [199] скоропортящиеся продукты, к которым относятся молочные консервы, необходимо хранить сроком,

превышающим заявленный в 1,2 раза. Таким образом исследование продуктов длительного хранения могут составлять 12 месяцев и более, что является дорогостоящим, трудоемким и может препятствовать выпуску новых продуктов на рынок [200].

Для прогнозирования сроков годности продуктов длительного хранения в 1970-х годах была предложена ускоренная методика, которая основана на зависимости скорости разрушения компонентов продукта от повышения значения одного или нескольких параметров окружающей среды (температура, влажность, свет и т.д.) [200–202]. Полученные результаты могут быть экстраполированы на требуемые режимы хранения, при условии, что зависимость скорости химической реакции подчиняется уравнению Аррениуса или аналогичной модели. При этом механизм реакции остается неизменным [203, 204]. Так в сухом молоке при повышении температуры до 60 °С значительно ускоряется, вызывая карамельный привкус, реакция Майяра, что сигнализирует о нарушении химизма реакций. При температурах 40-50 °С данный эффект не наблюдается [205].

Стоит отметить, что в последнее время увеличилось количество научных работ на тему изучения вопроса ускоренного хранения различных молочных продуктов. Например, в работах ряда исследователей [188, 206–209] успешно решается вопрос подбора метода ускоренного хранения молока и оценки его качества. Так, в работе М. Ричардса [208] был использован многомерный ускоренный тест при установлении сроков годности образцов обезжиренного ультрапастеризованного молока, хранившихся при 25, 35 и 45 °С в течение шести с половиной месяцев. Репрезентативными критериями являлись органолептические характеристики (18 дескрипторов), которые показали изменения с течением времени.

В работе М.К. Гревала [206] цельное и обезжиренное молоко, обработанное сверхвысокой температурой, хранили при 20, 30, 40 и 50 °С в течение 28 дней. Фурье-спектроскопический анализ показал, что седиментация в УВТ-молоке фиксировалась после 14 дней хранения при температурах 40 и 50 °С, а при 20 и 30 °С – на 28 день (только в обезжиренном молоке).

Хо с соавторами [210] исследовали изменения химического состава поверхности сухого верблюжьего молока ускоренным методом хранения при 37 °С и относительная влажность 11-33 % в течение 18 недель. За указанный период происходила миграция жира на поверхность частиц порошка, что заметно снижало диспергируемость и растворимость молока начиная с 15-й недели.

Ченг с соавторами исследовали ускоренное хранение сухих молочных продуктов [211]. Результаты исследования показали, что предельной температурой является 55 °С. Для этой температуры коэффициент ускорения  $Q_{10}$  составлял 5. Было обнаружено, что при кратковременном хранении ( $\leq 55$  °С) образование гексанала и пентанала являлись ранними признаками ухудшения качества сухих молочных смесей как с высоким содержанием липидов, так и с высоким содержанием белка при аналогичном содержании лактозы и влаги. Хранение при 70 °С вызывало быструю кристаллизацию лактозы, повышение активности воды и уровня свободных радикалов, быстрое потемнение. Альдегиды, образовавшиеся в результате разложения белка, оказались непригодными для прогнозирования срока годности.

Результаты исследований, проведенных Новайс с соавторами [212], показали, что окислительная порча в свободном пространстве упаковки сухого цельного молока с добавлением микрокапсул омега-3 была напрямую связана с условиями хранения и типом упаковки: при 43 °С биаксиально-ориентированная полипропиленовая пленка, ламинированная в полипропилен (BOPP / PP), в 1000 раз более проницаема для кислорода, чем многослойный полиэтилен с металлизированной пленкой (PETmet / LDPE).

Ружич с соавторами [213] апробировали пригодность ускоренной методики определения срока годности в сухом обезжиренном молоке. Было установлено, что хранение при повышенной температуре в течение 90 дней оказывает существенное влияние на органолептические параметры СОМ. Так изменения вкуса и запаха были зафиксированы через 30 дней хранения при 40 °С. Оптимальная температура хранения составила 20 °С.

Метод математического моделирования при установлении сроков годности допустимо использовать только при понимании протекания процессов порчи, изменения качественных показателей, скоростей реакций и их зависимости от факторов окружающей среды [214–216].

Изменение качественных показателей пищевых продуктов принято описывать уравнениями реакций фиксированного порядка (нулевой, первый и т.д.), которые записываются как [217]:

$$\frac{dC(t)}{dtg} = -k(T)C(t)^m, \quad (1.3)$$

где  $C(t)$  – концентрация вещества или значение критерия качества,  $k(T)$  – константа скорости реакции,  $m$  – показатель степени (порядок реакции).

Процессы порчи пищевых продуктов в основном характеризуются реакциями первого порядка, при этом определить кинетический порядок сложных биохимических реакций затруднительно [218]. Таким образом уравнения реакций первого порядка целесообразно применять в модельных системах с простыми реакциями, т.к. выбор правильной кинетической модели деградации для получения реалистичных прогнозов по срокам годности пищевых продуктов представляется важнейшей задачей. Неправильный же выбор модели может привести к занижению или завышению допустимых сроков хранения [219].

Модели, основанные на распределение Вейбулла, получили широкое распространение при описании изменений химических и органолептических показателей пищевых продуктов [220–223]. Коллектив авторов [148] апробировал математическую модель, основанную на взаимосвязи температуры сухого молока и пахты, хранившихся в мешках, с температурой их стеклования, как функцию активности воды.

Мохсен Ачур разработал алгоритм количественной оценки ухудшения качества пищевого продукта и выдвинул концепцию Глобального индекса стабильности (ГИС) [224]. ГИС базируется на репрезентативных критериях органолептических, физико-химических и микробиологических показателей, связанных с ухудшением качества продукта. Однако в данном подходе не до конца

понятен принцип установления значений коэффициентов для выбранных критериев, что является ограничением для его применения.

Граувет с соавторами предложили применять кинетический профиль продукта, который основан на многомерном анализе определения критериев порчи, их значимости и сопоставлении с конкретными пищевыми реакциями [225]. Данный метод целесообразно применять при необходимости понимания общего механизма ухудшения качества продукта.

**Термоустойчивость** – это способность продукта выдерживать стерилизацию или другие высокотемпературные обработки [226]. Оценку термоустойчивости в зарубежной литературе проводят несколькими методиками, содержащими субъективные и объективные методы [227]. В то время как первые включают нагрев образца до момента видимых изменений, вторые состоят из определенного протокола нагрева, после которого измеряют такие параметры, как вязкость и размер частиц. Объективный метод определения термоустойчивости сухого молока для приготовления рекомбинированного и восстановленного сгущенного молока был разработан Кизекером и Айткеном [228]. Согласно данному тесту [226, 227] восстановленные образцы сухого молока (массовая доля сухих веществ 20 %) нагревают на водяной бане в стальных контейнерах до 98 °С в течение 5 минут, а затем переносят в масляно-глицериновую баню с температурой 120 °С. В масляной бане образцы встряхивают в течение установленного периода (13 мин). Охлаждают до 25 °С, выдерживают и определяют вязкость с помощью шпиндельного вискозиметра. По значению показателя относительной вязкости образцов определяют их термоустойчивость.

Существуют упоминания о более раннем методе определения термоустойчивости [229], суть которого заключается в измерении тепловой коагуляции и визуального наблюдения за образованием сгустка в масляной ванне. Для измерения термостабильности стеклянные пробирки с плотно закрывающимися крышками устанавливаются на штатив и удерживаются неподвижно в масляной ванне. Проверка на наличие сгустков проводится с интервалом в 3 мин.

В отечественной практике [230] применяют несколько методов определения термоустойчивости молока, но наиболее широкое распространение получили алкогольная и тепловая пробы. Алкогольная проба основана на взаимодействии молока и этилового спирта различных концентраций с целью выявления коагуляции белков молока. Молоко и спирт смешивают в равных объемах и выдерживают две минуты, по истечению которых термолабильное молоко свертывается частично или полностью, а термоустойчивое не изменяется. Определение осуществляют в соответствии с ГОСТ 25228-82 «Молоко и сливки. Метод определения термоустойчивости по алкогольной пробе» применительно к восстановленным сухим молочным объектам.

Тепловая проба является наиболее надежным и объективным методом, обладающим большей чувствительностью и достоверностью результатов. Она основана на определении стабильности белков молока под воздействием высоких температур без дополнительно вносимых денатурирующих веществ. Для этого пробу молока помещают в ультратермостат с предварительно нагретым глицерином до температуры 130-140 °С и выдерживают до момента появления первых признаков коагуляции белка, которые фиксируются визуально. По длительности выдержки проводят сравнительную оценку термоустойчивости восстановленных объектов [231].

**Растворимость** – показатель потенциальной эффективности переработки сухих молочных продуктов. Снижение растворимости сухого молока в основном является следствием денатурации и (или) агрегации молочного белка, что может приводить к удорожанию процесса восстановления продукта. Стоит отметить, что растворимость также зависит от способа высушивания продукта [232]: для сухого молока, высушенного распылением, обычно превышает 99%, в то время как для сухого молока, высушенного вальцевым способом, она обычно ниже (около 85%) [233].

В зарубежной практике индекс растворимости измеряют в соответствии со стандартом ISO 8156|IDF 129 [232, 234, 235]. В соответствии с ним, 10 г сухого обезжиренного молока или 13 г сухого цельного молока смешивают со 100 мл воды

при 25 или 50 °С для молока, распылительной или вальцевой сушки, соответственно. Выдерживают в течении 5-15 минут, после чего ее перемешивают лопаткой. Переливают в градуированную центрифужную пробирку объемом 50 мл с градуированным дном, центрифугируют в течение 5 мин, сливают надосадочную жидкость и снова заполняют пробирку водой. Затем повторно центрифугируют в течение 5 мин с той же скоростью, после чего считывают уровень осадка на градуированном дне. Индекс нерастворимости выражается как в объеме влажного остатка (мл), согласно методу IDF, так и в виде массы осадка после сушки (мг). Для получения последнего осадок высушивают в термостате при температуре 70 °С до достижения постоянной массы [232].

Способ определения растворимости по времени полного растворения заключается в следующем: 2 г сухого молока добавляют к 50 мл дистиллированной воды при 26 °С, затем пробу перемешивают (892 об/мин) магнитной мешалкой размером 22×7 мм и засекают время, необходимое для полного растворения [236].

В отечественной практике определение индекса растворимости проводят по ГОСТ 30305.4-95 «Продукты молочные сухие. Методика выполнения измерений индекса растворимости».

От показателя **активность воды** в продукте зависят скорости химических и биохимических реакций, рост и развитие микроорганизмов, физические свойства. Таким образом контролируя активность воды в продукте возможно нивелировать микробиологическую порчу, поддерживать химическую стабильность, замедлить неферментативное потемнение и автокаталитическое окисление липидов [237].

Показатель активность воды можно измерить двумя способами: путем измерения парциального давления паров целевых образцов манометрическими методами или путем непосредственного анализа относительной влажности воздуха испытуемых образцов с помощью гигрометров (гигрометрические методы) [238]. Существуют различные виды гигрометров: электролитические, емкостные, гигроскопические, гигрометры точки росы и др. Однако электронные гигрометры и гигрометры точки росы получили большее распространение в научных исследованиях [239].

Гигрометры измеряют точку росы и определяют значение относительной влажности окружающего воздуха и, следовательно, значение  $a_w$  целевого образца [240]. Основным принцип определения точки росы паров в воздухе, заключается в том, что воздух можно охлаждать без изменения содержания воды до момента насыщения. Определение проводят путем измерения температуры охлажденного зеркала, когда начинается конденсация. Активность воды в образце представляет собой отношение давления насыщенных паров при температуре точки росы к давлению насыщенных паров при температуре продукта.

Электронные гигрометры основаны на контроле проводимости [241]. Однако электроды электронных гигрометров, покрытые эталонной солью (например, LiCl), могут загрязняться органическими парами (например, пропиленгликолем), содержащимися в образцах пищевых продуктов, во время измерения  $a_w$ . Соответственно, чтобы свести к минимуму ошибку показаний, необходима повторная калибровка прибора [242]. Диапазон измерения  $a_w$  коммерчески доступных измерителей точки росы составляет от 0,030 до 1,000, с разрешением 0,001 и точностью 0,003. Время измерения обычно составляет менее 5 минут.

В своей работе Рех и др. [243] для измерения активности воды в сухом молоке использовали Rotronic Hygroskop model DT в соответствии с внутренним протоколом. Все значения активности воды были измерены при 25 °C и скорректированы с использованием квадратичного уравнения, полученного с использованием пяти стандартных (эталонных) калибровочных солей (LiCl · H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COOK, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O).

Возможно измерение активности воды на основе определения изотермы сорбции влаги сухого молочного продукта с помощью анализатора сорбции паров AquaLab при 20 °C [244]. Для этого приблизительно 1 г образца равномерно распределяют по чашке из нержавеющей стали и определяют кривую поглощения и десорбции при одной температуре. Для измерения изотермы сорбции используют метод динамической сорбции паров с автоматической генерацией различных уровней влажности [245].

При нарушении целостности жировых шариков при термической и механической обработке и недостаточном диспергировании в молочных продуктах может образовываться **свободный жир**. В зависимости от способа возникновения свободного жира его принято разделять на два вида: дестабилизированный и аутентичный [246]. К дестабилизированному относится свободный жир, образовавшийся в ходе технологических операций из-за нарушения целостности белковой оболочки. Свободный жир, который остается в продукте в первоначальном незаэмульгированном виде как в ходе технологического процесса, так и при хранении готового продукта – аутентичный. Стоит отметить, что аутентичный жир в основном характерен для молочных систем с внесенными растительными или животными жирами, а также для нативного молока [247].

Присутствие свободного жира в продукте ускоряет деградиационные процессы, в связи с тем, что он подвержен значительно большей окислительной порче, чем эмульгированный жир. Для определения свободного жира в сухом молоке и сливках Н. Бойко и В. Фастов разработали метод, основанный на экстракции жира с применением этилового и петролейного эфиров и четыреххлористого углерода [246]. Для определения свободного жира в пастеризованном молоке, сливках, сметане, восстановленных детских продуктах и молоке В. П. Аристовой разработан количественный метод, основанный на адсорбции свободного жира на силикагеле с последующим вымыванием хлороформом и измерением массы после отгонки растворителя [248]. Основой вышеперечисленных методов является экстракция, что снижает сходимость результатов и увеличивает погрешность метода, а также усложняет выполнение измерений, увеличивает продолжительность исследования, повышает его вредность и привносит значительный человеческий фактор. Однако для автоматизации процесса экстракции и повышения эффективности принято использовать аппараты для экстракции по Сокслету. Для определения свободного жира в молоке известен способ основанный на центрифугировании пробы, окрашенной красителем «Судан III» [249]. Другой количественный метод разработали А. Н. Петров и др. [246]. Измерение свободного жира происходит за

счет осаждения белковой фракции гидроксидом натрия (жидкие молочные и молокосодержащие продукты, в том числе восстановленные) или хлоридом кальция (жидкие молокосодержащие с эмульгированным жиром и восстановленные продукты) с дальнейшим центрифугированием, измерением по градуировочной шкале молочного жиросмера и пересчете.

Для оценки процесса отстоя жировой составляющей продукта используют метод определения коэффициента устойчивости жировой фазы, разработанный А. Н. Петровым [50]. Суть метода заключается в разделении продукта на условно равные по высоте слои и определении массовой доли жира каждого слоя. Далее определяют коэффициент устойчивости ( $K$ ) по формуле 1.4:

$$K = \frac{K_y \cdot K_p}{K_y + K_p}, \quad (1.4)$$

где  $K_y$  – усредненный коэффициент устойчивости жировой фазы;  $K_p$  – разностной коэффициент устойчивости жировой фазы.

Усредненный коэффициент устойчивости жировой фазы характеризует однородность консистенции. В связи с тем, что рациональным считается деление продукта в таре на четыре слоя,  $K_y$  находят по формуле 1.5:

$$K_y = \sqrt{\frac{(g_1 - g)^2 + (g_2 - g)^2 + (g_3 - g)^2 + (g_4 - g)^2}{(100 - g)^2 + 3g^2}}, \quad (1.5)$$

где  $g_1, g_2, g_3, g_4$  – массовая доля жира в 1-м, 2-м, 3-м и 4-м слоях соответственно, %;  $g$  – средневзвешенная массовая доля жира в продукте, %.

Разностной коэффициент устойчивости жировой фазы показывает однородность распределения массовой доли жира по высоте банки (формула 1.6). Чем меньше его значение, тем больше равномерность распределения.

$$K_p = \frac{1}{g} \cdot \sum_{i=1}^n (g_{(i+1)} - g_i), \quad (1.6)$$

где  $g_i$  – массовая доля жира в  $i$ -ом слое, %.

## 1.8 Классические представления о процессах замораживания и оттаивания

Под понятием «замораживание» принято понимать процесс, при котором понижение температуры продукта приводит к превращению влаги, содержащейся

в нем, в лед. Его преимущественно применяют для увеличения срока хранения продукта, т.к. при низких отрицательных температурах замедляются биохимические реакции и не происходит развитие микроорганизмов. Замороженные продукты схожи с сухими по показателю активности воды ( $a_w$ ) [74, 250].

Процесс замораживания инициируется в момент контакта продукта с хладоносителем. При этом говоря об изменении температуры продукта, обычно подразумевают изменение температуры в его центре. Это связано с тем, что поверхность охлаждается быстрее, а тепловому потоку необходимо затратить время для достижения центра продукта. Количество затрачиваемого времени зависит от теплопроводности продукта [251].

При быстром охлаждении продукта может произойти его переохлаждение – температура продукта снижается ниже начальной температуры замораживания до момента начала зарождения первого кристалла [251, 252]. Нуклеация (зарождение кристаллов) может быть гомогенной или гетерогенной. Гомогенная происходит только в гомогенных растворах, например, в дистиллированной воде, которая может находиться в переохлажденном состоянии до температуры минус 40 °С. При дальнейшем понижении температуры молекулярные кластеры мгновенно принимают конфигурацию льда – происходит гомогенное зародышеобразование и рост кристаллов льда [253]. Во всех пищевых продуктах происходит гетерогенная нуклеация. Центрами кристаллизации в этом случае могут послужить взвешенные частицы в растворе или поверхность клеток, если рассматриваются твердые пищевые продукты. При этом вероятность гетерогенной нуклеации зависит от молекулярной структуры частицы. Чем выше ее соответствие структуре льда и размеру его кристаллической решетки, тем выше вероятность нуклеации. Первые кристаллы льда всегда образуются в объеме свободной влаги [251, 254].

Тип, размер и распределение кристаллов льда зависит от скорости охлаждения. Определять которую относительно скорости движения фронта замораживания впервые предложили Л. Хейс с соавторами [255]. В дальнейшем данный подход был принят Международным институтом холода [256].

При медленном замораживании образуются в небольшом количестве крупные кристаллы чистого льда, а растворенное вещество концентрируется в незамерзшей воде. Данный процесс крайне нежелателен при хранении пищевых продуктов в замороженном виде, однако этот принцип используют для концентрирования вымораживанием [257]. Тем не менее образование крупных кристаллов льда может вызвать значительное повреждение в структуре и свойствах пищевого продукта. Медленное замораживание проводят воздухом с температурой не ниже минус 25 °С с естественной конвекцией [258].

При быстром замораживании одновременно образуется большое число зародышей кристаллов льда за счет высокой скорости нуклеации. Вода быстро мигрирует и присоединяется к растущим кристаллам. Тем самым происходит образование мелких равномерно распределенных кристаллов. Для проведения быстрого замораживания используют поток воздуха с высокой скоростью и влажностью с температурой от минус 30 до минус 40 °С [252, 254, 259].

При очень высокой скорости охлаждения (сверхбыстрое замораживание) температура продукта быстро достигает значения его температуры стеклования ( $T_g$ ). Стоит отметить, что  $T_g$  непостоянна и может меняться в зависимости от скорости охлаждения (чем быстрее проводят замораживание, тем ниже  $T_g$ ). По достижению продуктом температуры стеклования влага в нем претерпевает фазовый переход второго порядка и сразу приобретает стеклообразное состояние, минуя стадию кристаллизации [254, 260]. Стеклование относят к неравновесным состояниям, хотя оно и может длиться бесконечно долго при условии отсутствия температурных колебаний. Это допустимо объяснить низкой мобильностью молекул воды, что делает переход к кристаллической структуре практически невозможным. Касаемо пищевых продуктов, процесс стеклования плохо изучен в связи с тем, что они относятся к дисперсионным системам со сложной структурой. Однако известно, что хранение продуктов в застеклованном состоянии снижает риск возникновения порчи, а  $T_g$  продуктов с большим содержанием влаги составляет минус 28 °С и ниже [254]. Сверхбыстрое замораживание подразумевает

орошение или погружение в среду жидкого азота, углекислого газа или их смеси в разных соотношениях.

### **Заключение**

Анализ работ отечественных и зарубежных источников научно-технической информации показал наличие существенного потенциала в продлении сроков годности молочных консервов во всем диапазоне влажности. Это обосновано существенными положительными изменениями последних десятилетий в сырьевой составляющей, развитием области оценочных критериев и соответствующих методологических баз, а также совершенствованием технологий и их аппаратного оформления. Используемые в России технологии базируются на разработках 50-60-х годов прошлого столетия в части нормируемых показателей, сроков годности, процессовых решений и др. Однако фактически отрасль претерпела множество изменений, которые опосредованно способствуют расширению классических представлений, в том числе в части хранения. Отчетливо видна дифференцированность современного уровня технологических решений и сроков годности с одной стороны и требований ретейла, с другой. Также следует отметить незадействованный потенциал интеграции термодинамических характеристик и интегральных показателей систем в процессы технологий и мониторинг продукции.

Результаты исследований и разработок последних десятилетий касаемые способов нивелирования абиогенной и биогенной порчи как самого продукта, так и отдельных его компонентов, современных технологических решений в процессе консервирования, цифровизации и автоматизации производств в различных отраслях народного хозяйства допускают возможность адаптации большинства методологических подходов применительно к производству молочных консервов, прогнозирования стратегической, экономической и социальной значимости данных работ. Следует отметить, что представленная в открытых источниках информация показывает, что срок годности отечественных молочных консервов уступает зарубежным аналогам, в том числе производимым на территории ЕАЭС.

Это существенно снижает экспортный потенциал и конкурентоспособность отечественной продукции.

Соответственно 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 том числе повышенным требованиям к сырью.

Сформулированы цель и задачи исследований, направленные на развитие теоретических знаний и практические решения по расширению параметров хранения молочных консервов во всем диапазоне влажности.

## ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Структура, организация и схема исследований

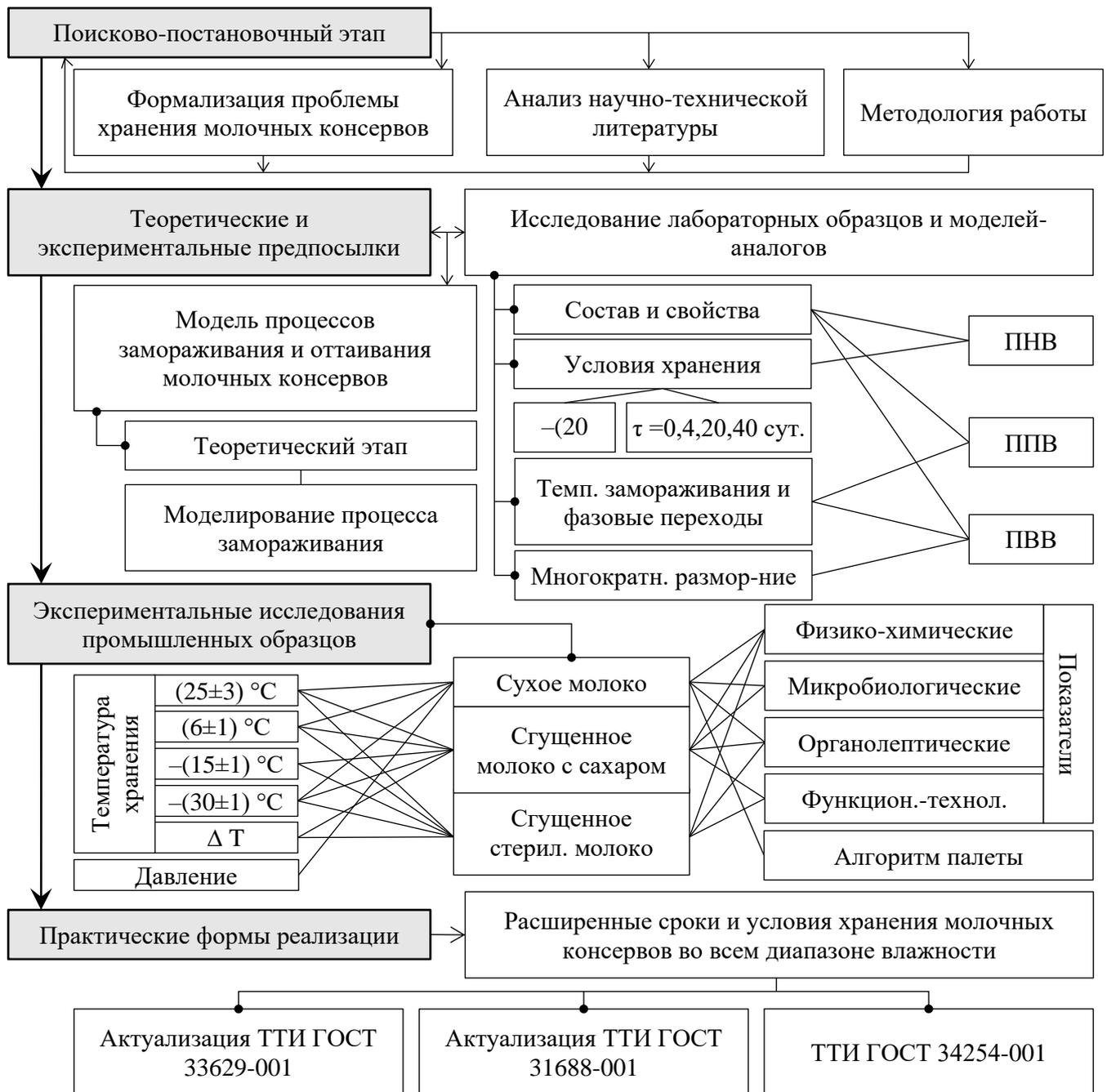
Работа выполнена в лаборатории молочных консервов ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности».

Общая схема проведения эксперимента представлена на Рисунке 2.1 и включает в себя четыре основные этапа: поисково-постановочный этап, теоретические и экспериментальные предпосылки, экспериментальные исследования промышленных образцов, практическая реализация. Схема мониторинга качества анализируемых объектов и принципы оптимизации экспериментальных исследований представлена в опубликованных работах [216, 261, 262].

На первом этапе были проведены поиск и систематизация научно-технической информации по вопросам хранения молочных консервов, а также методов оценки их качества и безопасности в процессе хранения.

На следующем этапе были сформулированы теоретические предпосылки возможности пролонгации периода хранения молочных консервов в зависимости от условий внешней среды и экспериментально апробированы на моделях-аналогах. Полученные данные позволили подтвердить гипотезу о влиянии температурных режимов хранения на качественные характеристики заложенных на хранение моделей.

Заключительный этап работы состоял в исследовании промышленных образцов молочных консервов, заложенных на хранение, при различных условиях. Результаты исследования позволили сформулировать расширенные рекомендации по хранению молочных консервов во всем диапазоне влажности в зависимости от условий окружающей среды.



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 (концентрированное) молоко),  $a_w = 0,90 \div 0,99$ .

Рисунок 2.1 – Общая схема исследований

## 2.2 Объекты исследования

Объектами исследования на разных этапах работы являлись: сахарные, сахарно-молочные и молочные растворы различной концентрации; модели-аналоги молока сгущенного с сахаром; модели-аналоги молока стерилизованного сгущенного (Таблицы 2.1 и 2.2); 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 (Таблица 2.3).

### 2.3 Лабораторные экспериментальные стенды

При выполнении работы был собран экспериментальный стенд для определения криоскопической температуры исследуемых растворов и молока сгущенного с сахаром (Рисунок 2.2). Основным элементом стенда является измеритель комбинированный Testo 176Т4 (Testo, Германия). Четырехканальный



Рисунок 2.2 – Экспериментальный стенд для определения криоскопической температуры

логгер позволяет автоматически фиксировать температуру пробы в заданном промежутке времени, посредством подключенных к нему водонепроницаемых пищевых зондов из нержавеющей стали К-типа (NiCr-Ni) с температурной областью применения от минус 60 °С до 400 °С. Зонд крепится к винтовой крышке пробирки резиновым стопором, который позволяет регулировать его положение в пробирке. Снятие показаний прибора возможно, как с дисплея прибора, так и с помощью программного обеспечения Testo-ComSoft Basic. Суть работы стенда следующая. Исследуемую пробу помещают в полипропиленовую коническую пробирку объемом 50 мл (Литопласт-Мед, Беларусь), закрепленную на штативе. Штатив с закупоренными пробирками закладывают в морозильную камеру и снимают показания прибора.

логгер позволяет автоматически фиксировать температуру пробы в заданном промежутке времени, посредством подключенных к нему водонепроницаемых пищевых зондов из нержавеющей стали К-типа (NiCr-Ni) с температурной областью применения от минус 60 °С до 400 °С. Зонд крепится к винтовой крышке пробирки резиновым стопором, который позволяет регулировать его положение в пробирке. Снятие показаний прибора возможно, как с дисплея прибора, так и с помощью программного обеспечения Testo-ComSoft Basic. Суть работы стенда следующая. Исследуемую пробу помещают в полипропиленовую коническую пробирку объемом 50 мл (Литопласт-Мед, Беларусь),

Для определения влияния промышленного способа хранения на качественные характеристики сухого молока был разработан экспериментальный стенд (Рисунок 2.3). Под промышленным способом хранения понимается хранение мешков с сухим молоком, сложенных в высоту до десяти рядов по три мешка в каждом, на деревянном поддоне (палете). Мешки в ряду укладываются следующим образом: два мешка кладут по длинной стороне палеты параллельно, а третий мешок – по меньшей стороне, частично накрывая уложенные мешки.

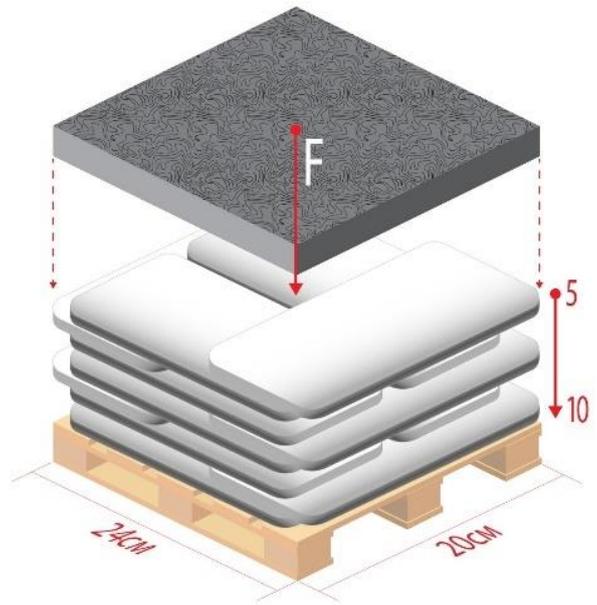


Рисунок 2.3 – Визуализация экспериментального стенда

Формирование следующего ряда начинается со стороны третьего мешка. Экспериментальный стенд состоит из деревянного поддона размером 24x20x3 см и груза массой 2,4 кг. Образцы массой 160 г герметично упаковывают в зип-лок пакеты (10x14x2 см) из пищевого полиэтилена высокого давления плотностью 80 мкм, и укладывают на поддон в пять рядов. Сложенные пакеты накрывают грузом, заменяющим по массе верхние ряды.

## 2.4 Подготовка образцов и закладка на хранение

Для предварительной оценки влияния низкотемпературного хранения на качественные характеристики сухого молока, образцы готовили следующим образом: равные по массе образцы СЦМ упаковывали в стерильные полимерные контейнеры (Рисунок 2.4), замораживали в морозильной камере при минус  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  и хранили в течение 40 дней. Периодичность отбора проб составляла 4, 20 и 40 сутки хранения (Рисунок 2.5). В качестве контроля были исследованы аналогичные образцы СЦМ, которые хранили в герметичной упаковке при

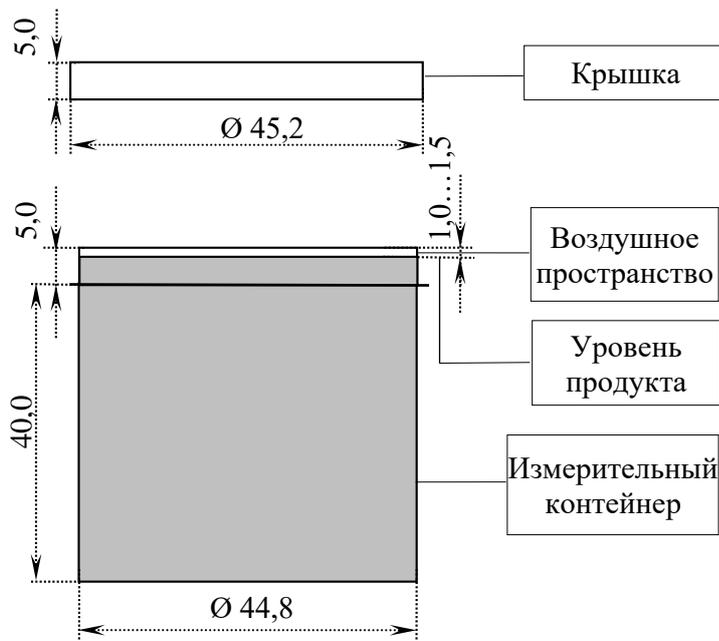


Рисунок 2.4 – Вид и габаритные размеры полимерного контейнера, мм

( $10 \pm 1$ ) °C. Образцы вынимали из морозильной камеры и оставляли при температуре ( $10 \pm 1$ ) °C и ( $20 \pm 1$ ) °C для термокомпенсации. Результаты исследований физико-химических, микробиологических и органолептических показателей сухого молока при первой выемке не выявили значимых расхождений в полученных значениях всех показателей в зависимости от времени термокомпенсации (1, 2 и 4

сутки). Соответственно рациональное время выдержки составляло 1 сутки.

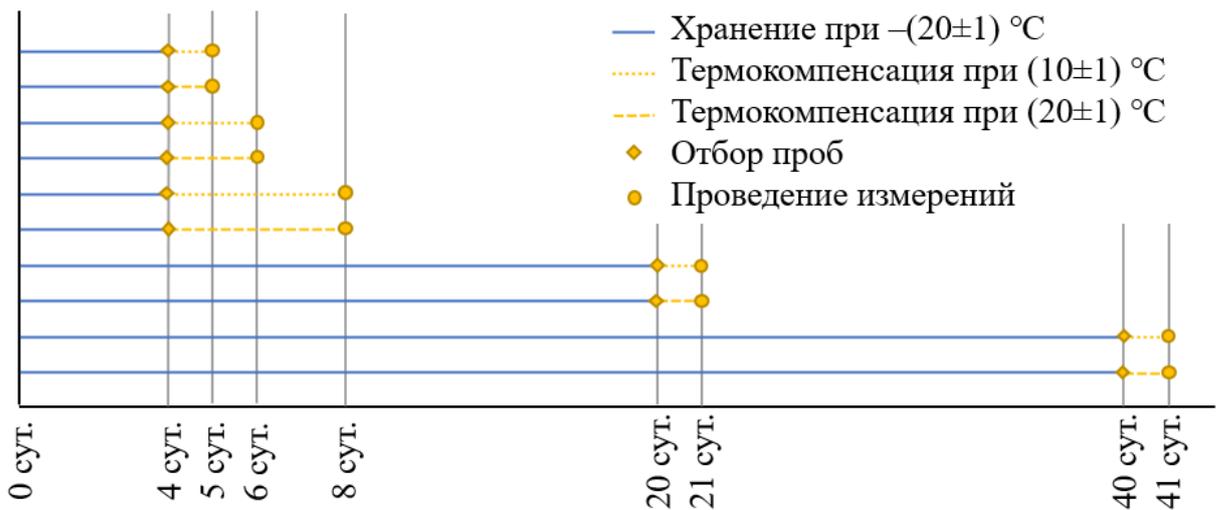


Рисунок 2.5 – План эксперимента по выявлению деструктивных процессов в сухом молоке при критических перепадах температур хранения

Для определения развития/подавления жизнедеятельности микроорганизмов после разового перепада температур проводили контаминацию крышки контейнера. Приготовление суспензии дрожжей и плесневых грибов производили путем термостатирования культур на скошенном питательном агаре при температуре ( $24 \pm 2$ ) °C. Биомассу клеток смывали физраствором и получали суспензию клеток методом предельных разведений. Внесенное количество дрожжей и плесневых грибов определяли посевом суспензии клеток на среду

Сабуро. Десятикратные разведения готовили до тех пор, пока количество клеток на крышке банки не составляло примерно от 50 до 100 КОЕ/см<sup>3</sup>. Пробы отбирали со всей поверхности крышки контейнера стерильным смоченным ватным тампоном.

Для оценки влияния концентрации сухих веществ молока на процессы замораживания и оттаивания исследовали сахарные растворы с концентрацией 15, 30, 45 и 68 % и молочные растворы – 12,5, 25, 37,5, 50 %, которые готовили путем растворения определенной массы сахарозы и СЦМ в заданном количестве воды температурой 25 °С и 40 °С соответственно по методологии, указанной в [263]. Сахарно-молочные растворы получали путем восстановления СЦМ при 40 °С с выдержкой 20 минут и последующим внесением сахара по ГОСТ 33222-2015 (Таблица 2.1). Низкая сатурация растворов обеспечивалась за счет регулируемой интенсивности перемешивания (27 мин<sup>-1</sup>) в процессе растворения. Содержание влаги в сухих компонентах в расчетах игнорировали. Стоит отметить, что операторная модель раствора В4 рассматривалась в работе как модель-аналог сгущенного молока с сахаром, а С2 – как модель-аналог стерилизованного сгущенного молока.

Таблица 2.1 – Рецептурный состав исследуемых растворов и их кодировка

Наименование компонента	Варианты операторных моделей растворов			
	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

Для проведения дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-исследования) образцы готовили следующим образом: в сгущенное молоко с сахаром по ГОСТ 31688-2012, сухое цельное и обезжиренное молоко по ГОСТ

33629-2015 и химически чистую сахарозу по ГОСТ 5833-75 вносили заданное количество дистиллированной воды для получения гомогенного раствора. Рецептурные составы и кодировка растворов приведены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Рецептурный состав и кодировка образцов для ДСК-исследований

Состав образцов	Кодировка
100 г сгущенного молока с сахаром	СГ
96 г сгущенного молока с сахаром 4 г дистиллированной воды	СГ96
92 г сгущенного молока с сахаром 8 г дистиллированной воды	СГ92
75 г сгущенного молока с сахаром 25 г дистиллированной воды	СГ75
51,8 г сухого цельного молока 48,2 г дистиллированной воды	СЦМ52
43,1 г сухого обезжиренного молока 46,9 г дистиллированной воды	СОМ43
65 г сахарозы 35 г воды	САХ65

Промышленные образцы молочных консервов были получены от различных российских производителей. Образцы сухого молока перефасовывали в пакеты и укладывали на экспериментальный стенд промышленного хранения. Контрольные образцы перефасовывали и хранили без нагрузки при аналогичных температурных режимах. Образцы сгущенных молочных консервов хранили в потребительской упаковке. Хранение всех образцов осуществляли в морозильной камере при минус  $(30\pm 1)$  °С, в холодильной камере при  $(6\pm 1)$  °С и в комнатных условиях при  $(25\pm 3)$  °С. Для образцов сгущенного с сахаром и сгущенного (концентрированного) стерилизованного молока ввели дополнительный режим хранения при минус  $(15\pm 1)$  °С, имитирующий морозильное хранение. Кодировка образцов приведена в Таблице 2.3. Периодичность измерений для образцов сухого молока составляла 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18 и 21,6 месяцев, для образцов молочных сгущенных консервов с сахаром – 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 и 28,8 месяцев, для образцов сгущенного стерилизованного молока – 0, 3, 6, 9, 10, 11, 12 ... n месяц до выявления значимых

изменений качества. Образцы из морозильной камеры вынимали и оставляли для оттаивания/термокомпенсации при  $(20\pm 1)^\circ\text{C}$  в течение 1 суток (Рисунок 2.6).

Таблица 2.3 – Кодировка промышленных образцов молочных консервов

Температура хранения	$-(30\pm 1)^\circ\text{C}$			$(6\pm 1)^\circ\text{C}$			$(25\pm 3)^\circ\text{C}$		
	Сухое обезжиренное молоко								
Место хранения	контроль	5 ряд	10 ряд	контроль	5 ряд	10 ряд	контроль	5 ряд	10 ряд
Кодировка образца	CO0-30	CO5-30	CO10-30	CO0+6	CO5+6	CO10+6	CO0+25	CO5+25	CO10+25
	Сухое цельно молоко								
Место хранения	контроль	5 ряд	10 ряд	контроль	5 ряд	10 ряд	контроль	5 ряд	10 ряд
Кодировка образца	CC0-30	CC5-30	CC10-30	CC0+6	CC5+6	CC10+6	CC0+25	CC5+25	CC10+25
Температура хранения	$-(30\pm 1)^\circ\text{C}$		$-(15\pm 1)^\circ\text{C}$		$(6\pm 1)^\circ\text{C}$		$(25\pm 3)^\circ\text{C}$		
	Сгущенное молоко с сахаром цельное								
Кодировка образца	CG-30		CG-15		контроль CG+6		CG+25		
	Сгущенное молоко стерилизованное цельное								
Кодировка образца	CT-30		CT-15		контроль CT+6		CT+25		

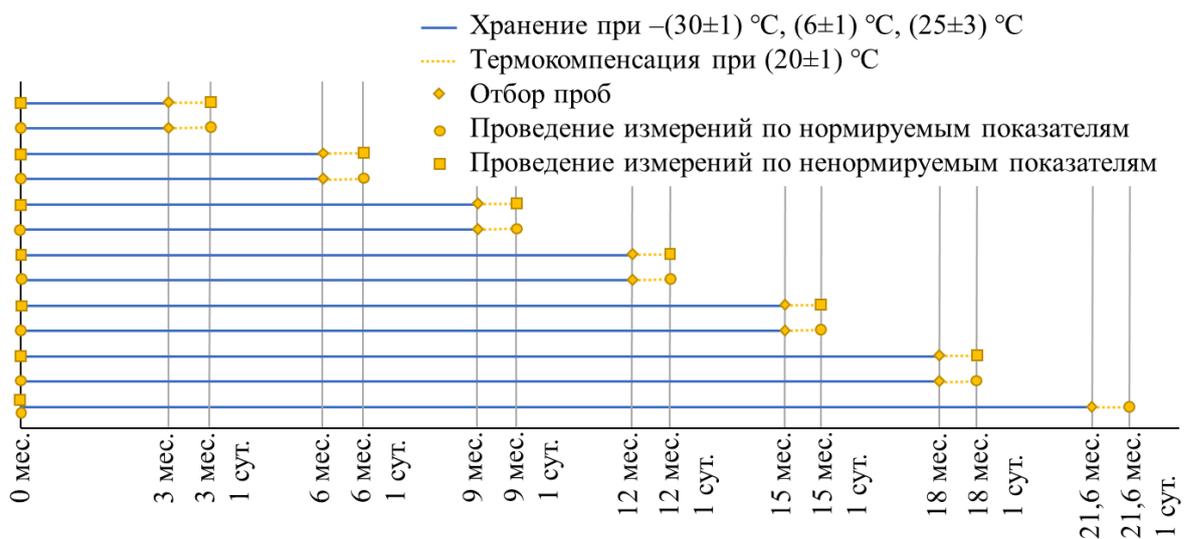


Рисунок 2.6 – План эксперимента для анализа изменений молочных консервов при хранении в разных температурных условиях

## 2.5 Алгоритмы моделирования времени термокомпенсации и точки росы

Для максимальной точности исследований предложен следующий алгоритм определения достоверной *продолжительности нагрева/охлаждения образцов* в зависимости от вида продукта и условий эксперимента.

Количество тепла ( $Q$ , Дж), необходимого для нагрева/охлаждения исследуемого образца на  $1^\circ\text{C}$ , определяли по Формуле 2.1:

$$Q = \Delta T \cdot c \cdot m, \quad (2.1)$$

где  $\Delta T = T_2 - T_1$  – разность температур,  $^\circ\text{C}$ ;  $c$  – удельная теплоемкость, ккал/кг·град;  $m$  – масса образца, кг.

В дальнейшем расчете были приняты следующие допущения:

- полимерный контейнер максимально заполнен продуктом (серая область на Рисунке 2.4);
- принудительная вентиляции отсутствует;
- теплофизические параметры контейнера не учитываются из-за малой толщины стенки (0,2 мм) и незначительной массы;
- плотность теплового потока определяется константой по поверхности (рассматривается только площадь поверхности цилиндра).

С учетом допущений тепловой поток через цилиндрическую поверхность определяли по Формуле 2.2:

$$\frac{dQ}{d\tau} = S\lambda\Delta T, \quad (2.2)$$

$$S = 2\pi r l + 2\pi r^2, \quad (2.3)$$

где  $\tau$  – время, ч;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, ккал/м·ч·град;  $S$  – площадь поверхности цилиндра,  $\text{м}^2$ ;  $r$  – радиус цилиндра, м,  $l$  – его высота, м.

Скорость выравнивания температуры определяли по Формуле 2.4:

$$\frac{d\Delta T}{d\tau} = -\frac{dQ}{d\tau} \frac{1}{c m} \quad (2.4)$$

Преобразуя (2.2) и (2.4), получаем:

$$\frac{d\Delta T}{d\tau} = -\frac{S \lambda}{c m} \Delta T \quad (2.5)$$

Решая полученное дифференциальное уравнение, получаем выражение для разницы температур от времени:

$$\Delta T(\tau) = \Delta T_0 e^{-\frac{s \lambda}{c m \tau}}, \quad (2.6)$$

где  $\Delta T_0$  – изначальная разница температур.

Известно, что в подобных случаях система образец-среда стремится к тепловому равновесию, когда значения изменения температуры образца во времени бесконечно стремятся к нулю. Таким образом момент достижения теплового равновесия был принят равным значению погрешности современных климатических камер ( $\Delta T = \pm 0,3$  °С). В расчетах использовали справочные значения коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости СЦМ (Таблица 2.4). Результаты расчетов показали, что при  $\Delta T = 20$  °С термокомпенсацию образцов следует проводить порядка 48 часов. Графическое представление расчетов необходимого времени акклиматизации показано на Рисунке 2.7.

Таблица 2.4 – Справочные и экспериментальные значения для расчета времени термокомпенсации сухого цельного молока

	Масса, $m$ , кг	Коэф. теплопроводности, $\lambda$ , ккал/м·ч·°С	Удельная теплоемкость, $c$ , ккал/кг·°С	Радиус цилиндра, $r$ , м
СЦМ	0,025±0,003	0,160	0,460	0,0023

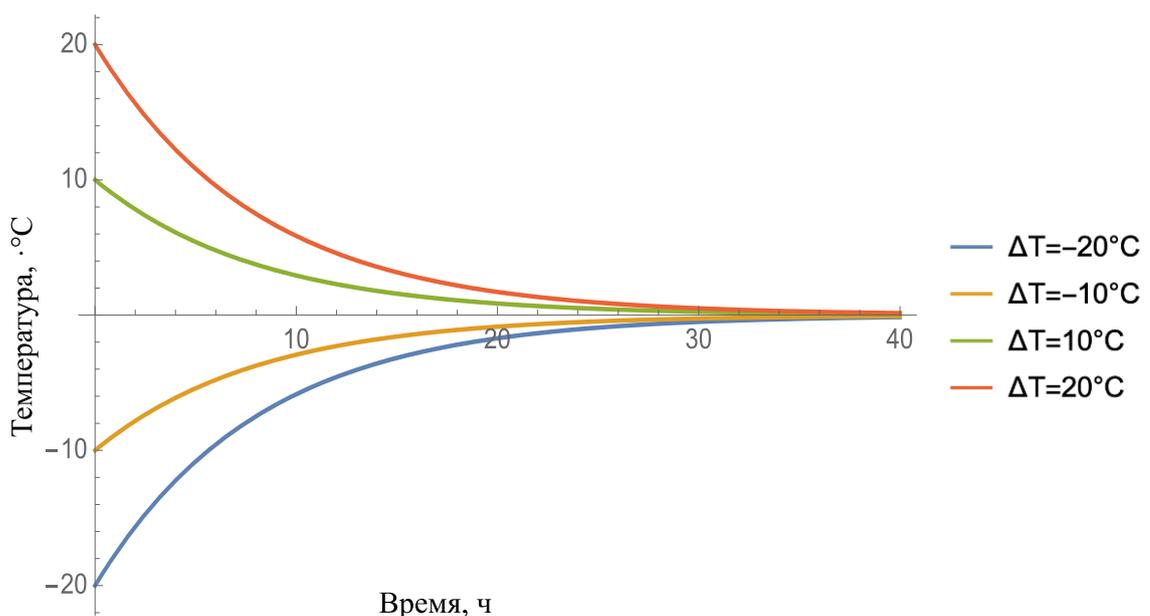


Рисунок 2.7 – Расчетное время акклиматизации для различных изменений температуры ( $\Delta T$ ) образцов сухого цельного молока

Теоретические данные были апробированы экспериментально. В результате количество затрачиваемого на термостатирование времени в указанном диапазоне температур было ниже расчетного на 29...31% и не превышало 30 часов. Такое существенное различие между расчетным и практическим значением времени термокомпенсации обусловлено наличием конвекции, которая не учитывалась при расчетах.

Для предварительного моделирования значений показателя «точка росы» в исследуемых образцах сухого молока был использован алгоритм его расчета при атмосферном давлении 101325 Па и температуре окружающей среды 293,16 К (20 °С). Давление водяного пара определяли по модифицированному уравнению Векслера (2.7), которое позволяет путем введения поправочных коэффициентов и экстраполяции расширить температурный диапазон исследуемой области от минус 100 до 100 °С.

$$\ln P(T) = \sum_{i=1}^7 g_i T^{i-3} + g_8 \ln T, \quad (2.7)$$

где  $P$  – давление паров воды над эталонной (дистиллированной) водой, Па;  $T$  – температура, К;  $g_1, g_2 \dots g_8$  – коэффициенты Векслера ( $g_{1...8} = \{-2,8365744 \cdot 10^3, -6,028076559 \cdot 10^3, 1,954263612 \cdot 10^0, -2,737830188 \cdot 10^{-2}, 1,6261698 \cdot 10^{-5}, 7,0229056 \cdot 10^{-10}, -1,8680009 \cdot 10^{-13}, 2,7150305\}$ ).

Считаем, что давление паров воды над дистиллированной водой равно 611,657 Па ( $t=0$  °С), используя скорректированные для Международной Температурной Шкалы 1990 г. (МТШ-90) поправочные коэффициенты ( $\alpha$  и  $\beta$ ), ( $\alpha = \{3,62183 \cdot 10^{-4}, 2,60612 \cdot 10^{-5}, 3,86677 \cdot 10^{-7}, 3,82689 \cdot 10^{-9}\}$  и  $\beta = \{-1,07604 \cdot 10, 6,39874 \cdot 10^{-2}, -2,63515 \cdot 10^{-4}, 1,6725 \cdot 10^{-6}\}$ ), получаем поправочный коэффициент в зависимости от текущего атмосферного давления ( $P_a$ , Па) и внешней температуры ( $t$ , °С):

$$f(P_a, t) = \text{Exp} \left( \alpha(t) \left( 1 - \frac{P(t + 273.16)}{P_a} \right) + e^{\beta(t)} \left( \frac{P_a}{P(t + 273.16)} - 1 \right) \right)$$

$$\alpha(t) = \sum_{i=1}^3 \alpha_i t^{i-1}, \beta(t) = \sum_{i=1}^3 \beta_i t^{i-1}$$

$$P'(T) = P(T)f(P_a, t), \quad (2.8)$$

где  $P'(T)$  – давление, скорректированное на внешние условия, Па. Для удобства, в формулах коэффициентов полагаем  $0^0 = 1$ .

Формула определения точки росы ( $T_d$ , °C) в зависимости от давления насыщенного пара для чистой воды с учетом коэффициентов  $c=\{2.0798233 \cdot 10^2, -2.0156028 \cdot 10, 4.6778925 \cdot 10^{-1}, -9.2288067 \cdot 10^{-6}\}$  и  $d=\{1., -1.3319669 \cdot 10^{-1}, 5.6577518 \cdot 10^{-3}, -7.5172865 \cdot 10^{-5}\}$  представлена в Формуле 2.9:

$$T_d = \frac{\sum_{i=0}^3 c_i (\ln P)^i}{\sum_{i=0}^3 d_i (\ln P)^i} \quad (2.9)$$

Точку росы в исследуемом образце можно вычислить через показатель «активности воды» ( $a_w$ ) и точку росы дистиллированной воды следующим образом:

1. В (2.7) и (2.8) подставляем температуру точки росы дистиллированной воды ( $T_d$ , °C) и получаем значение давления пара дистиллированной воды ( $P_w$ , Па);
2. Используя Формулу 2.10, определяем значение давления водяного пара в образце ( $P_{pr}$ , Па);

$$P_{pr} = P_w \cdot a_w, \quad (2.10)$$

где  $P_{pr}$  – давление водяного пара в образце, Па;  $P_w$  – давление пара дистиллированной воды (при той же температуре), Па;  $a_w$  – активность воды образца.

3. Через Формулу 2.9 получаем результирующее значение температуры точки росы.

Визуализация результатов расчетов точки росы сухого молока в диапазоне температур от минус 40 до 40 °C и  $a_w$  от 0,2 до 0,3 представлена на Рисунке 2.8.

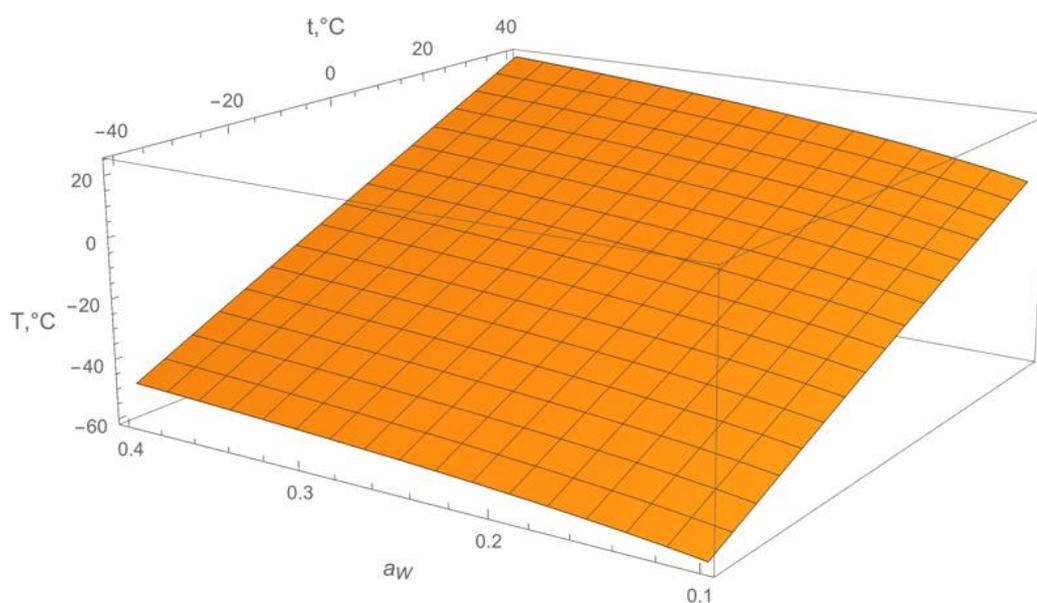


Рисунок 2.8 – Графическая визуализация результатов расчетов точки росы

В связи со сложным алгоритмом расчета точки росы было разработано программное обеспечение (ПО), позволяющее учитывать изменения окружающей среды. Интерфейс ПО и расчет трех произвольных точек представлен на Рисунке 2.9. При использовании программы оператору необходимо ввести значения трех показателей: точка росы дистиллированной воды при заданных внешних условиях в диапазоне от минус 40 до 40 °С, активность воды в диапазоне от 0 до 1, атмосферное давление. После внесения требуемых величин программа рассчитывает точку росы образца, а также выводит значения поправочного коэффициента давления и температуры воздуха.

## 2.6 Методы исследования

При выполнении работы применялись стандартизованные и общепринятые методы, используемые при контроле физико-химических, микробиологических и органолептических характеристик молока и молочной продукции.

### 2.6.1 Стандартизованные методы исследования

Отбор проб и подготовку их к анализам проводили в соответствии с ГОСТ 26809.1-2014;

Точка росы (эталонная вода), °C: 0  
 Активность воды: 0.25  
 Атмосферное давление, атм: 1  
 Точка росы пищевого продукта, °C: - 17.6516  
 Поправочный коэффициент давления и температуры воздуха: 1.004117

Точка росы (эталонная вода), °C: 10  
 Активность воды: 0.25  
 Атмосферное давление, атм: 1  
 Точка росы пищевого продукта, °C: - 9.0735  
 Поправочный коэффициент давления и температуры воздуха: 1.003861

Точка росы (эталонная вода), °C: - 20  
 Активность воды: 0.25  
 Атмосферное давление, атм: 1  
 Точка росы пищевого продукта, °C: - 34.9991  
 Поправочный коэффициент давления и температуры воздуха: 1.004194

Рисунок 2.9 – Интерфейса программного обеспечения для расчета «точки росы»

Массовую долю влаги в промышленных образцах сухого молока определяли гравиметрическим методом в сушильном шкафу ES-4610 (Экрос, Россия) в соответствии с ГОСТ 29246-91, сгущенного молока – ГОСТ 30305.1-95;

Массовую долю влаги других образцов определяли экспресс-методом с помощью влагомера термогравиметрического инфракрасного MA-50 (Sartorius AG, Германия) – МВИ № 214.186/2006;

Массовую долю жира в молочных консервах определяли кислотным методом по ГОСТ 29247-91;

Массовую долю белка определяли методом измерения общего азота по Кьельдалю на анализаторе белка Kjeltec-2400 Auto Analyzer («Foss Electric», Дания) с последующим пересчетом на массовую долю белка в соответствии с ГОСТ 34454-2018;

Массовую долю лактозы в молочных консервах определяли йодометрическим методом по ГОСТ 29248-91;

Массовую долю сахарозы по ГОСТ 30305.2-95 (поляриметрический метод)

Кислотность определяли потенциометрическим методом с помощью рН-метра inoLab pH/Cond Level 1 (Wissenschaftlich - Technische Werkstätten GmbH (WTW), Германия) с комбинированным стеклянным электродом WTW SenTix 81 согласно ГОСТ 30305.3-95;

Перекисное число определяли потенциометрическим методом по конечной точке согласно ГОСТ Р ИСО 27107-2010;

Индекс растворимости сухого молока – по ГОСТ 30305.4-95;

Вязкость сгущенного молока с сахаром измеряли с применением вискозиметра Гепплера по скорости падения калиброванного шарика в вязкой среде в соответствии с ГОСТ 27709-2015;

Размеры кристаллов лактозы в сгущенных молочных консервах с сахаром определяли по ГОСТ 29245-91 с применением счетной камеры Горяева и ближнепольного оптического микроскопа МИКМЕД-6 с программным обеспечением «Микро-Анализ PRO»;

Группу чистоты молочных консервов определяли фильтрованием в соответствие с ГОСТ 29245-91;

Термоустойчивость по алкогольной пробе моделей-аналогов сгущенного стерилизованного молока проводили по ГОСТ 25228-82 с предварительным восстановлением образцов до массовой доли сухих веществ 12,5 %;

Количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ) и бактерий группы кишечной палочки (БГКП) на жидкой среде Кесслер определяли по ГОСТ 32901-2014, патогенные в том числе *Salmonella spp.* – ГОСТ ISO 6785-2015, *S. aureus* – ГОСТ 30347-2016;

Определение количества дрожжей и плесневых грибов в образцах осуществляли по ГОСТ 10444.12-2013 на среде Сабуро;

Для определения органолептических показателей пробоподготовку осуществляли в соответствии с ГОСТ 29245-91. Органолептическую оценку молочных консервов проводили бальным методом согласно ГОСТ ISO 6658-2016 с применением рекомендуемой 10-балльной шкалы органолептической оценки молочных консервов при производственном контроле, рекомендованной Петровым А.Н с соавторами [45].

### **2.6.2 Общеизвестные методы исследования**

*Подготовка образцов.* Восстановление сухого молока: 12,5 г сухого цельного молока или 9 г сухого обезжиренного молока растворяли в 87,5 г и 91 г дистиллированной воды температурой  $(40\pm 2)$  °С соответственно. Затем пробу выдерживали в течение 15-20 мин при температуре 18-25 °С и анализировали.

Модели-аналоги сгущенного стерилизованного молока размораживали путем погружения фалькенов с образцами в воду с температурой  $(10\pm 1)$  °С. После достижения заданной температуры их массовую долю сухих веществ доводили дистиллированной водой с температурой  $(10\pm 1)$  °С до 12,5 %, перемешивали и выдерживали в течение 15 минут. Образцы с одно- двух- и трехкратным циклами замораживания, оттаивания кодировали как  $C_{n_1} \dots C_{n_3}$  соответственно. Образцы  $C_2$  дополнительно исследовали с содержанием сухих веществ 25 % – модель аналог сгущенного стерилизованного молока с кодировкой  $C_{2_{c_1}} \dots C_{2_{c_3}}$ , при одно- двух- и трехкратных циклах замораживания.

Промышленные образцы сгущенного с сахаром и стерилизованного молока, не нарушая упаковку, размораживали аналогично способу для моделей-аналогов сгущенного стерилизованного молока.

*Активность воды ( $a_w$ )* определяли сорбционно-емкостным методом с помощью анализатора активности воды HygroLab 3 (Rotronic, Франция) с цифровой вентилируемой станцией «AwVC-DIO» при температуре 20 °С (Рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 – «Hygrolab-3» с вентилируемой станцией «AwVC-DIO»

Исследуемую пробу продукта помещали в специальный пластиковый контейнер с герметично закрывающейся крышкой. Контейнер и цифровую станцию переносили в термокомпенсационную камеру с заданным уровнем температуры. После уравнивания температур снимали крышку с контейнера, помещали его в вентилируемую станцию и начинали измерение показателя. Образец обменивается влагой с воздухом и измерительным датчиком до достижения состояния равновесия влажности.

Для *оценки состояния жировой фракции сухого молока* применяли метод окрашивания суданом III. Метод основан на способности красителя легко переходить из раствора в жиры, тем самым подкрашивая границы их глобул, и визуально оценивать наличие свободного жира. Раствор красителя готовили следующим образом: 1 г судана III растворяли в 100 мл этилового спирта, термостатировали несколько часов при 58 °С, охлаждали до 20 °С и фильтровали. Готовый спиртовой раствор смешивали с сухим молоком и микроскопировали при увеличении в 600 раз с применением ближнепольного оптического микроскопа МИКМЕД-6 с программным обеспечением «Микро-Анализ PRO».

*Криоскопическую температуру* определяли двумя методами: методом термического анализа и с помощью осмометра-криоскопа ОСКР-1 (КИВИ осмометрия, Россия). Первый вариант методики применялся к образцам, указанным в Таблицах 2.1 и 2.2, за исключением образца COM43. Термический анализ проводили с помощью экспериментального стенда. Суть метода заключается в построении кривых замораживания в зависимости от времени (термограмм). Термограмму можно разделить на три участка, отличающихся наклоном линий (Рисунок 2.11). Первый участок визуализируется как резкий

наклон линии и соответствует охлаждению исследуемого продукта с выраженным понижением температуры. Следующий участок термограммы отражает термостатическое плато, формирующееся в следствии перехода воды из жидкого состояния в твердое. Фазовый переход происходит при криоскопической температуре с выделением скрытой теплоты кристаллизации. По завершению фазового перехода воды температура продукта снижается до температуры хранения.

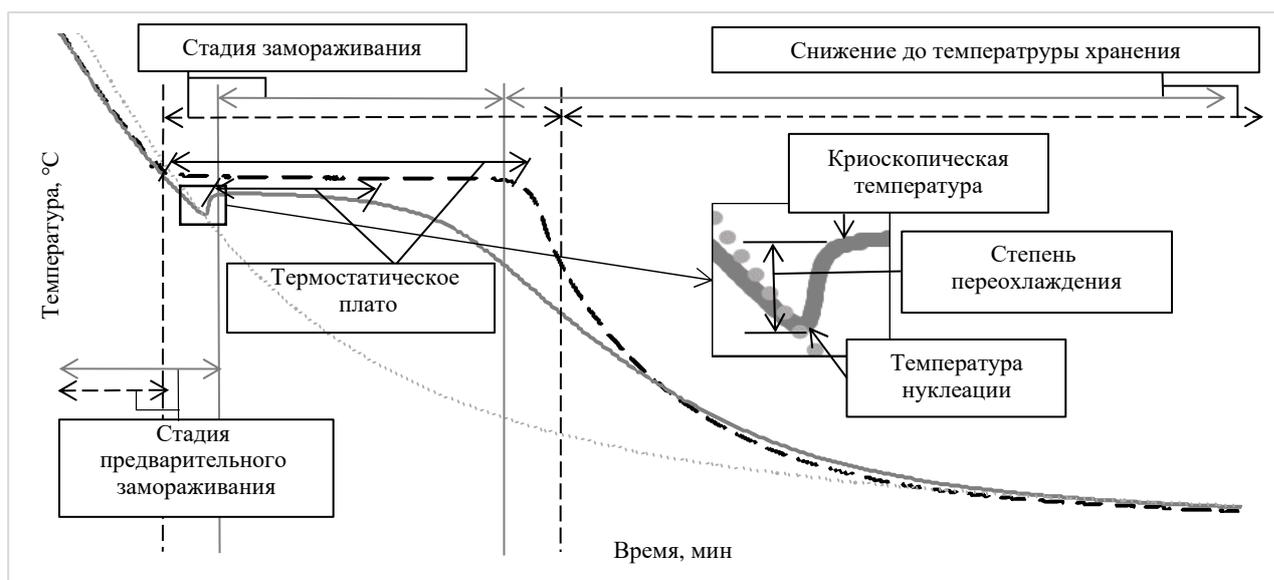


Рисунок 2.11 – Схематическое представление процесса замораживания

Подготовку образцов осуществляли следующим образом: исследуемые пробы помещали на лабораторный стенд и замораживали в низкотемпературном лабораторном ларе Vestfrost VT 327 (Дания) с установленной температурой минус  $(50 \pm 1)$  °C. Для снижения температуры до минус  $(78,5 \pm 0,5)$  °C использовали твердый диоксид углерода в термоизолированных контейнерах. Температуру ежесекундно фиксировали с помощью логгера Testo 176T4 (Testo, Германия). Дальнейшее снятие показаний прибора и экспорт данных в Microsoft Excel для анализа и построения термограмм проводили программным обеспечением Testo-ComSoft Basic.

Осмометр-криоскоп ОСКР-1 позволяет установить криоскопическую температура исследуемой пробы при температуре до минус 3,720 °С (Рисунок 2.12). Принцип его работы заключается в охлаждение исследуемого образца до более низкой температуры, чем истинная температура замерзания. При интенсивном перемешивании инициируется процесс льдообразования, который сопровождается выделением теплоты и скачкообразным повышением температуры пробы до равновесной.



Рисунок 2.12 – Осмометр-криоскоп ОСКР-1

Значение этой температуры и принимается за криоскопическую температуру пробы.

Измерительная часть прибора, которая управляется встроенным контроллером, отслеживает все фазы температурной кривой и выводит информацию на дисплей прибора.

Конструктивно прибор выполнен в едином корпусе, включающем измерительную головку с датчиком температуры и вибрационной мешалкой и основной блок, состоящий из камеры термостата с шахтой для установки пробирки с исследуемым образцом, вентилятора, контроллера, дисплея и клавиатуры.

*Измерения удельной изобарной теплоемкости и энтальпии фазовых переходов* проводили на дифференциальном сканирующим калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) в температурном диапазоне от 40 до минус 115 °С. Конструктивно калориметр выполнен в едином корпусе, включающем программно-управляемую измерительную ячейку с измерительным блоком и калориметрическим сенсором (Рисунок 2.13), системы контроля температуры и атмосферы образца и автоматическую систему управления.

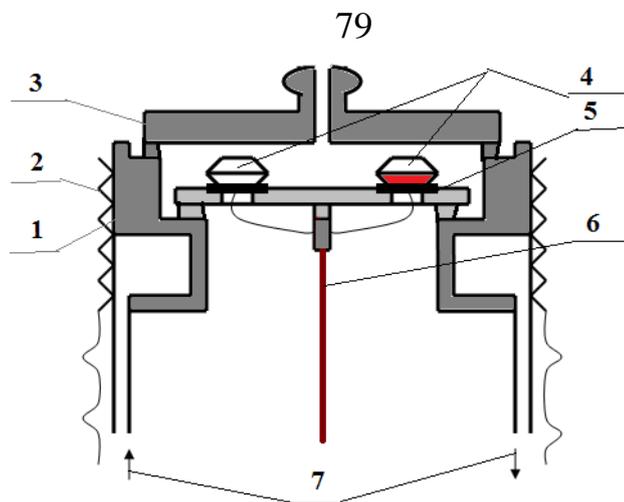


Рисунок 2.13 – Схема измерительной ячейки ДСК:

- 1 – корпус измерительной ячейки; 2 – нагревательный элемент; 3 – крышка;
- 4 – тигли пустой (эталонный) и с исследуемым продуктом;
- 5 – сенсор теплового потока; 6 – датчик температуры измерительной камеры;
- 7 – охлаждающая система

Принцип действия дифференциального сканирующего калориметра основан на создании однородного температурного поля в измерительной ячейке калориметра, где размещены исследуемый образец и эталон сравнения (эталонный материал). В случае различия теплоемкостей образца и эталона или процессов поглощения или выделения теплоты, вызванных фазовыми переходами или реакциями, между датчиками сенсора теплового потока возникает температурный градиент. Это отображается на базовой линии<sup>1</sup> калориметра в виде экзотермических и/или эндотермических пиков или ступеней, образующих кривую ДСК. Возникшая разность температур, с учетом коэффициента чувствительности, определяемого в процессе предварительной калибровки калориметра, является мерой теплового потока, поглощаемого или выделяемого исследуемым образцом в процессе его нагрева или охлаждения, а также в изотермическом режиме.

Калибровку прибора по температуре проводили по измерению термодинамических характеристик стандартного калибровочного набора ДСК (Таблица 2.5). Дополнительно использовали калибровочную точку

---

<sup>1</sup> Базовой линией называется виртуальная линия, проведенная через интервал, в котором происходит фазовый переход в предположении, что теплота процесса равна нулю.

дистиллированной воды (0 °С). Калибровочные точки воспроизводились с точностью  $\pm 0,1$  °С.

Таблица 2.5 – Состав стандартного калибровочного набора ДСК

Температура фазового перехода, °С	Название вещества	Химическая формула вещества
-64,5	Адамантан	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
156,6	Индий	In
231,9	Олово	Sn
271,4	Висмут	Bi
419,5	Цинк	Zn
476,0	Хлорид цезия	CsCl

Для проведения измерений образцы растворов массой 15-20 мг лабораторной лопаткой помещали в стандартные алюминиевые тигли ( $V = 25$  мкл,  $d = 6$  мм). После чего, тигель накрывали крышкой, запрессовывали, помещали в измерительную ячейку и начинали измерение (Рисунок 2.14). Для расчета удельной теплоемкости и энтальпии фазовых переходов каждого образца проводили ряд последовательных экспериментов при одинаковых внешних условиях, скорости изменения температуры и в одинаковых тиглях: с пустым тиглем, с эталонным образцом – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд), исследуемым образцом.

Удельные теплоемкости и энтальпии фазовых переходов образцов определялась методом отношений [264].

Удельная теплоемкость ( $C_p$ , кДж/(кг·°С)) рассчитывается по Формуле 2.11, исходя из экспериментальных значений трех кривых: базовой линии, эталонный материал и образец:

$$C_p = \frac{DSC - DSC_0}{DSC_{эт} - DSC_0} \cdot \frac{m_{эт}}{m} \cdot C_{p_{эт}}, \quad (2.11)$$



Размер ячейки клетки - 5 мм  
Рисунок 2.14 – Образец сгущенного молока с сахаром в тигле перед закрытием крышкой и запрессовкой

где:  $DSC_0$  – величина экспериментального ДСК-сигнала пустого тигля (базовая линия), мкВ;  $DSC_{эм}$  – величина экспериментального ДСК-сигнала тигля с эталонным материалом, мкВ;  $DSC$  – величина экспериментального ДСК-сигнала тигля с исследуемым образцом, мкВ;  $m_{эм}$  – масса эталонного материала, мг;  $m$  – масса исследуемого образца, мг;  $C_{p_{эм}}$  – удельная теплоемкость эталонного материала, кДж/(кг·°С).

Теплоту (энтальпию) фазового перехода ( $\Delta i$ , Дж/г) исследуемых образцов рассчитывали по Формуле 2.12, как интегральную разность эффективной удельной теплоемкости и удельной теплоемкости ( $C_{p_{бл}}$ ) представленной базовой линией, характеризующей явную теплоту:

$$\Delta i = \int_{t_1}^{t_2} (C_p - C_{p_{бл}}) dt, \quad (2.12)$$

где:  $t_1, t_2$  – температуры начала и окончания пика плавления соответственно, °С.

Доля замерзающей влаги ( $w$ ) рассчитывалось по Формуле 2.13 на основе теплового баланса как:

$$w = \frac{\Delta i}{334 \text{ Дж/г}}. \quad (2.13)$$

### Температурные программы ДСК-исследований

Для проведения ДСК-исследований были определены три температурные программы: стандартная, модифицированная, циклическая. Стандартная температурная программа представлена на Рисунке 2.15 и применялась для всех образцов. Программа включала охлаждение измерительной ячейки со скоростью  $\beta = 25$  °С/мин до минус 115 °С и последующий ее нагрев со скоростью  $\beta = 10$  °С/мин. Данный выбор скоростей был обоснован адекватной продолжительностью проведения экспериментов (на один образец затрачивалось около 1-1,5 ч.) и хорошим соотношением сигнал/шум.

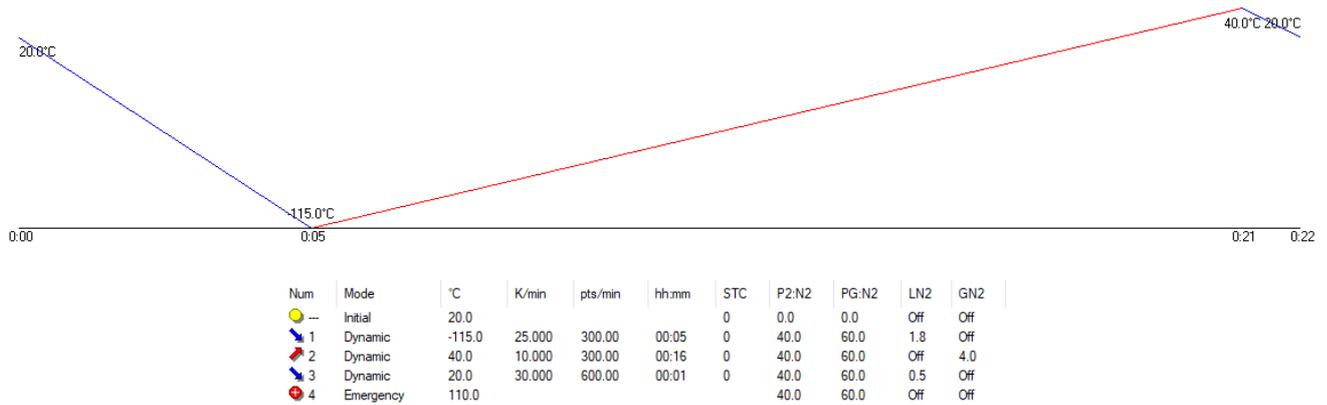


Рисунок 2.15 – Стандартная температурная программа ДСК-исследований

Сгущенное молоко с сахаром дополнительно исследовалось по модифицированной и циклической температурным программам. Образцы, исследуемые по модифицированной и циклическим программам, в кодировке получили соответствующие литеры «М» и «Ц». Модификация программы заключалась в существенном снижении скорости охлаждения измерительной ячейки и образца (до  $\beta = 1$  °C/мин) в предполагаемой области фазового перехода воды (Рисунок 2.16). Продолжительность измерения увеличилась до 6-6,5 часов.

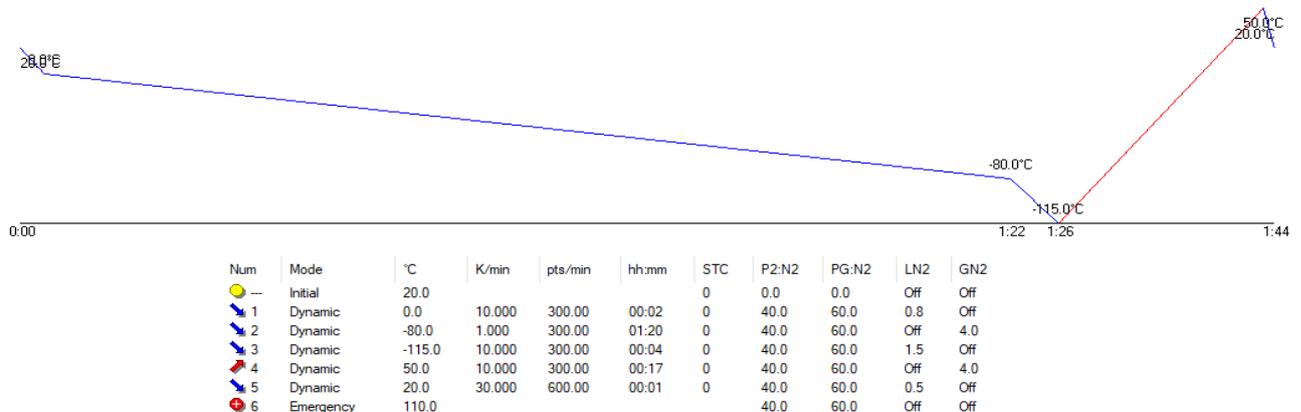


Рисунок 2.16 – Модифицированная температурная программа ДСК-исследований (М)

Для разделения пиков кристаллизации и плавления воды в сгущенном молоке с сахаром была определена циклическая температурная программа, которая состояла из охлаждения измерительной ячейки со скоростью  $\beta = 25$  °C/мин до минус 95 °C, последующего ее нагрева до минус 35 °C ( $\beta = 10$  °C/мин), охлаждения до минус 75 °C со скоростью  $\beta = 10$  °C/мин и окончательного нагрева со скоростью  $\beta = 30$  °C/мин (Рисунок 2.17).

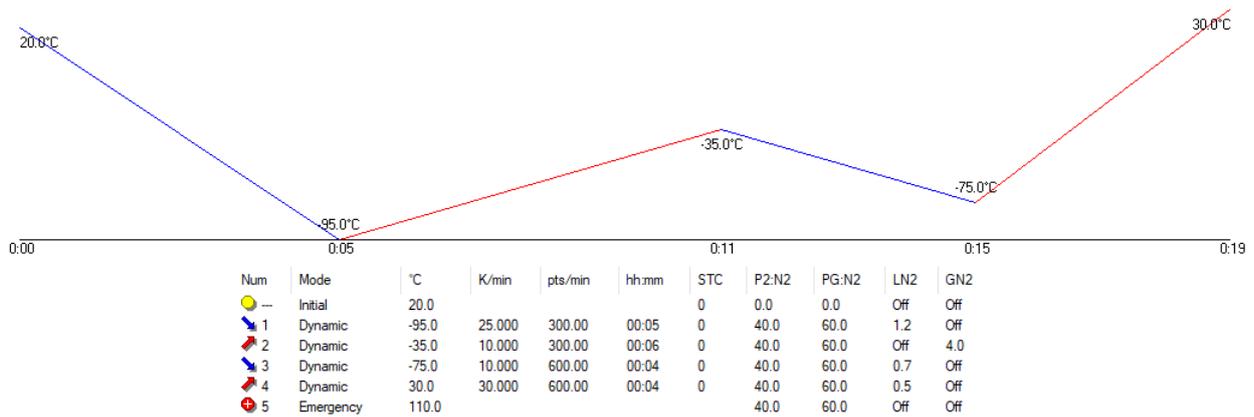


Рисунок 2.17 – Циклическая температурная программа ДСК-исследований (Ц)



Рисунок 2.18 – Анализатор размера частиц с модулем воздушного диспергирования

*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. Анализатор представляет собой единый блок в состав которого включены: система диспергирования анализируемых проб, оптико-аналитическая система, а также электронные и механические компоненты*

управления (Рисунок 2.18). При системе воздушного диспергирования анализируемая проба прокачивается потоком воздуха через кювету посредством внешнего вакуумного пылесборника. Управление анализаторами, фиксация результатов исследования и их обработка осуществляется с помощью программного обеспечения ADAPT. Результаты измерений представляются в виде дифференциальных и интегральных значений размеров частиц и долевом распределении частиц по размерам.

Принцип действия анализаторов – оптический. Полупроводниковый лазер формирует луч с длиной волны 785 нм, который при попадании в кювету рассеивается находящимися на его пути частицами и регистрируется детектором под разными углами. Размер частиц анализатор высчитывает из зависимости интенсивности излучения от угла рассеяния. Для определения размеров частиц

нанометрового диапазона применяется метод регистрации дифференциальной интенсивности рассеяния поляризованного света (PIDS). Вольфрамовая лампа со светофильтрами (длины волн 470, 615 и 900 нм) формирует поляризованный луч, который проходя через частицы в кювете рассеивается. При этом горизонтальное и вертикальное направления поляризации луча изменяются попеременно. По полученным зависимостям интенсивности излучения от угла рассеяния и разности между интенсивностями при различных направлениях поляризации осуществляется вычисление размеров частиц. Все измерения проводили в трехкратной повторности.



Рисунок 2.19 – Анализатор формы капли DSA25, где 1 - дозирующий модуль, 2 - столик для образца, 3 - видеосистема, 4 - источник света

значения краевого угла смачивания. Расчет осуществляется путем подгонки математического аппарата к форме капли с последующим вычислением значения наклона касательной к капле на границе раздела жидкость–твердое тело–пар.

Исследуемые образцы тонким слоем наносили на двустороннюю клейкую ленту ( $\theta=103^\circ$ ), приклеенную к предметному стеклу. Затем, постукивая по предметному стеклу, удаляли излишки сухого молока [265]. Каплю дистиллированной воды ( $20\pm 1$ ) °С наносили на слой порошка и фиксировали изображение и показания прибора. Для расчета среднего  $\theta$  время выдержки капли

*Краевой угол ( $\theta$ ) образцов сухого молока определяли методом лежащей капли на анализаторе формы капли DSA25 (Krüss, Hamburg). Конструктивное устройство прибора показано на Рисунке 2.19. Принцип действия прибора заключается в фиксации и измерении геометрических параметров изображения капли жидкости, нанесенной на поверхность исследуемого материала. Изображение капли передается на компьютер с установленным программным обеспечением Krüss Advance Drop Shape, где и происходит расчет*

на поверхности сухого молока для СЦМ составляло 3 минуты, а для СОМ – 1 минуту. Это ограничение было связано с тем, что для стабилизации капли воды на поверхности СЦМ требовалось больше времени. Приведенные в работе данные являются усредненными значениями полученных результатов исследований образцов сухого молока.

*Термоустойчивость по тепловой пробе* определяли на устройстве контроля термоустойчивости УКТ-150 с модулем покачивания пробирок (Инжиниринговый центр БиоПищеМаш, Россия), оснащеном циркуляционным термостатом LOIP LT-316a (Лабораторное Оборудование и Приборы, Россия) [231]. Схема прибора представлена на Рисунке 2.20.

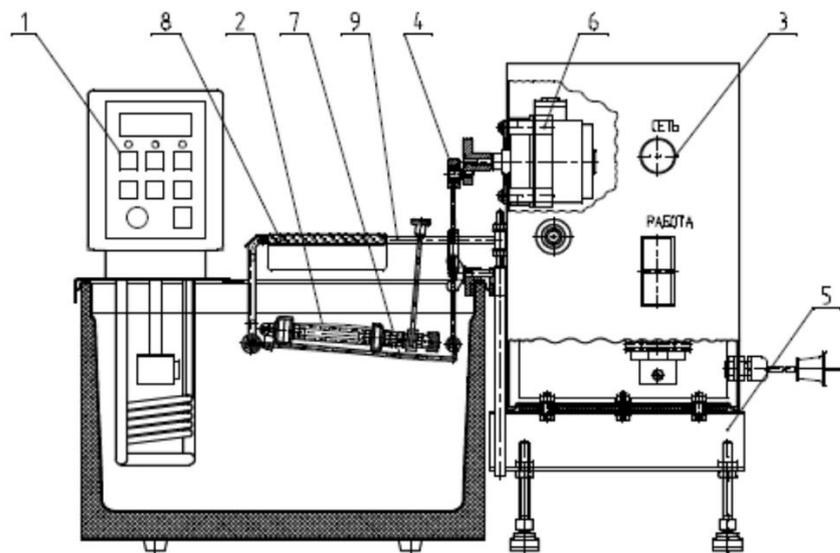


Рисунок 2.20 – УКТ-150 с модулем покачивания пробирок, оснащенный циркуляционным термостатом: 1 – блок управления термостатом; 2 – блок крепления пробирок; 3 – шкаф электрооборудования; 4 – шатунный механизм; 5 – опора; 6 – привод; 7 – подставка; 8 – экран; 9 – кронштейн

Оценку термоустойчивости проводили сравнением длительности их выдержки в глицерине до момента появления первых признаков коагуляции. Время фиксировали в минутах. Исследования осуществляли следующим образом: 3 мл образца вносили в пробирку из молибденового стекла объемом 8 мл, закупоривали пробкой и помещали в кассету-держатель устройства УКТ-150. Далее пробирки зажимали винтами так, чтобы пробки не выскочили в процессе нагревания. Кассету-держатель устанавливали на подставку и включали шатунный механизм, тем самым обеспечивая равномерный прогрев исследуемой пробы и отсутствие

пригара на стенках пробирок. Фиксацию времени начинали с момента включения шатунного механизма. Образцы восстановленного молока и моделей-аналогов сгущенного стерилизованного молока (12,5%) выдерживали в термостате при температуре  $(140 \pm 1)$  °С, образцы С2 и сгущенного стерилизованного молока – при  $(118 \pm 1)$  °С. В момент выпадения осадка или появления хлопьев белка в пробе фиксацию времени выдержки прекращали. Проведение анализа завершали после коагуляции всех проб.

*Текучность* моделей аналогов и промышленных образцов сгущенного молока с сахаром определяли путем их замораживания с последующей оценкой возможности извлечения зондов и их визуальной оценкой при определенных температурах в диапазоне от минус 25 до минус 50 °С в условиях морозильников.

Определение количества образовавшегося *нерастворимого осадка* в моделях-аналогах и промышленных образцах сгущенного стерилизованного молока проводили по модифицированной методике определения индекса растворимости сухого молока (ГОСТ 30305.4-95). Модификация заключалась в пробоподготовке: образцы после оттаивания доводили до содержания сухих веществ равного 12,5%, термически обрабатывали при температуре 75 °С в течение 30 секунд и центрифугировали при  $1000 \text{ мин}^{-1}$  в течение 5 минут. Следовое количество было принято, как  $0,05 \text{ см}^3$  сырого остатка.

*Эффективность гомогенизации* определяли методом центрифугирования [4], суть которого заключается в определении процентного отношения массовой доли жира в продукте после и до центрифугирования. Для этого в пипетку для гомогенизации молока ГФ 7.382.057 (ПАО «ХИМЛАБОРПРИБОР», Россия) вносили образцы через нижний капиллярный конец до отметки I, который закрывали резиновой пробкой и центрифугировали в течение 30 минут. Пипетки аккуратно вынимали из центрифуги и сливали в стакан, не встряхивая и не переворачивая, нижнюю часть образца до отметки II. После этого определяли массовую долю жира в слитой пробе. Эффективность гомогенизации (ЭГ, %) рассчитывают по формуле (2.14):

$$\text{ЭГ} = \frac{Ж_1}{Ж_2} \cdot 100, \quad (2.14)$$

где  $J_1$  – массовая доля жира в молоке, слитом из пипетки, %;  $J_2$  – массовая доля жира в исходном продукте, %.

Оценку *устойчивости жировой фазы* осуществляли методом, разработанным Петровым А. Н. [50]. Сущность метода заключается измерении массовой доли жира как функции времени в условно равных по высоте слоях продукта в таре. Значения коэффициента устойчивости ( $K_y$ ) для молочных консервов приведены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Предельно допустимые значения коэффициента устойчивости анализируемых продуктов

Молочные и молокосодержащие консервы	Технический документ	Массовая доля жира в продукте, %	$K_y$
сгущенные стерилизованные	ГОСТ 34254-2017	Не менее 7,5	0,14
сгущенные с сахаром	ГОСТ 31688-2012	Не менее 8,5	0,18

*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. Лингвистическо-числовая система оценки основана на рекомендуемой 10-балльной шкале органолептической оценки молочных консервов при производственном контроле [45] и приведена в Таблице 2.7. 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.

Таблица 2.7 – Критерии и значения функции желательности

Баллы	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

### ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ НА КАЧЕСТВО МОЛОЧНЫХ КОНСЕРВОВ

На протяжении многолетней истории производства молочных консервов все технологические этапы предполагали избыточное воздействие для обеспечения высокой сохранности продукта в хранении при температурах выше 0 °С. В то же время длительная практика применения их в секторе В2С и В2В расширила представления о возможных режимах хранения. Так, широкое применение сгущенных молочных продуктов с сахаром в регионах с холодным климатом показало, что продукт не теряет своей текучести при низких температурах. Это свойство позволяет использовать их в повседневной жизни, а также способно обеспечить полноценное питание при нештатных ситуациях в различных условиях. Также для «немолочных» регионов с холодным климатом особо актуальны вопросы возможности хранения сухих консервов при низких отрицательных температурах, в связи с развитием производства молочных продуктов из сухого молока. Криоконсервирование концентрированного молока для последующей его переработки получило широкое промышленное применение в последние 10-15 лет. Это стало возможным с развитием холодильной техники и баромембранных технологий, хотя эти технологии были известны еще в начале прошлого века.

Анализ действующей нормативной и технической базы отрасли показывает, что условия хранения и сроки годности в большей степени не претерпели изменений. Это предопределило соответствующие исследования, которые были начаты с изучения влияния процесса замораживания-оттаивания на простые (двухкомпонентные) и сложные, схожие по компонентному составу с молочными консервами, модельные системы. При этом основной задачей данного этапа работы являлось максимальное приближение к действующим на практике режимам, а также исследование возможности хранения при низких температурах. В части исследований учтена вероятность цикличности процессов замораживания-оттаивания.

### 3.1 Модели охлаждения и замораживания молочных консервов

На первом этапе были теоретически исследованы и визуализированы изменения температурных полей молочных консервов в процессе охлаждения и нагрева. Начальная температура модели была принята равная 20 °С, температура окружающей среды варьировалась от минус 50 °С до 50 °С с шагом 20 °С (6 расчетов для каждой модели). В расчетах были рассмотрены следующие модели:

А) сгущенное молоко с сахаром (СГ), упакованное в банку → банки в коробках → коробки на палете;

Б) стерилизованное сгущенное молоко (СТ), упакованное в банку → банки в коробках → коробки на палете;

В) сухое молоко (СМ), упакованное в мешок → мешки на палетах.

Теплофизические характеристики анализируемых продуктов представлены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Теплофизические свойства исследуемых продуктов

№	Продукт	Плотность ( $R_0$ ), кг/м <sup>3</sup>	Теплоемкость ( $C_p$ ), Дж/(кг·К)	Теплопроводность ( $\lambda$ ), Вт/(м·К)
1	Сгущенное молоко с сахаром	1250	2261	0,26
2	Стерилизованное сгущенное молоко	1060	2889	0,24
3	Сухое молоко	1000	1250	0,17

Расчет температурных полей осуществлялся методом конечных объемов в программном комплексе ANSYS CFX 2020R1. Проведение каждой серии расчетов было разбито на несколько этапов: подготовка расчетно-геометрической модели и создание сетки конечных объемов; численное моделирование; обработка результатов расчета.

#### 3.1.1 Расчетно-геометрическая модель

Для каждого способа упаковки была создана своя модель, максимально соответствующая по формам и размерам потребительской, групповой и транспортной упаковке. Моделирование осуществляли в программном комплексе

Autodesk Inventor. Визуализация расчетной модели банки и мешка показаны на Рисунке 3.1.

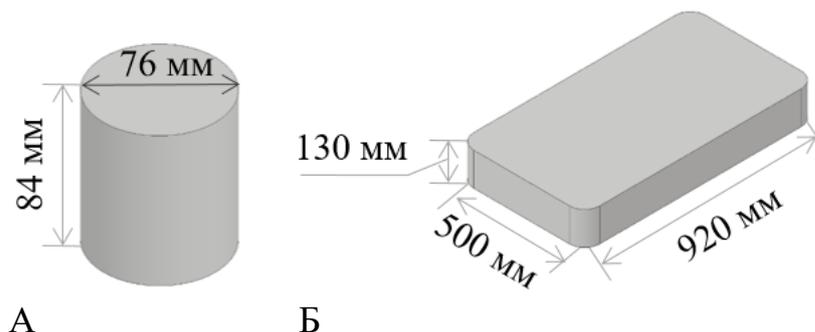


Рисунок 3.1 – Вид принятых расчетных моделей единичной банки (А) и мешка (Б)

Коробка с банками показана на Рисунке 3.2. В данной модели принято допущение, что пустоты между коробкой и банками заполнены условным твердым материалом со свойствами воздуха. Более подробно описание учета конвекции в пустотах описано в пункте 3.1.3.2.

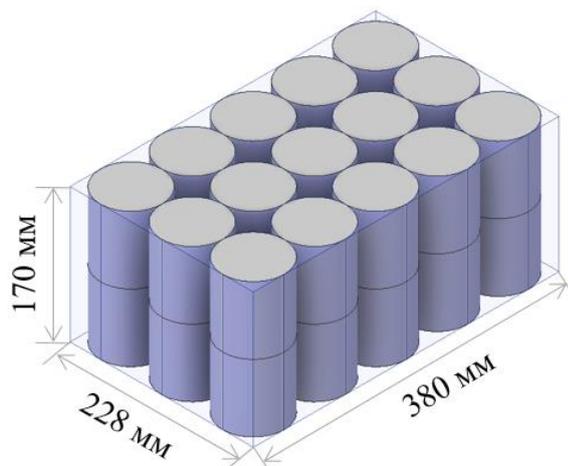
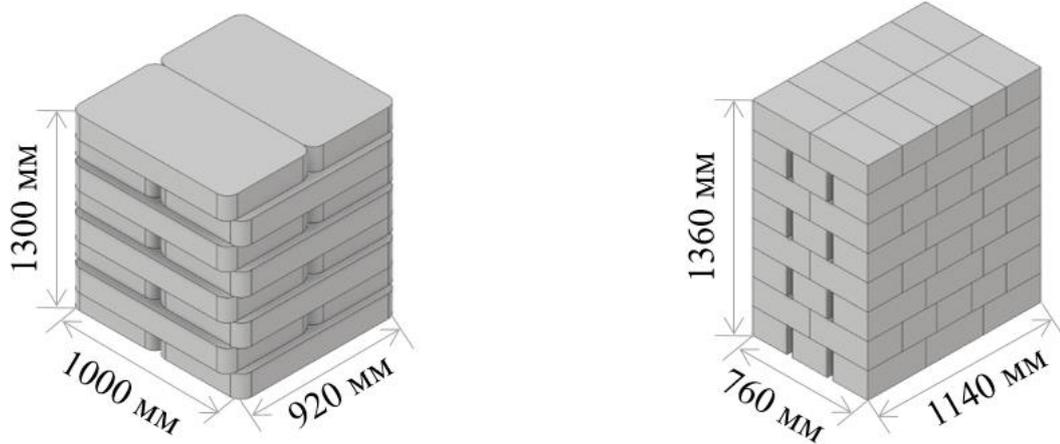


Рисунок 3.2 – Расчетная модель единичной коробки с банками

Палеты с мешками и коробками показаны на Рисунке 3.3. Коробки заменены эквивалентными простыми телами.

Каждая исследуемая упаковка рассматривалась как геометрическая фигура, которая была разбита на конечные малые объемы в форме тетраэдров и гексаэдров. Размеры конечных объемов варьировались от 1 до 10 мм, общее количество элементов в сетках составляло от 100 000 до 3 000 000 элементов. На Рисунке 3.4 приведена итоговая сетка конечных объемов для единичной коробки с банками.

Для визуализации структуры сетки в объеме банок было осуществлено отсечение четверти модели.



А

Б

Рисунок 3.3 – Расчетные модели единичных палет мешков (А) сухого молока и коробок (Б) сгущенных консервов на палете

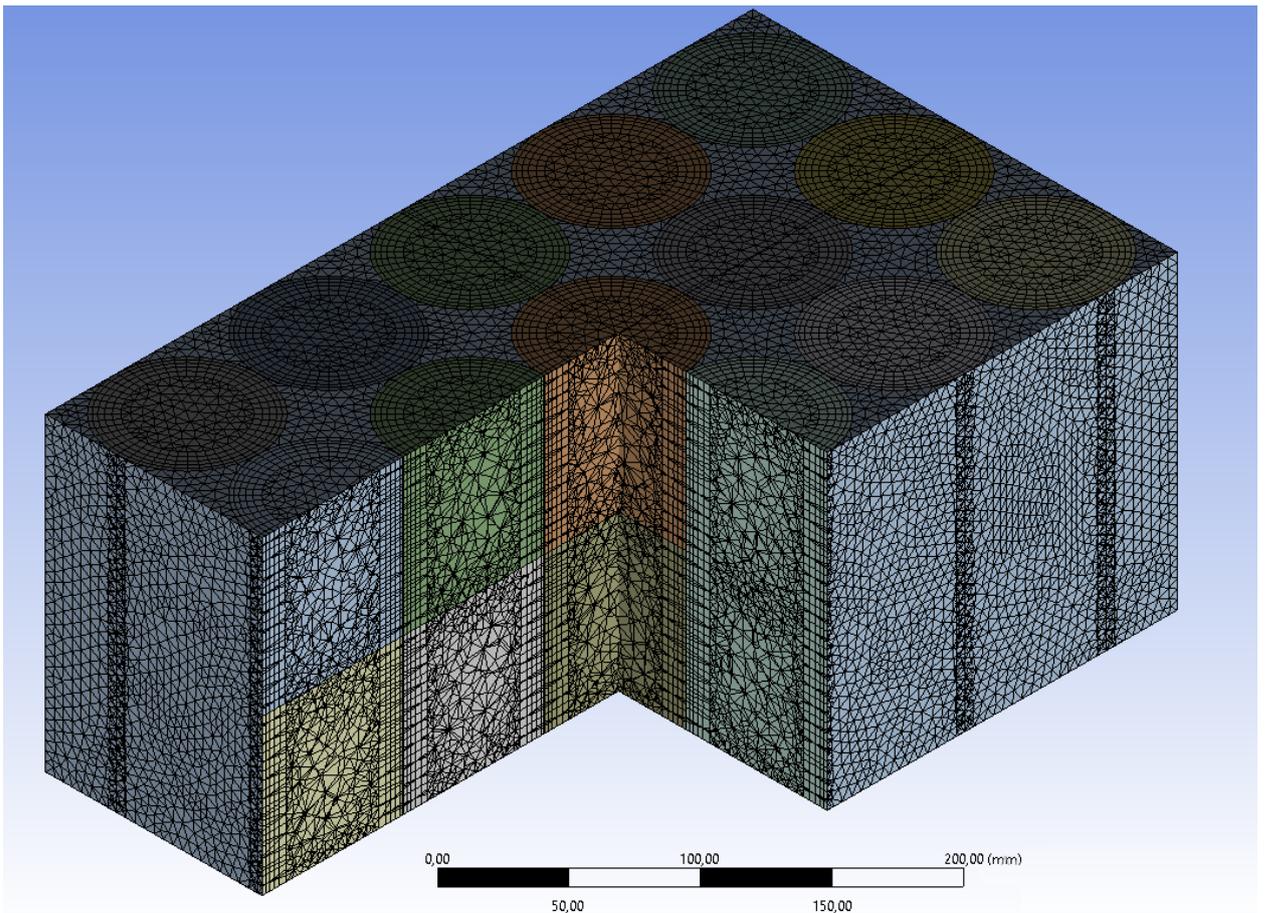


Рисунок 3.4 – Сетка конечных объемов для геометрической модели коробки с банками

### 3.1.2 Математическая модель

С математической точки зрения, метод конечных объемов близок к методу конечных элементов, отличается лишь способ образования контрольного объема, для которого рассматриваются уравнения сохранения.

Суть метода конечных объемов для нестационарной задачи теплопроводности сводится к итеративному решению каждого временного шага расчета, который в работе был выбран равным 10 с. Увеличение данного шага приводит к возникновению ошибок при решении, а уменьшение – к увеличению времени, затрачиваемому на каждое решение.

Домен<sup>2</sup> продукт рассматривался как твердое тело вне зависимости от наличия областей с различными свойствами. В связи с этим, конвекция воздуха в сыпучих материалах не рассматривалась. Для домена твердого тела ANSYS Solver осуществлял итеративное решение уравнения теплопроводности (3.1). Другие уравнения иных видовых характеристик для твердого тела не решались.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (3.1)$$

где  $\rho$  – плотность материала, кг/м<sup>3</sup>;  $C_p$  – 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.

Граничное условие на внешней поверхности домена заключалось в температуре окружающей среды и численно полученному коэффициенту теплоотдачи, описанному далее.

Для определения коэффициента теплоотдачи на поверхности упаковки использовался предварительный расчет, в котором банка с продуктом была помещена в небольшой объем воздуха. Свойства воздуха принимались из базы данных ANSYS и соответствовали уравнению идеального газа. Расчетная модель данного решения показана на Рисунке 3.5.

---

<sup>2</sup> Под доменом понимается область, заполненная одним и тем же материалом

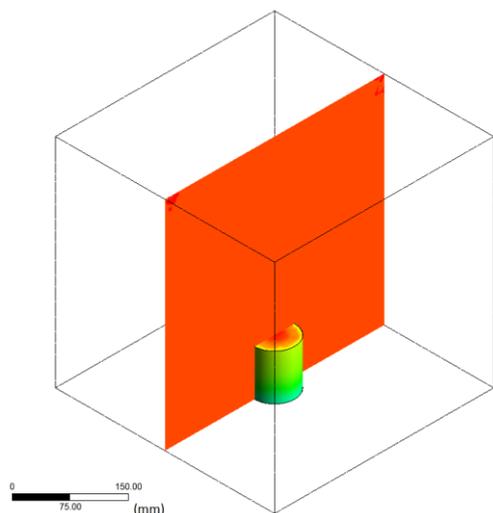


Рисунок 3.5 – Расчетная модель единичной банки, расположенной в небольшом объеме воздуха

В результате расчета программным комплексом ANSYS был получен усредненный коэффициент теплоотдачи от банки к воздуху, равный  $5 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$  при условии наличия конвекции. При отсутствии конвекции был получен коэффициент теплоотдачи, равный  $0,04 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ . Зависимость коэффициента от температуры окружающей среды не учитывалась.

Вычисленные коэффициенты были использованы при расчетах температурных полей, приведенных ниже. Домен воздух был заменен эквивалентным граничным условием для снижения погрешности и адекватного количества времени, затрачиваемого на каждый расчет.

Согласно базовым представлениям [67, 266], в рассматриваемых продуктах с промежуточной и низкой влажностью фазовый переход может не происходить. Это означает, что охлаждаемое вещество переходит в аморфное состояние без кристаллической решетки. Фазовый переход в молоке сгущенном стерилизованном не рассматривался в виду того, что учет изменения свойств материалов калориметрическим способом крайне сложен. Таким образом процессы, характерные для фазовых переходов, в расчетах отсутствуют. Для учета процесса стеклования, происходящего в продуктах при охлаждении, оперировали постоянными величинами их свойств (Таблица 3.1). Данное допущение применяется для аналогичных расчетов в задачах криоконсервирования.

### 3.1.3 Обработка результатов расчета

#### 3.1.3.1 Моделирование банки

Моделирование банки с продуктом проводилось в двух случаях – при наличии конвекции в воздухе, и при ее отсутствии. Время теплового воздействия на банку было принято равным 24 часам. Таким образом были получены

температурные величины в объеме банки для сгущенного с сахаром и сгущенного стерилизованного молока. Изменение температуры средней точки банки СТ в зависимости от времени и температуры окружающей среды показано на Рисунках 3.6 (с конвекцией) и 3.7 (без конвекции), а для СТ – на Рисунках 3.8 (с конвекцией) и 3.9 (без конвекции).

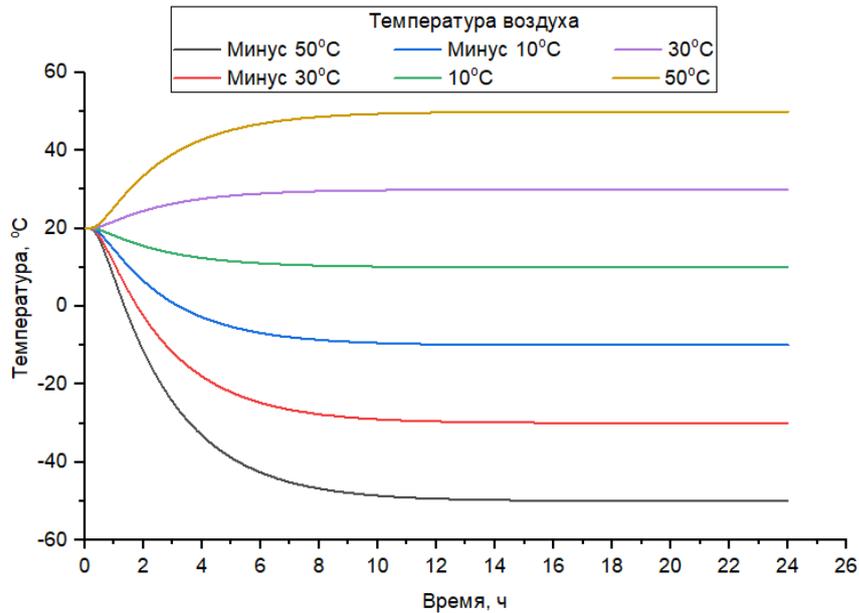


Рисунок 3.6 – Температура точки в середине единичной банки для сгущенного молока с сахаром в зависимости от времени при наличии конвекции

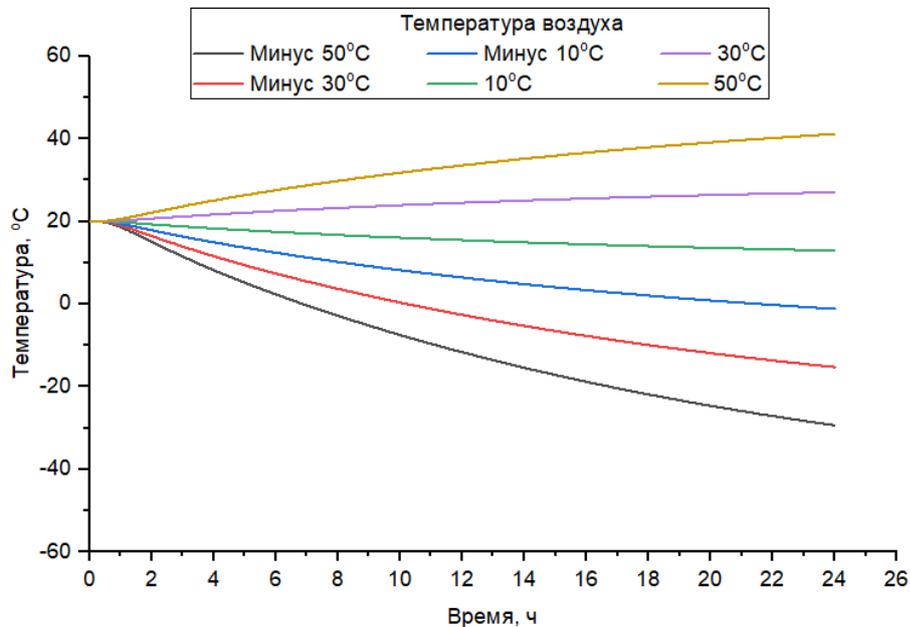


Рисунок 3.7 – Температура точки в середине единичной банки для сгущенного молока с сахаром в зависимости от времени при отсутствии конвекции

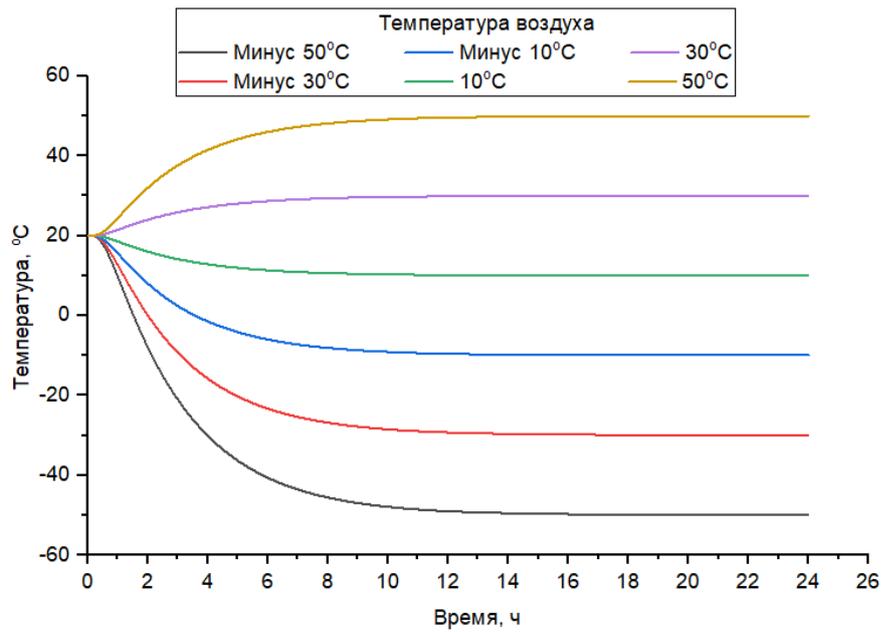


Рисунок 3.8 – Температура точки в середине единичной банки для сгущенного стерилизованного молока в зависимости от времени при наличии конвекции

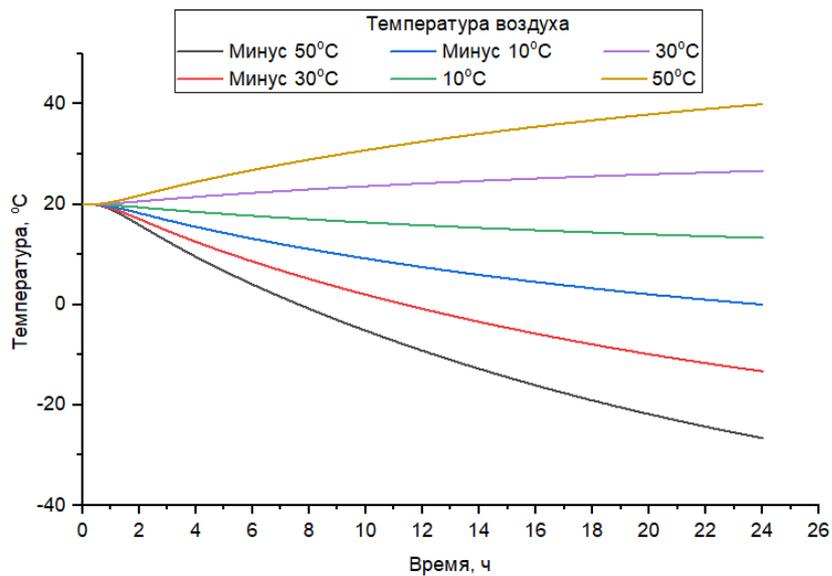


Рисунок 3.9 – Температура точки в середине единичной банки для сгущенного стерилизованного молока в зависимости от времени при отсутствии конвекции

Сравнение графиков изменения температуры при наличии конвекцией и ее отсутствии показывает, что рассмотрение охлаждения и нагрева более крупных объектов в условиях отсутствия конвекции не рационально. В связи с этим последующие расчеты проводились только в условиях наличия конвекции. Кроме того, графики показывают незначительное различие между СГ и СТ в скорости изменения температуры.

На Рисунках 3.10 и 3.11 на примере сгущенного молока с сахаром приведены температурные поля для среднего сечения банки, проходящего по плоскости, показанной на Рисунке 3.5. Данные по распределению температур приведены на Рисунке 3.12.

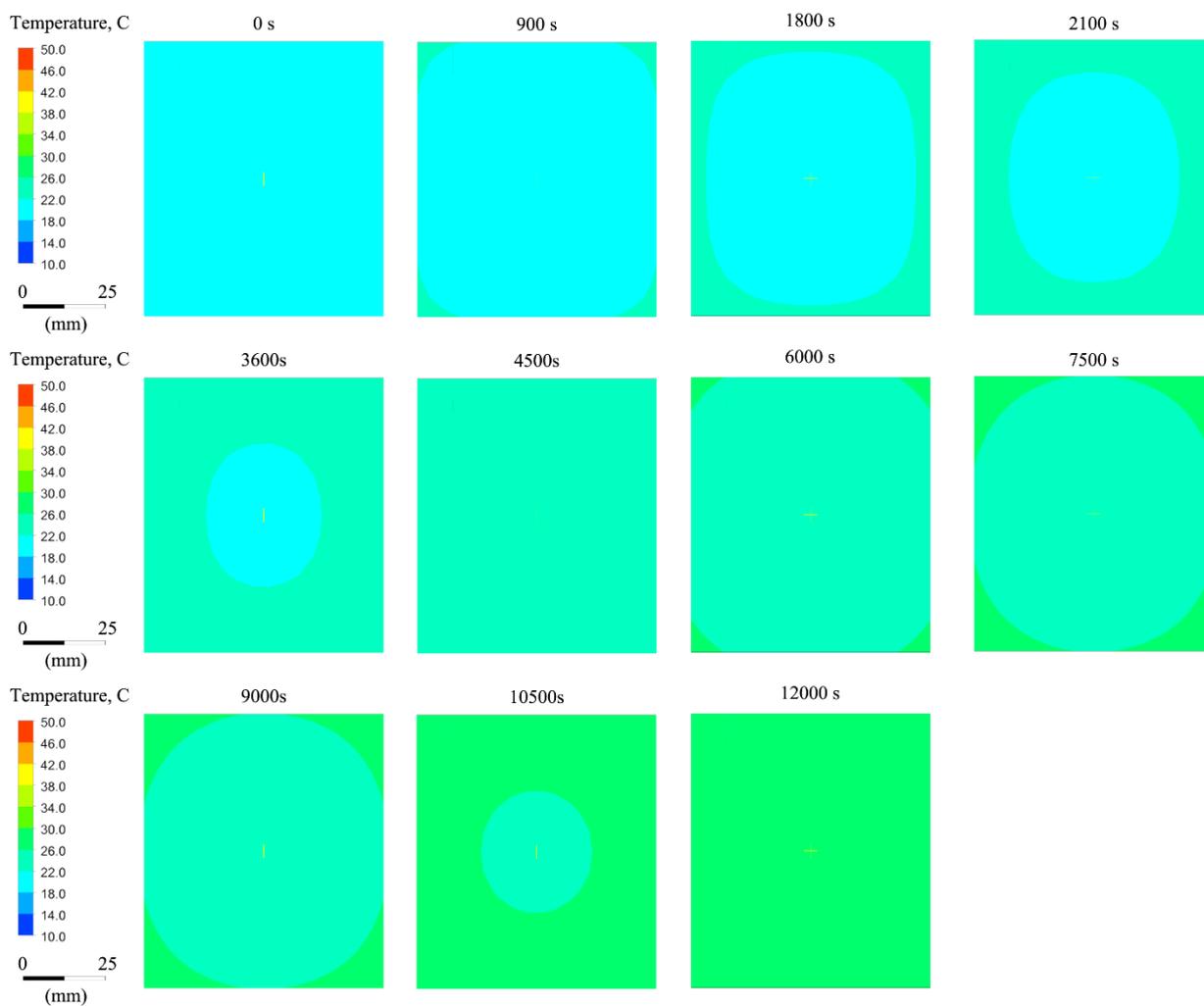


Рисунок 3.10 – Изменение температурного поля в сгущенном молоке с сахаром, упакованном в банку при температуре окружающей среды 30°C.

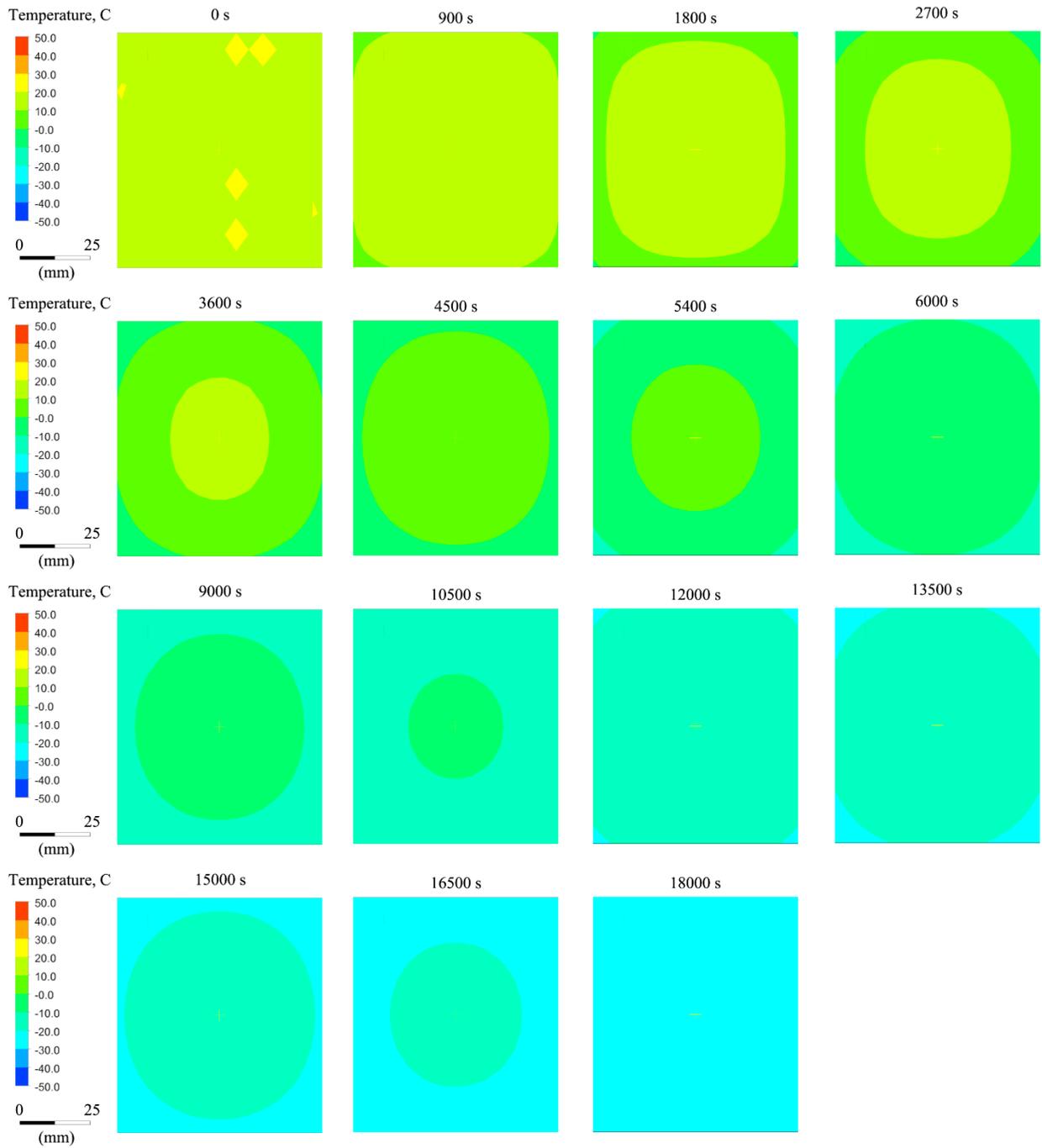


Рисунок 3.11 – Изменение температурного поля в сгущенном молоке с сахаром, упакованном в банку при температуре окружающей среды минус 30°C.

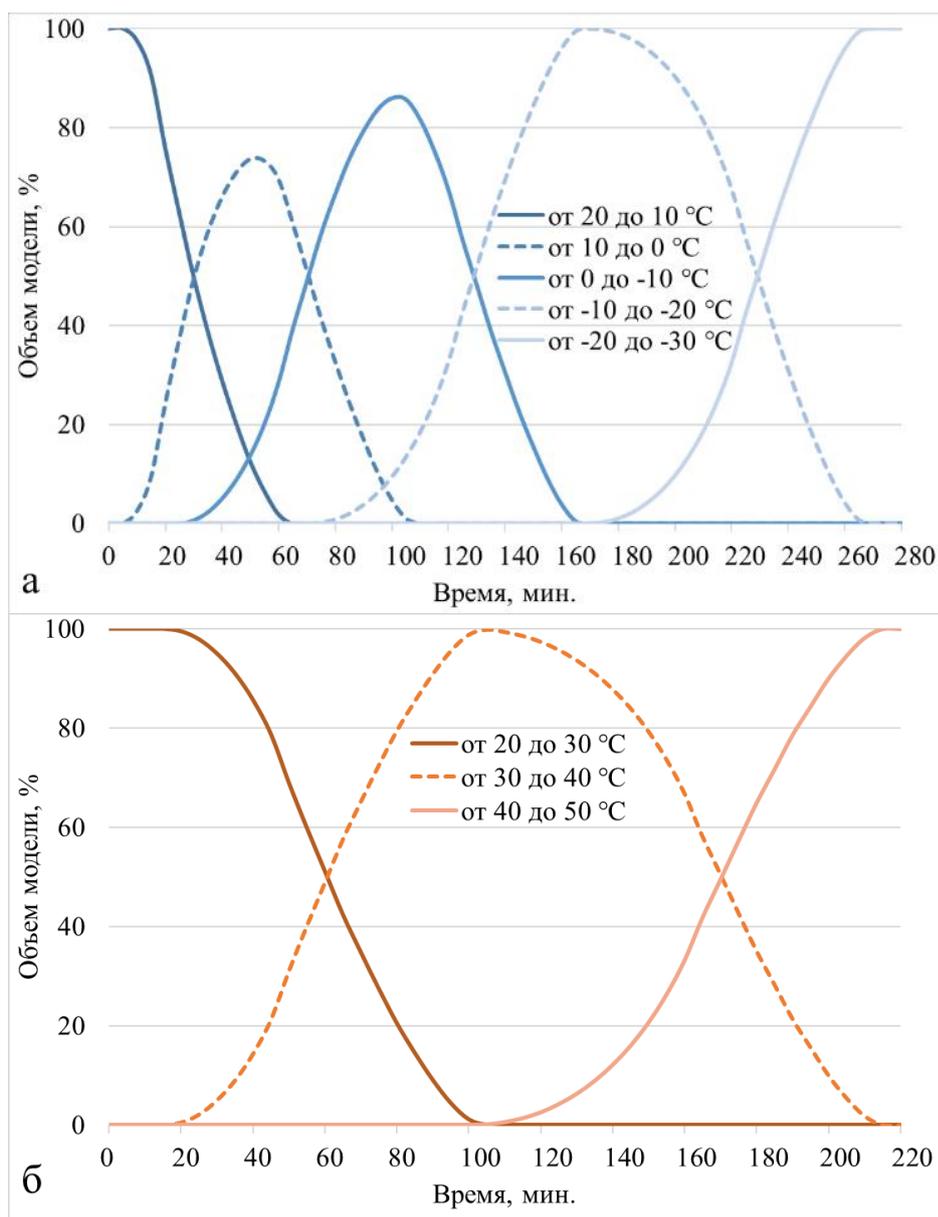


Рисунок 3.12 – Распределение температур в банке сгущенного молока с сахаром при охлаждении (а) и нагревании (б)

### 3.1.3.2 Моделирование коробки

Интенсивность охлаждения банок в условиях отсутствия конвекции показала, что проводить аналогичные расчеты для более крупных объектов нецелесообразно, так как они не успеют охладиться за заданное время.

При расчете единичной коробки было использовано существенное упрощение: воздушные пустоты внутри коробки рассматривали как домен твердого тела, совпадающий значениями плотности и теплоемкости с воздухом. Это позволило облегчить моделирование за счет исключения из решателя

уравнений движения жидкости. Теплопроводность домена полостей была увеличена для корректного учета конвективных процессов, происходящих в данных пустотах. Изменение теплопроводности проходило по эмпирической формуле (3.2). Для этого было использовано понятие эквивалентного коэффициента ( $k_{\text{ЭКВ}}$ ) теплопроводности (с учетом характеристик воздуха), при этом величина поправочного коэффициента определялась уравнением (3.3) [267]. Данные формулы носят ориентировочный характер и не позволяют точно учитывать конвективные процессы в самом воздухе, однако они позволяют более точно определить теплоту, которую воздух отводит от емкостей с продуктом.

$$k_{\text{ЭКВ}} = \epsilon_k k, \quad (3.2)$$

$$\epsilon_k = 0.18(Gr \cdot Pr)^{0,25}, \quad (3.3)$$

где  $\epsilon_k$  коэффициент конвекции – поправка, учитывающая увеличение теплового потока вследствие свободной конвекции в пустотах;  $Gr$  – Число Грасгофа;  $Pr$  – Число Прандтля.

Определение значений указанных критериев подобия ( $Gr$  и  $Pr$ ) осуществляется аналитически, однако в рамках данной задачи были получены среднеобъемные значения по домену, которые и были использованы. Таким образом были получены эквивалентные значения теплопроводностей воздуха для крайних температур. Эквивалентная теплопроводность при температуре воздуха минус 50 °С составила 0,11 Вт/(м·К), а при температуре 50 °С – 0,08 Вт/(м·К), что в 3-5 раз выше обычной теплопроводности воздуха (0,026 Вт/(м·К)).

Воздушный зазор между банками, показанный зеленым цветом на Рисунке 3.13, также учитывался математически. Данный зазор обусловлен конструкцией загиба банок и составляет 2 мм с каждой стороны. Таким образом, в расчетной модели банки были расположены вплотную друг к другу, а на

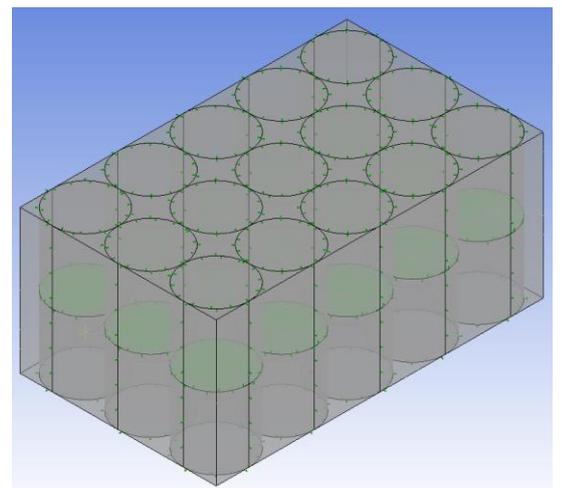


Рисунок 3.13 – Термическое сопротивление (выделено зеленым цветом) на поверхности контакта банок

поверхности контакта имеется сопротивление теплопередаче в виде воздушного зазора толщиной 4 мм. Данное сопротивление учитывалось решателем при решении уравнения (3.1) и сведения баланса энергии по поверхности контакта.

Время теплового воздействия на единичную коробку было принято равным 48ч.

В результате расчетов получены данные, визуализация которых была осуществлена по аналогичной для банки схеме. Секущие плоскости, по которым строились температурные контуры, показаны на Рисунке 3.14 серым цветом.

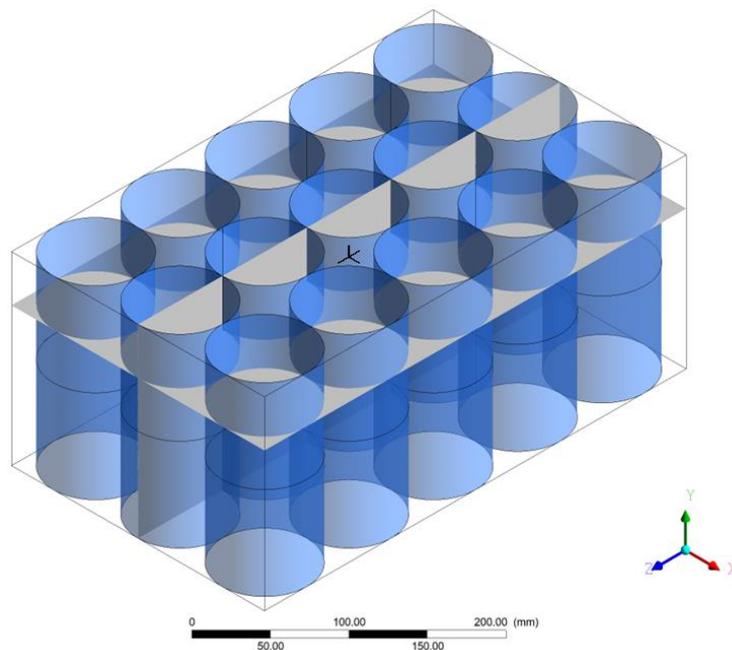
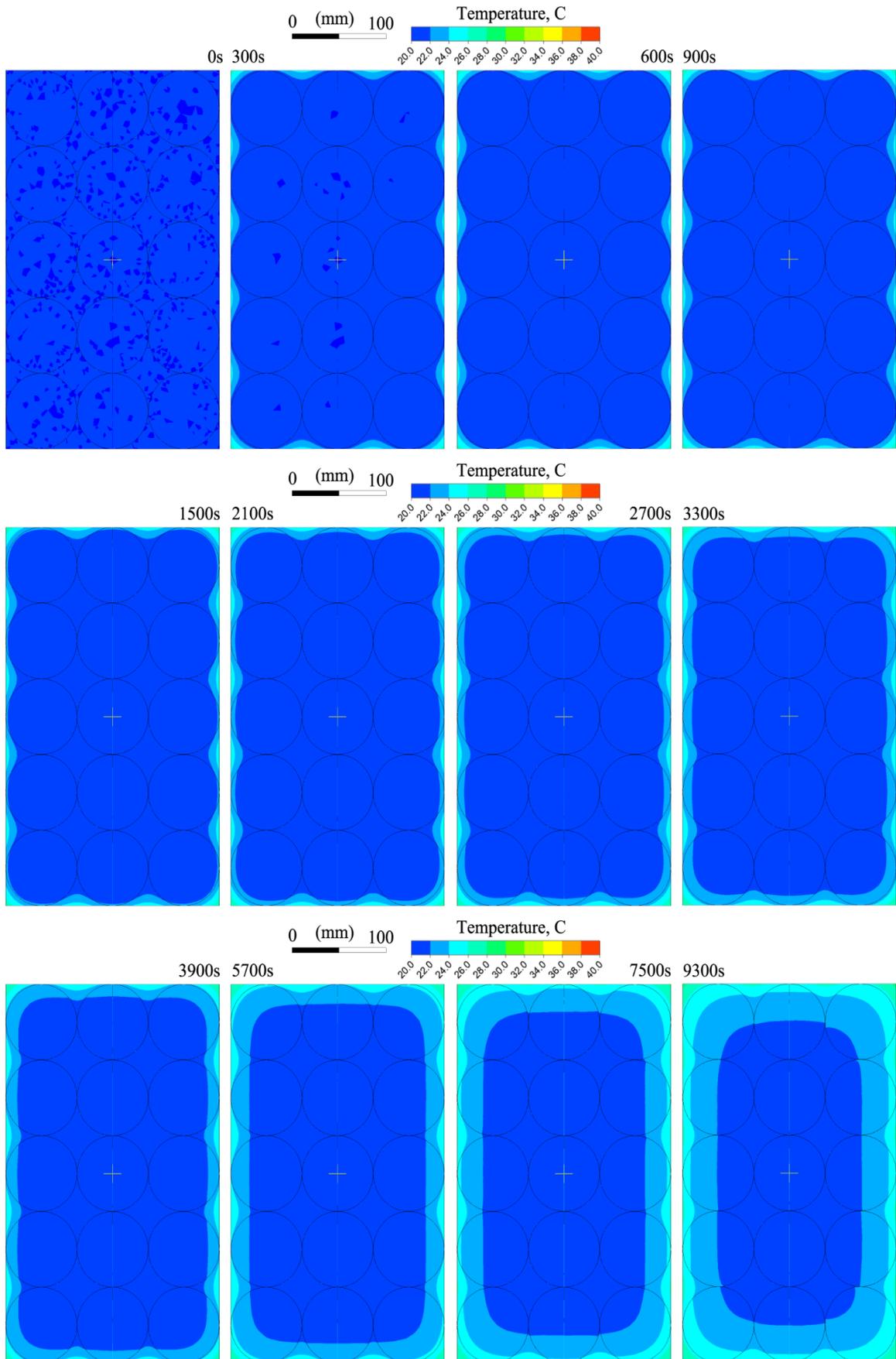


Рисунок 3.14 – Расположение контрольной точки и секущих плоскостей в коробке

Контрольная точка расположена в центральной части банки, которая находится по центру верхнего ряда. На Рисунке 3.14 данная точка показана черным цветом. Температурные контуры плоскости XZ для СГ приведены на Рисунках 3.15 и 3.16, а графики для контрольной точки показаны на Рисунках 3.17 (СГ) и 3.18 (СТ).



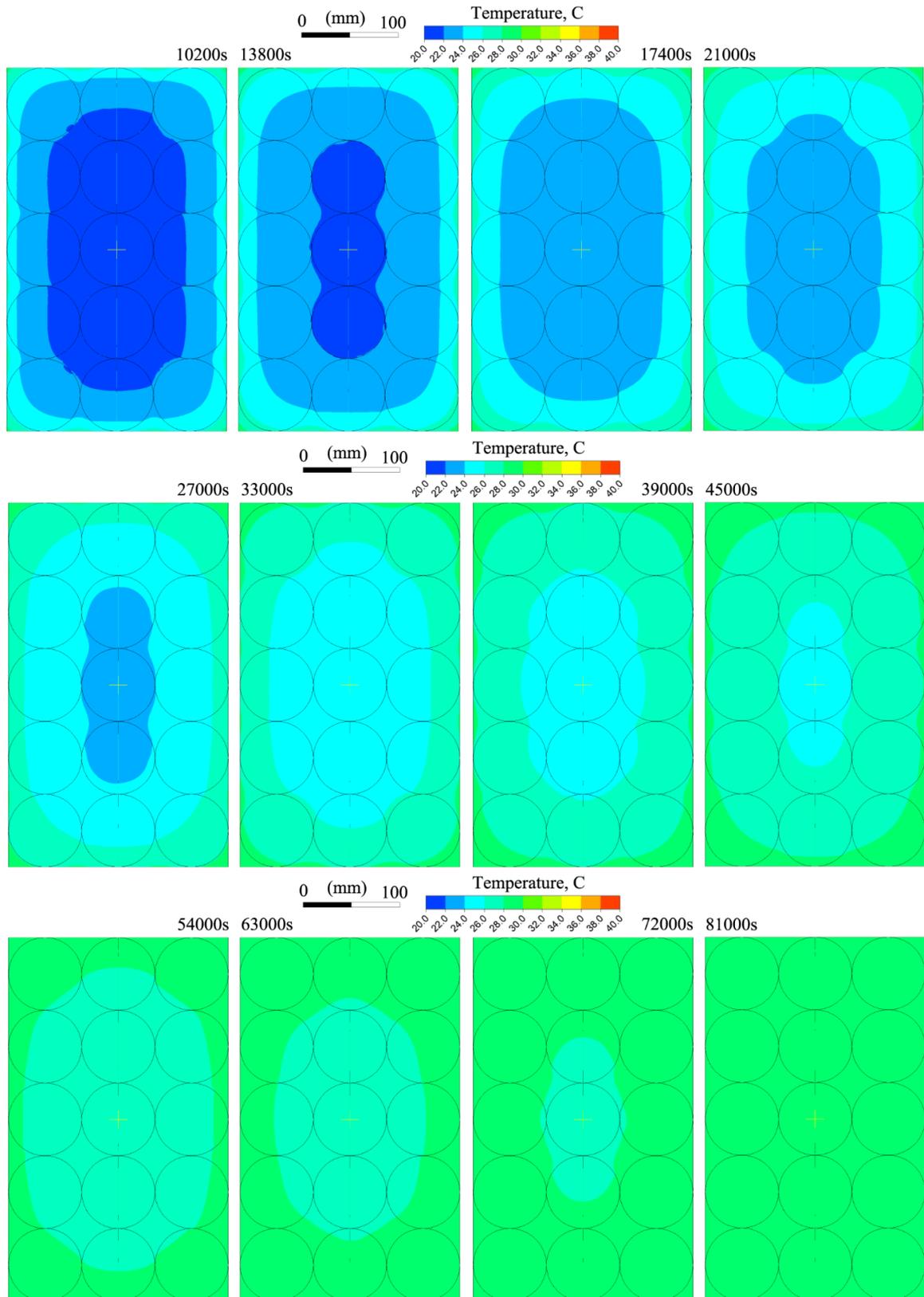
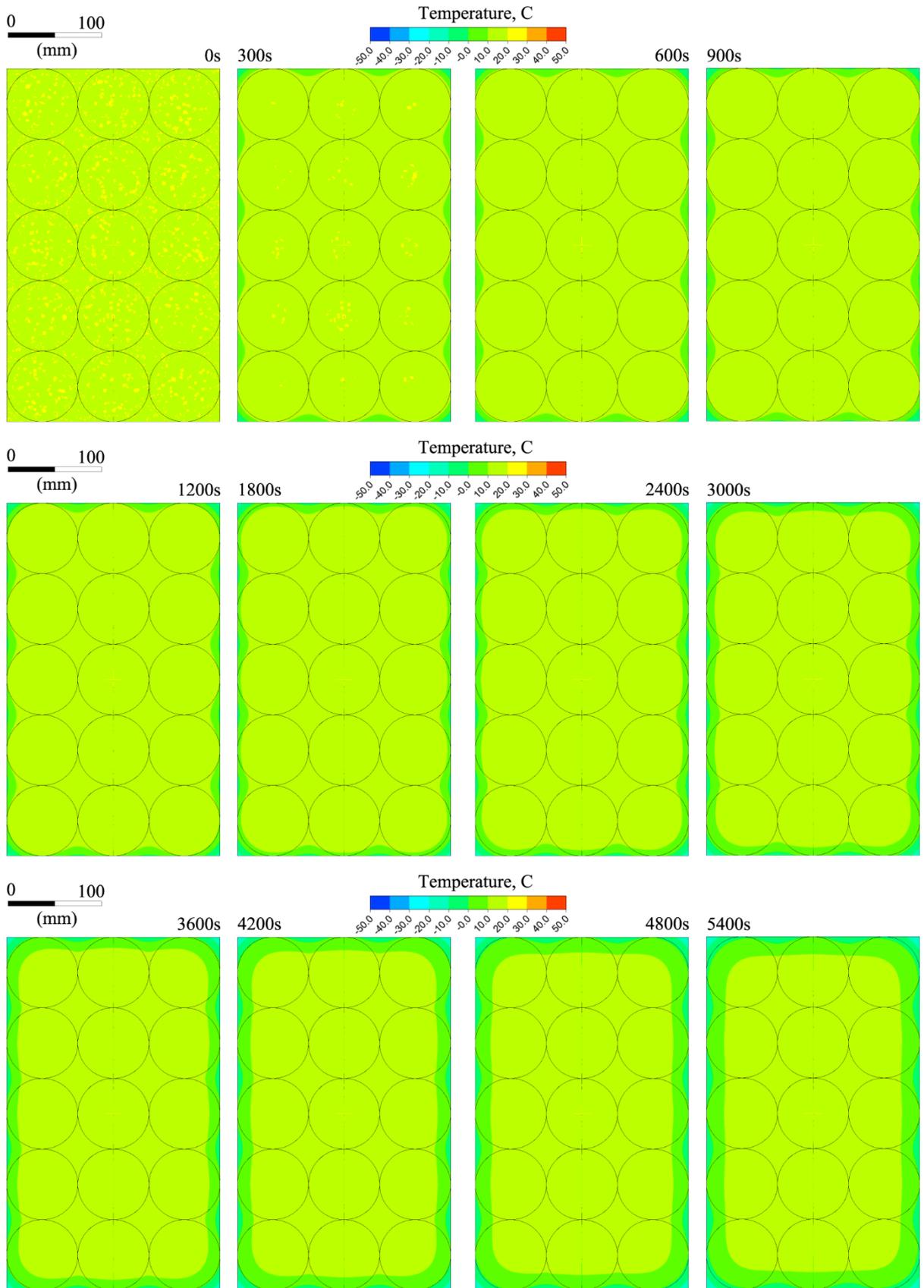
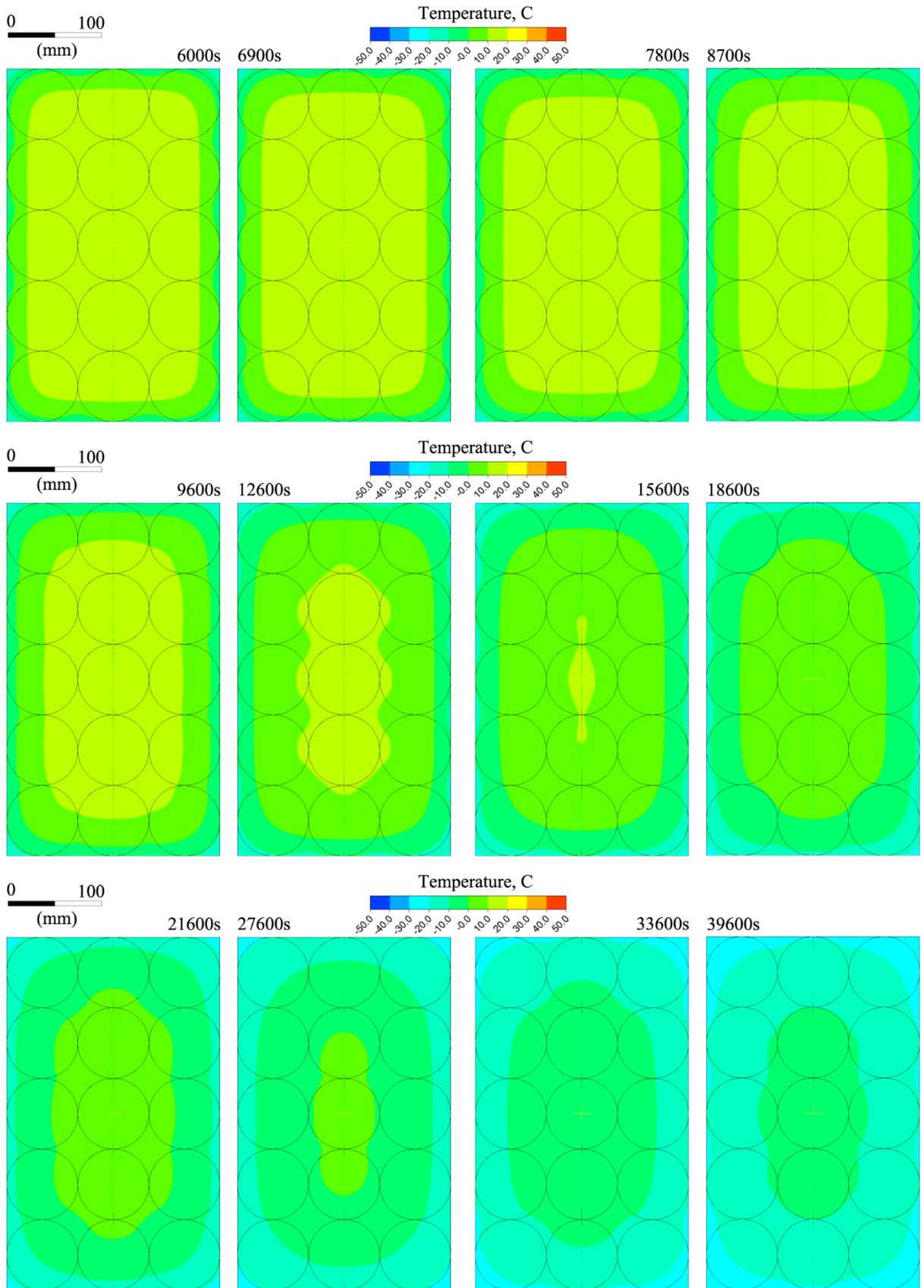


Рисунок 3.15 – Изменение температурного поля в коробке сгущенного молока с сахаром при температуре окружающей среды 30°C





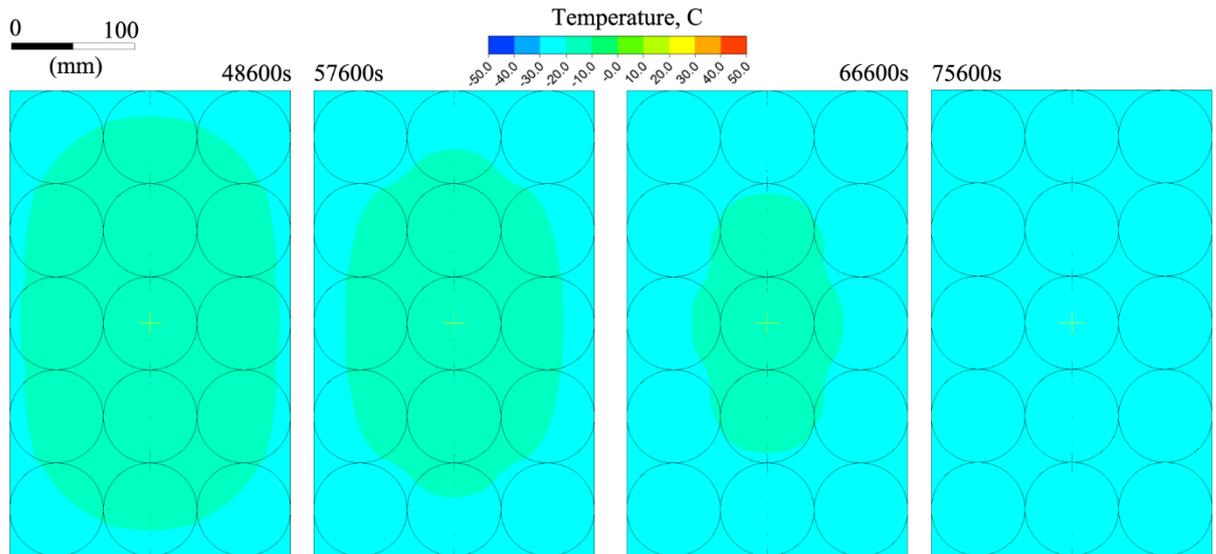


Рисунок 3.16 – Изменение температурного поля в коробке сгущенного молока с сахаром при температуре окружающей среды минус 30 °С

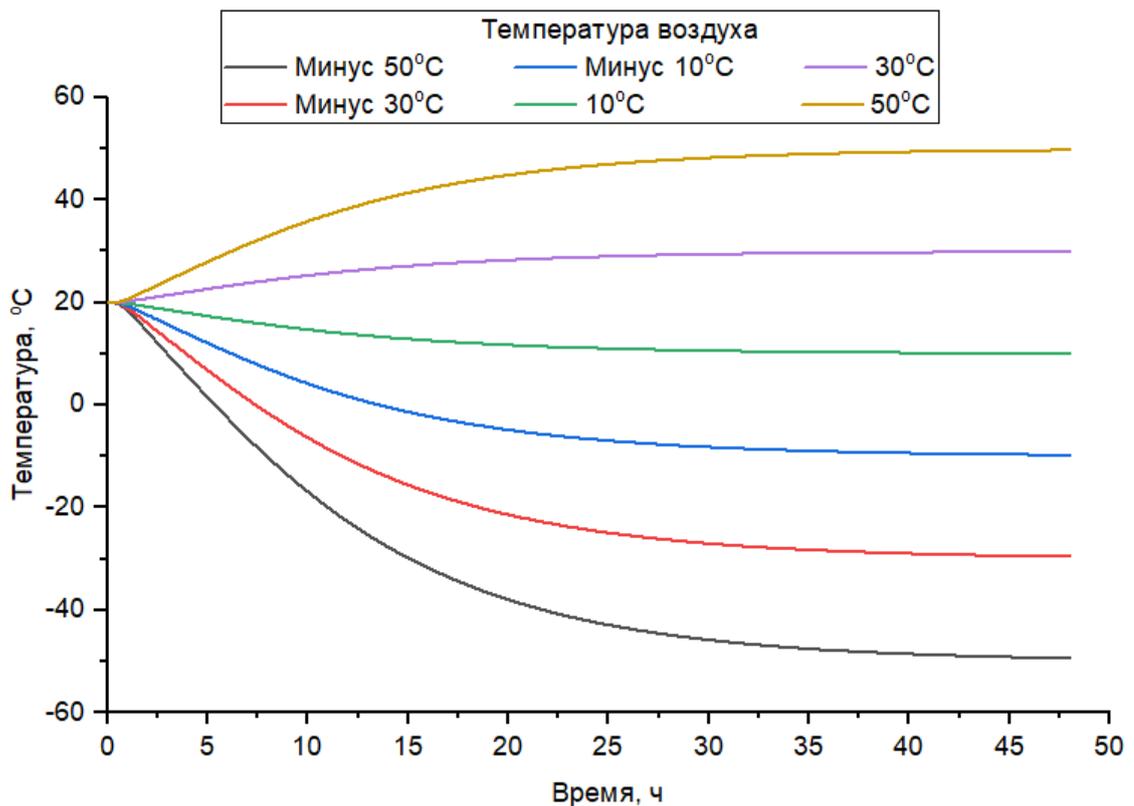


Рисунок 3.17 – Температура контрольной точки в середине коробки сгущенного молока с сахаром в зависимости от времени

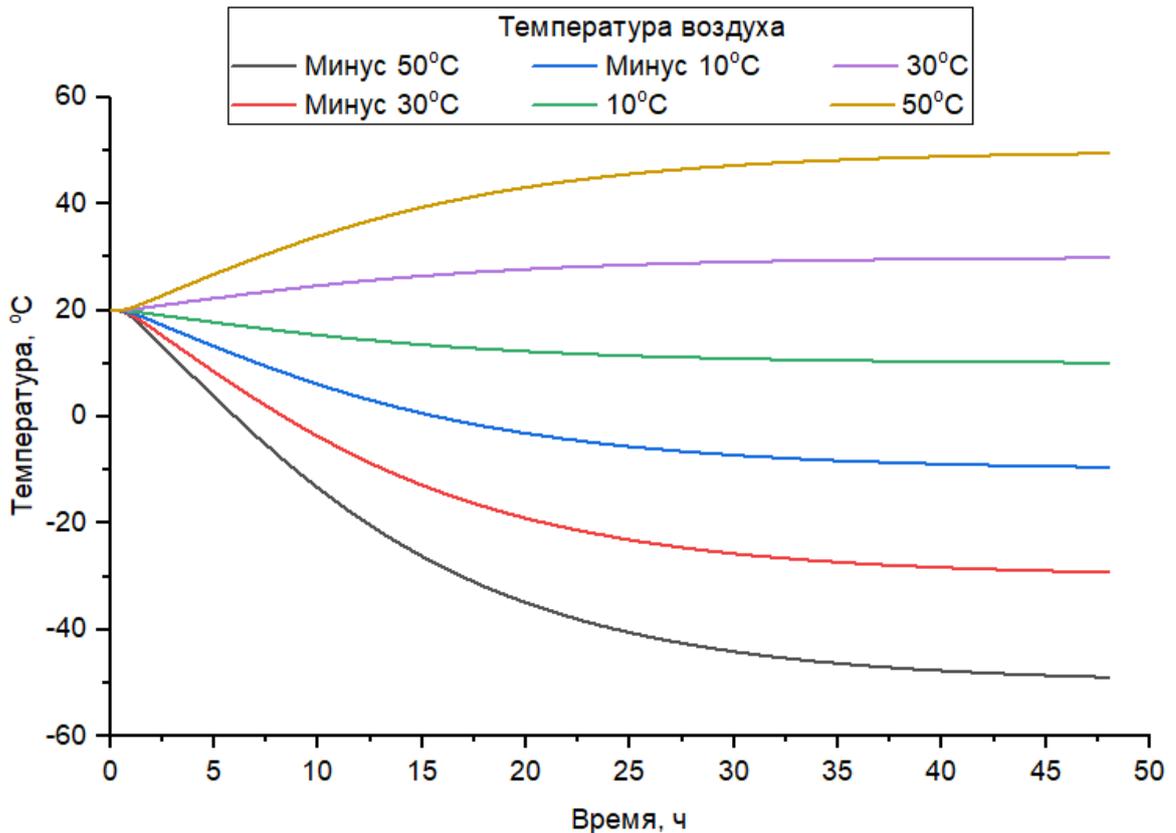


Рисунок 3.18 – Температура контрольной точки в середине коробки сгущенного стерилизованного молока в зависимости от времени

### 3.1.3.3 Моделирование мешка с сухим молоком

При моделировании охлаждения мешка с сухим молоком время принято, как 24 ч. Контрольная точка и секущие плоскости показаны на Рисунке 3.19. Коэффициенты теплоотдачи материала воздуху взяты аналогичными предыдущим расчетам. Сопротивление теплообмену в виде упаковки не учитывалось, так как его величина пренебрежимо малая по сравнению с общей теплоемкой массой мешка.

Результаты моделирование для контрольной точки показаны на Рисунке 3.20, а температурные контуры приведены на Рисунках 3.21 и 3.22.

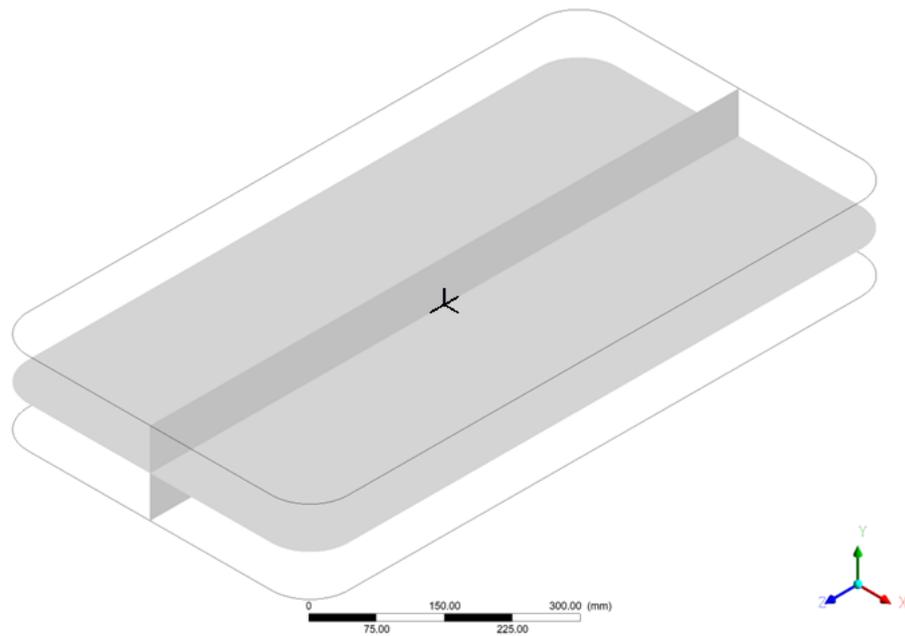


Рисунок 3.19 – Контрольная точка и секущие плоскости единичного мешка с сухим молоком

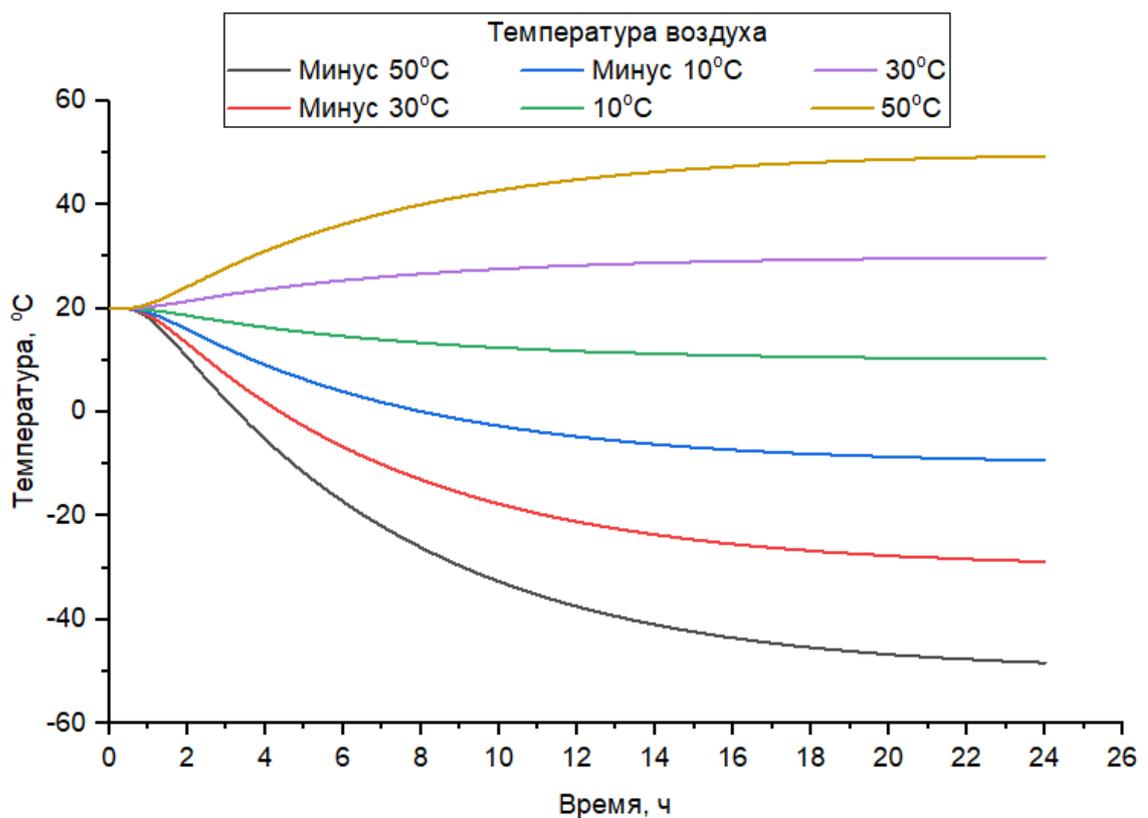


Рисунок 3.20 – Изменение температуры в контрольной точке мешка сухого молока в зависимости от времени при различных температурах окружающей среды

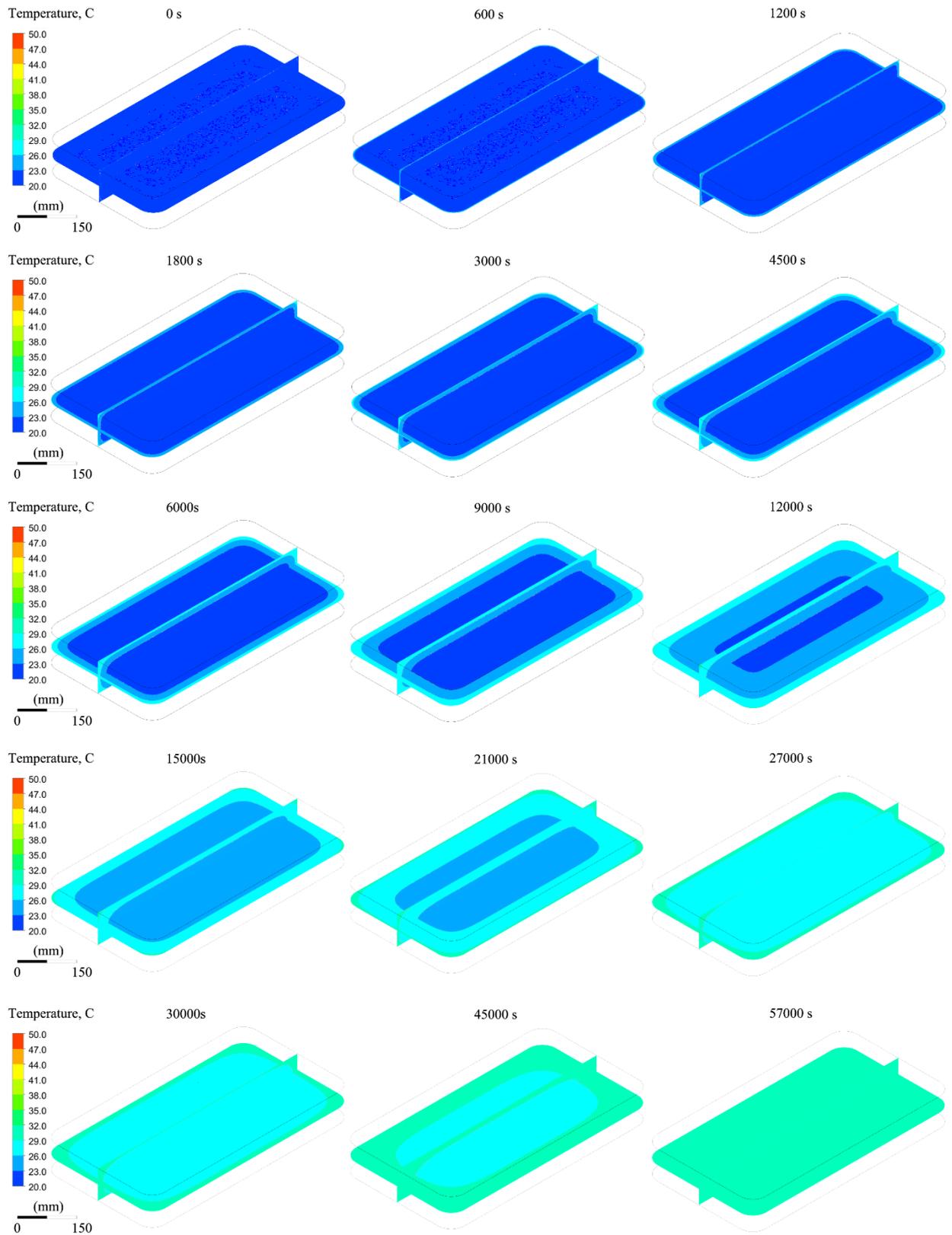
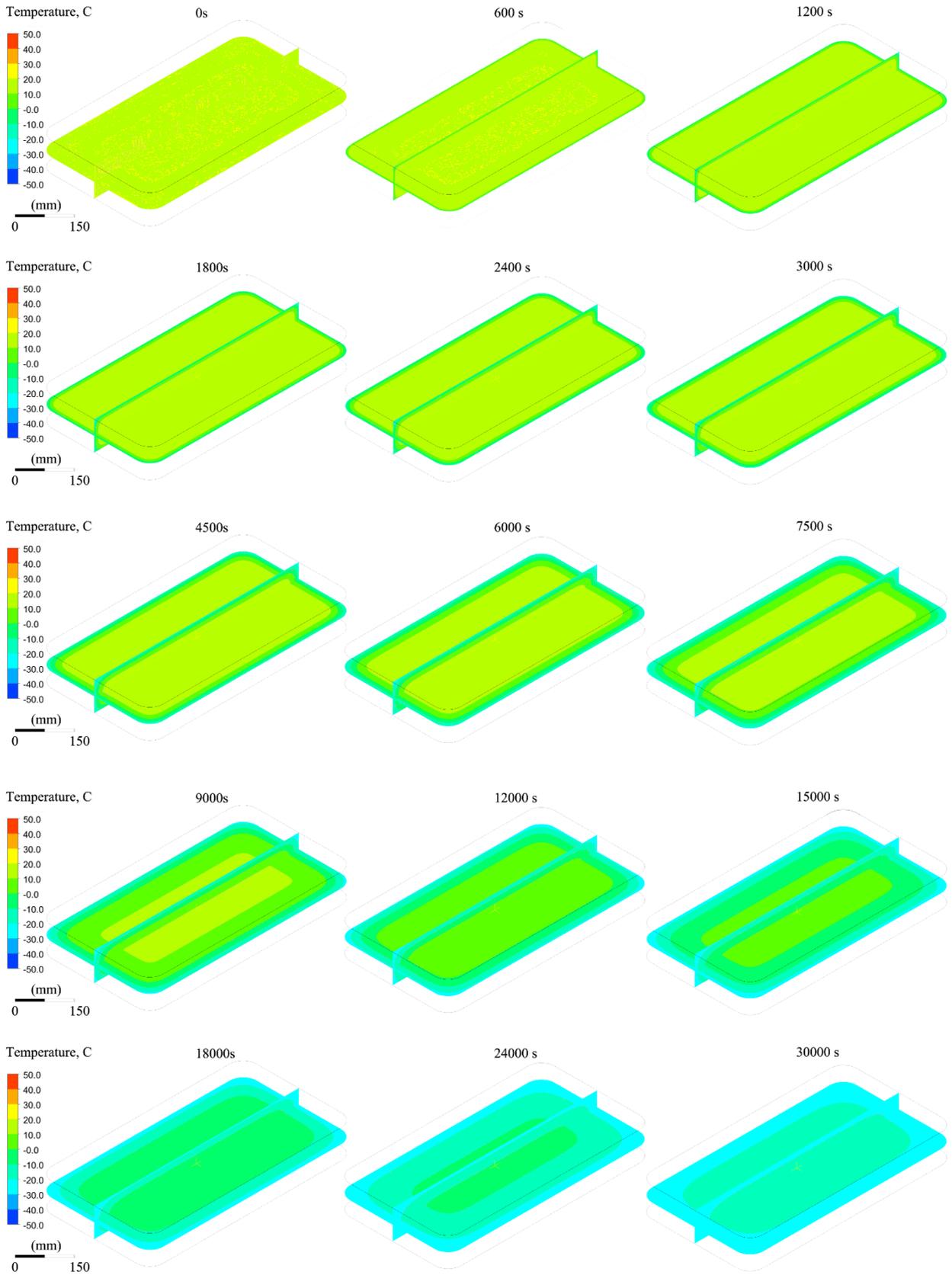


Рисунок 3.21 – Изменение температурного поля в сухом молоке, упакованном в мешок, при температуре окружающей среды 30°C



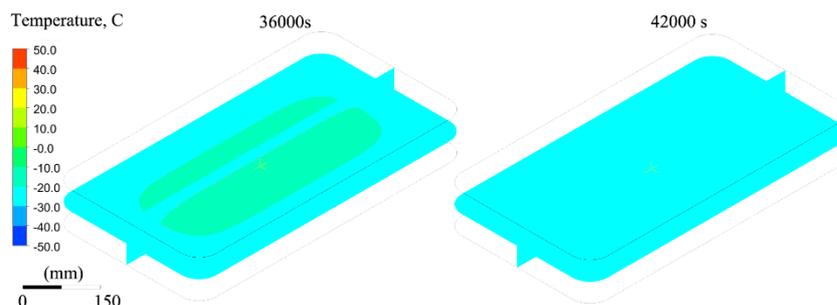


Рисунок 3.22 – Изменение температурного поля в сухом молоке, упакованном в мешок, в зависимости от времени при температуре окружающей среды минус 30°C

### 3.1.3.4 Моделирование палеты с мешками сухого молока

При моделировании палеты с мешками реальный объект, показанный на Рисунке 3.23а, был заменен эквивалентной моделью (Рисунок 3.23). Данное допущение объясняется тем, что деформация мешков при укладке носит случайный характер. С другой стороны, с учетом размеров и свойств, данное допущение не влияет на результат расчета. Таким образом, эквивалентную схему следует считать адекватной заменой моделируемого объекта. Как и в предыдущем случае, сопротивление теплопередачи между мешками за счет упаковки не учитывалось.

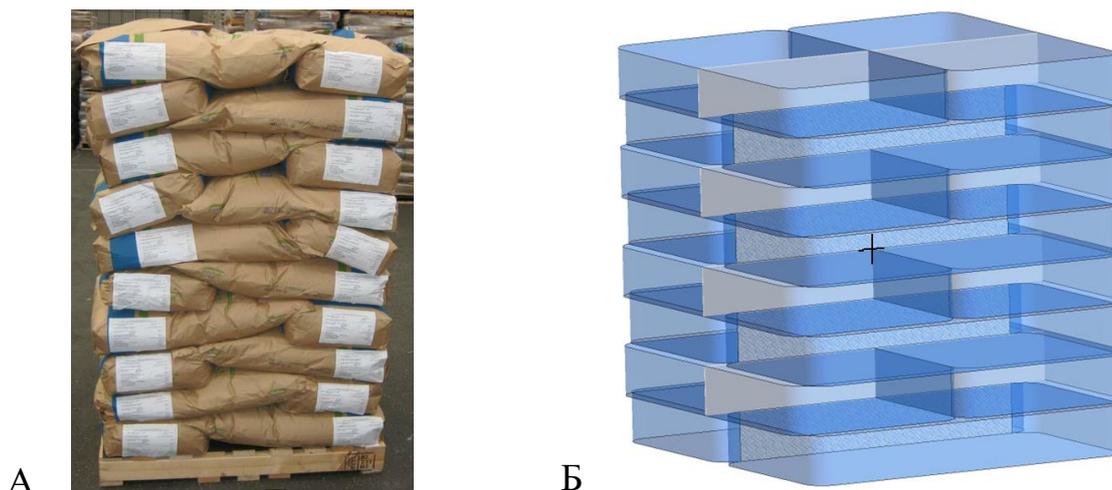


Рисунок 3.23 – Моделируемый объект (А), расположение контрольной точки и секущих плоскостей (Б) в единичной палете с мешками сухого молока

Расположение контрольной точки и сечений показано на Рисунке 3.23б. Зависимость изменения температуры контрольной точки от времени показана на

Рисунке 3.24, температурные контуры приведены на Рисунках 3.25 и 3.26, а распределение температур в объеме продукта на Рисунке 3.27. Время смоделированного теплового воздействия составило более 150 ч.

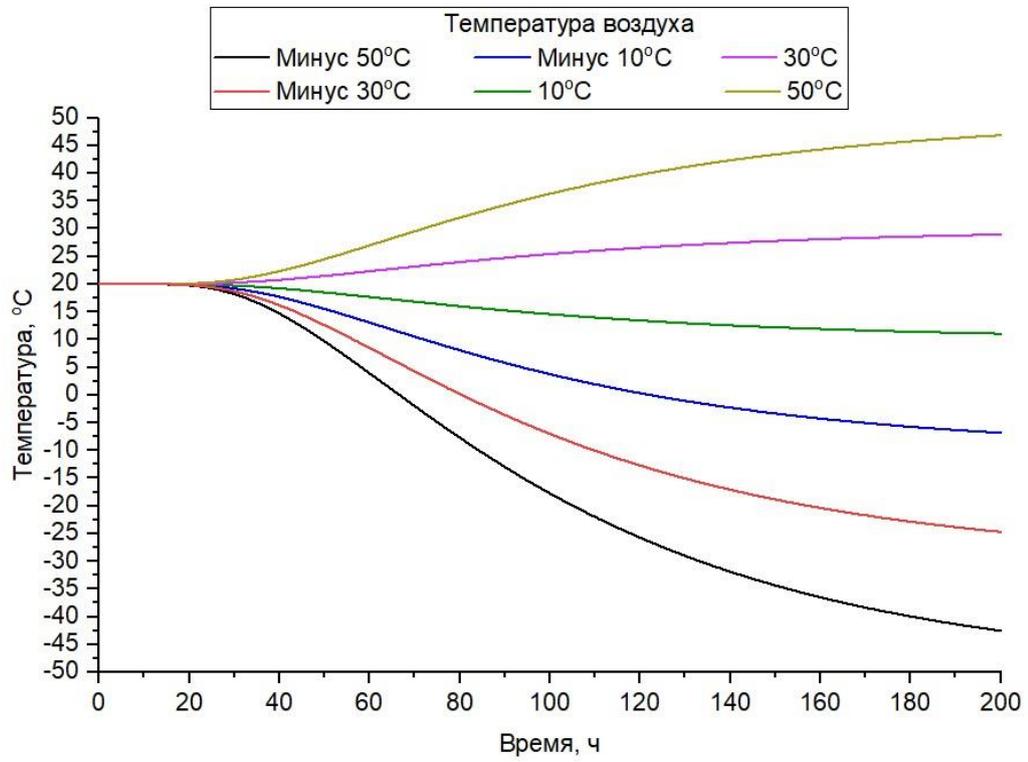
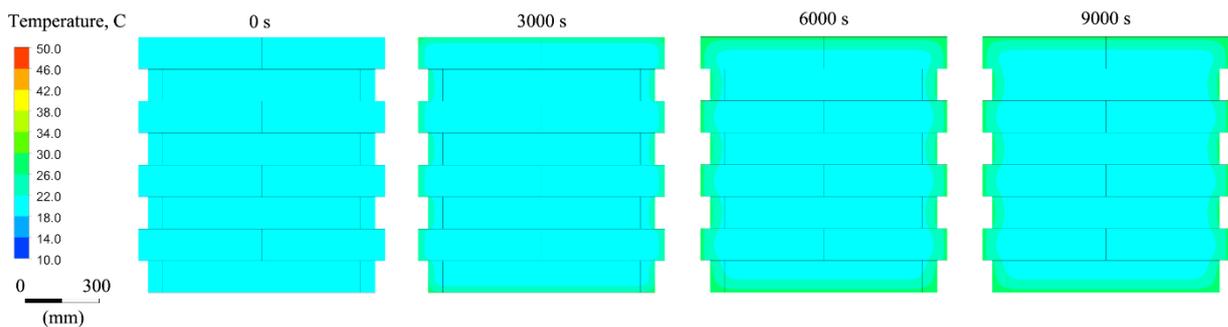


Рисунок 3.24 – Температура в контрольной точке палеты СМ в зависимости от времени и температуры окружающей среды

Начало Рисунка 3.25



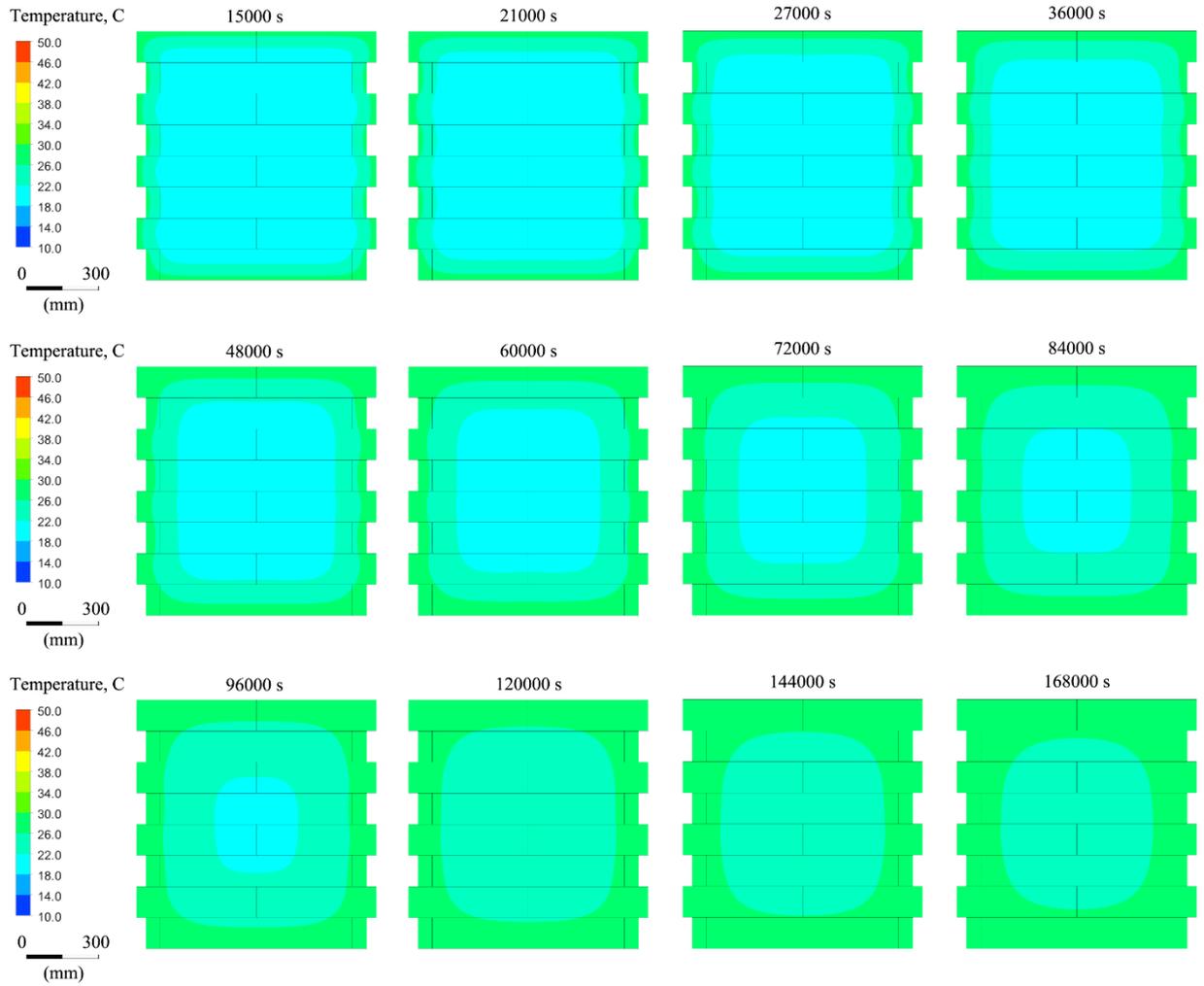
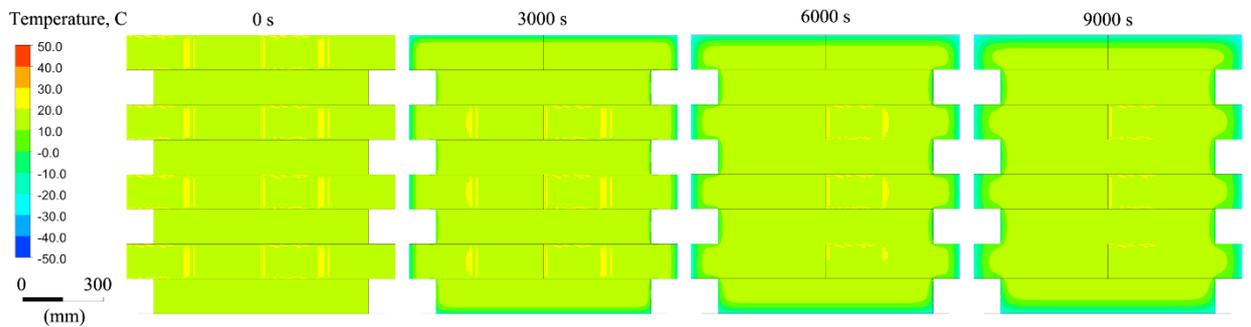


Рисунок 3.25 – Изменение температурного поля в сухом молоке, упакованном в мешки на палете, при температуре окружающей среды 30 °С



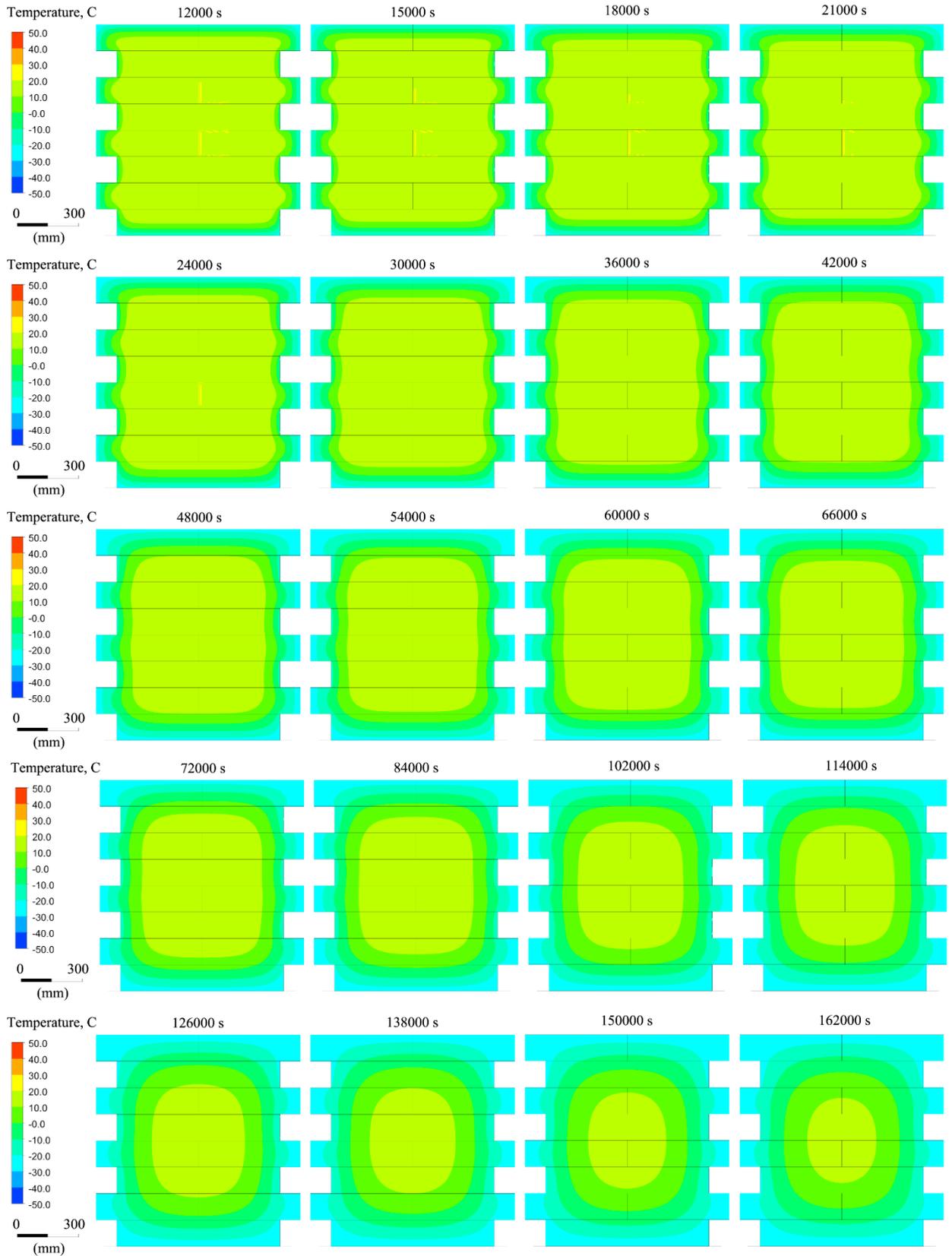


Рисунок 3.26 – Изменение температурного поля сухого молока, упакованного в мешки на палете, при температуре окружающей среды минус 30 °С

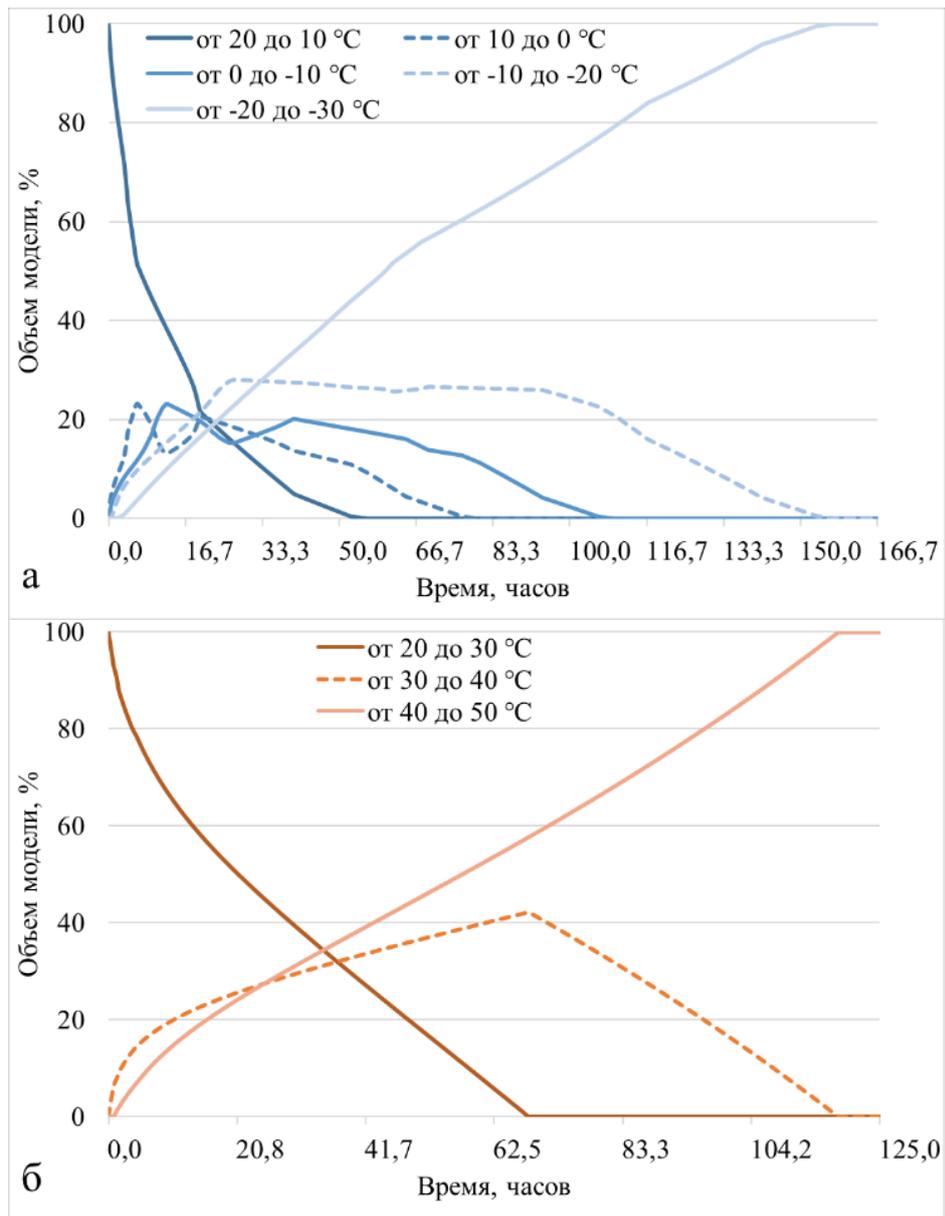


Рисунок 3.27 – Распределение температур палеты СМ при охлаждении (а) и нагревании (б)

### 3.1.3.5 Моделирование палеты с коробками

При моделировании палеты коробок с продуктом конвективные процессы внутри коробок не рассматривались. Секущая плоскость и центральная точка показаны на Рисунке 3.28. Результаты моделирования приведены на Рисунках 3.29-3.31.

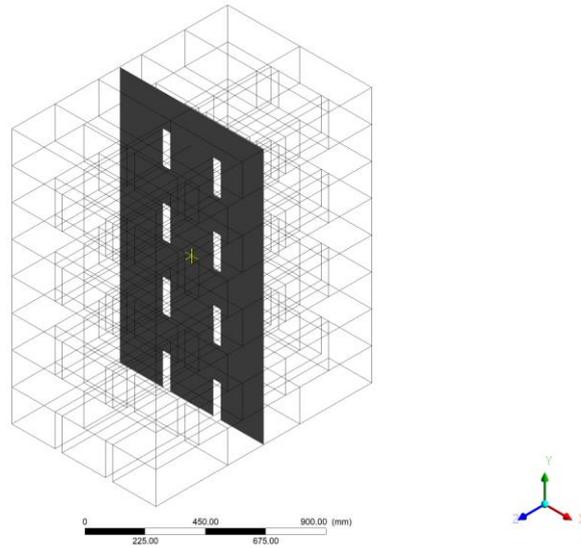


Рисунок 3.28 – Расположение контрольной точки и секущей плоскости в расчетной модели

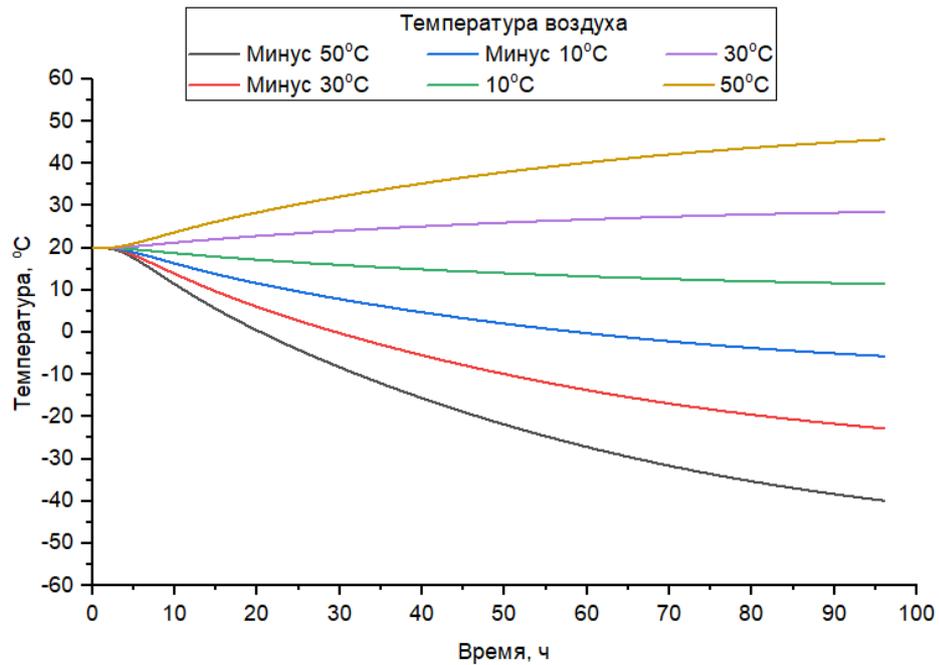


Рисунок 3.29 – График изменения температуры контрольной точки в зависимости от времени и температуры окружающей среды

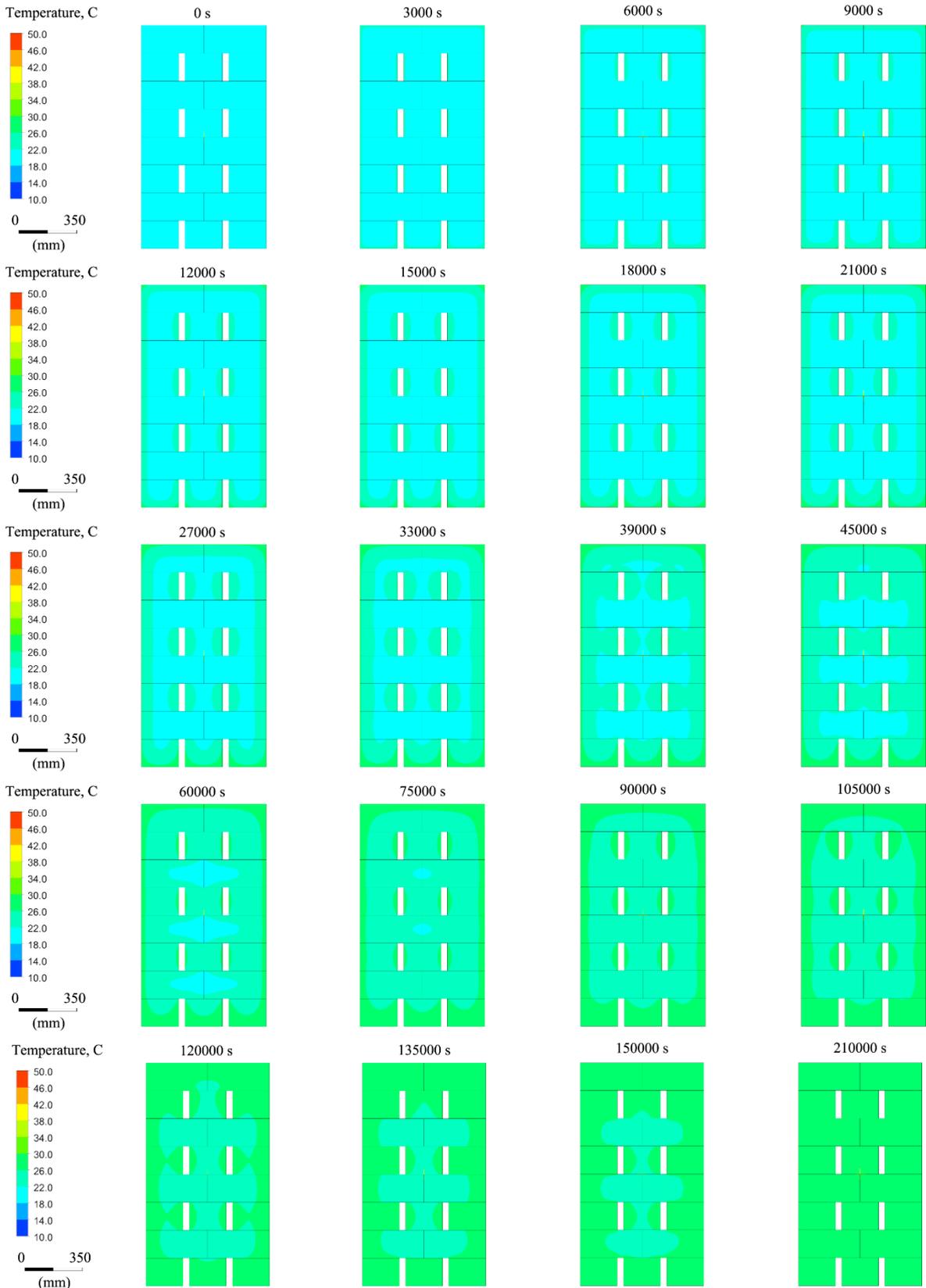
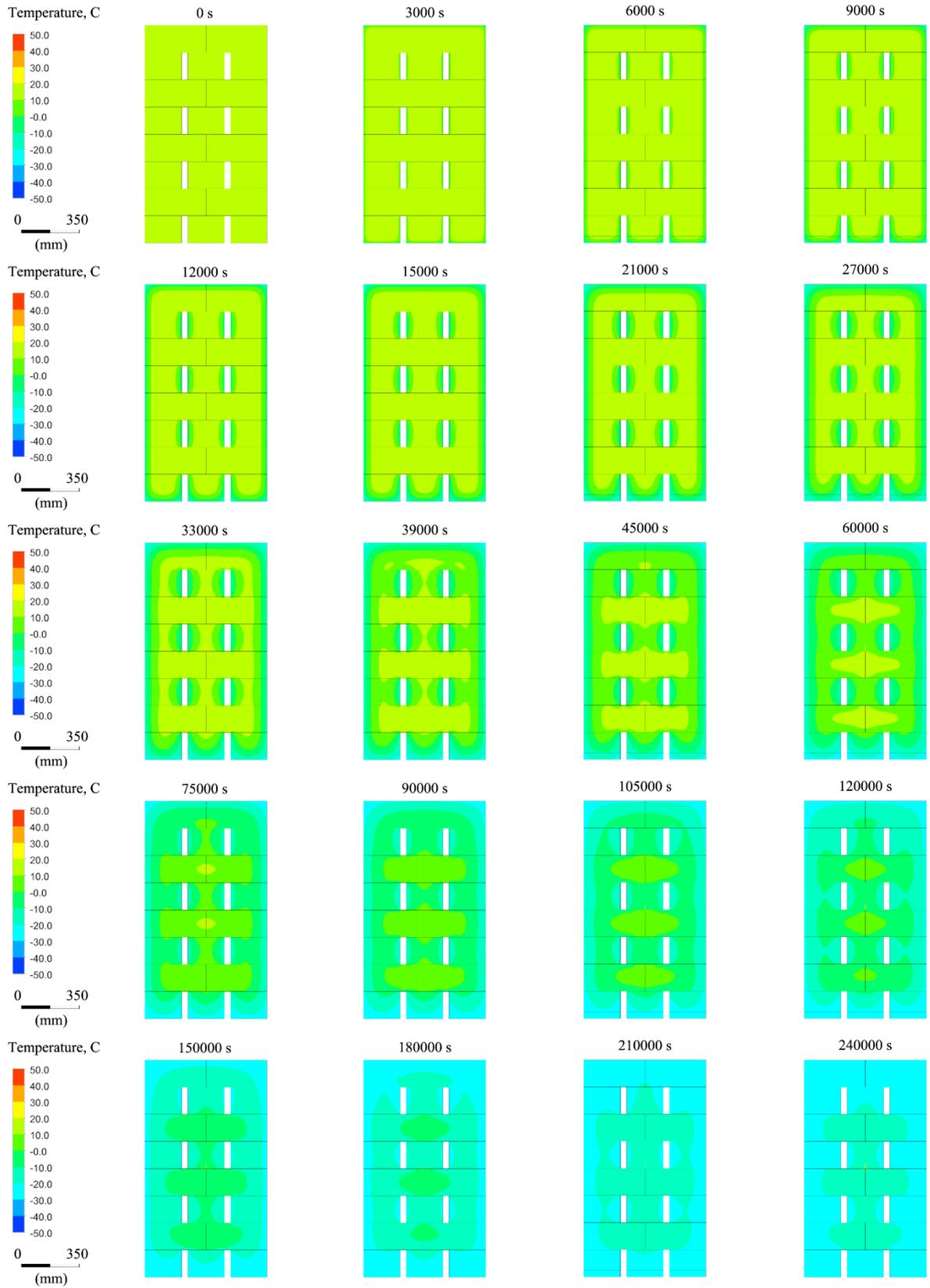


Рисунок 3.30 – Изменение температурного поля в коробках СТ, расположенных на палете, при температуре окружающей среды 30 °С

## Начало Рисунка 3.31



## Окончание Рисунка 3.31

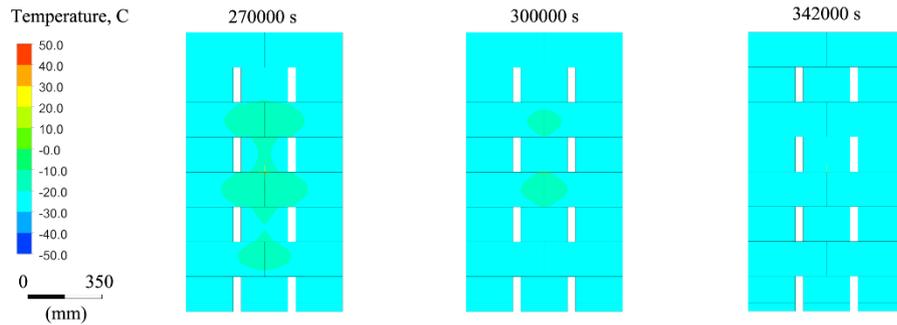


Рисунок 3.31 – Изменение температурного поля в коробках СГ, расположенных на палете, при температуре окружающей среды минус 30 °С

Компьютерное моделирование температурных полей молочных консервов позволило получить распределение температур каждой области исследуемого пространства в любой момент времени. Однако основной проблемой серии выполненных расчетов являлось значительное время охлаждения, которое необходимо было промоделировать. Это приводило к необходимости снижения количества элементов сетки конечных элементов и значительному увеличению шага расчета по времени. Принятый шаг расчета по времени (10 секунд) не позволил вычислить конвекцию воздуха численно. Тем не менее введение допущения об эквивалентной теплопроводности воздуха позволило получить результат с учетом конвекции. Стоит отметить, что для нестационарных теплофизических задач погрешность может достигать 20%. Однако, характер кривой (наклон и изгибы) в вычислительном эксперименте и на практике будут близки друг к другу.

### 3.1.4. Выбор алгоритма для создания программы расчета времени охлаждения единичной банки

#### 3.1.4.1 Оценка времени охлаждения

Математическое выражение закона Ньютона о теплопередаче приводит к тому, что скорость потери телом теплоты пропорциональна разнице между температурой тела и окружающей среды. Это можно записать Формулой 3.4:

$$W = \alpha \cdot S \cdot (T_{\text{пов}}(t) - T_{\text{окр}}), \quad (3.4)$$

где  $W$  – мощность, отводимая от тела в окружающую среду, Вт;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи от тела к окружающей среде (предполагается усредненным по всей площади теплообмена), Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $S$  – площадь теплообмена, м<sup>2</sup>;  $T_{\text{пов}}(t)$  – температура поверхности тела через время ( $t$ ) после начала охлаждения, °К;  $T_{\text{окр}}$  – температура окружающей среды, °К.

Если внутренняя теплопроводность значительная, то внутри тела устанавливается почти однородная температура (температура центра тела и стенки будут близкими). С математической точки зрения это означает малые (менее 0,1) числа Био. В этом случае можно использовать приближение первого порядка, при котором тело рассматривается как однородный объект, единственной характеристикой которого является однородная внутренняя температура, зависящая от времени  $T(t)$ .

Изменение внутренней энергии тела ( $U$ , Дж) будет зависеть от теплоемкости тела и разницы между начальной температурой тела и текущей:

$$U = C (T(t) - T_0) \quad (3.5)$$

В дифференциальном виде Формулу 3.5 можно записать как:

$$\frac{dU}{dt} = C \frac{dT}{dt} \quad (3.6)$$

С другой стороны, согласно первому закону термодинамики имеем уравнение 3.7:

$$W = -\frac{dU}{dt} \quad (3.7)$$

Тогда

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{\alpha \cdot S}{C} (T(t) - T_{\text{окр}}) \quad (3.8)$$

Поскольку  $\frac{\alpha \cdot S}{C}$  во времени не изменяются, то обозначим это константой  $k$

$$\frac{dT(t)}{dt} = k \cdot (T_{\text{окр}} - T(t)) \quad (3.9)$$

При условии постоянства температуры окружающей среды преобразуем Формулу 3.9 путем интегрирования с учетом начального условия  $T(0) = T_0$ , в результате получаем

$$\Delta T(t) = \Delta T(0) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3.10)$$

где  $\Delta T(t)$  – разница температур между окружающей средой и телом, причем  $\Delta T(0)$  – разница в момент начала охлаждения.

Тогда получаем результирующую формулу

$$T(t) - T_{\text{окр}} = (T_0 - T_{\text{окр}}) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3.11)$$

Но поскольку целью расчета является время, то в левой части уравнения оставим только экспоненту

$$e^{-k \cdot t} = \frac{T(t) - T_{\text{окр}}}{T_0 - T_{\text{окр}}} \quad (3.12)$$

Тогда  $t$  будет вычисляться по формуле

$$t = \frac{\ln \left( \frac{T_{\text{окр}} - T(t)}{T_{\text{окр}} - T_0} \right)}{k} \quad (3.13)$$

Данную Формулу 3.13 можно использовать для приблизительных расчетов.

#### 3.1.4.2 Динамический расчет охлаждения продукта

Использование Формулы 3.13 позволяет получить примерное время охлаждения продукта, однако она недостаточно точно учитывает динамику изменения температуры в продукте в ходе охлаждения. Для более точного расчета динамического охлаждения рациональнее использовать графические зависимости, учитывающие геометрию, свойства и длительность процесса охлаждения. Существуют графические номограммы, учитывающие различные формы и свойства объектов охлаждения. Номограмма для банки представлена на Рисунке 3.32. По номограмме по оси  $Y$  находим величину  $\theta$ , после чего от этого значения проводим горизонтальную линию до тех пор, пока данная линия не достигнет наклонной линии, которая соответствует величине  $Bi_0$ . На месте пересечения горизонтальной линия опускаем вертикальную линию до оси  $X$ . Величина, полученная на оси  $X$  будет равна числу Фурье ( $F_0$ ). Фактически, именно число  $Bi_0$  определяет разницу между температурами на поверхности и в центре тела. Таким образом, используя номограмму для тела с необходимыми размерами и с соответствующим числом  $Bi_0$ , полученный результат будет учитывать градиент температур внутри тела, а значит результат будет точнее, чем по Формуле 3.13.

Поскольку учет изменения свойств из-за смены агрегатного состояния вещества затруднителен ввиду сложности анализа в области отрицательных температур, то расчет предлагается проводить с постоянными свойствами веществ.

Для упрощения расчета числа Фурье и последующего создания программного обеспечения для определения времени, затрачиваемого на охлаждение единичной банки сгущенного молока с сахаром, номограмма была оцифрована (Рисунок 3.32). Оператор вводит в соответствующих графах значения безразмерной температуры ( $\theta$ ) и числа  $Bi_0$ , программа выдает искомое значение числа Фурье ( $F_0$ ). Алгоритм расчета основывается на уравнение 3.14:

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_f - T_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0 \left( \mu_n \frac{r}{r_0} \right) e^{-\mu_n^2 F_0}, \quad (3.14)$$

где

$$A_n = \frac{2Bi}{J_0(\mu_n)[\mu_n^2 + Bi^2]}, \quad (3.15)$$

а коэффициенты  $\mu_n$  являются корнями уравнения

$$\frac{J_0(\mu)}{J_1(\mu)} = \frac{1}{Bi} \mu, \quad (3.16)$$

где  $J_0(\cdot)$ ,  $J_1(\cdot)$  – функция Бесселя 1-го рода.

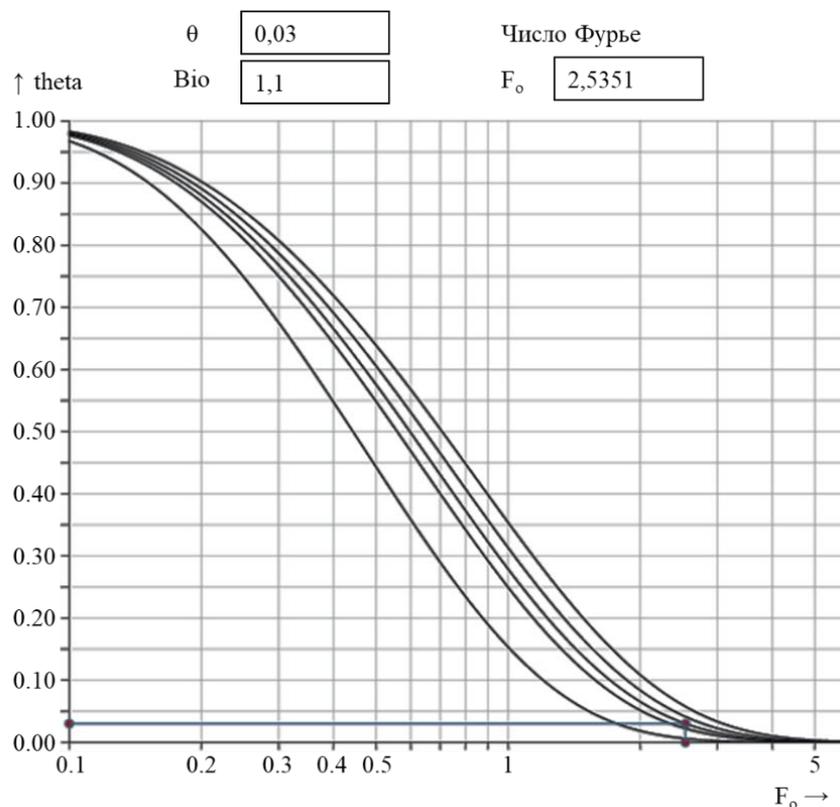


Рисунок 3.32 – Интерфейс ПО для расчета числа Фурье

Интерфейс разработанного ПО для определения времени, затрачиваемого на охлаждение банки сгущенного молока представлен на Рисунке 3.33. Оператор вводит входные данные в программу: размеры консервной банки, температуры окружающей среды – исходную и необходимую, теплофизические свойства продукта. После этого программа высчитывает искомое время охлаждения.

Характеристики окружающей среды	
Температура окружающей среды ( $T_d$ ), °C	<input type="text" value="-50"/>
Коэффициент теплоотдачи ( $\alpha$ )	<input type="text" value="7,5"/>
Начальная температура продукта ( $T_0$ ), °C	<input type="text" value="20"/>
Конечная температура ( $T_{конеч.}$ ), мм	<input type="text" value="-48"/>
Характеристики продукта	
Теплопроводность ( $\lambda$ ), Вт/(м·К)	<input type="text" value="0,26"/>
Теплоемкость ( $C_p$ ), Дж/(кг·К)	<input type="text" value="2261"/>
Плотность ( $R_0$ ), кг/м <sup>3</sup>	<input type="text" value="1250"/>
Характеристики жестебанки	
Радиус ( $r_0$ ), мм	<input type="text" value="36,5"/>
Высота ( $H$ ), мм	<input type="text" value="84"/>
<b>Время охлаждения</b>	<input type="text" value="5,2587"/> часов

Рисунок 3.33 – Интерфейс разработанного ПО

Далее приведен алгоритм расчета времени, затрачиваемого на охлаждение одной банки:

$$a = \frac{\lambda}{R_0 \cdot C_p}, \quad (3.17)$$

где  $a$  – температуропроводность продукта, м<sup>2</sup>/с;  $\lambda$  – теплопроводность продукта, Вт/(м·К);  $R_0$  – плотность продукта, кг/м<sup>3</sup>;  $C_p$  – теплоемкость продукта, Дж/(кг·К).

Для определения числа  $Bio$  введен эквивалентный коэффициент теплоотдачи с учетом геометрии банки ( $\alpha_{Ekv}$ ):

$$\alpha_{Ekv} = \alpha \cdot \left(1 + \frac{S_t}{S_b}\right), \quad (3.18)$$

где  $S_t = 2 \cdot \pi \cdot r_0^2$  – площадь двух торцевых поверхностей банки, м<sup>2</sup>;  $S_b = 2 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot H$  – площадь боковой поверхности, м<sup>2</sup>.

Данный коэффициент показывает, насколько существенно влияние торца на теплообмен. Чем выше эквивалентный коэффициент, тем быстрее охлаждаемое

тело достигнет целевой температуры. С учетом этого число  $Bi_0$  определяется по формуле:

$$Bi_0 = \frac{\alpha_{Ekv} \cdot r_0}{\lambda}, \quad (3.19)$$

где  $r_0$  – радиус банки, мм.

Значения безразмерной температуры высчитывают по формуле:

$$\theta = \left| \frac{T_{\text{конечн}} - T_f}{T_0 - T_f} \right|, \quad (3.20)$$

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

По полученным значениям  $Bi_0$  и  $\theta$  определяется число Фурье ( $F_0$ ) и рассчитывается время охлаждения:

$$\tau = \frac{F_0 \cdot r_0^2}{a} \quad (3.21)$$

### **3.2 Предварительные исследования низкотемпературного хранения молочных консервов**

#### **3.2.1. Исследование влияния низкотемпературного хранения на показатели качества сухого молока**

Проведена предварительная комплексная оценка влияния низкотемпературного хранения при минус  $(20 \pm 1)$  °С в лабораторных условиях на качественные характеристики сухого цельного молока (СЦМ) в течение 40 суток. Контрольный образец хранили при  $(10 \pm 1)$  °С. Образцы отбирали на 4, 20 и 40 сутки хранения. Выбор именно цельного молока был обоснован предварительной гипотезой о меньшей хранимоустойчивости СЦМ при низкотемпературном хранении в связи с наличием жировой фракции. Известно, что при замораживании могут образовываться кристаллы, которые способствуют образованию свободного жира, что способно оказывать негативное воздействие на качество продукта и снижать его хранимоустойчивость.

На протяжении всего срока хранения нормируемые показатели сухого молока не претерпевали значимых изменений. Все изменения находились в области погрешностей методов.

Массовая доля влаги ( $W$ ) и активность воды ( $a_w$ ) являются основополагающими факторами, определяющими стабильность сухого молока. В процессе хранения повышение значений данных показателей коррелирует со снижением растворимости, окислением жиров и неферментативным потемнением продукта [129, 130, 268]. Кроме того, от  $a_w$  сильно зависит развитие слеживаемости и комкования, а также кристаллизация лактозы, поскольку  $a_w$  определяет температуру стеклования ( $T_g$ ) [129, 269–271]. На Рисунке 3.34 представлена динамика массовой доли влаги в замкнутом объеме продукта, которая в исследуемом диапазоне времени была незначительна. Снижение показателя предположительно связано с перераспределением дополнительной влаги, попавшей в продукт при упаковке в полимерные стаканчики. Данное предположение также согласуется с полученными результатами исследований  $a_w$  во всем периоде хранения (Рисунок 3.35). Динамика показателя имела тенденцию к незначительному снижению.

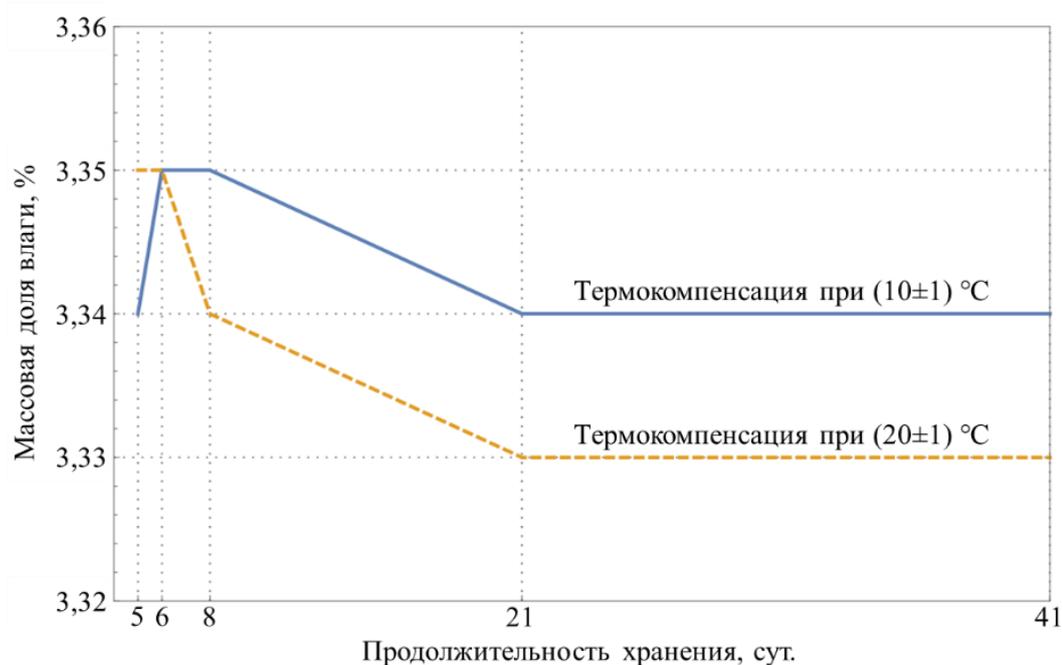


Рисунок 3.34 – Динамика показателя массовой доли влаги в замкнутом объеме экспериментальных образцов

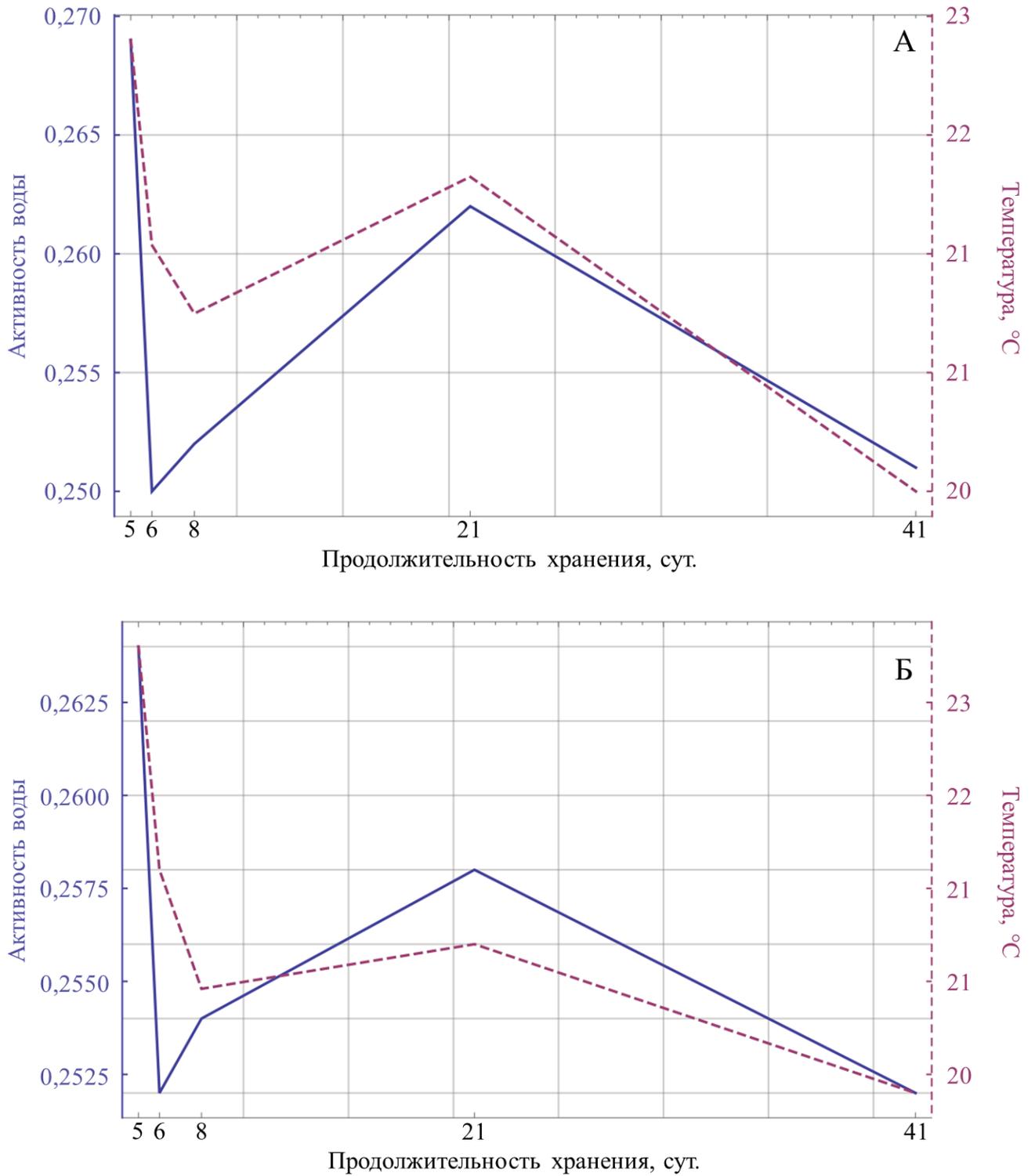


Рисунок 3.35 – Динамика  $a_w$  в образцах сухого молока в хранении при термокомпенсации А -  $(10 \pm 1)$  °C и Б -  $(20 \pm 1)$  °C

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

(Рисунок 3.36) 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. Незначительные колебания в большей степени были связаны с погрешностью метода и разными точками отбора проб.

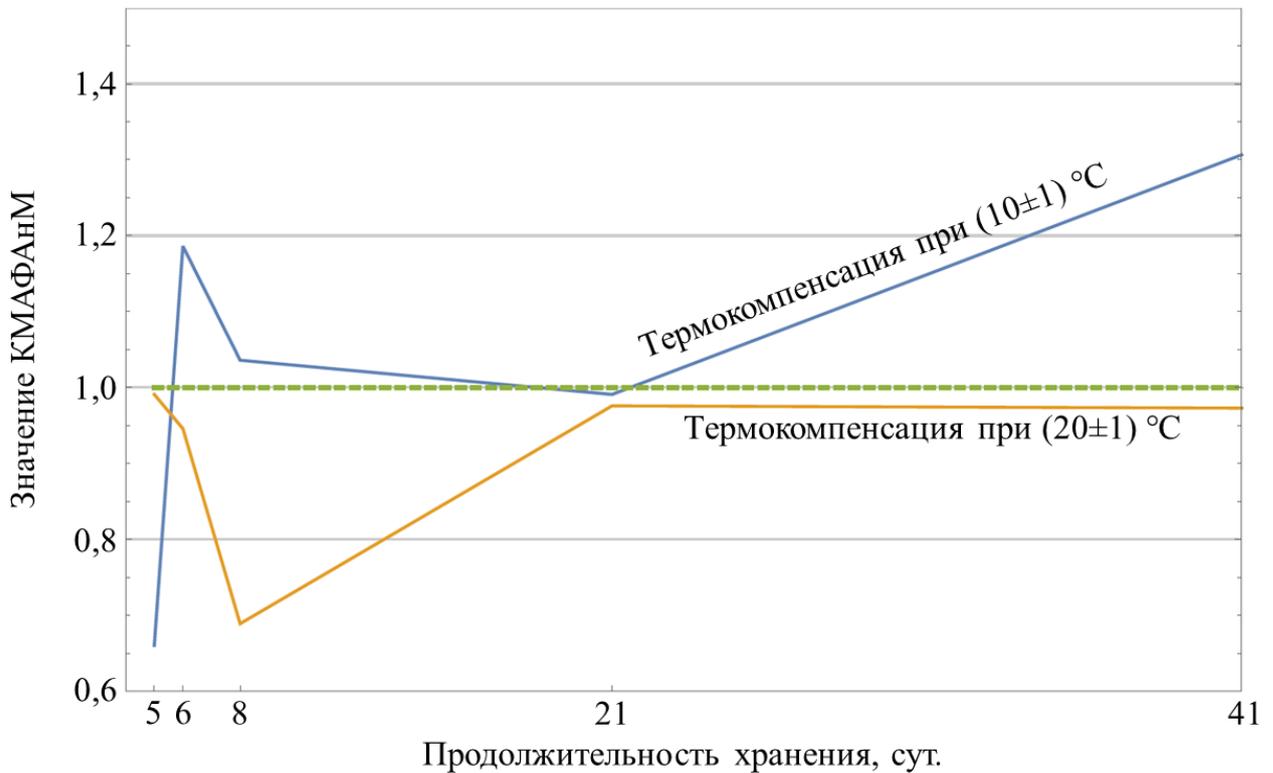


Рисунок 3.36 – Динамика КМАФАнМ в экспериментальных образцах относительно контрольного значения. Значение КМАФАнМ преобразовывали таким образом, чтобы среднее значение его контрольных образцов было равно 1, а относительное стандартное отклонение каждой точки данных составляло <10%

Аналогичное отсутствие динамики было получено при исследованиях возможности роста плесеней и дрожжей. Для этого на стерильные крышки наносили расчетное количество плесеней и дрожжей и высушивали в лиофильных условиях. Затем этими крышками укупоривали контейнеры с ранее расфасованным сухим молоком. Важным элементом процесса упаковки было отсутствие контакта продукта с крышкой. В целом, результаты микробиологических исследований подтвердили данные о том, что в сухом молоке при отсутствии влажностных колебаний и  $a_w$  ниже 0,6 динамика развития микроорганизмов отсутствует и они

могут находиться только в форме спор, без метаболической активности, или вегетативных клеток, рост которых подавляется отсутствием воды [178, 179].

Таким образом, указанные условия хранения не инициировали реакции деградации абиогенной и биогенной природы в продукте. Стоит отметить, что условия эксперимента имитируют возможные перепады температуры при хранении в производственных условиях.

Визуальный анализ образцов (Рисунок 3.37) показал, что образцы сухого молока после низкотемпературного хранения в течение 4 суток и более уплотнялись. При выгрузке сохраняли форму контейнера (Рисунок 3.37А), а дальнейшее механическое воздействие приводило к её разрушению с образованием

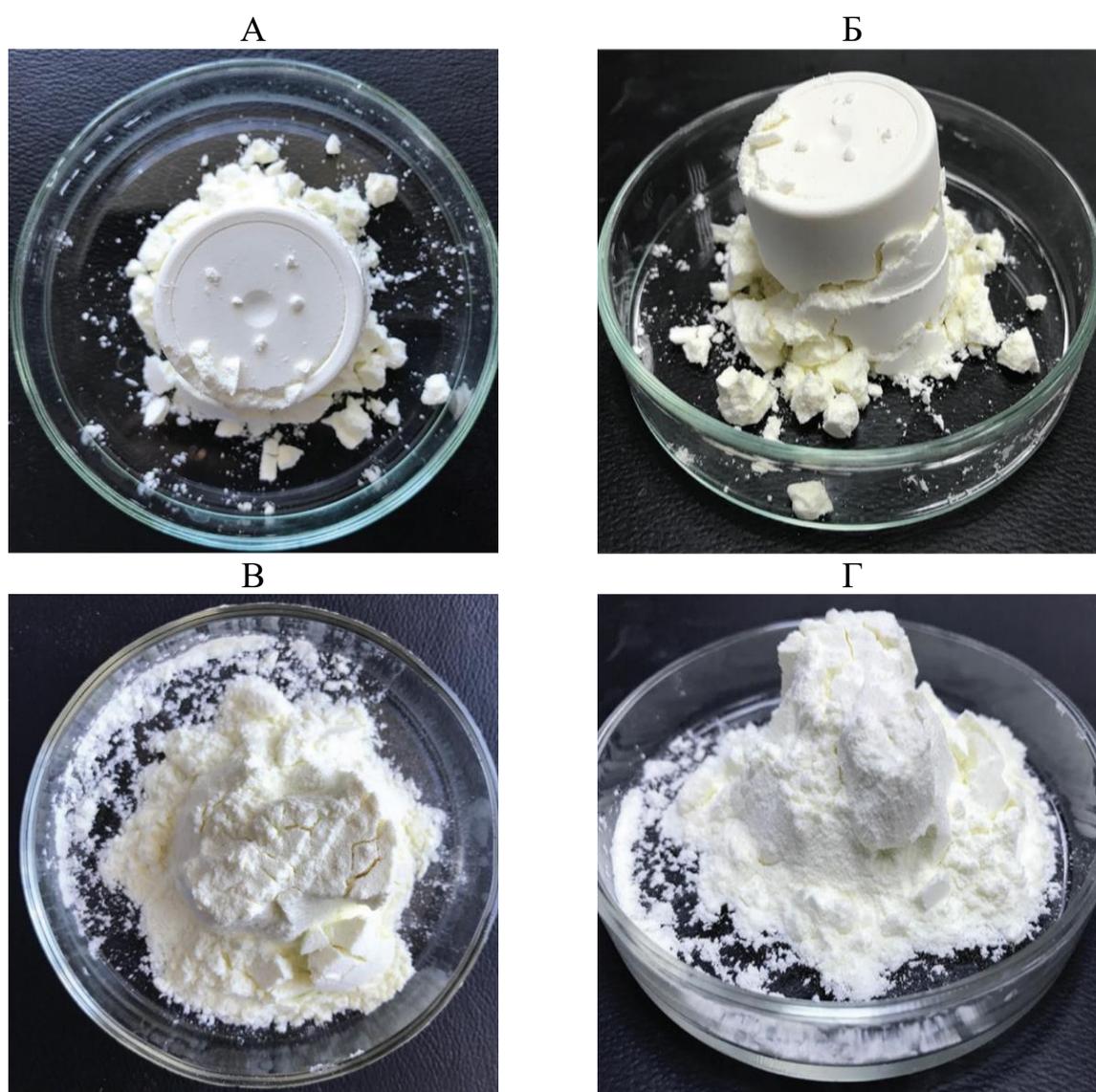


Рисунок 3.37 – Различия в консистенции образцов СЦМ. А, Б – Образец сухого молока после 4 дней хранения при минус  $(20\pm 1)$  °С; В, Г – контрольный образец, хранящийся при  $(10\pm 1)$  °С

комков (Рисунок 3.37Б). Контрольные образцы не теряли сыпучести (Рисунок 3.37В и Г) и рассыпались при выгрузке из контейнера.

Чтобы лучше понять причины комкования, была проведена сравнительная микроскопия образцов до и после низкотемпературного хранения. Типичная микроструктура образцов показана на Рисунок 3.38. Результаты исследования образцов до и после оттаивания (Рисунок 3.38А и Б соответственно) показали отсутствие выделения свободного жира. Наблюдалась незначительная агломерация жира, что не способствовало снижению интенсивности растворения.

Органолептические показатели восстановленных образцов замороженного и размороженного сухого молока, в частности консистенция, цвет и вкус, находились в пределах нормы. Не было выявлено прогорклого вкуса или неприятного запаха. Последующие исследования многократных (5 раз) циклов замораживания-оттаивания сухого молока не выявили негативных изменений качества продукции.

Результаты проведенных исследований показали, что хранение СЦМ при минус  $(20\pm 1)$  °С в течение 40 дней не повлияло на эффективность восстановления сухого молока. Также на качество СЦМ не влияло формирование точки росы при критических колебаниях температуры, независимо от того, соприкасается ли внутренняя поверхность упаковки с продуктом или отделена от него воздушной прослойкой. Таким образом, были созданы дальнейшие предпосылки к проведению исследований хранения сухого молока в промышленных условиях в течение более длительного периода времени, а также расширению области исследования с углублением в функционально-технологические свойства сухого молока.

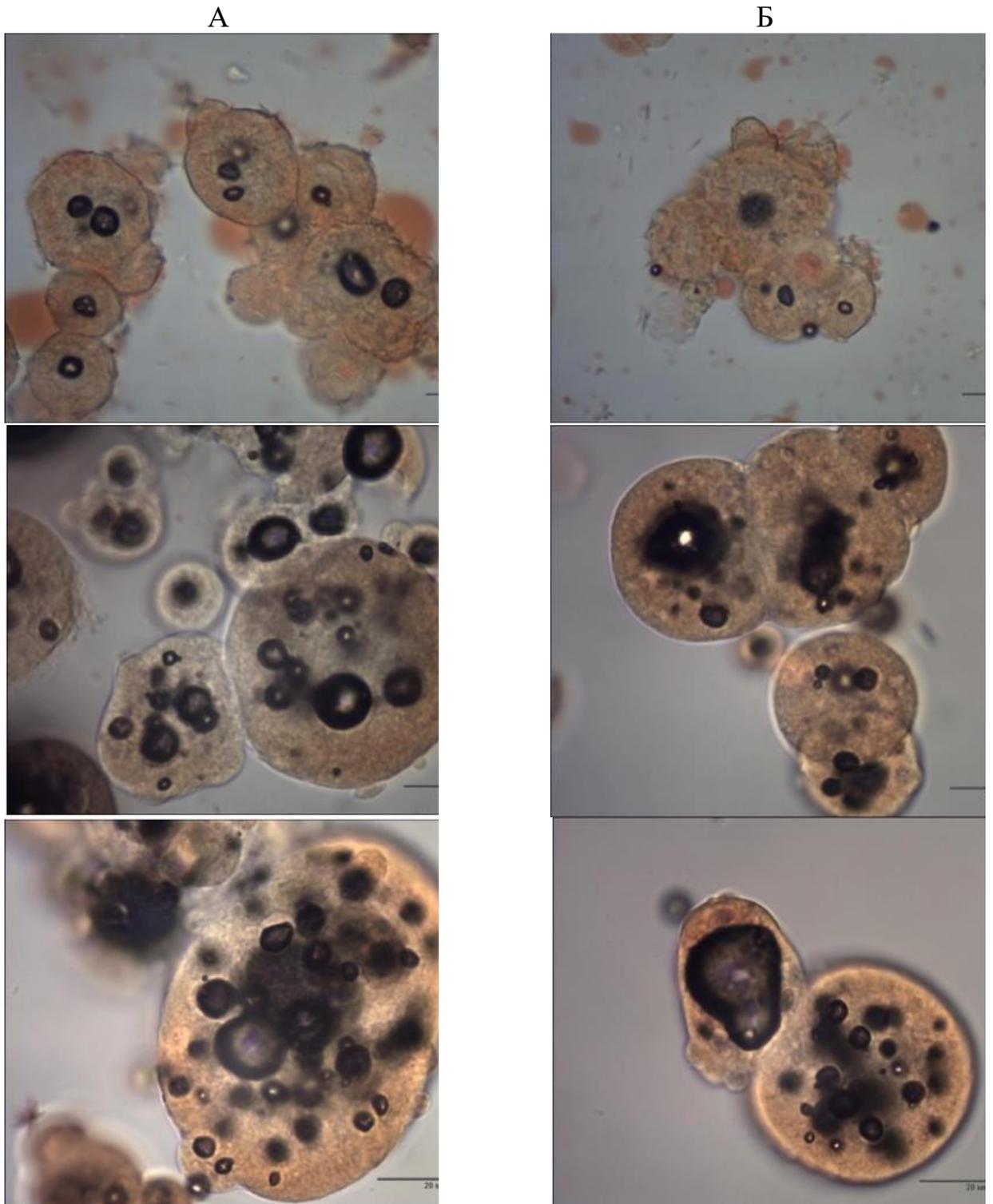


Рисунок 3.38 – Микрофотографии образцов сухого молока до замораживания (А) и после размораживания (Б)

### 3.2.2 Исследование фазовых переходов в сгущенном молоке с сахаром

Первым блоком исследований было определение момента кристаллизации влаги в сахарных растворах, моделях-аналогах сгущенного стерилизованного молока и сгущенного молока с сахаром *методом термического анализа*. Для этого

первоначально определяли продолжительность рационального низкотемпературного хранения исследуемых образцов до момента уравнивания температуры продукта в центре пробы с температурой окружающей среды. Основными критериями определения продолжительности экспозиции в динамической системе температура-время-концентрация было обеспечение фиксации всех этапов процесса замораживания. На Рисунке 3.39, в качестве примера, представлены данные для сахарных растворов. Аналогично были проведены исследования молочных и сахарно-молочных растворов.

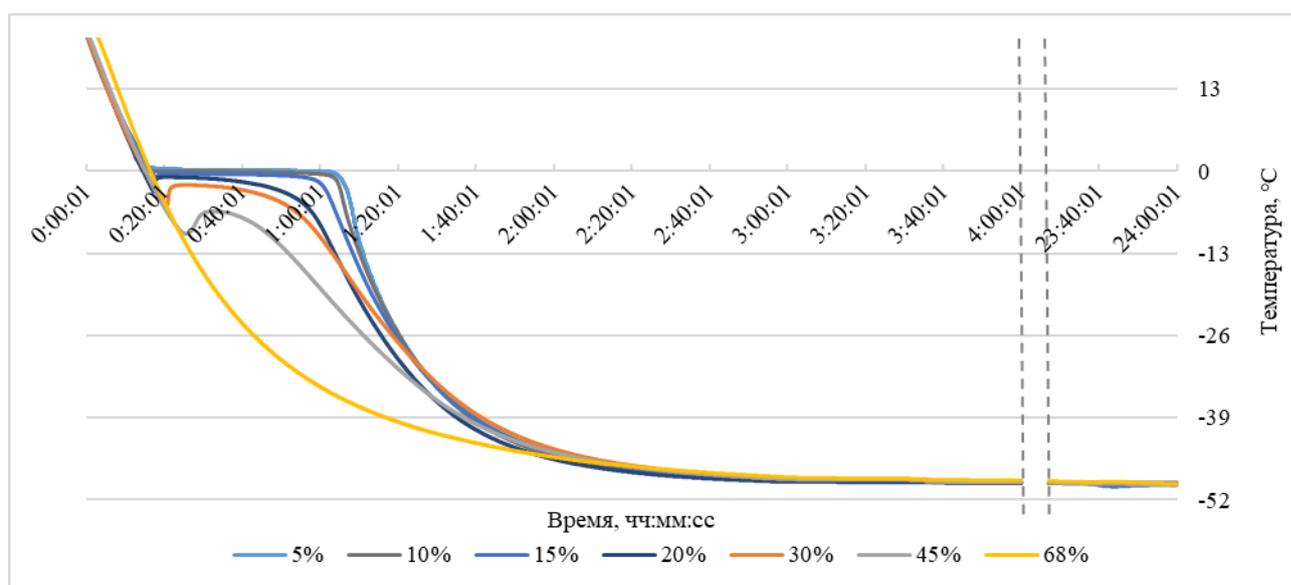


Рисунок 3.39 – Термограммы сахарных растворов различной концентрации.

Как видно из представленного рисунка инициация процесса кристаллизации влаги непосредственно была связана с температурой системы (5% сахарозы – температура кристаллизации 0 °C, 45% – (минус 9,9) °C) и обратно зависима от концентрации сухих веществ. При этом продолжительность самого процесса кристаллизации влаги уменьшалась пропорционально концентрации сахарозы (5% – 39 мин 14 сек; 45% – 6 мин 40 сек). Однако при концентрации сахарозы 68% фазового перехода системы не было зафиксировано. Этот эффект, вероятно, связан с концентрационными особенностями системы, либо отсутствием методологической возможности достижения критического значения температуры, при которой происходит фазовый переход. Таким образом было установлено, что полная стабилизация системы – выравнивание температуры исследуемых растворов с внешней средой не превышало трех-четырёх часов.

Значения полученных критериев, описывающих процесс замораживания сахарных, сахарно-молочных и молочных растворов представлены в Таблице 3.2. В операторных моделях А4 и В4 (фактическая модель-аналог сгущенного молока с сахаром) момента кристаллизации влаги не наблюдалось. Однако при визуальном осмотре было отмечено изменение прозрачности растворов. Все образцы имели твердую консистенцию, 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. А время замораживания и период фазового перехода сокращались в соответствии с увеличением концентрации.

Таблица 3.2 – Критерии кристаллизации влаги в сахарных, сахарно-молочных и молочных растворах

Операторная модель	Наименование показателя				
	Т нуклеации, °С	Криоскопическая Т, °С	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 замерзания и размораживания сахарных, сахарно-молочных и молочных растворов представлена на Рисунках 3.40-3.42 соответственно. Как видно из графиков, введение в систему молочной составляющей способствовало сокращению продолжительности процесса кристаллизации воды, в целом сохраняя аналогию с растворами сахара. Особый интерес представляют данные по размораживанию. Так продолжительность

фазового перехода при размораживании в 2-2,5 раза превышала длительность процесса при замораживании. Продолжительность процесса размораживания сокращалась при введении в систему молочной компоненты, что способствовало более «плавному» фазовому переходу. Таким образом было установлено, что добавление молочной составляющей сокращало продолжительность процессов замораживания / размораживания. Вероятно, это явление обусловлено введением в систему дополнительных влагосвязывающих агентов – компонентов сухого молока, в частности белка. Стоит отметить, что скорость размораживания значительно увеличивалась в образцах А4 и В4.

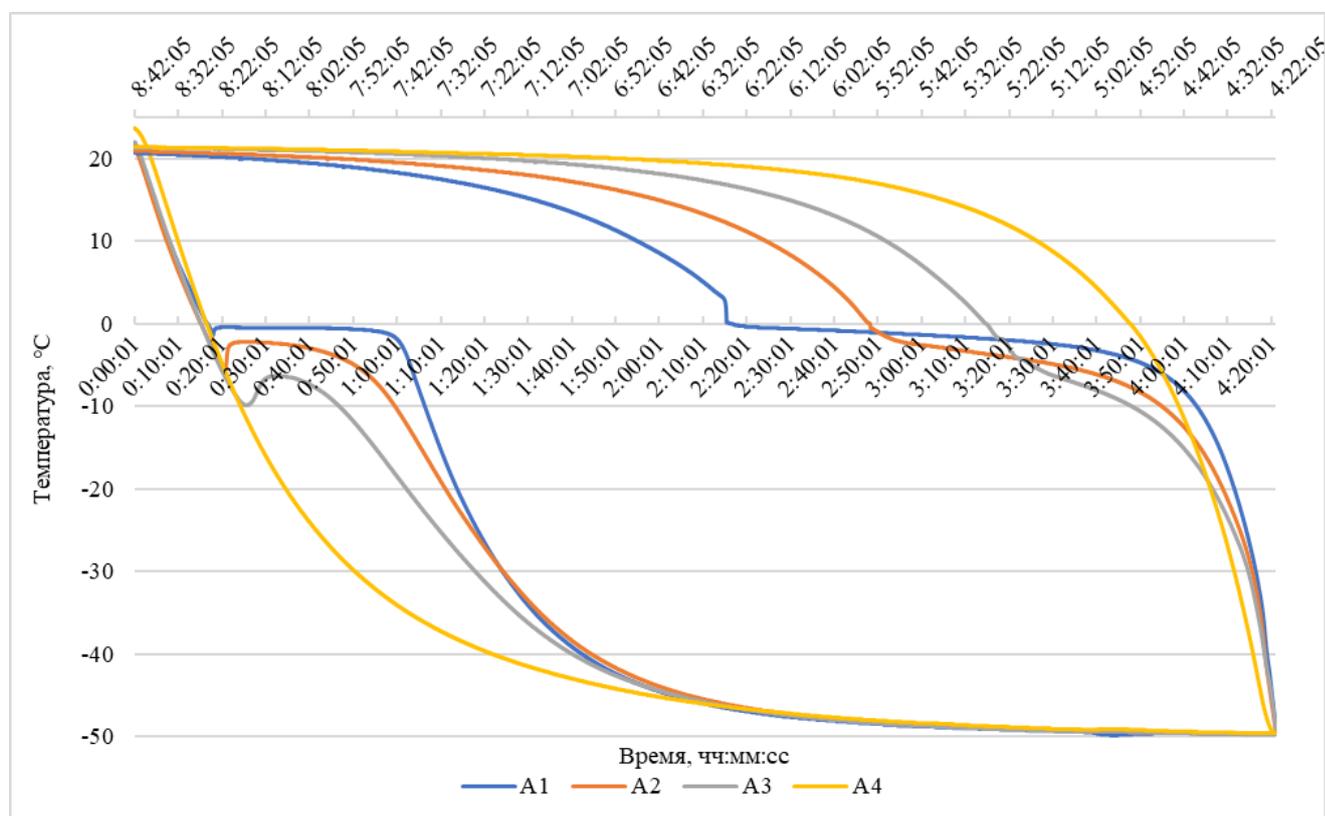


Рисунок 3.40 – Типовые кривые замораживания и размораживания сахарных растворов различной концентрации

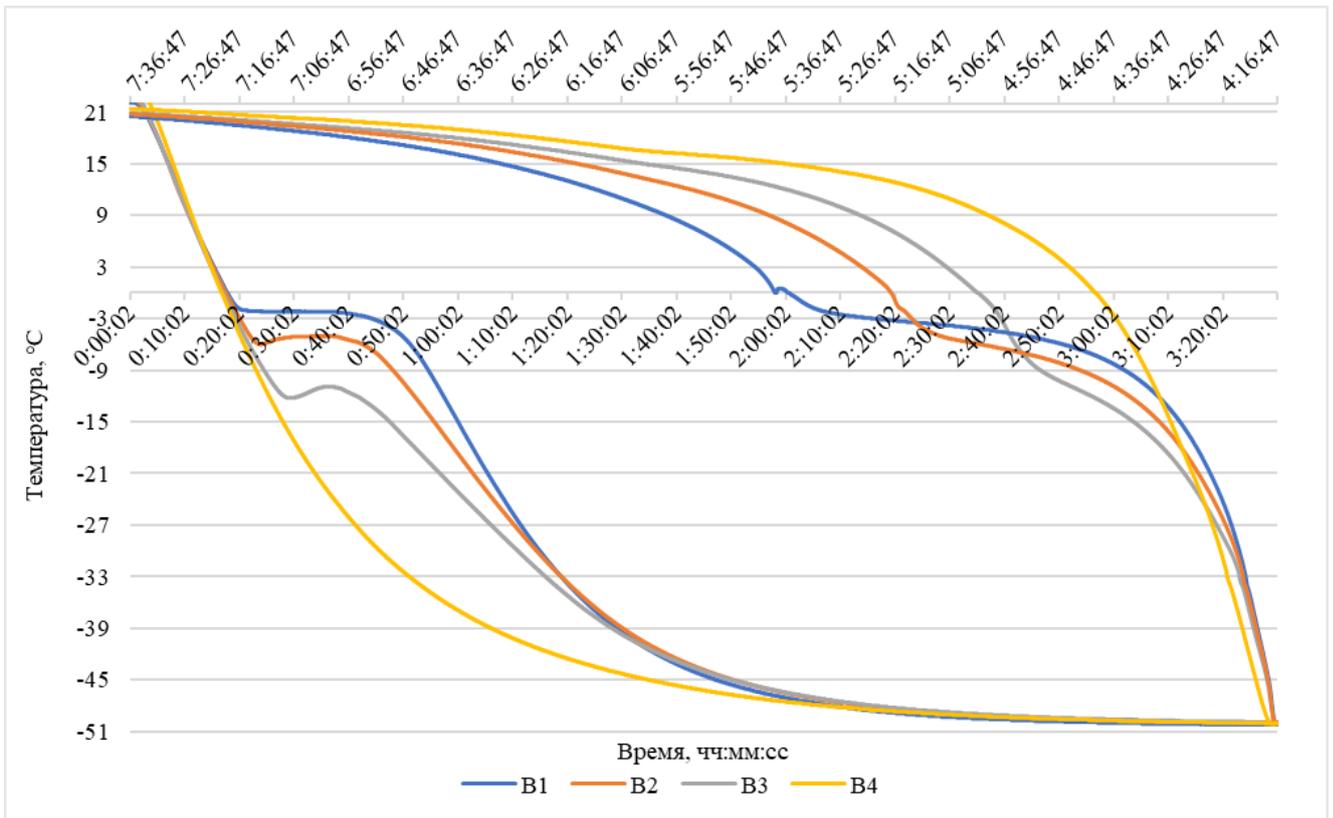


Рисунок 3.41 – Типовые кривые заморзания и размораживания сахарно-молочных растворов различной концентрации

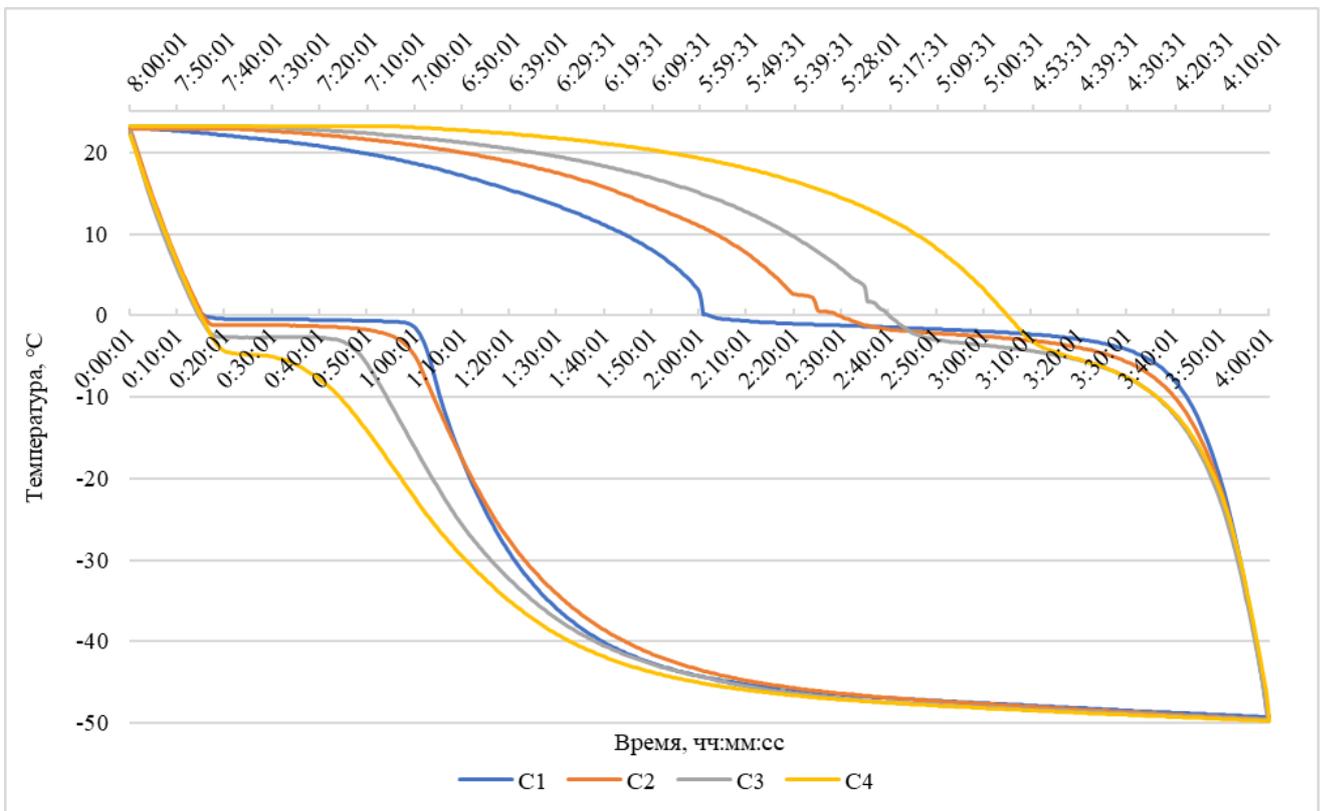


Рисунок 3.42 – Типовые кривые заморзания и размораживания молочных растворов различной концентрации

С учетом того, что на предыдущем этапе исследования фазовый переход в моделях аналогах сгущенного молока с сахаром не наблюдался, были проведены дополнительные исследования. Основой методологического подхода являлось использование в качестве хладагента твердого диоксида углерода с температурой минус 78,5 °С. Результаты исследования представлены на Рисунке 3.43. Как видно из рисунка, замораживание моделей-аналогов до указанных температур также не способствовало получению типовых для фазовых переходов термостатических плато. Полученные результаты исследования не соответствовали представленной информации в научно-технической литературе [272]. Однако, многократная повторность исследований, сходимость полученных данных и их анализ, позволили ограничить область возможных причинно-следственных связей несколькими вариантами. Первый из них предполагает, что скорость фазового перехода в исследуемой системе в n-ном диапазоне значения температур меньше одной секунды. Это значение соответствует заявленным техническим параметрам записи сигнала прибором. Второй предполагает, что в диапазоне температур от минус 60 до минус 78,5 °С технические параметры зондов генерируют ошибки. Третий вариант базируется на гипотезе: в сложных поликомпонентных системах фазовые переходы возможны при более низких температурах. Четвертый вариант – дилемма размытия.

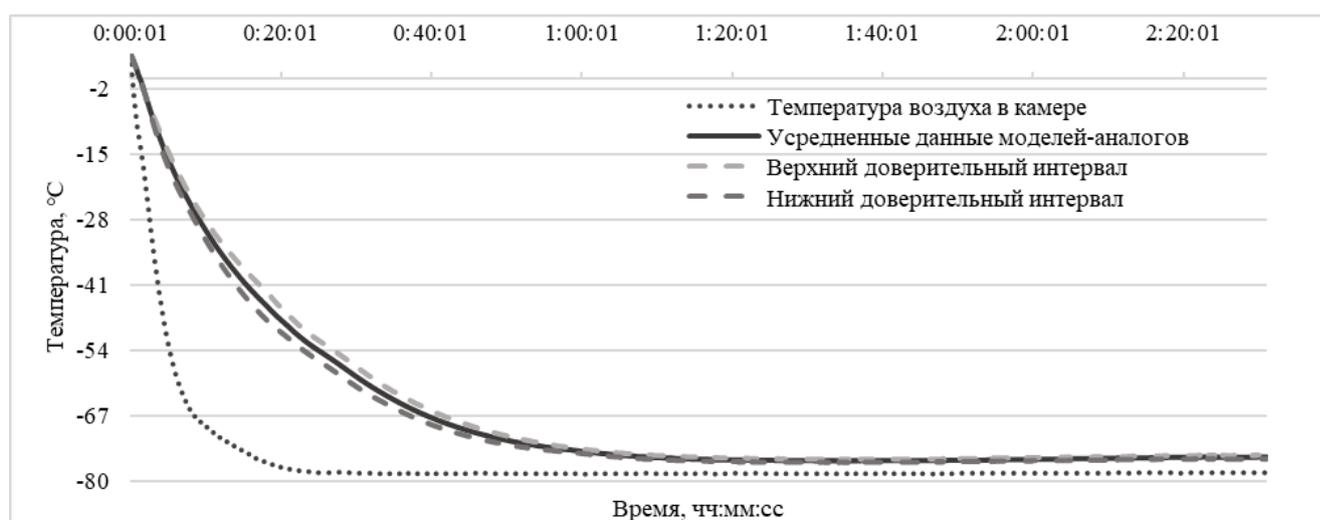


Рисунок 3.43 – Термограммы моделей-аналогов сгущенного молока с сахаром при замораживании твердым диоксидом углерода

Взаимосвязь воздействия концентрации растворенных веществ на динамику криоскопической температуры представлена на Рисунке 3.44. Установлено, что зависимости носили нелинейный характер и описывались трехстепенными полиномами. Растворы с содержанием сухих веществ менее 20% не показали значимых изменений в значении точки замерзания. Дальнейшее повышение концентрации приводило к значимым изменениям, связанным с природой растворенного компонента, концентрацией и возможными синергетическими эффектами.

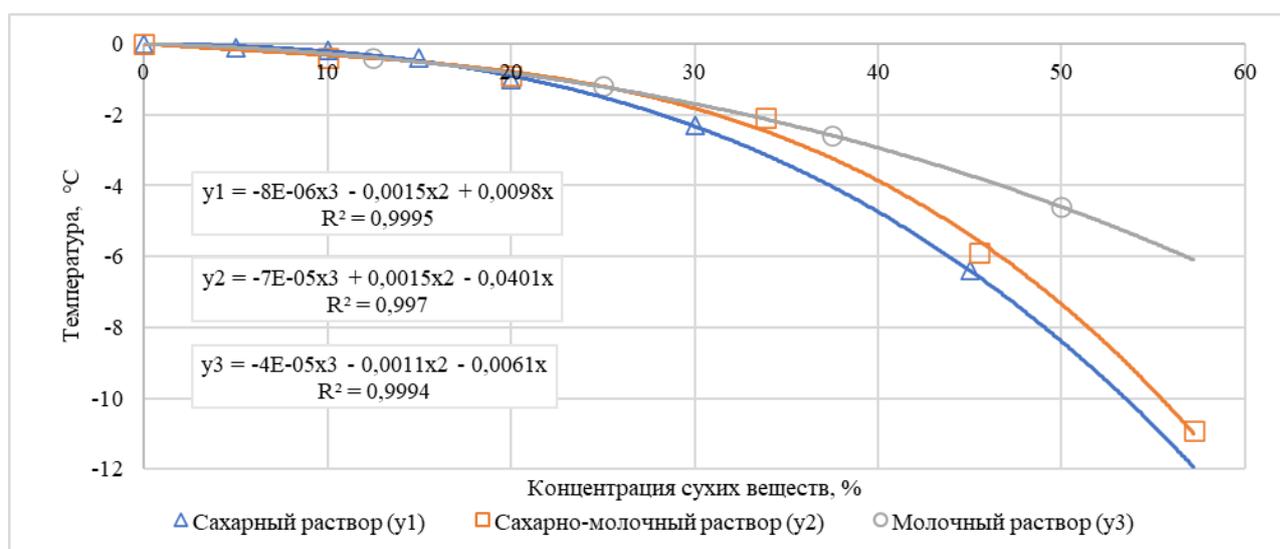


Рисунок 3.44 – Зависимость изменения криоскопической температуры от концентрации растворов

В связи с тем, что термографическим методом не удалось зафиксировать криоскопическую температуру моделей-аналогов сгущенного молока с сахаром, было решено определить диапазон температур, при котором происходит переход из жидкого в твердое состояние. Полученные данные позволили установить, что потеря текучести у продукта зависела от температуры внешней среды и продолжительности хранения. В частности, при температуре минус 30 °C и хранении более двух часов эффект был сопоставим с хранением на протяжении 54 минут при температуре минус 35 °C (Рисунок 3.45). Характерной особенностью изменения структурных свойств продукта являлось появление кристаллоподобных элементов и полная потеря текучести при механическом воздействии. Однако, независимо от температуры и времени хранения, все образцы оттаивали в течение нескольких минут.



Рисунок 3.45 – Визуализация потери текучести исследуемых образцов моделей аналогов сгущенного молока с сахаром при хранении в течение 54 минут: А – при минус 30 °С, Б – при минус 32,5 °С, В – при минус 35 °С

В результате исследований были установлены закономерности процессов замораживания, оттаивания сахарных, сахарно-молочных и молочных растворов в зависимости от природы и концентрации растворенных компонентов. Показано, что с увеличением концентрации сухих веществ криоскопическая температура понижалась. В сахарных и сахарно-молочных системах время замораживания и период фазового перехода сокращались с увеличением концентрационных характеристик системы. Для растворов цельного молока замечено, что с увеличением концентрации с 12,5 до 25% продолжительность замораживания и фазового перехода увеличивались, а при дальнейшем повышении – понижались, что вероятно объясняется поликомпонентным составом системы и особенностями теплоты кристаллизации. Применительно к моделям-аналогам сгущенного молока с сахаром было установлено, что потеря текучести продукта наступала при температуре минус 30 °С при хранении более двух часов, что сопоставимо с хранением на протяжении 54 минут при температуре минус 35 °С. При этом используемая методология не позволила установить фазовые переходы в моделях-аналогах сгущенного молока с сахаром.

В связи с необходимостью более глубокого изучения фазовых переходов в сгущенных молочных продуктах с сахаром исследования продолжили с применением дифференциальной сканирующей калориметрии. На этом этапе образцами являлись: сгущенное молоко с сахаром в различных разведениях, растворы СОМ и СЦМ, а также сахарозы. Результаты проведенных ДСК-исследований для образца САХ65 представлены на Рисунке 3.46. После быстрого

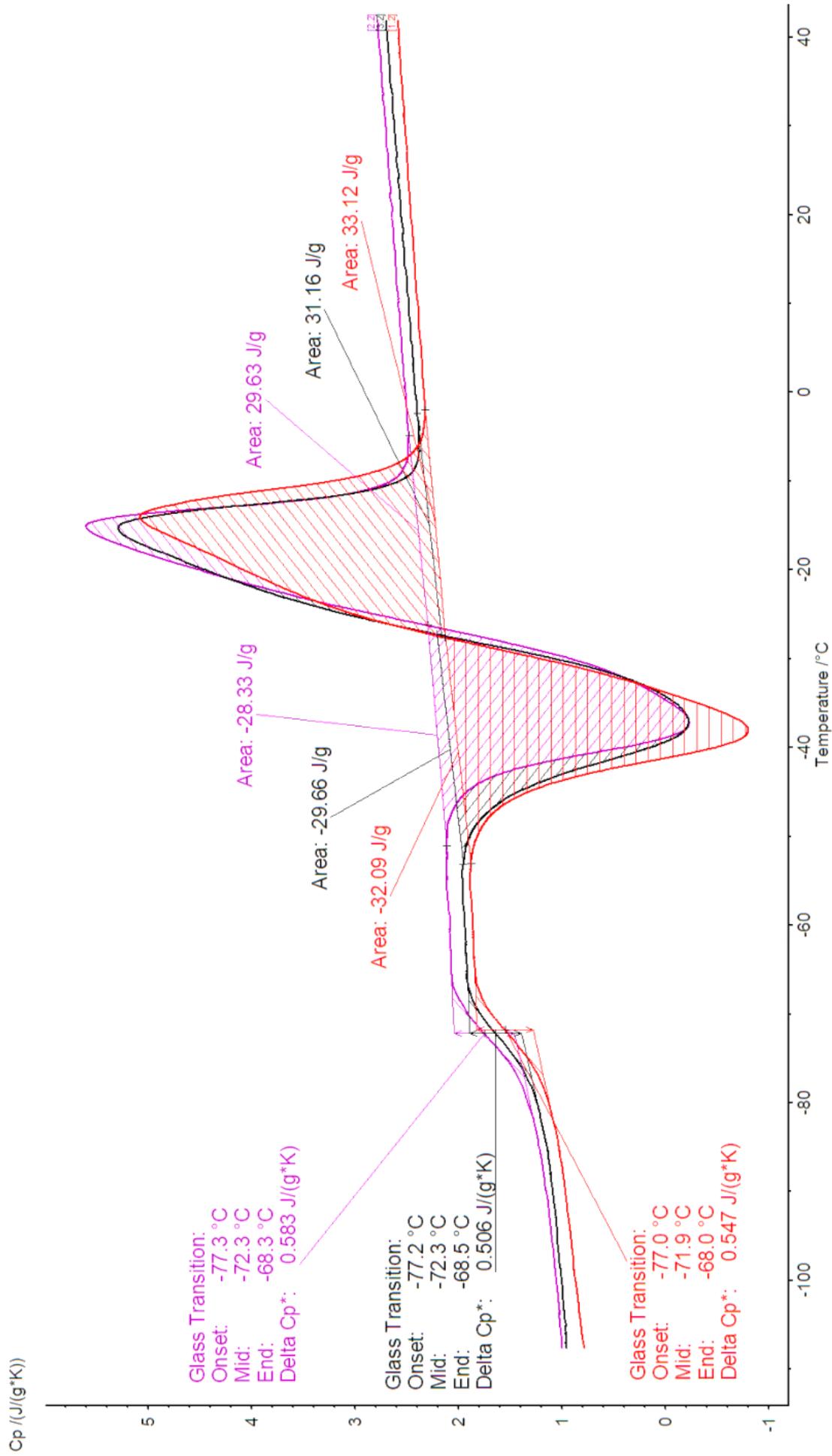


Рисунок 3.46 – Кривые ДСК высококонцентрированного водного раствора сахарозы SAХ65 при измерение стандартной температурной программой

охлаждения образец стекловался без фазового перехода первого рода (кристаллизации). В дальнейшем, по мере увеличения температуры и расстеклования влаги образца, движущей силы процесса нагревания было достаточно для начала процесса спонтанной кристаллизации. При достижении образцом его температуры эвтектики (замерзания) кристаллы воды начинали плавиться. На кривой ДСК фазовые переходы были выражены в виде ее изгиба и интенсивных эндо- и экзотермического пиков. Изгиб соответствовал перепаду теплоемкости  $\Delta C_p = 0,545$  кДж/(кг·°С) при температуре стеклования ( $t_g$ ) образца, которая равнялась минус 72,16 °С. Ниже указанной температуры влага в образце находилась в стеклообразной (аморфной) фазе. Пики на кривой соответствовали кристаллизации влаги в растворе и ее последующему плавлению. Констатировать фазовые изменения воды, а не сахарозы позволяет диаграмма состояния вода – сахароза (Рисунок 3.47), представленная в работе Д. Шаве [273]. Из фазовой диаграммы следует, что при концентрации сахарозы в водном растворе менее 78 % и сохранении ее перенасыщенного состояния при охлаждении будет происходить замерзание воды, а не кристаллизация сахарозы.

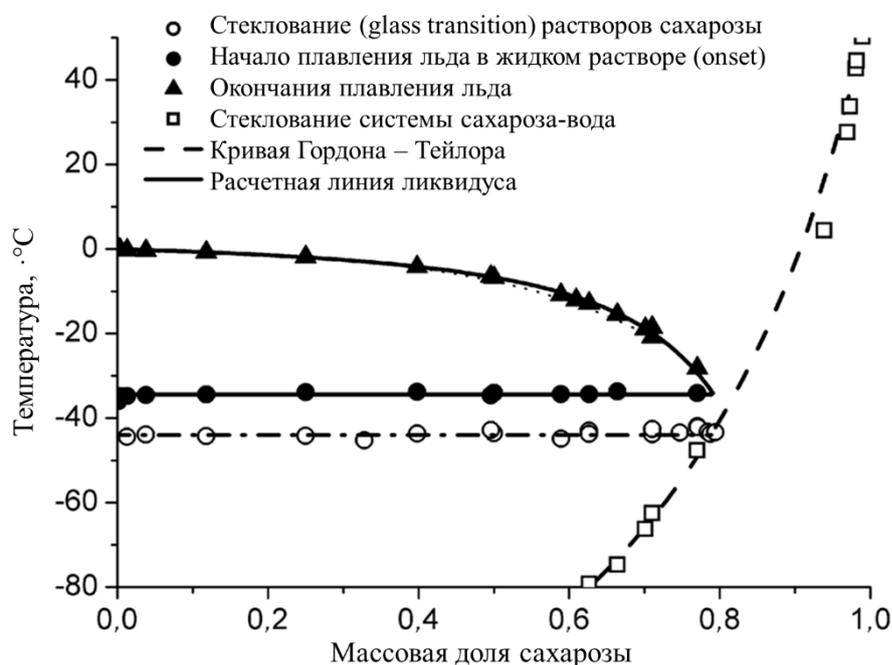


Рисунок 3.47 – Фазовая диаграмма водной части системы сахароза-вода. Адаптировано из «A quantitative DSC analysis of the metastable phase behavior of the sucrose–water system», J.E.K. Schawe, 2006, *Thermochimica Acta*, 451, с. 120 (<https://doi.org/10.1016/j.tca.2006015>). © 2006 Elsevier B.V.

Энтальпия фазовых переходов образца САХ65 равнялась 30,0 и 31,3 Дж/г для кристаллизации и плавления соответственно. В связи с тем, что площади пиков кристаллизации и плавления равны, можно говорить о конгруэнтном плавлении – состав твердой и жидкой фаз одинаков. Согласно данным Симатоса С. И Фоура М. такой внешний вид диаграммы является результатом быстрого охлаждения образца и характерен для многих полимеров или стеклующихся веществ [67].

Результаты исследований удельной изобарной теплоемкости и энтальпии фазовых переходов образцов СОМ43 и СЦМ52 показаны на Рисунках 3.48 и 3.49. Кривые ДСК значительно отличались от результатов, полученных в образце САХ65. При быстром охлаждении образцы претерпевали фазовый переход первого рода – кристаллизацию, однако не успевшая кристаллизоваться влага стекловалась. В процессе нагрева наблюдались эффекты расстеклования образцов СОМ43 и СЦМ52 при минус 55,1 °С и минус 48,1 °С соответственно и последующего их плавления. Температуры начала плавления составляли:  $t_{\text{СОМ43}} = \text{минус } 28,2 \text{ °С}$  и  $t_{\text{СЦМ52}} = \text{минус } 31,4 \text{ °С}$ , что в целом сопоставимо, но ниже, чем значение начала плавления сахарозы – минус 35 °С. Энтальпия плавления влаги составляла для СОМ43 и СЦМ52 соответственно 149,8 и 110,9 Дж/г. Таким образом количество замерзающей влаги было 44,85 % для представленного образца СОМ43 с массовой долей влаги 60,4 %, а для СЦМ52 с массовой долей влаги 51,7 % – 33,2 %. Соответственно 15,55 % и 18,5 % влаги находились в связанном состоянии и не были подвержены фазовому переходу. Кроме того, у образца СЦМ52 наблюдались пики плавления жиров, энтальпии которых для низко- и высокотемпературной фракций составили соответственно 1,89 и 0,82 Дж/г.

ДСК-исследования образцов СГ75, СГ92 и СГ96 проводили стандартной температурной программой. Результаты исследования образца СГ75 представлены на Рисунке 3.50. Кривая ДСК СГ75 была аналогичной кривым СОМ43 и СЦМ52.

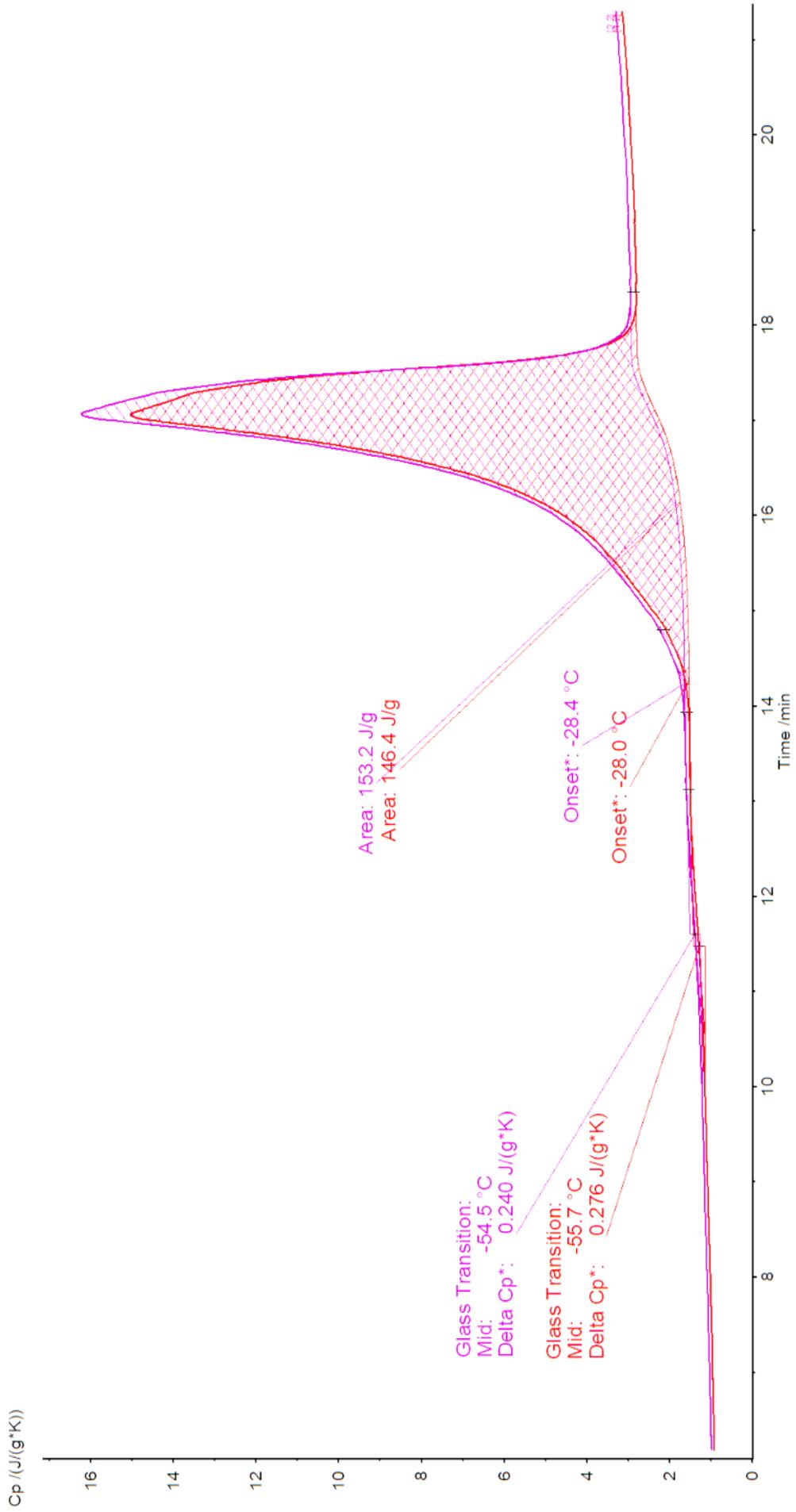


Рисунок 3.48 – Кривые ДСК раствора сухого обезжиренного молока SOM43 при измерении стандартной температурной программой

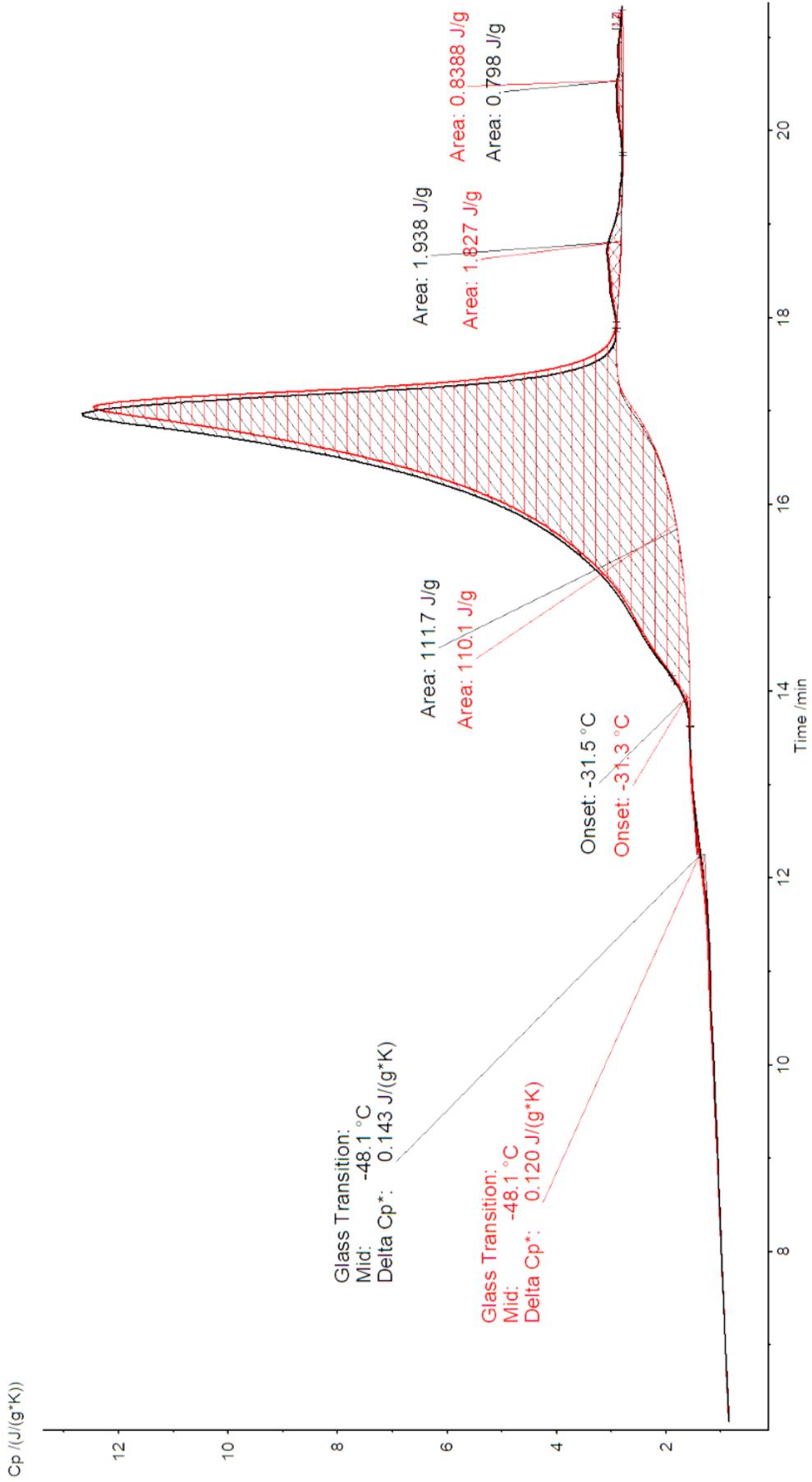


Рисунок 3.49 – Кривые ДСК раствора сухого цельного молока СЦМ52 при измерении стандартной температурной программой

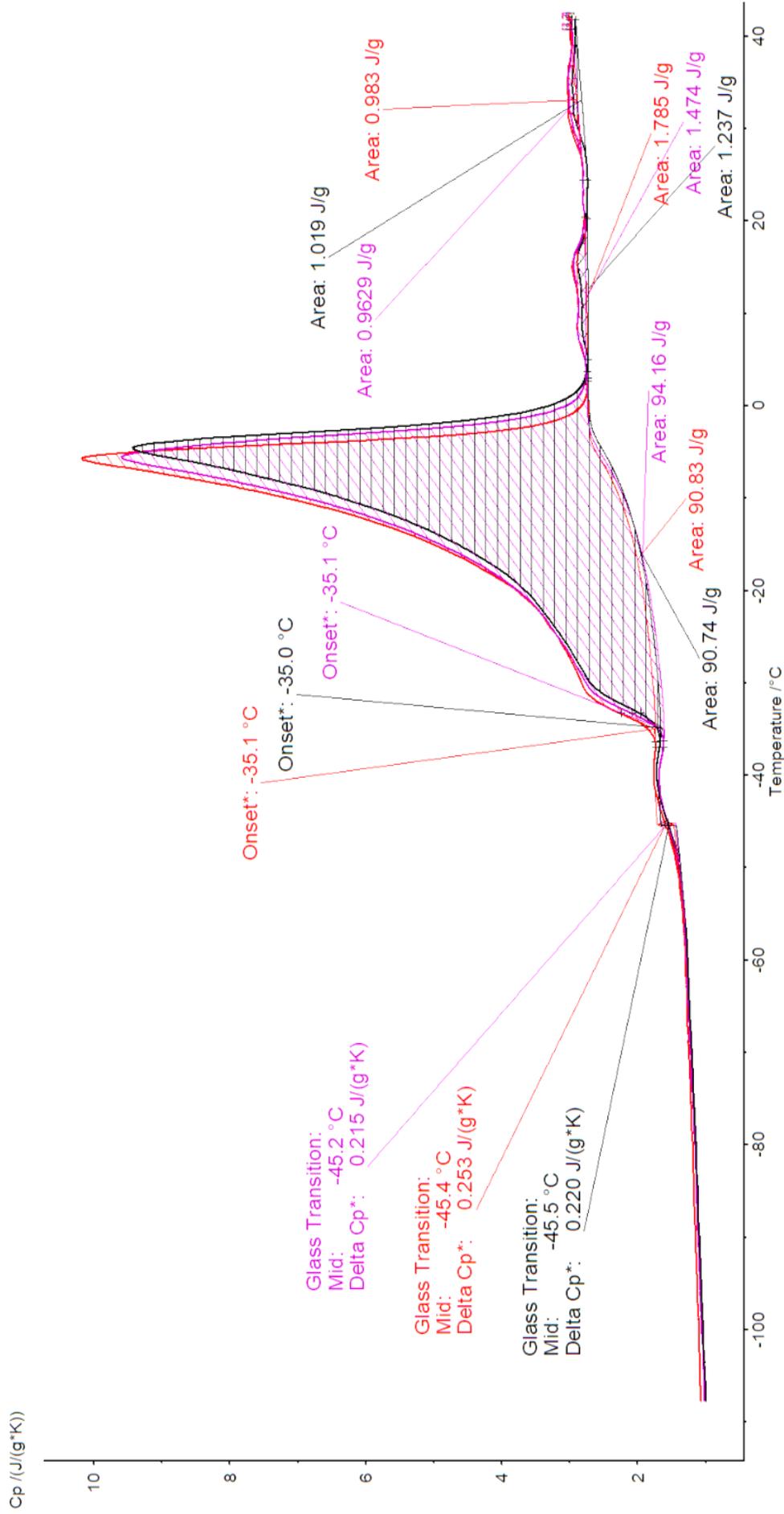


Рисунок 3.50 – Кривые ДСК образца сгущенного молока с сахаром и добавленной дистиллированной водой СГ75 при измерении стандартной температурной программой

При быстром охлаждении образец СГ75 кристаллизовался не в полном объеме, затем стеклуясь. В процессе нагрева некристаллизованная влага расстекловывалась при температуре минус 45,4 °С, а закристаллизовавшаяся начинала плавиться при  $t =$  минус 35,1 °С, которая соответствовала температуре окончания замерзания образца.

Площадь пика плавления составляла 91,9 Дж/г, а значит, количество воды, способной замерзнуть, составляло 27,5 %. Таким образом, помимо 25 г воды, добавленной непосредственно в виде дистиллированной, еще 2,5 г замерзло из сгущенного молока с сахаром. На кривой в области положительной температуры наблюдались пики плавления молочного жира, содержащегося в сгущенном молоке с сахаром. Энтальпии низкотемпературного и высокотемпературного пиков составляли 1,5 и 0,99 Дж/г соответственно.

Кривые ДСК образцов СГ92 и СГ96, представленные на Рисунках 3.51 и 3.52, по виду были схожи с ДСК кривыми образца СХ65. При этом в области положительных температур также присутствовали экзотермические пики, аналогичные пикам на кривых образца СГ75. В отличие от образца СГ96, в СГ92 наблюдалась значительная разница между площадями пиков кристаллизации и плавления, которые составляли соответственно: 15,1 и 38,7 Дж/г. Это допустимо объяснить кристаллизацией большего количества влаги образца СГ92 во время его охлаждения (Рисунок 3.53). При этом общий баланс теплоты не нарушался. Количество замерзшей воды для образца СГ92 составляло 11,6 %, а для СГ96 – 8,5 %. Соответственно с ростом концентрации сухих веществ количество замерзающей влаги сгущенного молока с сахаром возрастало.

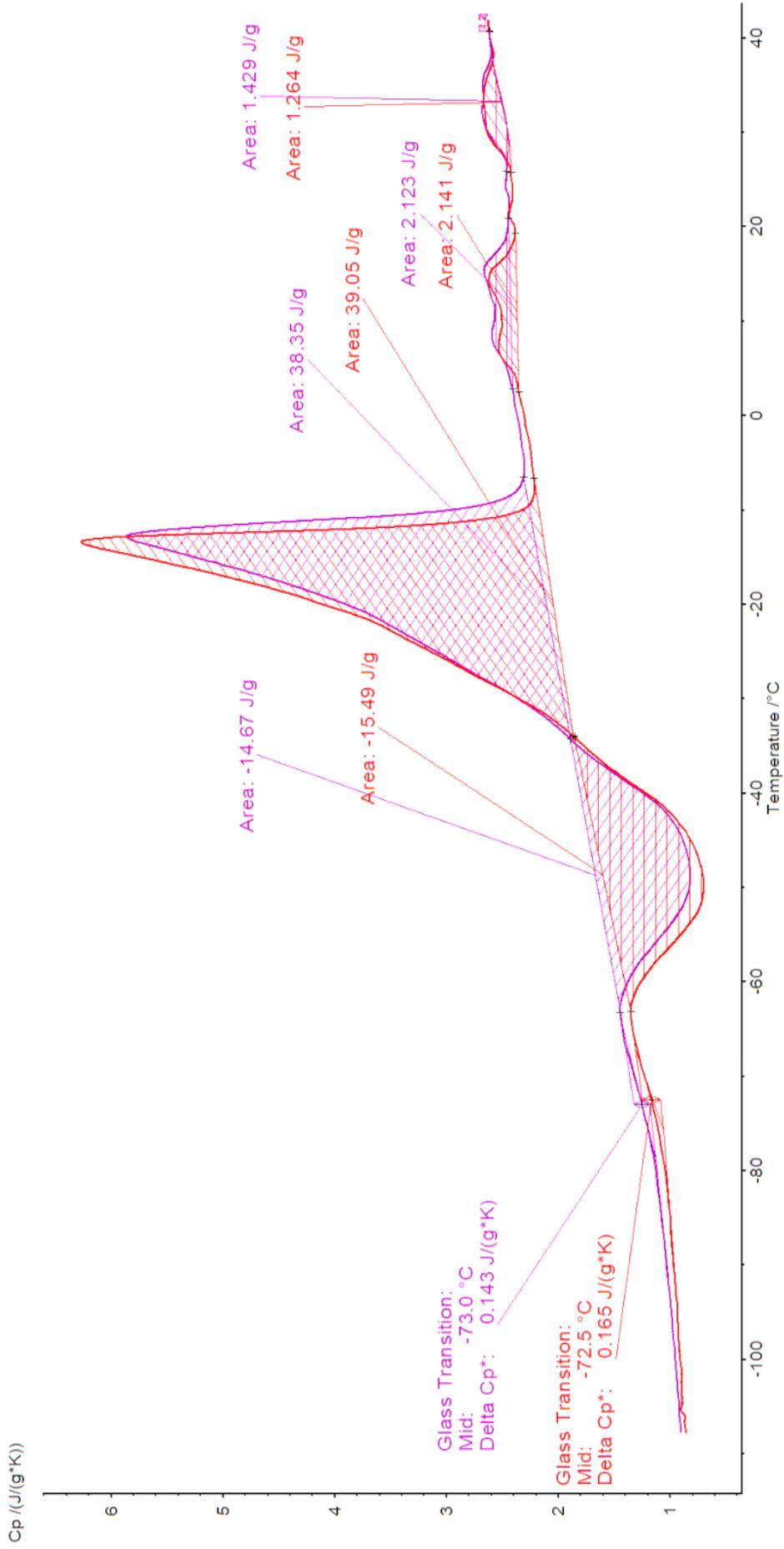


Рисунок 3.51 – Кривые ДСК образца сгущенного молока с сахаром и добавленной дистиллированной водой СГ92 при измерении стандартной температурной программой

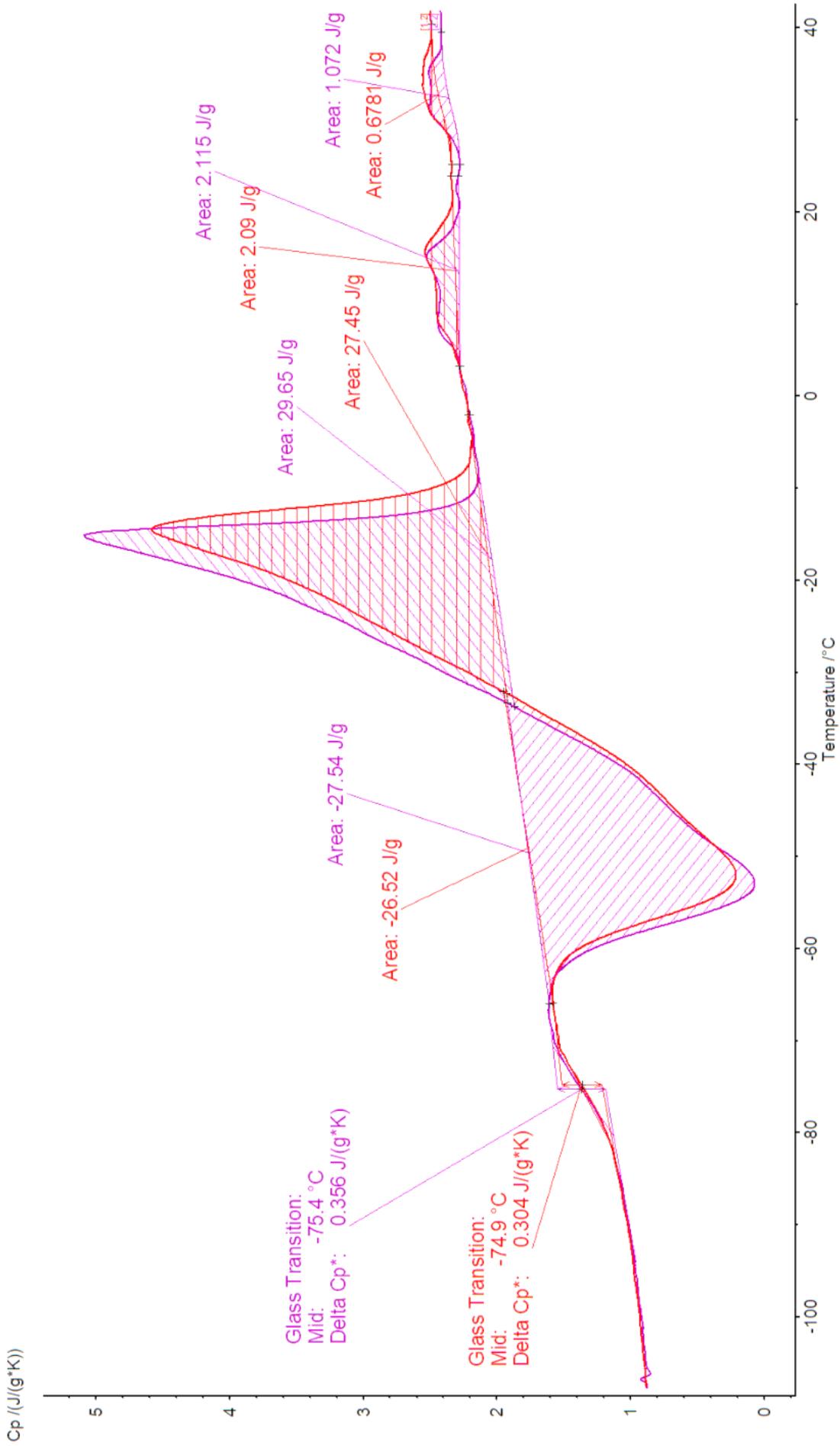


Рисунок 3.52 – Кривые ДСК образца сгущенного молока с сахаром и добавленной дистиллированной водой СГ96 при измерении стандартной температурной программой

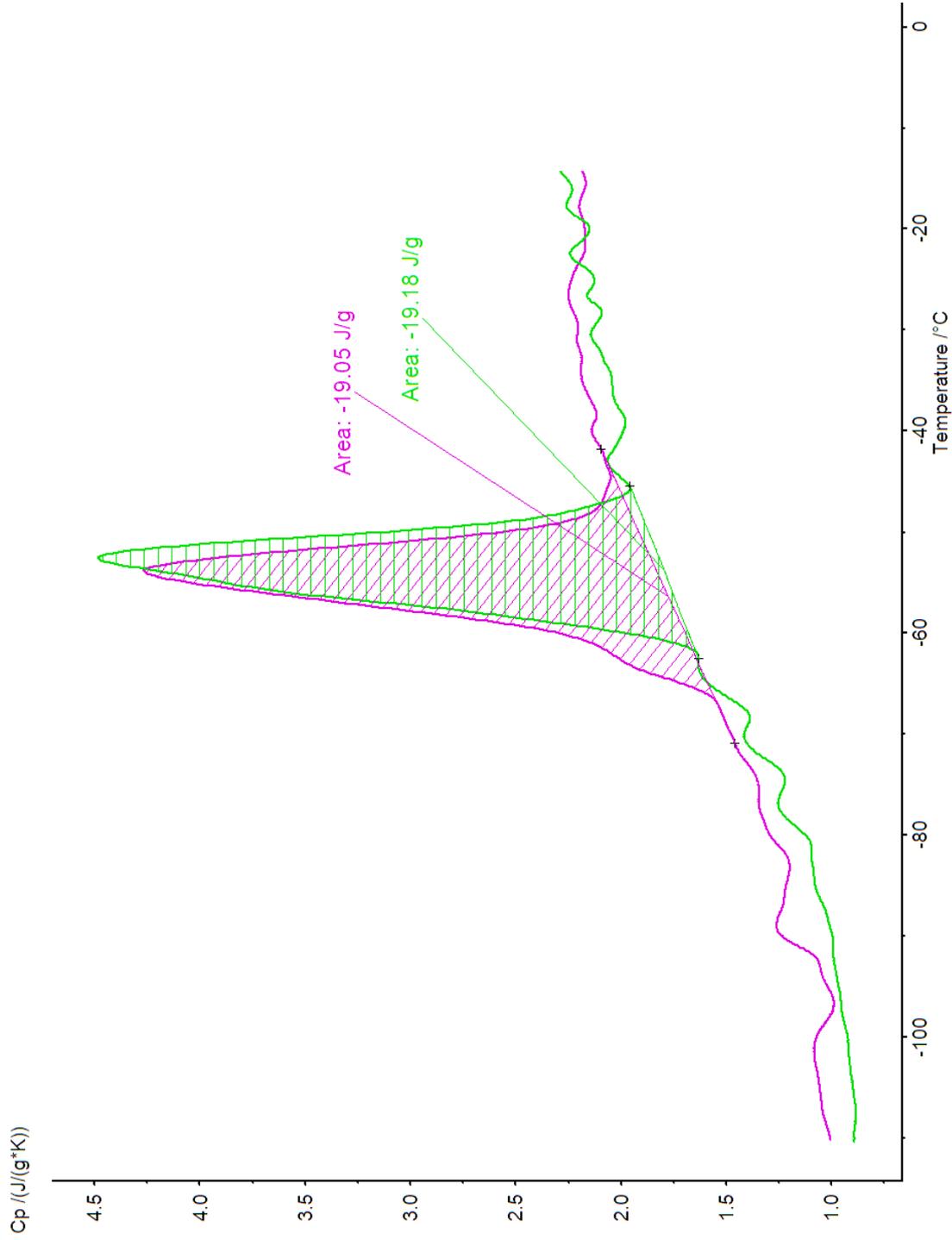


Рисунок 3.53 – Кривые ДСК образца гущенного молока с сахаром и добавленной дистиллированной водой СГ92 при измерении в процессе охлаждения стандартной температурной программой

На Рисунке 3.54 показаны результаты исследований сгущенного молока с сахаром по стандартной (красная, розовая и черная кривые) и модифицированной (желтая кривая) температурным программам. Полученные ДСК кривые были аналогичны ДСК кривым образца СГ96. При температуре минус 68,9 °С на диаграммах присутствовал изгиб 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) были близки между собой, соответственно в процессе замораживания выкристаллизовывалась малая часть влаги. При этом массовая доля влаги способная к кристаллизации составляла 5,8 %. При температурах выше нуля также были зафиксированы пики плавления низкотемпературных и высокотемпературных фракций молочного жира, энтальпия которых составляла соответственно 2,02 и 0,92 Дж/г. Измерения представленные выше позволили с высокой точностью определить температуру стеклования, но при определении количества плавящейся влаги погрешность данных опытов может быть несколько завышена ввиду того, что не вся вода успевает кристаллизоваться и пики кристаллизации и плавления накладываются друг на друга. Из многочисленных литературных источников известно, что снижение скорости охлаждения способствует кристаллизации большей части влаги [39, 75, 259, 273–275]. В связи с этим было принято решение снизить скорость охлаждения образцов с 10 до 1 °С/мин. При этом на основании предыдущих исследований температура стеклования всех образцов была не ниже минус 80 °С, соответственно этим значением температуры и был ограничен температурный диапазон медленного охлаждения. По достижению этой температуры скорость охлаждения увеличивали до 10 °С/мин. Однако снижение скорости охлаждения в модифицированной программе, также не способствовало кристаллизации всего объема влаги в процессе замораживания, что допустимо объяснить высокой концентрацией сухих веществ и присутствием молочных белков.

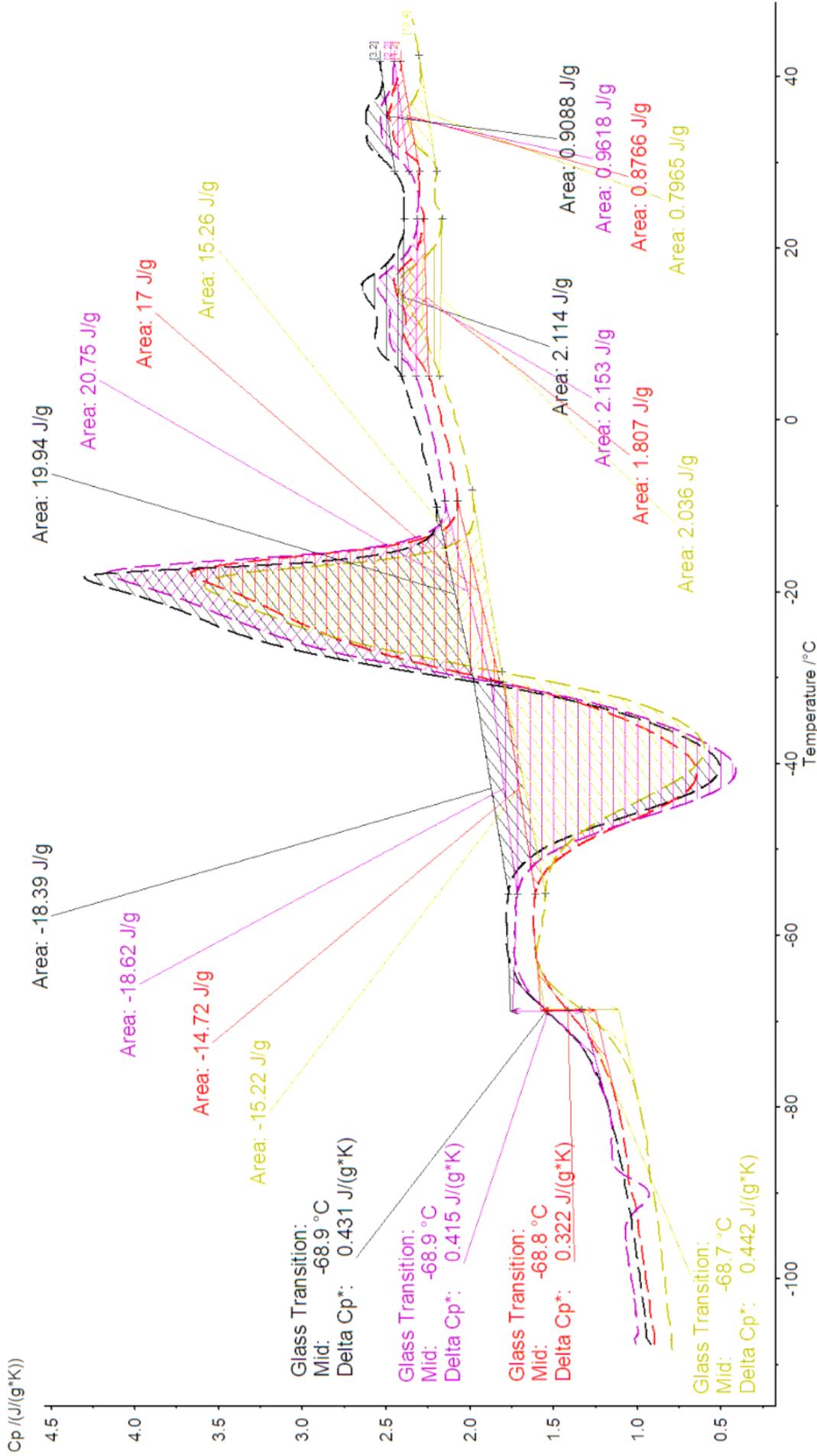


Рисунок 3.54 – Кривые ДСК образца стуженного молока с сахаром СГ и СГМ при измерении стандартной (красная, розовая, черная кривые) и модифицированной (желтая кривая) температурными программами

Применение циклической температурной программы (Рисунок 3.55) позволило кристаллизоваться большей части слабосвязанной влаги в образце, путем замены нагревания охлаждением в момент начала кристаллизации образца. Энтальпия пика плавления влаги в образце составляла 20,5 Дж/г, что соответствовало переходу в замороженное состояние 6,1 % массовой доли влаги. Кроме того, после кристаллизации воды при последующем нагреве температура стеклования выросла до минус 47,3 °С, что соотносится с теорией из работы Д. Шаве [7]: повышение скорости охлаждения способствует снижению температуры стеклования биополимера.

В Таблице 3.3 систематизированы полученные экспериментальные данные всех образцов сгущенного молока с сахаром в различном разведении.

Таблица 3.3 – Температура стеклования, энтальпия плавления и количество замерзающей влаги

Образец	Массовая доля влаги, %	Температура стеклования, $t_g$ , °С	Энтальпия плавления, $\Delta i$ , Дж/г	Масса замерзающей влаги СГ, г/100г
САХ65	35	-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	-47,3	20,48	6,1

Анализируя влияние влагосодержания на величину энтальпии плавления влаги в образцах становится явным, что наблюдаемые пики являлись именно пиками плавления воды. Результаты измерения температур стеклования также полностью согласовывались с тем, что при охлаждении раствора и замерзании части влаги, остальная ее часть концентрируется по сухому веществу в следствие чего возрастает температура стеклования.

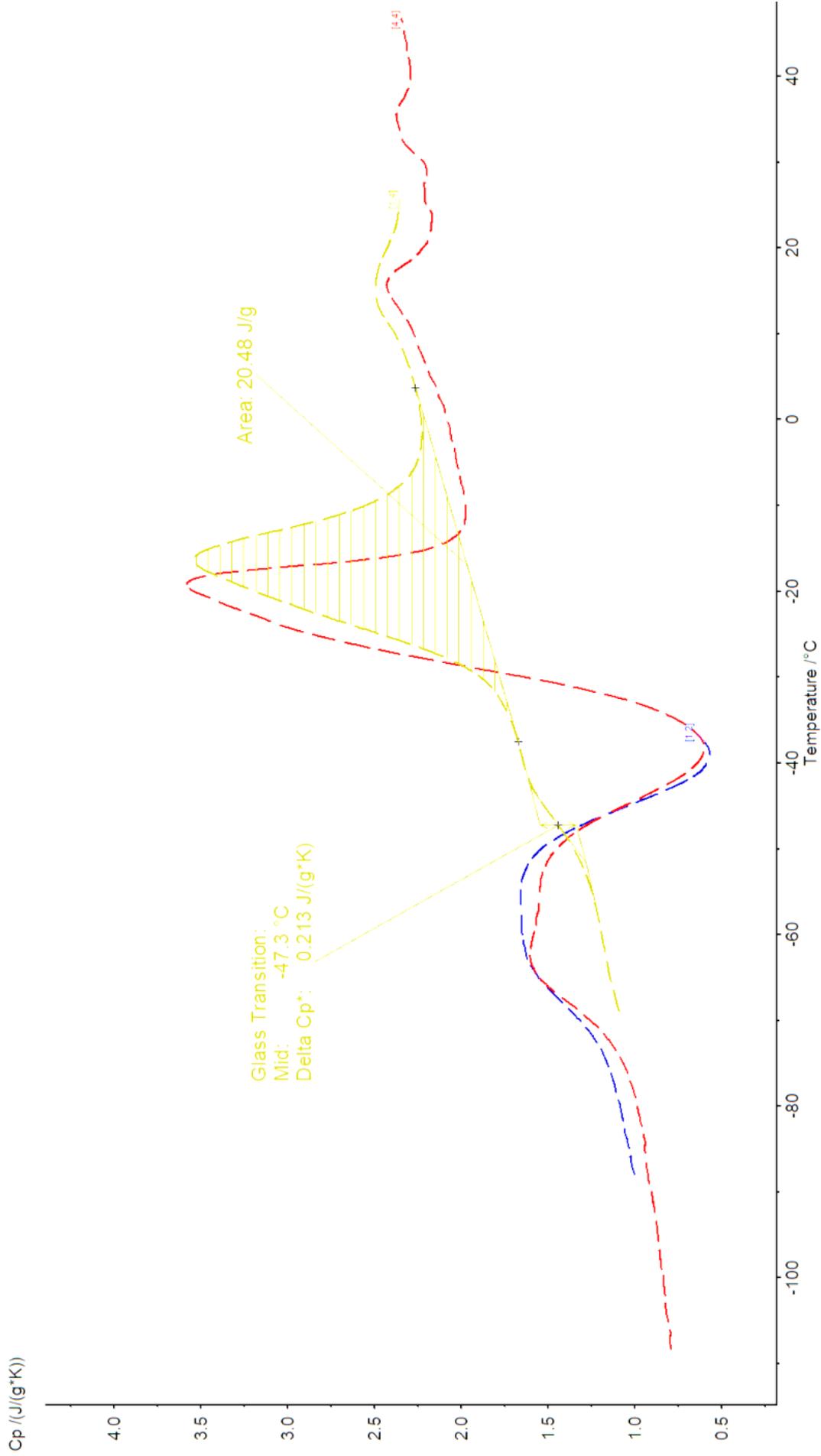


Рисунок 3.55 – Кривые ДСК образца сгущенного молока с сахаром СГМ и СГЦ при измерении модифицированной (красная кривая) и циклической (синяя и желтая кривые) температурными программами

Результаты исследования растворов сгущенного молока с сахаром позволили определить значительное число важных точек для построения линии солидус и линий стеклования фазовой диаграммы сухие вещества сгущенного молока с сахаром – вода (СВСГ - вода) (Рисунок 3.56). При этом значения массовых долей сухих веществ (ось x), соответствующих температурным точкам образцов, рассчитывали без учета содержащихся в сгущенном молоке жиров, т.к. они считаются инертным веществом. За точку эвтектики<sup>3</sup> (Эвтектика СГ) было принято значение начала пика плавления влаги СГ75 (влага в образце полностью кристаллизовалась в процессе охлаждения). Для построения линии ликвидус необходимы данные по криоскопической температуре исследуемых растворов, соответственно следующим этапом было ее определение.

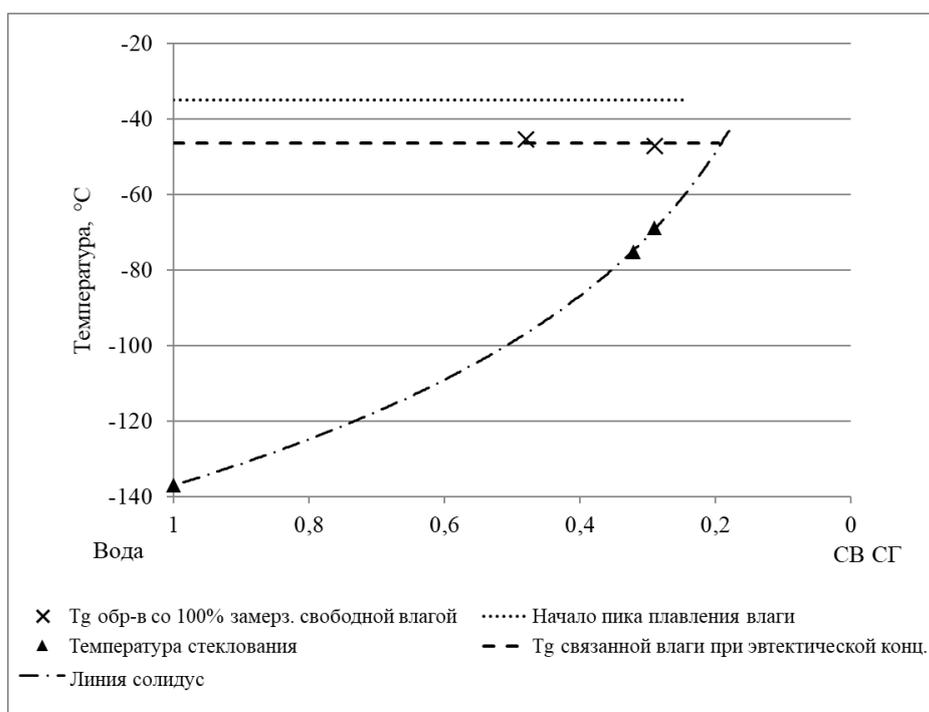


Рисунок 3.56 – Часть фазовой диаграммы СВСГ-вода

Определение криоскопической температуры образца СОМ43 осуществляли на осмометре-криоскопе ОСКР-1, для остальных образцов – методом термического анализа в низкотемпературной камере. На Рисунке 3.57 представлены полученные

<sup>3</sup> Соответствует составу жидкой фазы, находящейся в инвариантном равновесии с двумя или более твердыми фазами.

термограммы. При охлаждении образца сгущённого молока с сахаром (СГ) в низкотемпературном ларе при температуре минус  $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$  криоскопическую температуру зафиксировать не удалось. Предположительно это было связано с несколько завышенной скоростью охлаждения при высокой вязкости СГ. В связи с этим пробирку с образцом дополнительно теплоизолировали с целью снизить скорость охлаждения, что позволило получить значение криоскопической температуры  $t_{\text{кр}} = \text{минус } 32,2^\circ\text{C}$  (Рисунок 3.57, кривая СГм). В результате проведенных измерений для всех исследованных растворов была определена криоскопическая температура. Результаты исследований показаны в Таблице 3.4.

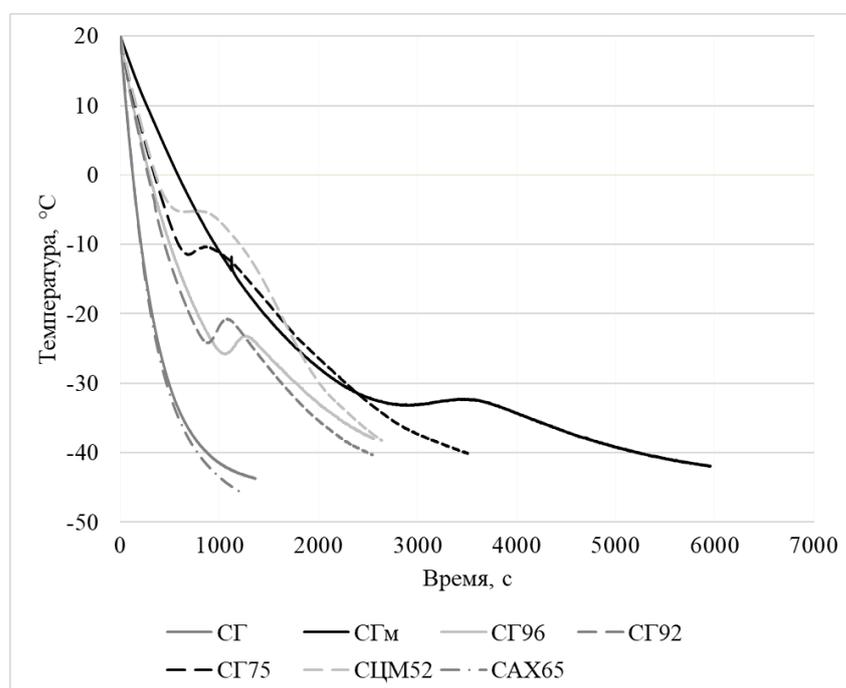


Рисунок 3.57 – Характерное изменение температуры образца при измерении криоскопической температуры

Таблица 3.4 – Результаты исследований криоскопической температуры

Образец	Криоскопическая температура, $^\circ\text{C}$
Эвтектика СГ	$-35,1 \pm 0,3$
СГ	не зарегистрирована
СГм	$-32,2 \pm 0,2$
СГ75	$-23,2 \pm 0,2$
СГ96	$-20,8 \pm 0,2$
СГ92	$-16,4 \pm 0,2$
СЦМ52	$-5,1 \pm 0,2$
СОМ43	$-3,1 \pm 0,1$
САХ65	не зарегистрирована

На основании проведенных измерений для сгущенного молока стало возможным построить кривую линии ликвидус для эвтектической диаграммы вода – СВСГ (Рисунок 3.58) и получить эмпирическую зависимость с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0,999$  (3.22), описывающую криоскопическую температуру раствора сгущенного молока с сахаром (СГ) в зависимости от количества сухих веществ (СВ) и содержащейся в нем воды.

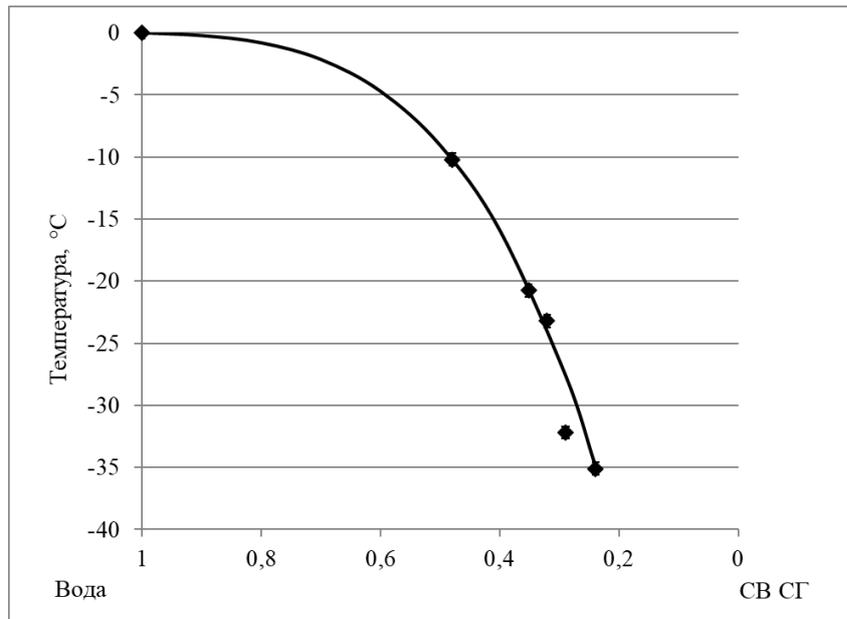


Рисунок 3.58 – Линия ликвидус

$$t_{\text{кр}} = -180,43 - 178,71 \cdot w' \cdot \text{LN}(w') + 66,38 \cdot \text{EXP}(w'), \quad (3.22)$$

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

Как видно из графика точка со значением криоскопической температуры сгущенного молока с сахаром «вылетает». Предположительно это связано с все еще высокой скоростью охлаждения образца, из-за чего он не успевал достичь своей действительной криоскопической температуры и данное значение было несколько занижено. В связи с этим данная точка не была использована в построении регрессионной зависимости, оценке ее точности и дальнейшем переносе линии ликвидуса на фазовую диаграмму.

Как итог представленных выше исследований была построена диаграмма фазовой системы «сухие вещества сгущенного молока с сахаром – вода» (Рисунок 3.59).



и стеклованию. При быстром охлаждении сгущенное молоко с сахаром стеклится при температуре минус 45,5 °С. При этом кристаллизация влаги может происходить частично или вообще отсутствовать.

### **3.2.3 Исследование свойств размороженного молока различной концентрации**

На данном этапе были исследованы свойства размороженных образцов молока с различным содержанием сухих веществ при одно- двух- и трехкратном циклах замораживания-оттаивания. Для оптимизации времени проведения эксперимента первоначально определяли внешнюю среду. Средняя продолжительность размораживания исследуемых образцов в зависимости от концентрации и внешней среды представлена на Рисунке 3.60. Так, время достижения образцами температуры  $(10 \pm 1)$  °С в водной среде для образца С1 составляло 46 минут, а для С4 – 33 минуты. При этом для размораживания в воздушной среде времени требовалось в 6,8 раза больше. В связи с этим все дальнейшее размораживание образцов проводили в водной среде.

После нагрева до температуры  $(10 \pm 1)$  °С массовую долю сухих веществ всех образцов приводили к значению 12,5 %. Образцы с одно- двух- и трехкратным циклами замораживания-оттаивания кодировали как  $C_{n_1} \dots C_{n_3}$  соответственно. В качестве контроля рассматривались восстановленные образцы сухого молока до концентраций 12,5 (Ск) и 25 (С2к) %. Образец С2 также исследовался при концентрации 25 % как модель-аналог сгущенного стерилизованного молока (кодировка  $C2_{c_1} \dots C2_{c_3}$ ).

Исследования титруемой кислотности размороженных образцов показали, что значимые изменения показателя отсутствовали независимо от количества циклов размораживания-оттаивания.

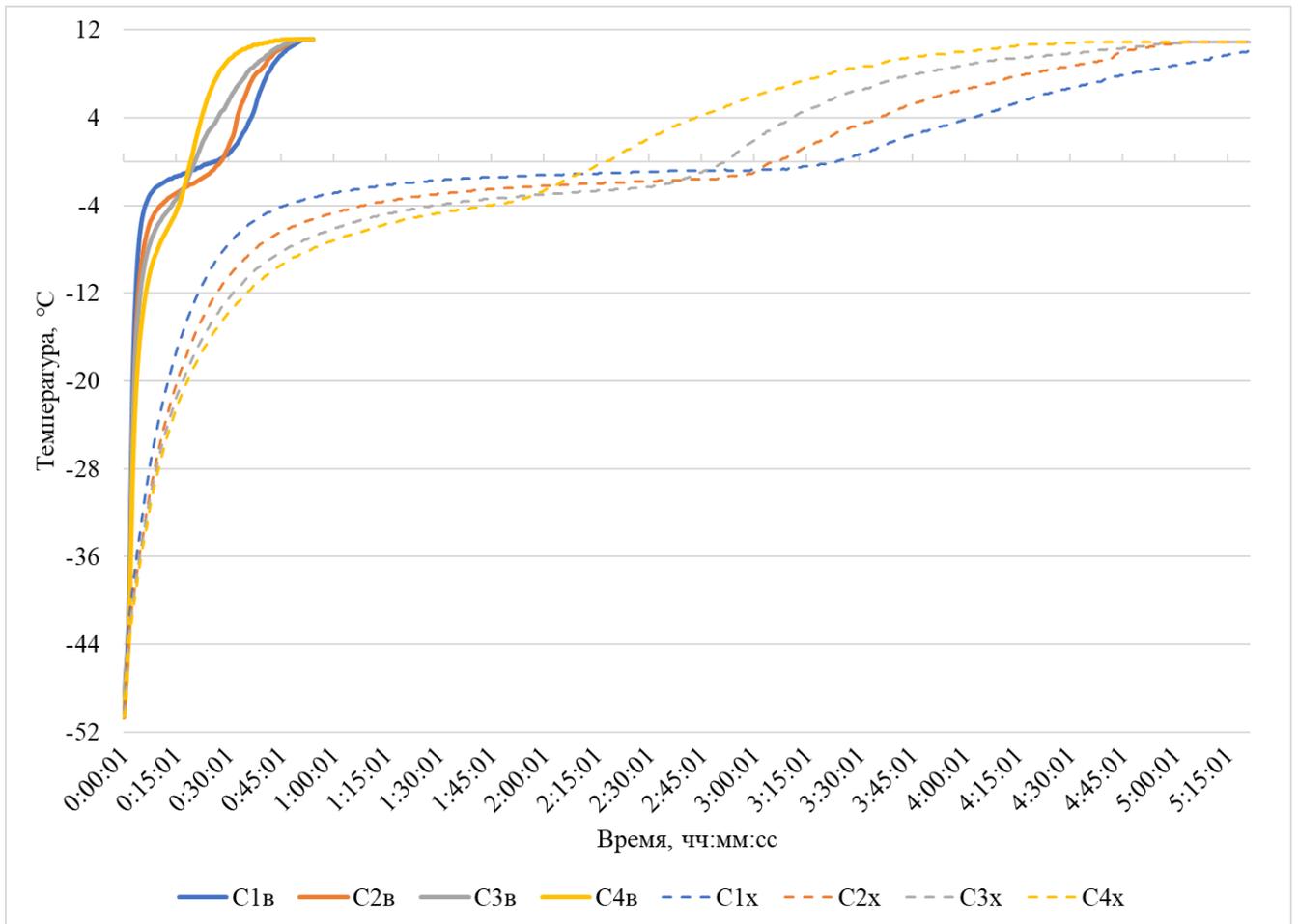


Рисунок 3.60 – Время размораживания исследуемых образцов молока в зависимости от способа размораживания (в – размораживание в воде при  $(10 \pm 1)^\circ\text{C}$ , х – размораживание в холодильной камере при  $(10 \pm 1)^\circ\text{C}$ )

Для определения термоустойчивости образцы, приведенные к массовой доле сухих веществ 12,5 %, анализировали при  $140^\circ\text{C}$ , а образцы  $\text{C2}_{\text{сн}}$  – при  $118^\circ\text{C}$ . При этом было принято, что отсутствие видимой коагуляции на протяжении более 20 минут соответствовало наличию термоустойчивости – 1, а менее ее отсутствию – (-1). Термоустойчивость образцов  $\text{C2}_{\text{сн}}$  параллельно исследовали по алкогольной пробе. При визуализации данных единице соответствовала 3 и выше группа термоустойчивость, а ниже – (-1). Результаты исследования представлены на Рисунке 3.61. Как видно из рисунка значимое влияние на термоустойчивость оказывало количество циклов размораживания-оттаивания и повышение концентрации замораживаемых объектов. Следует отметить, что на данном этапе исследования было выявлено наибольшее количество аномальных значений в исследуемых образцах, связанных с сырьем.

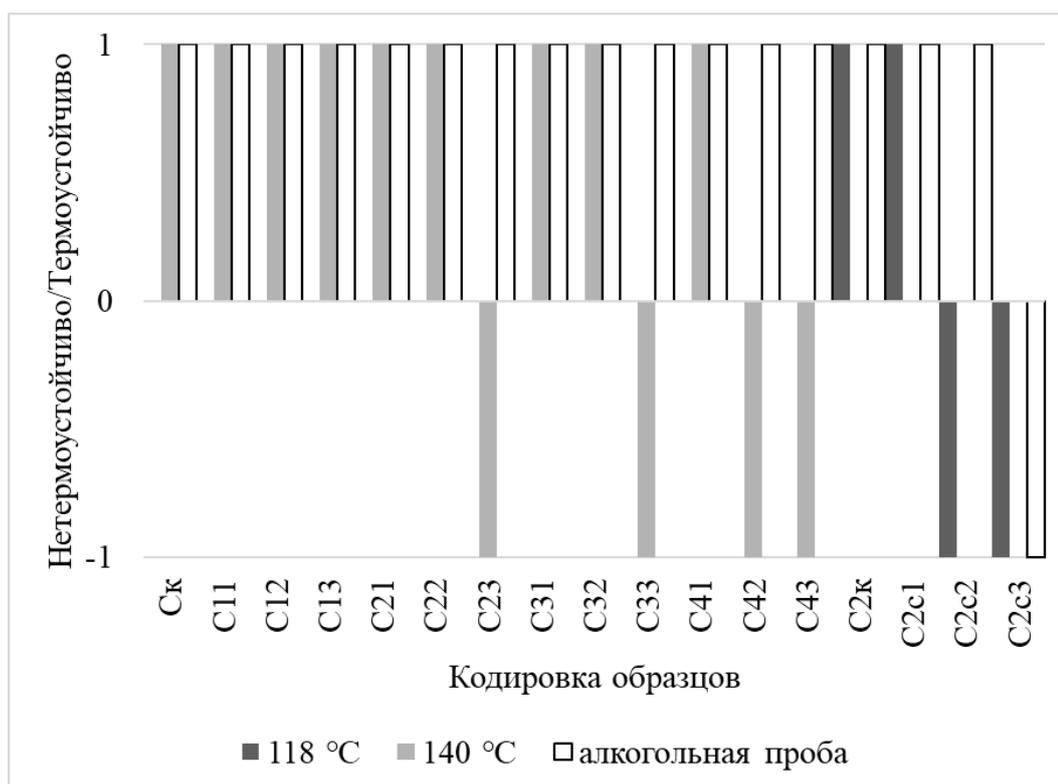


Рисунок 3.61 – Термоустойчивость размороженных образцов

Следующим этапом исследований являлось определение влияния концентрации и циклов замораживания-оттаивания на образование нерастворимого осадка в образцах С1<sub>1</sub>...С4<sub>3</sub>. Результаты представлены на Рисунке 3.62. Из рисунка видно, что на образование нерастворимого осадка непосредственное влияние оказывала концентрация замороженных образцов. Так, при концентрации замороженного молока 25 % образование осадка было выявлено на третьем цикле замораживания-оттаивания, в то время как для образцов С3 (37,5 %) – на втором. Таким образом, повышение концентрации демонстрировало тенденцию увеличения количества образовавшегося нерастворимого осадка в зависимости от проведенных циклов замораживания-оттаивания.

В работе были исследованы образцы С2<sub>с1</sub>- С2<sub>с3</sub> в случаях, имитирующих применение стерилизованного молока с горячими напитками (молоко:горячий напиток=1:1). Систему горячих напитков моделировали как безбуферный водный раствор с рН от 4,5 до 6,5 с шагом 0,5 (вода и молочная кислота) и температурой 90 °С с добавлением размороженного образца, подогретого до 90 °С. Стабильность системы (отсутствие признаков коагуляции) оценивалось как единица, а наличие

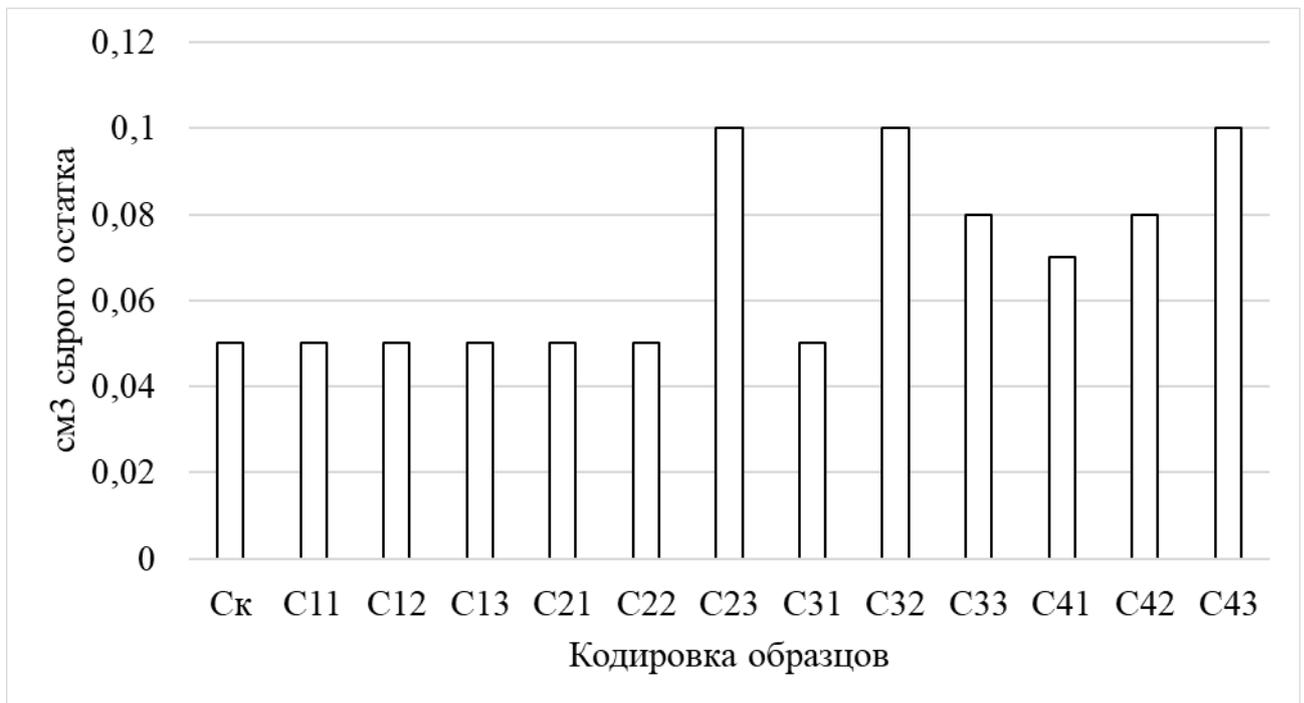


Рисунок 3.62 – Количество нерастворимого осадка размороженных образцов молока

хлопьев – (-1). Данные представлены на Рисунке 3.63. Как видно из рисунка основное влияние на стабильность системы оказывало количество циклов замораживания-оттаивания, что косвенно подтверждает дестабилизацию белка в результате механической компрессии при образовании льда. Следует отметить, что буферная емкость молока во всех исследованных образцах нивелировала pH водного раствора.

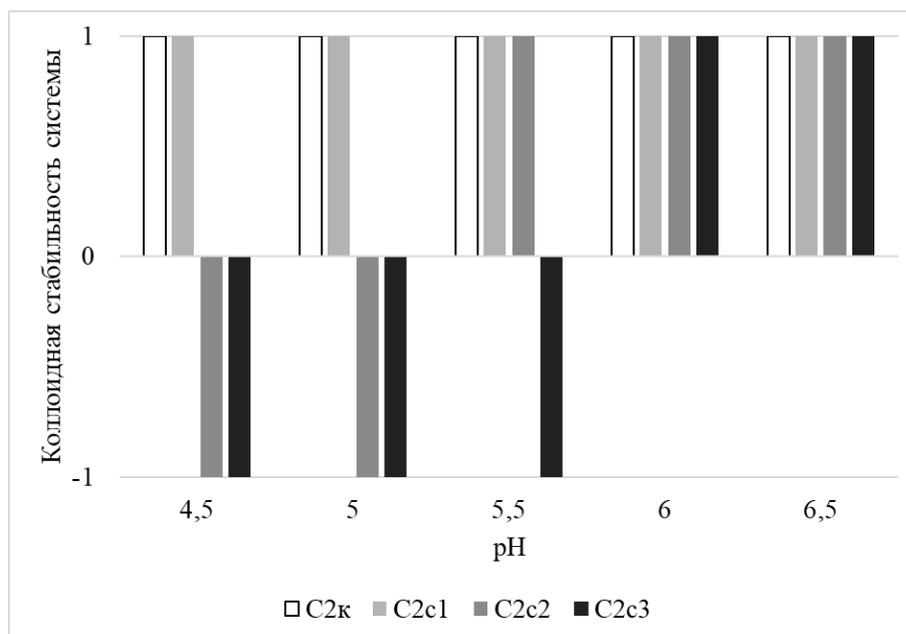


Рисунок 3.63 – Коллоидная стабильность системы молоко-водный раствор

Отдельным этапом было рассмотрено изменение в стабильности жировой фазы для образцов  $C_{11}...C_{43}$ . Для этого в качестве критерия оценки был задействован метод определения эффективности гомогенизации. Результаты представлены на Рисунке 3.64. Как видно из рисунка эффективность гомогенизации контрольного образца составляла 87,2 %. После замораживания она снижалась с увеличением концентрации исходного раствора. Наибольшее изменение было отмечено в образце  $C_{43}$  – 77,8 %. Таким образом установлено, что в процессе замораживания-оттаивания происходило образование свободного жира, что соответствует общим представлениям в данной области.

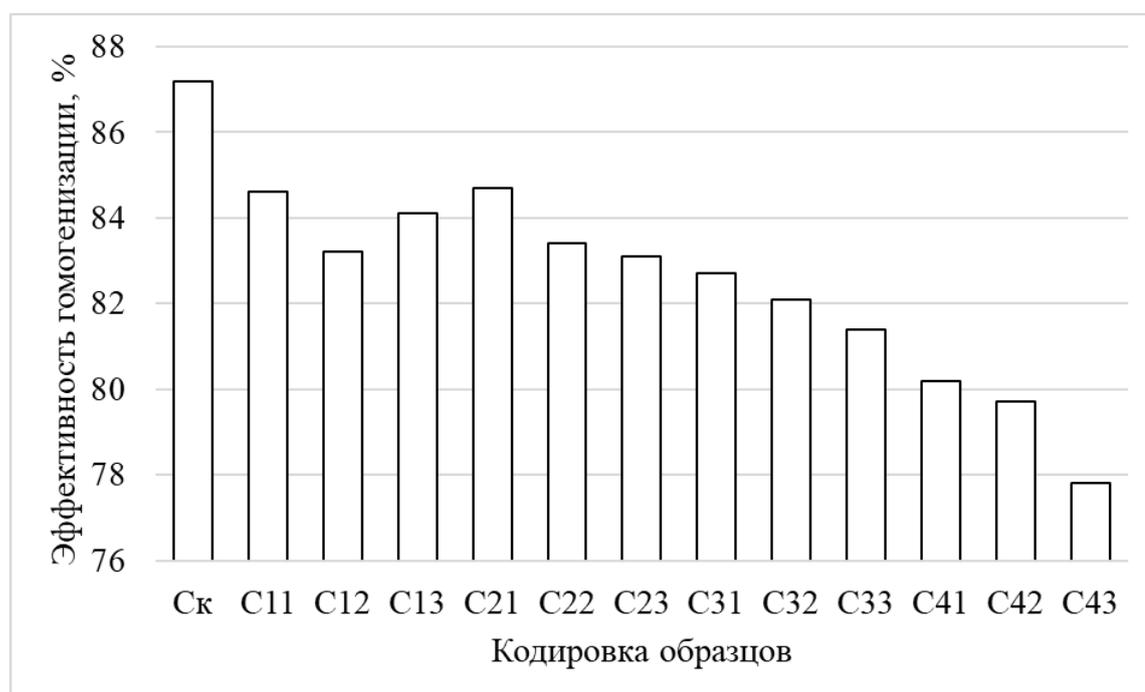


Рисунок 3.64 – Динамика эффективности гомогенизации в зависимости от концентрации и циклов замораживания-оттаивания молока

### Заключение

Проведенные исследования позволили определить методологические решения для получения температурных полей и распределений температур в любой момент времени в процессе нагревания и охлаждения стуженных и сухих молочных консервах.

Низкотемпературное хранение сухого цельного молока не выявило динамики физико-химических, функционально-технологических, термодинамических,

микробиологических и органолептических показателей лабораторных образцов и 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, в том числе при принудительной контаминации поверхности упаковки дрожжами и плесневыми грибами.

Установлены закономерности фазовых переходов влаги в моделях-аналогах и промышленных образцах сгущенного молока с сахаром при замораживании и оттаивании в зависимости от природы и концентрации растворенных компонентов. Разработан протокол для ДСК-исследований, включающий три температурные программы с различными скоростями охлаждения и последовательностью нагрев-охлаждение. Установлено, что применение циклической температурной программы позволило кристаллизоваться большей части слабосвязанной влаги в сгущенном молоке с сахаром. На базе проведенных исследований построена диаграмма фазовой системы «сухие вещества сгущенного молока с сахаром – вода». Практическая значимость данного этапа исследований заключается в определении температурных диапазонов кристаллизации влаги.

На моделях-аналогах сгущенного стерилизованного молока доказано, что количество циклов (до трех) замораживания-размораживания оказывает влияние на качественные характеристики восстановленного молока.

Разработано программное обеспечение для расчета времени охлаждения потребительской упаковки молочных консервов и «точки росы» в хранении для сухого молока в промышленной упаковке. Получены свидетельства о их государственной регистрации.

Таким образом полученные результаты обосновали дальнейшее исследования хранения молочных консервов в различных условиях с введением дополнительных факторов воздействия.

#### ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ ФОРМ СУХОГО МОЛОКА ПРИ ХРАНЕНИИ В РАСШИРЕННОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Решением проблемы производства молочных продуктов в немолочных регионах является переработка сухого молока, которое содержит все необходимые питательные компоненты, такие как белки (казеин и сывороточные белки), жир, лактозу, жирорастворимые и водорастворимые витамины, а также минеральные вещества [47, 276]. Кроме того, сухое молоко удобнее для транспортировки и хранения в сравнение с молоком-сырьем. Все вышеперечисленное послужило предпосылками к широкому распространению сухого молока в пищевой промышленности и у населения. В производственных условиях помимо включения в рецептуры молочных продуктов [124, 277, 278] его применяют в кондитерской [279, 280] хлебопекарной [281, 282], мясной [283] и др. отраслях пищевой промышленности, где оно используется как в восстановленном, так и в сухом виде. А для потребителя сухое молоко – это готовый пищевой продукт, который способен полноценно заменить употребление натурального молока в условиях его дефицита. Таким образом сухое молоко способствует обеспечению продовольственной безопасности, особенно в части доступности пищевой продукции независимо от региона проживания гражданина с учетом сложившейся структуры и традиции питания [284–286] что является одной из приоритетных задач государственной политики.

Все показатели качества и безопасности сухого молока можно разделить на две группы: нормируемые показатели, регламентированные нормативной документацией, и дополнительные, вводимые для детализации различных технологических свойств. К нормируемым показателям относятся ряд идентификационных физико-химических, органолептических и микробиологических показателей [43, 58, 287, 288].

Не менее важными показателями являются дополнительные функциональные и технологические свойства сухого молока, такие как активность

воды, гранулометрический состав, слеживаемость, регидратация и термоустойчивость. Активность воды ( $a_w$ ) является основополагающим фактором, определяющим стабильность сухого молока, поскольку она определяет температуру стеклования ( $T_g$ ), которая связана, например, с развитием слеживаемости и комкования и кристаллизацией лактозы [129, 269–271]. Кроме того, во время хранения от  $a_w$  сильно зависит снижение растворимости, окисление жиров и неферментативное потемнение [129, 130, 268]. Гранулометрический состав сухого молока определяет его внешний вид [289, 290], поведение при восстановлении [291, 292], поверхностную реакционную способность [172, 292] и характеристики текучести [293, 294]. Регидратационные свойства характеризуют поведение сухого молока в процессе восстановления. Ключевым свойством считается растворимость, так как плохо растворимые порошки затрудняют переработку и соответственно повышают экономические затраты производства. Также растворимость отвечает за качество восстановления – способность компонентов сухого молока переходить в стабильную суспензию [268, 295, 296]. Растворимость сухого молока распылительной сушки составляет более 99 %, в то время как вальцевой сушки около 85 % [233]. Термоустойчивость молока отвечает за способность восстановленного молока выдерживать последующую тепловую обработку без видимой коагуляции или гелеобразования [297, 298]. Особенно важной она становится при производстве рекомбинированных молочных продуктов, которые подвергаются стерилизации. Если термоустойчивость будет ниже требуемой, то в продукте белок коагулирует и выпадет в осадок во время или сразу после стерилизации [160, 299, 300].

Вышеперечисленные свойства сухого молока в большей степени зависят от свойств исходного сырья и технологии получения продукта. Однако и в процессе хранения могут происходить негативные изменения, связанные с многочисленными химическими реакциями и физическими процессами, протекающими под действием температуры и влажности. Сухое молоко допустимо хранить в широком диапазоне положительных температур и влажности. Тем не менее в российской нормативной документации его рекомендовано хранить при

температуре от 0 до 10 °С и влажности не более 85 %, а в мировой практике допустимо хранение до 25 °С и влажности не более 65 % [301]. К настоящему времени многие ученые мира [133, 156, 293, 302–308] исследовали влияние высоких положительных температур и различной влажности во время хранения, что в целом позволило сформировать понимание протекания негативных процессов в хранении сухого молока. Однако диапазон отрицательных температур детально не исследован и удалось найти лишь единичные работы, посвященные данному вопросу. Так, Mistry, V. V., & Pulgar, J. В. отметили снижение растворимости сухого обезжиренного молока при минус 20 °С на 105 день хранения [123]. Очевидно, что представленных исследований недостаточно для понимания процессов, происходящих при низкотемпературном хранении, а также их влияния на технологические и физические свойства сухого молока. Относительно промышленного способа хранения сухого молока, а также транспортирования, общепризнанным является размещение мешков на деревянных поддонах (палетах) по три в ряд не более 10 рядов в высоту. Таким образом возникает еще один фактор, который воздействует на продукт – нагрузка. При этом чем ниже ряд, тем большее на него оказывается воздействие. В период проведения исследований не удалось найти работ, которые изучали бы влияние нагрузки во время хранения на функциональные и технологические свойства сухого молока. Таким образом, целью этапа работы было изучение влияния различных температурных условий промышленного хранения на изменение функциональных и технологических свойств сухого молока, производимого на территории России. В том числе работа предполагала подтверждение и обновление литературных данных по этой теме, а также разработку рекомендаций по хранению сухого молока в расширенном температурном диапазоне.

#### **4.1 Температура как фактор продления срока годности сухого молока**

В работе были исследованы образцы СОМ и СЦМ, полученные от различных российских производителей. Их физико-химические показатели представлены в Таблице 4.1 Образцы герметично упаковывали и хранили на экспериментальном

стенде («минипалета») в течение 18 месяцев при температурах минус  $(30\pm 1)$  °С,  $(6\pm 1)$  °С и  $(25\pm 3)$  °С и относительной влажности воздуха от 40 до 80 %, максимально имитирующие производственные условия. Для исследования функционально-значимых показателей (титруемая кислотность, растворимость, термоустойчивость, микробиологические и органолептические показатели) хранение пролонгировали до 21,6 месяцев (с учетом коэффициента резерва 1,2 для 18 месяцев). Отбор проб и их анализ осуществляли каждые три месяца.

Таблица 4.1 – Результаты статистического анализа состава исследуемых образцов сухого молока

Наименование показателя	Значение	Вид продукта	
		СОМ (n=64)	СЦМ (n=47)
Массовая доля влаги, %	минимум	3,2	3,3
	максимум	4,7	3,9
	среднее $\pm$ SEM	$3,9\pm 0,09$	$3,6\pm 0,04$
Массовая доля жира, %	минимум	0,42	26,0
	максимум	0,49	29,0
	среднее $\pm$ SEM	$0,45\pm 0,005$	$27,3\pm 0,25$
Массовая доля белка, %	минимум	33,1	23,05
	максимум	36,7	27,28
	среднее $\pm$ SEM	$35,1\pm 0,2$	$25,1\pm 0,3$
Массовая доля лактозы, %	минимум	49,6	32,2
	максимум	54,5	38,5
	среднее $\pm$ SEM	$52,3\pm 0,35$	$35,3\pm 0,48$
Кислотность, °Т	минимум	17,1	17,1
	максимум	19,5	19,3
	среднее $\pm$ SEM	$18,3\pm 0,14$	$18,1\pm 0,12$
Индекс растворимости, см <sup>3</sup> сырого остатка		менее 0,05	0,07

n – количество образцов, SEM – стандартная ошибка среднего

#### 4.1.1 Изменение физико-химических и технологических показателей

**Содержание влаги и активность воды в сухом молоке.** С содержанием влаги в продукте и  $a_w$  непосредственно связаны основные изменения, происходящие в сухом молоке во время хранения. Результаты исследований содержания влаги и активности воды в сухом молоке представлены на Рисунке 4.1.

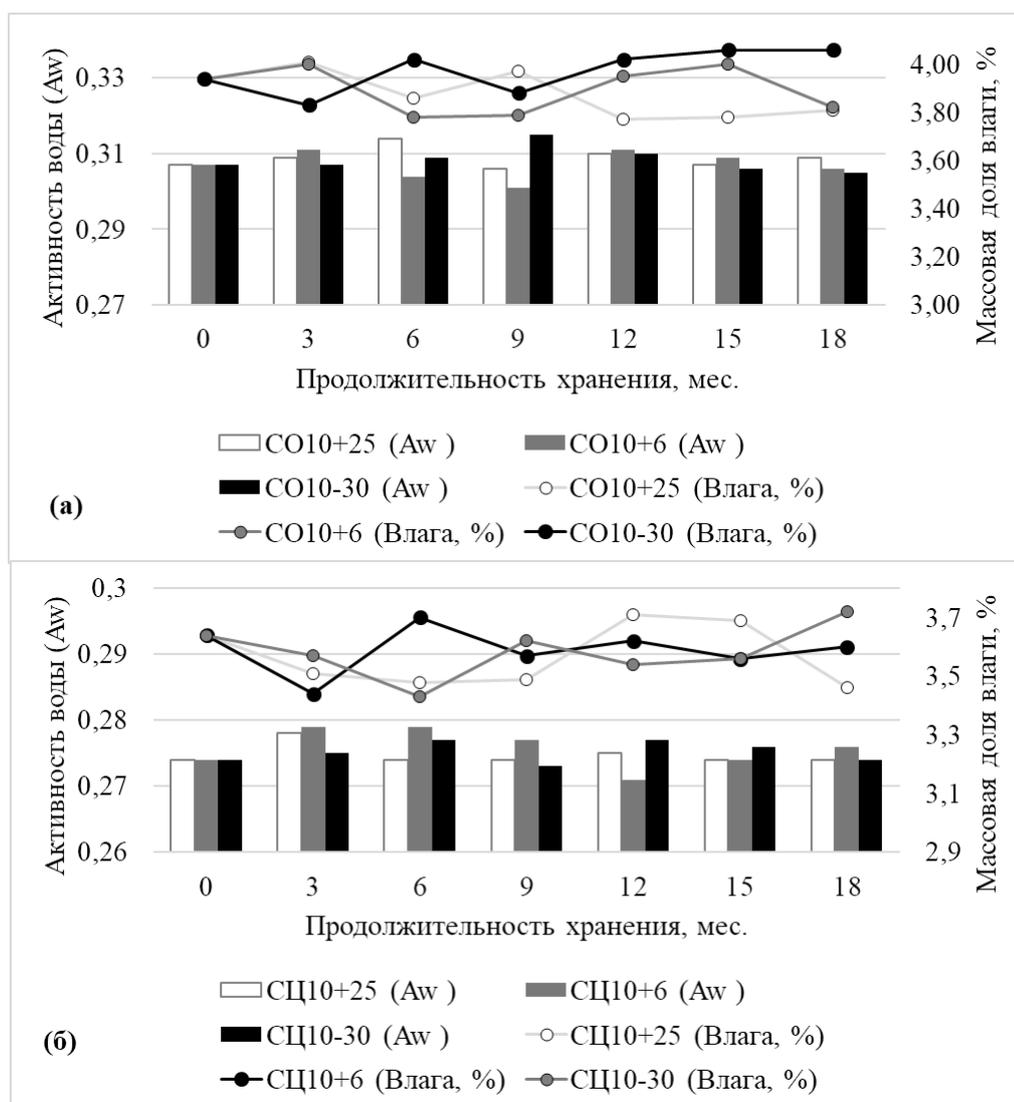


Рисунок 4.1 – Активность воды и массовая доля влаги в образцах СОМ (а) и ССМ (б) при хранении в 10 ряду в течение 18 месяцев

Содержание влаги в исследуемых образцах в нулевой точке не превышало рекомендуемых 5% [43, 271], а значения активности воды согласовывались с результатами других исследователей [2, 232, 271]. Среднее содержание влаги на протяжении 18 месяцев независимо от условий хранения составляло в СОМ – 3,77...4,08 %, ССМ – 3,42...3,76 %.  $A_w$  СОМ не превышала 0,315, а ССМ – 0,278. Регрессионный анализ результатов исследований не показал значимых коэффициентов, кроме свободного члена (анализ проводился с использованием критерия Стьюдента,  $\alpha = 0,05$ ), что позволило судить об отсутствии динамики показателей. Однако Ellahi с соавторами в своей работе отмечали увеличение содержания влаги в ССМ, упакованном в полиэтиленовые пакеты, при хранении в течение 120 суток при 15 и 40 °С [309]. При этом в исследованиях Yang с

соавторами не было существенного изменения  $a_w$  в течение 180 дней при хранении СОМ и СЦМ при температуре около 22°C в полиэтиленовых пакетах с застежкой-молнией [310]. В связи с этим, допустимо предположить, что значимая динамика влажности и активности воды отсутствовала из-за замкнутой герметичной системы, а также отсутствия влажностных колебаний окружающей среды.

**Краевой угол смачивания ( $\theta$ ).** Краевой угол ( $\theta$ ) между поверхностью порошка и каплей воды позволяет оценить смачиваемость сухого молока. Как правило, меньшие  $\theta$  соответствуют более высокой смачиваемости, тогда как большие  $\theta$  – более низкой [311, 312]. Результаты исследования показателя в течение 18 месяцев хранения представлены в Таблице 4.2. Исходное значение среднего  $\theta$  для образцов СОМ составляло  $16,87 \pm 1,96^\circ$ , а для СЦМ –  $53,33 \pm 1,86^\circ$ . Полученные результаты согласуются с данными, которые в своей работе приводят Angelopoulou с соавторами для СЦМ, а для СОМ предыдущие исследования O’Sullivan с соавторами показали иные, более высокие, значения [312, 313]. Расхождение в значениях среднего  $\theta$  для СОМ предположительно связаны с иной пробоподготовкой, которая заключалась в формирование цилиндрической таблетки. Данный метод способен значительно видоизменить структуру сухого молока, тем самым влияя на средний  $\theta$ . Тем не менее, полученные значения подтверждают, что частицы сухого молока, имеющие в составе своей поверхности жир (гидрофобный компонент), показывают меньшую смачиваемость и больший  $\theta$ , чем частицы с гигроскопичной поверхностью и меньшим  $\theta$  (Kim et al., 2002). Предыдущие работы рассматривали показатель  $\theta$  одномоментно, без изучения его динамики в хранении.

Таблица 4.2 – Значения среднего КУС для образцов СОМ и СМЦ на 0 и 18 месяцы хранения

Сухое обезжиренное молоко		Сухое цельное молоко	
Образец	Средний КУС	Образец	Средний КУС
СО0	$16,87 \pm 1,96$	СЦ0	$53,33 \pm 1,86$
СО0-30	$22,42 \pm 1,78$	СЦ0-30	$57,14 \pm 2,02$
СО5-30	$22,84 \pm 1,88$	СЦ5-30	$60,18 \pm 2,24$
СО10-30	$23,78 \pm 2,15$	СЦ10-30	$61,82 \pm 1,84$
СО0+6	$19,8 \pm 2,39$	СЦ0+6	$58,84 \pm 2,17$

CO5+6	21,73±2,08	СЦ5+6	59,64±1,96
CO10+6	22,8±1,65	СЦ10+6	60,61±2,47
CO0+25	25,82±1,51	СЦ0+25	66,15±1,73
CO5+25	35,42±0,92	СЦ5+25	68,98±2,47
CO10+25	39,92±1,37	СЦ10+25	71,35±2,07

CO0 и СЦ0 – Образцы СОМ и СЦМ на 0 месяц хранения

В процессе хранения исследуемых образцов максимальное увеличение значения среднего  $\theta$  было зафиксировано в 10 ряду при  $(25\pm3)$  °С и составило для СЦМ –  $71,35\pm2,07^\circ$ . Это косвенно подтверждает возможность образования свободного жира в массе продукта и прогнозирует снижение эффективности его растворения [311]. Наиболее интересные результаты были получены для СОМ. При высоких положительных температурах хранения отмечено повышение  $\theta$ , которое интенсифицируется местом хранения в зависимости от ряда. Так в образце CO10+25 значение среднего  $\theta$  выросло до  $39,92\pm1,37^\circ$ . Этот результат возможно объяснить отсутствием гомогенизации в технологии СОМ, что провоцирует выделение остаточного жира в хранение при высоких температурах и/или трансформационными изменениями белка. Динамика изменения значения краевого угла смачиваемости контрольного образца (0 мес.) и на 18-й месяц хранения в зависимости от внешних условий представлена на Рисунке 4.2.

Последующий статистический анализ среднего  $\theta$  показал значимую разницу между тремя группами хранения (минус  $(30\pm1)$  °С,  $(6\pm1)$  °С,  $(25\pm3)$  °С,  $p=0,008$ ) для СЦМ и между двумя группами (минус  $(30\pm1)$  °С) и  $((6\pm1), (25\pm3)$  °С),  $p=0,022$ ) для СОМ (двухпараметрический дисперсионный анализ с post-hoc тестом Тьюки). При этом данные дисперсионного анализа не смогли выявить наличие влияния ряда хранения на параметр среднего краевого угла смачивания.

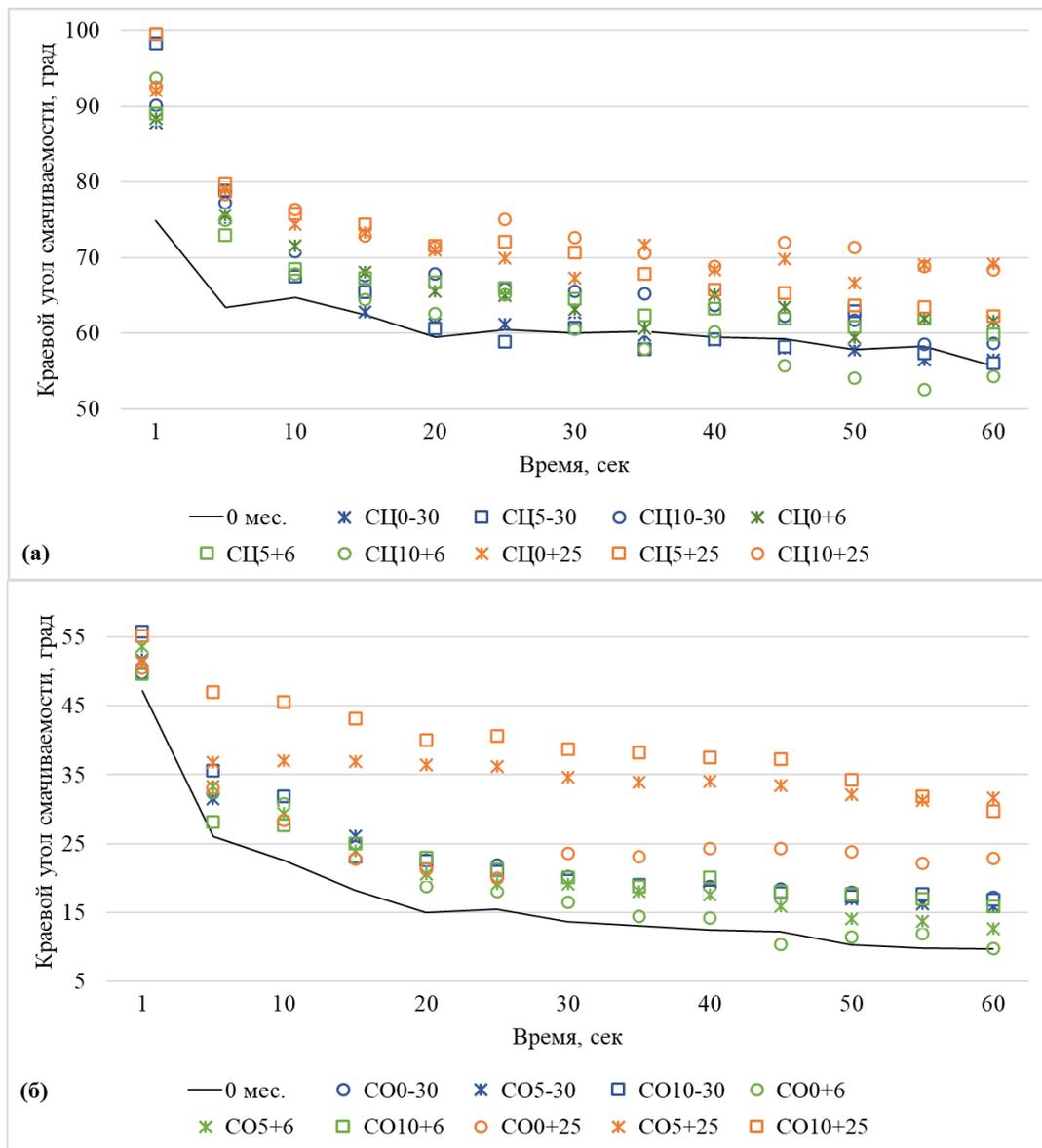


Рисунок 4.2 – Динамика краевого угла смачиваемости образцов СЦМ (а) и СОМ (б) на 18 месяцев хранения

**Титруемая кислотность.** Титруемая кислотность является характеристикой продукта, показывающей количество кислотных остатков в нем. Высокие значения кислотности, указывают на низкое качество продукта. Результаты представлены на Рисунке 4.3. Начальная кислотность образцов, закладываемых на хранение, составляла 17,1 и 17,3 °Т для СОМ и СЦМ соответственно. Учитывая коэффициент хранения для консервов – 1,2, продолжительность исследования была увеличена до 21,6 месяцев. Значимые изменения ( $p=0,038$ ) для СЦМ были отмечены на 12 месяцев хранения для образца СЦ10+25, которые составили 18,3 °Т. На 21,6-й месяц хранения только в образцах СЦ0+6 и СЦ0-30 не было отмечено значимых

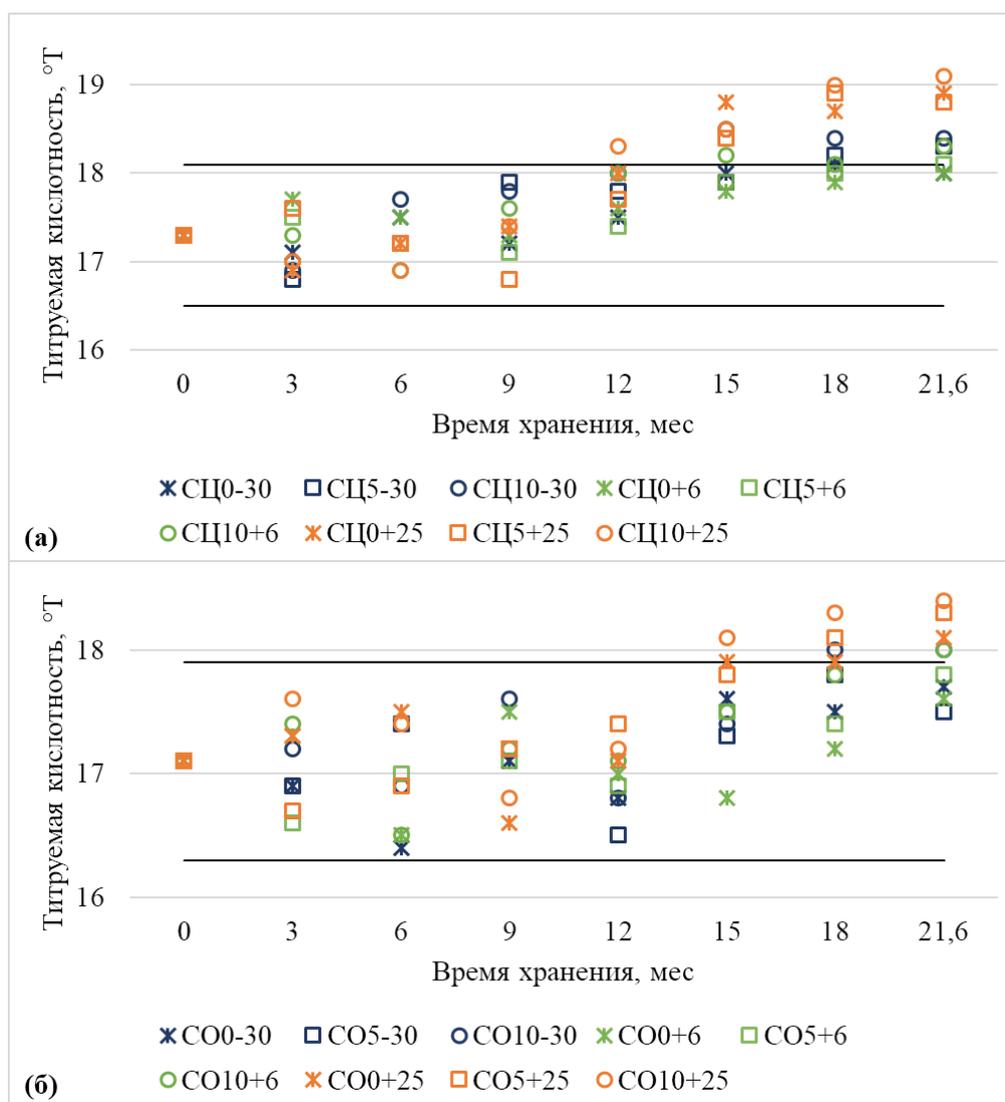


Рисунок 4.3 – Титруемая кислотность СЦМ (а) и СОМ (б). Линии на графиках указывают допустимый диапазон погрешности метода.

изменений. Максимальное изменение титруемой кислотности отмечено на 21,6 месяц хранения в образце СЦ10+25, которое составляло 19,1 °Т. Для образцов СОМ значимые изменения титруемой кислотности отмечены на 15-й месяц хранения. Наибольшая динамика соответствовала температурному режиму хранения (25±3) °С. Таким образом, допустимо утверждение, что инициация и интенсивность реакций увеличиваются с усложнением системы и повышением температуры. Аналогичная динамика в хранении сухого молока была отмечена Ellahi с соавторами [309], которую они связывали с возможным ростом психрофильных и термофильных микроорганизмов. Однако Chudy с соавторами объясняли повышение кислотности гидролизом, образованием свободных жирных кислот, процессом окисления жиров и реакцией глюкозы с белками и

фосфолипидами [314]. В целом, учитывая допускаемые диапазоны значения титруемой кислотности в РФ от 14 до 21 °Т для сухого молока [43], полученная динамика показателя не носила критического характера. В тоже время по Codex Alimentarius CXS 207-1999 верхнему диапазону титруемой кислотности соответствует 18 °Т [315]. Вероятно, значимым фактором в данной ситуации является начальное значение кислотности и можно предположить, что с его понижением интенсивность нарастания в хранение будет значительно ниже или оставаться на этом же уровне.

**Растворимость.** Важным функциональным свойством сухого молока является его растворимость, которая непосредственно связана с экономической эффективностью переработки сырья и качеством готовой продукции. Сухое молоко считается растворимым, если его индекс растворимости меньше или равен  $0,2 \text{ см}^3$  сырого остатка. Известно, что растворимость в основном зависит от состава, особенно от природы и структуры белков [316].

На Рисунке 4.4 представлены данные динамики растворимости СЦМ и СОМ в течение 21,6 месяцев хранения. Как видно из рисунка, оба продукта демонстрируют однотипную закономерность повышения нерастворимости. Индекс растворимости свежеизготовленных СЦМ и СОМ составлял менее  $0,1 \text{ см}^3$  сырого остатка. При этом растворимость СЦМ фактически не изменялась в течение первых трех месяцев хранения независимо от условий. Начиная с шестого месяца хранения были установлены значимые изменения для образцов СЦ0+25, СЦ5+25, СЦ10+25. Образцы СЦ10+25 на 18 месяцы 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  $(6\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  и минус  $(30\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ . Образцы СОМ показали отличную от образцов СЦМ закономерность изменения процесса растворимости, которая заключалась в меньшем разбросе значений в конкретный период измерений. С 15 месяца хранения отмечено критические

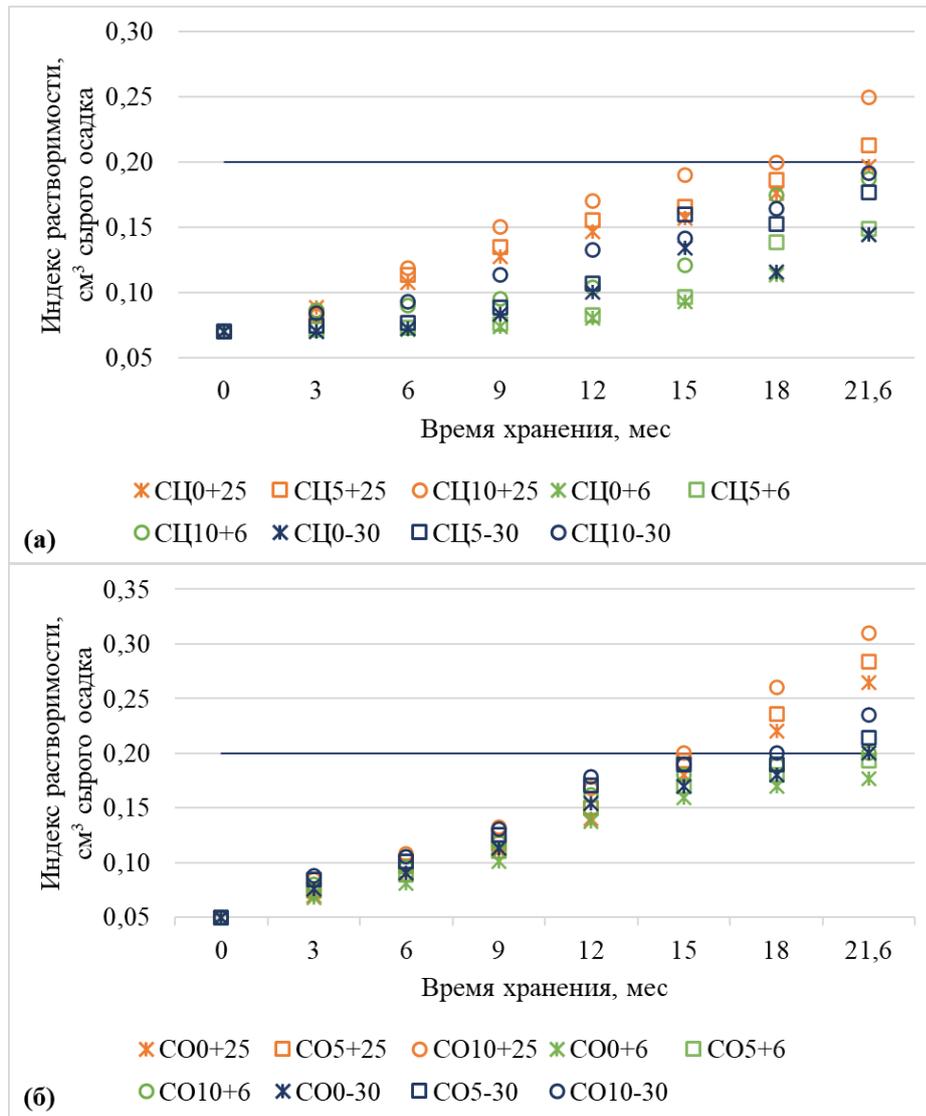


Рисунок 4.4 – Индекс растворимости СЦМ (а) и СОМ (б)

изменения показателя для образцов СО10-30, СО10+25, что коррелирует с ранее полученными данными [2, 309]. На 21,6 месяц хранения значения  $0,2 \text{ см}^3$  сырого остатка не превысили образцы СО0+6 и СО5+6.

Результаты анализа полученных данных, представленный в виде соотношения значений показателя образца в конечной и начальной точках исследований, продемонстрированы на Рисунке 4.5. Установлено, что наиболее значимо изменения протекали в образцах СОМ. В частности, наибольшее изменение показателя было отмечено в образце СО10+25 и СЦ10+25, которые составили 6,2 и 3,6 соответственно. Указанное изменение предположительно связаны с потерей нативных свойств белков, что соответствует общим представлениям о старении биомакрополимеров по данным Горбатовой К.К. [317].

Наименьшие изменения отмечены для С00+6 – 3,5, а для СЦ0+6 и СЦ5+6 и СЦ0-30 – 2,1.

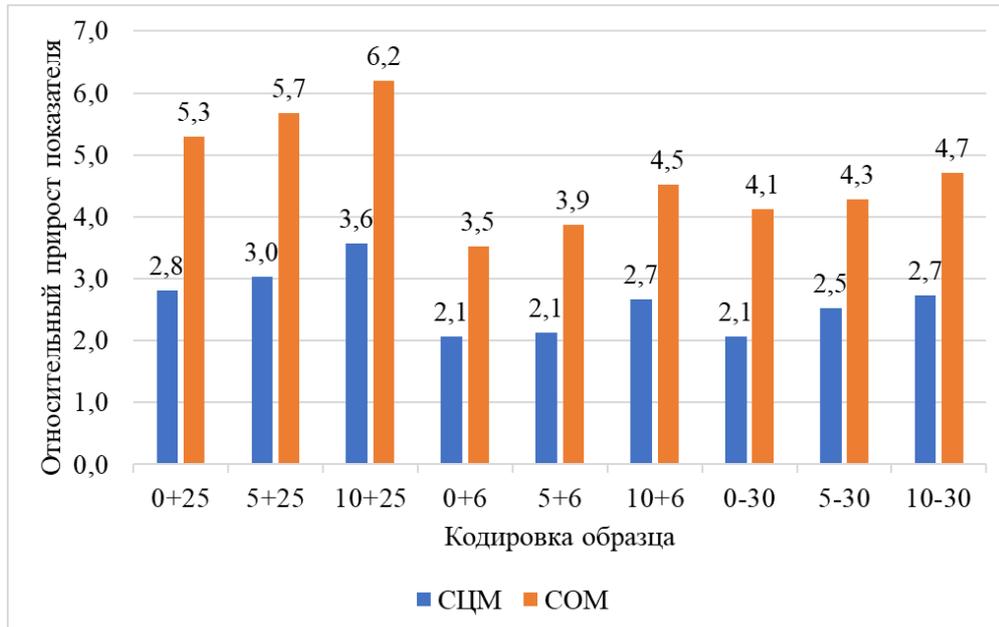


Рисунок 4.5 – Соотношения значений индекса растворимости образцов СЦМ и СОМ в конечной и начальной точках исследований

**Термоустойчивость.** Термоустойчивость восстановленного молока является важным фактором в его дальнейшей переработке и предопределяет свойства готовой продукции. Данный показатель, по сути, интегральный и формируется на базе химических и физических свойств системы. В рамках исследований была определена динамика термоустойчивости СЦМ и СОМ в хранение (Рисунок 4.6). Результаты исследования показали, 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  $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$ . Так, диапазон значений показателя на 21,6 месяца хранения составлял для СЦМ 12,1...15,3, а для СОМ 16,9...19,7. Учитывая ранее представленные данные о снижении растворимости [47, 226, 298], аналогичная динамика термоустойчивости подтверждает деградационные процессы, связанные с белковой фазой. В диапазоне температур  $(6 \pm 1)^\circ\text{C}$ , минус  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  динамика показателя изменялась менее интенсивно.

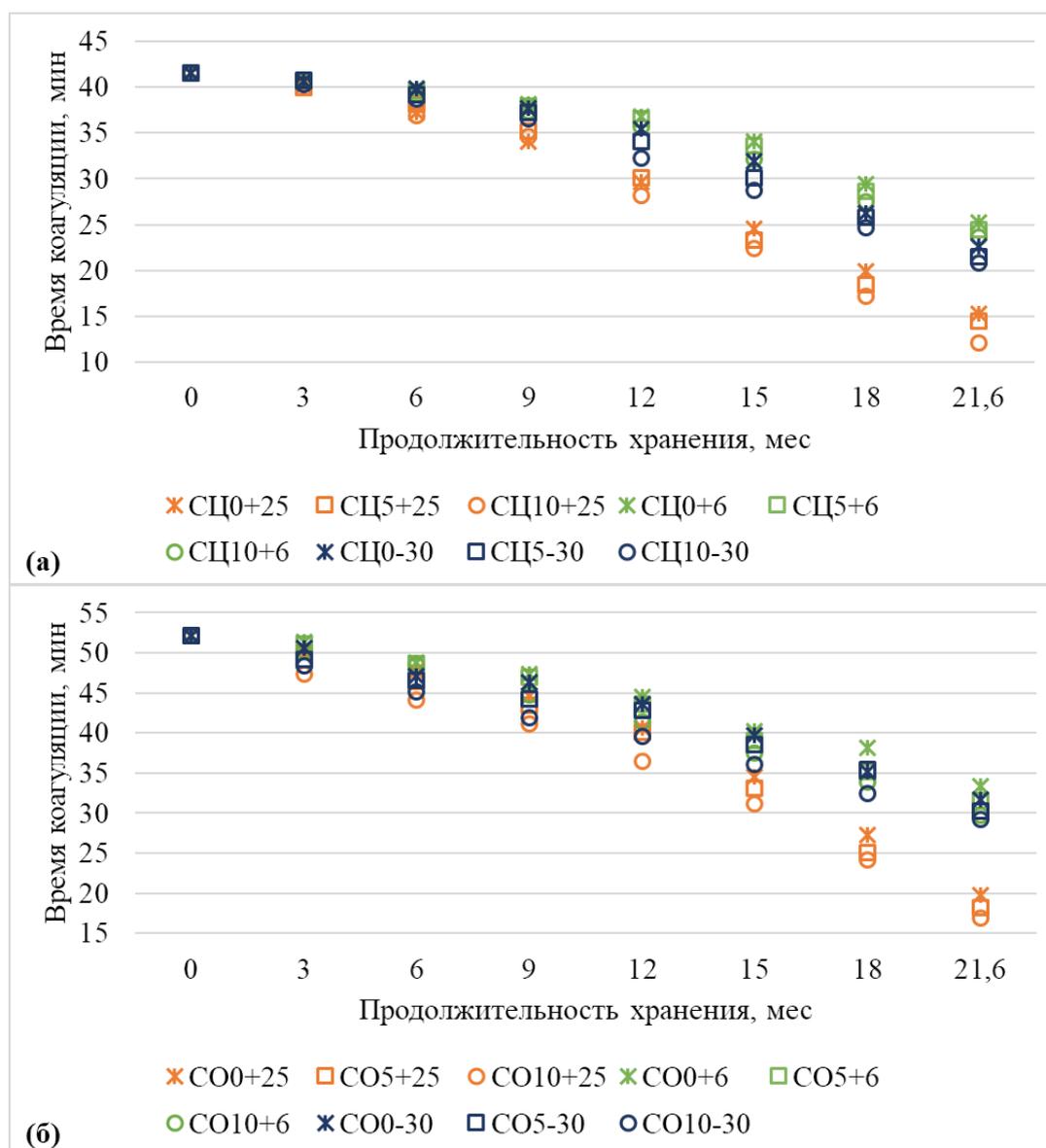


Рисунок 4.6 – Термоустойчивость восстановленных образцов СЦМ (а) и СОМ (б) в зависимости от условий хранения

Отсутствие нормируемых данных по значению рациональной экспозиции усложняет процедуру оценки результатов исследований. С связи с этим, для анализа изменений последовательно нами введен ряд оценочных алгоритмов группового и межгруппового сравнения.

На первом этапе был осуществлен анализ изменений в рамках одной температурной выборки – фактически была определена разница показателя в хранении в зависимости от расположения продукта. При этом в качестве базового аргумента было использовано значение 0 ряда в данной группе. Результаты представлены на Рисунке 4.7. Положительные разницы аргументов

соответствовали значимому изменению показателя в сторону его уменьшения. Отрицательные значения показывали повышение термоустойчивости. Мы предполагаем, что повышение термоустойчивости – это аномалия, связанная с неоднородностью забора образцов и/или методологическими аспектами данного способа оценки. В любом случае указанные результаты не нивелируют закономерность снижения термоустойчивости СЦМ и СОМ в хранении.

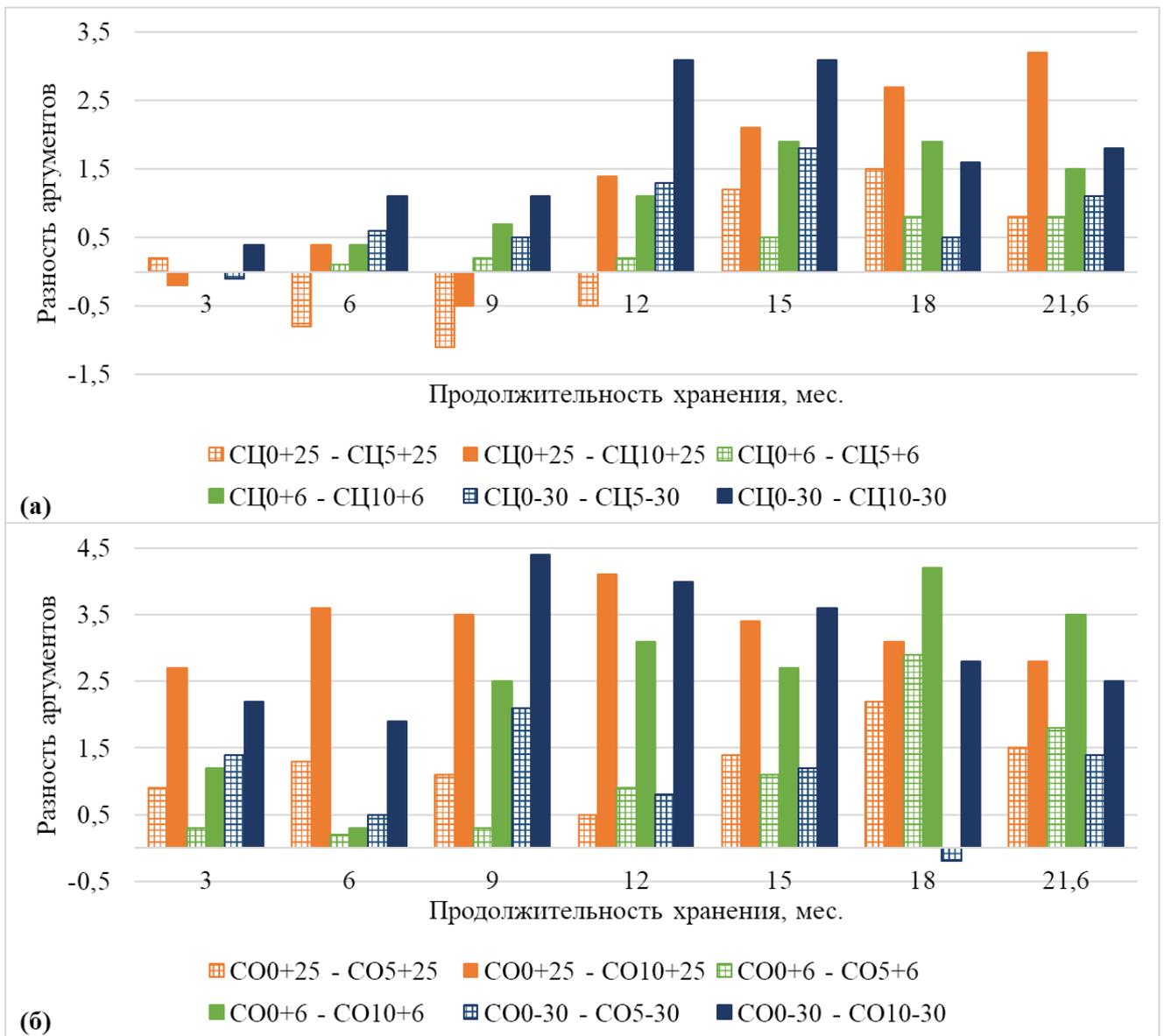


Рисунок 4.7 – Групповая интерпретация термоустойчивости СЦМ (а) и СОМ (б) при одной температурной выборке в зависимости от места расположения продукта

На втором этапе была осуществлена оценка динамики термоустойчивости однотипных условий хранения по сравнению с контрольным во всем диапазоне температур хранения. Для этого была рассчитана разность показателей

термоустойчивости контрольного и соответствующего экспериментального образца в каждой конкретной точке забора информации. Результаты представлены на Рисунке 4.8. Установлено, что максимальные изменения по сравнению с контрольным режимом хранения происходили при  $(25\pm 3)$  °С. При отрицательных температурах хранения изменения термоустойчивости были минимальны по сравнению с контрольными значениями. Наличие минусовых значений на Рисунках 4.7 и 4.8 не отрицает указанной закономерности.

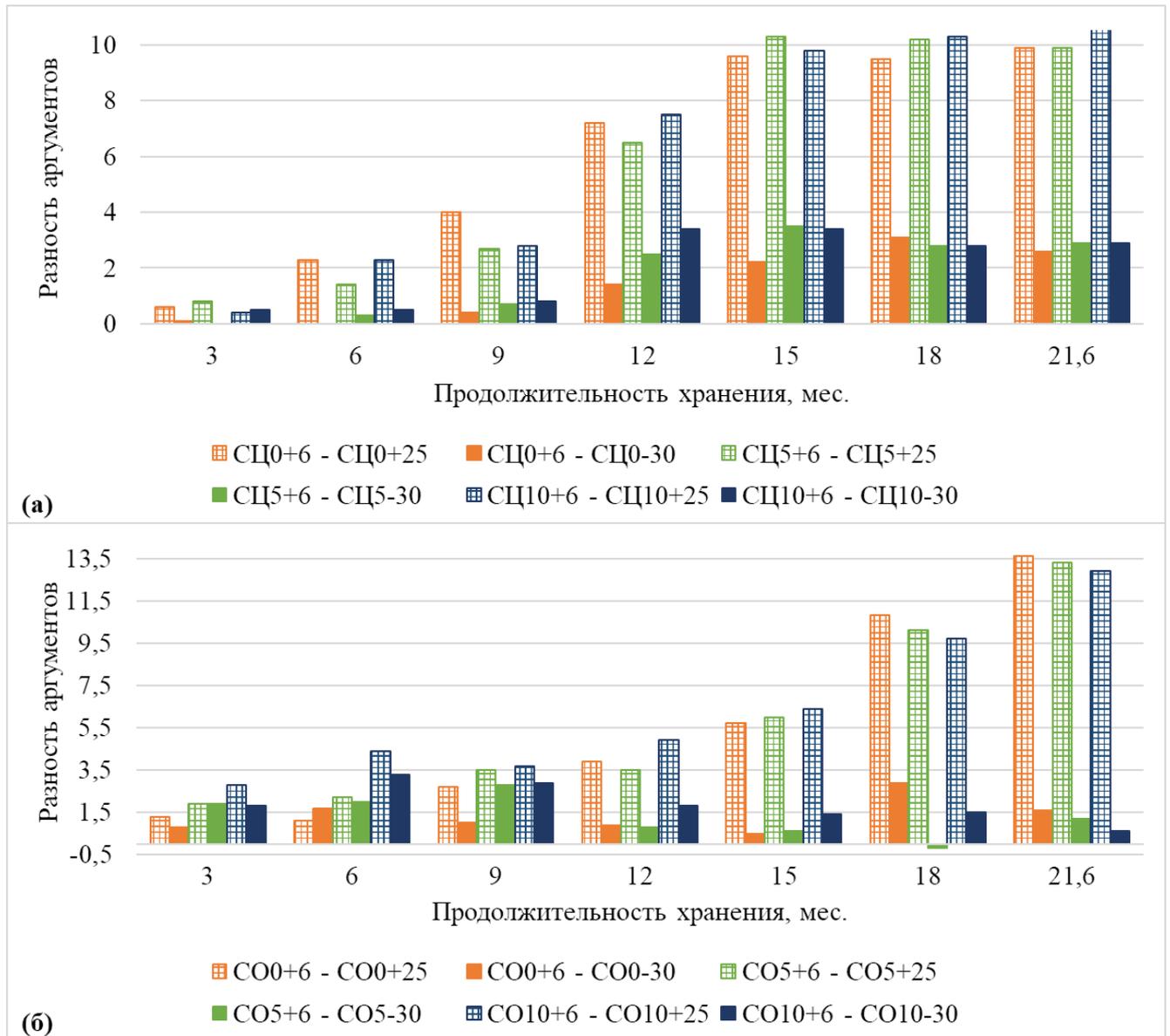


Рисунок 4.8 – Групповая интерпретация термоустойчивости ССМ (а) и СОМ (б) при однотипных условиях хранения по сравнению с контрольным во всем диапазоне температур

Третьим этапом был предложен алгоритм межгрупповой оценки динамики термоустойчивости в ССМ и СОМ при хранении с условным обнулением разницы

в первоначальном значении показателя. Для этого от значения СОМ (выбор обоснован большим числовым выражением термоустойчивости) вычитали аналогичный показатель СЦМ. Модуль разницы полученных значений с 10,6 мин (разница показателей СОМ и СЦМ в свежеработанном продукте) фактически характеризовала динамику роста/снижения термоустойчивости, учитывая отличия в начальной точке. На наш взгляд, данный подход несколько относителен, но позволяет более детально представить динамику термоустойчивости СЦМ и СОМ в сравнении.

Полученный результат подтвердил закономерности снижения термоустойчивости: от минусового хранения к плюсовому (Рисунок 4.9). При этом инициация значимых изменений отмечена на 15 месяце хранения.

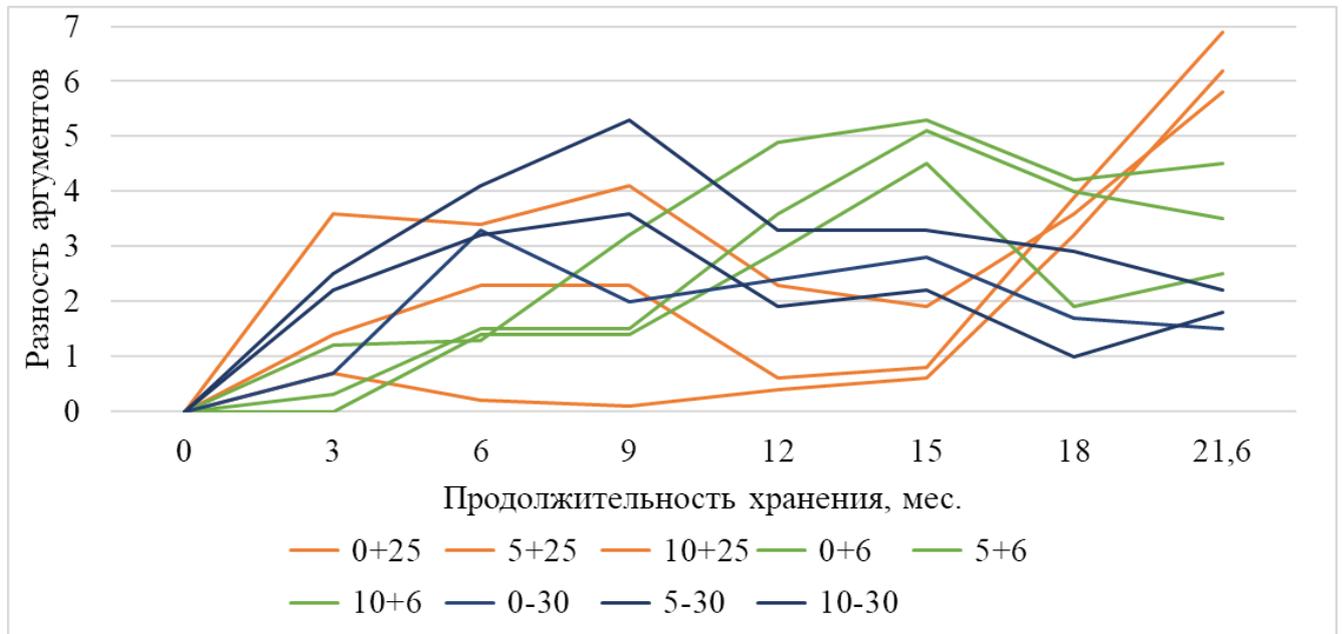


Рисунок 4.9 – Межгрупповая оценка термоустойчивости СЦМ и СОМ с условным обнулением первоначального значения

#### 4.1.2 Изменение микробиологических показателей

Одними из основных показателей стабильности продукта в хранении являются его микробиологические характеристики. В связи с этим был проведен ряд исследований, в ходе которых установлено отсутствие значимой динамики допустимых уровней содержания микроорганизмов независимо от температуры хранения и расположения продукта в палете. В качестве примера на Рисунке 4.10

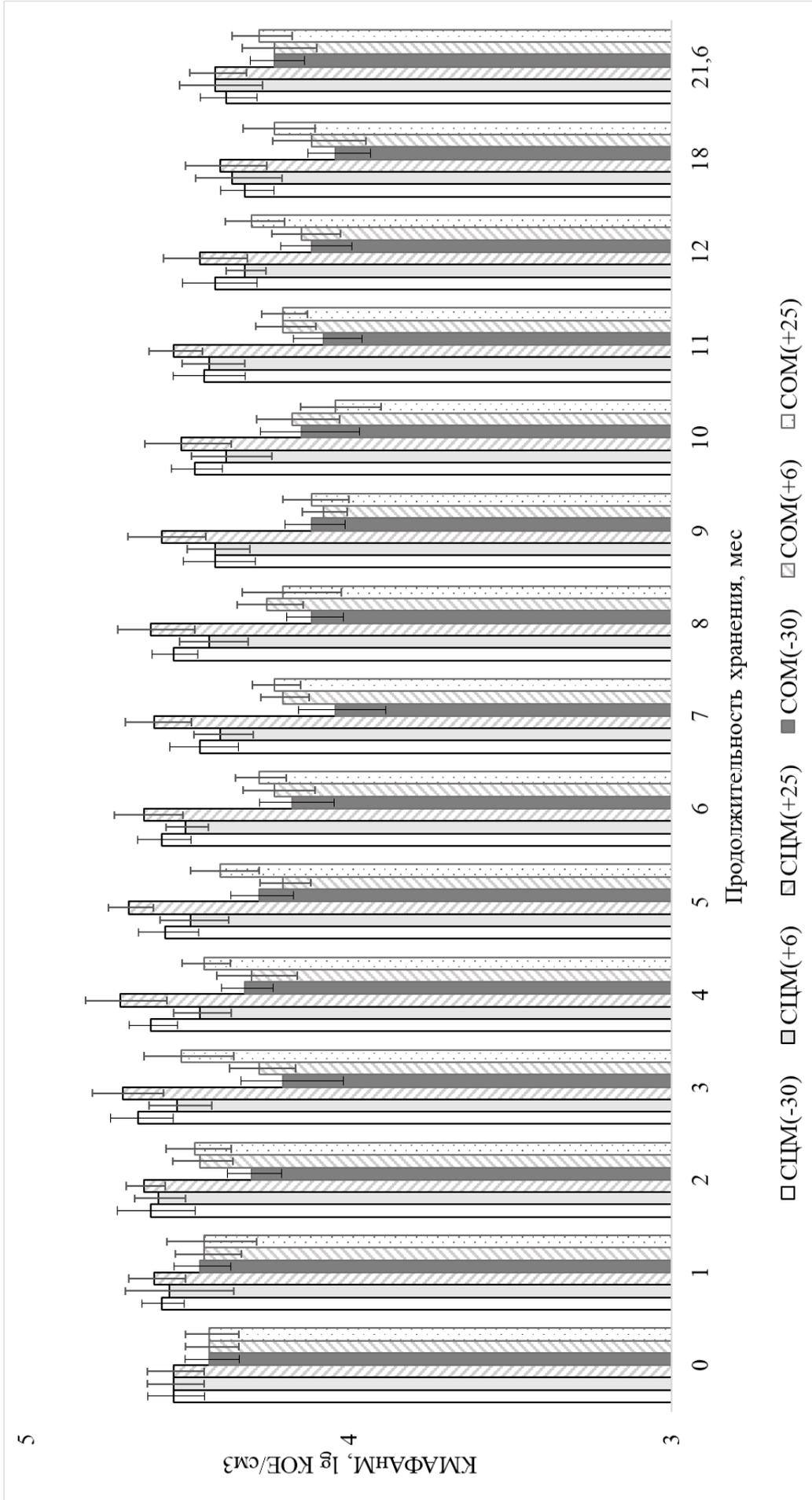


Рисунок 4.10 - Динамика микроорганизмов в сухом молоке в процессе хранения при различных температурах

представлена динамика КМАФАнМ в исследуемых объектах при разных температурах хранения в 5 ряду палеты. По остальным микробиологическим характеристикам (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».

Полученные результаты подтвердили, что снижение растворимости и термоустойчивости, а также повышение кислотности сухого молока, были связаны с деградиационными процессами абиогенной природы.

#### 4.1.3 Изменение органолептических показателей

Определение органолептических показателей проводили в 14 образцах каждого вида (СОМ и СЦМ). Результаты исследований представлены на Рисунке 4.11. В соответствие с полученными данными для сухого цельного молока наибольшая динамика снижения балльной оценки органолептических показателей была зафиксирована в образцах СЦ10+25 и СЦ5+25 в большей степени по показателю «консистенция». Для образцов было характерно массовое образование комков разных размеров, которые при физическом воздействии разрушались (Рисунок 4.12). Количество и размеры комков зависели от внешних условий: температуры, места расположения и продолжительности хранения. При этом наибольшие изменения были 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  $(6\pm 1)^\circ\text{C}$  и  $-(30\pm 1)^\circ\text{C}$  комки были значительно меньшего размера (для  $(6\pm 1)^\circ\text{C}$  – до сантиметра, для минус  $(30\pm 1)^\circ\text{C}$  – 2-3 см) и разрушались при легком воздействии. В образцах СОМ значимых изменений на всем периоде хранения не наблюдалось.

Таким образом, с повышением массовой доли жира увеличивалось количество комков и их размер. Возможно, это явление связано с образованием свободного (поверхностного) жира, который повышает когезию частиц [318], тем самым способствуя негативному изменению текучести порошков. При этом

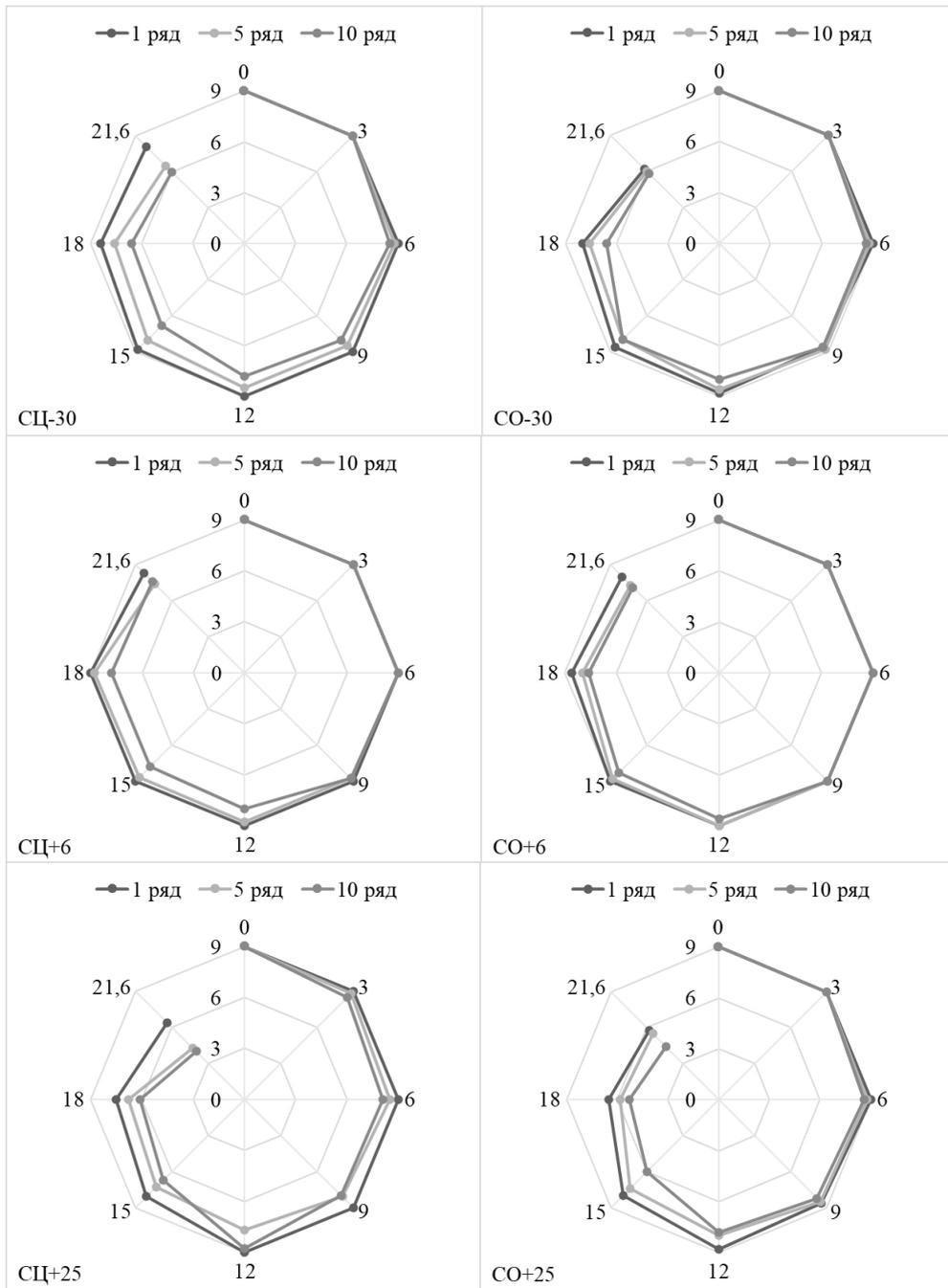
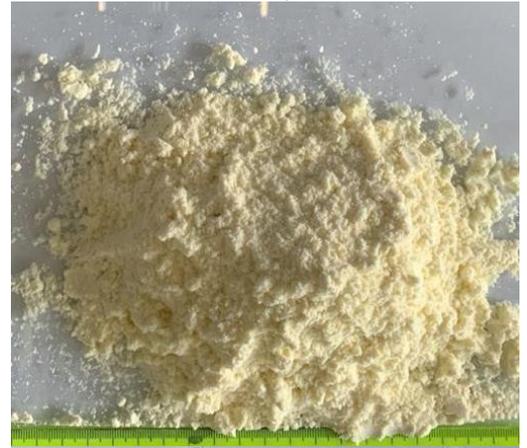
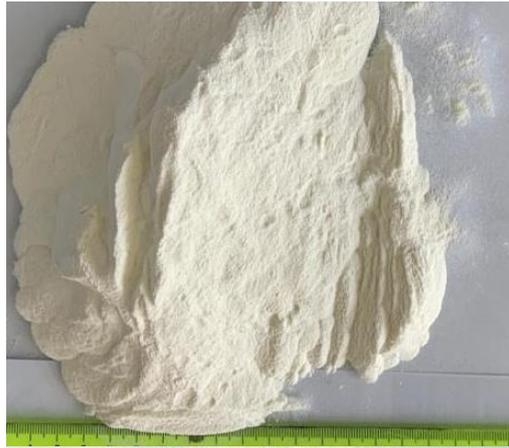


Рисунок 4.11 – Балльная органолептическая оценка исследуемых образцов

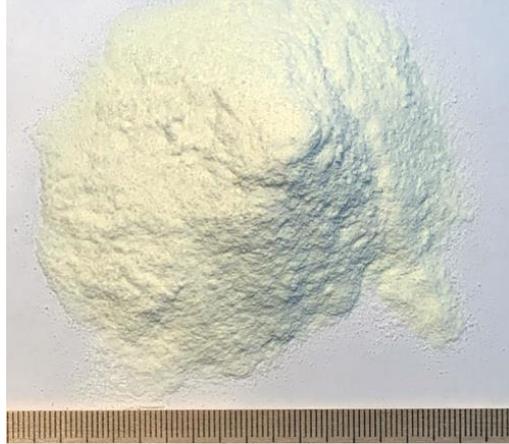
СОМ

СЦМ

Контроль  
0 мес.



$(6\pm 1)^\circ\text{C}$   
(10 ряд)  
18 мес.



$(25\pm 3)^\circ\text{C}$   
(10 ряд)  
18 мес.



$-(30\pm 1)^\circ\text{C}$   
(10 ряд)  
18 мес.



Рисунок 4.12 – Фотографии образцов СОМ и СЦМ на 18 месяцев хранения

значимых для промышленной переработки (эффективности работы технологического оборудования) изменений выявлено не было.

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

Таким образом наименьшее комкование было установлено для образцов СЦМ, хранившихся при температуре  $(6\pm 1)$  °С. В тоже время образцы СЦ-30 показали достаточно близкую к традиционным температурным режимам хранения динамику.

#### **4.2 Самопрессование как фактор изменения хранимоустойчивости порошкообразных продуктов**

При агломерации частиц происходит их слипание и спекание с образованием плохо растворимых агломератов, что в аморфных порошках с содержанием влаги менее 5 % является нежелательным процессом [232, 319–321]. Все это способно затруднить дальнейшую переработку сухого молока. На кинетику изменения структуры продукта (гранулометрический состав и комкование) влияют многие факторы, основными из которых являются: строение частицы, температура и относительная влажность окружающей среды при хранении и приложенное механическое воздействие [167]. Принято считать, что структурные изменения в сухом молоке происходят при повышении влажности, чему соответствует снижение температуры стеклования ( $T_g$ ) сухого молока ниже температуры хранения. При температурах выше  $T_g$  порошок переходит из аморфного в стекловидное состояние, что значительно увеличивает подвижность воды и способствует образованию межчастичных жидких и твердых мостиков [125, 269, 322]. Однако в исследовании отсутствовал факт повышения влажности продукта, в

связи с чем можно говорить, что при фиксации изменения гранулометрического состава продукта – нагрузка оказывает значительное негативное влияние.

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 4.3). Снижение температуры хранения до минус  $(30\pm 1)$  °С способствовало увеличению среднего размера частиц только в СЦ10-30 – до 181,73 мкм. Хранение при температуре  $(25\pm 3)$  °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 размеров частиц СОМ показали кардинальную разницу с размерами частиц образцов СЦМ. В контрольном образце (СО0+6) размер частиц составлял 77,76 мкм в нулевой точке. Во всех исследуемых образцах СОМ была схожая с СЦМ динамика агломерации. В частности, на 18 месяцев 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 были 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 в 10 рядах. Во всех образцах сухого молока было подтверждено статистическое различие в гранулометрическом составе при хранении.

Таблица 4.3 – 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 <sup>1</sup>	78.92	130.82 <sup>1</sup>	79.37	131.28 <sup>1</sup>	79.83	131.64 <sup>1</sup>	82.55	136.05 <sup>1</sup>
СО5+6	77.76 <sup>a</sup>	129.38	78.78 <sup>a</sup>	130.10	79.52 <sup>b</sup>	<b>129.83<sup>2</sup></b>	79.46 <sup>b</sup>	<b>128.66<sup>2</sup></b>	78.97 <sup>b</sup>	<b>127.04<sup>2</sup></b>	79.98 <sup>b</sup>	<b>128.59<sup>2</sup></b>	82.97 <sup>b</sup>	<b>134.42<sup>2</sup></b>
СО10+6	77.76 <sup>a</sup>	129.38	78.55 <sup>a</sup>	130.10	79.33 <sup>b</sup>	<b>129.83<sup>2</sup></b>	79.12 <sup>b</sup>	<b>127.96<sup>2</sup></b>	79.31 <sup>b</sup>	<b>127.72<sup>2</sup></b>	79.23 <sup>b</sup>	<b>127.83<sup>2</sup></b>	80.78 <sup>b</sup>	<b>131.47<sup>2</sup></b>
Хранение при -(30±1) °С														
СО0-30	77.77	129.38	77.76	129.63	78.44	130.76 <sup>1</sup>	79.18	131.91 <sup>1</sup>	79.68	132.88 <sup>1</sup>	79.16	132.07 <sup>1</sup>	78.33	130.69 <sup>1</sup>
СО5-30	77.77 <sup>a</sup>	129.38	79.52 <sup>b</sup>	130.09	79.52 <sup>b</sup>	<b>130.09<sup>2</sup></b>	79.47 <sup>b</sup>	<b>128.96<sup>2</sup></b>	78.98 <sup>b</sup>	<b>127.36<sup>2</sup></b>	80.00 <sup>b</sup>	<b>128.96<sup>2</sup></b>	83.20 <sup>c</sup>	<b>135.42<sup>2</sup></b>
СО10-30	77.76 <sup>a</sup>	129.38	78.55 <sup>a</sup>	130.10	79.31 <sup>b</sup>	<b>127.72<sup>2</sup></b>	79.23 <sup>b</sup>	<b>127.83<sup>2</sup></b>	81.73 <sup>c</sup>	<b>133.27<sup>2</sup></b>	84.09 <sup>c</sup>	<b>137.72<sup>2</sup></b>	85.19 <sup>c</sup>	<b>138.00<sup>2</sup></b>
Хранение при (25±3) °С														
СО0+25	77.76	129.38	77.76	129.34 <sup>1</sup>	79.11	131.91 <sup>1</sup>	79.44	132.48 <sup>1</sup>	78.32	130.44 <sup>1</sup>	79.55	132.67 <sup>1</sup>	79.14	131.86 <sup>1</sup>
СО5+25	77.76 <sup>a</sup>	129.38	79.11 <sup>a</sup>	131.91 <sup>1</sup>	78.32	130.44 <sup>1</sup>	79.44	132.53 <sup>1</sup>	80.90	134.79 <sup>1</sup>	82.26 <sup>b</sup>	<b>137.03<sup>2</sup></b>	83.31 <sup>b</sup>	<b>138.83<sup>2</sup></b>
СО10+25	77.76 <sup>a</sup>	129.38	79.09 <sup>b</sup>	<b>130.83<sup>2</sup></b>	80.90 <sup>b</sup>	<b>134.79<sup>2</sup></b>	83.04	<b>138.00<sup>2</sup></b>	85.38 <sup>c</sup>	<b>140.21<sup>2</sup></b>	86.79 <sup>c</sup>	<b>143.78<sup>3</sup></b>	87.78 <sup>c</sup>	<b>145.42<sup>3</sup></b>
Хранение при (6±1) °С														
СЦ0+6	120.27 <sup>a</sup>	209.81	120.19 <sup>a</sup>	210.22 <sup>1</sup>	122.47 <sup>a</sup>	214.88 <sup>1</sup>	127.43	224.83 <sup>1</sup>	130.71 <sup>b</sup>	231.71 <sup>1</sup>	132.27 <sup>b</sup>	235.54 <sup>1</sup>	133.18 <sup>b</sup>	237.08 <sup>1</sup>
СЦ5+6	120.27 <sup>a</sup>	209.81	124.32 <sup>b</sup>	217.35 <sup>1</sup>	127.41 <sup>b</sup>	222.80 <sup>1</sup>	131.25 <sup>b</sup>	229.96	139.11 <sup>b</sup>	243.04 <sup>2</sup>	145.01 <sup>c</sup>	255.85 <sup>2</sup>	148.83 <sup>c</sup>	262.20 <sup>2</sup>
СЦ10+6	120.27 <sup>a</sup>	209.81	133.50 <sup>b</sup>	<b>234.82<sup>2</sup></b>	141.61	<b>248.18<sup>2</sup></b>	142.75	<b>252.35<sup>2</sup></b>	147.79	<b>262.44<sup>2</sup></b>	154.30 <sup>c</sup>	<b>275.78<sup>3</sup></b>	159.05 <sup>c</sup>	<b>287.04<sup>3</sup></b>
Хранение при -(30±1) °С														
СЦ0-30	120.27 <sup>a</sup>	209.81	120.18 <sup>a</sup>	210.41 <sup>1</sup>	122.46 <sup>a</sup>	214.87 <sup>1</sup>	127.42	224.45 <sup>1</sup>	129.63 <sup>b</sup>	229.97 <sup>1</sup>	131.30 <sup>b</sup>	233.14 <sup>1</sup>	132.46 <sup>b</sup>	234.55 <sup>1</sup>
СЦ5-30	120.27 <sup>a</sup>	209.81	124.32 <sup>a</sup>	217.35 <sup>1</sup>	127.67 <sup>a</sup>	223.81 <sup>1</sup>	131.82	232.62 <sup>1</sup>	136.61 <sup>b</sup>	242.73 <sup>1</sup>	139.46 <sup>b</sup>	249.33 <sup>1</sup>	142.71 <sup>b</sup>	255.72 <sup>1</sup>
СЦ10-30	120.27 <sup>a</sup>	209.81	141.61 <sup>b</sup>	<b>248.18<sup>2</sup></b>	146.73 <sup>b</sup>	<b>258.96<sup>2</sup></b>	154.76 <sup>b</sup>	<b>278.40<sup>2</sup></b>	167.84 <sup>c</sup>	<b>308.98<sup>2</sup></b>	175.28 <sup>c</sup>	<b>323.20<sup>2</sup></b>	181.73 <sup>c</sup>	<b>339.12<sup>2</sup></b>
Хранение при (25±3) °С														
СЦ0+25	120.27 <sup>a</sup>	209.81	127.19 <sup>b</sup>	222.69 <sup>1</sup>	132.98 <sup>b</sup>	232.91 <sup>1</sup>	140.47 <sup>b</sup>	244.54 <sup>1</sup>	151.95 <sup>c</sup>	265.27 <sup>1</sup>	155.95 <sup>c</sup>	273.71 <sup>1</sup>	161.81 <sup>c</sup>	282.62 <sup>1</sup>
СЦ5+25	120.27 <sup>a</sup>	209.81	138.81 <sup>b</sup>	241.12	146.49 <sup>c</sup>	<b>256.04</b>	161.30 <sup>c</sup>	<b>279.67<sup>2</sup></b>	176.53 <sup>d</sup>	<b>310.56<sup>2</sup></b>	184.97 <sup>d</sup>	<b>325.32<sup>2</sup></b>	192.50 <sup>d</sup>	<b>341.58<sup>2</sup></b>
СЦ10+25	120.27 <sup>a</sup>	209.81	155.24 <sup>b</sup>	<b>272.49<sup>2</sup></b>	183.38 <sup>c</sup>	<b>344.60<sup>2</sup></b>	203.09 <sup>d</sup>	<b>382.88<sup>3</sup></b>	231.49 <sup>e</sup>	<b>462.07<sup>3</sup></b>	245.35 <sup>e</sup>	<b>512.67<sup>3</sup></b>	258.50 <sup>e</sup>	<b>559.80<sup>3</sup></b>

D[4,3] – средний размер частиц, мкм;

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).

При анализе кривых распределения частиц по размерам образцов СОМ и СЦМ (Рисунки 4.13-4.18) было выявлено, что все контрольные образцы сухого молока, 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 на нижнем ряду, при всех заданных температурах и во всех образцах СЦМ хранившихся при  $(25\pm 3)$  °С. 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. 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 хранения и температура. Образцы СОМ и СЦМ тестировались отдельно. Хранение при температуре  $(25\pm 3)$  °С существенно влияло на гранулометрический состав всех образцов СЦМ (наибольшее  $p=0,003$ ; Рисунок 4.19а). При этом при температурных режимах минус  $(30\pm 1)$  °С и  $(6\pm 1)$  °С 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 4.19б).

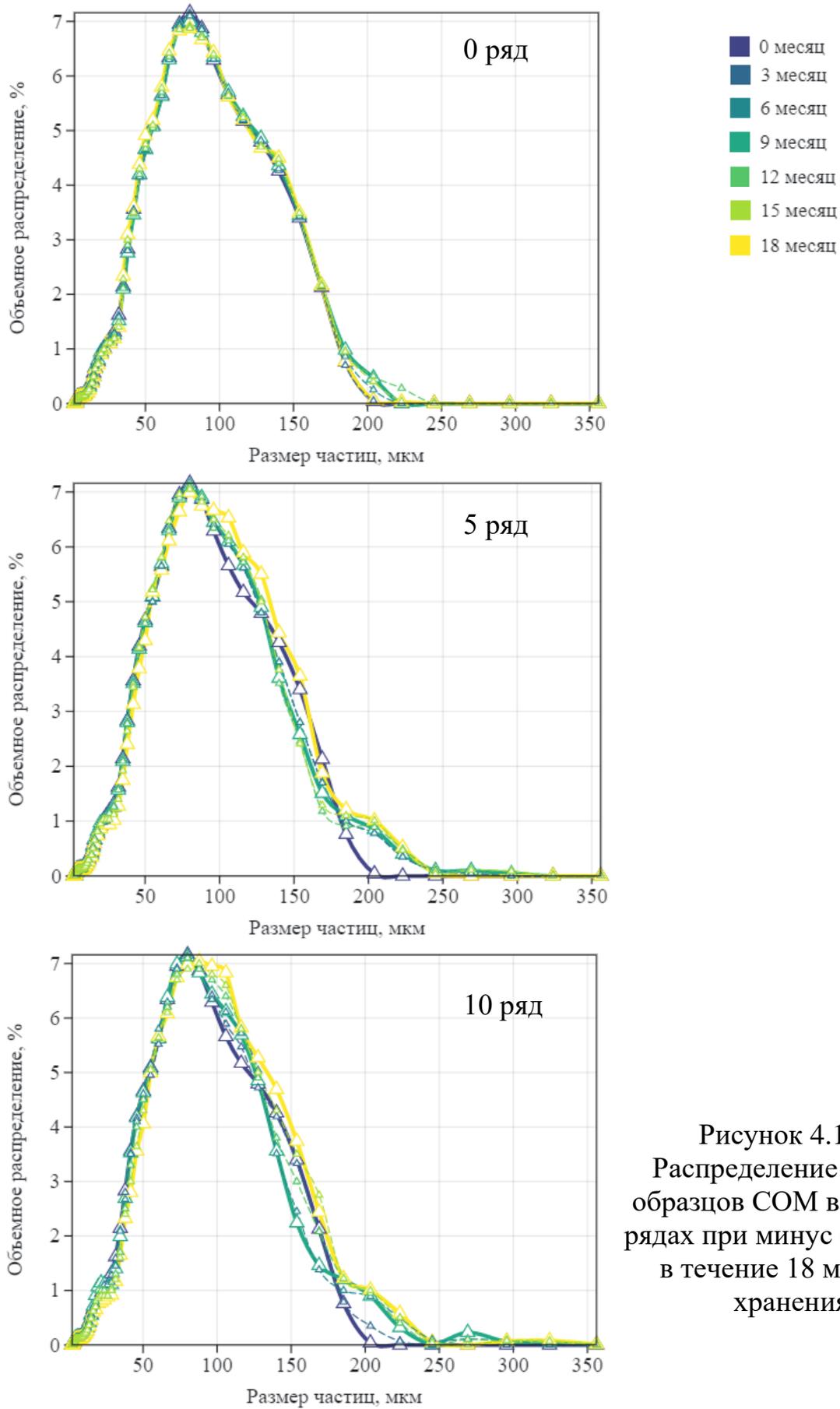
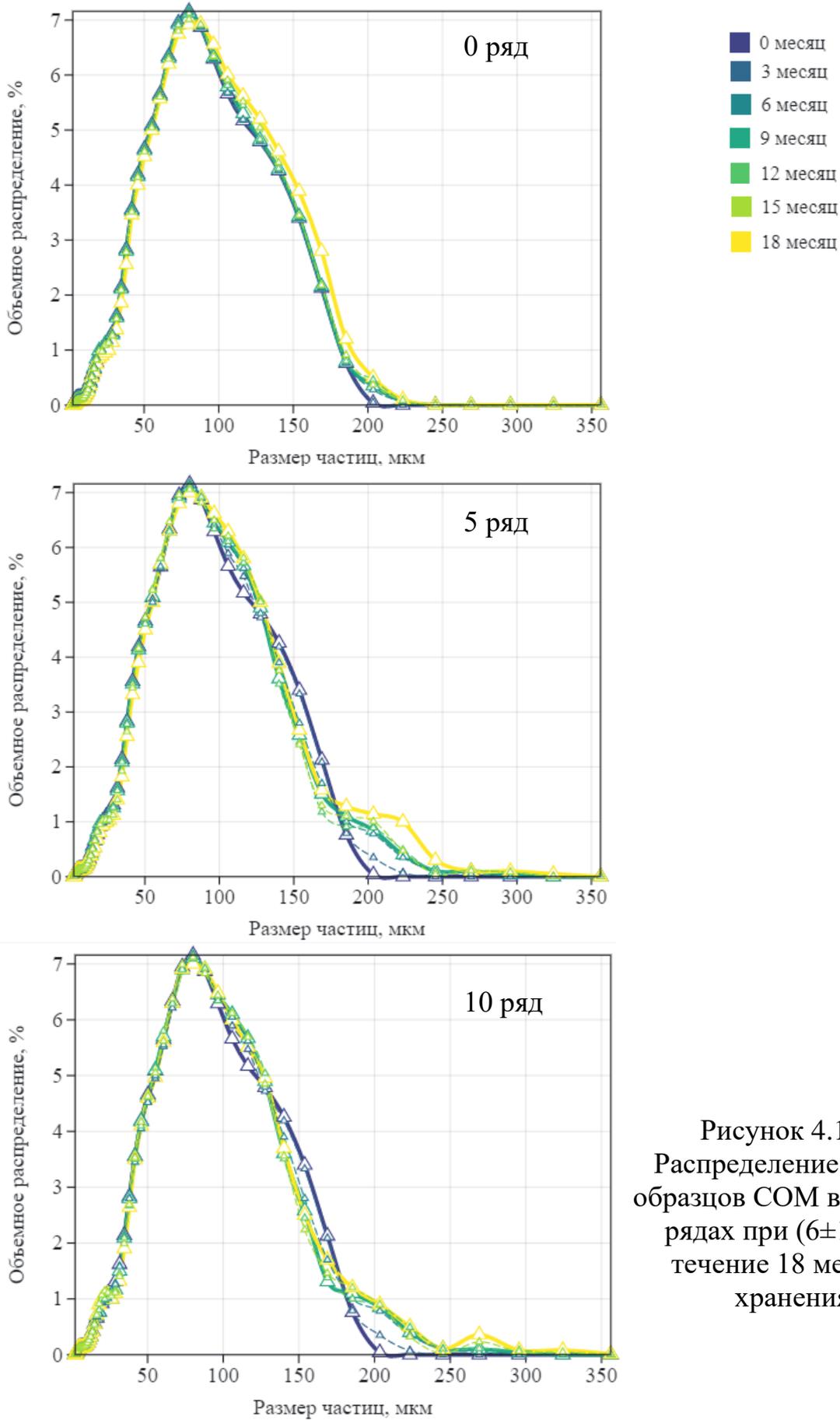


Рисунок 4.13 –  
Распределение частиц  
образцов СОМ в 0, 5 и 10  
рядах при минус  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$   
в течение 18 месяцев  
хранения



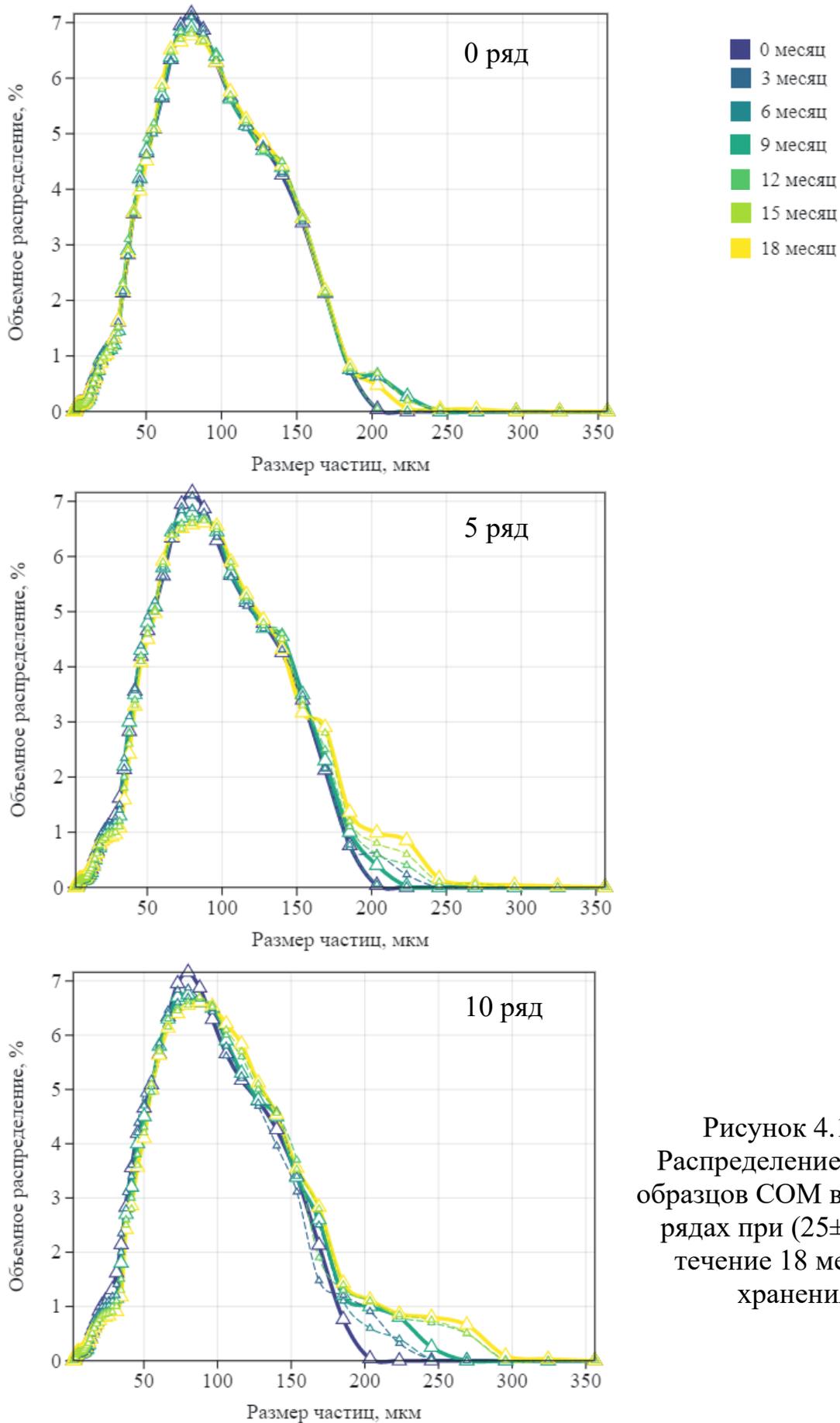


Рисунок 4.15 –  
 Распределение частиц  
 образцов СОМ в 0, 5 и 10  
 рядах при  $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$  в  
 течение 18 месяцев  
 хранения

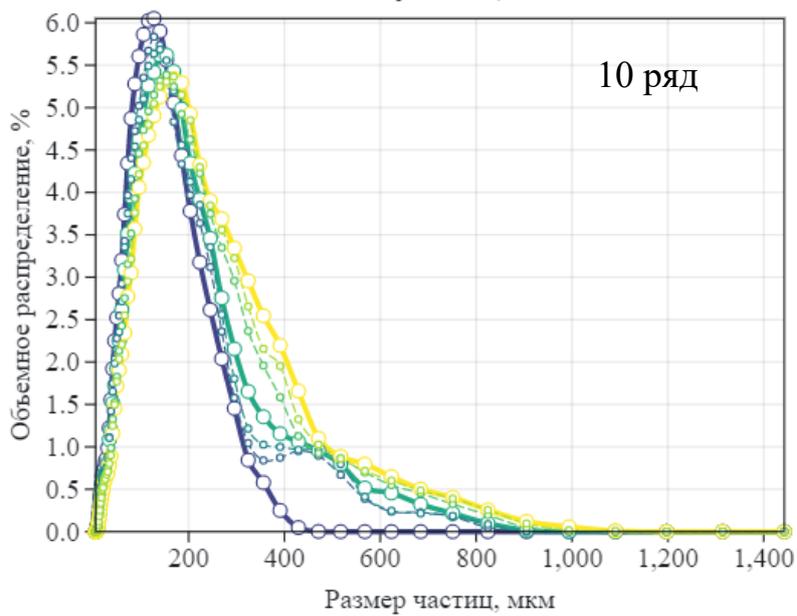
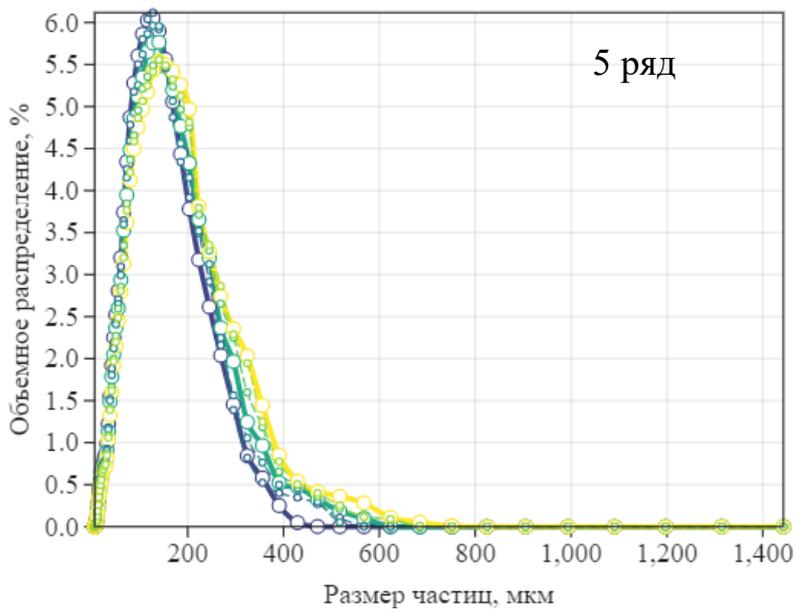
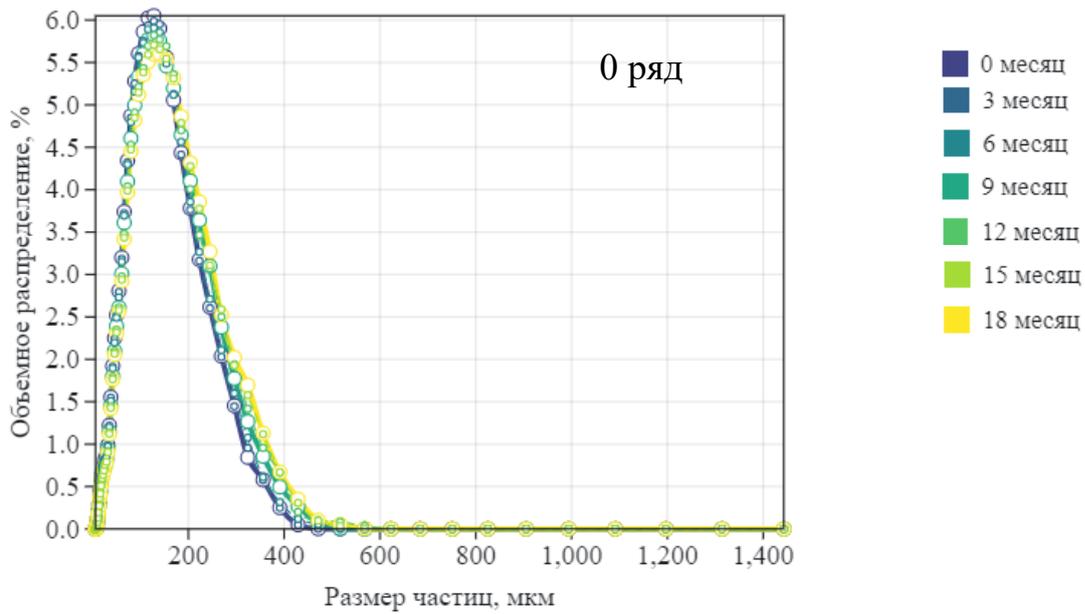


Рисунок 4.16 –  
Распределение частиц  
образцов СЦМ в 0, 5 и 10  
рядах при минус  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$   
в течение 18 месяцев  
хранения

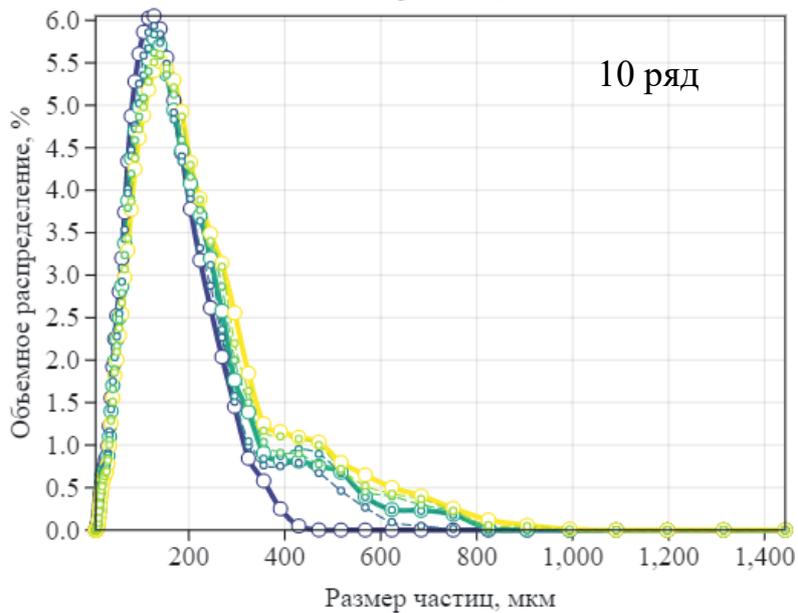
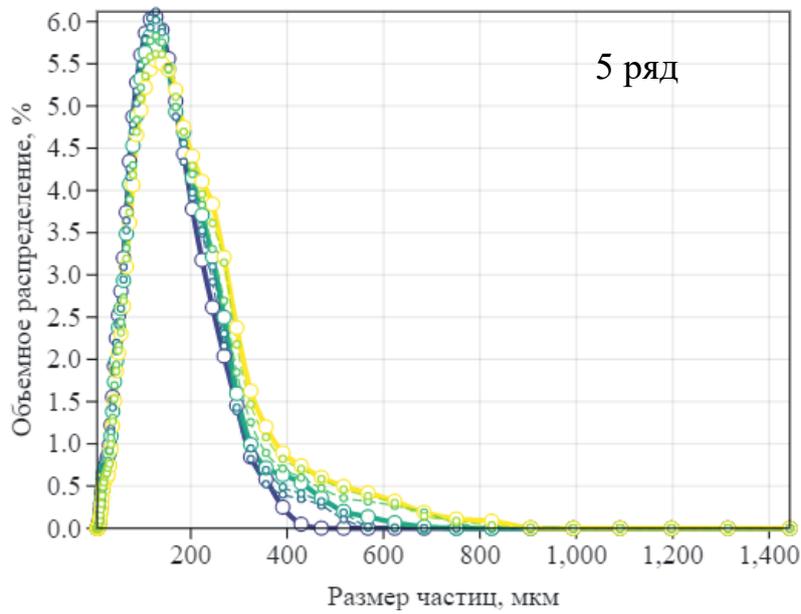
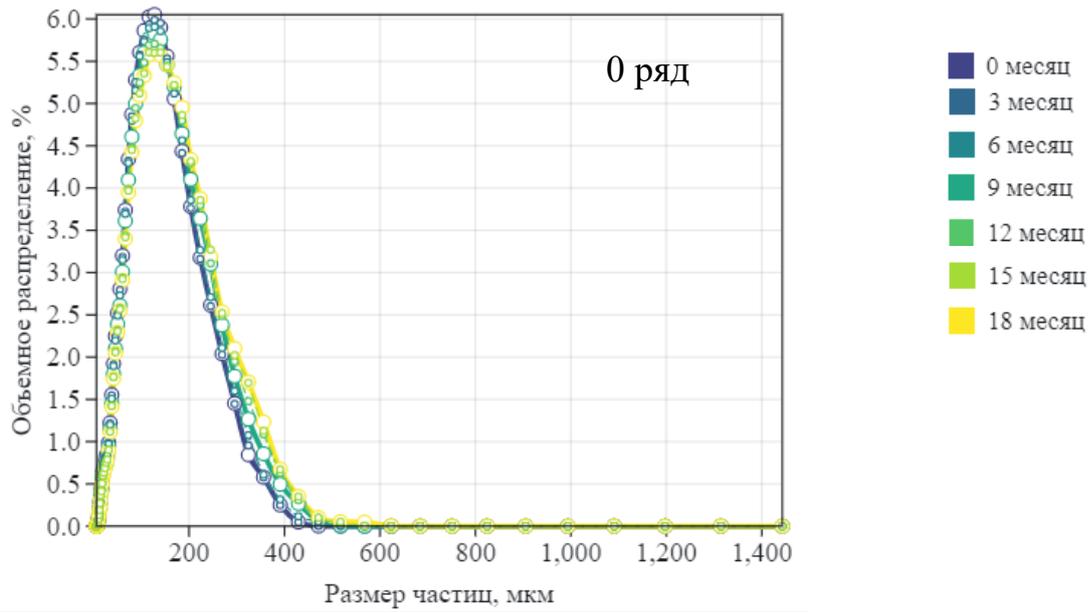
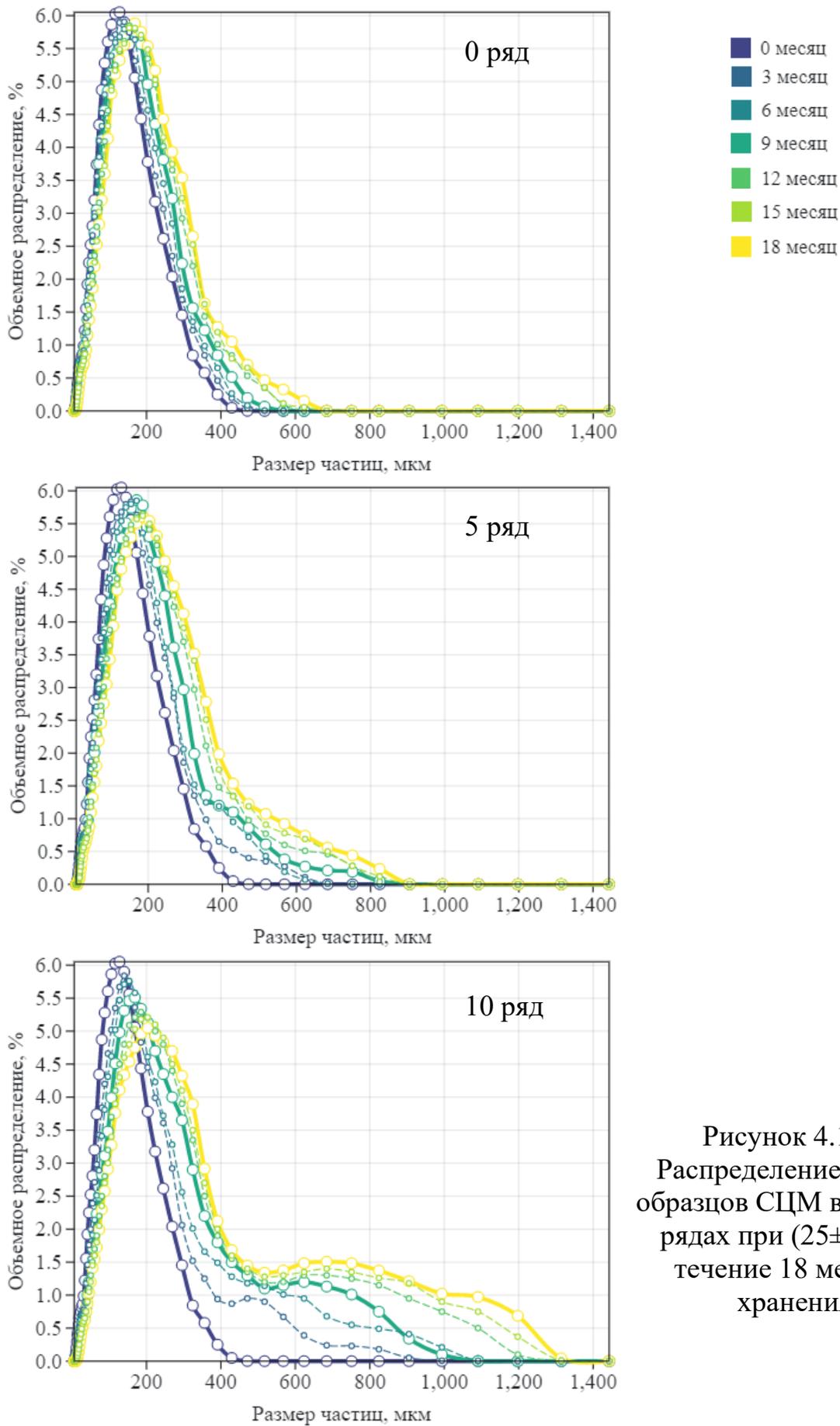


Рисунок 4.17 –  
Распределение частиц  
образцов СЦМ в 0, 5 и 10  
рядах при  $(6 \pm 1)^\circ\text{C}$  в  
течение 18 месяцев  
хранения



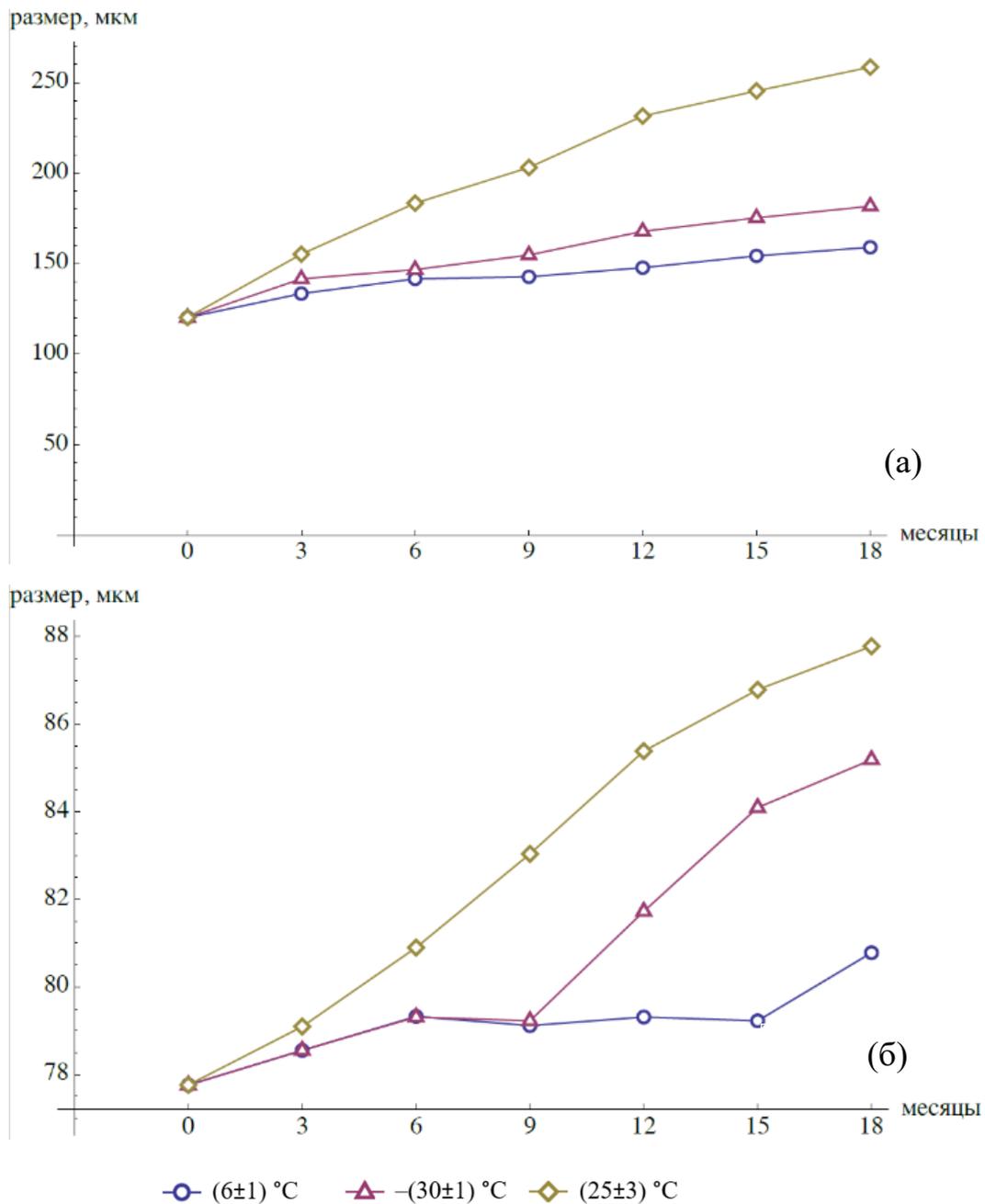


Рисунок 4.19 – Влияние температуры хранения СЦМ (а) и СОМ (б) на гранулометрический состав

Резюмируя, отмечено значимое влияние совокупности температуры и нагрузки на изменение гранулометрического состава СЦМ во время хранения. Для СОМ 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.

### 4.3 Моделирование процесса рациональной укладки мешков сухого молока в зависимости от внешних условий хранения

При моделировании процесса рациональной укладки мешков сухого цельного молока в зависимости от внешних условий хранения в качестве нулевой точки была принята поверхность верхнего ряда. В качестве двух других реперных точек – середины пятого и десятого рядов (нумерация – сверху вниз). Для упрощения моделирования были приняты следующие допущения: расположение мешков – точно друг над другом, толщина и механические свойства упаковочных материалов не учитывались. Соответственно весь штабель рассматривался как столб из сухого молока высотой:

$$H = h \cdot n, \quad (4.1)$$

где  $h$  – высота одного ряда, м;  $n$  – количество рядов.

Поскольку длина и ширина столба сухого молока соответствует длине и ширине мешков, а высота каждого ряда – высоте мешка, то высота столба сухого молока в реперных точках будет равна:

для первой точки –  $H_0=0$  м;

для двух остальных  $H_n = h \cdot (n - 0,5)$  м,

где  $n$  – номер ряда, в центре которого располагается реперная точка.

Тогда давление в реперных точках составит (4.2):

$$P = \frac{F}{S} = \frac{l \cdot w \cdot h(n-0,5) \cdot \rho \cdot g}{l \cdot w} = h \cdot (n - 0,5) \cdot \rho \cdot g, \quad (4.2)$$

где  $F$  – сила с которой столб сухого молока давит на частицы в реперной точке, Н;  $S$  – площадь проекции столба сухого молока по нормали, м<sup>2</sup>;  $l$ ,  $w$  и  $h$  – длина, ширина и высота одного ряда, соответственно, м;  $g$  – ускорение свободного падения, (9,81 м/с<sup>2</sup>);  $\rho$  – насыпная плотность сухого молока, кг/м<sup>3</sup>.

В нулевой точке давление равно 0 Па. Как видно из формулы, оно не зависит от площади проекции по нормали и при неизменной плотности детерминировано лишь высотой ряда.

Для дальнейшего моделирования был выбран нормируемый показатель – индекс растворимости, так как при слеживаемости сухого молока могут

образовываться плохо растворимые агломерированные частицы. Аппроксимацией экспериментальных данных установлено математическое описание влияния продолжительности хранения на индекс растворимости в каждой реперной точке. Стоит отметить, что для всех вариантов в пределах одного значения температуры хранения математическое описание имело единый вид при удовлетворительной корреляции с экспериментальными данными (Таблица 4.4)

Таблица 4.4 – Математическое описание влияния продолжительности хранения при различных температурах на индекс растворимости сухого молока

T, °C	Вид зависимости	Давление, кПа	Коэффициенты				R <sup>2</sup>
			a	b	c	d	
-30±1	$SI = a + b \cdot e^{-\left(\frac{\tau-d \cdot \ln(\ln(2)) - c}{d}\right)}$	0	0,06	3556,47	272,05	91,51	0,99
		2,399	0,07	0,16	18,06	7,70	0,99
		5,065	-0,06	96153,63	1264,35	425,32	0,99
6±1	$SI = a + b \cdot \tau + c \cdot \tau^{1,5} + d \cdot \tau^2$	0	0,07	0,003	-0,003	0,0006	0,99
		2,399	0,07	0,004	-0,003	0,0007	0,99
		5,065	0,07	0,01	-0,008	0,001	0,99
25±3	$SI = \frac{a}{1 + e^{-\left(\frac{\tau-b}{c}\right)}}$	0	0,24	8,38	9,62	–	0,99
		2,399	0,26	8,76	8,92	–	0,99
		5,065	0,35	11,16	7,83	–	0,99

SI – индекс растворимости;  $\tau$  – продолжительность хранения, мес.

Каждая из найденных зависимостей описывает увеличение индекса растворимости в процессе хранения. Следовательно, для каждой температуры и давления существует некоторая предельная продолжительность хранения, при которой индекс растворимости достигает лимитирующего значения – 0,2 см<sup>3</sup> нерастворимого осадка. Рассчитанные значения предельной продолжительности хранения представлены в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Предельные значения продолжительности хранения в реперных точках, мес.

Температура хранения, °C	Давление, кПа		
	0	2,399	5,065
-30±1	26,2	26,3	22,9
6±1	26,2	25,8	22,5
25±3	23,1	19,9	13,5

Обозначим давление, соответствующее предельной продолжительности хранения при заданной температуре, как предельное давление. Аппроксимацией полученных данных для каждой температуры хранения было получено математическое описание зависимости предельной продолжительности хранения от предельного давления, которое имело вид (4.3):

$$\tau_P = a - \left(\frac{P_P}{b}\right)^c, \quad (4.3)$$

где  $\tau_P$  – предельная продолжительность хранения, мес.;  $P_P$  – предельное давление, кПа.

Значения коэффициентов и корреляции зависимостей представлены в Таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Значения коэффициентов для формулы (4.3)

Температура хранения, °С	Коэффициенты			R <sup>2</sup>
	a	b	c	
-30±1	26,4	3,4	3,1	0,99
6±1	26,2	3,3	3,1	0,99
25±3	23,1	1,1	1,5	0,99

Графическое отображение установленных математических зависимостей представлено на Рисунке 4.20. Из рисунка видно, что величина предельного давления нелинейно обратно пропорциональна предельной продолжительности хранения, и наоборот. В силу монотонности полученных зависимостей и отсутствия выраженных экстремумов в практически значимых областях определения значений каждой из переменных и непосредственно установление их оптимальных сочетаний не представляется возможным. Тогда предположим, что для обеспечения рационального хранения сухого молока является компромисс между предельной продолжительностью хранения и предельным количеством рядов, выраженный величиной предельного давления. В этом случае критерием соответствия компромиссу (критерий оптимума ( $f$ )) будет максимум произведения переменных. Обозначим критерий как:

$$f = \tau_P \cdot P_P, \quad (4.4)$$

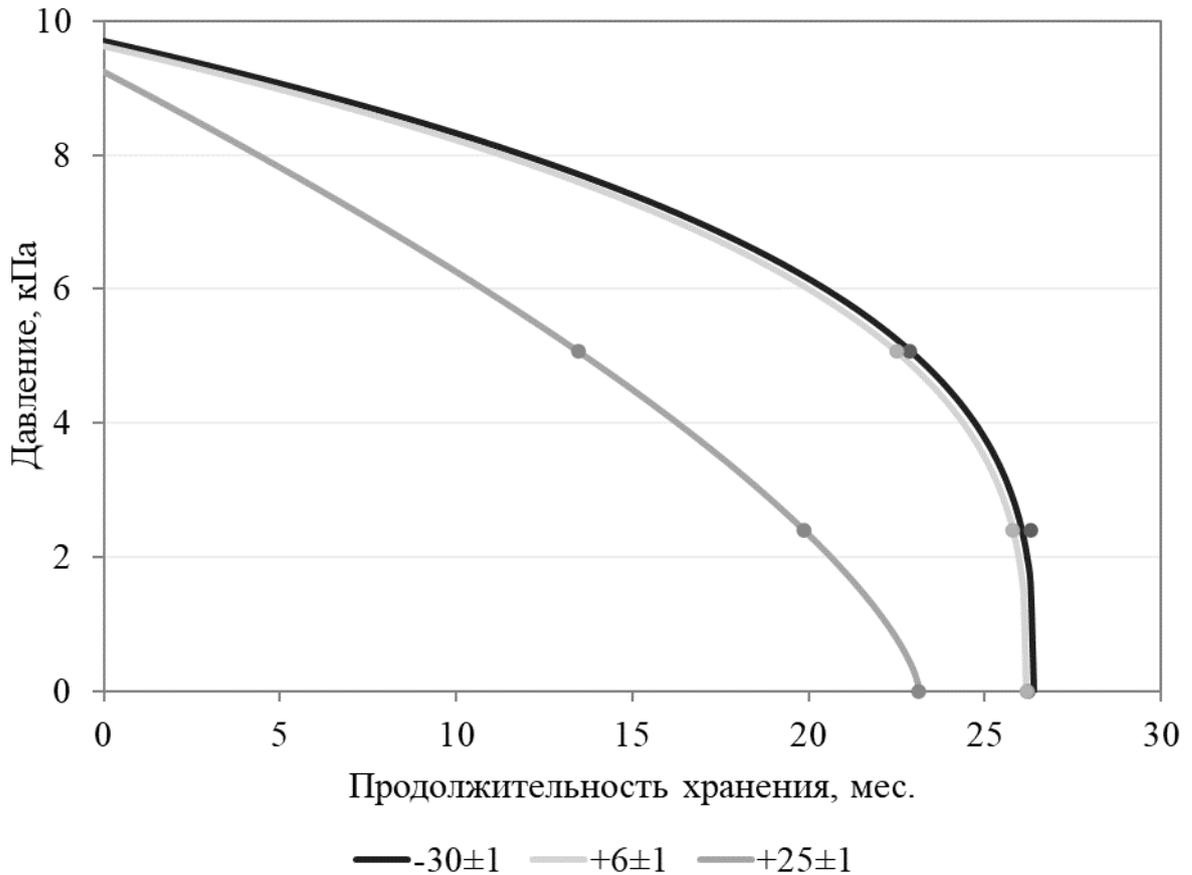


Рисунок 4.20 – Функциональная взаимосвязь предельной продолжительности хранения сухого молока и предельного давления

Поскольку данный критерий является двухпараметрическим, и в то же время сами параметры связаны друг с другом зависимостью (4.3), он может быть сведён к однопараметрическому виду

$$f = P_P \cdot \left[ a - \left( \frac{P_P}{b} \right)^c \right]. \quad (4.5)$$

Графические отображения зависимости критерия  $f$  от величины предельного давления при фиксированных значениях температуры хранения представлены на Рисунке 4.21.

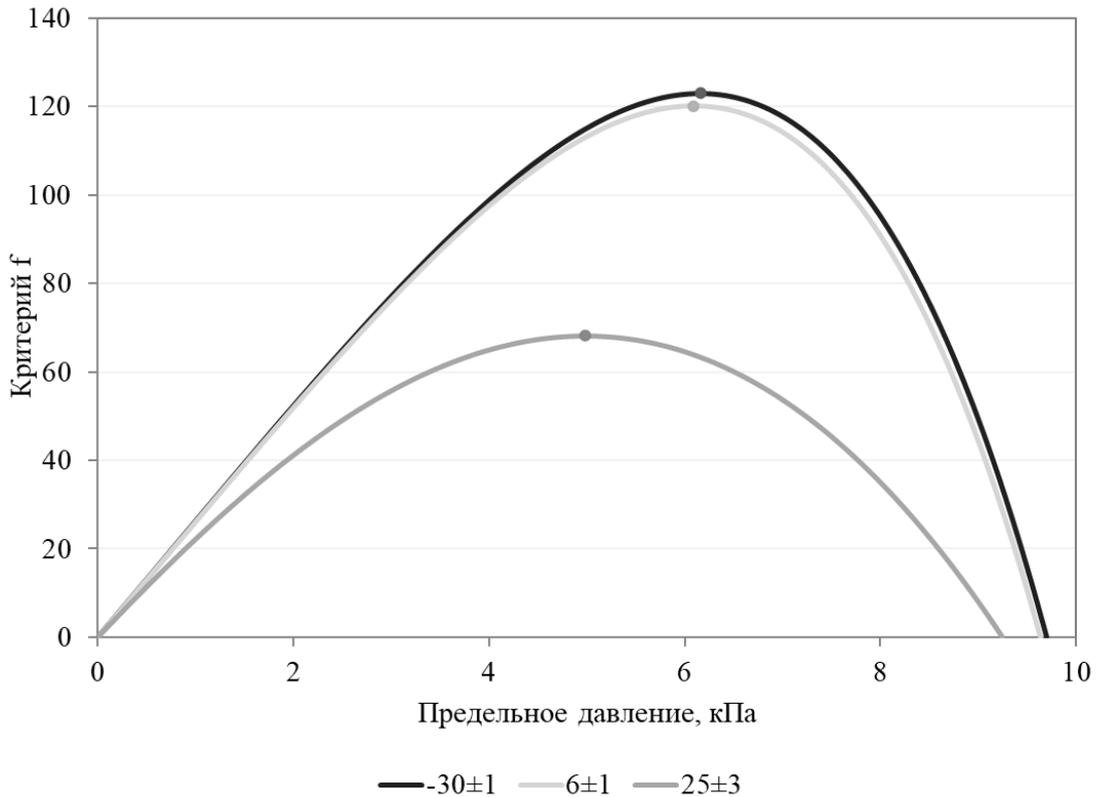


Рисунок 4.21 – Влияние температуры хранения и предельного давления на критерий  $f$

Из рисунка видно, что каждой температуре хранения соответствует единственный экстремум критерия оптимальности. При этом, предельное давление, соответствующее максимуму  $f$ , будет оптимальным для данного значения температуры. При этом имеет место влияние температуры хранения как на величину максимума критерия оптимальности, так и на соответствующее ему значение предельного давления. При этом каждой экстремальной точке соответствует пара значений – температура хранения и предельное давление. Аппроксимацией этих данных было определено математическое описание влияния температуры хранения на оптимальное значение предельного давления ( $P_{opt}$ ). Искомое описание имеет вид:

$$P_{opt} = 6,16 - \left( \frac{T+273,15}{297,03} \right)^{43,15}. \quad (4.6)$$

В соответствии с ним монотонному увеличению температуры хранения соответствует нелинейное непрерывное убывание оптимума предельного давления. Однако в производственной практике в процесс хранения сухого молока

в мешках формирование предельного давления возможно осуществлять только ступенчато. Поскольку оптимум предельного давления является верхним пределом, следовательно, максимальное количество рядов должно удовлетворять условию

$$n_{max}: P_{n_{max}} \leq P_{opt}. \quad (4.7)$$

Соответственно следствием увеличения температуры хранения будет ступенчатое уменьшение максимального количества рядов. При этом, зная взаимосвязь предельного давления и предела продолжительности хранения, дискретные значения последнего показателя могут быть определены для каждого значения температуры хранения. Для этого преобразуем  $\tau_p = f_{\tau_p}(P_p)$  в зависимость вида  $\tau_p = f_{\tau_p}(P_p, T)$ . Поскольку вид начальной зависимости (Формула 4.3) был идентичен для всех исследованных значений температуры хранения, а следствием изменения температуры было только изменение коэффициентов (Таблица 4.5), для осуществления преобразования аппроксимацией значений коэффициентов были получены математические описания их зависимости от температуры:

$$k = \frac{a'}{1 + e^{\left(\frac{T-b'}{c'}\right)}}, \quad (4.6)$$

где  $k$  – значение коэффициента зависимости  $\tau_p = f_{\tau_p}(P_p)$  при температуре  $T$ . Значения коэффициентов зависимостей  $k = f_k(T)$  представлено в Таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Значения коэффициентов

Коэффициенты Формулы 4.3	Коэффициенты Формулы 4.6			R <sup>2</sup>
	a'	b'	c'	
a	26,4	38,1	-6,7	0,99
b	3,4	21,7	-4,2	0,99
c	3,1	24,4	-4,6	0,99

Графическое отображение влияния температуры хранения на его предельные параметры при максимуме критерия оптимальности представлены на Рисунке 4.22.

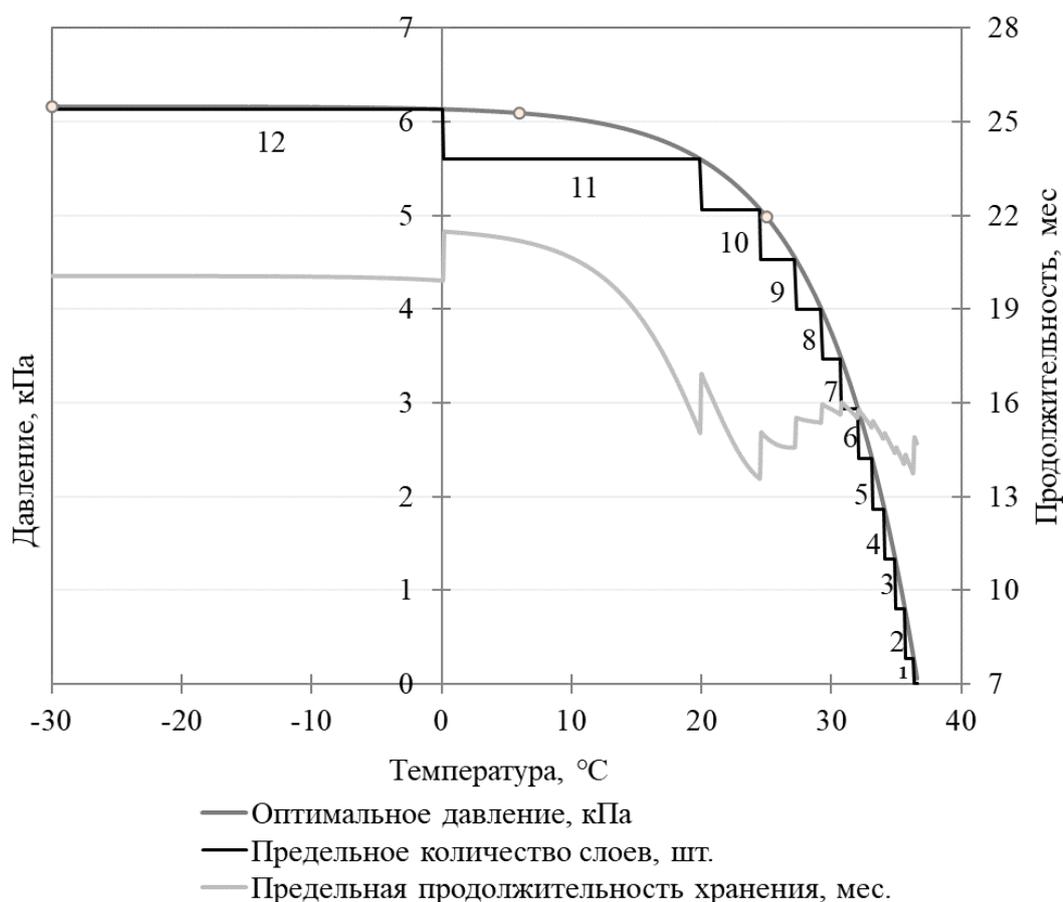


Рисунок 4.22 – Влияние температуры хранения на предельные параметры хранения при максимуме критерия оптимальности

Анализ полученных данных показывает, что оптимум загрузки при максимальных значениях предельной продолжительности хранения соответствует 11-12 рядам при температуре хранения, не превышающей 12 °С. Однако совокупность динамики предельной продолжительности хранения и количества рядов при температуре менее 12 °С не позволяет однозначно определить оптимум. Для решения этой задачи определена динамика критерия оптимума  $f$  от температуры хранения для случая дискретного изменения предельного давления (Рисунок 4.23).

Анализ полученной зависимости показал, что оптимумом хранения сухого молока является температура хранения  $\leq 6$  °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 мес.

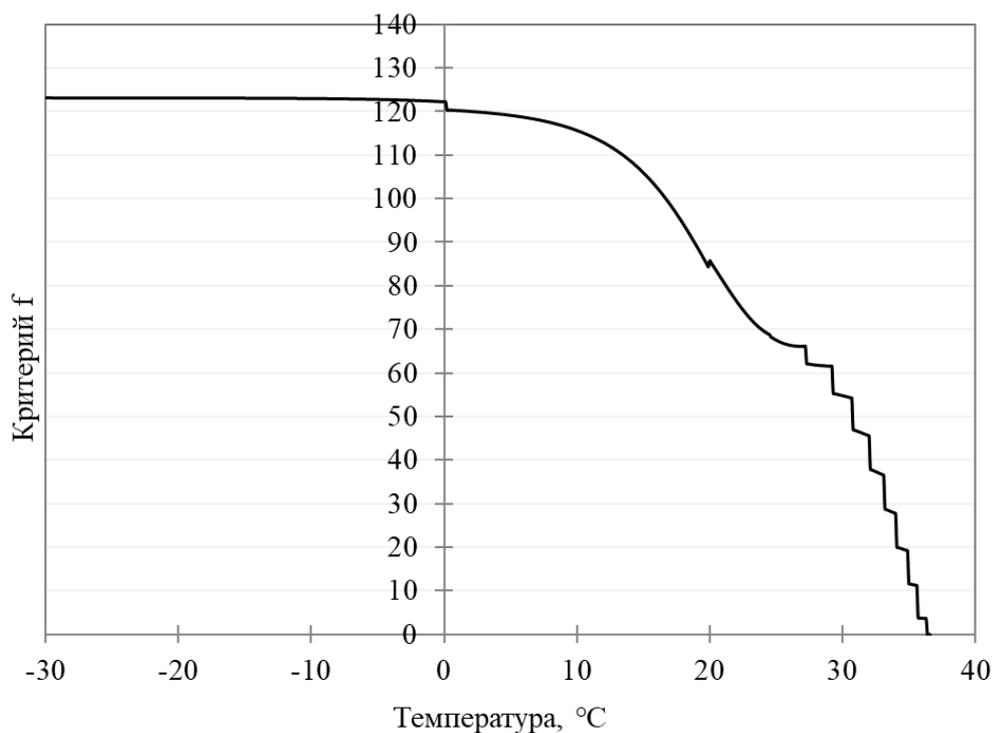


Рисунок 4.23 – Влияние температуры хранения на предел критерия оптимальности при дискретности формирования слоёв столба сухого молока

Таким образом, разработанный аналитический подход может быть применим для определения оптимальных условий хранения сухого молока в мешках с гарантированным обеспечением соответствия нормативным требованиям всего массива по показателю индекса растворимости на момент окончания хранения. При этом обеспечивается оптимум соответствия максимизации высоты загрузки при максимизации продолжительности хранения.

### Заключение

Полученные данные подтвердили возможность хранения сухого молока при минус  $(30 \pm 1)$  °C и  $(25 \pm 3)$  °C в течение 21,6 месяцев при условии отсутствия весовых нагрузок. При этом модели промышленного хранения показали, что при температуре минус  $(30 \pm 1)$  °C место расположения продукта на палете не носило существенного характера. В то же время при  $(25 \pm 3)$  °C существенное влияние на качество сухого продукта оказывало его место расположения и массовая доля жира. В частности, наиболее выраженные негативные изменения были связаны для СОМ с изменением вкуса и запаха, снижением растворимости и термоустойчивости, повышением титруемой кислотности. Первые признаки

потери качества продуктом наблюдались на 21,6 месяце хранения при температурах минус  $(30\pm 1)$  °С и  $(6\pm 1)$  °С и на 18 месяце хранения для температуры  $(25\pm 3)$  °С. Для СЦМ основные изменения были связаны с ухудшением консистенции продукта, гранулометрического состава, снижением растворимости и термоустойчивости, увеличением титруемой кислотности. При этом динамика показателей подтверждала возможность хранения продукта до 21,6 месяцев без значимой потери качества.

Основываясь на экспериментальных данных, разработан алгоритм, позволяющий оценить слеживаемость сухого молока в зависимости от количества рядов в групповой упаковке с учетом продолжительности и температурных условий хранения.

Таким образом, установлено влияние режимов промышленного хранения сухого молока в различных условиях на показатели качества продукции.

## ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА МОЛОКА ЦЕЛЬНОГО СГУЩЕННОГО С САХАРОМ ПРИ ХРАНЕНИИ В РАСШИРЕННОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

### 5.1 Температура как фактор продления срока годности сгущенного молока с сахаром

Начиная с прошлого века отечественные ученые занимаются изучением вопросов низкотемпературного хранения молока и молочных продуктов. Тем не менее данные о хранении молочных консервов при отрицательных температурах носят фрагментарный характер и в большей степени связаны с результатами их практического использования в северных регионах страны. Стоит отметить, что в этих регионах температура воздуха может достигать минус 40 °С и ниже. Результаты исследований на модельных системах сгущенного молока с сахаром показали, что при столь низкой температуре система теряет текучесть и переходит в твердое состояние. Это явление затрудняет употребление продукта потребителем. При этом процесс потери текучести не всегда был связан с кристаллизацией влаги в продукте. В связи с этим в работе был проведен ряд экспериментов по определению момента потери текучести, а также влиянию низкотемпературного хранения на физико-химические, микробиологические и органолептические характеристики сгущенного цельного молока с сахаром. Для этого 53 промышленных образца, упакованных в сборные круглые банки №7 (Таблица 5.1), закладывали на хранение в морозильный ларь. Образцы хранили в течение 28,8 месяцев (с учетом коэффициента резерва 1,2 для 24 месяцев) при температурах минус (30±1) °С, минус (15±1) °С, (6±1) °С (контроль) и (25±3) °С для исследования физико-химических, микробиологических и органолептических показателей. При превышении значения показателя предела, нормируемого технической документацией, дальнейшее исследование образцов прекращалось. Отбор проб и их анализ осуществляли каждые три месяца.

Таблица 5.1 – Результаты статистического анализа состава исследуемых образцов сгущенного цельного молока с сахаром

Наименование показателя	Значение	Вид продукта молоко цельное сгущенное с сахаром (n=53)
Массовая доля влаги, %	min/max	25,3 / 26,5
	среднее ± SEM	25,67±0,18
Массовая доля сахарозы, %	min/max	43,5 / 45,1
	среднее ± SEM	44,53±0,19
Массовая доля жира, %	min/max	8,5 / 8,8
	среднее ± SEM	8,65±0,06
Массовая доля белка в сухом обезжиренном молочном остатке, %	min/max	34,0 / 35,1
	среднее ± SEM	34,68 ± 0,11
Титруемая кислотность, °Т	min/max	40,0 / 44,0
	среднее ± SEM	41,0±0,13
Вязкость, Па с	min/max	2,8 / 6,0
	среднее ± SEM	3,7±0,14
Группа чистоты	среднее	1
Размеры кристаллов лактозы, мкм	min/max	4,6 / 3,4
	среднее ± SEM	3,88±0,11

Первостепенной задачей было определение рационального нижнего предела температуры хранения. Для этого были проведены исследования определения момента 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 массовой долей сахарозы, белка и др. Соответственно в дальнейших исследованиях нижний предел температуры хранения был принят как минус (30±1) °С (потеря текучести 100% образцов).

### 5.1.1 Изменение физико-химических показателей

Динамика титруемой кислотности образцов сгущенного молока с сахаром после хранения представлена на Рисунке 5.1. Как видно из представленных данных, 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.

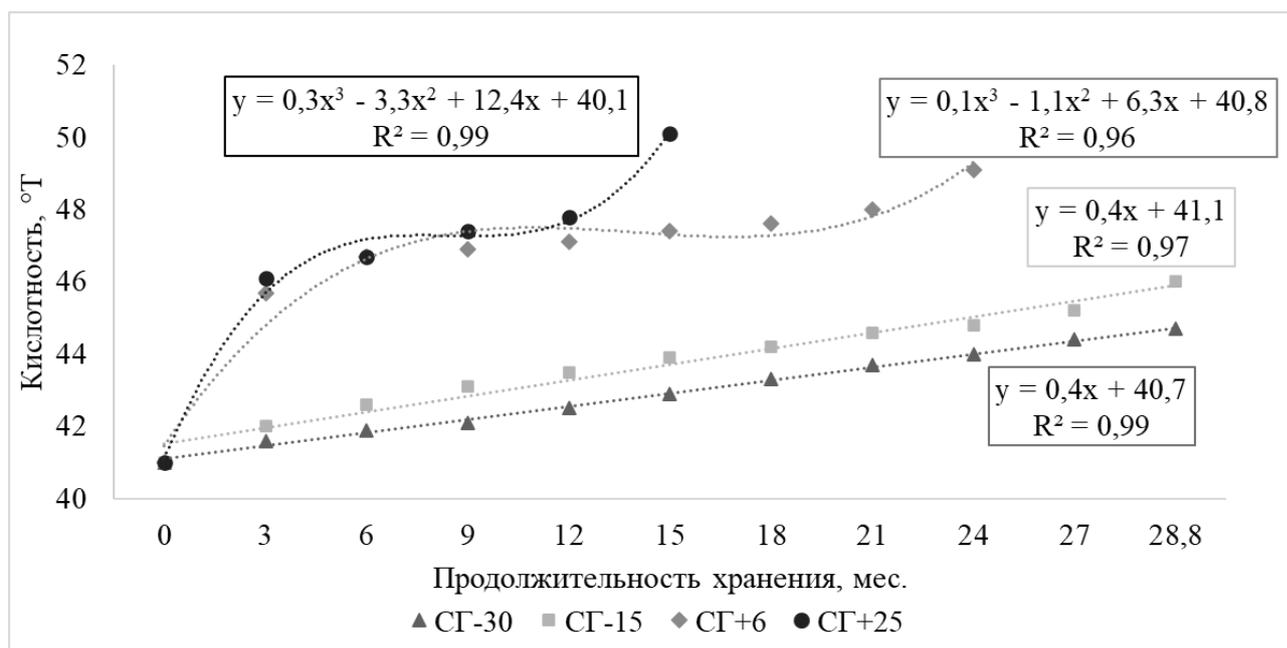


Рисунок 5.1 – Динамика титруемой кислотности сгущенного молока с сахаром при различных температурах

Помимо титруемой кислотности исследовали изменение динамической вязкости сгущенного молока с сахаром в процессе хранения (Рисунок 5.2). Данный показатель был выбран в связи с тем, что является интегральным, т.е. расхождение его значения с первоначальным может опосредовано служить показателем изменения свойств продукта. 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 были отмечены на 24-м месяце хранения, а для СГ+25 – на 15-м месяце.

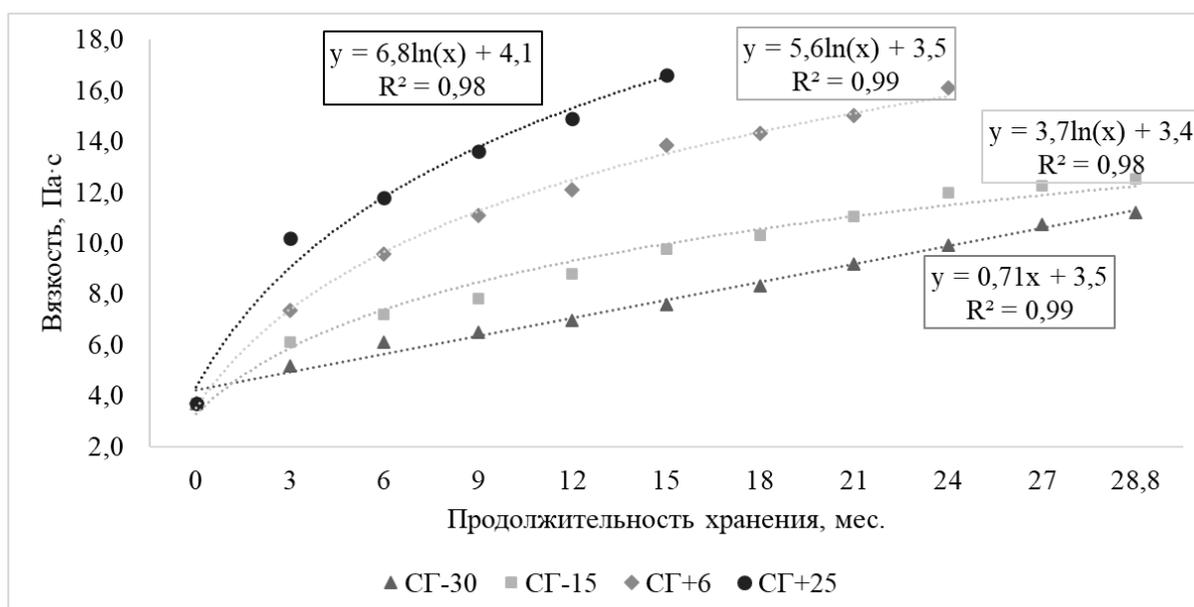


Рисунок 5.2 – Динамика вязкости сгущенного молока с сахаром при различных температурах

Предполагая, что критические изменения температуры хранения могли способствовать спонтанной перекристаллизации лактозы были 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 (методика академика Петрова А. Н.). В соответствии с методикой предельные значения  $K_y$  не должны превышать 0,18. Полученные результаты представлены в Таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Коэффициент устойчивости жировой фазы молока цельного сгущенного с сахаром в процессе хранения

$\tau$ , 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

Продолжение Таблицы 5.2

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	-	-

Было установлено, что в образцах СГ-30 и СГ-15 значение коэффициента возрастало минимально. 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.

Отдельным этапом исследований являлось определение динамики активности воды в образцах во всем периоде хранения. После 3-го месяца хранения изменения показателя находились в рамках погрешности метода, что опосредовано подтверждает отсутствие значимых процессов деградации макрокомпонентов.

### 5.1.2 Изменение микробиологических показателей

Параллельно с проведением исследований физико-химических характеристик изучали микробиологические показатели сгущенного молока с сахаром. При этом исследовали 24 промышленных образца с нулевыми значениями содержания БГКП и патогенных микроорганизмов. Данные по динамике КМАФАнМ в процессе хранения представлены на Рисунке 5.3.

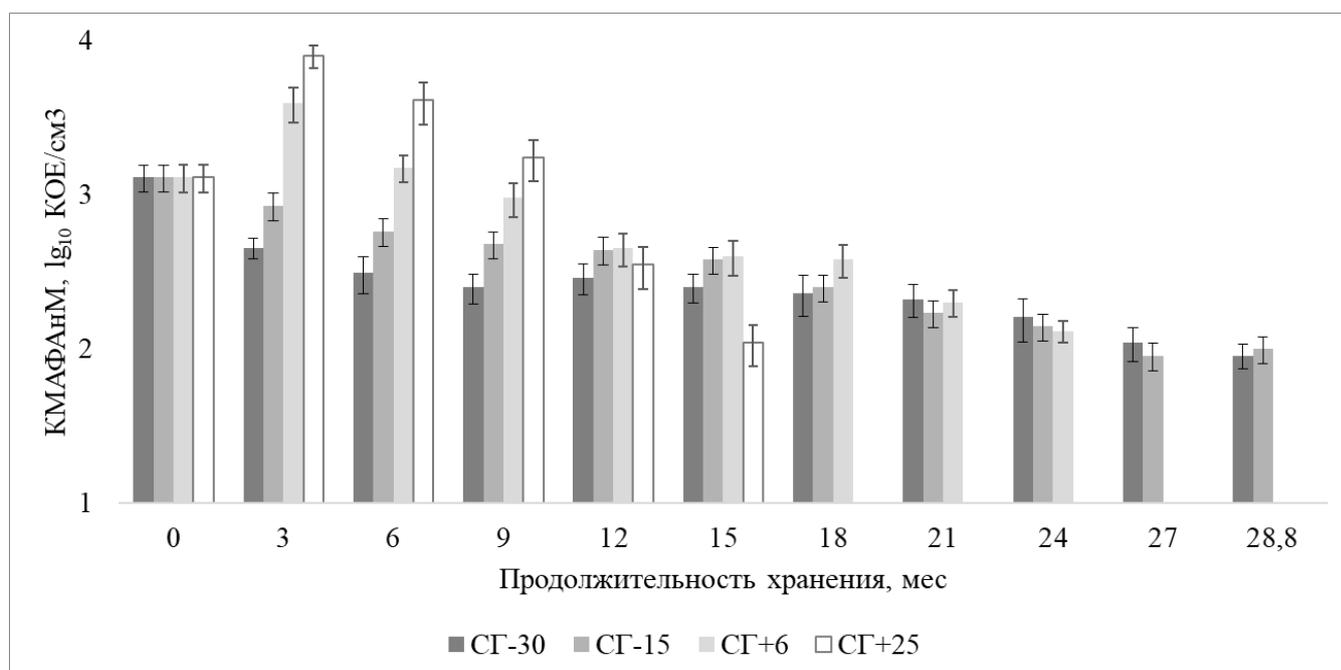


Рисунок 5.3 – Динамика КМАФАнМ молока цельного сгущенного с сахаром при различных условиях хранения

Особый интерес представляют полученные данные по хранению при низких отрицательных температурах. В частности, было отмечено снижение общего количества микроорганизмов. Для СГ-30 и СГ-15, начиная с третьего месяца, была отмечена номинальная динамика показателя за весь срок исследования. Динамика КМАФАнМ образцов СГ+6 и СГ+25 соответствовала общепринятым закономерностям. В частности, отмечался значимый 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.

### 5.1.3 Изменение органолептических показателей

Длительные сроки хранения предполагают изменения органолептических характеристик. На Рисунке 5.4 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 были получены для образцов СГ-30 и СГ-15. Образцы СГ+6 показали, что основные изменения в продукте были связаны с излишним повышением вязкости. Однако на сегодняшний день высоковязкая консистенция

востребована потребителем. В то же время после 21-го месяца хранения было отмечено незначительное потемнение. В образце СГ+25 основным критерием отбраковки оказался «цвет». Начиная с 15-го месяца, продукт имел выраженный коричневатый оттенок и карамелизированный привкус.

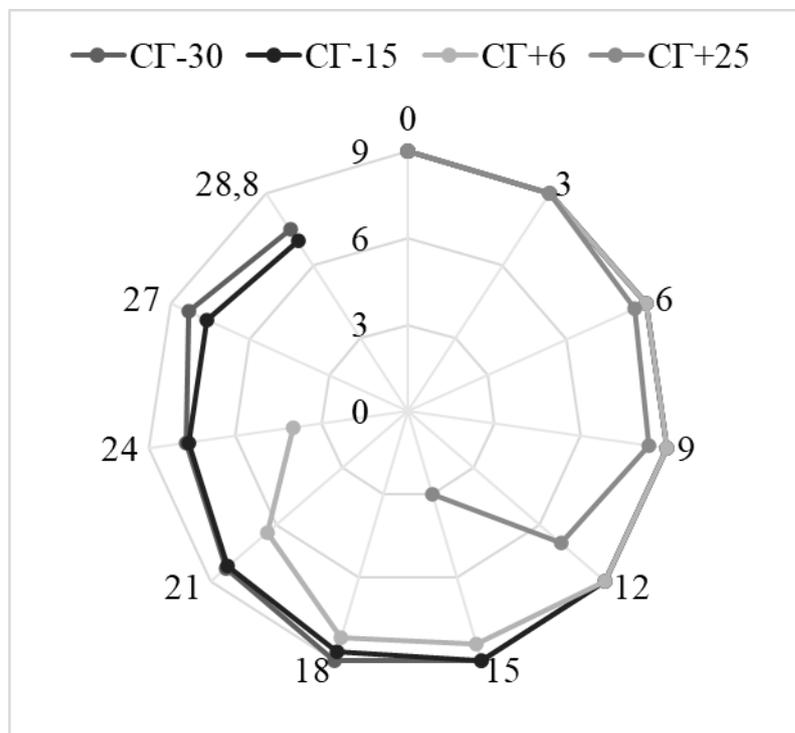


Рисунок 5.4 – Балльная органолептическая оценка образцов сгущенного молока с сахаром при различных температурах хранения

#### 5.1.4 Исследования перепадов температур в хранении на качество сгущенного продукта с сахаром

С учетом ранее полученных результатов и фактической возможности расширения традиционной области хранения молочных консервов следует симулировать температурные колебания при длительном хранении. В качестве модели были рассмотрены среднемесячные температуры для трех городов различных климатических зон с низкими температурами в зимний период. Учитывали, что в соответствии с рекомендуемой температурой хранения молоко цельное сгущенное с сахаром 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 «вкус и запах», «консистенция», «цвет» проводили путем использования функции желательности Харрингтона. Результаты представлены на Рисунке 5.5. Из представленного материала следует, что многократный перепад температур в диапазоне от 10 °С до минус 30 °С с шагом в 10 °С не оказывал существенного воздействия на качественные характеристики молока цельного сгущенного с сахаром в течение 19 месяцев.

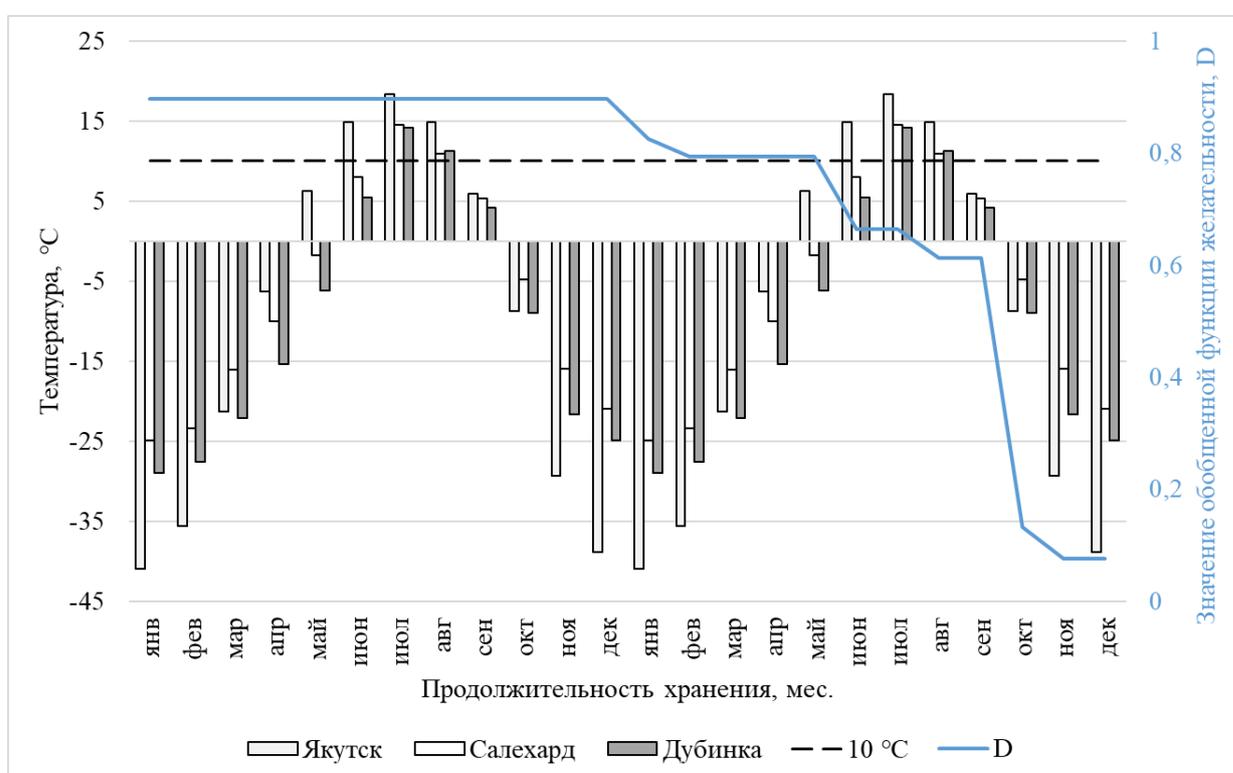


Рисунок 5.5 – Динамики обобщенной функции желательности Харрингтона - интегральной оценки органолептических показателей в хранении сгущенного молока с сахаром с перепадами температур

Таким образом проведенные исследования промышленных образцов молока цельного сгущенного с сахаром, выработанных на различных предприятиях на территории РФ позволили скорректировать полученные результаты на модельных системах и предложить следующие допустимые сроки хранения в зависимости от температуры:

СГ-30 и СГ-15 – 24 месяца; СГ+6 – 18 месяцев; СГ+25 – 6 месяцев.

**Заключение**

Результаты исследования сгущенного молока с сахаром в широком диапазоне температур показали, что при минус  $(30\pm 1)$  °С и минус  $(15\pm 1)$  °С продукт сохраняет свои качественные показатели в течение 28,8 месяцев. Хранение продукции при  $(6\pm 1)$  °С и  $(25\pm 3)$  °С показало изменения регламентируемых показателей на 21 и 12 месяцы соответственно.

Установлено влияние режимов хранения сгущенного молока с сахаром в различных условиях на показатели качества продукции.

## ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА МОЛОКА СГУЩЕННОГО (КОНЦЕНТРИРОВАННОГО) СТЕРИЛИЗОВАННОГО ПРИ ХРАНЕНИИ В РАСШИРЕННОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Отдельной группой молочных консервов по праву считаются стерилизованные продукты. Ассортимент данной группы незначителен, но содержит практически все виды продукции: молоко, сливки, топленое масло, плавленый сыр и др. Наиболее востребованным продуктом в данной сегменте является молоко цельное сгущенное (концентрированное) стерилизованное. В соответствии с ГОСТ 34254-2017 содержание сухих веществ в цельном продукте должно быть не менее 25 % (основные промышленные формы, представленные на рынке, содержат от 25 до 27,5 % сухих веществ). Традиционно рекомендуемый срок годности указанной продукции составляет 12 месяцев при температуре от 0 до 10 °С. Эта группа продукции пользуется особым спросом в России, странах Средней Азии и Востока и, в большей части, используется как компонент для приготовления различных напитков или продуктов. Следует отметить, что основные исследования технологического и методологического характера относятся к 60–80 годам прошлого века. Множество современных решений, которые априори способны расширить границы традиционных условий хранения, не интегрированы в действующие технологические схемы.

Как показано в Главе 3 любые низкотемпературные воздействия на модели-аналоги сгущенного стерилизованного молока приводили к значимому снижению коллоидной стабильности системы при последующем хранении и в переработке. Негативные изменения интенсифицировались пропорционально повышению массовой доли белка. Соответственно целью исследования в данной главе являлся анализ изменений качественных характеристик промышленных форм сгущенного стерилизованного молока при температурах хранения  $(25\pm 3)$  °С,  $(6\pm 1)$  °С (контроль), минус  $(15\pm 1)$  °С, минус  $(30\pm 1)$  °С. В качестве критериев оценки были рассмотрены: термоустойчивость сгущенных (тепловая проба) и восстановленных (алкогольная проба) форм продукта; образование нерастворимого осадка;

изменение коэффициента устойчивости жировой фазы; коллоидная стабильность системы. Усредненные значения показателей продукции представлены в Таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Физико-химические показатели анализируемых продуктов

Наименование показателя	Значение	Вид продукта молоко сгущенное стерилизованное цельное (n=6)
Массовая доля сухих веществ, %	минимум	25,1
	максимум	26,1
	среднее $\pm$ SEM	25,43 $\pm$ 0,14
Массовая доля жира, %	минимум	7,8
	максимум	8,67
	среднее $\pm$ SEM	8,36 $\pm$ 0,17
Массовая доля белка в сухом обезжиренном молочном остатке, %	минимум	34,3
	максимум	35,5
	среднее $\pm$ SEM	34,97 $\pm$ 0,17
Титруемая кислотность, °Т	минимум	37,8
	максимум	42,1
	среднее $\pm$ SEM	39,9 $\pm$ 0,66
Группа чистоты	среднее	1

### 6.1 Температура хранения как фактор изменения хранимоустойчивости сгущенного стерилизованного молока

На первом этапе исследований полученные образцы однородной партии сгущенного стерилизованного молока закладывались на низкотемпературное хранение и симулировали кратковременные колебания температур от минус (30 $\pm$ 1) °С до (20 $\pm$ 1) °С и от минус (15 $\pm$ 1) °С до (20 $\pm$ 1) °С. Для этого по 10 банок каждой партии закладывались в морозильный ларь при указанных отрицательных температурах. По прошествии 24 часов все банки изымались и акклиматизировались до (20 $\pm$ 1) °С 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 сгущенных образцов по тепловой пробе при 118 °С с выдержкой 15 минут представлены на Рисунке 6.1. Как видно из представленных данных на термоустойчивость продукта существенное влияние оказывает температура замораживания. Так при замораживании до минус (30±1) °С продукт в 100% случаев выдерживал два цикла дефрострации. В то время как при минус (15±1) °С не более одного цикла. Следует отметить, что в то же время замораживание до минус (15±1) °С способствовало менее резкому падению термоустойчивости в исследуемых образцах. Вероятно, это связано с различной кинетикой образования кристаллов льда с сопутствующим процессом деформации биополимеров.

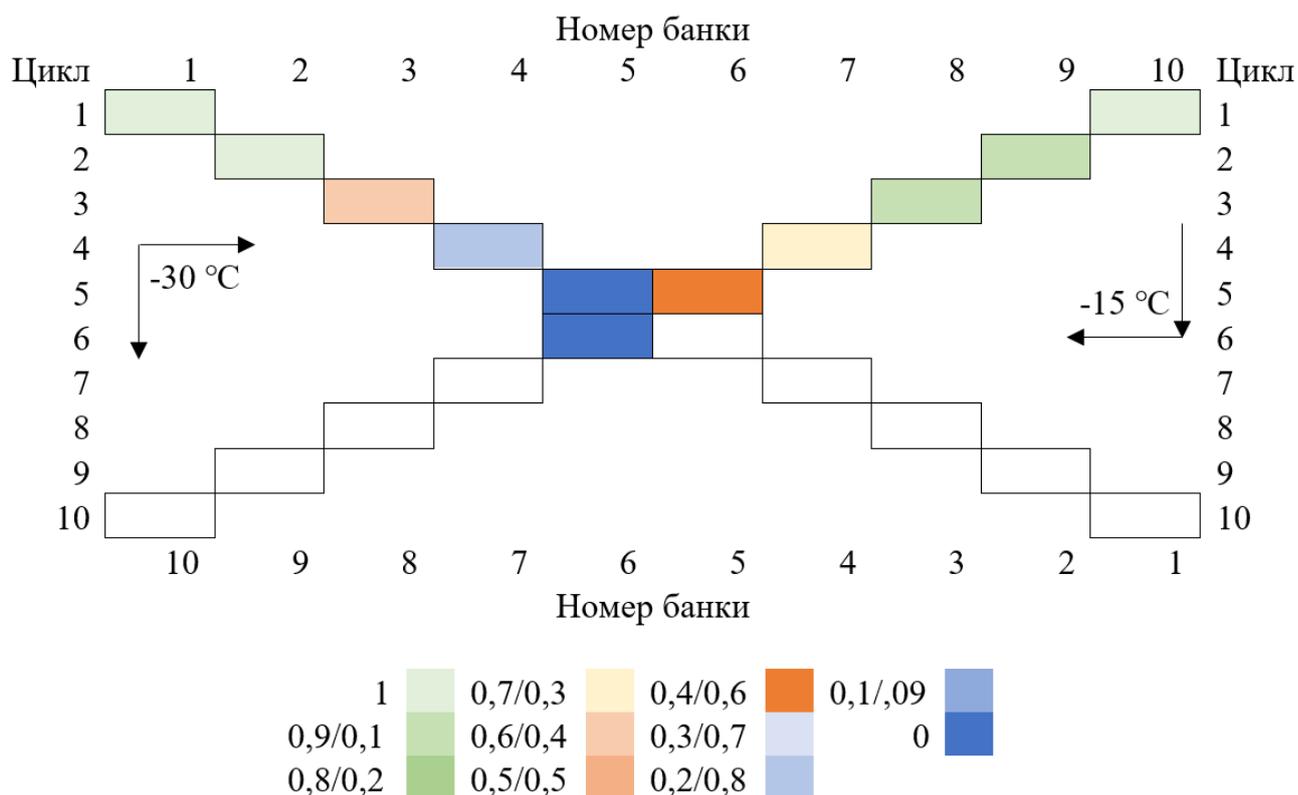


Рисунок 6.1 – Термоустойчивость образцов сгущенного стерилизованного молока с n-циклами размораживания. Кодировка цветом обозначает соотношение продуктов: термоустойчивого к нетермоустойчивому

Параллельно оценивали образование нерастворимого осадка – Рисунок 6.2. Исследования проводили на восстановленных до (12,5±0,1) % сухих веществ

образцах продукта по методологии определения индекса растворимости. Установлено, что второй и следующие циклы замораживания способствуют повышению количества нерастворимого осадка. При этом наиболее выражен процесс при замораживании до минус  $(30\pm 1)$  °С.

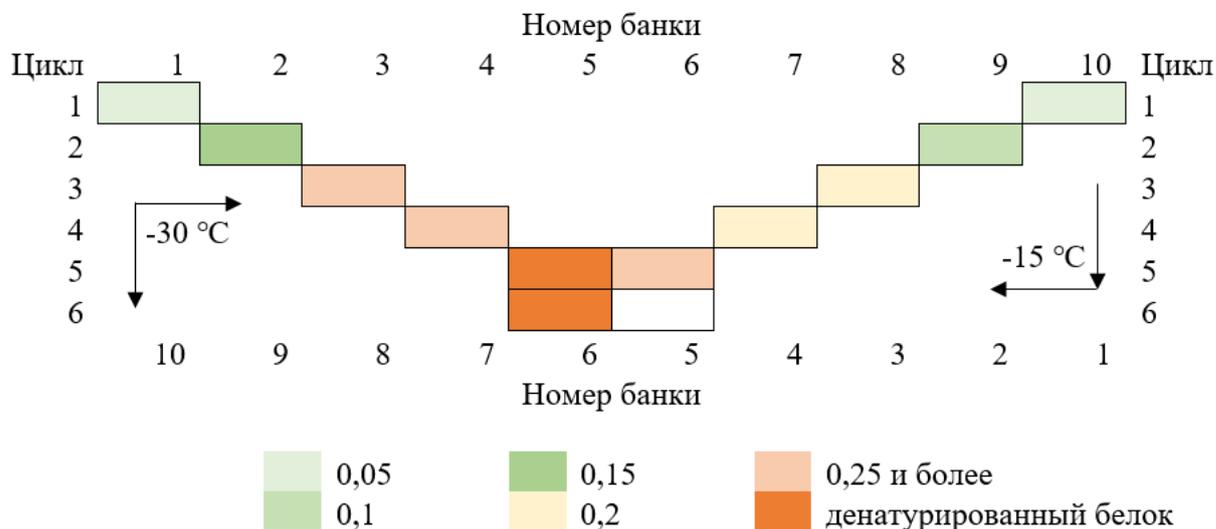


Рисунок 6.2 – Нерастворимый осадок образцов сгущенного стерилизованного молока с n-циклами размораживания. Кодировка цветом обозначает значение индекса растворимости восстановленных образцов

Полученные результаты обосновали целесообразность систематизированных исследований продукта в хранении при  $(25\pm 3)$  °С,  $(6\pm 1)$  °С (контроль), минус  $(15\pm 1)$  °С, минус  $(30\pm 1)$  °С в течение заявленного срока годности.

### 6.1.1 Изменение функционально-технологических показателей при хранении продукта в расширенном диапазоне температур

На этом этапе исследования осуществлена закладка сгущенного стерилизованного молока на длительное хранение. Анализ дефростированного продукта осуществляли по следующему план-графику: 0, 3, 6, 9, 10, 11, 12 ... n месяцев до выявления значимых изменений качества.

Были выявлены изменения органолептических характеристик – Рисунок 6.3. Следует отметить, что при переходе любого из показателей органолептической оценки в область неудовлетворительного значения – продукт исключался из дальнейших исследований. Как показали исследования изменения органолептических показателей отличались для разных условий хранения. Так если

при минус ( $30\pm 1$ ) основные изменения были связаны с появлением седиментации, то при минус ( $15\pm 1$ ) – установлено повышение вязкости продукта. В образцах СТ+6 и СТ+25 основные изменения в продукте были связаны с изменением показателя «консистенция» – повышение вязкости, незначительная седиментация, а также выраженное потемнение для СТ+25.

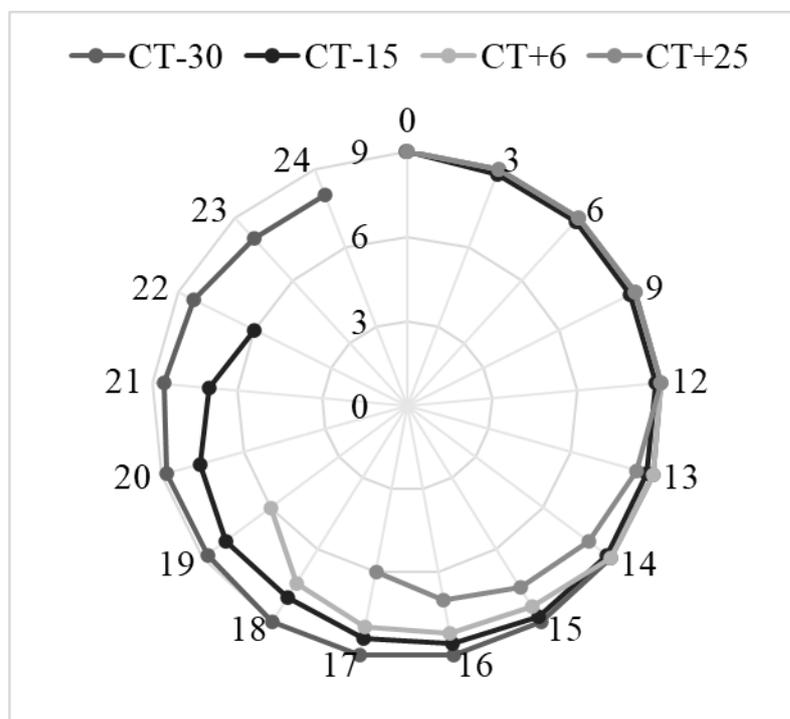


Рисунок 6.3 – Динамика органолептических показателей стуженного стерилизованного молока при различных температурах хранения

Параллельно анализировали термоустойчивость исследуемых образцов (Рисунок 6.4). Как следует из рисунка, образцы СТ-30 были 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 сохранение удовлетворительных органолептических характеристик.



Рисунок 6.4 – Динамики термоустойчивости сгущенного стерилизованного молока при различных температурах длительного хранения

Отдельным этапом были проведены исследования устойчивости жировой фазы по методу академика Петрова А.Н. Было установлено, что минимальные изменения по отстою жировой фазы, отмечались в образцах СТ+6, а максимальные – СТ+25 (Таблица 6.2). 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 была отмечена для образцов СТ+25.

В целом, полученные результаты показали, что традиционные технологии производства сгущенных стерилизованных молочных консервов имеют существенные резервы в части хранимоустойчивости продукта. Это вероятно связано с существенными изменениями требований к сырью, новыми аппаратурно-технологическими решениями, а также возможно с изначальным неучтенным резервом молока, как сырья.

Таблица 6.2 – Коэффициент устойчивости жировой фазы сгущенного стерилизованного молока 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	0,1-0,12
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	0,08-0,1	-	-	-
24	0,08-0,1	-	-	-

### Заключение

Результаты исследований выявили зависимость кратности циклов замораживания сгущенного стерилизованного молока в зависимости от внешней температуры. Получены закономерности изменения основных показателей качества в широком диапазоне температур хранения. Таким образом, получены новые данные о влиянии режимов хранения сгущенного стерилизованного молока на его сохранность.

## **ГЛАВА 7. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Проведенные исследования позволили существенно расширить условия хранения молочных консервов во всем диапазоне влажности. Следует отметить, что был установлен существенный резерв традиционных параметров хранения, который не учитывает фактическую хранимоустойчивость консервированного продукта. Данная ситуация объясняется принципиально разными отношениями к хозяйственной деятельности в период создания технологий и разработки соответствующей нормативно-технической базы, их последующих итераций и современных требований ретейла. Последние в рамках повышения потребительской ценности продуктов и их доступности в немолочных регионах, а также экспортного потенциала постоянно способствуют пролонгированию сроков хранения.

Результатом работы стало обоснование новых параметров хранения консервов сгущенных с сахаром и стерилизованных, а также сухих в определенном ассортименте.

### **7.1 Разработка изменений к типовой технологической инструкции по хранению сухих молочных консервов**

Расширены условия хранения сухого цельного и обезжиренного молока с физико-химическими показателями, указанными в Таблице 7.1. Органолептические показатели продукта представлены в Таблице 7.2.

Допустимые уровни содержания микроорганизмов (количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, бактерий группы кишечных палочек, бактерий рода *Salmonella*, *Staphylococcus aureus*) в продукте не должны превышать норм, установленных Техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции», Техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции».

Таблица 7.1 – Физико-химические показатели сухого молока

Наименование показателя	Норма для продукта	
	обезжиренного	цельного
Массовая доля влаги, %, не более	5,0	4,0
Массовая доля жира, %	Не более 1,5	Не менее 26,0 и не более 41,9
Массовая доля белка в сухом обезжиренном молочном остатке, %, не менее	34,0	
Массовая доля молочного сахара (лактозы), %	От 54,0 до 47,0 включ.	От 40,0 до 31,5 включ.
Индекс растворимости, см <sup>3</sup> сырого остатка, не более	0,2	
Группа чистоты, не ниже	I	
Кислотность, °Т	От 14 до 21 включ.	

Таблица 7.2 – Органолептические показатели сухого молока

Наименование показателя	Характеристики
Внешний вид и консистенция	Однородный мелкий сухой порошок. Допускается незначительное количество комочков, рассыпающихся при легком механическом воздействии
Цвет	Белый или белый со светло-кремовым оттенком, равномерный по всей массе
Вкус и запах	Чистые, свойственные пастеризованному молоку

В результате исследований введено изменение в Приложение Е (справочное) к ТТИ ГОСТ 33629-001 «Консервы молочные. Молоко сухое» – Таблица 7.3. При разработке данных рекомендаций учитывался коэффициент резерва, а также расчеты велись по модели хранения в нижнем десятом ряду, в котором процессы потери качества были наиболее выражены. Таким образом заложенный резерв в хранимоустойчивости реализовался. Следует отметить, что срок годности сухого цельного и обезжиренного молока в расширенном диапазоне температур от минус 30 до 25 °С составляет соответственно 15 и 12 месяцев. Установленные в результате исследований данные учтены в Изменение №1 ТТИ ГОСТ 33629-001 «Консервы молочные. Молоко сухое».

Таблица 7.3 – Рекомендуемые сроки годности сухого молока

Вид упаковки	Сухое цельное молоко	Сухое обезжиренное молоко
Транспортная упаковка (мешки бумажные непропитанные четырех- и пятислойные с полиэтиленовыми мешками-вкладышами)	Сроки годности при температуре хранения от 0 до минус 30 °С, мес.	
	18	15
	Сроки годности при температуре хранения от 0 °С до 10 °С и относительной влажности воздуха не более 85 %, мес.	
	18	18
	Сроки годности при температуре хранения от 10 до 25 °С и относительной влажности воздуха не более 50 %, мес.	
	15	12

## 7.2 Разработка изменений к типовой технологической инструкции по хранению сгущенного молока с сахаром

Расширены условия хранения сгущенного молока с сахаром с физико-химическими показателями, указанными в Таблице 7.4. Органолептические показатели продукта представлены в Таблице 7.5.

Допустимые уровни содержания микроорганизмов (количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, бактерий группы кишечных палочек, патогенных в том числе сальмонеллы) в продукте не должны превышать норм, установленных Техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции».

Таблица 7.4 – Физико-химические показатели сгущенного молока с сахаром цельного

Наименование показателя	Норма для
	молока цельного сгущенного с сахаром
Массовая доля влаги, %, не более	26,5
Массовая доля сахарозы, %	от 43,5 до 45,5 включ.
Массовая доля сухого молочного остатка, %, не менее	28,5
Массовая доля жира, %	не менее 8,5

Массовая доля белка в сухом обезжиренном молочном остатке, %, не менее	34,0
Кислотность, °Т	48
Вязкость, Па·с	от 3 до 15 включ.
Группа чистоты, не ниже	I
Допускаемые размеры кристаллов молочного сахара, мкм, не более	15

Таблица 7.5 – Органолептические показатели сгущенного цельного молока с сахаром

Наименование показателя	Характеристики
Внешний вид и консистенция	Однородная, вязкая по всей массе без наличия ощущаемых органолептически кристаллов лактозы. Допускается мучнистая консистенция и незначительный осадок лактозы на дне тары при хранении
Цвет	Равномерный по всей массе. Для молока цельного сгущенного с сахаром – белый с кремовым оттенком. Для молока обезжиренного сгущенного с сахаром – от белого до белого со слегка синеватым оттенком
Вкус и запах	Вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока. Допускается для молока обезжиренного сгущенного с сахаром недостаточно выраженный вкус молока. Допускается наличие легкого кормового привкуса

В результате исследований введено изменение в Приложение Е (справочное) к ТТИ ГОСТ 31688-001 «Консервы молочные. Молоко и сливки сгущенные с сахаром» – Таблица 7.6. Стоит отметить, что при разработке данных рекомендаций учитывался коэффициент резерва. Таким образом заложенный резерв в хранимоустойчивости реализовался.

Таблица 7.6 – Рекомендуемые сроки годности молока цельного сгущенного с сахаром

Вид упаковки	Молоко цельное сгущенное с сахаром
Потребительская упаковка – банки металлические № 7	Сроки годности при температуре хранения от 0 до минус 30 °С, мес.
	24
	Сроки годности для продукта при температуре не выше 10 °С и относительной влажности воздуха не более 85 %, упакованного в, мес
	18
	Сроки годности при температуре хранения от 10 до 25 °С и относительной влажности воздуха не более 50 %, мес.
	9

Следует отметить, что срок годности молока цельного сгущенного с сахаром в расширенном диапазоне температур от минус 30 до 10 составляет 18 месяцев. Установленные в результате исследований данные учтены в Изменении №1 ТТИ ГОСТ 31688-001 «Консервы молочные. Молоко и сливки сгущенные с сахаром».

### **7.3 Разработка типовой технологической инструкции по хранению сгущенного (концентрированного) стерилизованного молока**

Расширены условия хранения сгущенного (концентрированного) стерилизованного молока с физико-химическими показателями, указанными в Таблице 7.7. Органолептические показатели продукта представлены в Таблице 7.8.

По микробиологическим показателям продукт должен отвечать требованиям промышленной стерильности, установленными Техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции».

Таблица 7.7 – Физико-химические показатели молока цельного сгущенного (концентрированного) стерилизованного

Наименование показателя	Норма для продукта цельного
Массовая сухих веществ, %, не менее	25,0
Массовая доля жира, %	не менее 7,5
Массовая доля белка в сухом обезжиренном молочном остатке, %, не менее	34
Титруемая кислотность, °Т, не более	50
Группа чистоты, не ниже	I

Таблица 7.8 – Органолептические показатели молока цельного сгущенного (концентрированного) стерилизованного

Наименование показателя	Характеристики
Внешний вид и консистенция	Чистый с характерным сладковато-солонватым привкусом
Цвет	Белый или белый со светло-кремовым оттенком, равномерный по всей массе
Вкус и запах	Однородная, в меру вязкая жидкость. Допускается незначительный осадок на внутренней стороне упаковки

В результате исследований установлены рекомендуемые сроки годности – Таблица 7.9. Стоит отметить, что при разработке данных рекомендаций учитывался коэффициент резерва. Таким образом заложенный резерв в хранимоустойчивости реализовался.

Таблица 7.9 – Рекомендуемые сроки годности молока цельного сгущенного (концентрированного) стерилизованного

Вид упаковки	Молоко цельное сгущенное (концентрированное) стерилизованное
Потребительская упаковка – банки металлические № 7	Сроки годности для продукта при температуре от 0 до 10 °С и относительной влажности воздуха не более 85 %, упакованного в, мес.
	18
	Сроки годности при температуре хранения от 10 до 25 °С и относительной влажности воздуха не более 50 %, мес.
	12

Следует отметить, что допускается однократное замораживание продукта до температуры не ниже минус 30 °С и хранение в течение 18 месяцев. Установленные в результате исследований данные учтены в ТТИ ГОСТ 34254-001 «Консервы молочные. Молоко сгущенное стерилизованное».

Затраты для отраслевых предприятий на замораживание и хранение при температуре минус 30 °С в расчете на одну единицу упаковки составят: 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.

## ГЛАВА 8. 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  $(30 \pm 1)$  °С при хранении более двух часов, что сопоставимо с их хранением на протяжении 54 минут при температуре минус  $(35 \pm 1)$  °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 стеклуеться 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  $(25\pm 3)$  °С: 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  $(25\pm 3)$  °С.

6.2. Установлено, что низкотемпературное хранение при минус  $(30\pm 1)$  °С и минус  $(15\pm 1)$  °С 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  $(6\pm 1)$  °С и  $(25\pm 3)$  °С показали, что они не превышали регламентированных значений на 21 и 12 месяцы хранения соответственно. Основные изменения в продукте при  $(6\pm 1)$  °С были связаны с излишним повышением вязкости, а при  $(25\pm 3)$  °С – с потемнением продукта и появлением карамелизованного привкуса. Для образцов, хранившихся при  $(25\pm 3)$  °С, отмечена дестабилизация жировой фазы.

6.3. Определено, что цельное сгущенное стерилизованное молоко, замороженное при температуре минус  $(30\pm 1)$  °С, выдерживает двухкратный цикл размораживания. В то время как при минус  $(15\pm 1)$  °С – 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  $(30\pm 1)$  °С. Выявлено, что при температурах минус  $(30\pm 1)$  °С, минус  $(15\pm 1)$  °С,  $(6\pm 1)$  °С и  $(25\pm 3)$  °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  $(6 \pm 1)^\circ\text{C}$ , а максимальные – сгущенного стерилизованного молока, хранившегося при  $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$ . 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 –  $\leq 6^\circ\text{C}$ . В диапазоне температур от 0 до  $6^\circ\text{C}$  максимальная загрузка не должна превышать 11 слоев, а при температуре  $< 0^\circ\text{C}$  – 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, $^\circ\text{C}$	Влажность воздуха, %	СОМ <sup>1</sup>	СЦМ <sup>1</sup>	СГ <sup>2</sup>	СТ <sup>2</sup>
от минус 30 до 0	нерегулируемая	15	18	24	-
от 0 до 10	$\leq 85$	18	18	18	18
от 10 до 25	$\leq 50$	12	15	9	12
от минус 30 до 25	$\leq 50$	12	15	-	-
от минус 30 до 10	$\leq 85$	-	-	18	-

<sup>1</sup> упаковано в многослойные мешки;

<sup>2</sup> 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.

## 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радаева И.А., Гордезиани В.С., Шулькина С.П. Технология молочных консервов и заменителей цельного молока Справочник. — Москва: Агпропромиздат, 1986. — 351 с.
2. Галстян А.Г., Петров А.Н., Радаева И.А., Туровская С.Н., Червецов В.В., Илларионова Е.Е., Семипятный В.К. Теория и практика молочно-консервного производства. — Москва: Издательский дом «Федотов Д.А.», 2016. — 181 с.
3. Голубева Л.В. Технология молока и молочных продуктов. Молочные консервы. — 2-е изд., пер. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2020. — 392 с.
4. Галстян А.Г. Развитие научных основ и практические решения совершенствования технологий, повышения качества и расширения ассортимента молочных консервов : специальность 05.18.04 «Технология мясных, молочных и рыбных продуктов и холодильных производств»: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / А.Г. Галстян. — Москва, 2009. — 360 с.
5. Коник Н.В., Павлова Е.А., Киселева И.С. Товароведение, экспертиза и сертификация молока и молочных продуктов. — Москва: Альфа-М, 2015. — 236 с.
6. Касторных М.С., Кузьмина В.А., Пучкова Ю.С. Товароведение и экспертиза пищевых жиров, молока и молочных продуктов. — 6 изд. — Москва: Дашков и К, 2018. — 328 с.
7. Шевченко В.В. Товароведение и экспертиза потребительских товаров. — второе, перераб. и доп. — Москва: НИЦ ИНФРА-М, 2012. — 752 с.
8. Буйлова Л.А. Технология производства молочных консервов : Профессиональное образование. — Москва: Юрайт, 2017. — 206 с.
9. Крусь Г.Н., Храмцов А.Г., Волокитина Э.В., Карпычев С.В. Технология молока и молочных продуктов. — Москва: КолосС, 2006. — 455 с.
10. Тихомирова Н.А. Технология и организация производства молока и молочных продуктов. — Москва: ДеЛи принт, 2007. — 560 с.
11. Твердохлеб Г.В., Сажин Г.Ю., Раманаускас Р.И. Технология молока и молочных продуктов. — Москва: ДеЛи принт, 2006. — 616 с.
12. Fuquay JW, Fox PF, McSweeney PLH Encyclopedia of Dairy Sciences: 2nd Edition. Encyclopedia of Dairy Sciences. — Academic Press, 2011. — 4068 p.
13. ИТС 45-2017 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство напитков, молока и молочной продукции. — Бюро НТД, 2017.
14. Молибога Е.А. Показатель активности воды как предмет управления качеством // Вестник Омского государственного аграрного университета. — 2011. — № 1 (1). — С. 95-97.
15. FDA Hazard Analysis and Risk-Based Preventive Controls for Human Food: Draft Guidance for Industry. — Office of Food Safety in the Center for Food Safety and Applied Nutrition at the U.S. Food and Drug Administration, 2016. — 42 p.
16. Николаева М.А. Рынок молочных товаров: состояние и перспективы развития // Индустрия питания. — 2018. — № 3. — С. 78-85.

17. Производство сырого молока выросло на 1%. — URL: <https://milknews.ru/analitika-rinka-moloka/rinok-moloka-v-Rossii/siroe-moloko-fevral-2021.html> (дата обращения: 23.04.2021).
18. Производство сухого молока и сливок снизилось на 0,6%. — URL: <https://milknews.ru/analitika-rinka-moloka/rinok-moloka-v-Rossii/suhoe-moloko-proizvodstvo-oktyabr.html> (дата обращения: 23.04.2021).
19. Рынок сухого молока в России – исследование рынка. — Москва: Maksiona marketing agency, 2021. — 183 с.
20. Анализ розничного спроса и перспективности продаж сухих молочных консервов в России, 2016-2020 гг., прогноз до 2025 г. Рынок молочных консервов. — Маркетинговое агентство ROIF EXPERT, 2020. — 42 с.
21. Федеральная служба государственной статистики Россия в цифрах. 2021. Краткий статистический сборник. — Москва: Росстат, 2021. — 275 с.
22. Рынок сгущенного молока в России. — Москва: Maksiona marketing agency, 2021. — 286 с.
23. Рынок молока сгущенного с сахаром 2020: анализ спроса в России и регионах. — Москва: РБК, 2021. — 31 с.
24. Рынок сгущенного молока и сгущенных молочных продуктов: 2021 г. и прогноз по 2025 г. — Москва: Маркетинговое агентство ROIF EXPERT, 2021. — 54 с.
25. Захарова Е. Российский молочный рынок: тайные знания и реалии. — URL: <https://www.dairynews.ru/news/rossiyskiy-molochnyy-rynok-taynye-znaniya-i-realii.html> (дата обращения: 23.04.2021).
26. Импорт молочной продукции в 2020 году вырос на 1%. — URL: <https://milknews.ru/analitika-rinka-moloka/rinok-moloka-v-Rossii/import-molochnoj-produkcii-2020-god.html> (дата обращения: 24.04.2021).
27. Дайджест. Ключевые публикации в СМИ, выпуск № 12. Рынок молока. — Москва: ФГБУ «Центр Агроаналитики» Минсельхоза России, 2020. — 31 с.
28. Единая межведомственная информационно-статистическая система. Импорт отдельных товаров. — URL: <https://fedstat.ru/indicator/37395> (дата обращения: 23.04.2021).
29. Единая межведомственная информационно-статистическая система. Экспорт отдельных товаров. — URL: <https://fedstat.ru/indicator/37393> (дата обращения: 23.04.2021).
30. Рынок молочных консервов в России: производители сдали экспорт. — URL: <https://marketing.rbc.ru/articles/11792/> (дата обращения: 23.04.2021).
31. Оценка влияния конъюнктуры мирового агропродовольственного рынка на агропромышленный комплекс государств – членов Евразийского экономического союза за IV квартал 2018 г. и прогнозные оценки на I квартал 2019 г. : Евразийская экономическая комиссия. Департамент агропромышленной политики. — Москва, 2019.
32. Экспорт молочной продукции по данным ФАО в 2019 году вырос до 76,7 млн тонн в пересчете на молоко. — URL: <https://www.dairynews.ru/news/eksport-molochnoy-produkcii-po-dannym-fao-v-2019-.html> (дата обращения: 24.04.2021).

33. Современные тенденции развития рынков продовольствия в концепции глобальных цепочек создания стоимости: значение для ЕАЭС : Институт системных исследований в АПК Национальной академии наук Беларуси. — Минск, 2020.
34. OECD and Food and Agriculture Organization of the United Nations Agricultural Outlook 2022-2031. — Paris: OECD Publishing, 2022. — 363 p.
35. OECD and Food and Agriculture Organization of the United Nations Agricultural Outlook 2020-2029. — Paris: OECD Publishing, 2020. — 330 p.
36. USDA Economics, Statistics and Market Information System Dairy: World Markets and Trade. — URL: <https://usda.library.cornell.edu/concern/publications/5t34sj56t?locale=en> (дата обращения: 17.10.2022).
37. Смирнова Л.И. Основные принципы и методы консервирования и хранения пищевых продуктов. — Киров: Вятская ГСХА, 2005. — 42 с.
38. Гореньков Э.С., Горенькова А.Н., Кутина О.И., Шленская Т.В. Технология консервирования растительного сырья. — СПб: ГИОРД, 2014. — 320 с.
39. Ishevskiy A.L., Davydov I.A. Freezing As a Method of Food Preservation // Theory and practice of meat processing. — 2017. — Vol. 2. — No. 2. — P. 43-59.
40. Соляник Т.В., Гласкович М.А., Гласкович А.А. Микробиология. Основы санитарной микробиологии : in 5 Т. Т. 4. — Горки: БГСХА, 2014. — 85 с.
41. Рябцева С.А., Ганина В.И., Панова Н.М. Микробиология молока и молочных продуктов. — СПб: Лань, 2018. — 192 с.
42. ГОСТ 31688-2012 Консервы молочные. Молоко и сливки сгущенные с сахаром. Технические условия. — Москва: Стандартинформ, 2013.
43. ГОСТ 33629-2015 Консервы молочные. Молоко сухое. Технические условия (с Поправками). — Москва: Стандартинформ, 2015.
44. ГОСТ 34254-2017 Консервы молочные. Молоко сгущенное стерилизованное. Технические условия. — Москва: Стандартинформ, 2018.
45. Петров А.Н., Радаева И.А., Шепелева Е.В. Методология формирования органолептических свойств консервов на молочной основе: монография. — Кемерово: КемТИПП, 2013. — 232 с.
46. Радаева И.А. Повышение качества молочных консервов. — Москва: Пищевая промышленность, 1980. — 160 с.
47. Радаева И.А., Илларионова Е.Е., Туровская С.Н., Рябова А.Е., Галстян А.Г. Принципы обеспечения качества отечественного сухого молока // Пищевая промышленность. — 2019. — № 9. — С. 54-57.
48. Бурак Л.Ч. Существующие способы обработки пищевых продуктов и их влияние на пищевую ценность и химический состав // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности. АПК-продукты здорового питания. — 2021. — № 3. — С. 59-73.
49. Липатов Н.Н., Харитонов В.Д. Сухое молоко. — Москва: Легкая и пищевая пром-сть, 1981. — 264 с.
50. Петров А.Н. Теория и практика повышения устойчивости жировой фазы консервов на молочной основе общего и специального назначения : специальность 05.18.04 «Технология мясных, молочных и рыбных продуктов и холодильных

производств»: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / А.Н. Петров. — 2010. — 280 с.

51. Ивкова И.А., Рябкова Д.С. Влияние режимов гомогенизации на качество сухих молочных консервов специализированного назначения // Вестник Омского государственного аграрного университета. — 2017. — Т. 4. — № 28. — С. 217-222.

52. Харитонов В.Д., Петрова Л.В., Петрова С.В. Термодеструктивные изменения сухого молока в процессе распылительной сушки. — Омск: Изд-во ФГОУ ВПО ОмГАУ, 2009. — 126 с.

53. Гончаров М. Сгущенное молоко с сахаром - основные технологические процессы // Переработка молока. — 2013. — Т. 10. — № 168. — С. 18-19.

54. Святкина Л.И., Гомза М.М., Андрухова В.Я. Качественная характеристика молока сгущенного с сахаром // Молочная промышленность. — 2018. — № 4. — С. 61-63.

55. Полянский К.К. Кристаллизация лактозы при производстве сгущенного молока с сахаром // Переработка молока. — 2018. — Т. 1. — № 219. — С. 42-45.

56. Нилова Л.П., Камбулова Е.В. Влияние термообработки на химический состав и свойства сгущенного молока с сахаром: Пищевые и биотехнологии // Вестник Южно-Уральского государственного университета. — 2019. — Т. 7. — № 2. — С. 54-61.

57. Радаева И.А., Илларионова Е.Е., Туровская С.Н., Геворкян К.А. Стерилизованное сгущенное молоко: новые требования // Молочная Промышленность. — № 4. — С. 64-66.

58. ТР ТС 033/2013. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности молока и молочной продукции». — Евразийская экономическая комиссия, 2013.

59. Aguilera J.M., Stanley D.W. Microstructural principles of food processing and engineering. — ed. 2. — NY: Springer New York, 1999. — 432 p.

60. Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Кочеткова А.А., Колпакова В.В., Витол И.С., Кобелева И.Б. Пищевая химия. — 6-е изд. — СПб: ГИОРД, 2015. — 672 с.

61. Packer K.J., Dick D.A.T., Wilkie D.R. The Dynamics of Water in Heterogeneous Systems [and Discussion] // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences. — 1977. — Vol. 278. — No. 959. — P. 59-87.

62. Vittadini E., Vodovotz Y. Effects of water distribution and transport on food microstructure // Understanding and Controlling the Microstructure of Complex Foods : Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition/ ed. D.J. McClements. — Sawston: Woodhead Publishing, 2007. — P. 89-112.

63. Ebrahimnejad H., Ebrahimnejad H., Salajegheh A., Barghi H. Use of Magnetic Resonance Imaging in Food Quality Control: A Review // Journal of Biomedical Physics & Engineering. — 2018. — Vol. 8. — No. 1. — P. 127-132.

64. Halle B., Wennerström H. Interpretation of magnetic resonance data from water nuclei in heterogeneous systems // The Journal of Chemical Physics. — 1981. — Vol. 75. — No. 4. — P. 1928-1943.

65. Richardson S.J., Baianu I.C., Steinberg M.P. Mobility of water in wheat flour suspensions as studied by proton and oxygen-17 nuclear magnetic resonance // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 1986. — Vol. 34. — No. 1. — P. 17-23.
66. Vittadini E., Dickinson L., Lavoie J., Xuyen P., Chinachoti P. Water Mobility in Multicomponent Model Media As Studied by  $^2\text{H}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR // *Journal of agricultural and food chemistry*. — 2003. — Vol. 51. — P. 1647-52.
67. Дакуорт Р.Б. Вода в пищевых продуктах. — Москва: Пищевая промышленность, 1980. — 376 с.
68. Мурашев С.В., Ишевский А.Л., Уварова Н.А. Определение содержания воды и сухих веществ в пищевых продуктах. — СПб: СПбГУНиПТ, 2008. — 26 с.
69. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. — Москва: Химия, 1973. — 752 с.
70. Nielsen, S. S., ed. *Food Analysis : Food Science Texts Series*. — ed. 4. — USA: Springer New York, NY, 2010. — 602 p.
71. Коблева М.М. Физико-механические методы обработки пищевых сред. — Майкоп: изд-во ИП Магарин, 2019. — 95 с.
72. Корячкина С.Я., Пригарина О.М. Научные основы производства продуктов питания. — Орел: ФГБОУ ВПО «Госуниверситет-УНПК», 2011. — 377 с.
73. Красников В.В. Кондуктивная сушка. — Москва: Энергия, 1973. — 288 с.
74. Кобылицкий П.С. Физико-химические основы производства пищевых продуктов. — Персиановский: Донской ГАУ, 2019. — 257 с.
75. Бредихин С.А. Технология и техника переработки молока. — 2-е издание, дополненное. — Москва: Инфра-М, 2017. — 443 с.
76. Данильченко А.С., Сиюхов Х.Р., Короткова Т.Г., Сиюхова Б.Б. Определение содержания свободной и связанной влаги в пивной дробине // *Новые технологии*. — 2020. — Т. 15. — № 4. — С. 41-52.
77. Ешевский О.Ю. Фазовые переходы в плёнках связанной влаги в многокомпонентных дисперсных средах природного и искусственного происхождения / О.Ю. Ешевский. — Москва: Московский педагогический государственный университет, 2003. — 189 с.
78. Куцевол О.М. Метод контроля содержания связанной влаги в капиллярно-пористых материалах // *Вісник хмельницького національного університету. Технічні науки*. — 2015. — № 1 (221). — С. 186-189.
79. Буянова И.В., Лупинская С.М., Имангалиева Ж.К. Оценка эффективности применения нетрадиционных способов продления сроков годности пищевых продуктов // *Вестник международной академии холода*. — 2018. — № 1. — С. 19-25.
80. Люк Э., Ягер М. Консерванты в пищевой промышленности. Свойства и применение. — 3 изд. — СПб: ГИОРД, 1998. — 255 с.
81. Никифорова Т.А., Меледина Т.В., Иванченко О.Б. Пищевые добавки и ароматизаторы. Физико-химические и функционально-технологические свойства. — СПб: СПбГУНиПТ, 2009. — 217 с.
82. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки энциклопедия. — 3-е, перераб. и доп. — СПб: Профессия, 2012. — 776 с.

83. Горбатова К.К., Гунькова П.И. Биохимия молока и молочных продуктов. — СПб: ГИОРД, 2010. — 336 с.
84. Радаева И.А. Пороки органолептических свойств молочных консервов. — URL: <http://www.milkbranch.ru/publ/view/188.html>.
85. Gálvez A., López R.L., Abriouel H., Valdivia E., Omar N.B. Application of Bacteriocins in the Control of Foodborne Pathogenic and Spoilage Bacteria // *Critical Reviews in Biotechnology*. — 2008. — Vol. 28. — No. 2. — P. 125-152.
86. Surekha M., Reddy S.M. Preservatives. Classification and Properties // *Encyclopedia of Food Microbiology (Second Edition)*/ eds. C.A. Batt, M.L. Tortorello. — Oxford: Academic Press, 2014. — P. 69-75.
87. Цуканов М.Ф., Соколов В.Д., Черноморец А.Б., Широкожухов В.В., Прокопенко С.Т., Липатов И.Б. Методология обеспечения питания человека. — Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный экономический университет, 2015. — 189 с.
88. Imchen T., Singh K.S. Marine algae colorants: Antioxidant, anti-diabetic properties and applications in food industry // *Algal Research*. — 2023. — Vol. 69. — Marine algae colorants. — P. 102898.
89. Shahidi F., Ambigaipalan P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review: Natural Antioxidants // *Journal of Functional Foods*. — 2015. — Vol. 18. — Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices. — P. 820-897.
90. Gulcin İ. Antioxidants and antioxidant methods: an updated overview // *Archives of Toxicology*. — 2020. — Vol. 94. — Antioxidants and antioxidant methods. — No. 3. — P. 651-715.
91. Гусева Т.Б., Караньян О.М., Куликовская Т.С., Рассоха С.Н., Радаева И.А. Применение природного антиокислителя дигидрокверцетина для увеличения срока годности молочных консервов // *Пищевая Промышленность*. — 2017. — № 8. — С. 54-56.
92. Никифорова А.В. Пути продления срока хранения сухого молока // сборник статей III Международного научно-исследовательского конкурса Интеллектуальный капитал XXI века. — Пенза: Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.), 2020. — С. 38-43.
93. Радаева И.А., Червцов В.В., Галстян А.Г., Туровская С.Н., Илларионова Е.Е., Петров А.Н. Межгосударственный стандарт на сухое молоко // *Молочная промышленность*. — № 3. — С. 36-38.
94. Клебанов Г.И., Теселкин Ю.О., Бабенкова И.В., Жамбалова Б.А., Тюкавкина Н.А., Руленко И.А., Колесник Ю.А., Радаева И.А., Шулькина С. Ингибирование дигидрокверцетином свободнорадикального окисления липидов сухого молока // *Биотехнология и управление*. — 1995. — № 1. — С. 36-39.
95. Кобзева Т.И., Гут А.С., Радаева И.А., Шулькина С.П., Тюкавкина Н.А., Руленко И.А. Применение дигидрокверцетина для повышения экологической безопасности сухого цельного молока // *Хранение и переработка сельхозсырья*. — 1998. — № 1. — С. 41.

96. Илларионова Е.Е., Радаева И.А., Туровская С.Н., Караньян О.М. Влияние дигидрокверцетина на устойчивость молочного жира к окислению // Молочная Промышленность. — 2018. — № 2. — С. 67-68.

97. Радаева И.А. Биофлавоноиды в молочной промышленности // Молочная промышленность. — 2008. — № 2. — С. 68-71.

98. Гусева Т.Б., Караньян О.М., Куликовская Т.С., Радаева И.А. Научные и практические аспекты увеличения срока годности молочных консервов // Товаровед продовольственных товаров. — 2019. — № 11. — С. 52-56.

99. Кручинин А.Г., Илларионова Е.Е., Туровская С.Н. Мониторинг структурообразования сгущенного молока с сахаром в процессе длительного хранения // Ползуновский вестник. — 2023. — № 1. — С. 129-136.

100. Болиева Л.З., Букреев Ю.М., Чебан Н.Л., Лученко И.М., Решетникова В.В., Шубина И.Ж., Сергеев А.В. Фармакология и антиканцерогенная активность ликопина и препарата «Томатол» // Российский биотерапевтический журнал. — 2017. — Т. 16. — № 5. — С. 12.

101. Патент № RU 2501282 С1. Способ производства молокосодержащего обогащенного продукта с промежуточной влажностью для геродиетического питания: № 2012146790/10 : заявл. 02.11.2012 : опубл. 20.12.2013 / М.Н. Стрижко, А.Г. Галстян, В.В. Червецов, И.А. Радаева, С.Н. Туровская, Е.Е. Илларионова, В.В. Кирсанов, А.Е. Кузнецова, В.В. Карапетян, Т.И. Малова.

102. Климова Е.В. Высвобождение антиоксидантов из полилактидогликолидной упаковочной пленки в воду, масло и сухое молоко. (США) // Пищевая и перерабатывающая промышленность. Реферативный журнал. — 2009. — № 2. — С. 307.

103. Жаринов А.И., Кузнецова О.В. Пищевые добавки и ингредиенты: особенности использования в технологии мясных продуктов // Мясные технологии. — 2021. — Пищевые Добавки И Ингредиенты. — № 7 (223). — С. 34-38.

104. Almeida I.M.C., Barreira J.C.M., Oliveira M.B.P.P., Ferreira I.C.F.R. Dietary antioxidant supplements: benefits of their combined use // Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association. — 2011. — Т. 49. — Dietary antioxidant supplements. — № 12. — С. 3232-3237.

105. Doert M., Jaworska K., Moersel J.-Th., Kroh L.W. Synergistic effect of lecithins for tocopherols: lecithin-based regeneration of  $\alpha$ -tocopherol // European Food Research and Technology. — 2012. — Vol. 235. — Synergistic effect of lecithins for tocopherols. — No. 5. — P. 915-928.

106. Kim H., Woo Y., Choi H., Kim M.-J., Lee J. Dioleoylphosphatidylcholine increases the antioxidant properties of ascorbyl palmitate in bulk oils compared to other hydrophilic and lipophilic antioxidants // Food Chemistry. — 2021. — Т. 349. — С. 129082.

107. Саркисян В.А., Смирнова Е.А., Кочеткова А.А., Бессонов В.В. Синергические взаимодействия антиоксидантов в жировых продуктах // Пищевая промышленность. — 2013. — № 3. — С. 14-17.

108. Silva M.M., Lidon F.C. An overview on applications and side effects of antioxidant food additives // *Emirates Journal of Food and Agriculture*. — 2016. — Vol. 28. — No. 12. — P. 823-832.

109. Doert M., Grebenteuch S., Kroh L.W., Rohn S. A ternary system of  $\alpha$ -tocopherol with phosphatidylethanolamine and l-ascorbyl palmitate in bulk oils provides antioxidant synergy through stabilization and regeneration of  $\alpha$ -tocopherol // *Food Chemistry*. — 2022. — T. 391. — C. 133084.

110. Wang S., Zhu F. Dietary antioxidant synergy in chemical and biological systems // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. — 2017. — T. 57. — № 11. — C. 2343-2357.

111. Juliano P., Barbosa-Cánovas G.V. Food Powders Flowability Characterization: Theory, Methods, and Applications // *Annual Review of Food Science and Technology*. — 2010. — Vol. 1. — Food Powders Flowability Characterization. — No. 1. — P. 211-239.

112. Ganesan V., Rosentrater K.A., Muthukumarappan K. Flowability and handling characteristics of bulk solids and powders – a review with implications for DDGS // *Biosystems Engineering*. — 2008. — Vol. 101. — No. 4. — P. 425-435.

113. Ivkova I.A., Zubareva E.A., Dovgan N.B., Podolnikova J.A. Shelf life of canned milk as an indicator of efficiency of the technological process // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. — 2021. — Vol. 624. — No. 1. — P. 012142.

114. Lloyd M. a., Zou J., Ogden L. v., Pike O. a. Sensory and Nutritional Quality of Nonfat Dry Milk in Long-term Residential Storage // *Journal of Food Science*. — 2004. — Vol. 69. — No. 8. — P. S326-S331.

115. Jena S., Das H. Shelf life prediction of aluminum foil laminated polyethylene packed vacuum dried coconut milk powder // *Journal of Food Engineering*. — 2012. — Vol. 108. — No. 1. — P. 135-142.

116. Лаутеншлегер Р. Упаковка свежего мяса в модифицированной атмосфере - аргументы «за» и «против» // *Все О Мясе*. — 2012. — № 6. — С. 21-25.

117. Gopirajah R., Anandharamakrishnan C. Packaging of Dried Dairy Products // *Handbook of Drying for Dairy Products*. — John Wiley & Sons, Ltd, 2017. — P. 229-248.

118. Шихов С.С. Ветеринарно-санитарная оценка и дезинфекция цехов восстановления сухого молока на предприятиях молочной промышленности : специальность 06.02.05 «Ветеринарная санитария, экология, зоогигиена и ветеринарно-санитарная экспертиза» : диссертация на соискание ученой степени кандидата ветеринарных наук : кандидат наук / С.С. Шихов. — ФГБНУ «Федеральный научный центр - Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной ветеринарии имени К.И. Скрябина и Я.Р. Коваленко Российской академии наук», 2021. — 126 с.

119. Ивкова И.А., Кокшарова Д.А. Способы повышения хранимоспособности молочных продуктов // *Современное состояние, перспективы развития АПК и производства специализированных продуктов питания*. — 2020. — С. 396-398.

120. Кирш И.А., Бутенко Д.С., Зима С.А., Кудряшов И.А., Леонова И.А., Лепишко И.Д., Бахтеев А.Д., Тверитникова И.С., Банникова О.А., Романова В.А., Безнаева О.В., Баруля И.В. «Активная» Упаковка. // I научно-практическая конференция с международным участием «Передовые пищевые технологии: состояние, тренды, точки роста», Секция: Новые решения в упаковке пищевой продукции. — Москва: ФГБОУ ВПО «МГУПП», 2018. — С. 34-44.

121. Коляда Л.Г., Ермакова А.А., Смирнова А.В. «Активная упаковка» пищевых продуктов. // Материалы XIII Международной научно-практической конференции Качество продукции, технологий и образования. — Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2018. — С. 218-223.

122. Нагорный М.Ю., Федотова О.Б., Мяленко Д.М. Активная упаковка для молочных продуктов с природной антимикробной добавкой // Молочная Река. — 2013. — № 3 (51). — С. 62-63.

123. Mistry V.V., Pulgar J.B. Physical and storage properties of high milk protein powder // *International Dairy Journal*. — 1996. — Vol. 6. — No. 2. — P. 195-203.

124. Masum A.K.M., Chandrapala J., Huppertz T., Adhikari B., Zisu B. Effect of storage conditions on the physicochemical properties of infant milk formula powders containing different lactose-to-maltodextrin ratios // *Food Chemistry*. — 2020. — Vol. 319. — No. 319. — P. 126591.

125. Phosanam A., Chandrapala J., Huppertz T., Adhikari B., Zisu B. Effect of storage conditions on physicochemical and microstructural properties of skim and whole milk powders // *Powder Technology*. — 2020. — Vol. 372. — P. 394-403.

126. Wei X., Agarwal S., Subbiah J. Evaluation of *Enterococcus faecium* NRRL B-2354 as a surrogate for *Salmonella enterica* in milk powders at different storage times and temperatures // *Journal of Dairy Science*. — 2021. — Vol. 104. — No. 1. — P. 198-210.

127. Tolstorebrov I., Eikevik T.M., Bantle M. Effect of low and ultra-low temperature applications during freezing and frozen storage on quality parameters for fish // *International Journal of Refrigeration*. — 2016. — Vol. 63. — P. 37-47.

128. Большакова Е.И., Стрижко М.Н. Влияние белкового профиля на технологические свойства молочных консервов с сахаром // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. — 2023. — № 1 (391). — С. 107-113.

129. Thomsen M.K., Lauridsen L., Skibsted L.H., Risbo J. Temperature effect on lactose crystallization, maillard reactions, and lipid oxidation in whole milk powder // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2005. — Vol. 53. — No. 18. — P. 7082-7090.

130. Zhou Z., Langrish T. A review of Maillard reactions in spray dryers // *Journal of Food Engineering*. — 2021. — Vol. 305. — P. 110615.

131. Aalaei K., Sjöholm I., Rayner M., Teixeira C., Tareke E. Early and advanced stages of Maillard reaction in infant formulas: Analysis of available lysine and carboxymethyl-lysine // *PLoS ONE*. — 2019. — Vol. 14. — No. 7. — P. e0220138.

132. Fairise J.-F., Cayot P., Lorient D. Characterisation of the protein composition of casein micelles after heating // *International Dairy Journal*. — 1999. — Vol. 9. — No. 3. — P. 249-254.

133. Fan F., Liu M., Shi P., Xu X., Lu W., Wang Z., Du M. Protein cross-linking and the Maillard reaction decrease the solubility of milk protein concentrates // *Food Science & Nutrition*. — 2018. — Vol. 6. — No. 5. — P. 1196-1203.

134. Guyomarc'h F., Warin F., Donald Muir D., Leaver J. Lactosylation of milk proteins during the manufacture and storage of skim milk powders // *International Dairy Journal*. — 2000. — Vol. 10. — No. 12. — P. 863-872.

135. De Block J., Merchiers M., Mortier L., Braekman A., Ooghe W., Van Renterghem R. Monitoring nutritional quality of milk powders: capillary electrophoresis of the whey protein fraction compared with other methods // *International Dairy Journal*. — 2003. — Vol. 13. — No. 2. — P. 87-94.

136. Morales F.J., van Boekel M.A.J.S. A Study on Advanced Maillard Reaction in Heated Casein/Sugar Solutions: Colour Formation // *International Dairy Journal*. — 1998. — Vol. 8. — No. 10. — P. 907-915.

137. Paul A., Gaiani C., Cvetkovska L., Paris C., Alexander M., Ray C., Francius G., EL-Kirat-Chatel S., Burgain J. Deciphering the impact of whey protein powder storage on protein state and powder stability // *Journal of Food Engineering*. — 2022. — Vol. 326. — P. 111050.

138. Burin L., Jouppila K., Roos Y., Kansikas J., Buera M. del P. Color Formation in Dehydrated Modified Whey Powder Systems As Affected by Compression and Tg // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. — 2000. — Vol. 48. — No. 11. — P. 5263-5268.

139. Stapelfeldt H., Nielsen B.R., Skibsted L.H. Effect of heat treatment, water activity and storage temperature on the oxidative stability of whole milk powder // *International Dairy Journal*. — 1997. — Vol. 7. — No. 5. — P. 331-339.

140. Arakawa T., Prestrelski S.J., Kenney W.C., Carpenter J.F. Factors affecting short-term and long-term stabilities of proteins // *Advanced Drug Delivery Reviews*. — 2001. — Vol. 46. — No. 1-3. — P. 307-326.

141. Abbas Syed Q., Hassan A., Sharif S., Ishaq A., Saeed F., Afzaal M., Hussain M., Anjum F.M. Structural and functional properties of milk proteins as affected by heating, high pressure, Gamma and ultraviolet irradiation: a review // *International Journal of Food Properties*. — 2021. — Vol. 24. — No. 1. — P. 871-884.

142. McKenna A.B., Lloyd R.J., Munro P.A., Singh H. Microstructure of whole milk powder and of insolubles detected by powder functional testing // *Scanning*. — 1999. — Vol. 21. — No. 5. — P. 305-315.

143. Thomas M.E.C., Scher J., Desobry-Banon S., Desobry S. Milk powders ageing: Effect on physical and functional properties // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. — 2004. — Vol. 44. — No. 5. — P. 297-322.

144. Cluskey S.M., Connolly J. f., Devery R., O'brien B., Kelly J., Harrington D., Stanton C. Lipid and Cholesterol Oxidation in Whole Milk Powder during Processing and Storage // *Journal of Food Science*. — 1997. — Vol. 62. — No. 2. — P. 331-337.

145. Labuza T.P., Dugan L.R. Kinetics of lipid oxidation in foods // *C R C Critical Reviews in Food Technology*. — 1971. — Vol. 2. — No. 3. — P. 355-405.

146. Min D. b., Lee S. h., Lindamood J. b., Chang K. s., Reineccius G. a. Effects of Packaging Conditions on the Flavor Stability of Dry Whole Milk // *Journal of Food Science*. — 1989. — Vol. 54. — No. 5. — P. 1222-1224.

147. Robertson G.L., ed. *Food Packaging and Shelf Life: A Practical Guide*. Food Packaging and Shelf Life. — Boca Raton: CRC Press, 2009. — 404 p.
148. Chopovda V., Clarke R., Fowler A., Fullard L., Goodman J., Hall L., Taylor S.W. Predicting the shelf life of milk powder // *ANZIAM Journal*. — 2018. — Vol. 58. — P. 379.
149. Kim E.H.-J., Chen X.D., Pearce D. Surface composition of industrial spray-dried milk powders. 3. Changes in the surface composition during long-term storage: *Food Powder Technology // Journal of Food Engineering*. — 2009. — Vol. 94. — No. 2. — P. 182-191.
150. Li R., Lin D., Roos Y.H., Miao S. Glass transition, structural relaxation and stability of spray-dried amorphous food solids: A review // *Drying Technology*. — 2019. — Vol. 37. — No. 3. — P. 287-300.
151. Fernández E., Schebor C., Chirife J. Glass transition temperature of regular and lactose hydrolyzed milk powders // *LWT - Food Science and Technology*. — 2003. — Vol. 36. — No. 5. — P. 547-551.
152. Schulnies F., Kleinschmidt T. Time consolidation of skim milk powder near the glass transition temperature // *International Dairy Journal*. — 2018. — Vol. 85. — P. 105-111.
153. Jouppila K., Roos Y.H. Glass Transitions and Crystallization in Milk Powders // *Journal of Dairy Science*. — 1994. — Vol. 77. — No. 10. — P. 2907-2915.
154. Lloyd R.J., Dong Chen X., Hargreaves J.B. Glass transition and caking of spray-dried lactose // *International Journal of Food Science & Technology*. — 1996. — Vol. 31. — No. 4. — P. 305-311.
155. Vuataz G. The phase diagram of milk: a new tool for optimising the drying process // *Le Lait*. — 2002. — Vol. 82. — The phase diagram of milk. — No. 4. — P. 485-500.
156. Murayama D., Zhu Y., Ikeda S. Correlations between the solubility and surface characteristics of milk protein concentrate powder particles // *Journal of dairy science*. — 2021. — Vol. 104. — No. 4. — P. 3916-3926.
157. Downton G.E., Flores-Luna J.L., King C.J. Mechanism of stickiness in hygroscopic, amorphous powders // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. — 1982. — Vol. 21. — No. 4. — P. 447-451.
158. Jouppila K., Roos Y.H. Water Sorption and Time-Dependent Phenomena of Milk Powders // *Journal of Dairy Science*. — 1994. — Vol. 77. — No. 7. — P. 1798-1808.
159. Wu J., Chen S., Sedaghat Doost A., A'yun Q., Van der Meeren P. Dry heat treatment of skim milk powder greatly improves the heat stability of recombined evaporated milk emulsions // *Food Hydrocolloids*. — 2021. — Vol. 112. — P. 106342.
160. Wu J., Chen S., Nyiransabimana L., Van Damme E.J.M., De Meulenaer B., Van der Meeren P. Improved heat stability of recombined filled evaporated milk emulsions by wet heat pre-treatment of skim milk powder dispersions at different pH values // *LWT*. — 2022. — Vol. 154. — P. 112739.
161. Roos Y.H. Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders // *Le Lait*. — 2002. — Vol. 82. — No. 4. — P. 475-484.

162. Roos Y., Karel M. Plasticizing Effect of Water on Thermal Behavior and Crystallization of Amorphous Food Models // *Journal of Food Science*. — 1991. — Vol. 56. — No. 1. — P. 38-43.

163. Sanditov B.D., Sangadiev S.Sh., Sanditov D.S. Relaxation time and cooling rate of a liquid in the glass transition range // *Glass Physics and Chemistry*. — 2007. — Vol. 33. — No. 5. — P. 445-454.

164. Aguilar C.A., Ziegler G.R. Physical and Microscopic Characterization of Dry Whole Milk with Altered Lactose Content. 2. Effect of Lactose Crystallization // *Journal of Dairy Science*. — 1994. — Vol. 77. — No. 5. — P. 1198-1204.

165. Fäldt P., Bergenståhl B. Fat encapsulation in spray-dried food powders // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. — 1995. — Vol. 72. — No. 2. — P. 171-176.

166. Saito Z. Particle Structure in Spray-Dried Whole Milk and in Instant Skim Milk Powder as Related to Lactose Crystallization // *Food Structure*. — 1985. — Vol. 4. — No. 2. — P. 333-30.

167. Aguilera J.M., del Valle J.M., Karel M. Caking phenomena in amorphous food powders // *Trends in Food Science and Technology*. — 1995. — Vol. 6. — No. 5. — P. 149-155.

168. Chuy L.E., Labuza T.P. Caking and Stickiness of Dairy-Based Food Powders as Related to Glass Transition // *Journal of Food Science*. — 1994. — Vol. 59. — No. 1. — P. 43-46.

169. Le Meste M., Champion D., Roudaut G., Blond G., Simatos D. Glass transition and food technology: A critical appraisal // *Journal of Food Science*. — 2002. — Vol. 67. — No. 7. — P. 2444-2458.

170. Champion D., Le Meste M., Simatos D. Towards an improved understanding of glass transition and relaxations in foods: molecular mobility in the glass transition range // *Trends in Food Science & Technology*. — 2000. — Vol. 11. — No. 2. — P. 41-55.

171. Teunou E., Fitzpatrick J.J. Effect of relative humidity and temperature on food powder flowability // *Journal of Food Engineering*. — 1999. — Vol. 42. — No. 2. — P. 109-116.

172. Carpin M., Bertelsen H., Dalberg A., Bech J.K., Risbo J., Schuck P., Jeantet R. How does particle size influence caking in lactose powder? // *Journal of Food Engineering*. — 2017. — Vol. 209. — P. 61-67.

173. Chen X.D., Özkan N. Stickiness, Functionality, and Microstructure of Food Powders // *Drying Technology*. — 2007. — Vol. 25. — No. 6. — P. 959-969.

174. Rennie P.R., Chen X.D., Hargreaves C., MacKereth A.R. Study of the cohesion of dairy powders // *Journal of Food Engineering*. — 1999. — Vol. 39. — No. 3. — P. 277-284.

175. Yetismeyen A., Deveci O. Some quality characteristics of spray dried skim milk powders produced by two different atomizers // *Milchwissenschaft*. — 2000. — Vol. 55. — No. 4. — P. 210-212.

176. Sadiq F.A., Flint S., He G. Microbiota of milk powders and the heat resistance and spoilage potential of aerobic spore-forming bacteria // *International Dairy Journal*. — 2018. — Vol. 85. — P. 159-168.

177. Юрченко А.А., Глазунова Л.А., Гагарин Е.М., Глазунов Ю.В. Качественный состав условно-патогенной микрофлоры молока-сырья // Известия Оренбургского Государственного Аграрного Университета. — 2021. — № 3 (89). — С. 233-236.
178. Burgess S.A., Lindsay D., Flint S.H. Thermophilic bacilli and their importance in dairy processing // *International Journal of Food Microbiology*. — 2010. — Vol. 144. — No. 2. — P. 215-225.
179. Hill B.M., Smythe B.W. Endospores of Thermophilic Bacteria in Ingredient Milk Powders and Their Significance to the Manufacture of Sterilized Milk Products: An Industrial Perspective // *Food Reviews International*. — 2012. — Vol. 28. — No. 3. — P. 299-312.
180. Мирошникова Е.П. Микробиология молока и молочных продуктов. — Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. — 135 с.
181. Свириденко Г.М., Комарова Т.В., Ускова Е.Е. Исследование состава остаточной микрофлоры молока после пастеризации // *Пищевые Системы*. — 2022. — Т. 5. — № 4. — С. 344-352.
182. Бабурина Т.М., Колесниченко В.А. Санитарно-микробиологическое исследование сухого молока // *Инновационная наука*. — 2019. — № 6. — С. 19-21.
183. Esteban M.-D., Huertas J.-P., Fernández P.S., Palop A. Effect of the medium characteristics and the heating and cooling rates on the nonisothermal heat resistance of *Bacillus sporothermodurans* IC4 spores // *Food Microbiology*. — 2013. — Vol. 34. — No. 1. — P. 158-163.
184. Cogan T.M. A Review of Heat Resistant Lipases and Proteinases and the Quality of Dairy Products // *Irish Journal of Food Science and Technology*. — 1977. — Vol. 1. — No. 2. — P. 95-105.
185. Белецкая М.Е., Владимиров А.А., Кригер О.В., Голубцова Ю.В., Просеков А.Ю. Влияние сушки на качество сухого молока // *Молочная Промышленность*. — 2019. — № 6. — С. 22-23.
186. McPhee J.D., Griffiths M.W. Psychrotrophic Bacteria | *Pseudomonas* spp. // *Encyclopedia of Dairy Sciences*. — Elsevier, 2011. — P. 379-383.
187. de Oliveira G.B., Favarin L., Luchese R.H., McIntosh D. Psychrotrophic bacteria in milk: How much do we really know? // *Brazilian Journal of Microbiology*. — 2015. — Vol. 46. — Psychrotrophic bacteria in milk. — No. 2. — P. 313-321.
188. Andrewes P. Predicting the shelf-life of microbially-stabilised dairy products: What are the roles of stability studies, storage trials, ‘accelerated’ trials, and dairy science? // *International Dairy Journal*. — 2022. — Т. 125. — Predicting the shelf-life of microbially-stabilised dairy products. — С. 105239.
189. Chen L., Coolbear T., Daniel R.M. Characteristics of proteinases and lipases produced by seven *Bacillus* sp. isolated from milk powder production lines // *International Dairy Journal*. — 2004. — Vol. 14. — No. 6. — P. 495-504.
190. Chen L., Daniel R.M., Coolbear T. Detection and impact of protease and lipase activities in milk and milk powders // *International Dairy Journal*. — 2003. — Vol. 13. — No. 4. — P. 255-275.

191. Celestino E.L., Iyer M., Roginski H. The effects of refrigerated storage of raw milk on the quality of whole milk powder stored for different periods // *International Dairy Journal*. — 1997. — Vol. 7. — No. 2. — P. 119-127.

192. Sert D., Mercan E., Aydemir S., Civelek M. Effects of milk somatic cell counts on some physicochemical and functional characteristics of skim and whole milk powders // *Journal of Dairy Science*. — 2016. — Vol. 99. — No. 7. — P. 5254-5264.

193. Champagne C.P., Laing R.R., Roy D., Mafu A.A., Griffiths M.W. Psychrotrophs in dairy products: their effects and their control // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. — 1994. — Vol. 34. — No. 1. — P. 1-30.

194. Cousin M.A. Presence and Activity of Psychrotrophic Microorganisms in Milk and Dairy Products: A Review 1 // *Journal of Food Protection*. — 1982. — Vol. 45. — No. 2. — P. 172-207.

195. Quinto E.J., Marín J.M., Caro I., Mateo J., Schaffner D.W. Modelling Growth and Decline in a Two-Species Model System: Pathogenic *Escherichia coli* O157:H7 and Psychrotrophic Spoilage Bacteria in Milk // *Foods (Basel, Switzerland)*. — 2020. — Vol. 9. — No. 3. — P. 331.

196. Saini R.V., Vaid P., Saini N.K., Siwal S.S., Gupta V.K., Thakur V.K., Saini A.K. Recent Advancements in the Technologies Detecting Food Spoiling Agents // *Journal of Functional Biomaterials*. — 2021. — Vol. 12. — No. 4. — P. 67.

197. Manzocco L. The Acceptability Limit in Food Shelf Life Studies // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. — 2016. — Vol. 56. — No. 10. — P. 1640-1646.

198. Заворохина Н.В., Леонтьева Н.А. Исследование качества молока сгущенного с сахаром при длительном хранении // *Хранение и переработка сельхозсырья*. — 2016. — № 2. — С. 22-24.

199. МУК 4.2.1847-04 Санитарно-эпидемиологическая оценка обоснования сроков годности и условий хранения пищевых продуктов - docs.cntd.ru. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200035982> (дата обращения: 19.09.2023).

200. Mizrahi S. 15 - Accelerated shelf life testing of foods // *Food and Beverage Stability and Shelf Life : Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition/ eds. D. Kilcast, P. Subramaniam*. — Woodhead Publishing, 2011. — P. 482-506.

201. Ragnarsson J.O., Labuza T.P. Accelerated shelf-life testing for oxidative rancidity in foods—A review // *Food Chemistry*. — 1977. — Vol. 2. — No. 4. — P. 291-308.

202. Waletzko P., Labuza T.P. Accelerated Shelf-Life Testing of an Intermediate Moisture Food in Air and in an Oxygen-Free Atmosphere // *Journal of Food Science*. — 1976. — Vol. 41. — No. 6. — P. 1338-1344.

203. Штерман С.В., Сидоренко Ю.И., Качак В.В., Гурьева К.Б., Угрозов В.В. Обобщенная методика прогнозирования сроков длительного хранения пищевых продуктов // *Пищевая промышленность*. — 2014. — № 5. — С. 24-28.

204. Corradini M.G., Peleg M. Shelf-life estimation from accelerated storage data // *Trends in Food Science & Technology*. — 2007. — Т. 18. — № 1. — С. 37-47.

205. Lea C.H., Moran T., Smith J. a. B. 304. The gas-packing and storage of milk powder // *Journal of Dairy Research*. — 1943. — Vol. 13. — No. 2. — P. 162-215.

206. Grewal M.K., Chandrapala J., Donkor O., Apostolopoulos V., Stojanovska L., Vasiljevic T. Fourier transform infrared spectroscopy analysis of physicochemical changes in UHT milk during accelerated storage // *International Dairy Journal*. — 2017. — T. 66. — C. 99-107.
207. Reid D., Kotte K., Kilmartin P., Young M. A new method for accelerated shelf-life prediction for frozen foods // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. — 2003. — Vol. 83. — No. 10. — P. 1018-1021.
208. Richards M., De Kock H.L., Buys E.M. Multivariate accelerated shelf-life test of low fat UHT milk // *International Dairy Journal*. — 2014. — T. 36. — № 1. — C. 38-45.
209. Ziyaina M., Rasco B., Sablani S.S. Rapid methods of microbial detection in dairy products // *Food Control*. — 2020. — T. 110. — C. 107008.
210. Ho T.M., Ton T.T., Gaiani C., Bhandari B.R., Bansal N. Changes in surface chemical composition relating to rehydration properties of spray-dried camel milk powder during accelerated storage // *Food Chemistry*. — 2021. — T. 361. — C. 130136.
211. Cheng H., Zhu R.-G., Erichsen H., Soerensen J., Petersen M.A., Skibsted L.H. High temperature storage of infant formula milk powder for prediction of storage stability at ambient conditions // *International Dairy Journal*. — 2017. — T. 73. — C. 166-174.
212. Camargo Novaes S.S., Hellmeister Dantas F.B., Alvim I.D., Rauen de Oliveira Miguel A.M., Dantas S.T., Vercelino Alves R.M. Stability of omega-3 enriched milk powder in different commercial packages stored under accelerated conditions of temperature and relative humidity // *International Dairy Journal*. — 2019. — T. 88. — C. 1-9.
213. Ružić Š., Matijević B., Šarić G. Suitability of accelerated shelf life testing method (ASLT) for skim milk powder shelf-life determination. // *Book of Abstracts 28th International Scientific-expert Conference of Agriculture and Food Industry*. — Sarajevo: Poljoprivredno-prehrambeni fakultet Univerziteta u Sarajevu, 2017. — P. 65.
214. van Boekel M., Fogliano V., Pellegrini N., Stanton C., Scholz G., Lalljie S., Somoza V., Knorr D., Jasti P.R., Eisenbrand G. A review on the beneficial aspects of food processing // *Molecular Nutrition & Food Research*. — 2010. — Vol. 54. — No. 9. — P. 1215-1247.
215. Oganesyants L.A., Khurshudyan S.A., Galstyan A.G., Semipyatny V.K., Ryabova A.E., Vafin R.R., Nurmukhanbetova D.E., Assembayeva E.K. Base matrices - Invariant digital identifiers of food products // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences*. — 2018. — Vol. 6. — No. 432. — P. 6-15.
216. Oganesyants L.A., Semipyatny V.K., Galstyan A.G., Vafin R.R., Khurshudyan S.A., Ryabova A.E. Multi-criteria food products identification by fuzzy logic methods // *Foods and Raw Materials*. — 2020. — Vol. 8. — No. 1. — P. 12-19.
217. Van Boekel M.A.J.S. Kinetic Modeling of Food Quality: A Critical Review // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. — 2008. — Vol. 7. — Kinetic Modeling of Food Quality. — No. 1. — P. 144-158.

218. Agliari E., Barra A., Landolfi G., Murciano S., Perrone S. Complex Reaction Kinetics in Chemistry: A Unified Picture Suggested by Mechanics in Physics // Complexity. — 2018. — Vol. 2018. — Complex Reaction Kinetics in Chemistry. — P. e7423297.

219. Corradini M.G. Shelf Life of Food Products: From Open Labeling to Real-Time Measurements // Annual Review of Food Science and Technology. — 2018. — Vol. 9. — P. 251-269.

220. Aguiló-Aguayo I., Montero-Calderón M., Soliva-Fortuny R., Martín-Belloso O. Changes on flavor compounds throughout cold storage of watermelon juice processed by high-intensity pulsed electric fields or heat // Journal of Food Engineering. — 2010. — Vol. 100. — No. 1. — P. 43-49.

221. Amodio M.L., Derossi A., Mastrandrea L., Colelli G. A study of the estimated shelf life of fresh rocket using a non-linear model // Journal of Food Engineering. — 2015. — Vol. 150. — P. 19-28.

222. Derossi A., De Pilli T., Fiore A.G. Vitamin C kinetic degradation of strawberry juice stored under non-isothermal conditions // LWT - Food Science and Technology. — 2010. — Vol. 43. — No. 4. — P. 590-595.

223. Quevedo R., Díaz O., Valencia E., Pedreschi F., Bastias J.M., Siche R. Differences Between the Order Model and the Weibull Model in the Modeling of the Enzymatic Browning // Food and Bioprocess Technology. — 2016. — Vol. 9. — No. 11. — P. 1961-1967.

224. Achour M. A new method to assess the quality degradation of food products during storage // Journal of Food Engineering. — 2006. — Vol. 75. — No. 4. — P. 560-564.

225. Grauwet T., Vervoort L., Colle I., Van Loey A., Hendrickx M. From fingerprinting to kinetics in evaluating food quality changes // Trends in Biotechnology. — 2014. — Vol. 32. — No. 3. — P. 125-131.

226. Sharma A., Jana A.H., Chavan R.S. Functionality of Milk Powders and Milk-Based Powders for End Use Applications-A Review // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. — 2012. — Vol. 11. — No. 5. — P. 518-528.

227. Kasinos M., Karbakhsh R.R., Van der Meeren P. Sensitivity analysis of a small-volume objective heat stability evaluation test for recombined concentrated milk // International Journal of Dairy Technology. — 2015. — Vol. 68. — No. 1. — P. 38-43.

228. Magan J.B., Lamichhane P., Tobin J.T. Heat Stability // Encyclopedia of Dairy Sciences (Third Edition)/ ред. P.L.H. McSweeney, J.P. McNamara. — Oxford: Academic Press, 2022. — С. 391-399.

229. Kelly P.M. Heat-stable milk powders // International Journal of Dairy Technology. — 1981. — Vol. 34. — No. 4. — P. 157-162.

230. Радаева И.А., Кручинин А.Г., Туровская С.Н., Бигаева А.В., Илларионова Е.Е. Комплексный Мониторинг Технологических Свойств Сухого Молока Как Основа Для Биоинформационного Моделирования // Актуальные Вопросы Молочной Промышленности, Межотраслевые Технологии И Системы Управления Качеством. — 2020. — Т. 1. — № 1 (1).

231. Vafin R.R., Radaeva I.A., Kruchinin A.G., Illarionova E.E., Bigaeva A.V., Turovskaya S.N., Belozerov G.A., Gilmanov K.K., Yurova E.A.  $\kappa$ -casein polymorphism effect on technological properties of dried milk // *Foods and Raw Materials*. — 2021. — Vol. 9. — No. 1. — P. 95-105.
232. Pugliese A., Cabassi G., Chiavaro E., Paciulli M., Carini E., Mucchetti G. Physical characterization of whole and skim dried milk powders // *Journal of Food Science and Technology*. — 2017. — Vol. 54. — No. 11. — P. 3433-3442.
233. Tamime A.Y., ed. *Dairy Powders and Concentrated Products*. — John Wiley & Sons, Ltd, 2009. — 404 p.
234. Bansal V., Sharma H.K., Nanda V. Optimisation of spray drying process parameters for low-fat honey-based milk powder with antioxidant activity // *International Journal of Food Science & Technology*. — 2014. — Vol. 49. — No. 4. — P. 1196-1202.
235. ISO 8156:2005 Dried milk and dried milk products. Determination of insolubility index. — Technical Committee ISO/TC 34, 2005.
236. Padma M., Rao P.V.K.J., Edukondalu L., Aparna K., Babu G.R. The Effects of Spray Drying Conditions on Water Absorption Index, Water Solubility Index, Solubility and Water Activity (aw) of Rice Milk Powder // *International Journal of Environment and Climate Change*. — 2022. — P. 517-529.
237. Fontana Jr A.J. Understanding the importance of water activity in food // *Cereal Foods World*. — 2000. — Vol. 45. — No. 1. — P. x-10.
238. Al-Muhtaseb A.H., McMinn W.A.M., Magee T.R.A. Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Food Products: A Review // *Food and Bioproducts Processing*. — 2002. — Vol. 80. — No. 2. — P. 118-128.
239. Juarez-Enriquez E., Olivas G.I., Ortega-Rivas E., Zamudio-Flores P.B., Perez-Vega S., Sepulveda D.R. Water activity, not moisture content, explains the influence of water on powder flowability // *LWT*. — 2019. — Vol. 100. — P. 35-39.
240. Zhang L., Sun D.-W., Zhang Z. Methods for measuring water activity (aw) of foods and its applications to moisture sorption isotherm studies // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. — 2017. — T. 57. — № 5. — C. 1052-1058.
241. Farahani H., Wagiran R., Hamidon M.N. Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review // *Sensors (Basel, Switzerland)*. — 2014. — T. 14. — Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies. — C. 7881-7939.
242. Underwood R.J., Cuccaro R., Bell S., Gavioso R.M., Ripa D.M., Stevens M., Podesta M. de A microwave resonance dew-point hygrometer // *Measurement Science and Technology*. — 2012. — Vol. 23. — No. 8. — P. 085905.
243. Reh C., Bhat S.N., Berrut S. Determination of water content in powdered milk // *Food Chemistry*. — 2004. — T. 86. — № 3. — C. 457-464.
244. Wei X., Lau S.K., Chaves B.D., Danao M.-G.C., Agarwal S., Subbiah J. Effect of water activity on the thermal inactivation kinetics of Salmonella in milk powders // *Journal of Dairy Science*. — 2020. — T. 103. — № 8. — C. 6904-6917.
245. Garbalińska H., Bochenek M., Malorny W., von Werder J. Comparative analysis of the dynamic vapor sorption (DVS) technique and the traditional method for sorption isotherms determination — Exemplified at autoclaved aerated concrete samples

of four density classes // *Cement and Concrete Research*. — 2017. — Т. 91. — С. 97-105.

246. Петров А.Н., Борисова А.А., Смирнова С.А., Пухова Н.А., Червецов В.В., Панкина Н.А. Свободный жир в продуктах на молочной основе: новое в методике определения // *Молочная Промышленность*. — 2011. — Свободный жир в продуктах на молочной основе. — № 4.

247. Логинова И.В., Смыков И.Т., Лепилкина О.В. Исследование влияния физических факторов на образование свободного жира в молоке. // Сборник научных трудов VIII Международной конференции молодых учёных и специалистов Фундаментальные и прикладные исследования по безопасности и качеству пищевых продуктов. — Видное: Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования, 2014. — С. 143-146.

248. Инихов Г.С., Брио Н.П. Методы анализа молока и молочных продуктов. — Москва: Пищевая промышленность, 1971. — 422 с.

249. Шидловская В.П. Органолептические свойства молока и молочных продуктов: справочник. — Москва: КолосС, 2000. — 360 с.

250. Nesvadba P. Thermal Properties and Ice Crystal Development in Frozen Foods // *Frozen Food Science and Technology*. — John Wiley & Sons, Ltd, 2008. — P. 1-25.

251. Белозеров Г.А., Белозеров А.Г., Петров В.В. К обоснованию метода измерения температуры замороженных пищевых продуктов в потребительской упаковке // *Все О Мясе*. — 2022. — № 4. — С. 45-49.

252. Семенов Е.В., Никитин И.А., Белозеров Г.А., Сучков А.Н. К расчету процесса замораживания влагосодержащей субстанции // *Химическое И Нефтегазовое Машиностроение*. — 2022. — № 9. — С. 7-11.

253. Белозеров Г.А., Бабакин Б.С., Андреев С.П., Помазкина Н.В., Гершзон Д.Е., Корниенко В.Н., Белозеров А.Г., Бабакин С.Б., Медникова Н.М., Пытченко В.П., Щербаков И.А. Холодильные цепи для обеспечения безопасности и качества продукции // *Энциклопедия «Пищевые технологии»*. — Углич: ООО "Издательский дом «Углич», 2019. — Тт. 16, Книга II. — С. 163-294.

254. Эванс Дж.А., ред. Замороженные пищевые продукты: производство и реализация : Научные основы и технологии. — СПб: Профессия, 2010. — 440 с.

255. Hayes L.J., Diller, K. R., Lee, H. S. On the definition of an average cooling rate during cell freezing // *Cryoletters*. — 1984. — No. 5. — P. 97-110.

256. International Institute of Refrigeration Recommendations for the Processing and Handling of Frozen Foods. — 4. — France: IIR/IIF, 2006. — 176 p.

257. Zaritzky N.E. Frozen Storage // *Frozen Food Science and Technology*. — John Wiley & Sons, Ltd, 2008. — P. 224-247.

258. Серая Д.А. Теория медленного замораживания // *Научный Лидер*. — 2022. — № 39 (84). — С. 7.

259. Визгалов В.С., Мустафин Н.Т., Ибраев М. А. Оценка времени замораживания рыбы в камерах с интенсивной циркуляцией воздуха // *Вестник Казанского технологического университета*. — 2010. — № 10. — С. 281-286.

260. Архипов Л.О. Обзор современных тенденций в сфере технологии замораживания пищевых продуктов // *Промышленность и сельское хозяйство*. — 2019. — № 4 (9). — С. 5-17.

261. Кобелев К.В., Хуршудян С.А., Рябова А.Е., Данилян А.В., Агейкина И.И. Роль испытательных центров в реализации Стратегии-2030 // *Пищевая промышленность*. — 2021. — № 10. — С. 42-44.

262. Хуршудян С.А., Семипятный В.К., Рябова А.Е., Михайлова И.Ю., Илларионова Е.Е. Применение оптических анализаторов в практике контроля качества сырья и пищевых продуктов // *Пищевая Промышленность*. — 2019. — № 3. — С. 22-25.

263. Семипятный В.К., Рябова А.Е., Егорова О.С., Вафин Р.Р. Оптимизация экспериментального моделирования новых рецептур напитков методами математической статистики // *Пиво И Напитки*. — 2018. — № 3. — С. 48-51.

264. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. *Differential Scanning Calorimetry*. — Berlin: Springer-Verlag, 2003. — 213 p.

265. Puri V., Dantuluri A.K., Kumar M., Karar N., Bansal A.K. Wettability and surface chemistry of crystalline and amorphous forms of a poorly water soluble drug // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. — 2010. — Vol. 40. — No. 2. — P. 84-93.

266. Тагер А.А. *Физико-химия полимеров*. — 4-е, переработанное и дополненное. — Москва: Научный мир, 2007. — 576 с.

267. Михеев М.А., Михеева И.М. *Основы теплопередачи*. — Москва: Энергия, 1977. — 344 с.

268. Maidannyk V.A., McSweeney D.J., Montgomery S., Cenini V.L., O'hagan B.M.G., Gallagher L., Miao S., McCarthy N.A. The Effect of High Protein Powder Structure on Hydration, Glass Transition, Water Sorption, and Thermomechanical Properties // *Foods*. — 2022. — Vol. 11. — No. 3. — P. 292.

269. Roos Y.H. Crystallization, Collapse, and Glass Transition in Low-Water Food Systems // *Water Properties in Food, Health, Pharmaceutical and Biological Systems: ISOPOW 10./ eds. D.S. Reid, T. Sajjaanantakul, P.J. Lillford, S. Charoenrein*. — John Wiley & Sons, Ltd, 2010. — P. 335-351.

270. Silalai N., Roos Y.H. Roles of water and solids composition in the control of glass transition and stickiness of milk powders // *Journal of Food Science*. — 2010. — Vol. 75. — No. 5. — P. E285-E296.

271. Fournaise T., Burgain J., Perroud C., Scher J., Gaiani C., Petit J. Impact of formulation on reconstitution and flowability of spray-dried milk powders // *Powder Technology*. — 2020. — Т. 372. — С. 107-116.

272. Павлова Ю.В. Длительное хранение сгущенного молока с сахаром при отрицательных температурах: специальность 05.18.15 «Технология и товароведение пищевых продуктов и функционального и специализированного назначения и общественного питания»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ю.В. Павлова. — 1991. — 21 с.

273. Schawe J.E.K. A quantitative DSC analysis of the metastable phase behavior of the sucrose–water system // *Thermochimica Acta*. — 2006. — Vol. 451. — No. 1. — P. 115-125.

274. Berry M., Fletcher J., McClure P., Wilkinson J. Effects of Freezing on Nutritional and Microbiological Properties of Foods // *Frozen Food Science and Technology*. — John Wiley & Sons, Ltd, 2008. — P. 26-50.

275. Pham Q.T. Modelling of Freezing Processes // *Frozen Food Science and Technology*. — John Wiley & Sons, Ltd, 2008. — P. 51-80.

276. Skanderby M., Westergaard V., Partridge A., Muir D.D. Dried Milk Products // *Dairy Powders and Concentrated Products*/ ed. A.Y. Tamime publisher: John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 9781405157643. — John Wiley & Sons, Ltd, 2009. — P. 180-234.

277. Rozhkova A., Olentsova J. Development of New Technological Solutions for the Dairy Industry // *E3S Web of Conferences*. — 2020. — Vol. 161. — P. 01086.

278. Cândido de Souza W.F., Souza do Amaral C.R., Lima da Silva Bernardino P.D. The addition of skim milk powder and dairy cream influences the physicochemical properties and the sensory acceptance of concentrated Greek-style yogurt // *International Journal of Gastronomy and Food Science*. — 2021. — Vol. 24. — P. 100349.

279. Bianchi F.R., Moreschi L., Gallo M., Vesce E., Del Borghi A. Environmental analysis along the supply chain of dark, milk and white chocolate: a life cycle comparison // *International Journal of Life Cycle Assessment*. — 2021. — Vol. 26. — No. 4. — P. 807-821.

280. Yadav N., Kumari A., Chauhan A.K., Verma T. Development of functional candy with banana, ginger and skim milk powder as a source of phenolics and antioxidants // *Current Research in Nutrition and Food Science*. — 2021. — Vol. 9. — No. 3. — P. 855-865.

281. Kamali Roustafard L., Bodbodak S., Nejatian M., Ghandehari Yazdi A.P., Rafiee Z., Xiao J., Jafari S.M. Use of encapsulation technology to enrich and fortify bakery, pasta, and cereal-based products // *Trends in Food Science & Technology*. — 2021. — Vol. 118. — P. 688-710.

282. Ergashovna Y.I., Otabek R., Ba H. Enrichment of bread products on the basis of milk whey // *Galaxy International Interdisciplinary Research Journal*. — 2022. — Vol. 10. — No. 3. — P. 257-261.

283. Bianco M., Calvano C.D., Ventura G., Losito I., Cataldi T.R.I. Determination of hidden milk allergens in meat-based foodstuffs by liquid chromatography coupled to electrospray ionization and high-resolution tandem mass spectrometry // *Food Control*. — 2022. — Vol. 131. — P. 108443.

284. Rodnina N.V. On Food Security of the Northern and Arctic Regions of Russia (Using the Example of the Republic of Sakha (Yakutia)) // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. — 2022. — Vol. 988. — No. 4. — P. 042052.

285. Hernández P., Carmona A., Tapia M.S., Rivas S. Dismantling of Institutionalization and State Policies as Guarantors of Food Security in Venezuela: Food Safety Implications // *Frontiers in Sustainable Food Systems*. — 2021. — Vol. 5. — P. 5.

286. Lamile J., Foods S., Zhang L.X., Koroma F., Fofana M.L., Barry A.O., Diallo S., Songbono J.L., Stokes-Walters R., Klemm R.D., Nordhagen S., Winch P.J. Food Security in Artisanal Mining Communities: An Exploration of Rural Markets in Northern Guinea. — 2020. — Vol. 9. — No. 4. — P. 479.

287. Council of the European Union COUNCIL DIRECTIVE 2001/114/EC of 20 December 2001 relating to certain partly or wholly dehydrated preserved milk for human consumption // Official Journal of the European Communities. — 2002. — Vol. 7. — P. 19-23.

288. Council of the European Union Regulation (EU) No 1021/2013 of the European Parliament and of the Council amending Directives 1999/4/EC and 2000/36/EC of the European Parliament and of the Council and Council Directives 2001/111/EC, 2001/113/EC and 2001/114/EC as regards the powers to. — 2013. — P. 1-27.

289. Kim E.H.J., Xiao D.C., Pearce D. Effect of surface composition on the flowability of industrial spray-dried dairy powders // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. — 2005. — T. 46. — № 3. — C. 182-187.

290. Han J., Fitzpatrick J., Cronin K., Miao S. Investigation of the influence of powder characteristics on the breakage of dairy powders // Food Research International. — 2021. — Vol. 150. — No. Pt A. — P. 110775.

291. d'Almeida Francisquini J., Martins E., Toledo Renhe I.R., Cappa de Oliveira L.F., Stephani R., Perrone Í.T., Fernandes de Carvalho A. Particle size distribution applied to milk powder rehydration // Quimica Nova. — 2020. — Vol. 43. — No. 2. — P. 226-230.

292. O'Donoghue L.T., Haque M.K., Kennedy D., Laffir F.R., Hogan S.A., O'Mahony J.A., Murphy E.G. Influence of particle size on the physicochemical properties and stickiness of dairy powders // International Dairy Journal. — 2019. — Vol. 98. — P. 54-63.

293. Kosasih L., Bhandari B., Prakash S., Bansal N., Gaiani C. Effect of whole milk concentrate carbonation on functional, physicochemical and structural properties of the resultant spray dried powder during storage // Journal of Food Engineering. — 2016. — Vol. 179. — P. 68-77.

294. Ding H., Yu W., Boiarkina I., Depree N., Young B.R. Effects of morphology on the dispersibility of instant whole milk powder // Journal of Food Engineering. — 2020. — Vol. 276. — P. 109841.

295. Morr C.V., GERMAN B., KINSELLA J.E., REGENSTEIN J.M., BUREN J.P.V., KILARA A., LEWIS B.A., MANGINO M.E. A Collaborative Study to Develop a Standardized Food Protein Solubility Procedure // Journal of Food Science. — 1985. — Vol. 50. — No. 6. — P. 1715-1718.

296. Selomulya C., Fang Y. Food powder rehydration // Handbook of Food Powders: Processes and Properties. — 2013. — P. 379-408.

297. Gilmanov K.K., Semipyatnyi V.K., Bigaeva A.V., Vafin R.R., Turovskaya S.N. New determination method for the ratio of the relative proportions of  $\kappa$ -casein alleles in milk powder // Food Processing: Techniques and Technology. — 2020. — Vol. 50. — No. 3. — P. 525-535.

298. Singh H. Heat stability of milk // International Journal of Dairy Technology. — 2004. — Vol. 57. — No. 2-3. — P. 111-119.

299. Singh J., Prakash S., Bhandari B., Bansal N. Comparison of ultra high temperature (UHT) stability of high protein milk dispersions prepared from milk protein concentrate (MPC) and conventional low heat skimmed milk powder (SMP) // Journal of Food Engineering. — 2019. — Vol. 246. — P. 86-94.

300. Lin Y., Kelly A.L., O'Mahony J.A., Guinee T.P. Effect of heat treatment, evaporation and spray drying during skim milk powder manufacture on the compositional and processing characteristics of reconstituted skim milk and concentrate // *International Dairy Journal*. — 2018. — Vol. 78. — P. 53-64.

301. Shelf Life and Packaging | Dairy for Global Nutrition. — URL: <https://www.dairyglobalnutrition.org/safety-and-quality/shelf-life-and-packaging> (дата обращения: 06.06.2022).

302. Phosanam A., Chandrapala J., Huppertz T., Adhikari B., Zisu B. Changes in physicochemical and surface characteristics in milk protein powders during storage // *Drying Technology*. — 2020. — Vol. 40. — No. 3. — P. 638-652.

303. Ho T.M., Ton T.T., Gaiani C., Bhandari B.R., Bansal N. Changes in surface chemical composition relating to rehydration properties of spray-dried camel milk powder during accelerated storage // *Food Chemistry*. — 2021. — Vol. 361. — P. 130136.

304. Fialho T.L., Nascimento L.G.L., Moreau A., Delaplace G., Martins E., Tuler Perrone Í., Carvalho A.F. de, Junior P.P. de S.P. Sugar type matters in spray drying II: Glycation effects on physicochemical characteristics of aged lactose-hydrolyzed milk powder // *Food Structure*. — 2021. — Vol. 30. — P. 100215.

305. Phosanam A., Chandrapala J., Huppertz T., Adhikari B., Zisu B. Changes in physicochemical and surface characteristics in model infant milk formula powder (IMF) during storage // *Drying Technology*. — 2021. — Vol. 39. — No. 15. — P. 2119-2129.

306. Masum A.K.M., Chandrapala J., Huppertz T., Adhikari B., Zisu B. Influence of drying temperatures and storage parameters on the physicochemical properties of spray-dried infant milk formula powders // *International Dairy Journal*. — 2020. — T. 105. — C. 104696.

307. Ho T.M., Chan S., Yago A.J.E., Shravya R., Bhandari B.R., Bansal N. Changes in physicochemical properties of spray-dried camel milk powder over accelerated storage // *Food Chemistry*. — 2019. — Vol. 295. — P. 224-233.

308. Smith T.J., Campbell R.E., Jo Y., Drake M.A. Flavor and stability of milk proteins // *Journal of Dairy Science*. — 2016. — Vol. 99. — No. 6. — P. 4325-4346.

309. Ellahi M.Y., Nadeem M., Rashid A., Arif A.M. Physico-chemical and sensory characteristics of whole milk powder stored at different temperatures // *Carpathian Journal of Food Science and Technology*. — 2011. — Vol. 3. — No. 2. — P. 47-53.

310. Yang Y., Sekhon A.S., Singh A., Unger P., Michael M. Survival and thermal resistance of *Listeria monocytogenes* in dry and hydrated nonfat dry milk and whole milk powder during extended storage // *International Dairy Journal*. — 2022. — Vol. 129. — P. 105338.

311. Kim E.H.J., Chen X.D., Pearce D. Surface characterization of four industrial spray-dried dairy powders in relation to chemical composition, structure and wetting property // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. — 2002. — Vol. 26. — No. 3. — P. 197-212.

312. Angelopoulou D., Meunier V., Forny L., Niederreiter G., Palzer S., Salman A.D. Particle surface design for enhanced reconstitution of fat-based food powders // *Powder Technology*. — 2021. — Vol. 393. — P. 397-404.

313. O'Sullivan J.J., Schmidmeier C., Drapala K.P., O'Mahony J.A., Kelly A.L. Monitoring of pilot-scale induction processes for dairy powders using inline and offline approaches // *Journal of Food Engineering*. — 2017. — Vol. 197. — P. 9-16.

314. Chudy S., Pikul J., Rudzinska M., Makowska A. The effect of storage on physicochemical properties of spray-dried milk, egg and milk-egg mixture // *Acta Agrophysica*. — 2015. — Vol. 22. — No. 1. — P. 17-26.

315. CXS 207-1999 STANDARD FOR MILK POWDERS AND CREAM POWDER CXS 207. — 1999.

316. Felfoul I., Burgain J., Perroud C., Gaiani C., Scher J., Attia H., Petit J. Impact of spray-drying conditions on flow properties of skim dromedary and cow's milk powders using the FT4 powder rheometer // *Journal of Food Processing and Preservation*. — 2021. — Vol. 45. — No. 6. — P. e15566.

317. Горбатова К.К. Биохимия молока и молочных продуктов: Учебник. — 5-е изд., — Санкт-Петербург: ГИОРД, 2021. — 336 с.

318. Kim E.H.J., Chen X.D., Pearce D. Surface composition of industrial spray-dried milk powders. 2. Effects of spray drying conditions on the surface composition // *Journal of Food Engineering*. — 2009. — Vol. 94. — No. 2. — P. 169-181.

319. Кручинин А.Г., Илларионова Е.Е., Бигаева А.В., Туровская С.Н. Роль технологических свойств сухого молока в формировании качества пищевых систем // *Вестник Красноярского государственного аграрного университета*. — 2020. — № 8 (161). — С. 166-173.

320. Dag D., Singh R.K., Kong F. Dielectric properties, effect of geometry, and quality changes of whole, nonfat milk powder and their mixtures associated with radio frequency heating // *Journal of Food Engineering*. — 2019. — Vol. 261. — P. 40-50.

321. Sert D., Mercan E. Assessment of powder flow, functional and microbiological characteristics of ozone-treated skim milk powder // *International Dairy Journal*. — 2021. — Vol. 121. — P. 105121.

322. Juarez-Enriquez E., Olivas G.I., Zamudio-Flores P.B., Perez-Vega S., Salmeron I., Ortega-Rivas E., Sepulveda D.R. A review on the influence of water on food powder flowability // *Journal of Food Process Engineering*. — 2022. — Vol. 45. — P. e14031.

**Приложение А. Титульные листы разработанной документации**

Федеральное государственное автономное научное учреждение  
«Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности»  
(ФГАНУ «ВНИМИ»)

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГАНУ «ВНИМИ»

А.Г. Галстян

личная подпись

«*А.Г. Галстян*» 2023 г.

**КОНСЕРВЫ МОЛОЧНЫЕ**  
**МОЛОКО СГУЩЕННОЕ СТЕРИЛИЗОВАННОЕ**

Типовая технологическая инструкция  
ТТИ ГОСТ 34254-001  
Разработана впервые

Дата введения в действие – 15.06.2023 г.

РАЗРАБОТАНО

ФГАНУ «ВНИМИ»

Лаборатория

молочных консервов

115093, г. Москва, ул. Люсиновская, д. 35, корп. 7

2023

## Продолжение Приложения А. Титульные листы разработанной документации

Федеральное государственное автономное научное учреждение  
«Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности»  
(ФГАНУ «ВНИМИ»)

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГАНУ «ВНИМИ»

А.Г. Галстян

личная подпись

«14» июня 2023 г.



Изменение № 1  
Типовой технологической инструкции  
ТТИ ГОСТ 31688-001

КОНСЕРВЫ МОЛОЧНЫЕ  
МОЛОКО И СЛИВКИ СГУЩЕННЫЕ С САХАРОМ

Дата введения в действие – 15.06.2023 г.

РАЗРАБОТАНО

ФГАНУ «ВНИМИ»

Лаборатория

молочных консервов

115093, г. Москва, ул. Люсиновская, д. 35, корп. 7

2023

Федеральное государственное автономное научное учреждение  
«Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности»  
(ФГАНУ «ВНИМИ»)

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГАНУ «ВНИМИ»  
А.Г. Галстян  
личная подпись  
«14»  2023 г.



Изменение № 1  
Типовой технологической инструкции  
ТТИ ГОСТ 33629-001

**КОНСЕРВЫ МОЛОЧНЫЕ**  
**МОЛОКО СУХОЕ**

Дата введения в действие – 15.06.2023 г.

РАЗРАБОТАНО

ФГАНУ «ВНИМИ»  
Лаборатория  
молочных консервов

115093, г. Москва, ул. Люсиновская, д. 35, корп. 7

2023



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
 «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
 МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ» (ФГАНУ «ВНИМИ»)



115093, Г. МОСКВА, УЛ. ЛОСИНОВСКАЯ, Д. 35, КОРП. 7, +7 (499) 236-31-64, INFO@VNIMI.ORG, WWW.VNIMI.ORG  
 ОГРН 1037739374672 / ОКПО 00419785 / ИНН 7705009252 / КПП 770501001

д. 12. 2023 № 1-34/53а  
 На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

### Справка

Разработчиками Типовой технологической инструкции ТТИ ГОСТ 34254-001 «Консервы молочные. Молоко сгущенное стерилизованное», Типовой технологической инструкции ТТИ ГОСТ 31688-001 «Консервы молочные. Молоко и сливки сгущенные с сахаром» (Изменение №1), Типовой технологической инструкции ТТИ ГОСТ 33629-001 «Консервы молочные. Молоко сухое» (Изменение №1) являются следующие сотрудники ФГАНУ «ВНИМИ»:

Кручинин А. Г., к.т.н., заведующий лабораторией;  
 Рябова А. Е., к.т.н., научный сотрудник;  
 Пряничникова Н. С., к.т.н., старший научный сотрудник;  
 Туровская С. Н., старший научный сотрудник;  
 Илларионова Е. Е., научный сотрудник;  
 Большакова Е. И., младший научный сотрудник;  
 Алкадур М., младший научный сотрудник.

Типовые технологические инструкции хранятся в лаборатории молочных консервов ФГАНУ «ВНИМИ» и реализуются предприятиям молочной отрасли на договорной основе.

Директор

А. Г. Галстян

## Приложение Б. Акты апробации



## ООО «НОВАЯ ИЗИДА»

ИНН 5823901465 / КПП 582301001  
 Адрес местонахождения: 442370, Пензенская обл.,  
 Мокшанский р-он, р.п. Мокшан, ул. Энгельса, д. 8  
 Телефон 984-25-83, 780-41-04, E-mail: 999.2004@mail.ru

Банковские реквизиты:  
 Банк: АКБ «АБСОЛЮТ БАНК» (ПАО)  
 БИК 044525976  
 Расчетный счет 4070281042400003492  
 Корреспондентский счет  
 30101810500000000976

## АКТ

## проведения опытной выработки

Мы, нижеподписавшиеся,  
 от ООО «НОВАЯ ИЗИДА»:  
 Начальник производства Растов А.В.  
 Главный технолог Башкирова С.Е.  
 от ФГАНУ «ВНИМИ»:  
 главный научный сотрудник, академик РАН, д.т.н., Петров А.Н.  
 научный сотрудник, к.т.н., Рябова А.Е.

составили акт о том, что на Мокшанском молочном комбинате 5 августа 2019 г. и 6 августа 2019 г. в рамках работы предприятия осуществили выборку 2х600 кг сухого обезжиренного молока, упакованного в четырехслойные бумажные непропитанные мешки с полиэтиленовыми мешками-вкладышами, и положили на хранение. Хранение проводилось при температуре минус 18 в течение 24 месяцев.

Органолептические, физико-химические и микробиологические характеристики исследовали непосредственно после выработки и ежемесячно в течение указанного срока.

Свежевыработанные образцы соответствовали требованиям ГОСТ 33629-2015.

На конец срока хранения сухое обезжиренное молоко соответствовало по:

- органолептическим показателям:
  - Внешний вид и консистенция: однородный мелкий сухой порошок;
  - Цвет: белый, равномерный по всей массе;
  - Вкус и запах: чистый, свойственный пастеризованному молоку.
- физико-химические показателя:
  - Массовая доля влаги: 4,5%;
  - Массовая доля жира: 0,5%;
  - Массовая доля белка в сухом обезжиренном молочном остатке: 34 %;
  - Массовая доля молочного сахара: 53%;
  - Индекс растворимости: 0,2 см<sup>3</sup> сырого осадка;
  - Группа чистоты: I;
  - Кислотность: 21 °Т.
- содержание микроорганизмов в сухом обезжиренном молоке:
  - КМАФАнМ не превышало 1х10<sup>5</sup> КОЕ/см<sup>3</sup>;
  - БГКП в 0,1 г не обнаружено;
  - патогенные, в том числе сальмонеллы в 25 г не обнаружено;
  - стафилококки *S.aureus* в 1 г не обнаружено.

На 16 месяц хранения из сухого обезжиренного молока выработан ряд цельномолочных продуктов из ассортиментной группы предприятия. Качественные характеристики продуктов переработка соответствовали требованиям технической документации.

  
 Растов А.В.  
  
 Петров А.Н.

  
 Башкирова С.Е.  
  
 Рябова А.Е.





## ООО «НОВАЯ ИЗИДА»

ИНН 5823901465 / КПП 582301001  
 Адрес местонахождения: 442370, Пензенская обл.,  
 Мокшанский р-он, р.п. Мокшан, ул. Энгельса, д. 8  
 Телефон 984-25-83, 780-41-04, E-mail: 999.2004@mail.ru

Банковские реквизиты:  
 Банк: АКБ «АБСОЛЮТ БАНК» (ПАО)  
 БИК 044525976  
 Расчетный счет 40702810424000003492  
 Корреспондентский счет  
 30101810500000000976

## АКТ

## проведения опытной выработки

Мы, нижеподписавшиеся,  
 от ООО «НОВАЯ ИЗИДА»:

Начальник производства Растов А.В.

Главный технолог Башкирова С.Е.

от ФГАНУ «ВНИМИ»:

главный научный сотрудник, академик РАН, д.т.н., Петров А.Н.

научный сотрудник, к.т.н., Рябова А.Е.

составили акт о том, что на Мокшанском молочном комбинате 11 июня 2019 г. и 12 июня 2019 г. в рамках работы предприятия осуществили выборку 2х600 кг сухого цельного молока, упакованного в четырехслойные бумажные непропитанные мешки с полиэтиленовыми мешками-вкладышами, и заложили на хранение. Хранение проводилось при температуре минус 18 в течение 24 месяцев.

Органолептические, физико-химические и микробиологические характеристики исследовали непосредственно после выработки и ежемесячно в течение указанного срока.

Свежевыработанные образцы соответствовали требованиям ГОСТ 33629-2015.

На конец срока хранения сухое цельное молоко соответствовало по

– органолептическим показателям:

Внешний вид и консистенция: однородный мелкий сухой порошок с незначительным количеством комочков, рассыпающихся при легком механическом воздействии;

Цвет: белый со светло-кремовым оттенком, равномерный по всей массе;

Вкус и запах: чистый, свойственный пастеризованному молоку.

– физико-химическим показателям:

Массовая доля влаги: 3,6%;

Массовая доля жира: 26,5%;

Массовая доля белка в сухом обезжиренном молочном остатке: 34 %;

Массовая доля молочного сахара: 38%;

Индекс растворимости: 0,2 см<sup>3</sup> сырого осадка;

Группа чистоты: I;

Кислотность: 20,5 °Т.

– содержание микроорганизмов в сухом цельном молоке:

КМАФАнМ не превышало 1х10<sup>5</sup> КОЕ/см<sup>3</sup>;

БГКП в 0,1 г не обнаружено;

патогенные, в том числе сальмонеллы в 25 г не обнаружено;

стафилококки *S.aureus* в 1 г не обнаружено.

На 14 месяц хранения из сухого цельного молока выработан ряд цельномолочных продуктов из ассортиментной группы предприятия. Качественные характеристики продуктов переработки соответствовали требованиям технической документации.

Растов А.В.

Башкирова С.Е.

Петров А.Н.

Рябова А.Е.





## Продолжение Приложения Б. Акты апробации

УТВЕРЖДАЮ  
 Генеральный директор АО «Молвест»  
 А.Н. Лосев  
 «5» февраля 2023 г.



**АКТ**  
 проведения опытно-промышленной выработки

Мы, нижеподписавшиеся:

- от АО «Молвест»:** Главный технолог, д.т.н. – Мельникова Е.И.  
 Главный инженер – Сошин Ю.В.
- от ФГАНУ «ВНИМИ»:** Главный научный сотрудник, д.т.н., академик РАН – Петров А.Н.  
 Зав. лабораторией, к.т.н. – Агаркова Е.Ю.  
 Старший научный сотрудник, к.т.н. – Пряничникова Н.С.  
 Научный сотрудник, к.т.н. – Рябова А.Е.

составили настоящий акт о том, что в период с 17.05.2021 г. по 19.05.2021 г. в производственных условиях «Калачеевского сырзавода» осуществлен выпуск опытно-промышленных партий сухого обезжиренного молока (1,1 т) в соответствии с ГОСТ 33629-2015 «Консервы молочные. Молоко сухое. Технические условия». Выработка осуществлялась согласно типовой технологической инструкции, разработанной во ФГАНУ «ВНИМИ». Для выработки сухого обезжиренного молока в качестве сырья использовали сырое обезжиренное молоко (ГОСТ 31658-2012), полученное в процессе сепарирования сырого молока (ГОСТ Р 52054-2003). После стужения и распылительной сушки при температуре на входе в камеру  $175 \pm 5$  °С и выходе из камеры  $75 \pm 5$  °С сухое обезжиренное молоко охлаждали, упаковывали в крафт-мешки с полиэтиленовым вкладышем массой по 20 кг, паллетировали (9 рядов по 3 мешка в каждом) и закладывали на хранение при температурах минус  $(18 \pm 1)$  °С и  $(25 \pm 3)$  °С. Произведенное сухое обезжиренное молоко соответствовало требованиям ГОСТ 33629-2015. В процессе хранения в каждом ряду ежемесячно исследовали нормируемые показатели.

**Заключение:**

Установлено, что сухое обезжиренное молоко, хранившееся при температурах минус  $(18 \pm 1)$  °С и  $(25 \pm 3)$  °С, сохраняло свои качественные характеристики в течение 18 и 14 месяцев соответственно. На указанные месяцы хранения были выявлены приближения значений нормируемых показателей восстановленных композиций к верхним допустимым границам. Соответственно сухое обезжиренное молоко в производственных условиях ПАО Молочный комбинат «Воронежский» использовали для выработки питьевого и густого йогурта с фруктово-ягодными наполнителями (ТУ 9222-011-00426012-04), пастеризованного молока (ГОСТ 31450-2013). Выработанные продукты соответствовали требованиям нормативно-технической документации на конец срока годности.

Расширенные условия хранения и требования к воде для восстановления могут быть рекомендованы для массового внедрения в производство.

  
 Мельникова Е.И.

  
 Сошин Ю.В.

  
 Петров А.Н.

  
 Агаркова Е.Ю.

  
 Пряничникова Н.С.

  
 Рябова А.Е.



ИТАЛЬЯНСКИЕ  
ТРАДИЦИИ

**Общество с ограниченной ответственностью  
«Итальянские традиции»**

Россия, 115093, г. Москва, ул. Люсиновская, д. 35, корп. 7А, 2 эт., ком. 20  
ИНН 7729660696, КПП 770501001, ОГРН 1107746588113

**АКТ  
проведения опытной выработки**

20 октября 2022 г. выработали напиток кисломолочный кефирный с массовой долей жира 3,8 %. В состав рецептуры входило сухое обезжиренное молоко, выработанное на «Калачеевском сырзаводе» и хранившееся при температуре минус  $(18 \pm 1)$  °С в течение 17 месяцев. По нормируемым показателям сухое обезжиренное молоко соответствовало:

Органолептические показатели:

- Внешний вид – однородный порошок.
- Консистенция – мелкий сухой порошок.
- Цвет – белый.
- Вкус и запах – чистый, свойственный свежему пастеризованному молоку.

Физико-химические показатели:

- Массовые доли
  - жира – 0,5 %
  - влаги – 4,0 %
  - белка в СОМО – 36,4 %
  - лактозы – 51,7 %
- Кислотность – 18,0 °Т
- Группа чистоты – 1
- Индекс растворимости – менее 0,2 см<sup>3</sup>

Микробиологические показатели:

- БГКП в 0,1 г не обнаружены
- Salmonella spp. в 25 г не обнаружены
- S. aureus в 1 г не обнаружены
- КМАФАнМ –  $3,2 \times 10^3$  КОЕ/см<sup>3</sup>(г)

Выработанный напиток кисломолочный кефирный с массовой долей жира 3,8 % соответствовал требованиям нормативной документации. Дегустационная комиссия оценила продукт в 9,0 баллов, что соответствует оценке «отлично».

Заместитель директора ООО «Итальянские традиции»



## Продолжение Приложения Б. Акты апробации

Главный технолог ООО «Итальянские  
традиции»

Заведующий лабораторией молочных  
консервов ФГАНУ «ВНИМИ»

Научный сотрудник лаборатории молочных  
консервов ФГАНУ «ВНИМИ»



Новелли И.



Кручинин А.Г.



Рябова А.Е.



ИТАЛЬЯНСКИЕ  
ТРАДИЦИИ

**Общество с ограниченной ответственностью  
«Итальянские традиции»**

Россия, 115093, г. Москва, ул. Люсиновская, д. 35, корп. 7А, 2 эт., ком. 20  
ИНН 7729660696, КПП 770501001, ОГРН 1107746588113

**АКТ  
проведения опытной выработки**

Настоящим подтверждаем, что ООО «Итальянские традиции»:

23 июля 2022 г. выработали йогурт с массовой долей жира 3,8 %. В состав рецептуры входило сухое обезжиренное молоко, выработанное на «Калачеевском сырзаводе» и хранившееся при температуре (25±3) °С в течение 14 месяцев. По нормируемым показателям сухое обезжиренное молоко соответствовало:

Органолептические показатели:

- Внешний вид – однородный порошок.
- Консистенция – мелкий сухой порошок.
- Цвет – белый.
- Вкус и запах – чистый, свойственный свежему пастеризованному молоку.

Физико-химические показатели:

- Массовые доли
  - жира – 0,5 %
  - влаги – 3,9 %
  - белка в СОМО – 36,4 %
  - лактозы – 51,7 %
- Кислотность – 17,5 °Т
- Группа чистоты – 1
- Индекс растворимости – менее 0,2 см<sup>3</sup>

Микробиологические показатели:

- БГКП в 0,1 г не обнаружены
- Salmonella spp. в 25 г не обнаружены
- S. aureus в 1 г не обнаружены
- КМАФАнМ – 2 x 10<sup>4</sup> КОЕ/см<sup>3</sup>(г)

Выработанный йогурт с массовой долей жира 3,8 % соответствовал требованиям нормативной документации. Дегустационная комиссия оценила продукт в 8,0 баллов, что соответствует оценке «хорошо».

Заместитель директора ООО «Итальянские  
традиции»



## Продолжение Приложения Б. Акты апробации

Главный технолог ООО «Итальянские  
традиции»

Заведующий лабораторией молочных  
консервов ФГАНУ «ВНИМИ»

Научный сотрудник лаборатории молочных  
консервов ФГАНУ «ВНИМИ»



Новелли И.



Кручинин А.Г.



Рябова А.Е.




**ООО Мастер Кондитер**  
 Москва, ул. Люсиновская д. 35, корп. 7а  
 Тел. (495) 973-24-60  
 (495) 973-24-70  
 www.sladel.ru

## Кондитерская компания ООО «Мастер Кондитер»



Утверждаю:

Директор ООО «Мастер-кондитер»

Халатян В.Л.

«25» сентября 2021 г.

### АКТ

#### проведения опытной выработки

Настоящим подтверждаю, что с 11 по 27 августа 2021 года сгущенное молоко с сахаром по ГОСТ 31688-2012, выработанное в мае 2020 года Руднянским молочноконсервным комбинатом и хранившееся в ФГАНУ «ВНИМИ» при температурах минус  $(15\pm 1)$  °С (образцы 142) и  $(25\pm 3)$  °С (образцы 144), было переработано в производственных условиях ООО «Мастер-кондитер».

Сгущенное молоко с сахаром после процесса предварительной варки при температуре 100 °С в течение 3 часов использовали в рецептурах масляных кремов для кондитерских изделий. Результаты опытной выработки ассортимента продукции (пирожное «Барселона», пирожное «Корзиночка «Клюква») показали высокие органолептические свойства выработанных кондитерских изделий и их полное соответствие требованиям технической документации по физико-химическим показателям.

Рекламации со стороны ретейла отсутствовали.

Технолог



С.В. Лебедева

**РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ  
ОБЩЕСТВО с ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«ПРОМКОНСЕРВЫ»**

**Юридический адрес: 214015, г. Смоленск, Парковая ул, д. 2  
тел. (4141) 5-15-46**

**ИНН 7728276053 КПП 673201001**

**Фактический адрес: 306716, Курская обл., Касторенский р-он, п. Олымский,  
ул. Строителей 7**

**тел. 8(47157)6-61-45, эл. почта sekretar@promkonserv.ru**

УТВЕРЖДАЮ

Директор обособленного  
подразделения п. Олымский

Кузнецов В.В.

06.05.2021 г.

**АКТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ВЫРАБОТКИ И ХРАНЕНИЯ СГУЩЕННОГО ЦЕЛЬНОГО  
МОЛОКА С САХАРОМ (ГОСТ 31688-2012)**

Настоящий акт констатирует, что в период с 15.04.2019 г. по 17.04.2019 г. в промышленных условиях ООО «ПРОМКОНСЕРВЫ» (Курская обл., Касторенский р-он, п. Олымский, ул. Строителей 7) была проведена промышленная выработка трех партий сгущенного цельного молока с сахаром, отвечающего всем требованиям ГОСТ 31688-2012. От каждой партии были отобраны и заложены на хранение по 60 банок № 7 (380 г) при температурах  $-(15\pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $(6\pm 1)^\circ\text{C}$  и  $(25\pm 3)^\circ\text{C}$ .

Исследования органолептических, физико-химических и микробиологических показателей продукта проводили непосредственно на предприятии и во ВНИМИ после окончания процесса выработки, а также каждые три месяца в течении 24 месяцев хранения.

В результате проведенных исследований установлено, что сгущенное цельное молоко с сахаром (ГОСТ 31688-2012) соответствовало требованиям нормативно-технической документации:

24 месяца при хранении при температуре  $-(15\pm 1)^\circ\text{C}$ ;

21 месяц при хранении при температуре  $(6\pm 1)^\circ\text{C}$ ;

12 месяцев при хранении при температуре  $(25\pm 3)^\circ\text{C}$ .

На последний месяц хранения продукт характеризовался:

по органолептическим показателям:

вкус и запах – вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока;

внешний вид и консистенция – однородная, вязкая по всей массе. Незначительный осадок лактозы на дне банки выявлен только при температурном режиме  $(25\pm 3)^\circ\text{C}$ ;

цвет – белый с кремовым оттенком.

по физико-химическим показателям:

кислотность –  $45-48^\circ\text{T}$ ;

вязкость –  $8-13\text{ Па}\cdot\text{с}$ ;

размеры кристаллов лактозы –  $7-10\text{ мкм}$ .

## Продолжение Приложения Б. Акты апробации

по микробиологическим показателям:

КМАФАнМ –  $1 \cdot 10^4$  КОЕ/г;

БГКП в 1 г не обнаружены;

Salmonella spp. в 25 г не обнаружены.

Комиссия в составе главного технолога ООО «ПРОМКОНСЕРВЫ» Сапелкиной Л.Ю., начальника производственной лаборатории ООО «ПРОМКОНСЕРВЫ» Азаренковой С.И. и при участии заместителя директора по научной работе ФГАНУ «ВНИМИ» Пряничниковой Н.С., научного сотрудника ФГАНУ «ВНИМИ» Рябовой А.Е. считает, что научно обосновано и доказано расширение сроков годности продукции при температурных условиях хранения ( $-15 \dots 25$  °С) сгущенного цельного молока с сахаром.

Принято решение рекомендовать внесение изменений в техническую документацию ООО «ПРОМКОНСЕРВЫ» (Курская обл., Касторенский р-он, п.Олымский, ул. Строителей 7) на производство сгущенного цельного молока с сахаром.



Сапелкина Л.Ю.

Азаренкова С.И.

Пряничникова Н.С.

Рябова А.Е.

## Общество с ограниченной ответственностью «Промконсервы»

**Юридический адрес:** 214015, г. Смоленск, улица Парковая, д.2,  
**Почтовый адрес:** 216790 г. Рудня, поселок Молкомбината, Смоленской области.  
т.(48141) 4-19-59, 5-15-59, факс 4-29-62. E-mail rudnja@promkonse.ru

**Банковские реквизиты:** ИНН/КПП 7728276053/6732010011,  
ОГРН 1037728000452 р/с 40702810559020006147 в ОСБ № 8609 г. Смоленск,  
к/с 30101810000000000632, БИК 046614632

СОГЛАСОВАНО  
Генеральный директор ООО «Промконсервы»

И.А. Горбань  
«20» февраля 2023 г.

УТВЕРЖДАЮ  
Директор ФГАНУ «ВНИМИ»

А.Г. Галстян  
«17» февраля 2023 г.

### ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ АКТ

Комиссия в составе главного технолога ООО «ПРОМКОНСЕРВЫ» (Смоленская обл., г. Рудня, п. Молкомбината, ул. Парковая, д.2) Филимоновой С.Э., зам. директора по научной работе ФГАНУ «ВНИМИ» Пряничниковой Н.С., зав. лабораторией молочных консервов ФГАНУ «ВНИМИ» Кручинина А.Г., научного сотрудника ФГАНУ «ВНИМИ» Рябовой А.Е. составила настоящий акт о том, что в период с 28 по 31 мая 2020 г. произведено 1,1 т молока сгущенного с сахаром с массовой долей жира 8,5 % по ГОСТ 31688-2012 и 0,8 т молока сгущенного стерилизованного с массовой долей жира 7,8 % по ГОСТ 34254-2017. 34,2 кг молока сгущенного с сахаром, упакованного в ж/б по 380 г, и 27,0 кг молока сгущенного стерилизованного, упакованного в ж/б по 300 г, были переданы в ФГАНУ «ВНИМИ» и 2 июня 2020 г. заложены на хранение при температурах минус (30±1) °С, минус (15±1) °С, (6±1) °С и (25±3) °С. Анализ качества продуктов осуществляли каждые три месяца.

По нормируемым показателям продукт соответствовал:

Наименование показателя	Свежевыработанный продукт	На конец срока хранения
Хранение при температуре минус (30±1) °С в течение 30 месяцев		
Органолептические показатели		
Внешний вид и консистенция	однородная, вязкая	однородная, вязкая
Цвет	белый с кремовым оттенком	белый с кремовым оттенком
Вкус и запах	вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока	вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока
Физико-химические показатели		
Массовая доля влаги, %	26,0	26,0
Массовая доля жира, %	8,5	8,5
Массовая доля белка в СОМО, %	34,0	34,0
Массовая доля сухого молочного остатка, %	28,5	28,5
Массовая доля сахарозы, %	45,5	45,5
Кислотность, °Т	40,0	44,0
Группа чистоты	1	1
Вязкость, Па*с	2,0	8
Размеры кристаллов лактозы, мкм	3	6

## Продолжение Приложения Б. Акты апробации

Наименование показателя	Свежевыработанный продукт	На конец срока хранения
Хранение при температуре минус (15±1) °С в течение 30 месяцев		
Органолептические показатели		
Внешний вид и консистенция	однородная, вязкая	однородная, вязкая
Цвет	белый с кремовым оттенком	белый с кремовым оттенком
Вкус и запах	вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока	вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока
Физико-химические показатели		
Массовая доля влаги, %	26,0	26,0
Массовая доля жира, %	8,5	8,5
Массовая доля белка в СОМО, %	34,0	34,0
Массовая доля сухого молочного остатка, %	28,5	28,5
Массовая доля сахарозы, %	45,5	45,5
Кислотность, °Т	40,0	44,5
Группа чистоты	1	1
Вязкость, Па*с	2,0	10,5
Размеры кристаллов лактозы, мкм	3	6
Хранение при температуре (6±1) °С в течение 24 месяцев		
Органолептические показатели		
Внешний вид и консистенция	однородная, вязкая	однородная, вязкая
Цвет	белый с кремовым оттенком	белый с кремовым оттенком
Вкус и запах	вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока	вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока
Физико-химические показатели		
Массовая доля влаги, %	26,0	26,0
Массовая доля жира, %	8,5	8,5
Массовая доля белка в СОМО, %	34,0	34,0
Массовая доля сухого молочного остатка, %	28,5	28,5
Массовая доля сахарозы, %	45,5	45,5
Кислотность, °Т	40,0	47,0
Группа чистоты	1	1
Вязкость, Па*с	2,0	12,5
Размеры кристаллов лактозы, мкм	3	10
Хранение при температуре минус (25±3) °С в течение 12 месяцев		
Органолептические показатели		
Внешний вид и консистенция	однородная, вязкая	однородная, вязкая
Цвет	белый с кремовым оттенком	светло-кремовый
Вкус и запах	вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока	вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока
Физико-химические показатели		
Массовая доля влаги, %	26,0	26,0
Массовая доля жира, %	8,5	8,5
Массовая доля белка в СОМО, %	34,0	34,0
Массовая доля сухого молочного остатка, %	28,5	28,5
Массовая доля сахарозы, %	45,5	45,5
Кислотность, °Т	40,0	48,0
Группа чистоты	1	1
Вязкость, Па*с	2,0	15,0
Размеры кристаллов лактозы, мкм	3	15
Хранение при температуре (6±1) °С в течение 24 месяцев		
Органолептические показатели		
Внешний вид и консистенция	однородная, в меру вязкая	однородная, в меру вязкая

молоко ступенное с сахаром

СННО

## Продолжение Приложения Б. Акты апробации

Наименование показателя	Свежевыработанный продукт	На конец срока хранения
Цвет	белый	белый
Вкус и запах	чистый со сладковато-солоноватым привкусом	чистый со сладковато-солоноватым привкусом
Физико-химические показатели		
Массовая доля сухих веществ, %	25,0	25,0
Массовая доля жира, %	7,8	7,8
Массовая доля белка в СОМО, %	34,0	34,0
Кислотность, °Т	39,5	45,0
Группа чистоты	1	1
Хранение при температуре минус (25±3) °С в течение 15 месяцев		
Органолептические показатели		
Внешний вид и консистенция	однородная, в меру вязкая	однородная, в меру вязкая. Незначительный осадок
Цвет	белый	белый со светло-кремовым оттенком
Вкус и запах	чистый со сладковато-солоноватым привкусом	чистый со сладковато-солоноватым привкусом, свойственный топленому молоку
Физико-химические показатели		
Массовая доля сухих веществ, %	25,0	25,0
Массовая доля жира, %	7,8	7,8
Массовая доля белка в СОМО, %	34,0	34,0
Кислотность, °Т	39,5	49,5
Группа чистоты	1	1

Результаты исследования позволили рекомендовать следующие сроки годности:  
 молоко сгущенное с сахаром ГОСТ 31688-2012: от минус 30 до 0 °С, влажность воздуха ≤85 % – 25 месяцев; от 0 до 10 °С, влажность воздуха ≤85 % – 20 месяцев; от 10 до 25 °С, влажность воздуха ≤50 % – 14 месяцев;  
 молоко сгущенное стерилизованное ГОСТ 34254-2017.: от 0 до 10 °С, влажность воздуха ≤85 % – 20 месяцев; от 10 до 25 °С, влажность воздуха ≤50 % – 12 месяцев



Филимонова С.Э.

Пряничникова Н.С.

Кручинин А.Г.

Рябова А.Е.

Good Food  
Organic

СОГЛАСОВАНО

Директор ИП ООО «GOOD FOOD ORGANIC»

С. Латыпжанов  
«17» сентября 2022 г.



УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГАНУ «ВНИМИ»

А.Г. Галстян  
«12» сентября 2022 г.



### ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ АКТ

Комиссия в составе технолога ИП ООО «GOOD FOOD ORGANIC» Алмакаева С., зам. директора по научной работе Пряничникова Н.С., зав. лабораторией молочных консервов ФГАНУ «ВНИМИ» Кручинина А.Г., научного сотрудника ФГАНУ «ВНИМИ» Рябовой А.Е. составила настоящий акт о том, что 3 февраля 2020 г. произведено 2 тыс. усл. банок молока сгущенного с сахаром с массовой долей жира 8,5 % по ГОСТ 31688-2012. Девяносто жестяных банок по 370 г были переданы в ФГАНУ «ВНИМИ» и заложены на хранение в течение 30 месяцев при температурах минус (30±1) °С, минус (15±1) °С, (6±1) °С и (25±3) °С. Анализ качества продуктов осуществляли каждые три месяца в течение первых 12 месяцев хранения, далее анализ проводили ежемесячно. При превышении нормируемым показателем допустимого значения дальнейшие исследования прекращали.

По нормируемым показателям свежеработанное молоко сгущенное с сахаром соответствовало:

Органолептические показатели:

Консистенция: однородная, вязкая;

Цвет: белый с кремовым оттенком;

Вкус и запах: вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока.

Физико-химические показатели:

Массовая доля влаги: 26,5 %;

Массовая доля жира: 8,5 %;

Массовая доля сухого молочного остатка: 28,5%;

Массовая доля белка в СОМО: 34,0 %;

Массовая доля сахарозы: 45,0 %;

Кислотность: 42,5 °Т;

Группа чистоты: 1;

Вязкость: 4,4 Па\*с;

Размеры кристаллов лактозы: 4 мкм

Результаты исследования нормируемых показателей молока сгущенного с сахаром на конец срока хранения приведены в Таблице.

ИП ООО «GOOD FOOD ORGANIC»

Tel: + 998 71 147 0200 | Fax: + 998 78 147 0400 E-mail: Maseiko.maseiko1@bk.ru Web: www.maseiko.uz

100034, Узбекистан, город Ташкент, Алмазарский район, улица Карасарайская, дом 314.

Р/с 2021 4000 2004 0556 3001 в ЧАКБ «Orient Finance Bank» МФО 01071

ИНН 303 104 524 ОКОНХ 248 0699 ОКЭД 10510

## Продолжение Приложения Б. Акты апробации

Наименование показателя	Температура хранения			
	$-(30\pm 1)^\circ\text{C}$ 30 мес.	$-(15\pm 1)^\circ\text{C}$ 30 мес.	$(6\pm 1)^\circ\text{C}$ 22 мес.	$(25\pm 3)^\circ\text{C}$ 11 мес.
Органолептические показатели:				
Консистенция:	однородная, вязкая			мучнистая, вязкая
Цвет:	белый с кремовым оттенком		светло-кремовый	светло-кремовый
Вкус и запах:	вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока			
Физико-химические показатели:				
Массовая доля влаги, %	26,5			
Массовая доля жира, %	8,5			
Массовая доля сухого молочного остатка, %	28,5			
Массовая доля белка в СОМО, %	34,0			
Массовая доля сахарозы, %	45,0			
Кислотность, °Т	46,0	46,5	48,0	48,0
Группа чистоты	1			
Вязкость, Па*с	6,0	8,0	14,0	15,0
Размеры кристаллов лактозы, мкм	6,0	6,0	9,0	15,0

Результаты исследования позволили установить следующие сроки годности для молока сгущенного с сахаром с массовой долей жира 8,5 %:

- от минус 30 до 0 °С, влажность воздуха ≤85 % – 24 месяца;
- от 0 до 10 °С, влажность воздуха ≤85 % – 18 месяцев;
- от 10 до 25 °С, влажность воздуха ≤50 % – 9 месяцев.

Полученные данные учтены в технической документации организации на производство молока сгущенного с сахаром с массовой долей жира 8,5 % по ГОСТ 31688-2012. Экономический эффект от внедрения ориентировочно составит более 412 млн. сум (7,5 млн. рублей) при производительности предприятия 1000 тыс. усл. банок.

  
 \_\_\_\_\_ Алмакаева С.  
  
 \_\_\_\_\_ Пряничникова Н.С.  
  
 \_\_\_\_\_ Кручинин А.Г.  
  
 \_\_\_\_\_ Рябова А.Е.



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
 «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
 МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ» (ФГАНУ «ВНИМИ»)



115093, Г. МОСКВА, УЛ. ЛЮСИНОВСКАЯ, Д. 35, КОРП. 7, +7 (499) 236-31-64, INFO@VNIMI.ORG, WWW.VNIMI.ORG  
 ОГРН 1037739374672 / ОКПО 00419785 / ИНН 7705009252 / КПП 770501001

21.12.2023 № 1-34/533  
 На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

### Справка

Настоящим подтверждаю, что в период с июля по декабрь 2023 г. на предприятия пищевой промышленности были переданы и внедрены следующие технические документации:

Типовая технологическая инструкция ТТИ ГОСТ 34254-001 «Консервы молочные. Молоко сгущенное стерилизованное»:

ООО «Промконсервы».

Типовая технологическая инструкция ТТИ ГОСТ 31688-001 «Консервы молочные. Молоко и сливки сгущенные с сахаром» (Изменение №1):

АО КЗ «Поречский»;  
 ООО «Гагаринское молоко»;  
 ООО «Промконсервы»;  
 ООО «ТД Агроинновация»;  
 ООО «Томское молоко»;  
 ООО Агромолкомбинат «Рязанский».

Типовая технологическая инструкция ТТИ ГОСТ 33629-001 «Консервы молочные. Молоко сухое» (Изменение №1):

АО «Кардымовский молочноконсервный комбинат»;  
 АО «Кизляр-агрокомплекс»;  
 ООО «ОРЁЛ»;  
 ООО «Пугачевские молочные продукты»;  
 ООО «Ува-молоко»;  
 Филиал «Молочный комбинат «Ялуторовский» АО «Эйч энд Эн».

Директор

А. Г. Галстян

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
 «РОССИЙСКИЙ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ (РОСБИОТЕХ)»



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по образовательной  
 деятельности

Жукова Н.В.  
 2023 г.

### АКТ О ВНЕДРЕНИИ

научных исследований в учебный процесс подготовки бакалавров по направлению 19.03.03  
 «Продукты питания животного происхождения (профиль «Технология молока,  
 пробиотических молочных продуктов и сыров»)  
 Института прикладной биотехнологии имени академика РАН И.А. Рогова  
 ФГБОУ ВО «РОСБИОТЕХ»  
 к.т.н., доцента **Рябовой Анастасии Евгеньевны**

На расширенном заседании кафедры «Технология молока, пробиотических молочных продуктов и сыроделия» ФГБОУ ВО «РОСБИОТЕХ» (протокол № 10 от 18.05.2023 г.) был рассмотрен вопрос о внедрении в учебный процесс с 2023/2024 учебного года результаты диссертационного исследования «Хранимоустойчивость молочных консервов в квазиравновесных атипичных условиях» Рябовой А. Е. и принято следующее решение:

Внедрить результаты диссертационного исследования в учебный процесс при реализации образовательной программы по направлению подготовки 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения» (направленность (профиль): Технология молока, пробиотических молочных продуктов и сыров) для проведения лекционных занятий по дисциплинам: «Технология молока и молочных продуктов», «Производственный контроль на предприятиях молочной отрасли» а также в выпускных квалификационных работах бакалавров, обучающихся по направлению «Продукты питания животного происхождения».

Директор института прикладной  
 биотехнологии имени академика  
 РАН И.А. Рогова, д.т.н., профессор

Данильчук Т.Н.

## ЭКСПЕРТИЗА РАБОЧИХ ПРОГРАММ

по направлению 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения», профиль: «Технология молока, пробиотических молочных продуктов и сыров» на предмет внедрения результатов научных исследований Рябовой А.Е., посвященных хранимоустойчивости молочных консервов в квазиравновесных атипичных условиях

По результатам проведенной экспертизы рабочих программ по направлению подготовки 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения», профиль: «Технология молока, пробиотических молочных продуктов и сыров» на предмет внедрения результатов научных исследований Рябовой А.Е., посвященных хранимоустойчивости молочных консервов в квазиравновесных атипичных условиях, экспертная комиссия в составе: д.т.н. Данильчук Т.Н., д.т.н., акад. РАН Петрова А.Н. и к.т.н. Ионовой И.И. установила, что материалы научных исследований Рябовой А.Е. о хранимоустойчивости молочных консервов в квазиравновесных атипичных условиях, востребованы и внедрены в учебный процесс, а именно, в лекционный материал по дисциплинам:

«Технология молока и молочных продуктов»

**Раздел 7** Технология сгущенных молочных продуктов, **Лекция №7** Технология сгущенных молочных продуктов (*Исследование Рябовой А.Е. теплофизических свойств сгущенного молока с сахаром, а именно, подбор температурных программ для ДСК-исследований сгущенного молока с сахаром и его аналогов, а также определение криоскопических температур*).

**Раздел 8** Технология сухих молочных продуктов **Лекция №8** Технология сухих молочных продуктов (*Полученные Рябовой А.Е. данные по выявлению различных факторов промышленного хранения (температура, высота или количество слоев, и время) на изменение качества и технологические свойства сухих молочных продуктов*).

«Производственный контроль на предприятиях молочной отрасли».

**Раздел 6, Лекция №6** Производственный контроль молочных консервов. (*Внедрены данные, полученные Рябовой А.Е. по актуализации сроков годности и условий хранения молочных консервов*)

Директор института прикладной биотехнологии имени академика РАН И.А. Рогова, д.т.н., профессор



Данильчук Т.Н.

Заведующий кафедрой «Технология молока, пробиотических молочных продуктов и сыроделия» д.т.н., академик РАН



Петров А.Н.

Зам. заведующего кафедрой «Технология молока, пробиотических молочных продуктов и сыроделия», к.т.н.



Ионова И.И.

## Приложение В. Расчет затрат на охлаждение и поддержание в продукте целевой температуры

Размеры банки  $d_{\text{банки}} = 72,8 \text{ мм}$      $h_{\text{банки}} = 84 \text{ мм}$

Объем банки  $V_{\text{банки}} = h_{\text{банки}} \cdot \pi \cdot \frac{d_{\text{банки}}^2}{4}$

Размеры мешка  $a_{\text{мешка}} = 500 \text{ мм}$      $b_{\text{мешка}} = 920 \text{ мм}$      $c_{\text{мешка}} = 130 \text{ мм}$

Объем мешка  $V_{\text{мешка}} = a_{\text{мешка}} \cdot b_{\text{мешка}} \cdot c_{\text{мешка}} = 59,8 \text{ л}$

Начальная температура продукта равна  $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Конечная температура продукта  $T_{\text{конечн}} = -30 \text{ }^\circ\text{C}$

Свойства продуктов:

Сгущенное молоко с сахаром  $\rho_{\text{сгуц1}} = 1250 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$      $C_{\text{рсгуц1}} = 2261 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}$

Сгущенное стерилизованное молоко  $\rho_{\text{сгуц2}} = 1060 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$      $C_{\text{рсгуц1}} = 2889 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}$

Сухое молоко  $\rho_{\text{сух}} = 1000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$      $C_{\text{рсух}} = 1250 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}$

Тогда для охлаждения банки со сгущенным молоком с сахаром ( $Q_{\text{охл1}}$ ) и сгущенным стерилизованным молоком ( $Q_{\text{охл2}}$ ), мешка сухого молока ( $Q_{\text{охл3}}$ ) от начальной до конечной температуры необходимо отвести следующее количество теплоты:

$$Q_{\text{охл1}} = V_{\text{банки}} \cdot \rho_{\text{сгуц1}} \cdot C_{\text{рсгуц1}} \cdot (T_0 - T_{\text{конечн}}) = 49,4 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{охл2}} = V_{\text{банки}} \cdot \rho_{\text{сгуц2}} \cdot C_{\text{рсгуц2}} \cdot (T_0 - T_{\text{конечн}}) = 53,5 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{охл3}} = V_{\text{мешка}} \cdot \rho_{\text{сух}} \cdot C_{\text{рсух}} \cdot (T_0 - T_{\text{конечн}}) = 3737 \text{ кДж}$$

Расчеты не учитывают фазовый переход и изменение свойств продукта в зависимости от его температуры. Учет фазового перехода в данном случае проблематичен, так как заранее невозможно определить, какая часть продукта получит кристаллическую решетку, а какая перейдет в стеклообразное состояние.

Расчет затрат на поддержание в продукте целевой температуры

1. Холодильный коэффициент - отношение тепловой энергии (в данном случае - холода), к затраченной электрической энергии. Обозначим его  $E$ . Это

безразмерный коэффициент. Чем выше данный коэффициент, тем эффективнее холодильная установка.

2. Затраты, необходимые на поддержание температуры в продукте зависят от скорости, с которой помещение хранения теряет свою температуру. Обозначим данную величину как  $dT$ , ее размерность град/час.

В идеальных условиях (при полной теплоизоляции) затраты на поддержание температуры стремятся к нулю. В реальных условиях холодильные машины поддерживают температуру в морозильной камере либо за счет плавного регулирования, либо по принципу включения-выключения.

Общие формулы для расчета энергии поддержания для банки со сгущенным молоком с сахаром ( $Q_{\text{поддерж1}}(E, dT)$ ) и сгущенным стерилизованным молоком ( $Q_{\text{поддерж2}}(E, dT)$ ), мешка сухого молока ( $Q_{\text{поддерж3}}(E, dT)$ ) приведены ниже:

$$Q_{\text{поддерж1}}(E, dT) = V_{\text{банки}} \cdot \rho_{\text{сгущ1}} \cdot C_{p\text{сгущ1}} \cdot \frac{1}{E} \cdot dT$$

$$Q_{\text{поддерж2}}(E, dT) = V_{\text{банки}} \cdot \rho_{\text{сгущ2}} \cdot C_{p\text{сгущ2}} \cdot \frac{1}{E} \cdot dT$$

$$Q_{\text{поддерж3}}(E, dT) = V_{\text{мешка}} \cdot \rho_{\text{сух}} \cdot C_{p\text{сух}} \cdot \frac{1}{E} \cdot dT$$

Тогда при холодильном коэффициенте  $E = 2$  и при скорости изменения температуры в помещении  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$  количество затрачиваемой энергии для поддержания температуры продукта составит

$$Q_{\text{поддерж1}}\left(2, 10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{ч}}\right) = 1,372 \text{ Вт}$$

$$Q_{\text{поддерж2}}\left(2, 10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{ч}}\right) = 1,487 \text{ Вт}$$

$$Q_{\text{поддерж3}}\left(2, 10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{ч}}\right) = 103,81 \text{ Вт}$$

При холодильном коэффициенте  $0,5$  и аналогичной скорости количество затрачиваемой энергии для поддержания температуры продукта составит:

$$Q_{\text{поддерж1}}\left(0,5, 10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{ч}}\right) = 5,49 \text{ Вт}$$

$$Q_{\text{поддерж2}}\left(0,5, 10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{ч}}\right) = 4,96 \text{ Вт}$$

$$Q_{\text{поддерж3}} \left( 0.5, 10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{ч}} \right) = 412,28 \text{ Вт}$$

На Рисунке П.1 приведена зависимость мощности поддержания температуры банки сгущенного с сахаром и сгущенного стерилизованного молока для холодильных коэффициентов 0,5, 1, 1,5 и 2 при скорости потери температуры в помещении от 0 до 10 °С/час.

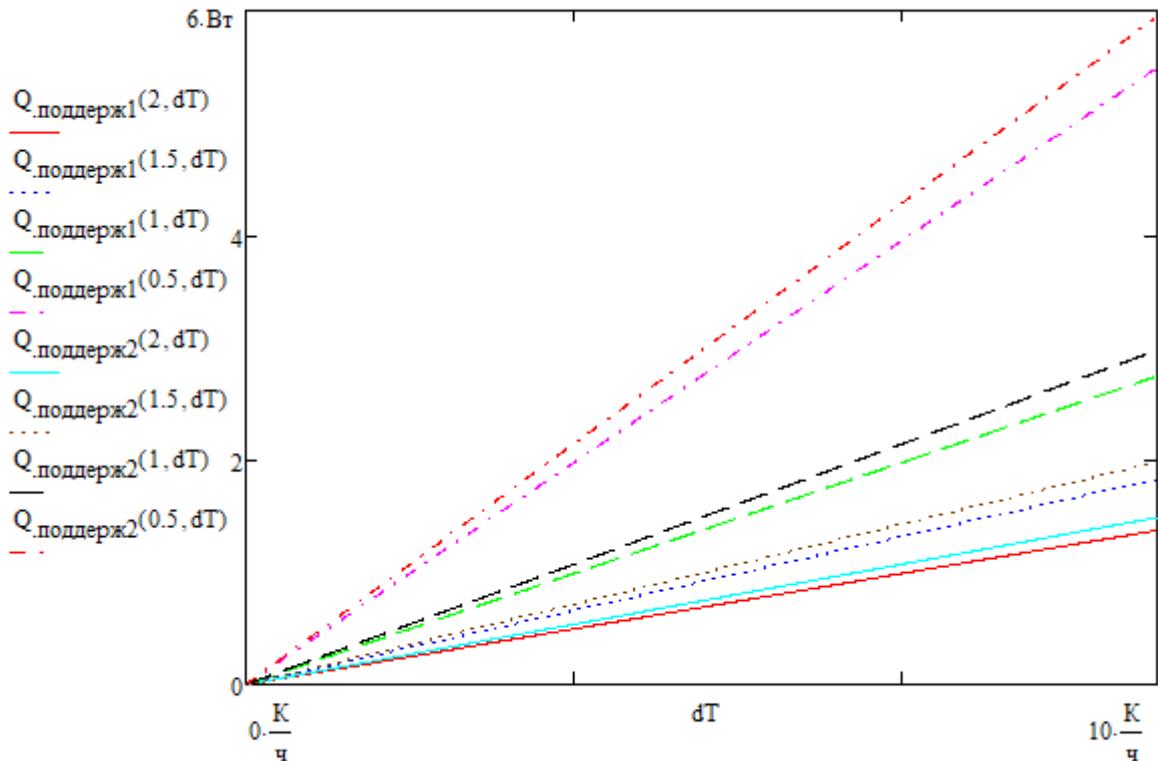


Рисунок П.1 – Зависимость затрачиваемой энергии для поддержания температуры банки сгущенного с сахаром и сгущенного стерилизованного молока при различных холодильных коэффициентах

На Рисунке П.2 приведена зависимость мощности поддержания температуры мешка сухого молока для холодильных коэффициентов 0,5, 1, 1,5 и 2 для скорости потери температуры в помещении от 0 до 10 °С/час.

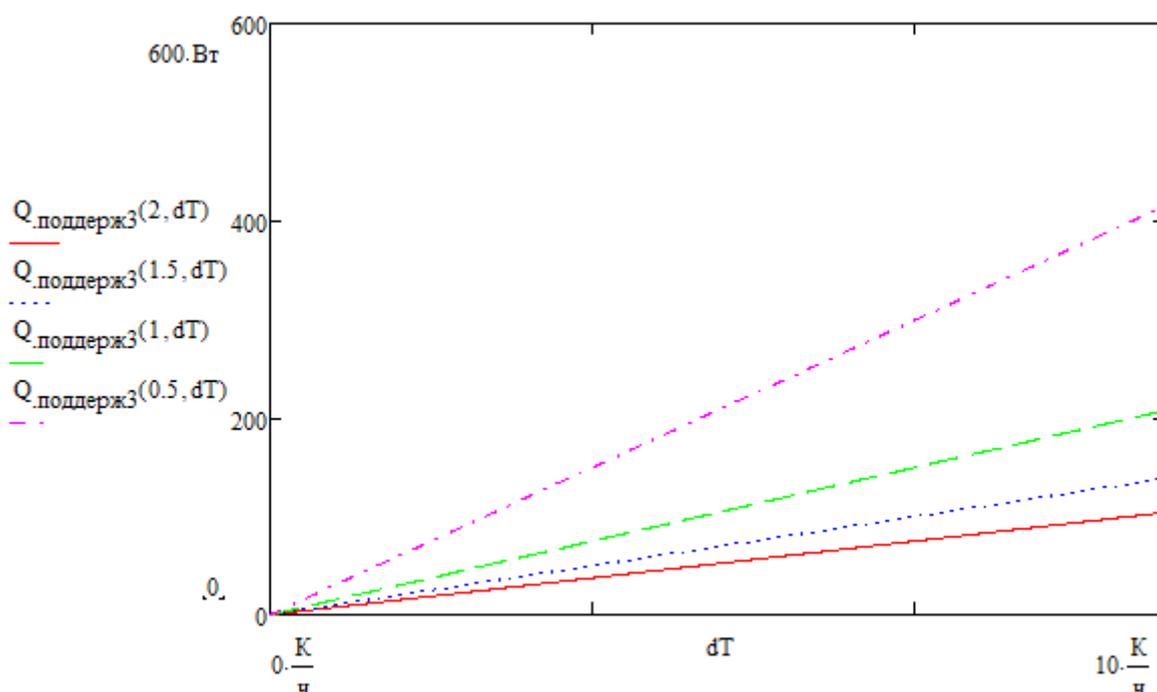


Рисунок П.2 – Зависимость затрачиваемой энергии для поддержания температуры мешка сухого молока при различных холодильных коэффициентах

Таким образом, чем выше холодильный коэффициент и чем ниже потери холода в помещении, тем ниже затраты на поддержание температуры в продуктах.

Для определения работы, необходимой на поддержание целевой температуры, необходимо умножить  $Q_{\text{поддерж}}$  на время поддержания. При холодильном коэффициенте 2 и скорости изменения температуры в камере  $10\text{ }^{\circ}\text{C/сут.}$ , мощность, необходимая на поддержание температуры упаковки с продуктом, составит:

банка сгущенного молока с сахаром – 0,057 Вт,

банка сгущенного стерилизованного молока – 0,062 Вт,

мешок сухого молока – 4,329 Вт.

Таким образом, при расчете ежесуточных затрат электроэнергии будут получены следующие значения:

$$0,057\text{ Вт} \cdot 24\text{ ч} = 0,0014\text{ кВт}\cdot\text{ч},$$

$$0,062\text{ Вт} \cdot 24\text{ ч} = 0,0015\text{ кВт}\cdot\text{ч},$$

$$4,329\text{ Вт} \cdot 24\text{ ч} = 0,104\text{ кВт}\cdot\text{ч}.$$

Приложение Г. Свидетельства о Государственной регистрации программ для  
ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023663645

**«ПРОГРАММА РАСЧЕТА ВРЕМЕНИ ОХЛАЖДЕНИЯ  
ЖЕСТЕБАНКИ СГУЩЕННОГО МОЛОКА»**

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное  
научное учреждение «Всероссийский научно-  
исследовательский институт молочной промышленности»  
(RU)*

Авторы: *Рябова Анастасия Евгеньевна (RU), Бурков Иван  
Александрович (RU), Семипятный Владислав  
Константинович (RU), Пряничникова Наталья Сергеевна  
(RU), Галстян Арам Генрихович (RU)*

Заявка № 2023662843

Дата поступления 20 июня 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 27 июня 2023 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023663646

«ПРОГРАММА РАСЧЕТА ЧИСЛА ФУРЬЕ ПО  
НОМОГРАММЕ ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ ОБЪЕКТОВ  
ПРОСТЫХ ФОРМ»

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное  
научное учреждение «Всероссийский научно-  
исследовательский институт молочной промышленности»  
(RU)*

Авторы: *Рябова Анастасия Евгеньевна (RU), Семипятный  
Владислав Константинович (RU), Пряничникова Наталия  
Сергеевна (RU), Галстян Арам Генрихович (RU)*

Заявка № 2023662845

Дата поступления 20 июня 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 27 июня 2023 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022668889

**«ПРОГРАММА ДЛЯ РАСЧЕТОВ «ТОЧКИ РОСЫ» В  
ХРАНЕНИИ ДЛЯ СУХОГО МОЛОКА В ПРОМЫШЛЕННОЙ  
УПАКОВКЕ»**

Правообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
АВТОНОМНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МОЛОЧНОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ» (RU)**

Авторы: **Рябова Анастасия Евгеньевна (RU), Семиятный Владислав  
Константинович (RU), Пряничникова Наталия Сергеевна (RU),  
Туровская Светлана Николаевна (RU), Илларионова Елена Евгеньевна  
(RU), Галстян Арам Генрихович (RU), Кручинин Александр  
Геннадьевич (RU), Бигаева Алана Владиславовна (RU)**

Заявка № 2022667493

Дата поступления 26 сентября 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 13 октября 2022 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

Продолжение Приложения Г. Свидетельства о Государственной регистрации программ для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



RU 2018662200

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ**

<p>Номер регистрации (свидетельства): 2018662200</p> <p>Дата регистрации: 01.10.2018</p> <p>Номер и дата поступления заявки: 2018615090 18.05.2018</p> <p>Дата публикации и номер бюллетеня: 01.10.2018 Бюл. № 10</p> <p>Контактные реквизиты: institute@vniinapitkov.ru</p>	<p>Автор(ы): Семипятный Владислав Константинович (RU), Хуршудян Сергей Азатович (RU), Туровская Светлана Николаевна (RU), Белякова Зинаида Юрьевна (RU), Галстян Арам Генрихович (RU), Рябова Анастасия Евгеньевна (RU)</p> <p>Правообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН (ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН) (RU)</p>
--	--

Название программы для ЭВМ:  
«Программа для многокритериальной идентификации продукта»

**Реферат:**

Программа создана для организаций, производящих, перерабатывающих и/или контролирующих качество пищевой продукции. Её применение позволяет оптимизировать работы по идентификации качества пищевых продуктов за счет применения технологии оцифровки и анализа нормируемых показателей и дополнительных оценочных критериев в едином алгоритме, что позволяет определять соответствие продукта заявленному, оптимизировать процесс его анализа, создавать инвариантную базу данных, осуществлять оценку уровня новизны новых продуктов и прогнозировать возможные направления фальсификации. В программе предусмотрено расширение базы оценочных критериев.

**Язык программирования:** Wolfram Mathematica

**Объем программы для ЭВМ:** 100 Кб

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022680405

«ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЦЕЛЬНОМОЛОЧНЫХ  
ПРОДУКТОВ ПОВЫШЕННОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ  
ЦЕННОСТИ»

Правообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
АВТОНОМНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ» (RU)**

Авторы: **Зобкова Зинаида Семёновна (RU), Семипятный Владислав  
Константинович (RU), Лазарева Екатерина Германовна (RU),  
Пряничникова Наталия Сергеевна (RU), Рябова Анастасия  
Евгеньевна (RU), Блядзе Владимир Геннадьевич (RU)**

Заявка № 2022668619

Дата поступления 11 октября 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 01 ноября 2022 г.

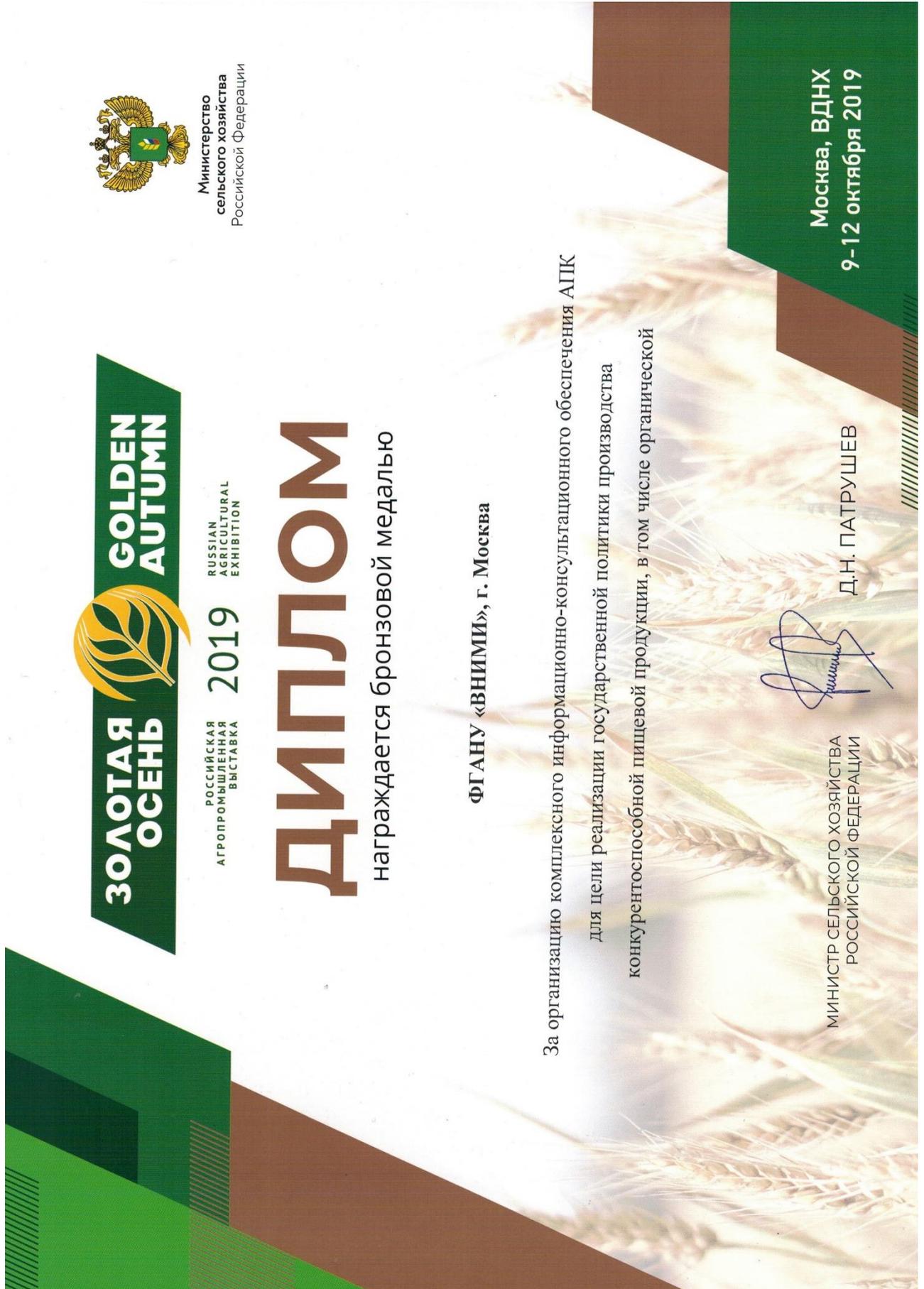


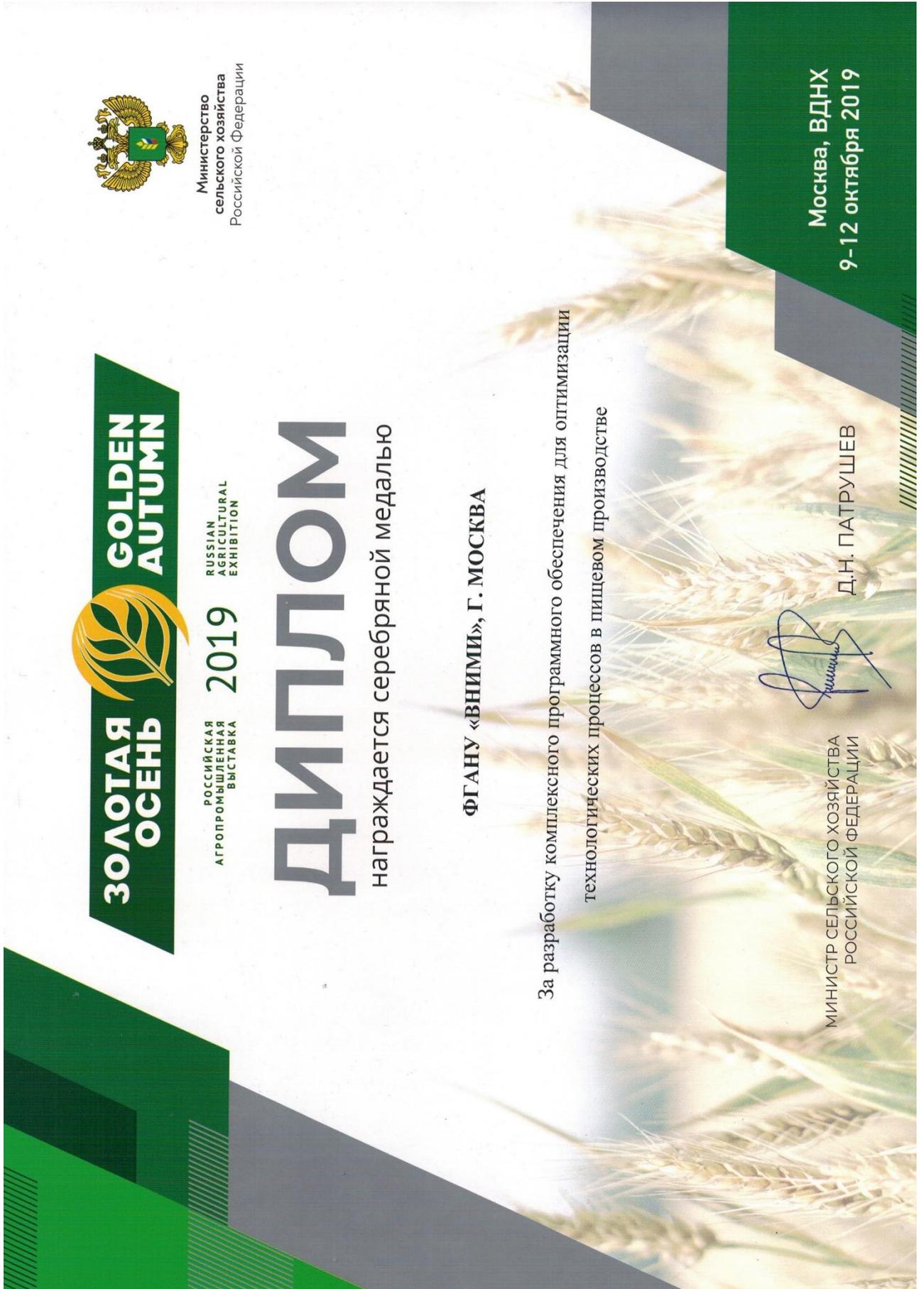
Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

## Приложение Д. Дипломы







РОССИЙСКАЯ  
АГРОПРОМЫШЛЕННАЯ  
ВЫСТАВКА 2019

RUSSIAN  
AGRICULTURAL  
EXHIBITION



Министерство  
сельского хозяйства  
Российской Федерации

# ДИПЛОМ

награждается серебряной медалью

ФГАНУ «ВНИМИ», Г. МОСКВА

За разработку комплексного программного обеспечения для оптимизации  
технологических процессов в пищевом производстве

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Патрушев' (Patrushev).

МИНИСТР СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Д.Н. ПАТРУШЕВ

Москва, ВДНХ  
9-12 октября 2019